

Innovation in Bioremediation of Acid Mine Drainage using Hybrid Tara (*Caesalpinia spinosa*) and Sawdust Biofilters, Michiquillay, 2025

Licapa-Redolfo, Gladys S¹; Poma de la Cruz, Paulo Cesar²; Collazos Sanchez, Jackelini³; Saldaña Chavez, Renzo Alessandro⁴

^{1,2,3,4} Universidad Privada del Norte, Perú; Gladys.licapa@upn.edu.pe; N00179583@upn.pe;
Jackelini.collazos@upn.edu.pe; N00227605@upn.pe

Abstract - In this study, the efficacy of a tara shell and sawdust biofilter in removing Cu, Zn, and Fe from acid mine drainage (AMD) (initial pH 3.66–3.74) was evaluated. The influence of contact time (0, 30, 60, 120, and 180 min) and relative material dosage (82.5/82.5 g and 41.25/123.75 g of sawdust/tara; total 165 g in 1.5 L) on the results was investigated. The tests were carried out in triplicate ($n = 3$) and the concentrations were determined by atomic absorption and subsequently the removal percentages were calculated at 180 min, Cu reached 96.60%, 97.01% and 99.94% (minimum $C_f = 0.018 \text{ mg/L}$), while Fe achieved 95.60% and 67.12% in the evaluated dates; Zn showed moderate efficiencies of 24.89%, 49.26% and 12.93%, conditioning the selectivity Cu > Fe > Zn. The optimal combination for Cu with 180 min and 41.25 / 123.75 g of biomass ratio, evidence that the increase in time improves the removal to a point close to equilibrium. It is concluded that the tara-sawdust biofilter is a low-cost and highly effective alternative to reduce Cu and Fe in AMD, requiring pH and proportion adjustments to maximize Zn capture.

Keywords: *Tara husk; Pine sawdust; Biofilter; Heavy metals; Acid mine drainage; Water treatment*

Innovación en Biorremediación de Drenajes Ácidos de Mina mediante Biofiltros Híbridos de Tara (*Caesalpinia spinosa*) y Aserrín, Michiquillay, 2025

Licapa-Redolfo, Gladys S¹; Poma de la Cruz, Paulo Cesar²; Collazos Sanchez, Jackelini³; Saldaña Chavez, Renzo Alessandro⁴

^{1,2,3,4} Universidad Privada del Norte, Perú; Gladys.licapa@upn.edu.pe; N00179583@upn.pe;
Jackelini.collazos@upn.edu.pe; N00227605@upn.pe

Resumen – En este estudio se evaluó la eficacia de un biofiltro de cáscara de tara y aserrín en la remoción de Cu, Zn y Fe presentes en un drenaje ácido de mina (DAM) (pH inicial 3.66–3.74). Se investigó cómo el tiempo de contacto (0, 30, 60, 120 y 180 min) y la dosificación relativa del material (82.5/82.5 g y 55/110 g de aserrín/tara; total 165 g en 1.5 L) influyeron en los resultados. Las pruebas se realizaron por triplicado (n = 3) y las concentraciones se determinaron por absorción atómica y posteriormente se calculan los porcentajes de remoción a 180 min, el Cu alcanzó 96.60%, 97.01% y 99.94% (Cf mínima = 0.018 mg/L), mientras que el Fe logró 95.60% y 67.12% en las fechas evaluadas; el Zn mostró eficiencias moderadas de 24.89%, 49.26% y 12.93%, condicionando la selectividad Cu > Fe > Zn. La combinación óptima para Cu con 180 min y 41.25/123.75 g de relación de biomasa, evidenciando que el incremento de tiempo mejora la remoción hasta un punto cercano al equilibrio. Se concluye que el biofiltro tara-aserrín es una alternativa de bajo costo y alta eficacia para disminuir Cu y Fe en DAM, requiriéndose ajuste de pH y proporciones para maximizar la captura de Zn.

Palabras clave: Cáscara de tara; Aserrín de pino; Biofiltro; Metales pesados; Drenaje ácido de mina; Tratamiento de agua

I. INTRODUCCIÓN

En el Perú, el drenaje ácido de mina (DAM) descargado por pasivos y operaciones mineras mantiene pH entre 2 y 4 y concentra metales como cobre (Cu) y zinc (Zn) en niveles que superan entre 10 y 50 veces los Estándares de Calidad Ambiental para Agua del D.S. N.º 004-2017-MINAM (Cu ≤ 1 mg/L; Zn ≤ 5–7 mg/L, según uso) [1].

Los pasivos ambientales mineros (PAM) se cuantificaron oficialmente a partir de la Resolución Ministerial N.º 290-2006-MEM/DM, que aprobó el Inventario Inicial con 850 componentes abandonados a escala nacional, de los cuales 20 estaban en Cajamarca. Las sucesivas actualizaciones elevaron la cifra a 8,854 PAM en 2016 y 8,794 en 2018, mientras que la Resolución Ministerial N.º 510-2023-MINEM/DM reporta 6,903 PAM vigentes, 3,138 en proceso de gestión. En Cajamarca, el SINIA registró 1,183 PAM para 2016 y 1,156 para 2020, mostrando que la región concentra una fracción significativa del problema histórico de drenajes ácidos y metales. [2]. Esta combinación de acidez extrema, sulfatos y metales disueltos degradó tramos de

ríos, reduce la biodiversidad acuática, encarece el tratamiento para consumo humano y riego, y mantiene conflictos socioambientales alrededor de las áreas mineras [3].

A escala internacional, el DAM se reconoce por su elevada carga metálica (Cu, Zn, Fe, Mn) y sulfatos, y por su producción continua derivada de la oxidación de sulfuros metálicos expuestos; incluso décadas después del cierre de una mina, la generación puede persistir si no se encapsulan adecuadamente los residuos [3]. Los tratamientos activos (neutralización/precipitación química con cal u otros alcalinos) logran eficiencias altas, pero requieren insumos constantes, manejo de grandes volúmenes de lodos y monitoreo permanente, lo que incrementa los costos operativos y limita su aplicación en sitios remotos [4], [5]. Por ello, sistemas pasivos como humedales construidos, lechos de caliza, barreras reactivas permeables y biofiltros orgánicos se han consolidado como alternativas viables para caudales pequeños o moderados, siempre que se diseñen según la química específica del DAM y se evalúe su capacidad de carga a largo plazo [3], [4], [5].

Diversos materiales naturales han reportado remociones superiores al 90% de metales cuando el proceso eleva el pH hacia la neutralidad: zeolitas, calizas y escorias alcalinas favorecen la precipitación y/o adsorción de Cu y Zn al incrementar el pH y proveer sitios de intercambio [6], [7]. En cambio, cuando no se añade alcalinidad externa y el pH permanece ácido, la eficiencia depende de la afinidad específica entre iones metálicos y grupos funcionales del medio filtrante, así como de la competencia iónica real de la matriz; en estas condiciones, medios orgánicos ricos en grupos fenólicos o carboxílicos pueden retener selectivamente ciertos metales, aunque su rendimiento para otros (como Zn) se vea limitado si el pH no se ajusta [8].

