Circular innovation with residual biomass for the sustainable remediation of acid mine drainage

Becerra Cercado Deyver Brandol[1]; Edquen Idrogo Roiber Ivan[2]; Saldaña Saldaña Lalito[3]; Licapa-Redolfo Gladys Sandi[4]

[1,2,3]Ingeniería de Minas, Universidad Privada del Norte, Perú, *N00227314@upn.pe, N00332242@upn.pe, N00279547@upn.pe*

[4]Facultad de Ingeniería, Universidad Privada del Norte, Perú, *gladys.licapa@upn.edu.pe*

Abstract*– The objective of this research was to evaluate the efficiency of orange peel, bovine manure ash, and a mixture of both as bioadsorbents for removing copper, iron, and sulfates from acid mine drainage in Hualgayoc, Cajamarca. Nine treatments were applied using dosages of 5, 10, and 15 g per 500 mL of acidic water and contact times of 30, 60, 90, and 120 minutes, all in triplicate. The results showed that the initial copper concentration (4.72 mg/L) decreased to values between 0.116 and 0.217 mg/L, achieving removal rates exceeding 96% across all treatments, with concentrations falling below the Peruvian Maximum Permissible Limit. Regarding iron, the initial concentration of 4.05 mg/L was reduced to 1.00 mg/L through treatment with bovine manure ash, achieving a maximum removal of 75.31%. For sulfates, the initial concentration of 535 mg/L decreased to 345 mg/L using orange peel, achieving a maximum removal of 35.51%. It is concluded that bovine manure ash was the most efficient bioadsorbent for heavy metal removal, whereas orange peel demonstrated the best performance for sulfate removal.

***Keywords*-- Acid mine drainage; biosorption; orange peel; bioremediation; heavy metals.**

Innovación circular con biomasa residual para la remediación sostenible del drenaje ácido de mina

Becerra Cercado Deyver Brandol[1]; Edquen Idrogo Roiber Ivan[2]; Saldaña Saldaña Lalito[3]; Licapa-Redolfo Gladys Sandi[4]

[1,2,3]Ingeniería de Minas, Universidad Privada del Norte, Perú, *N00227314@upn.pe, N00332242@upn.pe, N00279547@upn.pe*

[4]Facultad de Ingeniería, Universidad Privada del Norte, Perú, *gladys.licapa@upn.edu.pe*

Resumen*– El objetivo de esta investigación fue evaluar la eficiencia de la cáscara de naranja, la ceniza de estiércol bovino y su mezcla como bioadsorbentes para remover cobre, hierro y sulfatos presentes en drenaje ácido de mina de Hualgayoc, Cajamarca. Se aplicaron nueve tratamientos con dosis de 5, 10 y 15 g por 500 mL de agua ácida y tiempos de contacto de 30, 60, 90 y 120 minutos por triplicado. Los resultados mostraron que la concentración inicial de cobre (4.72 mg/L) disminuyó hasta valores entre 0.116 y 0.217 mg/L, alcanzando remociones superiores al 96 % en todos los tratamientos, con concentraciones inferiores al Límite Máximo Permisible peruano. Para el hierro, la concentración inicial de 4.05 mg/L se redujo hasta 1.00 mg/L mediante el tratamiento con ceniza de estiércol bovino, alcanzando una remoción máxima de 75.31 %. En el caso de los sulfatos, la concentración inicial de 535 mg/L disminuyó hasta 345 mg/L utilizando cáscara de naranja, logrando una remoción máxima de 35.51 %. Se concluye que la ceniza de estiércol bovino fue el bioadsorbente más eficiente para la remoción de metales pesados, mientras que la cáscara de naranja presentó el mejor desempeño para la remoción de sulfatos.

***Palabras clave*-- Drenaje ácido de mina; Bioadsorción; cáscara de naranja; biorremediación; metales pesados**

I. Introducción

El drenaje ácido de mina (DAM) constituye uno de los principales problemas ambientales asociados a la actividad minera debido a la oxidación de minerales sulfurados expuestos al oxígeno y al agua, proceso que genera soluciones altamente ácidas con elevadas concentraciones de metales pesados y sulfatos disueltos, afectando la calidad de los recursos hídricos y los ecosistemas circundantes [1]–[5]. Además de provocar impactos ambientales, el DAM representa un desafío para la sostenibilidad de las operaciones mineras debido a los altos costos asociados con su tratamiento y control [2], [3], [6]. La contaminación de los recursos hídricos por metales pesados también puede comprometer la disponibilidad de agua segura para diferentes usos y representar un riesgo para la salud humana cuando no se aplican tratamientos adecuados [5].

Tradicionalmente, el tratamiento del drenaje ácido de mina se ha basado en procesos fisicoquímicos como la neutralización con cal, la precipitación química y el intercambio iónico. Aunque estas tecnologías presentan altas eficiencias de remoción, generalmente requieren elevadas inversiones económicas, consumo continuo de reactivos y generan importantes cantidades de lodos que requieren disposición final [1], [2], [6].

Como alternativa, la bioadsorción ha despertado un creciente interés debido a su capacidad para remover metales pesados utilizando materiales naturales de bajo costo y amplia disponibilidad. Este proceso se fundamenta en mecanismos como la adsorción superficial, el intercambio iónico, la complejación y las interacciones electrostáticas entre los grupos funcionales presentes en la biomasa y los contaminantes metálicos [7], [8].

Entre los bioadsorbentes más estudiados se encuentran diversos residuos agroindustriales, destacando la cáscara de naranja por su elevado contenido de celulosa, hemicelulosa, lignina y pectinas, las cuales aportan grupos funcionales capaces de adsorber eficientemente metales pesados presentes en soluciones acuosas [9]–[11]. Diversos estudios han demostrado que este material presenta una alta afinidad por iones metálicos como cobre y plomo, alcanzando elevadas eficiencias de remoción bajo diferentes condiciones experimentales [11], [13].

Por otro lado, las cenizas provenientes de residuos orgánicos contienen compuestos minerales alcalinos, principalmente óxidos y carbonatos de calcio, magnesio y potasio, capaces de incrementar el pH del medio, favorecer la neutralización de la acidez y promover la precipitación de especies metálicas, complementando los mecanismos propios de la bioadsorción [14], [15]. Asimismo, investigaciones recientes han señalado que la combinación de diferentes bioadsorbentes puede generar efectos sinérgicos al integrar mecanismos de adsorción y neutralización, incrementando potencialmente la eficiencia del tratamiento cuando existe una adecuada interacción entre los materiales empleados [16].

