



UNIVERSIDAD CÉSAR VALLEJO

FACULTAD DE INGENIERIA

ESCUELA ACADÉMICO PROFESIONAL DE INGENIERÍA AMBIENTAL

“Influencia del pH y tamaño de partícula en la adsorción de cadmio en una solución acuosa, utilizando *Macrocystis pyrifera*”

**TESIS PARA OBTENER EL TÍTULO PROFESIONAL DE
INGENIERO AMBIENTAL**

AUTOR

Salazar Castillo, Marco Leoncio

ASESOR:

Dr. Ugaz Odar, Fernando

Línea de Investigación

CALIDAD Y GESTION DE LOS RECURSOS NATURALES

Trujillo-Perú

2018

PÁGINA DEL JURADO

Dr. FERNANDO ENRIQUE UGAZ ODAR

Presidente

Msc. WALTER MORENO EUSTAQUIO

Secretario

Msc. ISIDORO VALDERRAMA RAMOS

Vocal

AGRADECIMIENTO

Mi más sincero y profundo agradecimiento:

A los profesores **Dr. Julio Chico Ruiz** y **Dr. Fernando Ugaz Odar** por brindar la asesoría pertinente y oportuna durante la ejecución y redacción de la presente tesis.

Al **Ing. Pesq. Manuel Milla Hernández**, pescador artesanal de Marcona y Presidente de Comunidad Pesquera Artesanal de Marcona (COPMAR), Ica - Perú, por permitir la ejecución de la presente tesis al donar cantidad suficiente del alga marina *Macrocystis pyrifera*, que fue utilizada como material bioadsorbente de cadmio.

Al **Laboratorio de Tecnología Enzimática y Productos Naturales** del Departamento Académico de Química Biológica y Fisiología Animal, Facultad de Ciencias Biológicas – Universidad Nacional de Trujillo, por brindar las facilidades en cuanto a infraestructura, materiales y equipos para la realización de la presente tesis.

DEDICATORIA

A Dios. Por haberme permitido llegar hasta este punto de mi vida y haberme dado salud para lograr mis objetivos, por su infinita bondad y misericordia.

Oh Dios.....¡Te doy gracias, Señor, de todo corazón, porque, cuando te invoqué, me escuchaste y, cuando caminé entre peligros, me conservaste la vida!.

A mi familia. A mi amadísima esposa, *Icela Marissa*, por ser parte de esta aventura académica, por su compañía amorosa y su inagotable fortaleza que me anima a seguir en la incansable búsqueda de la verdad del conocimiento y la defensa irrestricta de la persona humana y el ambiente; a mi entrañable hijo *Jorge Alfonso de Jesús*, por ser el motivo de mi constante superación y apoyo en los momentos difíciles y a todas y todos, familia y amigos, que estuvieron pendientes y participaron directa o indirectamente en la culminación con éxito de esta carrera profesional.

A la Universidad Cesar Vallejo - Trujillo y en especial a la Facultad de Ingeniería, Escuela Académico Profesional de Ingeniería Ambiental por permitirme ser parte de una generación de triunfadores y gente productiva para el país.

PRESENTACIÓN

Sres. Miembros del Jurado:

En cumplimiento con las disposiciones vigentes del Reglamento de Grado y Títulos de la Facultad de Ingeniería de la Universidad Cesar Vallejo de Trujillo, someto a vuestra consideración y elevado criterio el presente informe de tesis titulado:

Influencia del pH y tamaño de partícula en la adsorción de cadmio en una solución acuosa, utilizando *Macrocystis pyrifera*.

Es propicia esta oportunidad para brindar nuestro sincero reconocimiento a nuestra alma mater y toda su plana docente, que con su capacidad y buena voluntad contribuyeron a nuestra formación profesional.

DECLARACIÓN DE AUTENTICIDAD

Yo, **SALAZAR CASTILLO MARCO LEONCIO** con DNI N° 17903338, a efecto de cumplir con las disposiciones vigentes consideradas en el Reglamento de Grados y Títulos de la Universidad Cesar Vallejo, Facultad de Ingeniería, Escuela de Ingeniería ambiental, declaro bajo juramento que toda la documentación que acompaño es veraz y auténtica.

Así mismo, declaro también bajo juramento que todos los datos e información que se presenta en la presente tesis son auténticos y veraces.

En tal sentido asumo la responsabilidad que corresponda ante cualquier falsedad, ocultamiento u omisión tanto de los documentos como de información aportada por lo cual me someto a lo dispuesto en las Normas Académicas de la Universidad César Vallejo.

Trujillo, diciembre de 2018

ÍNDICE

PAGINA DE JURADO	i
DEDICATORIA	ii
AGRADECIMIENTO	iii
PRESENTACIÓN	iv
DECLARACIÓN DE AUTENTICIDAD	v
INDICE	vi
RESUMEN	vii
ABSTRACT	viii
I. INTRODUCCIÓN	1
1.1 REALIDAD PROBLEMÁTICA	1
1.2 TRABAJOS PREVIOS	3
1.3 TEORÍAS RELACIONADAS AL TEMA	6
1.4 FORMULACION DEL PROBLEMA	13
1.5 JUSTIFICACIÓN DEL ESTUDIO	13
1.6 HIPÓTESIS	14
1.7 OBJETIVO	14
II. METODOLOGÍA	15
2.1 DISEÑO DE LA INVESTIGACIÓN	15
2.2 VARIABLES Y OPERACIONALIZACION	16
2.3 POBLACIÓN Y MUESTRA	18
2.3.1 POBLACIÓN	18
2.3.2 MUESTRA	18
2.3.3 UNIDAD DE ANÁLISIS	18
2.4 TÉCNICAS E INSTRUMENTOS DE RECOLECCIÓN DE DATOS, VALIDEZ Y CONFIABILIDAD	18
2.4.1 TÉCNICAS	18
2.4.2 EVALUACIÓN DE LA ADSORCIÓN DE CADMIO	20
2.4.3 VALIDACIÓN DEL MÉTODO ANALÍTICO	21
2.5 MÉTODOS DE ANÁLISIS DE DATOS	21
2.6 ASPECTOS ÉTICOS	21
III. RESULTADOS	22
IV. DISCUSIÓN	30
V. CONCLUSIONES	33
VI. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	34
VII. ANEXOS	40

Influencia del pH y tamaño de partícula en la adsorción de cadmio en una solución acuosa, utilizando *Macrocystis pyrifera*”

RESUMEN

El propósito de la presente investigación fue evaluar la influencia del pH y tamaño de partícula en la adsorción de cadmio en una solución acuosa, utilizando *Macrocystis pyrifera*. procedente de Marcona-Ica. El alga marina fue secada a estufa y sometida a tres fraccionamientos de molienda: grueso $1.000 < 0.850$, medio $0,850 < 0.425$ y fino $0,425 < 0,250$ mm. Luego se prepararon soluciones acuosas de ácido nítrico 0,2M, a pH de 3.5, 4,5 y 5,5 y se contaminaron con cadmio a 10ppm. Se prepararon y empacaron columnas de adsorción con dimensiones de 16 x 190 mm, un empaque de 80 mm, conectadas por la parte superior con el afluente (solución acuosa ácida con Cd) y por la parte inferior el efluente (eluato) donde se tomaron alícuotas de 250 mL de la solución eluída para su análisis del Cd residual y luego determinar la concentración de Cd adsorbido. Se encontró que el pH y el tamaño de partícula tienen una influencia estadísticamente significativa ($p < 0,05$) en la adsorción de cadmio de una solución acuosa. Cuando estos factores son individualizados no presentan diferencia significativa entre los niveles trabajados, obteniendo la máxima adsorción de cadmio a pH 5.5 y tamaño de partícula 0.425-0.250mm del 99%. Se concluye que las interacciones entre los niveles tanto de pH como de tamaño de partícula influyen significativamente en la adsorción de cadmio, se ha conseguido reducir al VMA para descargas de aguas residuales no domésticas en el sistema de alcantarillado sanitario, sin embargo, no se ha logrado reducir dicho metal a los valores de ECA de agua vigentes.

PALABRAS CLAVES: *Macrocystis pyrifera*, adsorción, pH, tamaño de partícula, cadmio.

Influence of pH and particle size in the adsorption of cadmium in aqueous solution, using *Macrocystis pyrifera*

ABSTRACT

The purpose of this investigation was to evaluate the influence of pH and particle size on the adsorption of cadmium in aqueous solution, using *Macrocystis pyrifera* from Marcona District, Ica, Peru. The marine algae was dried in an oven and ground in a mill to three sizes: large (1.000 to 0.850 mm), medium (0.850 to 0.425 mm), and fine (0.425 to 0.250 mm). Later, aqueous solutions of 0.2 M nitric acid were prepared at pH 3.5, 4.5, and 5.5 and were contaminated with 10ppm cadmium. Adsorption columns (16 x 190 mm) were prepared to a pack depth of 80 mm. The sample (acidified aqueous cadmium) was added to the top of the column and the eluate was collected in 250 mL aliquots from the bottom of the column. The eluate was analyzed for cadmium and the concentration of adsorbed cadmium was calculated. We found that the pH and particle size have a statistically significant influence ($p < 0.05$) in the adsorption of cadmium in aqueous solution. When these factors are separated, there is no significant difference between the tested levels, obtaining the maximum cadmium adsorption of 99% at pH 5.5 and particle size of 0.425 to 0.250 mm. In conclusion, the interactions between pH and particle size significantly influence the adsorption of cadmium, which has been reduced to the Maximum Admissible Value for discharges of non-domestic wastewater into the sanitary sewer system; however, it was not possible to reduce the concentration of this metal to the current Environmental Quality Standard.

Keywords: *Macrocystis pyrifera*, adsorption, pH, particle size, cadmium.

I. INTRODUCCIÓN:

1.1. REALIDAD PROBLEMÁTICA

La Revolución Industrial fue el punto de partida del aumento exponencial de la producción de metales pesados. Los metales pesados se han convertido en un tema actual de discusión, tanto a nivel ambiental como de salud pública; los daños que causan en ambos niveles son crónicos y muy severos, que las autoridades ambientales y de salud a nivel de todo el planeta están realizando esfuerzos en minimizar la exposición de la población, en especial de la población infantil, a estas sustancias tóxicas.

Por otro lado, a pesar de la evidencia de los efectos en el deterioro de la salud y al ambiente, la exposición a los metales pesados continúa. Por ello es necesario evitar la entrada de metales tóxicos en los medios acuáticos y, que las industrias reduzcan, considerablemente, la concentración de metales hasta niveles que no generen problemas de toxicidad. En muchos países se han establecido normas que regulan las concentraciones máximas de metal que puede contener un efluente antes de ser eliminado al medio acuático y de esta manera evitar la contaminación del medio.

Con este fin se están desarrollado distintas tecnologías que suelen ser efectivas, aunque en algunos casos no son las adecuadas, debido a que su aplicación conlleva un alto coste energético y de reactivos. Por lo tanto, este problema demanda el uso de tecnologías limpias y capaces de eliminar los contaminantes, permitiendo de nuevo su uso del recurso hídrico.

Sin embargo, en los últimos años, la contaminación ambiental ha aumentado debido al desarrollo industrial metalúrgico, minero, textil, agroindustrial, energético, etc., lo que ha conllevado a incrementar esfuerzos a fin de disminuir la concentración de metales pesados en los distintos espacios del ambiente.

Millones de metros cúbicos de aguas residuales provenientes de las diferentes actividades antrópicas y las urbanas, son vertidas a diferentes cuerpos hídricos (ríos, lagos y océanos) del mundo. Esta contaminación se manifiesta con mayor intensidad en países altamente

industrializados (Estados Unidos, Japón, México, Argentina, Chile, Australia, Colombia, China), los que han aceptado que más del 80% de sus ríos están tan contaminados, que ya no son fuente para obtener agua potable, ni para lavar (Rodríguez, 2017).

Existen casos y estudios realizados en la región Puno en donde en el Lago Titica vierten aguas residuales domesticas en grandes volúmenes y en consecuencia a esta acción se ha reducido la presencia de especies acuáticas, por otro lado Mario Monroy, doctor en ecotoxicología por la Universidad de Barcelona, encontró diferentes metales, entre ellos el cadmio por encima de los niveles admitidos para consumo humano en cuatro tipos de peces que son parte de la alimentación de los pobladores (El Comercio, 2017). Por esta razón se ha observado en la población efectos nocivos en el sistema inmunológico y reproductivo (Fondo para la defensa de la salud ambiental, 2009).

Nuestro país no es ajeno a esta problemática y es la minería una de las principales actividades de la contaminación de las aguas, estando ubicadas en Madre de Dios, Huancavelica, Puno, Cusco, Cerro de Pasco, Cajamarca, lima, Piura, Arequipa, Moquegua, Huaraz, etc donde la actividad minera se desarrolla de una manera irresponsable y sin una supervisión adecuada por parte del estado, lo que produce daños severos a los recursos naturales, agua, suelo, plantas, animales e incluso a seres humanos, muestra de ello, son las enfermedades producto de estas actividades que generan secuelas por los contaminantes con metales pesados en sus cuerpos.

La región La Libertad no escapa a esta problemática, existen datos concretos en Pataz, Huamachuco, Santiago de chuco, Otuzco, Trujillo, etc., donde se han reportado concentraciones de contaminantes metálicos en sus diferentes altitudes de sus cuencas hídricas (altas, medias y bajas); la Autoridad Nacional del Agua (ANA) declara en emergencia el río Moche es afectado por relaves mineros y es declarado en emergencia, por el riesgo que representa la calidad del agua de este río; como se sabe, con estas aguas se riegan muchos de los cultivos como verduras y frutales que luego van a los mercados y a los hogares respectivamente.

Si bien es cierto que la ciudad de Trujillo presenta un desarrollo económico importante en las diferentes actividades industriales y manufactureras, aún así no se presta el debido interés a los residuos que se generan durante las mencionadas actividades económicas; a

esto se suma la falta de operatividad preventiva en las diferentes industrias, instituciones educativas y en los establecimientos de salud, los cuales utilizan abundante volúmenes de agua, que después de su uso, en general no son tratadas, por lo que estas aguas que contienen contaminantes como metales pesados y otras sustancias tóxicas, terminan vertiéndose a los cuerpos hídricos naturales.

La falta de plantas de tratamiento de las aguas residuales (PTAR), es otro aspecto importante que se observa en esta área; ya que las PTAR reciben constantemente una sobrecarga de dichas aguas, y por la infraestructura insuficiente que presentan, originan efluentes tratados que exceden los límites máximos permisibles (LMP) y no se cumple con los estándares de calidad ambiental (ECA), esto ha generado serios problemas ambientales por la contaminación de los cuerpos de agua. (OEFA, 2014).

