Universidad Católica de Santa María

Facultad de Ciencias Farmacéuticas, Bioquímicas y Biotecnológicas

Escuela Profesional de Ingeniería Biotecnológica

Evaluación del efecto de la proporción quitosano-carbón activado y pH sobre la eficiencia de remoción del colorante Direct Red 81 mediante perlas híbridas

Tesis presentada por:

Mamani Pereyra, Ada Carola

ORCID: 0009-0005-4341-542X

para optar el Título Profesional de Ingeniera Biotecnóloga

Asesor:

Dr. Jiménez Pacheco, Hugo Guillermo

ORCID: 0009-0001-5177-1126

Arequipa - Perú

2026

UCSM-ERP

UNIVERSIDAD CATÓLICA DE SANTA MARÍA

INGENIERIA BIOTECNOLOGICA

TITULACIÓN CON TESIS

DICTAMEN APROBACIÓN DE BORRADOR

Arequipa, 03 de Octubre del 2026

Dictamen: 017258-C-EPIB-2026

Visto el borrador del expediente 017258, presentado por:

2019118132 - MAMANI PEREYRA ADA CAROLA

Titulado:

EVALUACIÓN DEL EFECTO DE LA PROPORCIÓN QUITOSANO-CARBÓN ACTIVADO Y PH SOBRE LA EFICIENCIA DE REMOCIÓN DEL COLORANTE DIRECT RED 81 MEDIANTE PERLAS HÍBRIDAS

Nuestro dictamen es:

APROBADO

Titulo Profesional/Titulo de Segunda Especialidad/Grado Académico a optar:

INGENIERO BIOTECNOLOGO

45830984 - PAREDES ZAVALA JOSHELYN MARIANGELA
DICTAMINADOR

43085216 - MEDINA CABRERA EDILBERTO VICENTE
DICTAMINADOR

45482246 - ORTIZ ROMERO DERLY DAVID
DICTAMINADOR

EVALUACIÓN DEL EFECTO DE LA PROPORCIÓN QUITOSANO-CARBÓN ACTIVADO Y PH SOBRE LA EFICIENCIA DE REMOCIÓN DEL COLORANTE DIRECT RED 81 MEDIANTE PERLAS HÍBRIDAS

INFORME DE ORIGINALIDAD

2%	2%	2%	1%
INDICE DE SIMILITUD	FUENTES DE INTERNET	PUBLICACIONES	TRABAJOS DEL ESTUDIANTE

FUENTES PRIMARIAS

1	hdl.handle.net Fuente de Internet	1%
2	repositorio.unaj.edu.pe Fuente de Internet	1%
3	bolsa-trabajo.upads.edu.pe Fuente de Internet	1%

Excluir citas	Apagado	Excluir coincidencias	< 1%
Excluir bibliografía	Apagado		

Dedicatoria

Con gratitud y cariño, dedico la presente tesis a mis padres, Crecencio y Roxana, por su apoyo constante, por creer en mí y por acompañarme en cada etapa de este camino. Su confianza y esfuerzo han sido fundamentales para alcanzar este logro.

A mis hermanos, Junior y Ruth, por su motivación, su ejemplo y por estar siempre presentes a lo largo de mi formación.

Y a la Carito de 7 años, aquella niña que nunca dejó de soñar con ser profesional y que, hoy, con perseverancia, logró convertir ese sueño en realidad.

Agradecimientos

En primer lugar, agradezco a Dios por brindarme la fortaleza, la sabiduría y la perseverancia necesarias para no rendirme ante las dificultades y culminar con éxito esta etapa tan importante de mi formación profesional. Su guía y protección estuvieron presentes a lo largo de todo este camino.

Expreso mi más sincero y profundo agradecimiento al Dr. Hugo Jiménez, director del Instituto de Investigación e Innovación en Energías Renovables y Medio Ambiente, por su apoyo incondicional, confianza y mentoría durante el desarrollo de este proyecto. Gracias a su liderazgo, compromiso y visión, tuve la oportunidad de integrarme a un equipo dedicado a la investigación, la innovación y la sostenibilidad, una experiencia que fue fundamental para la realización de esta tesis. Su confianza en mis capacidades y su permanente disposición para guiarme y motivarme en cada etapa marcaron significativamente mi crecimiento académico y profesional.