La presente investigación se justifica por la necesidad de desarrollar alternativas sostenibles y de bajo costo para el tratamiento del drenaje ácido de mina, uno de los principales pasivos ambientales asociados a la actividad minera. El uso de cáscara de naranja y ceniza de estiércol bovino permite valorizar residuos agroindustriales y pecuarios dentro de un enfoque de economía circular, reduciendo simultáneamente

la contaminación hídrica y la generación de desechos. Además, la evaluación de estos bioadsorbentes contribuye al conocimiento científico sobre tecnologías de remediación ambiental accesibles para comunidades rurales y operaciones mineras de pequeña escala. Los resultados obtenidos demuestran que ambos materiales poseen capacidad para disminuir concentraciones de cobre, hierro y sulfatos hasta niveles compatibles con la normativa ambiental peruana, evidenciando su potencial como alternativa viable frente a métodos convencionales de mayor costo y complejidad operativa.

En este contexto, la presente investigación tuvo como objetivo evaluar la eficiencia de la cáscara de naranja, la ceniza de estiércol bovino y la mezcla de ambos materiales como bioadsorbentes para la remoción de cobre, hierro y sulfatos presentes en drenaje ácido de mina proveniente de Hualgayoc, Cajamarca, determinando el tratamiento que presenta el mejor desempeño en función de la eficiencia de remoción y del cumplimiento de la normativa ambiental peruana [17], [18].

II. Materiales y Métodos

A. *Área de estudio y procedencia del agua ácida*

El agua de drenaje ácido de mina (DAM) utilizada en la presente investigación fue recolectada en la provincia de Hualgayoc, departamento de Cajamarca, Perú, zona caracterizada por una importante actividad minera y por la presencia de efluentes con elevadas concentraciones de metales pesados y sulfatos, características propias del drenaje ácido de mina [2], [3], [5]. Las muestras fueron transportadas al laboratorio en recipientes de polietileno previamente acondicionados para preservar sus propiedades fisicoquímicas hasta el momento de los análisis. En la Fig. 1 se observa la ubicación de donde se logró extraer el agua ácida. Latitud: -6.760486°, Longitud: -78.594892° y Elevación: 3529.1 m s.n.m.



Fig. 1 Muestra el lugar de origen del agua ácida, obtenida desde Google Eart.

B. *Preparación de bioadsorbentes*

La cáscara de naranja fue lavada con agua destilada para eliminar impurezas superficiales, posteriormente se secó, trituró y tamizó hasta obtener un tamaño de partícula homogéneo. La ceniza de estiércol bovino fue obtenida mediante combustión controlada del estiércol seco y posteriormente tamizada para uniformizar el tamaño de las partículas. Finalmente, se preparó una mezcla de ambos materiales con diferentes proporciones para evaluar su comportamiento como bioadsorbente durante el tratamiento del drenaje ácido de mina. La selección de estos materiales se fundamentó en la presencia de grupos funcionales presentes en la biomasa lignocelulósica y en los compuestos minerales alcalinos contenidos en las cenizas, los cuales favorecen mecanismos de adsorción, intercambio iónico, complejación y neutralización de contaminantes metálicos presentes en solución [7]–[10], [14].

C. *Materiales, equipos e instrumentos*

Los materiales y equipos usados para la presente investigación se especifican en la Tabla I y Tabla II

TABLA I
MATERIALES USADOS EN LA PRESENTE INVESTIGACIÓN.

Material	Cantidad (g)	Unidad	Uso
Cáscara de naranja (Citrus sinensis) en polvo	5 / 10 / 15	g	Bioadsorbente (T1–T3, T7–T9)
Ceniza de estiércol bovino en polvo	5 / 10 / 15	g	Bioadsorbente (T4–T6, T7–T9)
Agua ácida de mina	500	ml	Solución a tratar por unidad experimental
Envases (recipientes de 500 ml)	9	Unidad	Contenedores de los 9 tratamientos
Material volumétrico (50 mL)	36	Unidad	Extracción de muestras en cada tiempo
Kits reactivos en polvo (sulfatos/hierro)	36/36	Unidad	Análisis espectrofotométrico de SO_4^{2-} y Fe

Nota: La TABLA I, presenta materiales, cantidades (g), unidades y usos para la realización de la investigación.

TABLA II
EQUIPOS E INSTRUMENTOS IDENTIFICADOS EN EL PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.

Instrumentos	Cantidad	Unidad	Uso
Balanza analítica	1	Unidad	Utilizado para pesar
Tubos de ensayo	108	Unidad	Alícuotas para análisis de Cu, Fe y SO_4^{2-}
Pipeta	3	Unidad	Extracción de alícuotas de 10 ml
Espectrofotómetro de absorción atómica (metales), Espectrofotómetro UV-VIS (sulfatos)	2	Unidad	Determinar la cantidad de SO_4^{2-}, Cu, Fe en mg/L
pH-metro	3	Unidad	Determinar el pH del agua ácida

Nota: La TABLA II, presenta los instrumentos y equipos usados para la realización de la investigación.

D. Diseño experimental

Los ensayos experimentales fueron desarrollados utilizando tres bioadsorbentes: cáscara de naranja (CN), ceniza de estiércol bovino (CE) y una mezcla de ambos materiales (CN–CE). Para cada bioadsorbente se evaluaron tres dosis (5, 10 y 15 g por 500 mL de agua de mina) y cuatro tiempos de contacto (30, 60, 90 y 120 minutos). Cada tratamiento fue desarrollado bajo las mismas condiciones experimentales. La distribución de los tratamientos se presenta en la Tabla III.

TABLA III
TRATAMIENTOS USADOS.