La cáscara de tara (*Caesalpinia spinosa*), residuo agroindustrial abundante en el país andino, contiene 40–60% de taninos hidrolizables con grupos fenólicos capaces de complejar cationes multivalentes (Cu²⁺, Fe³⁺), además de polisacáridos con grupos carboxilo que aportan sitios adicionales de interacción [9]. El aserrín de madera, subproducto lignocelulósico de aserraderos, aporta grupos hidroxilo y carboxilo que permiten adsorción e intercambio catiónico; estudios con aserrín natural o

modificado informan remociones de Cu y Zn >90% en soluciones acuosas bajo pH controlado [10]. No obstante, la combinación específica de cáscara de tara y aserrín como biofiltro para un DAM real, fuertemente ácido y multimetálico, no ha sido documentada en el contexto peruano, y menos evaluando simultáneamente Cu, Zn y Fe sin neutralización previa.

En este contexto, se realizará un estudio aplicado sobre un drenaje ácido de mina en el sector Michiquillay, distrito de La Encañada, provincia y región Cajamarca (Perú) utilizando un biofiltro elaborado con cáscara de tara y aserrín, con la finalidad de verificar su capacidad para disminuir las concentraciones de Cu, Zn e Fe y definir la condición operativa que maximice la remoción conjunta de estos metales en un medio ácido, aportando una alternativa pasiva basada en residuos locales para la gestión del DAM.

II. MATERIALES Y MÉTODOS

A. Tipo de investigación

Esta investigación es aplicada, con enfoque cuantitativo, basada en la medición de concentraciones de metales (Cu, Zn, Fe) antes y después del tratamiento y en el análisis estadístico de los porcentajes de remoción (PR). El propósito es establecer patrones de comportamiento y definir una condición operativa que maximice la remoción conjunta de los metales en un medio ácido. [11]

B. Diseño de la investigación

- Diseño experimental: El diseño de la investigación es experimental, ya que manipularon las variables de operación del biofiltro (tiempo de contacto y mezcla orgánica fija) para observar su efecto sobre las concentraciones de Cu, Zn y Fe. Se trabajó con cinco tiempos (0, 30, 60, 120 y 180 min) y tres réplicas por cada condición, midiendo los metales por absorción atómica después del contacto con el biofiltro los cuales se muestran en la tabla 1.
- Diseño descriptivo transversal: Se describió el estado del DAM en un solo corte temporal (concentraciones iniciales de metales) y su cambio después del tratamiento, obteniendo una “instantánea” cuantitativa de la eficacia del biofiltro en el periodo de prueba. [12]

Tabla I

Diseño experimental del sistema de tratamiento

| Nº | Sistema | Descripción |
|------------------|-----------------------|---|
| M1 | 2 a 1 (24 abril) | Aserrín de pino 110 gramos + cáscara de tara 55 gramos |
| M2 | 1 a 1 (15 mayo) | Aserrín de pino 82.5 gramos + cáscara de tara 82.5 gramos |
| M3 | 1 a 2 (22 de mayo) | Aserrín de pino 55 gramos + cáscara de tara 110 gramos |
| Caudal constante | | 118 mL/min en todos los tratamientos, y un total de 165 gramos de biomasa |

C. Ubicación de la toma de muestras

El punto de muestreo del drenaje ácido de mina se localizó en el sector Michiquillay, distrito de La Encañada, provincia y región Cajamarca (Perú). De acuerdo con el sistema de referencia WGS-84, proyección UTM Zona 17S, las coordenadas registradas fueron E = 794 989 m y N = 9 220 648 m. Esta localización se muestra en el plano de ubicación (Figura 1) y corresponde al afloramiento puntual del efluente minero empleado como fuente de muestra para los diferentes sistemas de tratamiento.

Para cada campaña, el agua ácida se recolectó directamente en ese punto, evitando mezclas con corrientes superficiales adyacentes, y se transportó en recipientes limpios hacia el laboratorio para su caracterización inicial y posterior tratamiento en el biofiltro.

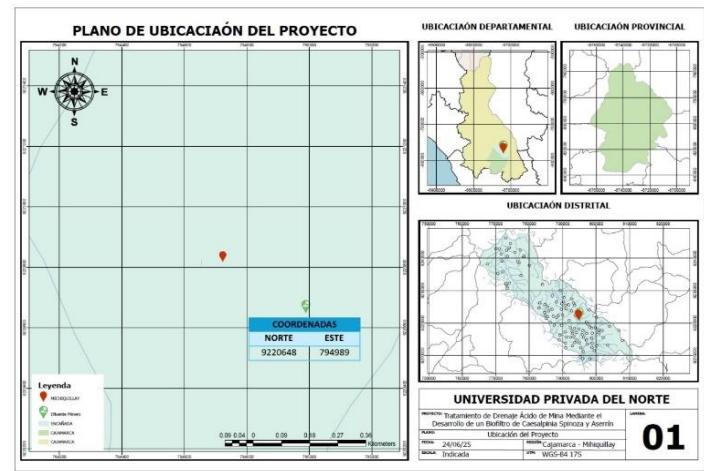


Fig 1. Ubicación de la zona de estudio, Michiquillay, distrito La Encañada, Cajamarca, Perú.

D. Recopilación de muestras

Se recolectaron muestras de drenaje ácido de mina como se muestra en la figura 1, directamente en el punto de descarga hacia el curso superficial más cercano. Para cada tratamiento se emplearon volúmenes de 1.5 L; en un caudal constante se realizaron tres réplicas independientes por tratamiento para asegurar la consistencia de los resultados.

E. Determinación de metales

Antes de cualquier tratamiento se midieron concentraciones iniciales de Cu, Zn y Fe. Estas mediciones establecieron la línea base para calcular el porcentaje de remoción posterior.

F. Preparación del Sistema de tratamiento

La Figura 2 ilustra el prototipo cilíndrico empleado en los ensayos de remoción de metales. El cuerpo, fabricado en acrílico transparente de diámetro de 10 cm y altura total 50 cm, se diseñó con tres zonas bien diferenciadas:

Espacio vacío / cámara de distribución (5 cm) – zona superior que actúa como freeboard para prevenir reboses y favorecer la distribución homogénea del afluente.

Lecho de aserrín de pino (32,5 cm) – fracción intermedia (granulometría 2–4 mm, humedad < 10 %) que provee retención

fisicoquímica inicial y estabiliza el pH gracias a sus grupos fenólicos y carboxílicos.

Lecho de cáscara de tara (*Caesalpinia spinosa*) pulverizada y la capa inferior responsable de la quelación selectiva de Fe, Cu y Zn mediante taninos condensados y grupos hidroxílicos.