Todos los impactos negativos generados por estas actividades terminan en el mar, puesto que es en este cuerpo hídrico natural donde termina dichas descargas, lo que provoca alteración al ecosistema acuático y/o marino teniendo como consecuencia la muerte de varias especies marinas y contaminación de playas.

Frente a esta problemática, se ejecutó la presente tesis “**Influencia del pH y tamaño de partícula en la adsorción de cadmio en una solución acuosa, utilizando *Macrocystis pyrifera***”, con la finalidad de lograr recuperar la calidad del agua para un mejor equilibrio en nuestros ecosistemas.

1.2 TRABAJOS PREVIOS

PLAZA, (2012). Estudio de remoción de metales pesados (mercurio, zinc, cadmio, cromo y níquel) de soluciones acuosas empleando algas marinas *Macrocystis pyrifera* y *Undaria pinnatifida*, provenientes de la Patagonia Argentina. Dicho trabajo consistió en determinar el tiempo de adsorción de metales, encontrado un menor tiempo para Ni (II) (1h), luego Zn(II) (2 h), Cd(II) (2h), Cr(III) (6h) y finalmente Hg(II) (24 h), además reportó que el pH es un factor clave para la adsorción de metales pesados.

VIZCAÍNO y FUENTES (2015). Se propusieron disminuir la concentración de metales (Cd, Pb y Zn) evaluando su remoción con algas rojas, cáscaras de naranja y tuna guajira; para ello estudiaron la influencia del pretratamiento y empaquetamiento en un sistema batch, empleando soluciones de sodio y calcio. Obteniendo una mayor capacidad de sorción cuando las algas fueron tratadas con NaOH 0.1 N, naranja y la tuna con NaOH y CaCl₂ 0.2 M y una eficiencia mayor de 95% de las tres biomasas para remover Cd y Pb, en tanto que el Zn fue removido con una eficiencia (62%) al emplear tuna modificada como sorbente.

CUIZANO y NAVARRO, (2008). Evaluaron la adsorción de distintos iones metálicos, entre ellos cadmio con las algas marinas pardas *Lessonia nigrescens Bory* y *Macrocystis integrifolia Bory*. Encontrando un fuerte efecto del pH en la química acuosa del ion metálico dominado hidroxocomplejos, lo cual es condicionado por la propia acidez del catión; también que ambas algas adsorben preferentemente el ion Pb (II) y Cd (II), siendo la afinidad de estas algas con los iones estudiados como indica la tendencia: Pb>Cd>Zn Cu y Cu.

RAMÍREZ, (2016). Estudió el efecto del pH y el tamaño de partícula de *Chondracanthus chamissoi* en adsorción de cromo del efluente de curtiembre “Chimú SAC; las variables de pH fueron 3, 4, 5 y 6 y de tamaño de partícula del alga de 0.850, 0.430, 0.25 y 0.1509 mm respectivamente; se trabajó a una velocidad de agitación 200rpm y tiempo de agitación de 1 hora y una concentración (40g/L), el volumen de muestra fue de 100 mL. Encontró que el tamaño de partícula de *Chondracanthus chamissoi* influye en la adsorción de cromo, siendo el pH óptimo 3 y el tamaño de partículas del alga de 0.250 mm que permitieron una mayor adsorción obteniendo un 56.33 % de adsorción.

PONCE et al (2018) Evaluaron la remoción de iones de cadmio (Cd²⁺) a partir de una disolución acuosa sobre cantera Blanco Cancún y Tezontle rojo, para ello utilizaron una fracción menor a 2000 µm, a 23 °C en condiciones dinámicas de lecho empacado; se investigó el porcentaje de extracción de cadmio mediante cinéticas de adsorción, y ese dato se calculó la capacidad de adsorción total y el tiempo de vida útil de la columna de sorción. El flujo volumétrico fue de 0.3 mL s⁻¹ y una concentración inicial de 861.75 mg L⁻¹, a pH 7.5. Se encontró que con cantera Blanco Cancún se obtiene un porcentaje máximo de extracción de 99.59 al primer minuto de contacto, en comparación con

tezontle de 83.78. Sin embargo, obtuvo una mayor capacidad de adsorción total de 3.60 mg y 6.62 mg respectivamente.

PATRÓN, (2012) evaluó la factibilidad del uso de un sistema de flujo continuo para la remoción de iones de cadmio y cobre de soluciones acuosas utilizando bacterias, hongos, plantas y algas con capacidad de asimilar metales de manera activa (bioacumulación) y/o pasiva (biosorción). Encontró que las especies de *Sargassum* sp poseen una alta capacidad de remoción de metales y gran rapidez, siendo para *Sargassum lapazeanum* y *S. sinicola* de 71.2 y 62.4 mg. g⁻¹ de Cd⁺² y 62.50 y 49.62 mg. g⁻¹ de Cu⁺² respectivamente.

QUIROZ, (2017). Evaluó la eficiencia de la biosorción del alga marina parda *Macrocystis pyrifera* en la reducción de cobre en soluciones acuosas a nivel de laboratorio, para ello se preparó una solución con una concentración de 1.97 mg/L, a diferentes pH 5, 6 y 7 y masas del alga distintita de 0.25, 0.75, 1.25 y 1.75g, respectivamente. Encontrando que la masa y pH óptimos fueron de 1.25 g y de 5 que permitieron una eficiencia del 95,01 % y una máxima capacidad de absorción de 6.67 mg/g.

NAVARRO et al (2004), reportaron la utilización de masa algal (*Ascophyllum nodosum*) muerta como biosorbente en la remoción de cadmio (II) de soluciones acuosas; encontrando que a pH 5.6, con una masa de 10mg de adsorbente, de diámetro de partícula menor de 75mm y a condiciones ambientales se obtuvo la máxima capacidad de adsorción de 529.4mg.g⁻¹, además el mecanismo de adsorción esta basado en la geometría del polímero, la acidez del metal y la estabilidad del quelato cadmio-polímero.

ALCALDE et al (2017) De acuerdo a sus estudios realizados concluyen que no se genera un impacto significativo en las exportaciones del chocolate y el cacao en polvo, hacia los países de la Unión Europea (EU), sin embargo, manifiestan que el precio de exportación de dichos productos sí es afectado, ya que disminuye la oferta exportable por contener niveles de cadmio sobre el límite establecido por la UE.

TEORÍAS RELACIONADAS AL TEMA

Macrocystis pyrifera:

Macrocystis pyrifera presenta una morfología alargada, que está constituida de tres partes principales: un disco de fijación formado por apterios (estructuras filamentosas que le ayudan a adherirse al sustrato), una fronda con láminas alargadas que en su parte anterior constituyen los aerocistos (estructuras que le permiten la flotar), una estructura terminal llamada hoja en cimitarra, de la cual se generan las láminas de la fronda, lo que constituye luego el alga en su totalidad; las estructuras terminales son esporofilas, es decir son las portadoras de los órganos reproductivos del alga, que corresponden a las zoosporas (Peña y Marín, 2016)

Se conoce como el alga más grande del mundo y puede llegar a medir 30 metros de longitud, formando inmensos bosques boreales de aguas marinas frías y cristalinas, sirven de sustrato a gran número de moluscos, erizos de mar, peces, etc. En Chile, el alga *M. pyrifera*, más conocido como “huiró canutillo” o “calabacillo”, es un alga parda gigante (*Kelp*) de gran importancia económica. El uso de esta alga es diverso y va desde una fuente alimenticia para herbívoros marinos hasta la producción de bioetanol para uso combustible.

Importancia

M. pyrifera se caracteriza por contener un biopolímero “alginato” que es empleado en las diferentes industrias y salud humana, rica en vitaminas A, B, C, E y minerales como yodo (tiene un efecto normalizador sobre la glándula tiroides) sodio, hierro, azufre y calcio (IMARPE, 2015). Se ha logrado demostrar su alta capacidad para capturar metales como arsénico, selenio, plomo, cobre, cadmio, entre otros, y acumularlos eficientemente en sus tejidos.

En las costas del mar Caribe (Quintana Roo, Cancún, playas mexicanas, triángulo de las Bermudas, costas dominicanas), etc., y también en las costas del sur del Perú se ha presentado invasión de *M. pyrifera* debido a su alta proliferación, proveniente del mar a consecuencia de los fuertes oleajes y corrientadas, que está causando problemas a los hoteleros, bañistas y al turismo en general, generando olores desagradables y pululación de roedores, artrópodos de toda clase y aves (Información personal).

Definición de Metales Pesados

Según la Tabla periódica, los metales pesados son elementos químicos con alta densidad (mayor a 4 g/cm^3), masa y peso atómico por encima de 20, y son tóxicos en concentraciones bajas. Algunos de estos elementos son: aluminio (Al), bario (Ba), berilio (Be), cobalto (Co), cobre (Cu), **cadmio (Cd)**, mercurio (Hg), plomo (Pb), arsénico (As), cromo (Cr), molibdeno (Mo), níquel (Ni), plata (Ag), selenio (Se), talio (Tl), vanadio (Va), oro (Au) y zinc (Zn), etc. (Reyes et al, 2016).

Origen y distribución de metales pesados

Los metales pesados son de origen natural, no pueden ser degradados o destruidos, solo pueden ser disueltos por agentes físicos y químicos y ser lixiviados. Están distribuidos en todos los ecosistemas y pueden fácilmente incorporarse a la cadena trófica por el aire, suelo, agua, plantas, semillas, animales y seres humanos.

Como se sabe, los metales pesados no pueden degradarse, y logran acumularse en el organismo causando múltiples efectos negativos crónicos (Villazón y García, 2008).

Cadmio

El cadmio es un elemento químico que se encuentra en el grupo 12 de la tabla periódica, junto con el mercurio y el zinc. Es un metal pesado, blanco azulado, relativamente poco abundante. Forma parte de los metales más tóxicos. Este metal conjuntamente con el plomo y el mercurio forman el denominado “big three” de los metales pesados (Volesky, 2007). Su estado de oxidación más común es el +2 y puede, también, presentar el estado de oxidación +1, pero éste es muy inestable (Villazón y García, 2008).

En la atmósfera

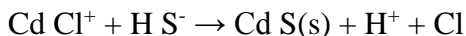
En ciertas condiciones de oxidación, o en la fundición, el cadmio genera óxido de cadmio (CdO), el cual es un peligro para la salud. Este metal se puede encontrar en el aire bajo la forma de cloruro o sulfato particulado o en vapores, como producto de procesos a altas temperaturas. Estos elementos se desplazan a grandes distancias y son depositados en la superficie de agua y de suelo (ATSDR, 2012).

El cadmio puede encontrarse en el aire de zonas rurales entre concentraciones de 0.001-0,005 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, en zonas urbanas entre 0,050 a 0,060 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (Osorio et al., 1997) y en zonas industriales puede encontrarse entre 9,1 y 26,7 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, respectivamente (Khanz, 1986).

En el medio acuático

El cadmio se puede encontrar en forma de ion libre o formando complejo iónico con otros compuestos inorgánicos u orgánicos. Las diferentes sustancias que contienen cadmio en estado soluble se movilizan en el agua, en tanto que las insolubles tienden a depositarse en el sedimento (ATSDR, 2012).

La solubilidad del cadmio es afectada por la dureza, el pH y la presencia de sulfuros coloidales en el agua. Así, las aguas de los ríos cuando llegan al mar, el ion Cd^{2+} se une a partículas en suspensión y sedimenta en las playas o en los estuarios. Por otro lado, una disminución del pH de las aguas hace que el cadmio vuelva a movilizarse. En agua estancada, el fondo anaeróbico presenta una concentración baja de cadmio soluble, debido a la acción reductora microbiana de sulfato a sulfuro, precipitando el cadmio como sulfuro de cadmio insoluble:



La norma vigente establece que la concentración máxima de cadmio en agua deberá ser menor a 10 $\mu\text{g}/\text{L}$ (D.S. N° 004-2017-MINAM). El cadmio en agua potable puede haber sido generado de las tuberías galvanizadas de zinc, de soldaduras, calentadores de agua, grifos o también por la filtración de cadmio a las aguas subterráneas (Manahan,2006).

En el suelo (según ATSDR, 2012)

El transporte del cadmio en el suelo puede ser afectado por factores como el pH, el potencial redox y la materia orgánica, los mismos que varían según el ambiente local. Generalmente, el cadmio se une fuertemente a la materia orgánica en el suelo; en esta forma puede ser absorbido por las plantas e incorporarse a diferentes organismos por la cadena trófica.

En suelos ácidos, el cadmio se intercambia rápidamente que lo hace fácilmente disponible para las plantas. La cantidad de cadmio unido a materia orgánica y la fracción residual (inmóvil) parecen estar relativamente estables en el suelo, en tanto que las formas

intercambiables aumentan tras la aplicación tratamientos de lodos, pero su movimiento sigue siendo aún limitado; al igual que en suelos arenosos, ácidos, con materia orgánica muy baja aún con una alta precipitación o irrigación.