Tratam	Vol (mL)	Bioadsorbente 1	Dosis 1 (g)	Bioadsorbente 2	Dosis 2 (g)	Dosis total (g)
T1	500	CN	5	—	—	5
T2	500	CN	10	—	—	10
T3	500	CN	15	—	—	15
T4	500	CE	5	—	—	5
T5	500	CE	10	—	—	10
T6	500	CE	15	—	—	15
T7	500	CN	7.5	CE	7.5	15
T8	500	CN	5	CE	10	15
T9	500	CN	10	CE	5	15

Nota: La TABLA III presenta los 9 tratamientos, volúmenes y dosis usadas para la realización de la investigación, donde T1-T9: son los tratamientos empleados, CN: cáscara de naranja y CE: Ceniza de estiércol.

E. Procedimiento experimental

El procedimiento experimental se desarrolló abarcando un total de 8 pasos a seguir organizadose tal y como se logra observar en la Fig. 2.

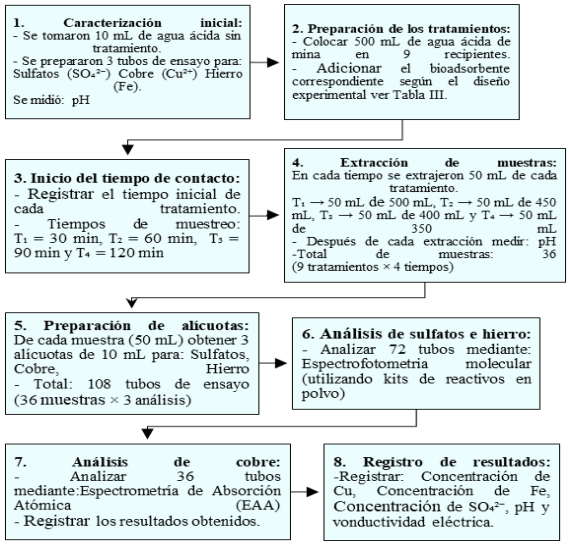


Fig. 2 describe todo el procedimiento experimental que se llevara a cabo durante la investigación.

F. Cálculo del porcentaje de remoción y análisis estadístico

El porcentaje de remoción (%R) de cada contaminante se calculará mediante la ecuación (1):

$$\% R = \frac{(C_0 - Cf)}{C_0} \times 100\ \% \quad \textbf{(1)}$$

Donde:

% R: Porcentaje de remoción (%)

C_0: Concentración inicial del contaminante (mg/L)

C_f: Concentración final medida en cada tiempo de contacto (mg/L).

G. Variables de estudio

En la Tabla IV se registran las variables independientes constituidas por el tipo de bioadsorbente, la dosis aplicada y el tiempo de contacto. Como variables dependientes se evaluaron las concentraciones finales de cobre, hierro y sulfatos, así como también el pH del agua tratada.

El comportamiento del pH constituye uno de los factores más importantes durante los procesos de bioadsorción debido a su influencia sobre la carga superficial del biosorbente, la disponibilidad de sitios activos y la especiación química de los metales presentes en solución [5], [7]–[10].

Las variables controladas correspondieron al volumen de agua tratada (500 mL por unidad experimental) y a la temperatura ambiente durante todos los ensayos.

TABLA IV
VARIABLES DEL ESTUDIO

Tipo de variable	**Variable**	**Descripción**
Independiente	Tipo de bioadsorbente	CN, CE o mezcla CN+CE
Independiente	Dosis de bioadsorbente	5, 10 o 15 g por 500 mL
Independiente	Tiempo de contacto	30, 60, 90 y 120 min
Dependiente	Concentración de Cu^{2+} (mg/L)	Medida por absorción atómica
Dependiente	Concentración de Fe (mg/L)	Medida por espectrofotometría
Dependiente	Concentración de SO_4^{2-} (mg/L)	Medida por espectrofotometría
Dependiente	pH	Medido con pHmetro
Controlada	Volumen de agua ácida	500 mL por unidad experimental
Controlada	Temperatura	Temperatura ambiente

Nota: La TABLA IV presenta variables independientes, dependientes y controladas del estudio, donde CN: Cáscara de naranja, CE: Ceniza de estiércol.

III. Resultados

Los ensayos de bioadsorción evaluaron la capacidad de tres biosorbentes (cáscara de naranja, ceniza de estiércol y una mezcla de ambos) para remover sulfatos, cobre y hierro presentes en agua de mina, considerando tiempos de contacto de 30, 60, 90 y 120 minutos. La eficiencia del proceso se determinó comparando los porcentajes de remoción obtenidos en cada tratamiento, lo que permitió identificar las condiciones más favorables y el biosorbente de mejor desempeño.

A. pH de las muestras sin tratamiento

El pH constituye un parámetro fisicoquímico utilizado para caracterizar las condiciones iniciales del drenaje ácido de mina, permitiendo establecer el grado de acidez de la muestra antes de la aplicación de los tratamientos experimentales [5], [7], [10]. En la Tabla V se presenta el valor de pH de la muestra sin tratamiento, el cual se registró como referencia inicial para la caracterización del agua empleada en la investigación.

TABLA V
pH de las Muestras sin Tratamiento (500 ml)

pH - Cáscara de naranja	pH - Cenizas de estiércol	pH - Mezcla de ambos
2.22	2.22	2.22

B. Tablas de resultados para Cu, Fe y sulfatos

A continuación, se presenta la estructura de las tablas preparadas para la incorporación de los datos experimentales obtenidos de minerales pesados de las muestras, iniciando con los volúmenes iniciales de minerales pesados Tabla VI.

TABLA VI
Datos Tomados de las Muestras Iniciales sin Tratamiento de Minerales Pesados (500 ml)

Datos iniciales de minerales pesados (500 ml)	
Sulfatos	535 mg/L
Cobre	4.72 mg/L
Hierro	4.05 mg/L

C. Remoción de sulfatos (SO_4^{2-})

El porcentaje de remoción de sulfatos fue el parámetro que presentó la menor eficiencia durante los ensayos de bioadsorción, observándose porcentajes relativamente bajos y una elevada variabilidad entre tratamientos. La concentración final de sulfatos se observa en la Tabla VII y para el porcentaje de remociones ver la Tabla VIII y Fig. 3, en esta última se describe gráficamente los resultados obtenidos del porcentaje de remoción.

En la cáscara de naranja, las mejores respuestas se obtuvieron con la dosis de 15 g, mientras que la ceniza de estiércol mostró un comportamiento más estable únicamente en tiempos prolongados de contacto.