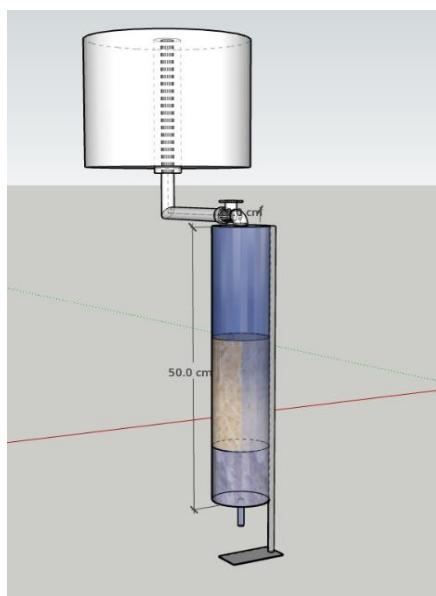


Fig 2. Corte frontal del biofiltro integrado tara–aserrín

G. Medición post-tratamiento de metales

En cada intervalo de tiempo (30, 60, 120 y 180 min) se detuvo la agitación brevemente, se tomaron alícuotas (~50 mL), para el análisis de las concentraciones de Cu, Zn y Fe disueltos por espectroscopía de absorción atómica. El porcentaje de remoción (%R) se calculó aplicando la ecuación 1:

$$\%R = \frac{C_i - C_t}{C_i} \times 100 \quad \dots \dots \dots (1)$$

donde:

- Ci = concentración inicial del metal (mg/L)
- Ct = concentración al tiempo t (mg/L)

H. Interpretación y presentación de resultados

La interpretación se centra en los valores numéricos (mínimos, máximos y condición seleccionada), evitando generalidades. Los resultados se discuten comparando los porcentajes de remoción obtenidos con rangos reportados en la literatura y explicando las variaciones en función del pH y de la química de los materiales. [13]

I. Análisis de datos

Los resultados se expresaron como promedio y desviación estándar (n = 3). La condición óptima se definió como aquella que maximiza simultáneamente la remoción de Cu, Zn y Fe (criterio “PR conjunto” del archivo), priorizando disminuir el Cu a valores cercanos al límite normativo sin sacrificar la reducción de Zn y Fe. [14]

III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

A. Cobre (Cu)

En la tabla 2, se muestra los diferentes tratamientos sinedo 110 g de aserrín de pino y 55 g de tara en 1.5 L, el Cu cayó de 44.17 mg/L a 1.50 mg/L (96.60%), retirándose 42.67 mg/L (64 mg totales), lo que equivale a 0.39 mg Cu/g de mezcla.

Tabla II
Remoción de Cu con biofiltro tara–aserrín (M1: 2 a 1)

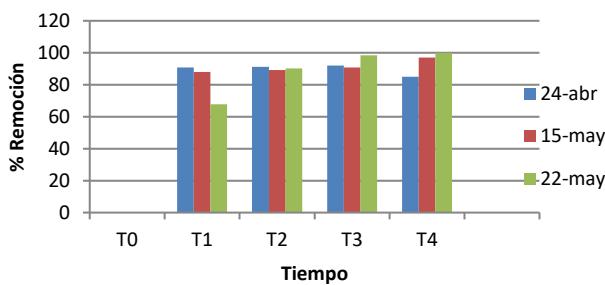
| CU | Concentraciones Cu | | | Porcentajes de remoción | |
|----|--------------------|--------|--------|-------------------------|--------|
| | 1 | 2 | 3 | Promedio | % |
| T0 | 45.909 | 43.104 | 43.491 | 44.17 | 0.000 |
| T1 | 3.930 | 4.104 | 4.088 | 4.04 | 90.852 |
| T2 | 3.922 | 3.893 | 3.884 | 3.90 | 91.171 |
| T3 | 3.537 | 3.544 | 3.559 | 3.55 | 91.970 |
| T4 | 6.609 | 6.573 | 6.621 | 6.60 | 85.055 |

El cobre partió en T0 = 45.909; 43.104; 43.491 mg/L (promedio 44.168 mg/L, PR=0%). A los 30 min (T1) descendió a 3.930; 4.104; 4.088 mg/L (promedio 4.040667 mg/L), equivalente a 90.8516% de remoción. A 60 min (T2) los valores fueron 3.922; 3.893; 3.884 mg/L (promedio 3.899667 mg/L; 91.1708%). A 120 min (T3) se registraron 3.537; 3.544; 3.559 mg/L (promedio 3.546667 mg/L; 91.9701%). A 180 min (T4) se observó un leve incremento del residuo (re-desorción o heterogeneidad) con 6.609; 6.573; 6.621 mg/L (promedio 6.601 mg/L; 85.0548%).

La dosis con mayor fracción de aserrín aportó sitios lignocelulósicos abundantes, y aunque hubo un repunte leve a 180 min, el sistema volvió a estabilizarse con una remoción alta al final.

Tabla III
Remoción de Cu con biofiltro tara–aserrín (M2: 1 a 1)

| Nº | TIEMPO | Concentraciones Cu | | | Promedio | % Remoción |
|----|--------|--------------------|--------|--------|----------|------------|
| | | 1 | 2 | 3 | | |
| T0 | 0min | 51.651 | 48.031 | 48.960 | 49.55 | 0.00 |
| T1 | 30min | 5.851 | 5.894 | 6.060 | 5.94 | 88.02 |
| T2 | 60min | 5.491 | 5.361 | 5.175 | 5.34 | 89.22 |
| T3 | 120min | 4.903 | 4.857 | 3.821 | 4.53 | 90.86 |
| T4 | 180min | 2.257 | 1.296 | 0.894 | 1.48 | 97.01 |



Con 82.5 g de aserrín y 82.5 g de tara, el Cu bajó de 49.55 a 1.48 mg/L (97.01%), retirándose 48.07 mg/L (72.1 mg), equivalentes a 0.44 mg Cu/g, cuyo detalle se muestra en la tabla 3.

El Cu arrancó en 51.651; 48.031; 48.960 mg/L (promedio 49.547333 mg/L, PR=0%). Tras 30 min (T1) bajó a 5.851; 5.894; 6.060 mg/L (promedio 5.935 mg/L; 88.0216%). A 60 min (T2): 5.491; 5.361; 5.175 mg/L (promedio 5.342333 mg/L; 89.2177%). A 120 min (T3): 4.903; 4.857; 3.821 mg/L (promedio 4.527 mg/L; 90.8633%). A 180 min (T4) se alcanzó el mejor desempeño global de esta hoja: 2.257; 1.296; 0.894 mg/L, con promedio 1.482333 mg/L y 97.0082% de remoción. Se distingue claramente este descenso casi completo hacia el final.