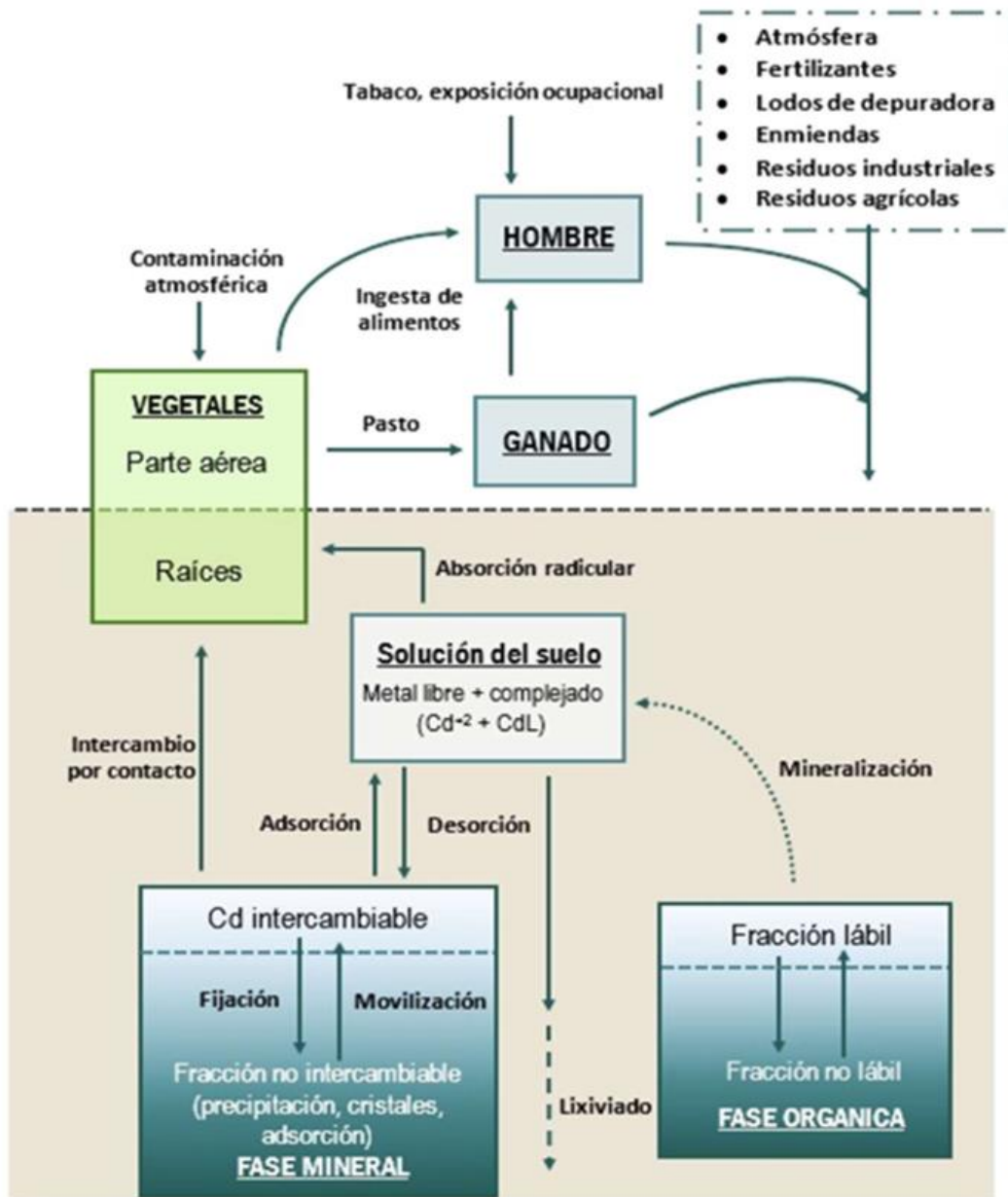


Figura 1. Flujo del cadmio en el medio (Sánchez, 2016 modificado de McLaughlin y Singh, 1999)

Fuentes naturales del cadmio

Se conoce que el único mineral que contiene sólo cadmio como metal es la greenockita (CdS), aunque es difícil de encontrar; no obstante, es frecuente que aparezcan pequeñas cantidades de su óxido revistiendo el silicato de Zn (hemimorfita) o su carbonato

denominado octavita (CdCO_3) revistiendo la blenda. También se ha determinado cadmio en arcillas pizarrosas con concentraciones de 0,3 mg/kg (Villazón y García, 2008).

Contaminación de productos (según Villazón y García, 2008)

La OMS, indica que la media de consumo de cadmio semanal en una dieta normal por regiones oscila entre 2,8 a 4,2 $\mu\text{g}/\text{kg}$ y advierte el Comité de Expertos, que se podría estar ingiriendo cadmio por encima de los límites tolerables en ciertas regiones del mundo (Villazón y García, 2008). En los alimentos marinos, el hígado y los riñones contienen considerables cantidades de cadmio (10 mg/kg o más). Dentro de los alimentos vegetales, el arroz y el trigo pueden también acumular importantes cantidades de cadmio cuando son cultivados en suelos irrigados con agua contaminada.

En resumen, los alimentos de origen vegetal al ser ingeridos pueden aportar entre el 50 y 80 % de cadmio, un 10 y 30 % el consumo de carnes y vísceras, y un 5 y 10 % a través de los productos del mar.

Por otro lado, se ha encontrado que los fumadores presentan un riesgo muy alto al cadmio, ya que se estima que un cigarrillo contiene entre 1,5 y 2 mg de este metal y aproximadamente el 70 % puede ingresar al organismo por inhalación y aspiración del humo.

Toxicidad del cadmio

El cadmio presenta una alta toxicidad y no se ha encontrado efecto beneficioso en el organismo. No se han reportado exposiciones agudas para este metal y su ingesta produce severa irritación del estómago, náusea, vómito y finalmente diarrea y su inhalación genera grave irritación de los pulmones.

El Ministerio de Salud (MINSa) ha publicado documentos donde manifiesta su preocupación por los efectos que produce el cadmio a exposiciones prolongadas de concentraciones bajas (MINSa, 2013). Algunos de estos efectos pueden ser:

- Daño en los riñones, no mortal, pero puede generar la formación de cálculos.
- Daño a los huesos manifestando dolor y debilidad.
- Daño severo a los pulmones produciendo enfisemas.

- En animales expuestos experimentalmente se ha reportado la formación de cáncer de pulmón (Zhou et al., 1999). Los mismos estudios en humanos han informado que una inhalación crónica de cadmio aumenta el riesgo de contraer cáncer pulmonar (fumadores).
- Produce aumento de presión arterial en animales expuestos al cadmio.
- Se reportado también daño al hígado, testículos, sistema inmunológico, nervioso y sanguíneo.

Se ha encontrado que en el hombre existen dos principales puertas de entrada: por vía oral (agua y alimentos contaminados) y por vía respiratoria. Los fumadores se constituyen como la población expuesta al cadmio de más alto riesgo (MINSA, 2013).

Aplicaciones del cadmio

La producción anual de cadmio ronda las 20.000 toneladas (Volesky, 2007). Aproximadamente tres cuartas partes del cadmio producido se emplea en la fabricación de baterías (especialmente en las baterías de níquel-cadmio). Otra parte importante se emplea en galvanoplastia (como recubrimiento). También algunas sales se emplean como pigmentos, por ejemplo, el sulfuro de cadmio se emplea como pigmento amarillo. Otro uso tiene lugar en aleaciones para cojinetes debido a su bajo coeficiente de fricción y muy buena resistencia a la fatiga. Por último, se emplea también en algunas aleaciones de bajo punto de fusión.

Adsorción

La adsorción constituye un proceso ampliamente utilizado para disminuir o eliminar contaminantes inorgánicos y orgánicos del agua (metales pesados, trihalometanos, etc.). El cadmio debido a su toxicidad, aún en cantidades muy bajas concentraciones, su nula biodegradabilidad, esto sumado a su capacidad de acumularse en el ambiente por la cadena trófica, lo convierte en un metal muy peligroso. Por otro lado, la capacidad de concentrar metales pesados en sus estructuras de cierta biomasa microbiana, residuos de vegetales y de algas marinas a partir de soluciones ideales, proporciona una alternativa en la desintoxicación de efluentes industriales (Bayo et al., 2012).

La adsorción de metales pesados, según la atracción entre el soluto y el adsorbente puede ser eléctrica, de Van der Waals o de naturaleza química. La adsorción eléctrica se funda

en el proceso de intercambio iónico y es denominada adsorción por intercambio, donde el proceso se da cuando un soluto ionizado se acumula en la superficie del adsorbente cargada electrostáticamente.

Por otro lado, la adsorción que ocurre por las fuerzas de Van del Waals se denomina adsorción física o fisisorción. La molécula adsorbida no queda fija en un lugar específico de la superficie del adsorbente, sino queda libre de trasladarse dentro de la interfase. Este tipo de adsorción predomina a temperaturas bajas, especialmente para el caso de metales pesados (Cheng et al., 2012).

Cuando el adsorbato reacciona con el adsorbente, el proceso se denomina adsorción química, activa o quimisorción (Cruz-Olivares et al., 2011). Para este caso, la energía de adsorción es elevada, debido a la formación de enlaces fuertes en los centros activos del adsorbente.

La adsorción de una molécula o átomo sobre un adsorbente se pueden utilizar procesos discontinuos (adsorción batch) ó en columna (adsorción en continuo). En los procesos discontinuos se mezclan y agitan determinada cantidad del adsorbente con disoluciones conocidas de diferentes concentraciones del adsorbato (metal pesado). La adsorción es el resultado de la interacción entre una molécula o átomo (adsorbato) y una fase sólida (adsorbente), de tal manera que el adsorbato queda retenido superficialmente (acumulado) en los adsorbentes naturales, bioadsorbentes (Michalak et al., 2013).

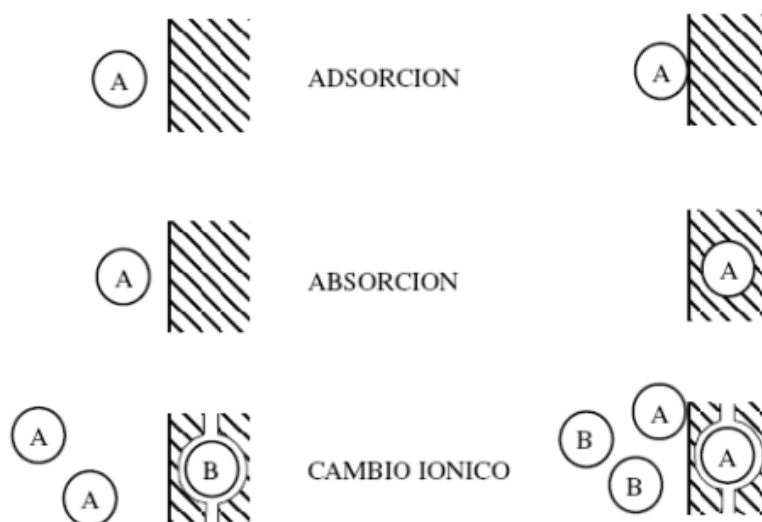


Figura 2. Tipos de retención de metales pesados por los biosorbentes.

1.4. FORMULACIÓN DEL PROBLEMA

¿Cómo influye el pH y el tamaño de partícula en la adsorción de cadmio en una solución acuosa, utilizando masa seca empacada de *Macrocystis pyrifera*”?

1.5. JUSTIFICACIÓN DEL ESTUDIO

Los metales pesados que se encuentran en el ambiente sin ningún tratamiento son contaminantes, presentando un potencial de riesgo para la salud del hombre, animales y del ambiente, debido a que no son degradados y persistentes en el tiempo.

Entre los metales pesados, el cadmio es altamente dañino para el hombre y el ambiente aunque se encuentra en concentraciones muy bajas constituye un riesgo para la salud y ecosistema ya que se acumulan el organismo no pudiendo degradarse por ello, la eliminación o reducción de los metales pesados de las fuentes que los contienen (agua, suelo o atmósfera) es una preocupación constante de los gobiernos locales, regionales y nacionales, así como de los Organismos No Gubernamentales (ONG), instituciones públicas y privadas, la sociedad civil y la comunidad científica que se debe solucionar, a fin de ofrecer un mejor bienestar a la población en su conjunto y tener un ambiente saludable donde se garantice un espacio donde vivir. Se han realizado diversos estudios para la remoción y disminución de los metales pesados de las fuentes que los contienen, tales como físicas, químicas y biológicas. Entre las biológicas se encuentran la utilización plantas y sus productos, micro y macroalgas (dulceacuícolas y marinas), hongos y bacterias; que permiten una reducción importante de metales pesados, recuperando aguas y mejorando el medio ambiente.

En las costas del sur del Perú se han reportado, varadas, importantes cantidades de algas pardas de la especie *M. pyrifera* que en ciertos periodos de tiempo se convierten en problema, ya que alcanzan grandes volúmenes que no son aprovechados y se convierten en residuos sólidos peligrosos por la descomposición que sufren ya que generan malos olores, acrecienta la presencia de roedores, insectos, bacterias, generando un aumento del riesgo a enfermedades, daña la estética de las playas. De esta manera la utilización, como materia prima, de esta alga para la adsorción de los metales pesados en estudio está

garantizada, así mismo se estará aumentando su valor agregado y resolviendo parte del problema generados por la contaminación del recurso hídrico y acumulación como residuo sólido peligroso ya sea río, lagos y mar.

1.6. HIPÓTESIS

H1: El pH y el tamaño de partícula si influye en la adsorción de cadmio en una solución acuosa utilizando, masa seca empacada de *Macrocystis pyrifera*.

H0: El pH y el tamaño de partícula no influyen en la adsorción de cadmio en una solución acuosa, utilizando masa seca de *Macrocystis pyrifera*.

1.7. OBJETIVOS:

GENERAL:

Evaluar la influencia del pH y el tamaño de partícula en la adsorción de cadmio en una solución acuosa, utilizando masa seca empacada de *Macrocystis pyrifera*.

ESPECÍFICOS:

- Obtener la masa seca y molida en diferentes tamaños de partícula *Macrocystis pyrifera*.
- Empacar las columnas de elución-adsorción de cadmio.
- Preparar soluciones acuosas ácidas y dosificarlas con cadmio.
- Determinar los porcentajes de adsorción en cada tratamiento y comparar con los ECAs de agua otras normas nacionales vigentes.

II. METODOLOGÍA

2.1. Diseño de la investigación

El diseño de investigación fue Tipo Experimental, ya que las variables en estudio, pH y tamaño de la partícula, fueron manipuladas y controladas por el investigador.

Diseño Factorial

El diseño de la presente investigación corresponde al FACTORIAL (Montgomery, 2004; Ramón, s/año) ya se ha manipulado dos Factores, las mismas que incluyeron tres niveles o categorías (diseño 2 x 3 x 3) con una pre prueba realizada antes de aplicar el estímulo y se procedió a los tratamientos y luego se evaluaron las variaciones correspondientes.

Se define el efecto de un factor como la variación en la respuesta generada por una variación en el nivel del factor (Montgomery, 2004). Generalmente se denomina efecto principal ya que se refiere a los factores de interés primario en dicho experimento.

Tabla 1. Diseño de Modelo factorial, utilizado para evaluar la influencia del pH y tamaño de partícula en la adsorción de cadmio en solución acuosa utilizando *Microcystis pyrifera*.

		Tamaño de partícula (mm)		
		1.000-0.850 (B₁)	0.850-0.425 (B₂)	0.425-0.250 (B₃)
pH	3.5 (A₁)	A1B1	A1B2	A1B3
	4.5 (A₂)	A2B1	A2B2	A2B3
	5.5 (A₃)	A3B1	A3B2	A3B3

Dónde:

La preprueba se realizó a cada solución de cadmio (10 ppm) en cada uno de los pH trabajados: 3.5, 4.5 y 5.5.

A1B1: Observación postprueba de variables: pH 3.5 – Tamaño partícula 1.000-0.850mm.

A2B1: Observación postprueba de variables pH 4.5 – Tamaño partícula 1.000-0.850mm.