De igual manera, quiero dar las gracias a los investigadores del instituto, Jhon Quispe y Eric Vilca, por su asesoría continua, su paciencia y su disposición para compartir sus conocimientos y experiencias. Cada una de sus observaciones, aportes técnicos y valioso acompañamiento me permitieron fortalecer y consolidar esta investigación.

De manera especial, agradezco a mi familia por su amor, paciencia y respaldo constante a lo largo de todo este proceso. A mis padres, por ser mi mayor fortaleza y el motor de mis metas. A mis hermanos, por sus palabras de aliento y por acompañarme en cada paso. Agradezco también a la familia Pinto Zegarra por abrirme las puertas de su hogar en esta hermosa ciudad de Arequipa; su hospitalidad y apoyo fueron fundamentales para alcanzar este logro.

A Tobias, por acompañarme en cada desvelo frente a la computadora, por obligarme a tomar los descansos necesarios, por escuchar pacientemente mis borradores en voz alta, cuidar mis pies en las noches de estudio y recordarme siempre que hay vida más allá de la pantalla.

Por último, guardo un espacio para mis amigos Kiara Velásquez, Brayan Maidana, Jesús Valdivia, Renzo Paucar y Katherine Carcino, por su amistad, respaldo y palabras de ánimo hasta el último momento. Su compañía, comprensión y aliento hicieron que este trayecto fuera mucho más llevadero y significativo.

Epígrafe

"No temas, porque yo estoy contigo; no te angusties, porque yo soy tu Dios. Te fortaleceré y te ayudaré; te sostendré con mi diestra victoriosa"

(Isaías 41:10)

RESUMEN

La presente investigación evaluó el efecto de la proporción quitosano-carbón activado (CS-AC) y del pH sobre la eficiencia de remoción del colorante aniónico Direct Red 81 (DR81) mediante perlas híbridas. El quitosano se obtuvo de caparazones de *Cryphiops caementarius*, con un grado de desacetilación de 80.28 %, y el carbón activado se obtuvo de pepas de *Olea europaea*, con un área superficial de 1 721 m^2/g. Se prepararon perlas con proporciones CS-AC de 100-0, 85-15, 70-30, 55-45 y 40-60 %, mediante gelificación alcalina. La caracterización por SEM y FTIR evidenció una adecuada integración física de los componentes. Se empleó un diseño de mezclas con restricciones y modelamiento de superficie de respuesta para evaluar la remoción de DR81 a pH 5, 7 y 9. El modelo cuadrático presentó un ajuste significativo en los tres niveles de pH, con R^2 ajustados de 97.02 %, 96.13 % y 96.41 %, respectivamente. La optimización determinó como condiciones óptimas 71.99 % CS y 28.01 % AC a pH 5; 82.11 % CS y 17.89 % AC a pH 7; y 80.62 % CS y 19.38 % AC a pH 9. La mayor eficiencia experimental fue de 98.41 % con la formulación 85:15 a pH 7. La prueba de Kruskal-Wallis evidenció diferencias significativas entre los niveles de pH ($H = 15.77$; $gl = 2$; $p < 0.05$). La cinética presentó mejores ajustes con PFO a pH 5, PSO a pH 7 y Elovich a pH 9; la isoterma de Langmuir mostró $R^2 > 0.99$ y una capacidad máxima de 128.21 mg/g. Después de cinco ciclos, la eficiencia de reutilización fue superior al 80 %. Se concluye que las perlas híbridas CS-AC presentan un alto potencial para la remoción de DR81 en sistemas de tratamiento de agua.

Palabras clave: quitosano, carbón activado, tratamiento de aguas.