La dosis equitativa entre tara (taninos fenólicos) y aserrín (grupos OH/COOH) sostuvo una remoción sostenida sin rebotes, mostrando sinergia entre ambos residuos para capturar Cu en medio ácido. En el tratamiento de aserín y cascara de tara en relación de 1 a 1, se llega a un porcentaje de 99.94 % de remoción de cobre.

Reduciendo el aserrín a 55 g y aumentando la tara a 110 g, el Cu se eliminó prácticamente por completo: 32.32 a 0.018 mg/L (99.94%), retirándose 2.31 mg/L (48.5 mg), equivalentes a 0.29 mg Cu/g (tabla 4).

Tabla IV
Remoción de Cu con biofiltro tara-aserrín (M3: 1 a 2)

| Concentraciones Cu | | | | | | |
|--------------------|--------|--------|--------|--------|----------|------------|
| Nº | TIEMPO | 1 | 2 | 3 | Promedio | % Remoción |
| T0 | 0min | 32.421 | 32.582 | 31.970 | 32.32 | 0.00 |
| T1 | 30min | 11.259 | 10.956 | 9.001 | 10.41 | 67.81 |
| T2 | 60min | 4.569 | 3.069 | 1.779 | 3.14 | 90.29 |
| T3 | 120min | 0.680 | 0.799 | 0.068 | 0.52 | 98.40 |
| T4 | 180min | 0 | 0.055 | 0 | 0.02 | 99.94 |

El punto de partida (T0) fue 32.421; 32.582; 31.970 mg/L (promedio 32.324333 mg/L, PR=0%). A 30 min (T1) descendió a 11.259; 10.956; 9.001 mg/L (promedio 10.405333 mg/L; 67.8096%). A 60 min (T2) se midieron 4.569; 3.069; 1.779 mg/L (promedio 3.139 mg/L; 90.2891%). A 120 min (T3):

0.680; 0.799; 0.068 mg/L (promedio 0.515667 mg/L; 98.4047%). Finalmente, a 180 min (T4) el Cu quedó prácticamente eliminado: 0.000; 0.055; 0.000 mg/L (promedio 0.018333 mg/L; 99.9433%). Se verifica la remoción casi total al final del ensayo.

Fig 3. Porcentaje de remoción de Cu en función del tiempo

La tendencia confirma una captación rápida y sostenida. El Sistema de tratamiento M1 muestra que el Cu cayó ~91% a los 60 min, presentó un repunte a los 180 min (85.05%) y finalmente descendió a 96.60%, lo que sugiere una liberación puntual o heterogeneidad del lecho seguida de un reequilibrio sólido-líquido que restituyó la capacidad de retención. El 15 de mayo el descenso fue continuo, sin rebotes, hasta 97.01%. Mientras que en el Sistema de tratamiento M2 el biofiltro prácticamente agotó el Cu en solución, alcanzando 99.94% (residual 0.018 mg/L), demostrando que bajo condiciones ácidas similares los taninos de la tara y los grupos lignocelulósicos del aserrín muestran altísima afinidad por Cu²⁺.

El alto contenido de tara (taninos) favoreció la complejación específica de Cu, dejando un residual casi nulo en 180 min.

B. Zinc (Zn)

Tabla V
Remoción de Zn con biofiltro tara-aserrín (M1: 2 a 1)

| Concentraciones Zn | | | | | |
|--------------------|--------|--------|--------|----------|--------|
| Nº | 1 | 2 | 3 | Promedio | %R |
| T0 | 55.061 | 57.564 | 58.776 | 57.13 | 0.000 |
| T1 | 54.095 | 53.928 | 56.227 | 54.75 | 4.172 |
| T2 | 53.442 | 51.132 | 50.688 | 51.75 | 9.416 |
| T3 | 51.062 | 52.125 | 25.559 | 42.92 | 24.886 |
| T4 | 53.834 | 56.013 | 56.288 | 55.38 | 3.072 |

Bajo la misma carga (110 g aserrín y 55 g tara), el Zn comenzó en 57.13 mg/L y terminó en 40.93 mg/L (28.35%); se removieron 16.20 mg/L (24.3 mg), es decir 0.15 mg Zn/g (tabla 5). Inicialmente (T0) el Zn fue 55.061; 57.564; 58.776 mg/L (promedio 57.133667 mg/L, PR=0%). A 30 min (T1): 54.095; 53.928; 56.227 mg/L (promedio 54.750 mg/L; 4.1721%). A 60 min (T2): 53.442; 51.132; 50.688 mg/L (promedio 51.754 mg/L; 9.4159%). A 120 min (T3): 51.062; 52.125; 25.559 mg/L (promedio 42.915333 mg/L; 24.8861%), aquí aparece una caída fuerte en la tercera réplica (25.559 mg/L) que baja el promedio. A 180 min (T4) volvió a incrementarse: 53.834; 56.013; 56.288 mg/L (promedio 55.378333 mg/L; 3.0723%). Se aprecia un comportamiento fluctuante, con un descenso notable en T3 para una réplica, pero recuperación parcial posterior.

Tabla VI
Remoción de Zn con biofiltro tara–aserrín (M2: 1a 1)

| Concentraciones Zn (mg/L) | | | | | | |
|---------------------------|--------|---------|---------|---------|-------|-------|
| Nº | TIEMPO | 1 | 2 | 3 | PR | % R |
| T0 | 0min | 64.5156 | 64.6068 | 64.2955 | 64.47 | 0.00 |
| T1 | 30min | 60.8707 | 60.9244 | 60.4017 | 60.73 | 5.80 |
| T2 | 60min | 60.1087 | 60.4883 | 55.5343 | 58.71 | 8.94 |
| T3 | 120min | 49.1083 | 46.7361 | 43.5997 | 46.48 | 27.91 |
| T4 | 180min | 28.6327 | 36.2635 | 33.2415 | 32.71 | 49.26 |

Con la misma distribución (82.5 g y 82.5 g), el Zn descendió de 64.47 a 32.71 mg/L (49.26%); se retiraron 31.76 mg/L (47.6 mg), equivalentes a 0.29 mg Zn/g. Esta fue la mejor eficiencia para Zn: el mayor aporte relativo de tara (taninos) y la presencia de aserrín balanceado parecen haber ofrecido más sitios efectivos o menos competencia con Cu, logrando casi la mitad de reducción del Zn (tabla 6).

El Zn partió en 64.5156; 64.6068; 64.2955 mg/L (promedio 64.472633 mg/L, PR=0%). A 30 min (T1) bajó a 60.8707; 60.9244; 60.4017 mg/L (promedio 60.732267 mg/L; 5.8015%). A 60 min (T2): 60.1087; 60.4883; 55.5343 mg/L (promedio 58.710433 mg/L; 8.9374%). A 120 min (T3) cayó con fuerza a 49.1083; 46.7361; 43.5997 mg/L (promedio 46.481367 mg/L; 27.9053%). A 180 min (T4) se registró la mayor remoción de la hoja: 28.6327; 36.2635; 33.2415 mg/L (promedio 32.712567 mg/L; 49.2613%). Se distinguió un descenso sostenido y el mejor porcentaje de remoción para este metal en todo el estudio.