A3B1: Observación postprueba de variables pH 5.5 – Tamaño partícula 1.000-0.850mm.

A1B2: Observación postprueba de variables: pH 3.5 – Tamaño partícula 0.850-0.425mm.

A2B2: Observación postprueba de variables pH 4.5 – Tamaño partícula 0.850-0.425mm.

A3B2: Observación postprueba de variables pH 5.5 – Tamaño partícula 0.850-0.425mm.

A1B3: Observación postprueba de variables: pH 3.5 – Tamaño partícula 0.425-0.250mm.

A2B3: Observación postprueba de variables pH 4.5 – Tamaño partícula 0.425-0.250mm.

A3B3: Observación postprueba de variables pH 5.5 – Tamaño partícula 0.425-0.250mm.

Tipo de Estudio

Debido a la manipulación y control de variables pH y tamaño de partícula, el presente estudio fue tipo experimental - explicativo (Hernández et al., 2014).

Es cuantitativo, porque se midieron las variables de estudio y se reportan en unidades de concentración (ppm o mg/L).

Es aplicativa, por que usa el conocimiento de las ciencias para aplicarlo en la solución de problemas de la realidad y la vida cotidiana.

2.2. Variables, Operacionalización

Variable 1: Independiente (Factores)

- Factor 1: Influencia del **pH** de la solución acuosa.
- Factor 2: Influencia del **tamaño de partícula** de la biomasa seca de *M. pyrifer*

Variable 2: Dependiente

- La **adsorción de cadmio** por masa seca empacada de *M. pyrifer* en solución acuosa.

TABLA DE OPERACIONALIZACIÓN DE VARIABLES

Variables	Definición conceptual	Definición Operacional	Indicadores	Escala de Medición
Independiente: Factor 1 pH de la solución conteniendo cadmio.	Se refiere a la cantidad de iones de hidrógeno presentes en una solución, mide la alcalinidad o acidez de una solución, pH potencial de hidrógeno muy usado en la química.	El pH, en cada tratamiento (3,5; 4,5 y 5,5) se midió con potenciómetro HANNA INSTRUMENTS, calibrado por INACAL, según protocolo de estandarización vigente.	Unidad de pH	De Intervalo (0 - 14)
Factor 2 Tamaño de partículas de masa seca empacada de <i>Macrocystis pyrifera</i>	Se refiere al tamaño de la partícula de <i>Macrocystis pyrifera</i> después de haber sido tratada, secada, molida y tamizada, las que se utilizaron en la columna de adsorción.	Se realizó un tratamiento previo del alga, se neutralizó, secó y molió la masa algal en molino de disco artesanal manual. Se realizó un tamizado diferencial utilizando tamices C.I.S.A. ISO 3310.1 que permitió obtener fracciones de tamaño de partículas de 1.00-0,850; 0,850-0,425 y 0,425-0,250 mm.	Tamaño de la partícula (mm).	De Intervalo
Dependiente: Adsorción de cadmio en partículas de masa seca empacada de <i>M. pyrifera</i> .	Se denomina adsorción a la acción mediante la cual partículas disueltas en un medio acuoso se adhiere a otro que contiene características específicas como son los alginatos y otros polisacáridos contenidos en las algas.	Se realizó la determinación de cadmio en las soluciones eluidas de las columnas empacadas con diferentes tamaños de partículas de la masa seca de <i>M. pyrifera</i> por ICP – OES (Inductively Coupled Plasma - Optical Emission Spectrometry), EPA-Method 200.7, Rev.4.4, luego se realizaron los cálculos y análisis estadísticos respectivos los que reportaron en tablas y figuras de resultados.	Concentración de metales pesados: adsorbidos ppm en la solución antes y después del proceso de elución.	Parámetro.

2.3. Población y muestra

2.3.1. Población.

Efluentes contaminados por metales pesados - cadmio

2.3.2. Muestra.

La muestra contuvo un total de 9,0 L de solución acuosa conteniendo el metal pesado de cadmio, en la concentración de 10 mg/L.

2.3.3. Unidad de análisis

La unidad analítica estuvo representada por cada una de las botellas de 250 mL las que fueron enviadas con su respectiva hoja de custodia para su análisis al Laboratorios Ambientales NKAP, Trujillo.

2.4. Técnicas e instrumentos de recolección de datos, validez y confiabilidad

2.4.1. Técnicas

Se realizó en base a técnica experimental, donde los datos obtenidos fueron registrados en formatos establecidos. Para ello se desarrollaron los siguientes pasos:

- **Preparación de la solución acuosa de cadmio.**

Ésta se preparó a partir de una solución estándar certificada de cadmio de 1000ppm en la forma de nitrato de cadmio, en una concentración de 10ppm.

- **Determinación de pH**

El pH prueba: 3.5, 4,5 y 5.5 fue regulado y medido con un potenciómetro marca HANNA siguiendo el protocolo de uso.

- **Identificación taxonómica de *M. pyrifera***

El alga colectada en las playas del sur del Perú (distrito San Juan/Marcona/Ica), fue prensada y extendida en una cartulina exponiendo sus principales partes, las que permitieron su determinación en el Herbarium Truxillensi (HUT), Universidad Nacional de Trujillo.

- **Preparación de los diferentes tamaños de partículas de *M. pyrifera***

Las algas marinas fueron colectadas y secadas en la playa del Distrito de San Juan - Marcona - Ica Perú, luego remitidas al laboratorio de trabajo (Trujillo) vía terrestre.



Figura 3. Vista panorámica del distrito de San Juan de Marcona, Ica Perú

Latitud: -15.3556 Longitud: -75.1356 1,700msnm

En el laboratorio se lavó con agua corriente, una parte de ella fue montada sobre cartulina para su identificación taxonómica respectiva y la otra parte fue nuevamente secada y molida.

Los talos del alga molidos y tamizados a fin de obtener diferentes tamaños de partículas: 1.00-0,850; 0,850-0,425 y 0,425-0,250 mm (con N°malla 18, 20, 40 y 60 U.S. STD. Sieve) fueron sometidos a la acción de una solución de HNO₃ 0,2M durante 20 minutos en agitación constante y luego fueron lavados con agua corriente y finalmente con agua destilada hasta su neutralización. Posteriormente fueron conservados en refrigeración hasta su uso respectivo.

- **Preparación de la columna para la adsorción de cadmio**

Las columnas de elución de cadmio fueron empacadas y conectadas por la parte superior con el afluente (solución acuosa de ácido nítrico 0,2M conteniendo cadmio en 10ppm) y por la parte inferior el efluente (eluato)

donde se tomaron alícuotas de 250 mL de la solución eluída a fin de determinar la variación de la concentración de cadmio.

Las columnas de adsorción fueron preparadas con las dimensiones de 16 x 190 mm, un empaque de 80 mm que correspondió a la biomasa algal de 4.0, 8.0 y 12.0 g según las fracciones de tamaño de partícula previamente tamizadas (1.00-0,850; 0,850-0,425 y 0,425-0,250 mm).

2.4.2. Evaluación de la Adsorción de cadmio

- **Influencia del pH**

Una vez preparada la columna de adsorción se equilibró con una solución de HNO₃ 0,2 M al pH de prueba (3,5) y luego se inició el proceso de elución de una solución acuosa de 250 mL conteniendo cadmio 10ppm mismo pH de prueba a una velocidad de elución de 48 mL. h⁻¹.

Del mismo modo se procedió con los pH de prueba 4,5 y 5,5 conteniendo cadmio en las mismas condiciones.

- **Influencia del tamaño de partícula de la biomasa de *M. pyrifera* tratada.**

La biomasa algal previamente tratada, molida, tamizada en diferentes tamaños de partículas, de 1.00-0,850; 0,850-0,425 y 0,425-0,250 mm respectivamente fueron empacadas en las columnas de elución a fin de evaluar su influencia en la adsorción de cadmio, en las mismas condiciones trabajadas con el pH.

- **Determinación de cadmio en las soluciones de trabajo.**

La determinación de cadmio se realizó por ICP – OES (Inductively Coupled Plasma - Optical Emission Spectrometry). EPA Method 200.7, Rev.4.4 (EPA, 1994) en el Laboratorio Ambiental NKAPSRL acreditado por INACAL - Trujillo.

2.4.3. Validación del Método Analítico

La validación del método fue realizada según la norma ISO/IEC 17025, la cual se fundamenta en los procedimientos internos del laboratorio NKAP

(ISO/IEC 17025, 2005); teniendo en cuenta los parámetros como son la determinación de la Linealidad, sensibilidad, límites de detección y de cuantificación y finalmente precisión; aspecto que garantizan los resultados obtenidos ya que dicho laboratorio cuenta con acreditación por INACAL.

2.5. Método de análisis de datos

Los datos obtenidos de los ensayos de las variables en estudio influencia del pH (3,5; 4,5 y 5,5) y del tamaño de partícula (1.00-0,850; 0,850-0,425 y 0,425-0,250 mm) en la adsorción de cadmio en una solución acuosa utilizando *M. pyrifera* fueron sometidos al análisis estadístico de normalidad Shapiro-Wilk, prueba de bondad de ajuste Kolmogorov, prueba ANOVA Multifactorial, prueba de Múltiples Rangos (Método 95.0 % Duncan), prueba de Kruskal Wallis y prueba de la Mediana de Mood, respectivamente.

2.6. Aspectos éticos

Este proyecto “Influencia del pH y tamaño de partícula en la adsorción de cadmio en una solución acuosa, utilizando *M. pyrifera*”, muestra total convicción para contribuir a la solución de un problema ambiental, donde cada uno de los procedimientos utilizados en la ejecución de la presente investigación están enmarcados dentro del aspecto ético, del respeto y de la valoración del ambiente.

III. RESULTADOS:

En la tabla 2 se muestran los valores iniciales de cadmio $[Cd]_i$ y pH inicial, de la solución acuosa, con el objeto de evaluar la influencia del pH y el tamaño de partícula en la adsorción del cadmio; siendo la dosis contaminante de cadmio 10 mg/L para el desarrollo de las pruebas experimentales.

Tabla 2: Valores iniciales de cadmio en la solución acuosa de trabajo.

pH	$[Cd]_i$ (mg/L)
3.5	9.931
4.5	10.041
5.5	10.197

Fuente: Propia - laboratorio NKAP Trujillo.

En la tabla 3 se muestran las condiciones de trabajo para la adsorción de cadmio, respecto a los factores pH, tamaño de partícula, caudal de elución en $mL \cdot h^{-1}$, altura de empaque en la columna de elución en mm y los resultados obtenidos de dicha adsorción expresados en unidades de concentración mg/L y en valores relativos de porcentaje (%), en cada uno de los distintos tratamientos.

Tabla 3. Condiciones de trabajo para la adsorción de cadmio y promedios de los resultados obtenidos de la medición (mg/L) tanto en el control-entrada del flujo como en los de tratamiento-salida, la cantidad adsorbida y su porcentaje de adsorción (%).

pH	Tamaño de partícula (mm)	Caudal (mL.h ⁻¹)	Altura del material en columna (mm)	Medición (mg/L) (Control-Entrada)	Medición (mg/L) (Tratamientos-Salida)	Adsorción (mg/L)	Adsorción (%)
3,5	1,000-0,850	48	80	9.931	4.018	5.913	59.543
	0,850-0,425			9.931	3.513	6.418	64.625
	0,425-0,250			9.931	0.604	9.327	93.918
4,5	1,000 -0,850			10.041	3.911	6.130	61.048
	0,850-0,425			10.041	2.926	7.116	70.864
	0,425-0,250			10.041	0.108	9.933	98.924
5,5	1,000-0,850			10.197	3.712	6.485	63.594
	0,850-0,425			10.197	2.359	7.838	76.869
	0,425-0,250			10.197	0.074	10.123	99.271

Medición de cadmio - Fuente: Propia - laboratorio NKAP Trujillo.

En las condiciones trabajadas, respecto a la influencia del pH y tamaño de partícula en la adsorción de cadmio en una solución acuosa, utilizando *M. pyrifera*, de acuerdo al diseño factorial de dos factores con tres niveles cada uno y sometido al rigor del análisis estadístico, se encontró que el pH y tamaño de partícula tienen un efecto estadísticamente significativo sobre la adsorción de cadmio con un 95% de nivel de confianza (Tabla 4).

Tabla 4. Análisis de Varianza - Suma de Cuadrados Tipo I para Adsorción de cadmio respecto a dos factores - tres niveles e interacciones respectivas de trabajo experimental.

<i>Fuente</i>	<i>Suma de Cuadrados</i>	<i>Gl</i>	<i>Cuadrado Medio</i>	<i>Razón-F</i>	<i>Valor-P</i>
EFFECTOS PRINCIPALES					
A:pH	3.8929	2	1.94645	122.62	0.0000
B:TP	63.3769	2	31.6885	1996.24	0.0000
INTERACCIONES					
AB	0.664415	4	0.166104	10.46	0.0001
RESIDUOS	0.285733	18	0.0158741		
TOTAL (CORREGIDO)	68.22	26			

Todas las razones-F se basan en el cuadrado medio del error residual

Tabla 5. Prueba de Normalidad para la adsorción de cadmio en los distintos tratamientos respecto a los factores pH y tamaño de partícula

<i>Prueba</i>	<i>Estadístico</i>	<i>Valor-P</i>
Estadístico W de Shapiro-Wilk	0.844301	0.000663756

En esta tabla se muestra los resultados de diversas pruebas realizadas para determinar si la adsorción de cadmio puede modelarse adecuadamente con una distribución normal. Respecto a la prueba de Shapiro-Wilk que está basada en la comparación de los cuartiles de la distribución normal ajustada a los datos, se encontró que debido a que el valor-P más pequeño de las pruebas realizadas es menor a 0.05, se puede rechazar la idea de que dicha adsorción de cadmio proviene de una distribución normal con 95% de confianza.

Tabla 6. Pruebas de Bondad-de-Ajuste para la adsorción de cadmio en los distintos tratamientos respecto a los factores pH y tamaño de partícula.

Prueba de Kolmogorov-Smirnov

	<i>Normal</i>
DMAS	0.183875
DMENOS	0.161005
DN	0.183875
Valor-P	0.322872

En esta tabla se muestra los resultados de diversas pruebas realizadas para determinar si la adsorción de cadmio, también, puede modelarse adecuadamente con una distribución normal. Respecto a la prueba de Kolmogorov-Smirnov se encontró que el valor-P más pequeño de las pruebas realizadas es mayor ó igual a 0.05, no se puede rechazar la idea de que la adsorción de cadmio proviene de una distribución normal con 95% de confianza.