ABSTRACT

The present study evaluated the effect of the chitosan-activated carbon (CS-AC) ratio and pH on the removal efficiency of the anionic dye Direct Red 81 (DR81) using hybrid beads. Chitosan was obtained from the shells of *Cryphiops caementarius*, with a degree of deacetylation of 80.28 %, while activated carbon was obtained from *Olea europaea* pits, with a surface area of 1.721 m^2/g. Beads with CS-AC ratios of 100-0, 85-15, 70-30, 55-45, and 40-60 % were prepared by alkaline gelation. SEM and FTIR characterization evidenced an adequate physical integration of the components. A constrained mixture design and response surface methodology were employed to evaluate DR81 removal at pH 5, 7, and 9. The quadratic model showed a significant fit at all three pH levels, with adjusted R^2 values of 97.02%, 96.13 %, and 96.41 %, respectively. Optimization determined the optimal conditions as 71.99 % CS and 28.01 % AC at pH 5; 82.11 % CS and 17.89 % AC at pH 7; and 80.62 % CS and 19.38 % AC at pH 9. The highest experimental removal efficiency was 98.41 %, achieved with the 85:15 formulation at pH 7. The Kruskal-Wallis test revealed significant differences among the pH levels ($H = 15.77$; $df = 2$; $p < 0.05$). The kinetic analysis showed the best fit with the PFO model at pH 5, the PSO model at pH 7, and the Elovich model at pH 9. The Langmuir isotherm showed $R^2 > 0.99$ and a maximum adsorption capacity of 128.21 mg/g. After five cycles, the reuse efficiency remained above 80%. It is concluded that CS-AC hybrid beads have high potential for DR81 removal in water treatment systems.

Keywords: chitosan, activated carbon, water treatment.

ÍNDICE

DEDICATORIA

AGRADECIMIENTOS

EPÍGRAFE

RESUMEN

ABSTRACT

INTRODUCCIÓN 1

OBJETIVOS 4

Objetivo general 4

Objetivos específicos 4

CAPITULO I 6

1. MARCO TEORICO 7

1.1. Industria textil 7

1.1.1. Contaminación acuática 7

1.1.2. Colorantes textiles y sus efectos en la salud 8

1.1.3. Colorante Direct Red 81 9

1.2. Procesos de adsorción para la remoción de colorantes 12

1.2.1. Naturaleza del proceso: fisisorción frente a quimisorción 12

1.2.2. Mecanismos de transferencia de masa y difusión intraparticular 13

1.2.3. Estabilidad química, comportamiento según el pH y fuerzas intermoleculares 13

1.2.4. Factores que afectan la adsorción 15

1.3. Quitosano como material adsorbente 17

1.3.1. Origen y obtención 17

1.3.2. Propiedades 18

1.4. Carbón activado como adsorbente 20
1.4.1. Origen y obtención 20
1.4.2. Propiedades 20
1.5. Modelos de adsorción 22
1.5.1. Cinéticas de adsorción 22
1.5.2. Isotermas de adsorción 23
CAPITULO II 25
2. MATERIALES Y MÉTODOS 26
2.1. Lugar de ejecución 26
2.2. Materiales 26
2.2.1. Material biológico 26
2.2.2. Reactivos 26
2.2.3. Material de vidrio 26
2.2.4. Aparatos y equipos 27
2.2.5. Softwares 27
2.2.6. Otros 27
2.3. Métodos 28
2.3.1. Preparación y caracterización de perlas híbridas con diferentes proporciones de CS-AC 28
2.3.2. Evaluación del efecto de la proporción CS-AC y pH sobre la eficiencia de remoción del colorante DR81 34
2.3.3. Determinación de los modelos cinéticos e isotermas de adsorción 36
2.3.4. Evaluación de la eficiencia de reutilización de las perlas híbridas 39
2.3.5. Diseño experimental 40
CAPITULO III 45
3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN 46
3.1. Caracterización de materias primas 46
3.1.1. Caracterización del quitosano 46