El patrón fue menos favorable y más fluctuante. En la tabla 6 se observaron caídas parciales (máximo 24.89% a 120 min) seguidas de incrementos y nuevas reducciones, lo que evidencia un equilibrio más inestable. El mejor desempeño ocurrió el 15 de mayo, con un descenso progresivo y sostenido hasta 49.26% a los 180 min, sin rebrotes. En contraste, el 22 de mayo las remociones se mantuvieron bajas, dentro de 8 y 13% en todo el intervalo. Esto confirma que, en medio fuertemente ácido, el Zn^{2+} permanece más soluble y compite en clara desventaja frente al Cu^{2+} por los mismos sitios activos; además, la acidificación inducida por la tara limita la desprotonación de grupos carboxilo del aserrín, restringiendo la adsorción específica de Zn. Las oscilaciones (descensos seguidos de ligeros aumentos) pueden atribuirse a intercambio iónico reversible y a variaciones analíticas en concentraciones altas.

El predominio del aserrín frente a la tara y el pH ácido favorecieron la prioridad por Cu; el Zn mostró descensos y recuperaciones puntuales, evidenciando adsorción menos estable.

Tabla VII
Remoción de Zn con biofiltro tara–aserrín (M3: 1 a 2)

| Concentraciones Zn (mg/L) | | | | | | |
|---------------------------|--------|---------|---------|---------|----------|-------|
| Nº | TIEMPO | 1 | 2 | 3 | Promedio | % R |
| T0 | 0min | 77.8781 | 77.7996 | 78.3038 | 77.99 | 0.00 |
| T1 | 30min | 72.2544 | 71.6871 | 71.3617 | 71.77 | 7.98 |
| T2 | 60min | 70.5377 | 69.6184 | 70.4566 | 70.20 | 9.99 |
| T3 | 120min | 68.1994 | 68.5179 | 68.5032 | 68.41 | 12.29 |
| T4 | 180min | 67.9982 | 67.3111 | 68.4299 | 67.91 | 12.93 |

Con predominio de tara (110 g) y sólo 55 g de aserrín, el Zn apenas bajó de 77.99 a 67.91 mg/L (12.93%); se removieron 10.08 mg/L (15.1 mg), es decir 0.09 mg Zn/g (tabla 7).

Los valores iniciales (T0) fueron 77.8781; 77.7996; 78.3038 mg/L (promedio 77.993833 mg/L, PR=0%). A 30 min (T1): 72.2544; 71.6871; 71.3617 mg/L (promedio 71.767733 mg/L; 7.9828%). A 60 min (T2): 70.5377; 69.6184; 70.4566 mg/L (promedio 70.204233 mg/L; 9.9875%). A 120 min (T3): 68.1994; 68.5179; 68.5032 mg/L (promedio 68.406833 mg/L; 12.2920%). A 180 min (T4): 67.9982; 67.3111; 68.4299 mg/L (promedio 67.913067 mg/L; 12.9251%). Se observó una remoción baja y estable, sin grandes saltos (figura 4).

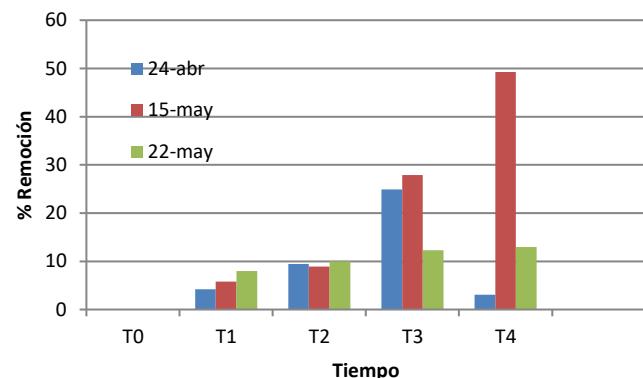


Fig 4. Porcentaje de remoción de Zn en función del tiempo

C. Hierro (Fe)

Tabla VIII
Remoción de Fe con biofiltro tara–aserrín (M1: 2 a 1)

| Concentraciones Fe (mg/L) | | | | | | |
|---------------------------|--------|-------|-------|-------|----------|-------|
| Nº | TIEMPO | 1 | 2 | 3 | Promedio | % R |
| T0 | 0min | 0.573 | 1.059 | 0.438 | 0.69 | 0.00 |
| T1 | 30min | 0.206 | 0.220 | 0.250 | 0.23 | 67.34 |

| | | | | | | |
|-----------|--------|-------|-------|-------|------|-------|
| T2 | 60min | 0.188 | 0.139 | 0.083 | 0.14 | 80.19 |
| T3 | 120min | 0.020 | 0.094 | 0.061 | 0.06 | 91.55 |
| T4 | 180min | 0.043 | 0.041 | 0.007 | 0.03 | 95.60 |

Con la misma distribución de biomasa en relación de 2 a 1 (110 g y 55 g), el Fe descendió de 64.47 a 32.71 mg/L (49.26%); se retiraron 31.76 mg/L (47.6 mg), equivalentes a 0.29 mg Fe/g. Esta fue la mejor eficiencia para Fe: el mayor aporte relativo de tara (taninos) y la presencia de aserrín balanceado parecen haber ofrecido más sitios efectivos o menos competencia con Cu, logrando casi la mitad de reducción del Fe (table 8).

El Fe partió en 0.573; 1.059; 0.438 mg/L (promedio 0.690 mg/L, PR=0%). A 30 min (T1) bajó a 0.206; 0.220; 0.250 mg/L (promedio 0.225333 mg/L; 67.3430%). A 60 min (T2) bajó aún más: 0.188; 0.139; 0.083 mg/L (promedio 0.136667 mg/L; 80.1932%). A 120 min (T3): 0.020; 0.094; 0.061 mg/L (promedio 0.058333 mg/L; 91.5459%). A 180 min (T4) se alcanzó 0.043; 0.041; 0.007 mg/L (promedio 0.030333 mg/L; 95.6039%). Se observó la mayor eficiencia de remoción para este metal dentro del estudio.

Tabla IX

Remoción de Fe con biofiltro tara–aserrín (M2: 1 a 1)

| Concentraciones Fe (mg/L) | | | | | | |
|---------------------------|--------|-------|-------|-------|----------|-------|
| Nº | TIEMPO | 1 | 2 | 3 | Promedio | % R |
| T0 | 0min | 0.650 | 0.330 | 0.279 | 0.42 | 0.00 |
| T1 | 30min | 0.202 | 0.205 | 0.153 | 0.19 | 55.52 |
| T2 | 60min | 0.218 | 0.231 | 0.172 | 0.21 | 50.68 |
| T3 | 120min | 0.143 | 0.169 | 0.203 | 0.17 | 59.09 |
| T4 | 180min | 0.204 | 0.115 | 0.095 | 0.14 | 67.12 |

El Fe disminuyó de 0.420 a 0.138 mg/L (67.12%), equivalente a 0.282 mg/L (0.42 mg) o 0.0026 mg Fe/g.