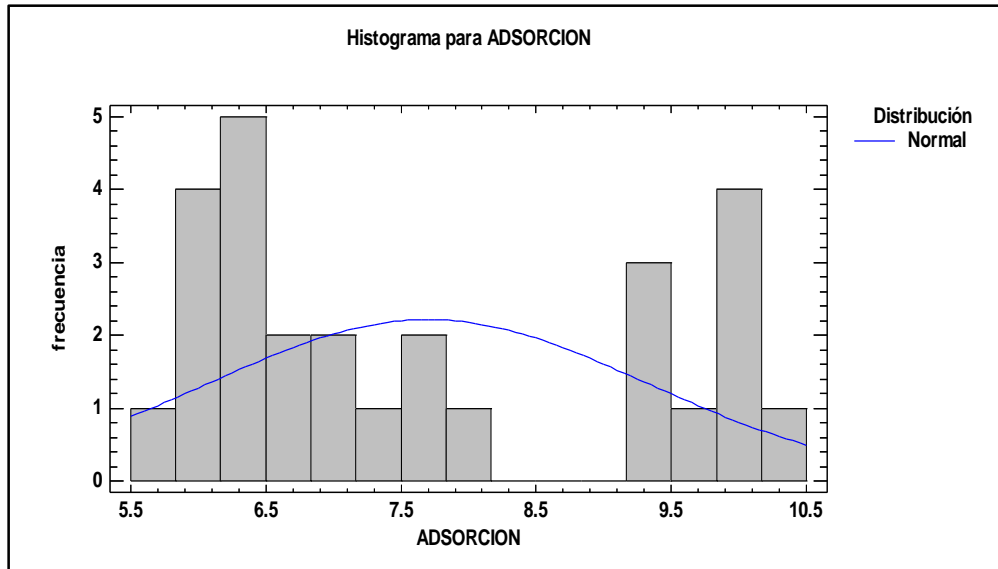


Figura 4. Histograma respecto a la influencia de los factores pH y tamaño de partícula en la adsorción de cadmio en una solución acuosa, utilizando *Macrocystis pyrifera*.

Tabla 7. Influencia del pH y tamaño de partícula en la adsorción de cadmio en solución, utilizando *Macrocystis pyrifera*, expresado en porcentaje (%).

		Tamaño de partícula (mm)		
		1.000-0.850	0.850-0.425	0.425-0.250
pH	3.5	59.541	64.626	93.918
	4.5	61.050	70.860	98.924
	5.5	63.597	76.866	99.274

La Tabla 7 muestra los resultados de los ensayos realizados para evaluar la influencia del pH y tamaños de partículas en la adsorción de cadmio en solución acuosa utilizando la macroalga parda *M. pyrifera*, donde se observa que la menor adsorción de cadmio es 59.541 mg/L y la mayor es 99.274 mg/L, cuando se trabajó a pH 3,5 - tamaño de partícula 1.000-0.850 mm y pH 5.5 – tamaño de partícula 0.425-0.250mm respectivamente. En la misma tabla, se puede observar que el pH influye en la adsorción de cadmio entre valores de 3,5 y 5,5 y no entre los más próximos de 3,5 – 4,5 y 4,5 – 5,5 ($p > 0.05$) según la prueba de Kruskal Wallis.

La misma Tabla 7, muestra la influencia del tamaño de partícula de la biomasa seca de *M. pyrifera*, observándose que a medida que disminuye la fracción del tamaño de partícula, aumenta la adsorción de cadmio, siendo máxima (93.918 – 99.274%) en la fracción entre 0,425 y 0,250mm y mínima (59.541 – 63.597) entre 1.000 – 0,850mm según la prueba de Kruskal Wallis ($p > 0.05$).

Tabla 8. Pruebas de Múltiple Rangos para la adsorción de cadmio respecto al factor pH

Método: 95.0 porcentaje Duncan

<i>pH</i>	<i>Casos</i>	<i>Media LS</i>	<i>Sigma LS</i>	<i>Grupos Homogéneos</i>
1 (3.5)	9	7.22111	0.0419975	X
2 (4.5)	9	7.72667	0.0419975	X
3 (5.5)	9	8.15	0.0419975	X

<i>Contraste</i>	<i>Sig.</i>	<i>Diferencia</i>
1 - 2	*	-0.505556
1 - 3	*	-0.928889
2 - 3	*	-0.423333

* indica una diferencia significativa.

Esta tabla aplica un procedimiento de comparación múltiple a fin de determinar cuáles medias son significativamente diferentes de otras respecto a los tratamientos por el factor pH; observándose que, entre los distintos tratamientos, existe diferencias estadísticamente significativas con un nivel del 95.0% de confianza. También se puede observar que no existen diferencias estadísticamente significativas entre en cada nivel de pH tratado individualmente.

La Figura 5 muestra la adsorción de cadmio en relación al pH y tamaño de partícula de la biomasa seca de *Macrocystis pyrifera*, donde se observa que cuando individualiza el factor pH (haciendo constante el factor tamaño de partícula), los resultados encontrados son homogéneos y no presentan diferencia significativa entre los niveles de pH ensayados: 3.5 – 4.5 – 5.5 que permiten una adsorción de cadmio de 5.910, 6.13 y 6.484 – 6.418, 7.117 y 7.838 – 9.327, 10.003 y 10.123 mg/L respectivamente. En la misma figura, también se puede observar que cuando se individualiza el factor tamaño de partícula (haciendo constante pH), la adsorción de cadmio es homogénea en los tres niveles ensayados con diferencia significativa entre los niveles 0.850-0.425 y 0.425-0.250 mm, según la prueba de Kruskal Wallis ($p > 0.05$).

Por otro lado, los factores pH y tamaño de partícula con sus tres niveles de cada uno ensayados, se observa la misma tendencia hacia de aumento de adsorción de cadmio según las pruebas estadísticas utilizadas en el análisis de los resultados.

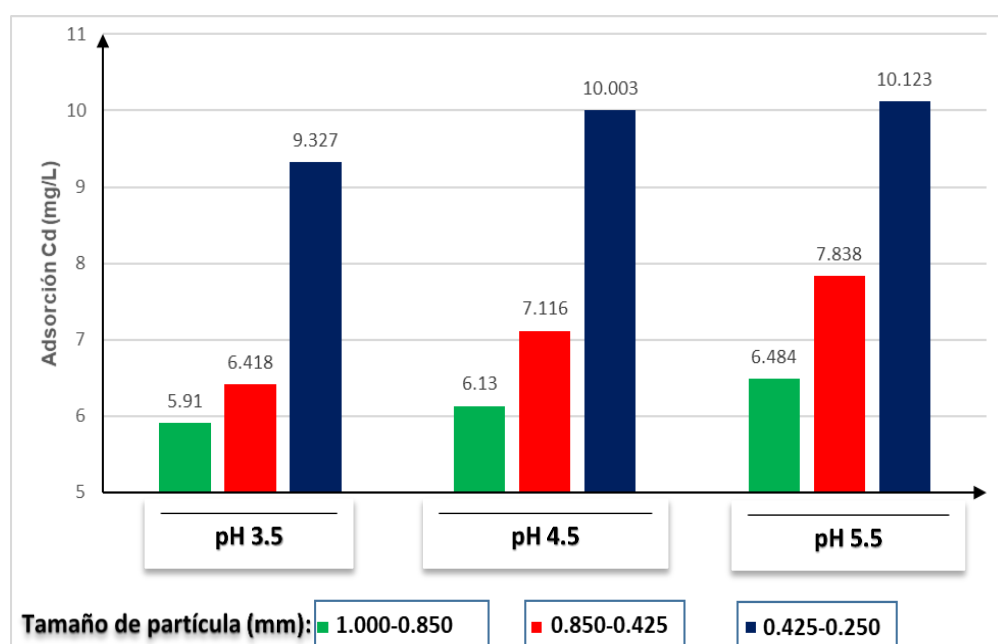


Figura 5. Influencia del pH y tamaño de partícula en la adsorción de cadmio en solución, utilizan. *M. pyrifera*, expresado en concentración mg/L.

La Figura 6 se muestra la comparación de los resultados obtenidos de la cantidad de cadmio residual en la solución acuosa de trabajo respecto a los ECAs de agua (DS N° 003-2017-MINAM) y los VMA (RD N° 021-2009-VIVIENDA vigentes, donde se observa que ningún tratamiento realizado permite reducir los valores de cadmio iniciales a valores por debajo de los ECAs (0.010 mg/L) para aguas, pero si se reduce el cadmio por debajo de VMAs (0,200 mg/L).

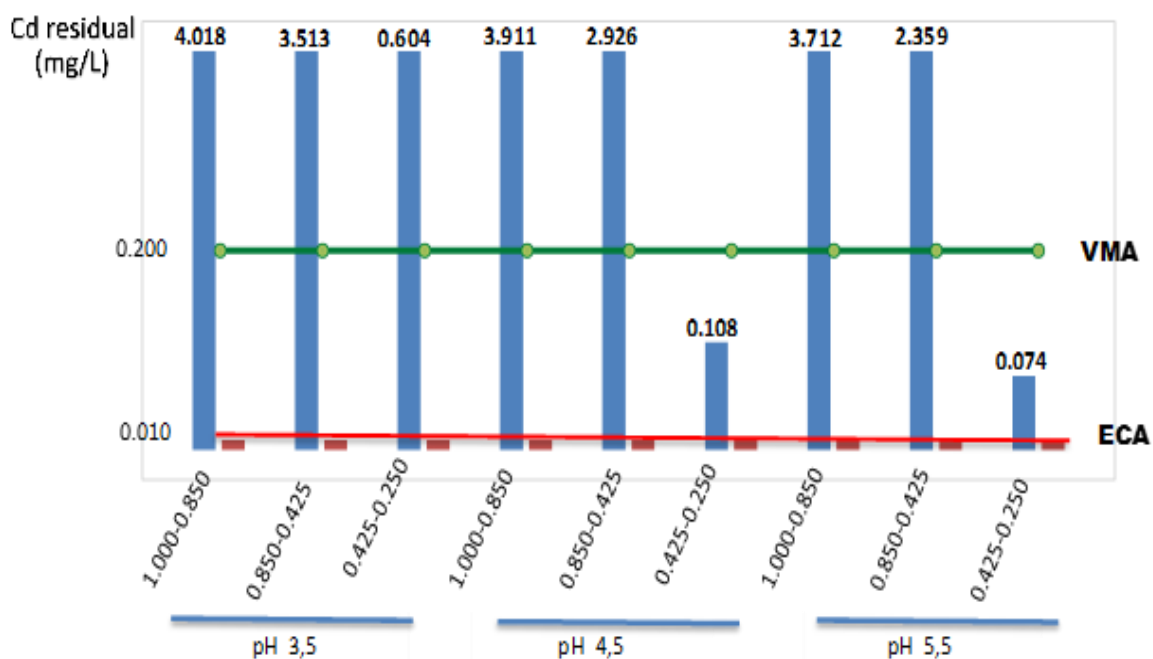


Figura 6. Concentración de cadmio residual en la solución acuosa respecto a la influencia del pH y tamaño de partícula utilizando *M. pyrifera* en comparación con ECA de agua y VMA vigentes.

Leyenda:



IV. DISCUSION

Para la utilización de la biomasa seca del alga parda *M. pyrifera*, como adsorbente en la presente tesis, esta fue tratada con HNO_3 0,2M y se obtuvo el 99% de adsorción de cadmio, el cual es 10 veces más que los encontrados trabajando con material celulósico de *Pouteria sapota* “sapote” tratado con el mismo ácido al 5% (0,52M) 88,8% (Rico, 2015). El mismo autor indica que el tiempo de máxima adsorción de cadmio está entre 5 y 10 minutos de contacto entre la solución y el adsorbente y que tiempos mayores de 15 minutos no incrementan en nada dicha adsorción; datos que concuerdan con los obtenidos en la presente tesis ya que el tiempo de contacto entre la solución y el adsorbente fue entre 5,6 y 8,8 minutos, que resulta entre el caudal de entrada-salida y el volumen de solución en la columna empacada.

La utilización de biomasa de algas pardas *M. pyrifera* con un pretratamiento en una solución 0.2M a 50°C durante 15 minutos fue con la finalidad de permitir la estabilización del biomaterial, respecto a su contenido en ácido algínico y características de su pared celular; ya que se ha demostrado que éste biomaterial sin tratamiento para realizar ensayos de adsorción puede traer serias dificultades, porque se podría lixiviar el alginato desde la pared celular que lo contiene hacia la solución acuosa (Plaza, 2012), generando pérdida de la capacidad de adsorción y compactación del empaque de las columnas de elución del cadmio. Se han reportado trabajos donde el pretratamiento de la misma alga en estudio fue con soluciones de HCl 0.01M pH 5.0, de CaCl 0,2M pH 3.0 (Plaza, 2012), de NaOH e $\text{Ca}(\text{OH})_2$, ambas 0.1N para algas (Vizcaino y Fuentes, 2015)

En la figura 5 y tabla 7, se observa la influencia del pH en la adsorción de cadmio en una solución acuosa utilizando diferentes fracciones de tamaños de partícula de biomasa seca de *M. pyrifera*, mostrando una mayor adsorción a pH 5.5 (63.597, 76.866 y 99.274%), resultado que concuerda con algunas investigaciones, como el obtenido utilizando biomasa seca de *Macrocystis integrifolia* (Cuizano et al., 2010) y no con los obtenidos utilizando biomasa seca de *Lessonia trabeculata* reticulada que fue a pH 3.0 (Navarro et al., 2006).

Los resultados de la tabla 7 no contrastan con la información teórica que menciona que a pH 3.0 la disponibilidad de Cd (II) es mayor que pH superiores, como 5.0, por lo que esperaba que exista diferencia significativa entre cada tratamiento ensayado. Sin embargo, no se observó una diferencia significativa entre cada nivel de pH ensayado individualmente respecto al tamaño de partícula constante (Tabla 7). Al respecto, varios los autores indican que a bajos valores de pH los cationes metálicos, en este caso Cd (II), compiten con iones de hidrogeno (alta concentración al pH) por los sitios de unión de las distintas moléculas que constituyen la estructura de pared celular, generando una menor adsorción del metal en estudio (Michalak et al., 2013).

La selección de los pH se debe a que los iones cadmio (II) pueden precipitar como hidróxidos en presencia de moléculas orgánicas que se generalmente se encuentran en un agua residual y cuyo pH podría encontrarse alrededor de pH. Se ha reportado que el pH en procesos similares, favorece la generación de iones complejos de cualquier metal en una solución acuosa, modificando las moléculas que forman parte de la estructura del bioadsorbente y de las características del metal en la solución (Khan et al., 2014). Por otro lado, el pH también afecta solubilidad del cadmio (II), ya que, si se trabaja con un agua residual real, ésta contiene diversos aniones (fosfatos, nitratos y sulfatos) con diferentes fuerzas de reacción y con capacidad de formar quelatos con el cadmio.