La disminución temporal observada en algunos tratamientos sugiere la posible ocurrencia de fenómenos de adsorción y desorción superficial, comportamiento que ha sido reportado durante la interacción de aniones con biosorbentes lignocelulósicos

En general, los resultados confirmaron que los biosorbentes evaluados presentan una mayor afinidad por los cationes metálicos que por especies aniónicas como los sulfatos, debido a la naturaleza de sus grupos funcionales activos [7]–[10]

TABLA VII
Concentración Final de Sulfatos

Concentración final de sulfatos (SO_4^{2-}) mg/L					
Biosorbente	**Tratamiento**	**30 min**	**60 min**	**90 min**	**120 min**
Cáscara de naranja	5 g	555	505	455	345
	10 g	520	480	490	520
	15 g	460	460	540	370
Ceniza de estiércol	5 g	575	570	405	555
	10 g	580	590	495	600
	15 g	580	570	510	490
Mezcla CN–CE	7.5 g CN + 7.5 g CE	560	530	510	550
	5 g CN + 10 g CE	510	500	440	480
	10 g CN + 5 g CE	545	505	525	580

TABLA VIII
Porcentaje de Remoción - Sulfatos

Porcentaje de remoción de sulfatos SO_4^{2-} (%)					
Biosorbente	**Tratamiento**	**30 min**	**60 min**	**90 min**	**120 min**
Cáscara de naranja	5 g	0.00	5.61	14.95	35.51
	10 g	2.80	10.28	8.41	2.80
	15 g	14.02	14.02	0.00	30.84
Ceniza de estiércol	5 g	0.00	0.00	24.30	0.00
	10 g	0.00	10.28	7.48	12.15
	15 g	0.00	0.00	4.67	8.41
Mezcla CN–CE	7.5 g CN + 7.5 g CE	0.00	0.93	4.67	2.80
	5 g CN + 10 g CE	4.67	6.54	17.76	10.28
	10 g CN + 5 g CE	0.00	5.61	1.87	8.41

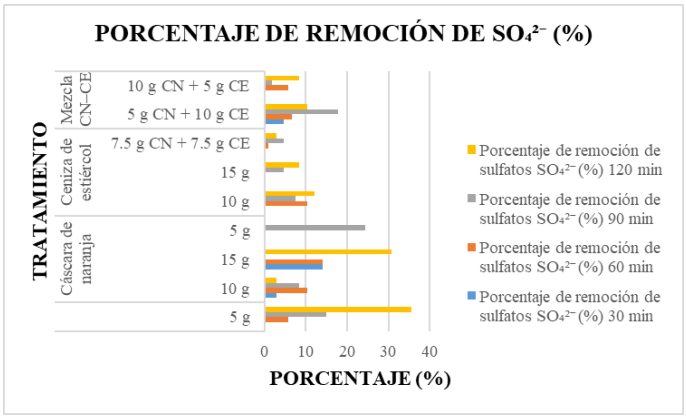


Fig. 3 se observa el porcentaje de remoción obtenidos para sulfatos con los diferentes tratamientos con respecto a los 4 tiempos.

Con base en los datos experimentales, el análisis del mejor tratamiento para sulfatos se organizó en la Tabla IX:

TABLA IX
REMOCIÓN DE SULFATOS

Tratamiento	Mejor resultado de remoción de sulfatos
Cáscara de naranja (5 g, 120 min)	35,51 %
Cáscara de naranja (15 g, 120 min)	30,84 %
Ceniza de estiércol (5 g, 90 min)	24,30 %
Mezcla 1:2 (90 min)	17,76 %

La Tabla IX, muestra el análisis de los resultados obtenidos del porcentaje de remoción de sulfatos, cobre y hierro usando mezcla de CN y CE en sus diferentes tratamientos, donde el mejor resultado fue la cáscara de naranja con un tratamiento de 5 g en un tiempo de 120 minutos.

D. *Remoción de cobre (Cu^{2+})*

El cobre fue el contaminante que presentó la mayor eficiencia de remoción, alcanzando porcentajes superiores al 96 % en todos los tratamientos evaluados, ver Tabla XI y Fig. 4. En la Tabla X se aprecia los valores de las concentraciones finales de las muestras durante los minutos 30-120. La elevada afinidad observada entre los biosorbentes y los iones Cu^{2+} puede atribuirse a mecanismos de adsorción superficial, intercambio iónico y complejación química descritos ampliamente para biomateriales lignocelulósicos [7]–[10]. La elevada remoción obtenida desde los primeros 30 minutos indica que el equilibrio de adsorción se alcanzó rápidamente, comportamiento reportado previamente para biosorbentes elaborados a partir de residuos agrícolas [11]–[13]. Asimismo, el incremento de la dosis no produjo diferencias importantes en la eficiencia de remoción, lo que evidencia que incluso pequeñas cantidades de biosorbente fueron suficientes para retener la mayor parte del cobre presente en solución. Aunque los tres materiales presentaron un excelente desempeño, la ceniza de estiércol obtuvo los mayores porcentajes de remoción, seguida por la mezcla y la cáscara de naranja.

TABLA X
CONCENTRACIÓN FINAL DE COBRE

Concentración final de cobre (Cu) mg/L					
Biosorbente	**Tratamiento**	**30 min**	**60 min**	**90 min**	**120 min**
Cáscara de naranja	5 g	0.184	0.154	0.149	0.144
	10 g	0.183	0.217	0.14	0.137
	15 g	0.17	0.151	0.138	0.14
Ceniza de estiércol	5 g	0.147	0.128	0.13	0.135
	10 g	0.135	0.127	0.116	0.119
	15 g	0.135	0.131	0.13	0.132
Mezcla CN–CE	7.5 g CN + 7.5 g CE	0.132	0.13	0.134	0.132
	5 g CN + 10 g CE	0.133	0.129	0.127	0.127
	10 g CN + 5 g CE	0.138	0.134	0.137	0.133