El Fe inició en 0.650; 0.330; 0.279 mg/L (promedio 0.419667 mg/L, PR=0%). A 30 min (T1): 0.202; 0.205; 0.153 mg/L (promedio 0.186667 mg/L; 55.5203%). A 60 min (T2): 0.218; 0.231; 0.172 mg/L (promedio 0.207 mg/L; 50.6751%). A 120 min (T3): 0.143; 0.169; 0.203 mg/L (promedio 0.171667 mg/L; 59.0945%). A 180 min (T4): 0.204; 0.115; 0.095 mg/L (promedio 0.138 mg/L; 67.1168%). Se apreció una remoción sostenida de 50–67%, con ligeras oscilaciones temporales (tabla 9).

Se distinguen dos escenarios. Con el Sistema de tratamiento con relación de biomana (M1) de 1 a 1, se alcanzó una remoción muy alta (95.60%) partiendo de concentraciones iniciales bajas, lo que indica una complejación/retención eficiente del Fe en trazas. Mientras que el Sistema de tratamiento de 2 a 1 (M2) la remoción fue moderada (50 a 67%), con ligeras oscilaciones temporales que sugieren reequilibrios bajo el mismo pH ácido.

Con mayor tara, la remoción fue intermedia: suficiente para retener Fe en más de la mitad, pero con oscilaciones leves por

posibles reequilibrios en un medio aún ácido.

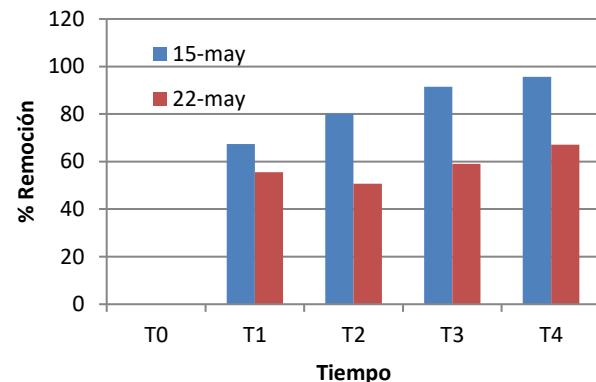


Fig 5. Porcentaje de remoción de Fe en función del tiempo

D. pH

Tabla X

pH en los diferentes sistemas de tratamiento (M1, M2 y M3)

| Nº | TIEMPO | pH | | |
|-----------|---------------|------------|------------|------------|
| | | M1 (2 a 1) | M2 (1 a 1) | M3 (1 a 2) |
| T0 | 0min | 3.74 | 3.66 | 3.71 |
| T1 | 30min | 2.55 | 2.74 | 2.75 |
| T2 | 60min | 2.58 | 2.70 | 2.75 |
| T3 | 120min | 2.57 | 2.76 | 2.76 |
| T4 | 180min | 2.57 | 2.78 | 2.76 |

En el Sistema de tratamiento M1 en relación de las biomasas de 2 a 1, el pH inicial del DAM fue 3.74 (T0) y, tras el contacto con el biofiltro, descendió abruptamente a 2.55 (T1), manteniéndose prácticamente constante en los siguientes intervalos: 2.58 (T2), 2.57 (T3), 2.57 (T4) y 2.59 (T5). Esta caída cercana a 1.2 unidades confirma la liberación de compuestos ácidos (taninos) desde la cáscara de tara y explica la selectividad observada posteriormente en la remoción de metales (Cu > Fe > Zn) (fig. 5)

Esta acidificación explica el comportamiento diferencial de los metales ese día: el Cu mantuvo remociones elevadas (>90%) aun con pH muy bajo, coherente con su afinidad por grupos fenólicos; el Zn, en cambio, mostró remociones fluctuantes (máx. 24.89% a 120 min) y parcial re-disolución, ya que a pH <3 los sitios carboxílicos del aserrín permanecen protonados y el Zn²⁺ sigue altamente soluble.

En relación con el sistema de tratamiento M2 en relación de biomasas de 1 a 1, con una mezcla equilibrada (82.5 g de aserrín + 82.5 g de tara), el pH partió en 3.66 (T0) y cayó a 2.74 (T1) y

2.70 (T2), mostrando luego una ligera recuperación a 2.76 (T3) y 2.78 (T4). El descenso neto fue de 0.88 unidades, menor que el registrado el 24 de abril, y el pequeño rebote final indica que parte de la acidez liberada pudo haberse neutralizado o diluido por el intercambio iónico y la captura de metales.

Bajo este perfil ácido, pero ligeramente menos extremo, el sistema logró el mejor compromiso metal–metal: Cu 97.01%, Zn 49.26% y Fe 95.60%. El pH aún bajo permitió mantener la complejación de Cu y Fe, pero la menor caída respecto al 24 de abr favoreció que el Zn no quedara totalmente en desventaja: al final se retiró casi la mitad de su concentración. Esto sugiere que un pH alrededor de 2.7–2.8, aun ácido, ofrece un margen ligeramente mejor para Zn que un pH cercano a 2.55.

Con relación al sistema de tratamiento M3 en relación de biomasas de 2 a 1, con predominio de tara (110 g) y menor aserrín (55 g), el pH inicial fue 3.71 (T0) y bajó rápidamente a 2.75 (T1), manteniéndose prácticamente inalterado en 2.75 (T2) y 2.76 (T3 y T4). La disminución total fue de 0.96 unidades, quedando el sistema anclado en un rango muy similar al del 15 de mayo, pero sin recuperación final apreciable.

Este perfil explica la remoción extrema de Cu (99.94%): el exceso de taninos de la tara priorizó la complejación de Cu^{2+} . Sin embargo, el Zn apenas bajó 12.93%, reforzando que a pH 2.75 y con alta carga fenólica el Zn compite en clara desventaja. El Fe se redujo entre 50 a 67%, mostrando que, aunque susceptible a complejación, parte puede permanecer en solución o redisolverse bajo el mismo pH.