El mecanismo de adsorción de cadmio en un biosorbente, se puede explicar respecto al pH, a la carga superficial del adsorbente y especiación del cadmio. Se han reportado trabajos donde el porcentaje de adsorción de cadmio a pH 2.0 es bajo (68%) y se incrementa con el aumento de pH alcanzando su máximo a pH 4.0 (99%). Esto concuerda con lo anteriormente mencionado, de que los grupos funcionales de las estructuras química de la superficie del adsorbente fueron protonados por debajo de pH 3.0, debido a ello la adsorción de cadmio se vio limitada, sin embargo, a pH > 3.0, existió una menor competencia entre los protones de H⁺ y iones Cd²⁺ y debido a ello la adsorción de cadmio aumento. De esta manera, en dicho trabajo, la máxima adsorción de cadmio se produjo en forma de iones Cd²⁺ hasta pH 6.0 (Khan et al., 2014).

Otro factor importante a tener en cuenta es el tamaño de partícula, ya que de éste depende la calidad y cantidad de superficie que ofrece la materia prima, el alga, para la adsorción de cadmio e influir en los mecanismos de difusión. Así, para evaluar la influencia del tamaño de partícula de la biomasa seca de *M. pyrifera* en la adsorción de cadmio en una solución acuosa, se realizaron ensayos individualizando las fracciones del tamaño de partícula, manteniendo constante el pH de la solución, cuyos resultados se muestran en la Tabla 7 y figura 5, donde se presentan los porcentajes y concentraciones (mg/L) de adsorción de cadmio en cada uno de los niveles trabajados: 1.000 - 0.850, 0.850 - 0.425 y 0.425 - 0.250 mm, respectivamente. En ellas se puede observar a menor tamaño de la fracción es más alta la adsorción de cadmio (94 - 99%) en tanto que a mayor tamaño de la fracción menor es la adsorción de dicho metal (59.5 - 63.5%), esto significa que la adsorción de cadmio está influenciada por la granulometría de la biomasa seca de *M. pyrifera*. Como se sabe, el fraccionamiento de la materia prima favorece el incremento de la superficie y área de contacto entre el material vegetal y el cadmio en solución. Esto puede ser beneficioso hasta cierto límite de fraccionamiento, ya que cuando el material particulado es muy fino, éste tiende a compactarse y hacer difícil la difusión normal del metal por lo que se podrían dar dos casos: el primero una baja adsorción del metal en estudio y el segundo una falsa adsorción, ya que no fue eluído por las limitaciones que ofrece el biosorbente compactado en la columna, influyendo directamente en los fenómenos de transferencia de masa.

Los sitios de unión de las estructuras de las algas son fundamentalmente polisacáridos y proteínas (Schiewer y Volesky, 2000). Por lo tanto, las diferencias de la composición química de las paredes celulares de las algas establecen, también diferentes capacidades en la adsorción potencial de metales pesados, en este caso de cadmio. Se estudiaron diferentes algas con fines de conocer el potencial de adsorción de metales pesados, y se encontró que las algas pardas presentan la mejor capacidad de adsorción (Romera et al., 2006). Las algas pardas presentan elevada afinidad para adsorber metales pesados, debido a los alginatos y estructuras químicas presentes en las paredes celulares y a la capacidad de adsorción en los sitios de unión libres en dichas moléculas (Davis et al., 2003).

V. CONCLUSIONES

En relación a los resultados obtenidos, según las condiciones de trabajo en la presente tesis, se puede concluir que:

- La interacción combinada de el pH y el tamaño de partícula influyen significativamente en la adsorción de cadmio en una solución acuosa, utilizando masa seca empacada de *M. pyrifera*.
- En general, el pH de la solución no influye en la adsorción del cadmio utilizando una biomasa seca de *M. pyrifera*; sin embargo, podría presentarse alguna diferencia entre el pH 4,5 y 5,5.
- En general el tamaño de la partícula de la biomasa seca de *M. pyrifera* no influye significativamente la adsorción del cadmio, sin embargo, la máxima adsorción de cadmio se dio en la fracción de tamaño de partícula 0.425 – 0.250mm.
- La interacción de cadmió en una solución acuosa y la biomasa seca de *M. pyrifera* pretratada con solución de HNO₃ 0.2M, a pH 4.5 y 5.5 y tamaño de partícula 0.425 – 0.250 mm, adsorbe aproximadamente el 99%, quedando en la solución acuosa cadmio residual en valores mayores al ECA de agua vigente e inferiores al Valor Máximo Admisible para descargas de aguas residuales no domésticas en el sistema de alcantarillado sanitario.

VI. REFERENCIAS BIBLIOGRAFÍA

Alcalde P. G., Béjar F. R., Quesquén M. I., Torres M. C. L. Impacto de las exportaciones en el Perú, de no ceñirse a la modificación del Reglamento Europeo N° 488/2014, que establece límites de cadmio para el chocolate y el cacao en polvo, apto para el consumo al por menor. Tesis para obtener el Título Negocios Internacionales, Universidad Peruana de Ciencias Aplicadas (UPC) Lima Perú. 2017. 51p

ATDR - Agency for Toxic Substances and Disease Registry. Toxicological profile for cadmium. Department of Health and Human Services. Atlanta, Georgia. U. S. 2012. 448

Bayo J., Esteban G., Castillo J. The use of native and protonated grapefruit biomass (*Citrus paradisi* L.) for cadmium (II) biosorption: equilibrium and kinetic modelling. *Environmental Technology*. 2012. 33:7, 761-772.

Bilal M., Rasheed T., Sosa- Hernández J., Raza A., Nabeel F., Iqbal H. Biosorption: An Interplay between Marine Algae and Potentially Toxic Elements—A Review. *Marine Drugs*. 2018, 16, 65; 1-16.

Cheng, T.W., Lee, M.L., Ko, M.S., Ueng, T.H., Yang, S.F. The heavy metal adsorption characteristics on metakaolin-based geopolymer. *Applied Clay Science* 2012. 56:90-96

Cruz-Olivares J., Pérez-Alonso C., Barrera-Díaz C., Natividad R., Chaparro-Mercado M.C. Thermodynamical and analytical evidence of lead ions chemisorption onto *Pimenta dioica*. *Chemical Engineering Journal*. (2011). 166: 814-821.

Cuizano N. A.; Navarro A. E. Biosorción de metales pesados por algas marinas: Posible solución a la contaminación a bajas concentraciones. *An. Quím.* 2008, 104 (2): 120–125

Cuizano N., Reyes U., Domínguez S., Llanos B., Navarro A. Relevancia del pH en la adsorción de iones metálicos mediante algas pardas. *Rev. Soc. Quím. Perú.* 2010. 76 (2): 123-130.

Davis, T.A.; Volesky, B.; Mucci, A. A review of the biochemistry of heavy metal biosorption by brown algae. *Water Res.* 2003, 37, 4311–4330.

El comercio. Puno-Perú. Basura, plomo y mercurio: desoladora realidad del lago Titicaca. 18 (18). Marzo 2017.

Fondo para la defensa de la salud ambiental. Disponible en: <http://www.fondosaludambiental.org/?q=node/289>. Fecha de consulta 26 de setiembre del 2018.

Hernández R., Fernández C., Baptista M. Metodología de la Investigación científica. Sexta edición. Edit. McGraw-Hill / Interamericana, S.A. Mexico. 2014. 634pp

IMARPE. Estudio sobre macroalgas en el sur del país. Lima. Perú. 2015: **ISSN:** 0378 – 7702.

Khantz A. Química Clínica Moderna. 7 Edic. Ed. Panamericana, S.A. México 1986.

Khan R., Ikrama S., Kashif M. Removal of Cd (II) from aqueous solution by exploring the biosorption characteristics of gaozaban (*Onosma bracteatum*). *Journal of Environmental Chemical Engineering.* 2014. 2: 1155–1164

Manahan S. Introducción a la Química Ambiental. Reverte, S.A. UNAM. México. 2006. 789 pp

Michalak I., Chojnacka K., Witek-Krowiak A. State of the Art for the Biosorption Process—a Review. *Appl Biochem Biotechnol.* 2013. 170:1389–1416

MINSA – Guía Técnica: Guía de práctica clínica para el diagnóstico y tratamiento de la intoxicación por cadmio R.M N° 757-2013/MINSA. Lima Perú. 2013.

Montgomery D. Diseño y Análisis de Experimentos. 2da Edic. Edit. LIMUSA, S.A. México. 2004. 700pp

Navarro A.E., Blanco D. Llanos B. Flores J. Maldonado H. Bioremoción de cadmio (II) por desechos de algas marinas: Optimización del equilibrio y propuesta de mecanismo. Rev. Soc. Quím. Perú. 2004, 70 (3): 147-157

Navarro A., Ramos K., Campos K., Maldonado H. Elucidación del efecto del pH en la adsorción de metales pesados mediante biopolímeros naturales: cationes divalentes y superficies activas. Revista Iberoamericana de Polímeros. 2006. 7 (2): 113-126.

Organismo de Evaluación y Fiscalización Ambiental. 2014. *Aguas Residuales*. Lima. 2014. Disponible en: https://www.oefa.gob.pe/?wpfb_dl=7827

Osorio L., Tovar A., Fortoul van der Goes, T. En **Albert L.A.** Introducción a la toxicología ambiental. Capítulo 13 p. 211-26. OMS. Metepec; ECO; 1997

Patrón M. Factibilidad de uso de sistema de flujo continuo para la remoción de iones de cadmio y cobre de soluciones acuosas utilizando el alga *Sargassum sinicola*. Tesis para obtener el Grado de Doctor en Ciencias. Centro de Investigaciones del Noroeste, La Paz- Bolivia .2012. 109pp

Peña E. J, Marín H. Ficología Aplicada. características, usos y cultivo de algas marinas. U. del Valle, Colombia, 2016. **ISBN:** 9789587652833.

Plaza J. Remoción de metales pesados empleando algas. Trabajo de Tesis Doctoral. Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata. Argentina. 2012. 166pp

Ponce-Lira, B. , Hernández-Aguilar, S.N., Otazo-Sánchez, E.M. Remoción de cadmio mediante adsorbentes cerámicos empacados en columnas de lecho fijo. *Agroproductividad*. 2018, 11 (4): 124-128.

Quiroz A. T. Biosorción del alga marina parda *Macrocystis pyrifera* en la reducción de cobre en soluciones acuosas a nivel de laboratorio, *SJL*. Lima. 2017. Disponible en: <http://repositorio.ucv.edu.pe/handle/UCV/10874>

Ramírez J. J. Efecto del pH y el tamaño de partícula de *Chondracanthus chamissoi* en adsorción de cromo del efluente de curtiembre “Chimú SAC”. Trujillo . 2016: Disponible en: <http://repositorio.ucv.edu.pe/handle/UCV/6964?show=full>.

Ramón G. Diseños Experimentales. Apuntes de clase del curso Seminario Investigativo VI. Capítulo III. http://viref.udea.edu.co/contenido/menu_alterno/apuntes/ac37-diseno_experiment.pdf

Reyes Y., Vergara I., Torres O., Díaz M., Gonzales E. Contaminación por metales pesados: Implicancias en la salud, ambiente y seguridad alimenticia. Colombia: s.n., 2016. Vol. 16. ISSN: 2422-4324.

Rico N. M., Domínguez S. A. Aplicación del biosorbente modificado de *Pouteria sapota* para la remoción de cadmio en solución acuosa. Tesis para obtener el Título de Licenciada en Ciencias ambientales. Universidad Autónoma del estado de México. México. 2015. 116pp

Rodríguez H. Las aguas residuales y sus efectos contaminantes. 2017. Disponible: <https://ipen.org/sites/default/files/documents/Global%20Mercury%20Hotspots%20ES.pdf>.

Romera, E.; Gonzalez, F.; Ballester, A.; Blazquez, M.L.; Munoz, J.A. Biosorption with algae: A statistical review. *Crit. Rev. Biotechnol.* 2006, 26, 223–235.

Sánchez G. Ecotoxicología del cadmio. Riesgo para la salud de la utilización de suelos ricos en cadmio. Trabajo fin de grado. Facultad de Farmacia, Universidad Complutense. 2016. 23pp

Schiewer, S.; Volesky, B. Biosorption by marine algae. In *Bioremediation*; Springer: Dordrecht, Netherlands, 2000; pp. 139–169.

Siccha A. L. Eficacia de la biosorción de Plomo mediante cochayuyo pre-tratado (*Chondracanthus chamissoi*). Lima. 2012. Disponible en: https://unac.edu.pe/documentos/organizacion/vri/cdcitra/Informes_Finales_Investigacion/Febrero2012/IF_SICCHA%20MACASSI_FCS.pdf.

Villazón I. R.; García G. Contaminantes metálicos en alimentos. En *Temas de Higiene de los Alimentos*. Editorial Ciencias Médicas, La Habana. 2008. pp 170-175.

Vizcaino L., Fuentes N. Biosorción de Cd, Pb y Zn por biomasa pretratada de algas rojas, cáscara de naranja y tuna. Colombia, 2015. DOI: 91139263004.

Volesky, B. Biosorption and me, *Water Research*, 2007. 41 (18), 4017- 4029.

Zhou, T.; Zhou, G.; Song, W.; Eguchi, N.; Lu, W.; Lundin, E.; Jin, T. y Nordberg, G. Cadmium-induced apoptosis and changes in expression of p53, c-jun and MT-I genes in testes and ventral prostate of rats, *Toxicology*, 1999. 142 (1), 1-13.

DECRETOS SUPREMOS

DS N° 021-2009-VIVIENDA - Aprueban Valores Máximos Admisibles para descargas de aguas residuales no domésticas en el sistema de alcantarillado sanitario

D.S. N° 003-2010-MINAM Aprueba Límites Máximos Permisibles para los efluentes de Plantas de Tratamiento de Aguas Residuales Domésticas o Municipales.

D.S. N° 003-2017-MINAM Aprueban Estándares de Calidad Ambiental (ECA) para Aire y establecen Disposiciones Complementarias

D.S. N° 004-2017-MINAM Aprueban Estándares de Calidad Ambiental (ECA) para Agua y establecen Disposiciones Complementarias.

D.S. N° 011- 2017-MINAM Aprueban Estándares de Calidad Ambiental (ECA) para Suelo.