TABLA XI
PORCENTAJE DE REMOCIÓN – COBRE

Porcentaje de remoción de cobre Cu^{2+} (%)					
Biosorbente	**Tratamiento**	**30 min**	**60 min**	**90 min**	**120 min**
Cáscara de naranja	5 g	96.10	96.74	96.84	96.95
	10 g	96.12	95.40	97.03	97.10
	15 g	96.40	96.80	97.08	97.03
Ceniza de estiércol	5 g	96.89	97.29	97.25	97.14
	10 g	97.14	97.31	97.54	97.48
	15 g	97.14	97.22	97.25	97.20
Mezcla CN–CE	7.5 CN + 7.5 CE	97.20	97.25	97.16	97.20
	5 CN + 10 CE	97.18	97.27	97.31	97.31
	10 CN + 5 CE	97.08	97.16	97.10	97.18

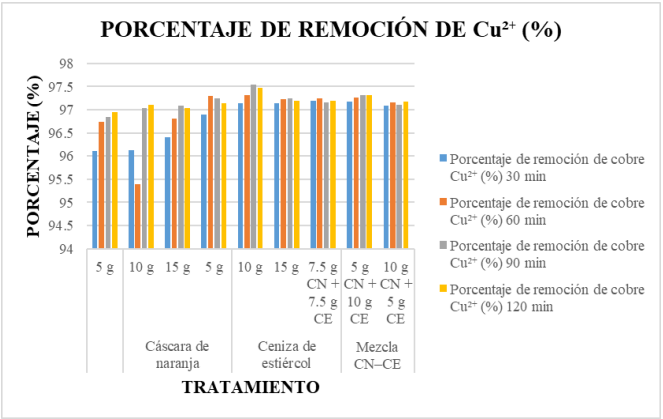


Fig. 4 se observa el porcentaje de remoción obtenidos para cobre con los diferentes tratamientos con respecto a los 4 tiempos.

E. *Remoción de hierro (Fe)*

En la Tabla XIII y en la Fig. 5 se organizó los datos obtenidos de remoción de hierro donde presentó una mayor variabilidad que la observada para el cobre, mostrando una influencia más marcada del tipo de biosorbente, la dosis

aplicada y el tiempo de contacto, mientras que en la Tabla XII se organizó los resultados de las concentraciones finales de hierro. En términos generales, la eficiencia aumentó conforme se incrementó el tiempo de tratamiento, alcanzando los mejores resultados entre los 90 y 120 minutos. El incremento del pH favoreció simultáneamente los procesos de adsorción superficial y la precipitación de especies férricas, contribuyendo al aumento de la eficiencia de remoción [5], [7]–[9]. Asimismo, la competencia entre los diferentes iones presentes en el drenaje ácido de mina puede disminuir la disponibilidad de sitios activos para el hierro, reduciendo parcialmente la capacidad de adsorción del biosorbente [5], [8]. La ceniza de estiércol presentó los mayores porcentajes de remoción, seguida por la cáscara de naranja y la mezcla de ambos materiales.

TABLA XII
CONCENTRACIÓN FINAL DE HIERRO

Concentración final de hierro (Fe) mg/L					
Biosorbente	**Tratamiento**	**30 min**	**60 min**	**90 min**	**120 min**
Cáscara de naranja	5 g	2.58	3.45	3.1	2.56
	10 g	2.64	1.92	3.26	1.53
	15 g	4.37	3.05	2.22	1.43
Ceniza de estiércol	5 g	1.83	1.13	1	1.84
	10 g	1.38	2.4	1.19	1.25
	15 g	1.46	1.39	1.29	2.02
Mezcla CN–CE	7.5 g CN + 7.5 g CE	1.69	2.73	2.79	1.6
	5 g CN + 10 g CE	1.74	1.84	1.28	1.57
	10 g CN + 5 g CE	1.42	2.1	1.49	2.15

TABLA XIII
PORCENTAJE DE REMOCIÓN – HIERRO

Porcentaje de remoción de hierro Fe (%)					
Biosorbente	**Tratamiento**	**30 min**	**60 min**	**90 min**	**120 min**
Cáscara de naranja	5 g	36.30	14.81	23.46	36.79
	10 g	34.81	52.59	19.51	62.22
	15 g	0.00	24.69	45.19	64.69
Ceniza de estiércol	5 g	54.81	72.10	75.31	54.57
	10 g	65.93	40.74	70.62	69.14
	15 g	63.95	65.68	68.15	50.12
Mezcla CN–CE	7.5 g CN + 7.5 g CE	58.27	32.59	31.11	60.49
	5 g CN + 10 g CE	57.04	54.57	68.40	61.23
	10 g CN + 5 g CE	64.94	48.15	63.21	46.91

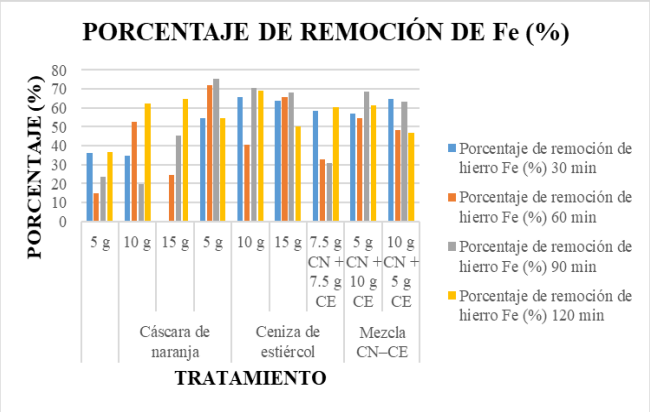


Fig. 5 se observa el porcentaje de remoción obtenidos para hierro con los diferentes tratamientos con respecto a los 4 tiempos.

En términos generales, los resultados evidenciaron que la remoción depende tanto del contaminante como del material utilizado. El cobre presentó una eliminación muy alta, superior al 96 % en todos los tratamientos; el hierro mostró una eficiencia intermedia, con valores aproximados entre 15 % y 75 %; mientras que los sulfatos registraron el comportamiento más variable, con remociones bajas, lo que sugiere una menor afinidad de este ion por los biosorbentes empleados.

F. Comparación integral del desempeño de los biosorbentes

La ceniza de estiércol obtuvo la mayor eficiencia en la remoción de cobre e hierro, mientras que la cáscara de naranja presentó el mejor desempeño para la remoción de sulfatos. La mezcla de ambos materiales no evidenció un efecto sinérgico importante respecto al empleo individual de cada biosorbente, comportamiento similar reportado en investigaciones sobre mezclas de biosorbentes de bajo costo [16]. En términos generales, la ceniza de estiércol presentó el mejor desempeño global al combinar elevadas eficiencias de remoción con condiciones favorables de pH para el tratamiento del drenaje ácido de mina. Ver Tabla XIV.