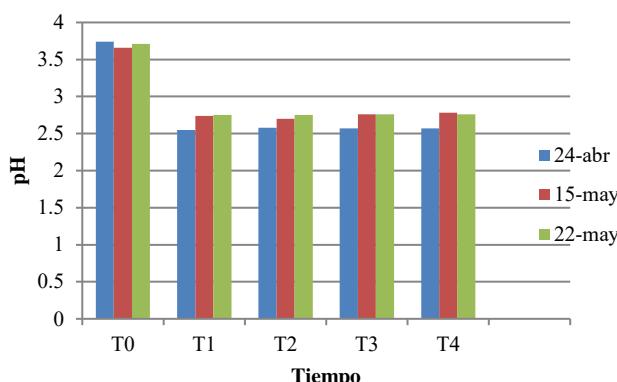


Fig 6. Variación del pH en función del tiempo

Aunque el sistema de biofiltración logró remover metales en medio fuertemente ácido se muestra en la figura 6, el pH descendió 1 unidad y quedó estabilizado entre 2.55 y 2.78, evidenciando que los taninos de la tara aportan acidez y que la mezcla no incorpora alcalinidad suficiente para contrarrestarla. En un esquema operativo real, es recomendable complementar el tratamiento con una etapa alcalina (por ejemplo, dosificación controlada de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ o NaOH o un lecho de caliza) para elevar el pH al rango 6–8, donde la precipitación/adsorción de Zn se maximiza y se minimiza la redisolución de Fe. En otras palabras, el biofiltro puede ser eficaz para capturar Cu y Fe bajo pH ácido, pero no regula el pH; por ello, un proceso en dos etapas

(adsorción ácida + neutralización posterior) o una barrera reactiva mixta (orgánico + alcalino) permitiría mantener la eficiencia multimetal sin sacrificar la estabilidad química del efluente final [29].

El estudio alcanzó remociones finales entre 96.6% y 99.94%, con descensos rápidos en los primeros 60 a 120 min y ligeros rebotes puntuales. Este comportamiento es similar al reportado por Kovacova et al. (94.3% de Cu con aserrín modificado a pH 6.8), aunque en ese caso el medio fue casi neutro, mientras aquí se trabajó en pH 2.6–2.8, lo que evidencia la alta afinidad del sistema tara y aserrín aun en condiciones ácidas [15]. Resultados comparables (>93%) también se informan usando aserrín de pino o biochars activados químicamente [16][17]; sin embargo, esos autores requieren activaciones alcalinas o térmicas, lo cual contrasta con la eficacia obtenida aquí sin pretratamientos agresivos. Otros biosorbentes lignocelulósicos ricos en taninos o lignina rara vez superan 70% de Cu en matrices complejas, de modo que la contribución fenólica de la tara parece compensar la ausencia de activación externa [20][28].

Zinc (Zn). Las remociones (entre 13% y 49%) fueron inferiores a las de Cu y mostraron oscilaciones intermedias. Esto coincide con estudios donde el Zn sólo alcanza remociones altas (99%) cuando se eleva el pH a 5–7 o se activa el aserrín con ácidos/bases [19][27]. Kovacova et al. informaron 98.2% de Zn a pH 7.3 con aserrín modificado, lo cual contrasta con los porcentajes más modestos observados aquí en medio fuertemente ácido [15]. La literatura señala que el Zn^{2+} mantiene mayor solubilidad y compite en desventaja frente al Cu^{2+} por los mismos grupos –OH y –COOH del soporte lignocelulósico, explicando las fluctuaciones descritas por Demirbas (pH <2 reduce prácticamente a cero la capacidad de adsorción) y otros autores [18][20]. Además, análisis bibliométricos sobre coagulantes/adsorbentes naturales confirman que el pH es la variable que más dispersa los resultados de Zn, coherente con la mejora relativa registrada cuando el pH final fue ligeramente más alto (2.70–2.78) [25].

Hierro (Fe). Se observaron dos patrones: uno de alta remoción (>95%) y otro moderado (50–67%). Revisiones sobre drenaje ácido de mina sostienen que a pH ácido el Fe puede complejarse con taninos o bien precipitar como hidróxidos amorfos si hay ligeros incrementos de pH, generando re-equilibrios que explican pequeños repuntes en series temporales [21]. Estudios que reutilizan precipitados de AMD como adsorbentes reportan tendencias similares: alta captura bajo ciertas condiciones y descensos parciales cuando el sistema permanece muy ácido [26]. Este comportamiento intermedio ($\text{Cu} > \text{Fe} > \text{Zn}$) concuerda con lo descrito para biosorbentes de madera y residuos agroforestales, donde la especiación $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ y la evolución del pH controlan la eficacia [21][26].

IV. CONCLUSIONES

Se evidenció que el biofiltro de cáscara de tara y aserrín removió eficientemente los metales objetivo del drenaje ácido de mina,

cumpliendo el objetivo planteado. El Cu alcanzó remociones finales de 96.60% (24-abr), 97.01% y 99.94% mientras que el Fe logró 95.60% y 67.12%. El Zn mostró eficiencias moderadas y variables (28.35%, 49.26% y 12.93% en las mismas fechas). La condición óptima para Cu se registró con 165 g totales (55 g aserrín / 110 g tara) y 180 min, estabilizándose el pH alrededor de 2.75; para Zn, el mayor porcentaje se obtuvo con 82.5 g / 82.5 g y 180 min (49.26%, pH 2.70–2.78); para Fe, el máximo (95.60%) coincidió también con 82.5 g / 82.5 g a 180 min.

Se confirmó, además, que la acidificación inicial (1 unidad de pH) y el posterior (2.55–2.78) condicionaron la selectividad Cu > Fe > Zn, favoreciendo la complejación del Cu y limitando la adsorción del Zn. Bajo una dosis constante (165 g/1.5 L) y tiempos de 30–180 min, el sistema demostró ser una alternativa de bajo costo y alta eficacia para Cu y Fe, mientras que la respuesta del Zn evidencia la necesidad de ajustar finamente el pH y la proporción tara/aserrín cuando se busque maximizar simultáneamente la remoción de todos los metales.

Se evidenció que la cinética de remoción fue rápida: en los tres ensayos el mayor descenso de Cu ocurrió dentro de los primeros 60–120 min (91% a 60 min en el sistema M1; 90.29% a 60 min en el sistema M2), confirmando que el equilibrio sólido–líquido se alcanza tempranamente y que los rebrotos posteriores (p.ej., 85.05% a 180 min en el sistema M3) responden a redistribuciones puntuales más que a pérdida sostenida de capacidad.

Se evidenció que el pH descendió entre 0.88 y 1.19 unidades y luego se estabilizó (2.55–2.78), actuando como variable determinante de la selectividad: bajo esa estabilización ácida, el sistema priorizó Cu (hasta 99.94%) y Fe (95.60%), mientras que Zn quedó limitado a 12.93 a 49.26%, coherente con su mayor solubilidad y menor afinidad por los sitios fenólicos en condiciones fuertemente ácidas.

Se evidenció que, manteniendo la misma dosis total (165 g/1.5 L), la proporción tara/aserrín moduló el desempeño: la relación 55 g / 110 g (aserrín/tara) favoreció la casi eliminación de Cu (99.94%), en tanto que la proporción equitativa (82.5 g / 82.5 g) permitió el mejor compromiso multimetal (Cu 97.01%, Zn 49.26%, Fe 95.60%), mostrando que la composición interna del biofiltro orienta la afinidad relativa por cada catión.