R.M. N° 025-2017-PRODUCE/DGA Concesión otorgada por 30 años a la empresa PERUVIAN SEaweeds SRL para desarrollar actividad de acuicultura – cultivo de *Macrocystis pyrifera*, Distrito San Juan de Marcona-Nazca-Ica.

D. S. N° 010-2018-MINAM Aprueban Límites Máximos Permisibles para Efluentes de los Establecimientos Industriales Pesqueros de Consumo Humano Directo e Indirecto.

ANEXOS

ANEXO 1. Las principales especies de macroalgas de importancia comercial en el litoral del Perú y clasificación taxonómica *Macrocystis pyrifera*:

ALGAS	DISTRIBUCIÓN
Verdes (Chlorophyta):	Desde Lambayeque hasta Ica. Destaca: <ul style="list-style-type: none"> • la lechuga o <i>Ulva sp.</i>
Rojas (Rhodophyta):	Desde Lambayeque hasta la parte central de Ica. Destacan tres: <ul style="list-style-type: none"> • el pelillo con dos especies: <i>Gracilaria sp.</i> y <i>Graciolariopsis sp.</i>; • el yuyo, <i>Chondracanthus sp.</i>; y • el cochayuyo <i>Porphyra sp.</i>
Pardas (Phaeophyta):	Desde Ica hasta la parte norte de Tacna. Destacan: <ul style="list-style-type: none"> • el aracanto o negra, <i>Lessonia nigrescens</i>; • el aracanto o palo, <i>Lessonia trabeculata</i>; y • el zargazo o bolita <i>Macrocystis pyrifera</i>.

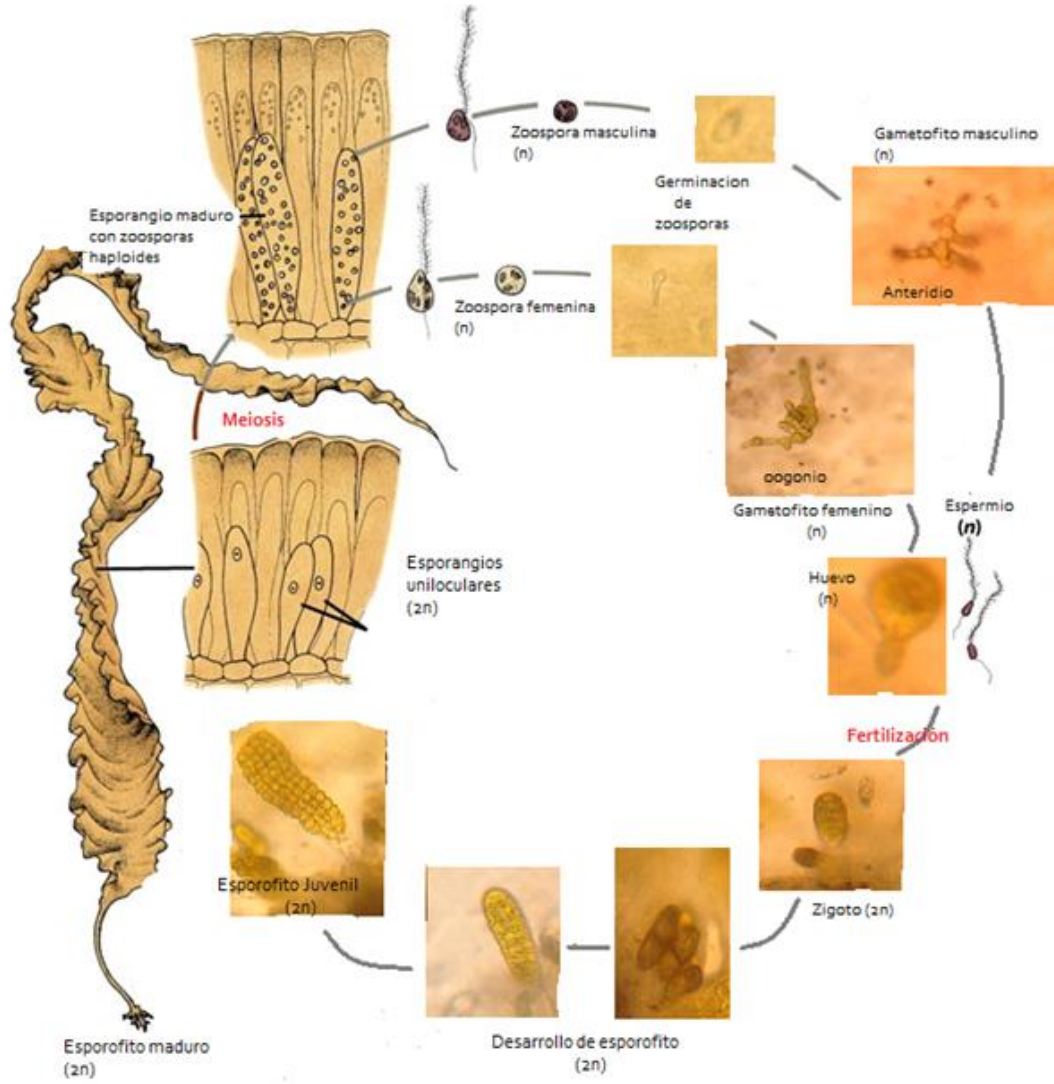
Clasificación Taxonómica *Macrocystis pyrifera*

- División: Phaeophyta
- Clase: Phaeophyceae
- Orden: Laminariales
- Familia: *Lessoniaceae*
- Género: *Macrocystis*
- Especie: *Macrocystis pyrifera*

Nombres comunes

Perú: Sargazo

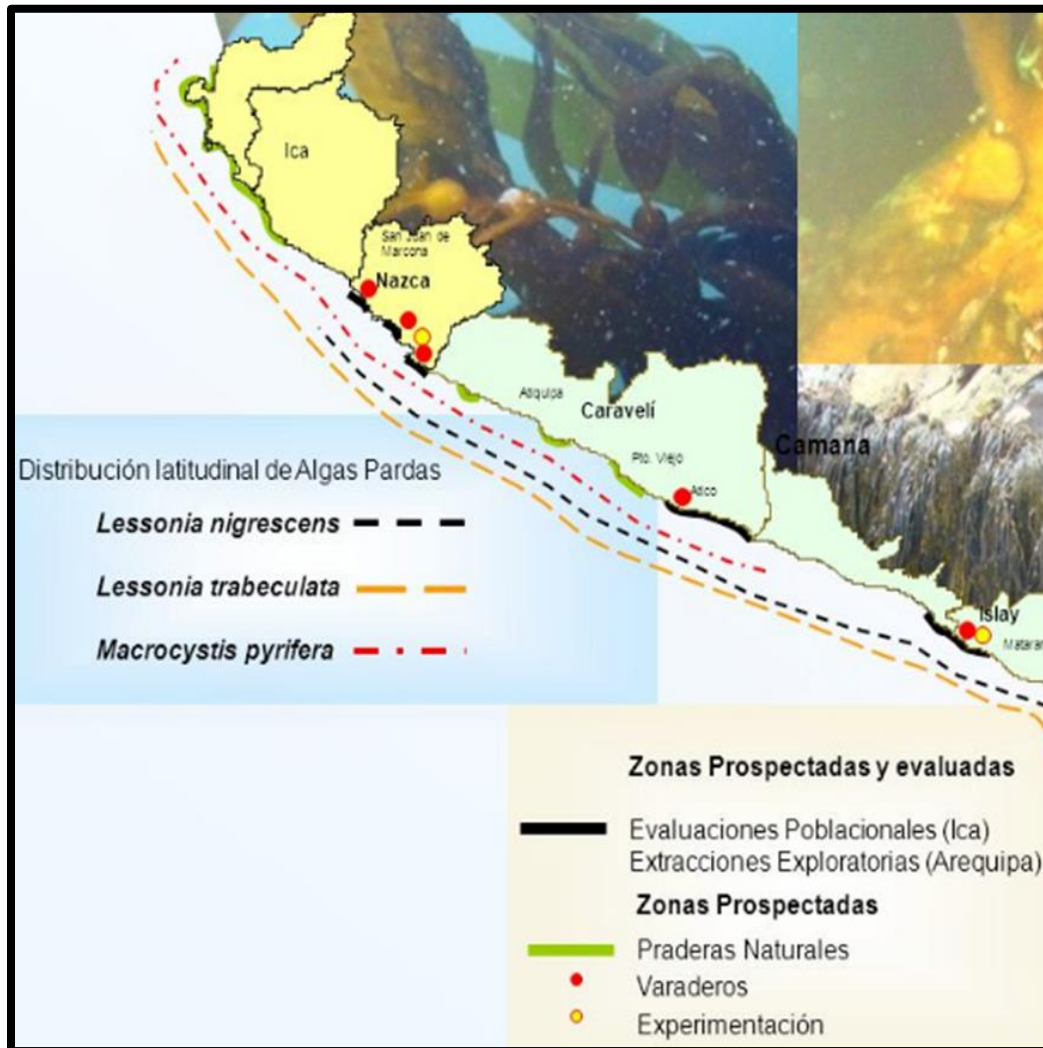
ANEXO 2. Ciclo de vida de *Macrocystis pyrifera*



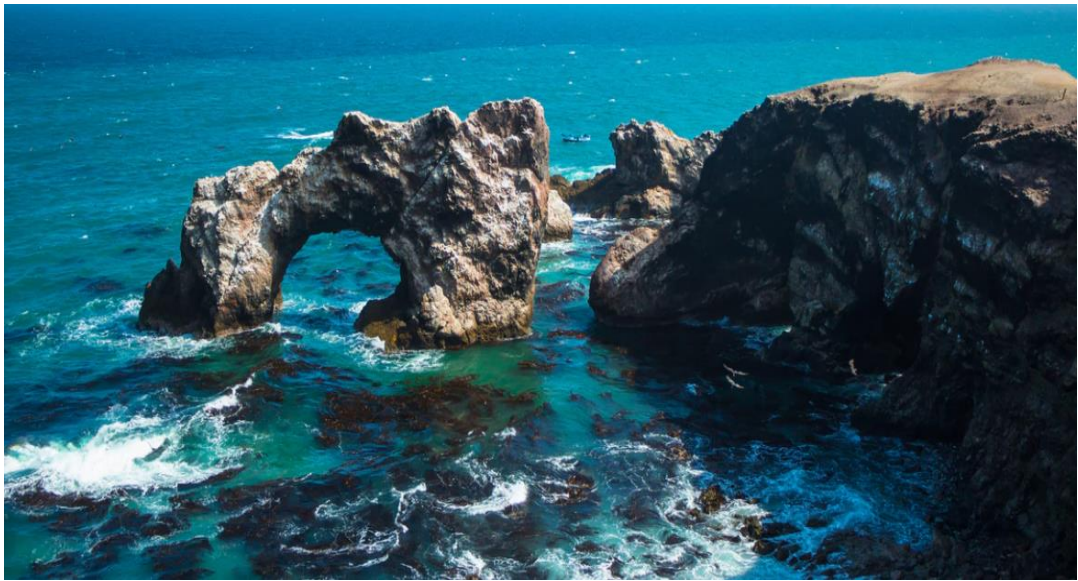
Ciclo de vida de *Macrocystis pyrifera*

<http://cursa.ihmc.us/rid=1N0H4LKSJ-XKR093-432J/1MZNS3V00IWW1Y1JI7FIimage>

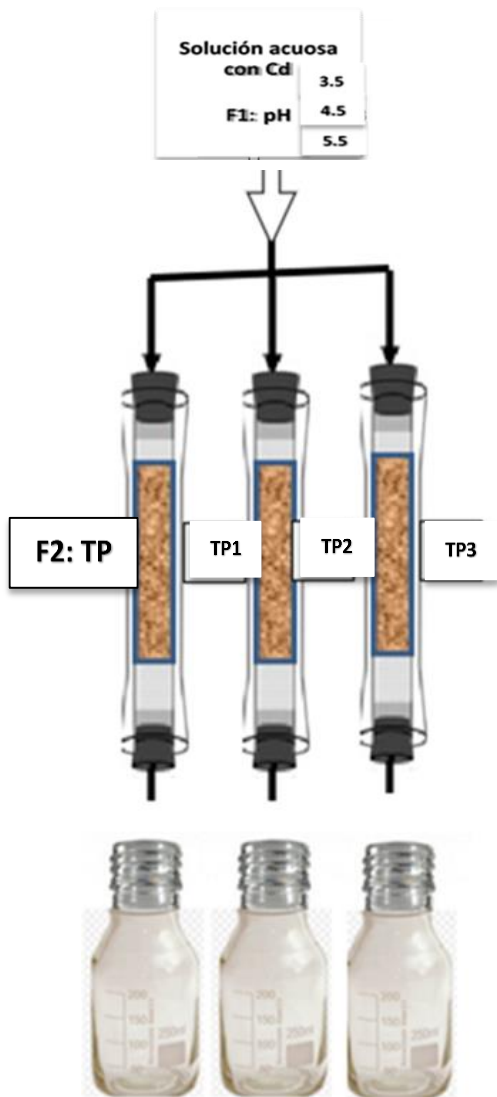
ANEXO 3. Algas marinas de importancia comercial en el Perú y su distribución en el litoral



ANEXO 4. Vistas panorámicas del crecimiento de *M. pyrifera* en el Área Natural
Protegida San Fernando - Norte de Marcona



ANEXO 4. Esquema e imagen del proceso de evaluación de la influencia del pH y tamaño de partícula en adsorción de cadmio en una solución acuosa, utilizando *Macrocystis pyrifera*.



ANEXO 5. LABORATORIO NKAP S.R.L: determinación de la concentración de cadmio inicial y residual en la solución acuosa de estudio.




LABORATORIOS AMBIENTALES

**RENOVAMOS NUESTRA
ACREDITACIÓN POR INACAL**

ACREDITACIÓN ISO 17025

 **INACAL**
Instituto Nacional
de Calidad

ANEXO 6. Preparación de la solución acuosa contaminada con cadmio.

Solución estandarizada de cadmio: nitrato de cadmio 1000ppm



Preparación de la solución de cadmio: nitrato de cadmio 10ppm



ANEXO 7. Condiciones de trabajo para la adsorción de cadmio y resultados obtenidos de la medición (mg/L) tanto en el control-entrada del flujo como en los de tratamiento-salida, la cantidad adsorbida y su porcentaje de adsorción (%).