TABLA XIV
COMPARACIÓN DEL DESEMPEÑO DE LOS BIOSORBENTES

Variable evaluada	**Cáscara de naranja**	**Ceniza de estiércol**	**Mezcla**	**Mejor biosorbente**
Remoción de cobre	Excelente	Excelente	Excelente	Ceniza
Remoción de hierro	Buena	Muy buena	Buena	Ceniza
Remoción de sulfatos	Muy buena	Regular	Buena	Cáscara
Desempeño global	Muy bueno	Excelente	Bueno	Ceniza

F. Determinación del tratamiento óptimo

La evaluación integral de los resultados permitió determinar el tratamiento más eficiente para la bioadsorción,

considerando conjuntamente la remoción de cobre, hierro y sulfatos, así como el comportamiento del pH. El análisis evidenció que la selección del mejor tratamiento no depende únicamente de un alto porcentaje de remoción, sino del equilibrio entre eficiencia, estabilidad fisicoquímica, tiempo de operación y consumo de biosorbente [7]–[9]. En términos generales, los tratamientos evaluados evidenciaron una alta capacidad para remover cobre, alcanzando eficiencias comprendidas entre 95.40 % y 97.54 %. Debido a que el comportamiento frente a este metal fue muy similar en todos los casos, la comparación entre los biosorbentes se centró principalmente en la remoción de hierro y en la respuesta de los parámetros fisicoquímicos del sistema. En este sentido, la ceniza de estiércol bovino sobresalió al registrar la mayor eficiencia para hierro, con una remoción máxima de 75.31 % a los 90 minutos empleando una dosis de 5 g. Además, mantuvo porcentajes de eliminación de cobre superiores al 97 % y favoreció un incremento del pH, creando condiciones más adecuadas para el proceso de tratamiento.

Los resultados también mostraron que un tiempo de contacto cercano a 90 minutos, combinado con dosis intermedias de biosorbente, permitió obtener un desempeño más favorable, especialmente en la remoción de hierro. Por otro lado, la cáscara de naranja destacó por su capacidad para reducir la concentración de sulfatos, alcanzando una eficiencia máxima de 35.51 % con una dosis de 5 g después de 120 minutos de tratamiento. Al mismo tiempo, este material conservó elevados porcentajes de remoción de cobre, cercanos al 97 %, lo que respalda su potencial como una alternativa sostenible y de bajo costo para el tratamiento de drenajes ácidos de mina.

En contraste, la mezcla de cáscara de naranja y ceniza de estiércol bovino no mostró un efecto sinérgico que superara el desempeño de los materiales utilizados de forma individual. Sus mejores resultados fueron de aproximadamente 68.40 % para la remoción de hierro y 17.76 % para sulfatos, valores inferiores a los alcanzados por los tratamientos individuales más eficientes. Asimismo, los ensayos realizados con menores tiempos de contacto o bajo condiciones menos favorables presentaron una disminución en la eficiencia, principalmente en la eliminación de hierro y sulfatos.

En conjunto, estos resultados confirman que la ceniza de estiércol bovino fue el biosorbente con el desempeño más consistente para el tratamiento de aguas de mina contaminadas con metales pesados, al combinar remociones de cobre superiores al 97 % con eficiencias de hasta 75.31 % para hierro. Sin embargo, dado que la remoción de sulfatos fue considerablemente menor, sería recomendable complementar este proceso con otras tecnologías de tratamiento que permitan mejorar la eliminación de este contaminante y lograr una depuración más integral del drenaje ácido de mina.

Con el fin de evaluar la viabilidad ambiental de los tratamientos aplicados, las concentraciones finales obtenidas fueron comparadas con los Límites Máximos Permisibles para efluentes de actividades minero-metalúrgicas establecidos por la legislación peruana [17]. Para el parámetro sulfatos se consideró como referencia la guía de calidad para agua de consumo humano establecida por la Organización Mundial de la Salud (OMS), la cual proporciona valores orientativos para proteger la salud de la población frente a concentraciones elevadas de este ion [18]. Los resultados demostraron que las concentraciones finales de cobre e hierro cumplieron con los valores máximos permitidos por la normativa nacional [17]. En el caso de los sulfatos, aunque la eficiencia de remoción fue menor, las concentraciones finales permanecieron por debajo del valor establecido por la OMS [18]. Ver Tabla XV.

TABLA XV
COMPARACIÓN DE CONCENTRACIONES FINALES CON LOS LÍMITES MÁXIMOS PERMISIBLES (LMP)

Metales	Concentración inicial (mg/L)	Mejor concentración final (mg/L)	Valor normativo (mg/L)	Cumplimiento
Cobre	4.72	0.116	0.50	Cumple
Hierro	4.05	1.00	2.00	Cumple
Sulfatos	535	345	500 (OMS)	Cumple

La Tabla XV muestra que el tratamiento fue efectivo, porque en los tres casos la concentración final quedó por debajo del valor normativo. En cobre, la reducción fue muy alta, pasando de 4.72 a 0.116 mg/L, por lo que cumple ampliamente el LMP. En hierro también se logró disminuir la concentración desde 4.05 hasta 1.00 mg/L, cumpliendo el límite permitido. Para sulfatos, aunque la eficiencia de remoción fue menor, la concentración final de 345 mg/L se encuentra por debajo del valor orientativo de 500 mg/L recomendado por la Organización Mundial de la Salud (OMS) para el agua de consumo humano [18], lo que indica que el tratamiento permitió mantener este parámetro en un nivel considerado aceptable desde el punto de vista sanitario. En conjunto, estos resultados evidencian que el proceso fue más eficiente para la remoción de metales pesados que para la eliminación de sulfatos.

IV. DISCUSIÓN

Los resultados obtenidos demostraron que los tres biosorbentes evaluados presentaron capacidad para remover contaminantes presentes en el drenaje ácido de mina, aunque con diferencias importantes según el tipo de contaminante y las propiedades fisicoquímicas de cada material. En términos generales, la ceniza de estiércol bovino presentó el mejor desempeño para la remoción de cobre e hierro, mientras que la cáscara de naranja mostró una mayor eficiencia en la remoción de sulfatos.