V. REFERENCIAS

- [1] Ministerio del Ambiente (MINAM). Decreto Supremo N° 004-2017-MINAM: Estándares de Calidad Ambiental para Agua. 2017. <https://www.minam.gob.pe/wp-content/uploads/2017/06/DS-004-2017-MINAM.pdf>
- [2] Ministerio de Energía y Minas (MINEM). Inventario de Pasivos Ambientales Mineros. <https://www.gob.pe/institucion/minem/colecciones/24670-inventario-de-pasivos-ambientales-mineros>
- [3] Suleiman, A. A., et al. Sustainable acid mine drainage treatment: A comprehensive review. Environmental Engineering Research, 2024. <https://www.eeer.org/upload/eer-2024-592.pdf>
- [4] Hedin, R. S. 35 years of lessons learned designing, building, and monitoring passive treatment systems. Mine Water and the Environment, 2023. <https://www.oaepublish.com/articles/mwm.2023.29>
- [5] Johnson, D. B., & Hallberg, K. B. Biological remediation of acid mine drainage: past trends and current options. Current Opinion in Environmental Science & Health, 2020. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S266498420300168>
- [6] Frontiers in Environmental Science. Reaction medium for permeable reactive barrier remediation of heavy metals. 2022. <https://www.frontiersin.org/articles/10.3389/fenvs.2022.968546/full>
- [7] Pérez-López, E. L., et al. Removal of Transition Metals from Contaminated Aquifers by PRB Media. International Journal of Environmental Research and Public Health, 2021. <https://www.mdpi.com/1660-4601/18/11/6075>
- [8] Liu, H., et al. Sawdust-based adsorbents for water treatment: An assessment. Cleaner Engineering and Technology, 2025. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S277241662500169X>
- [9] Durand, R., et al. Effect of the Integrated Addition of a Red Tara Pods (*Caesalpinia spinosa*) Extract and NaCl over the Neo-Formed Contaminants Content and Sensory Properties of Crackers. Foods, 2022. <https://www.mdpi.com/2304-8158/11/20/3275>
- [10] Mihaly-Cozmuta, D., et al. Influence of Wooden Sawdust Treatments on Cu(II) and Zn(II) Removal from Water. Materials, 2020. <https://www.mdpi.com/1996-1944/13/16/3575>
- [11] Hernández-Sampieri, R., Fernández-Collado, C., & Baptista-Lucio, P. (2014). *Metodología de la investigación* (6.^a ed.). McGraw-Hill. <https://www.esup.edu.pe/wp-content/uploads/2020/12/2.%20Hernandez%2C%20Fernandez%20y%20Baptista-metodolog%C3%A1%20Investigacion%20Cientifica%20ta%20ed.pdf>
- [12] Montgomery, D. C. (2017). *Diseño y análisis de experimentos* (trad. esp.). Wiley/Limusa. https://gc.scalahed.com/recursos/files/r161r/w19537w/analisis_y_diseo_experimentos.pdf
- [13] Yareth Químicos Ltda. (2023). *Manual de usuario: Test de jarras (floculador)*. https://yarethquimicos.com/Dowload/Floculador-test%20de%20jarras/Manual-floculador/Manual_Floculador_%20test_de_jarras_%202_puestos_YARETH_QUIMICOS_LTDA.pdf
- [14] Procedimiento Operativo Estándar (POE). (2014). *Determinación de metales por absorción atómica en aguas*. https://s026fd7cb24a9b50e.jimcontent.com/download/version/1402_773415/module/7293423968/name/POE_Metales_Agua.pdf
- [15] Kovacova, Z., Demcak, S., Balintova, M., Pla, C., & Zinicovscaia, I. (2020). Influence of Wooden Sawdust Treatments on Cu(II) and Zn(II) Removal from Water. Materials, 13(16), 3575. <https://rua.ua.es/dspace/handle/10045/109242>
- [16] Removal of copper from aqueous solutions by biosorption onto pine (2023). Journal of Environmental Chemical Engineering. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2352554123000505>
- [17] Ghorbani, M., et al. (2022). Copper(II) ion removal by chemically and physically modified sawdust biochars. Biomass Conversion and Biorefinery. <https://link.springer.com/article/10.1007/s13399-022-02918-y>
- [18] Demirbas, A. (2013). Adsorption of heavy metal ions by beech sawdust. Process Safety and Environmental Protection. <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0925857413002346>
- [19] Prakash, R., & Kumar, S. (2019). Comparative study on the removal of zinc from synthetic wastewater using acid and base activated sawdust. IRJET, 6(7). <https://www.irjet.net/archives/V6/I7/IRJET-V6I7168.pdf>
- [20] Sawdust-based adsorbents for water treatment: An assessment of

- performance and prospects (2025). Cleaner Engineering and Technology.
<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S277241662500169X>
- [21] Kim, Y., et al. (2024). Sustainable acid mine drainage treatment: A comprehensive review. Environmental Engineering Research.
<https://www.eeer.org/upload/eer-2024-592.pdf>
- [22] Rahman, M., et al. (2022). Application of tannin-based coagulant for high-range turbidity removal. Journal of Water, Sanitation and Hygiene for Development, 12(11), 803–812.
<https://iwaponline.com/washdev/article/12/11/803/91502/Application-of-tannin-based-coagulant-for-high>
- [23] Douissa, M., et al. (2024). Coagulation efficacy of a tannin coagulant agent compared to metal salts. Journal of Environmental Chemical Engineering.
<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1944398624033095>
- [24] Pizzi, A., & Navarrete, P. (2020). Technological application of tannin-based extracts. Molecules, 25(3), 614.
<https://www.mdpi.com/1420-3049/25/3/614>
- [25] Pervez, M., et al. (2023). Natural coagulants for sustainable wastewater treatment: A bibliometric analysis. Processes, 13(6), 1754. <https://www.mdpi.com/2227-9717/13/6/1754>
- [26] Yupanqui, R., et al. (2024). Acid Mine Drainage Precipitates from Mining Effluents as Adsorbents of Organic Pollutants for Water Treatment. Molecules, 29(15), 3521. <https://www.mdpi.com/1420-3049/29/15/3521>
- [27] Basioouny, M., et al. (2019). Immobilization of Zn(II) ions from contaminated biomass using residual pine sawdust. Journal of Hazardous Materials.
<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0304389419304054>
- [28] Nicomel, N. R., et al. (2021). Selective copper recovery from ammoniacal waste streams using a systematic biosorption process. arXiv preprint. <https://arxiv.org/abs/2108.11081>
- [29] Zhao, P., Zhang, R., & Hu, M. (2024). Alkaline Chemical Neutralization to Treat Acid Mine Drainage with High Concentrations of Iron and Manganese. Water, 16(6), 821.
<https://doi.org/10.3390/w16060821>