N°	pH	Tamaño de partícula (mm)	Caudal (mL.h ⁻¹)	Altura del material en columna (mm)	Medición (mg/L) (Control-Entrada)	Medición (mg/L) (Tratamientos-Salida)	Adsorción (mg/L)	Adsorción (%)
1	3,5	1,000-0,850	48	80	9,828	4,030	5,798	58,90
2					9,956	4,005	5,951	59,77
3					10,008	4,018	5,990	59,85
4		0,850-0,425			9,828	3,533	6,295	64,05
5					9,956	3,495	6,461	64,89
6					10,008	3,511	6,497	64,92
7		0,425-0,250			9,828	0,602	9,226	93,87
8					9,956	0,598	9,358	93,99
9					10,008	0,612	9,396	93,88
10	4,5	1,000 -0,850			10,050	4,001	6,049	60,19
11					10,182	3,975	6,207	60,96
12					9,892	3,758	6,134	62,01
13		0,850-0,425			10,050	3,006	7,044	70,09
14					10,182	2,896	7,286	71,56
15					9,892	2,875	7,017	70,94
16		0,425-0,250			10,050	0,101	9,949	99,00
17					10,182	0,098	10,084	99,04
18					9,892	0,125	9,767	98,74
19	5,5	1,000-0,850			10,300	3,789	6,511	63,21
20					10,065	3,780	6,285	62,44
21					10,226	3,568	6,658	65,11
22		0,850-0,425			10,300	2,345	7,955	77,23
23					10,065	2,245	7,820	77,69
24					10,226	2,486	7,740	75,69
25		0,425-0,250			10,300	0,071	10,229	99,31
26					10,065	0,068	9,997	99,32
27					10,226	0,084	10,142	99,18

Medición de cadmio - Fuente: Propia - laboratorio NKAP Trujillo.

ANEXO 8. Valores de cadmio en mg/L y en porcentaje (%) en los diferentes tratamientos de pH y tamaño de partícula en la adsorción de la biomasa seca de *Macrocystis pyrifera*, comparado con los valores las normas nacionales vigentes.

tratamiento pH/tamaño de partícula	CC_i Cd (mg/L)	CC_r Cd (mg/L)	DS N° 004-2017-MINAM ECA (mg/L)	DS N° 021-2009-VIVIENDA VMA (mg/L)	CC_a (mg/L)	Adsorción %
pH 3.5 / 1.000-0.850mm	9.931	4.018	0.01	0.2	5.913	59.541
pH 3.5 / 0.850-0.425mm	9.931	3.513	0.01	0.2	6.418	64.626
pH 3.5 / 0.425-0.250mm	9.931	0.604	0.01	0.2	9.327	93.918
pH 4.5 / 1.000-0.850mm	10.041	3.911	0.01	0.2	6.13	61.05
pH 4.5 / 0.850-0.425mm	10.041	2.926	0.01	0.2	7.115	70.86
pH 4.5 / 0.425-0.250mm	10.041	0.108	0.01	0.2	9.933	98.924
pH 5.5 / 1.000-0.850mm	10.197	3.712	0.01	0.2	6.485	63.597
pH 5.5 / 0.850-0.425mm	10.197	2.359	0.01	0.2	7.838	76.866
pH 5.5 / 0.425-0.250mm	10.197	0.074	0.01	0.2	10.123	99.274

CC_i: concentración inicial de cadmio en la solución acuosa antes de la elución.

CC_r: concentración residual de cadmio en la solución eluída.

CC_a: concentración de cadmio adsorbida

ECA: Estándares de Calidad Ambiental para Agua en todas sus Categorías.

VMA: Valores Máximos Admisibles para descargas de aguas residuales no domésticas en el sistema de alcantarillado sanitario

ANEXO 9. Estándares de Calidad Ambiental (ECA) para Agua, vigente.

**DECRETO SUPREMO
N° 004-2017-MINAM**

ANEXO

Categoría 1: Poblacional y Recreacional

Subcategoría A: Aguas superficiales destinadas a la producción de agua potable

Parámetros	Unidad de medida	A1	A2	A3
		Aguas que pueden ser potabilizadas con desinfección	Aguas que pueden ser potabilizadas con tratamiento convencional	Aguas que pueden ser potabilizadas con tratamiento avanzado
INORGÁNICOS				
Aluminio	mg/L	0,9	5	5
Antimonio	mg/L	0,02	0,02	**
Arsénico	mg/L	0,01	0,01	0,15
Bario	mg/L	0,7	1	**
Berilio	mg/L	0,012	0,04	0,1
Boro	mg/L	2,4	2,4	2,4
Cadmio	mg/L	0,003	0,005	0,01
Cobre	mg/L	2	2	2
Cromo Total	mg/L	0,05	0,05	0,05
Hierro	mg/L	0,3	1	5
Manganeso	mg/L	0,4	0,4	0,5
Mercurio	mg/L	0,001	0,002	0,002
Molibdeno	mg/L	0,07	**	**

Subcategoría B: Aguas superficiales destinadas para recreación

Parámetros	Unidad de medida	B1	B2
		Contacto primario	Contacto secundario
Berilio	mg/L	0,04	**
Boro	mg/L	0,5	**
Cadmio	mg/L	0,01	**
Cobre	mg/L	2	**
Cromo Total	mg/L	0,05	**

Categoría 2: Extracción, cultivo y otras actividades marino costeras y continentales

Parámetros	Unidad de medida	C1	C2	C3	C4
		Extracción y cultivo de moluscos, equinodermos y tunicados en aguas marino costeras	Extracción y cultivo de otras especies hidrobiológicas en aguas marino costeras	Actividades marino portuarias, industriales o de saneamiento en aguas marino costeras	Extracción y cultivo de especies hidrobiológicas en lagos o lagunas
INORGÁNICOS					
Amoniaco Total (NH ₃)	mg/L	**	**	**	(1)
Antimonio	mg/L	0,64	0,64	0,64	**
Arsénico	mg/L	0,05	0,05	0,05	0,1
Boro	mg/L	5	5	**	0,75
Cadmio	mg/L	0,01	0,01	**	0,01
Cobre	mg/L	0,0031	0,05	0,05	0,2
Cromo VI	mg/L	0,05	0,05	0,05	0,10
Mercurio	mg/L	0,00094	0,0001	0,0018	0,00077

Categoría 3: Riego de vegetales y bebida de animales

Parámetros	Unidad de medida	D1: Riego de vegetales		D2: Bebida de animales
		Agua para riego no restringido (c)	Agua para riego restringido	Bebida de animales
Arsénico	mg/L	0,1		0,2
Bario	mg/L	0,7		**
Berilio	mg/L	0,1		0,1
Boro	mg/L	1		5
Cadmio	mg/L	0,01		0,05
Cobre	mg/L	0,2		0,5
Cobalto	mg/L	0,05		1
Cromo Total	mg/L	0,1		1

Categoría 4: Conservación del ambiente acuático

Parámetros	Unidad de medida	E1: Lagunas y lagos	E2: Ríos		E3: Ecosistemas costeros y marinos	
			Costa y sierra	Selva	Estuarios	Marinos
INORGÁNICOS						
Antimonio	mg/L	0,64	0,64	0,64	**	**
Arsénico	mg/L	0,15	0,15	0,15	0,036	0,036
Bario	mg/L	0,7	0,7	1	1	**
Cadmio Disuelto	mg/L	0,00025	0,00025	0,00025	0,0088	0,0088
Cobre	mg/L	0,1	0,1	0,1	0,05	0,05
Cromo VI	mg/L	0,011	0,011	0,011	0,05	0,05
Mercurio	mg/L	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001

ANEXO 10. Valores Máximos Admisibles (VMA) de las descargas de aguas residuales no domésticas en el sistema de alcantarillado sanitario

**DECRETO SUPREMO
N° 021-2009-VIVIENDA**

ANEXO N° 02

Valores Máximos Admisibles (1)

PARAMETRO	UNIDAD	EXPRESIÓN	VMA PARA DESCARGAS
			AL SISTEMA DE ALCANTARILLADO
Aluminio	mg/L	Al	10
Arsénico	mg/L	As	0.5
Boro	mg/L	B	4
Cadmio	mg/L	Cd	0.2
Cianuro	mg/L	CN ⁻	1
Cobre	mg/L	Cu	3
Cromo hexavalente	mg/L	Cr ⁺⁶	0.5
Cromo total	mg/L	Cr	10
Manganeso	mg/L	Mn	4
Mercurio	mg/L	Hg	0.02
Níquel	mg/L	Ni	4
Plomo	mg/L	Pb	0.5
Sulfatos	mg/L	SO ₄ ⁻²	500
Sulfuros	mg/L	S ⁻²	5
Zinc	mg/L	Zn	10
Nitrógeno Amoniacal	mg/L	NH ⁺⁴	80
pH (2)	unidad	pH	6-9
Sólidos Sedimentables (2)	MI/L/h	S.S.	8.5
Temperatura(2)	°C	T	<35

ANEXO 11. Ing. Pesq. **Manuel Milla Hernandez**, pescador artesanal de Marcona y
Presidente de Comunidad Pesquera Artesanal de Marcona (COPMAR)



Los pescadores de Marcona han aprendido a aprovechar la macroalga marina parda *Macrocystis pyrifera*, generando diferentes productos aumentando el valor agregado de dicha alga con el título **“DE BASURA A TESORO”**.

ANEXO 12. Composición química de la harina de *M. pyrifera* (% en base seca).

FRACCION	CANTIDAD
Humedad	7.66 ± 0.23
Cenizas	46.80 ± 0.28
Proteínas	12.77 ± 0.12
Lípidos	0.22 ± 0.01
Fibra cruda	5.99 ± 0.21
E. L. N.	34.22
Energía Mcal/Kg	2.04 ± 0.73
FDN	19.9
FDA	12.6
Hemicelulosa	7.3
Celulosa	8.6
Lignina	3.6

E. L. N.: Extracto libre de nitrógeno

FDN: Fibra neutro detergente

FDA: Fibra ácido detergente

Contenido de minerales en el alga (base seca).

FRACCIÓN	CANTIDAD
Macroelementos	
Na mg/g	48.4
Mg mg/g	12.9
Ca mg/g	15.4
K mg/g	93.4
Microelementos	
Cu mg/kg	1.77
Fe mg/kg	717.33
Mn mg/kg	10.54
Zn mg/kg	12.24
Pb mg/kg	N.D.

ANEXO 13. Determinación de cadmio en la solución acuosa inicial y final (después de los tratamientos de adsorción)



**LABORATORIO DE ENSAYO
ACREDITADO POR EL
ORGANISMO PERUANO DE
ACREDITACIÓN INACAL-DA
CON REGISTRO No LE 026**



INFORME DE ENSAYO

T-684-J218-LJVRS

Pág. 01 de 05

CLIENTE : LAURA JULIA VICTORIA RÍOS SEVILLANO
 TESIS: " ADSORCIÓN DE METALES PESADOS EMPLEANDO MACROSYSTIS PYRIFERA"

METODO DE ENSAYO : Químico

ITEM DE ENSAYO : Agua Residual

PRESENTACIÓN DE LOS ITEM DE ENSAYO : Envases de plástico
 Preservadas


MUESTREO : Muestras tomadas por el cliente

LUGAR Y FECHAS DE RECEPCIÓN : Trujillo, 12 de octubre de 2018
 Hora: 10:10

LUGAR Y FECHAS DE EJECUCIÓN : Trujillo, 12 de octubre de 2018

MÉTODO DE ENSAYO

Parámetro	Norma-Método	Límite de detección
Metales Totales por ICP (Cadmio.	EPA 200.7, Rev. 4.4 1994	Cd <0.0027, (mg/L)

Sello	Fecha Emisión	Jefe Administrativo	Jefe del Laboratorio de Quimica
	22/10/2018	 Christian Moran Rodriguez	 Edder Neyra Jaico

LOS RESULTADOS DE LOS ENSAYOS CORRESPONDEN A LOS ENSAYOS SOLICITADOS PARA LOS ITEM DE ENSAYO RECIBIDOS.

PROHIBIDA LA REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL SIN EL PERMISO DE NKAP SRL.

> Todos los resultados de los ensayos son considerados confidenciales.

> Las muestras serán conservadas de acuerdo al periodo de perecibilidad del ensayo analizado por un tiempo máximo de 5 días después de emitido el informe de ensayo; luego serán eliminadas salvo requerimiento expreso del cliente

> Informes de ensayo no deben ser utilizados como una certificación de conformidad con normas de producto o como certificado del sistema de calidad de la entidad que lo produce.

T-684-J218-LJVRS

INFORME DE ENSAYO

T-684-J218-LJVRS

Pág. 02 de 05

Código de Laboratorio			T-684-01	T-684-02	T-684-03
Código de Cliente			A 1 T	A 45 G	A 45 M
Ítem de Ensayo			Agua Residual	Agua Residual	Agua Residual
Fecha de Muestreo			11/10/2018	11/10/2018	11/10/2018
Hora de Muestreo			16:00	19:15	19:30
Parámetro	Símbolo	Unidad			
Metales Totales por ICP					
Cadmio	Cd	mg/L	10.05	4.001	3.006



INFORME DE ENSAYO

T-684-J218-LJVRS

Pág. 03 de 05

Código de Laboratorio			T-684-04	T-684-05	T-684-06
Código de Cliente			A 45 P	A 2 T	A 35 G
Ítem de Ensayo			Agua Residual	Agua Residual	Agua Residual
Fecha de Muestreo			11/10/2018	11/10/2018	11/10/2018
Hora de Muestreo			19:45	16:15	19:15
Parámetro	Símbolo	Unidad			
Metales Totales por ICP					
Cadmio	Cd	mg/L	0.101	9.828	4.030



T-684-J218-LJVRS

INFORME DE ENSAYO

T-684-J218-LJVRS

Pág. 04 de 05

Código de Laboratorio			T-684-07	T-684-08	T-684-09
Código de Cliente			A 35 M	A 35 P	A 3 T
Ítem de Ensayo			Agua Residual	Agua Residual	Agua Residual
Fecha de Muestreo			11/10/2018	11/10/2018	11/10/2018
Hora de Muestreo			19:30	19:45	16:30
Parámetro	Símbolo	Unidad			
Metales Totales por ICP					
Cadmio	Cd	mg/L	3.533	0.602	10.30



INFORME DE ENSAYO

T-684-J218-LJVRS

Pág. 05 de 05

Código de Laboratorio			T-684-10	T-684-11	T-684-12
Código de Cliente			A 55 G	A 55 M	A 55 P
Ítem de Ensayo			Agua Residual	Agua Residual	Agua Residual
Fecha de Muestreo			11/10/2018	11/10/2018	11/10/2018
Hora de Muestreo			19:15	19:30	19:45
Parámetro	Símbolo	Unidad			
Metales Totales por ICP					
Cadmio	Cd	mg/L	3.789	2.345	0.071