3.1.2. Carbón activado 48
3.2. Caracterización de perlas híbridas CS-AC 50
3.2.1. Apariencia física y morfología 50
3.2.2. Contenido de humedad 53
3.2.3. Índice de hinchamiento 55
3.2.4. Composición funcional de superficie 56
3.3. Evaluación experimental 59
3.4. Modelamiento estadístico y optimización 61
3.4.1. Optimización de la proporción CS-AC 61
3.4.2. Validación experimental 62
3.4.3. Análisis de gráficos 62
3.5. Efecto del pH sobre la eficiencia de remoción 67
3.6. Cinéticas de adsorción 69
3.7. Isotermas de adsorción 74
3.8. Reutilización del adsorbente 77
3.9. Mecanismo de adsorción y comparación con la literatura 81
CONCLUSIONES 85
RECOMENDACIONES 87
REFERENCIAS 88

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Variables e indicadores para evaluar el efecto de la proporción quitosano-carbón activado y pH sobre la eficiencia de remoción del colorante DR81 mediante perlas híbridas. . 5

Tabla 2. Modelos cinéticos para comprender el mecanismo del proceso de adsorción dependiente del tiempo de colorante DR81 (32,42,83,90,91). 37

Tabla 3. Modelos de isoterma para describir el comportamiento del proceso de adsorción y evaluar las interacciones entre el adsorbato y el adsorbente (42,94,96,99,100,103) 39

Tabla 4. Matriz de diseño experimental del sistema de mezclas CS-AC y niveles de pH (5, 7 y 9). 42

Tabla 5. Diámetro promedio y variabilidad del tamaño de las perlas secas CS-AC (n=154). 50

Tabla 6. Contenido de humedad y variabilidad de las perlas de CS-AC (n=3). 53

Tabla 7. Índice de hinchamiento y variabilidad de las perlas de CS-AC (n=154 perlas evaluadas por proporción). 55

Tabla 8. Eficiencia de remoción del colorante DR81 (%) para diferentes proporciones CS-AC a distintos valores de pH. 59

Tabla 9. Indicadores estadísticos de los modelos cuadráticos ajustados. 61

Tabla 10. Optimización de la proporción CS-AC a diferentes condiciones de pH. 62

Tabla 11. Resultados de la capacidad predictiva de las condiciones obtenidas mediante la optimización. 62

Tabla 12. Resultados de la prueba de Kruskal-Wallis para la eficiencia de remoción según pH. 67

Tabla 13. Datos experimentales de la cinética de adsorción de colorante DR81 a pH 5,7 y 9. 69

Tabla 14. Parámetros cinéticos obtenidos mediante los modelos PFO, PSO, Elovich y difusión intraparticular. 72

Tabla 15. Parámetros de isoterma obtenidos mediante los modelos Langmuir, Freundlich, Temkin y Dubinin-Radushkevich. 76

Tabla 16. Resultados de la eficiencia de reutilización de las perlas híbridas 78

Tabla 17. Comparación de la eficiencia de remoción de las perlas híbridas CS-AC frente a otros adsorbentes de la literatura. 83

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Clasificación de colorantes textiles. 9

Figura 2. Estructura química de DR81: químicamente denominado disodio7-benzamido-4-hidroxi-3-[[4-[(4-sulfonatofenil)azo]fenil]azo] naftaleno-2-sulfonato. Adaptado de (43)..... 10

Figura 3. Mecanismos de adsorción. Adaptado de (14) 15

Figura 4. Estructura molecular de la (a) quitina (b) quitosano poli[β-(1-4)-2-amino-2-desoxi-D-glucopiranosa]. Modificado de (60). 17

Figura 5. Preparación del caparazón de camarón de río (*C.caementarius*) para obtención de quitosano: (A) lavado, (B) secado, (C) pulverización, (D) tamizado y (E) almacenamiento. . 29

Figura 6. Obtención de quitosano: (A) desmineralización, (B) desproteinización, (C) lavado y secado y (D) caracterización por FTIR 30

Figura 7. Preparación de la pepa de aceituna (*Olea europaea*) para obtención de carbón activado: (A) lavado y secado (B) pulverizado y tamizado. 31