En el caso de los sulfatos, las eficiencias de remoción fueron considerablemente menores en comparación con los metales pesados. Este comportamiento puede explicarse porque los biosorbentes lignocelulósicos presentan una mayor afinidad por especies catiónicas que por aniones, tal como describen Anastopoulos et al. [9] y Volesky [8]. Además, la presencia simultánea de diferentes iones en el drenaje ácido de mina genera competencia por los sitios activos del biosorbente, reduciendo la capacidad de retención de los sulfatos [5], [8].

La elevada eficiencia observada para la remoción de cobre coincide con lo reportado por Hernández-Morales et al. [11], quienes señalaron que la cáscara de naranja posee grupos funcionales como carboxilos, hidroxilos y fenoles capaces de retener eficientemente cationes metálicos mediante mecanismos de intercambio iónico y complejación superficial. Asimismo, Chen et al. [12] demostraron que la modificación alcalina de la cáscara de naranja incrementa significativamente la capacidad de adsorción de Cu(II), atribuyendo este comportamiento al aumento de los grupos funcionales activos y de la superficie específica del biosorbente. De manera similar, Iqbal et al. [13] indicaron que los residuos lignocelulósicos presentan una elevada afinidad por el cobre debido a la abundancia de sitios activos disponibles para la adsorción, lo cual explica que en el presente estudio se hayan obtenido porcentajes de remoción superiores al 96 % en todos los tratamientos.

En relación con la remoción de hierro, la ceniza de estiércol bovino fue el biosorbente que obtuvo los mejores resultados, alcanzando una eficiencia máxima de 75.31 % a los 90 minutos con una dosis de 5 g, mientras que los demás tratamientos presentaron porcentajes de remoción menores. Este comportamiento puede explicarse por la presencia de compuestos minerales en la ceniza, los cuales favorecen el incremento del pH y crean condiciones más propicias para la retención del hierro. En concordancia con estos resultados, Mahdi et al. [14] señalaron que los biochars producidos a partir de residuos agrícolas desarrollan propiedades superficiales y una composición química que fortalecen los procesos de adsorción de metales, contribuyendo a mejorar la eficiencia del tratamiento. De manera complementaria, Vo et al. [15] indicaron que los materiales carbonizados obtenidos mediante procesos de pirólisis pueden potenciar mecanismos de adsorción y reducción que favorecen la inmovilización de contaminantes metálicos en solución. Estos antecedentes respaldan los resultados obtenidos en esta investigación, donde las características fisicoquímicas de la ceniza de estiércol, junto con el aumento del pH durante el tratamiento, permitieron alcanzar las mayores eficiencias en la remoción de hierro.

Otro aspecto importante corresponde al comportamiento de la mezcla de cáscara de naranja y ceniza de estiércol. Aunque inicialmente se planteó que la combinación de ambos materiales podría incrementar la eficiencia de remoción mediante un efecto sinérgico, los resultados obtenidos no evidenciaron mejoras significativas respecto al empleo individual de los biosorbentes. Bello et al. [16] señalaron que los efectos sinérgicos dependen de la compatibilidad fisicoquímica entre los materiales utilizados y de la naturaleza de los contaminantes presentes en el agua, por lo que no siempre se obtienen incrementos en la eficiencia de adsorción al combinar diferentes biosorbentes.

Desde el punto de vista ambiental, las concentraciones finales de cobre (0.116 mg/L) e hierro (1.00 mg/L) obtenidas en los tratamientos de mayor eficiencia se situaron por debajo de los Límites Máximos Permisibles (LMP) para efluentes de actividades minero-metalúrgicas, establecidos en 0.50 mg/L para cobre y 2.00 mg/L para hierro [17]. En el caso de los sulfatos, aunque la eficiencia de remoción fue menor, la concentración final alcanzó 345 mg/L, valor inferior al nivel orientativo de 500 mg/L recomendado por la Organización Mundial de la Salud (OMS) para agua destinada al consumo humano [18]. Estos resultados demuestran que los biosorbentes evaluados constituyen una alternativa técnicamente viable para el tratamiento de drenajes ácidos de mina, especialmente por su alta capacidad para reducir la concentración de metales pesados y mantener los niveles de sulfatos dentro de un rango considerado aceptable desde el punto de vista sanitario.

En conjunto, los resultados obtenidos demuestran que el aprovechamiento de residuos agroindustriales y pecuarios representa una estrategia sostenible para el tratamiento de aguas contaminadas, favoreciendo simultáneamente la valorización de residuos, la reducción de costos de operación y la aplicación de principios de economía circular. En este contexto, la ceniza de estiércol bovino destacó como el biosorbente con mejor desempeño global para la remoción de metales pesados, mientras que la cáscara de naranja mostró un comportamiento más favorable para la remoción de sulfatos.

V. Conclusiones

Los bioadsorbentes evaluados demostraron una elevada capacidad para remover cobre del drenaje ácido de mina, alcanzando porcentajes superiores al 96 % en todos los tratamientos. Las concentraciones finales obtenidas (0.116–0.217 mg/L) fueron inferiores al Límite Máximo Permisible de 0.50 mg/L establecido por la legislación peruana para efluentes líquidos de actividades minero-metalúrgicas.

La ceniza de estiércol bovino presentó el mejor desempeño en la remoción de hierro, alcanzando una concentración final de 1.00 mg/L con una dosis de 5 g y un tiempo de contacto de 90 minutos, valor inferior al Límite Máximo Permisible de 2.00 mg/L para efluentes de actividades minero-metalúrgicas. Este comportamiento

estuvo asociado al incremento del pH generado por este biosorbente, lo que favoreció los procesos de adsorción y la precipitación de las especies férricas presentes en el drenaje ácido de mina.

La cáscara de naranja alcanzó la mayor eficiencia en la remoción de sulfatos al emplear una dosis de 5 g durante 120 minutos, registrando una reducción máxima de 35.51 %, lo que permitió disminuir la concentración de 535 mg/L a 345 mg/L. Aunque la eficiencia obtenida fue menor en comparación con la observada para los metales pesados, la concentración final se mantuvo por debajo del valor orientativo de 500 mg/L recomendado por la Organización Mundial de la Salud (OMS) para agua destinada al consumo humano, lo que evidencia el potencial de este biosorbente para reducir la concentración de sulfatos hasta niveles considerados aceptables desde el punto de vista sanitario.

La mezcla de cáscara de naranja y ceniza de estiércol no mostró un efecto sinérgico significativo respecto al empleo individual de los biosorbentes, indicando que la combinación de ambos materiales no incrementó de forma consistente la capacidad de remoción bajo las condiciones experimentales evaluadas.

El empleo de residuos agroindustriales y pecuarios como bioadsorbentes constituye una alternativa sostenible, económica y ambientalmente viable para el tratamiento de drenaje ácido de mina. La ceniza de estiércol destacó como el biosorbente más eficiente para la remoción de metales pesados, mientras que la cáscara de naranja mostró un mejor desempeño relativo para sulfatos, evidenciando el potencial de estos materiales dentro de estrategias de economía circular aplicadas a la gestión de pasivos ambientales mineros.

REFERENCIAS

[1] D. B. Johnson and K. B. Hallberg, "Acid mine drainage remediation options: A review," Science of the Total Environment, vol. 338, nos. 1–2, pp. 3–14, 2005. doi: 10.1016/j.scitotenv.2004.09.002.

[2] K. K. Kefeni, T. A. M. Msagati, and B. B. Mamba, "Acid mine drainage: Prevention, treatment options, and resource recovery," Journal of Cleaner Production, vol. 151, pp. 475–493, 2017. doi: 10.1016/j.jclepro.2017.03.082.

[3] G. S. Simate and S. Ndlovu, "Acid mine drainage: Challenges and opportunities," Journal of Environmental Chemical Engineering, vol. 2, no. 3, pp. 1785–1803, 2014. doi: 10.1016/j.jece.2014.07.021.

[4] K. A. Morin and N. M. Hutt, Environmental Geochemistry of Mine Site Drainage: Practical Theory and Case Studies, 2nd ed. Vancouver, BC, Canada: MDAG Publishing, 2021.

[5] D. K. Nordstrom, D. W. Blowes, and C. J. Ptacek, "Hydrogeochemistry and microbiology of mine drainage: An update," Applied Geochemistry, vol. 148, Art. no. 105521, 2023. doi: 10.1016/j.apgeochem.2023.105521.

[6] J. Skousen, P. Ziemkiewicz, and L. McDonald, "Acid mine drainage formation, control and treatment: Approaches and strategies," The Extractive Industries and Society, vol. 6, no. 1, pp. 241–249, 2019. doi: 10.1016/j.exis.2018.09.008.

[7] G. Crini, E. Lichtfouse, L. D. Wilson, and N. Morin-Crini, "Conventional and non-conventional adsorbents for wastewater treatment," Environmental Chemistry Letters, vol. 17, pp. 195–213, 2019. doi: 10.1007/s10311-018-0786-8.

[8] B. Volesky, "Biosorption process simulation tools," Hydrometallurgy, vol. 71, nos. 1–2, pp. 179–190, 2003. doi: 10.1016/S0304-386X(03)00155-5.

[9] I. Anastopoulos et al., "Biowaste for heavy metal removal from water: A critical review," Journal of Molecular Liquids, vol. 342, Art. no. 117016, 2021. doi: 10.1016/j.molliq.2021.117016.

[10] A. Bhatnagar, M. Sillanpää, and A. Witek-Krowiak, "Agricultural waste peels as versatile biomass for water purification—A review," Chemical Engineering Journal, vol. 270, pp. 244–271, 2015. doi: 10.1016/j.cej.2015.01.135.

[11] V. Hernández-Morales et al., "Adsorption of lead on orange peel: Equilibrium and kinetics studies," Molecules, vol. 27, no. 6, Art. no. 1962, 2022. doi: 10.3390/molecules27061962.

[12] X. Chen, Y. Li, H. Zhang, X. Wang, and Z. Liu, "Enhanced biosorption of Cu(II) and Pb(II) from aqueous solutions using alkali-modified orange peel: Kinetic, isotherm and mechanism studies," Bioresource Technology, vol. 391, Art. no. 129987, 2024. doi: 10.1016/j.biortech.2023.129987.

[13] M. Iqbal, A. Saeed, S. I. Zafar, and H. N. Bhatti, "Biosorption of Cu(II) and Pb(II) from aqueous solutions on citrus peel biomass: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies," Journal of Hazardous Materials, vol. 446, Art. no. 130698, 2023. doi: 10.1016/j.jhazmat.2022.130698.

[14] Z. Mahdi, A. El Hanandeh, and Q. J. Yu, "Influence of pyrolysis conditions on surface properties, chemistry and electrostatic charge of biochars derived from agricultural wastes," Waste and Biomass Valorization, vol. 12, pp. 1611–1625, 2021. doi: 10.1007/s12649-020-01090-0.

[15] A. T. Vo, V. P. Nguyen, A. Ouakouak, A. Nieva, B. T. Doma, H. N. Tran, and H. P. Chao, "Efficient removal of Cr(VI) from water by biochar and activated carbon prepared through hydrothermal carbonization and pyrolysis: Adsorption-coupled reduction mechanism," Water, vol. 11, no. 6, Art. no. 1162, 2019. doi: 10.3390/w11061162.

[16] O. S. Bello, R. U. Owolabi, O. O. Aremu, and A. A. Oladipo, "Synergistic biosorption of heavy metals from aqueous solutions using binary and ternary mixtures of low-cost biosorbents: A review," Journal of Cleaner Production, vol. 383, Art. no. 135402, 2023. doi: 10.1016/j.jclepro.2022.135402.

[17] Ministerio del Ambiente (MINAM), Decreto Supremo N.° 010-2010-MINAM. Límites Máximos Permisibles para la descarga de efluentes líquidos de actividades minero-metalúrgicas. Lima, Perú, 2010. Available: https://www.minam.gob.pe/wp-content/uploads/2013/09/ds-010-2010-minam.pdf

[18] World Health Organization (WHO), Guidelines for Drinking-water Quality, 4th ed., incorporating the 1st and 2nd addenda. Geneva, Switzerland: World Health Organization, 2022. Available: https://www.who.int/publications/i/item/9789240045064