Figura 8. Obtención de carbón activado: (A) tamizado (B) activación química con H_3PO_4 (C) y (D) tratamiento térmico (E) secado. 32

Figura 9. Preparación de perlas híbridas: (A) pesado (B) disolución (C) formación de perlas (D) lavado. 33

Figura 10. Diagrama de sistema de columna (A) diseño (B) construcción del sistema en columna. 35

Figura 11. (A) Apariencia física del quitosano obtenido a partir de residuos de caparazón de camarón (B) Solubilidad del quitosano en ácido acético al 1 %. 46

Figura 12. Comparativa de espectros FTIR del material sintetizado (**línea azul**) frente al patrón de quitosano de referencia (**línea roja**). 47

Figura 13. (A) Carbón activado obtenido a partir de las pepas de aceituna (B) Espectro FTIR del carbón activado (AC) obtenido a partir de pepas de aceituna. 49

Figura 14. Comparación del diámetro promedio (μm) de las perlas secas de CS-AC..... 51

Figura 15. Caracterización morfológica de perlas de CS-AC (A) 100-0 (B) 85-15 (C) 70-30 (D) 55-45 (E) 40-60, mediante SEM a una escala de 100x y 30 000x. 52

Figura 16. Comparación del contenido de humedad (%) de las perlas de CS-AC. 54

Figura 17. Comparación del índice de hinchamiento (%) de las perlas de CS-AC. 55

Figura 18. Espectros FTIR de las perlas de CS-AC (A) 100-0 (B) 85-15 (C) 70-30 (D) 55-45 (E) 40-60. 57

Figura 19. Diagrama de dispersión de la eficiencia de remoción del colorante DR81 en función de la proporción CS-AC (%) a diferentes valores de pH (5, 7 y 9)..... 60

Figura 20. Gráficos de valores observados (A, C, E) y residuos (B, D, F) para la eficiencia de remoción a diferentes valores de pH: (A–B) 5, (C–D) 7 y (E–F) 9. 64

Figura 21. Gráficos de trazas que muestran el efecto individual de los componentes CS y AC sobre la eficiencia de remoción del colorante DR81 a diferentes valores de pH (A) 5 (B) 7 y (C) 9. 65

Figura 22. Gráfico de caja y bigotes de la eficiencia de remoción del DR81 según el pH, considerando todos los tratamientos de CS-AC. 68

Figura 23. Cinética de adsorción del colorante DR81 sobre perlas híbridas CS-AC a diferentes valores de pH (A) 5 (B) 7 y (C) 9. Concentración inicial = 100 mg/L; tiempo de contacto = 360 min; temperatura = 25 °C; volumen de solución 200 mL; dosis de adsorbente = 0.85; n = 3. 70

Figura 24. Ajuste de los modelos cinéticos para la adsorción del colorante DR81 sobre perlas híbridas CS-AC a pH 5, 7 y 9: (A) PFO (B) PSO (C) Elovich y (D) difusión intraparticular. 71

Figura 25. Ajuste de los modelos de isotermas para la adsorción del colorante DR81 sobre perlas híbridas CS-AC a pH 5, 7 y 9: (A) Langmuir (B) Freundlich, (C) Temkin y (D) Dubinin-Radushkevich. 75

Figura 26. (A) Eficiencia de reutilización (Re) de las perlas hibridas CS-AC para la adsorción de DR81 (B) Perlas hibridas en el ciclo 1 y ciclo 5. 79

Figura 27. Análisis morfológico mediante SEM de las perlas híbridas CS-AC (A) Antes de adsorción (B) después de la adsorción (perlas cargadas con DR81) y (C) después de la desorción al quinto ciclo de reutilización. Escala de magnificación 101x. 80

Figura 28. Mecanismo propuesto de adsorción del colorante DR81 sobre perlas híbridas CS-AC. 81

ÍNDICE DE ANEXOS

Anexo 1. Matriz de consistencia 100

Anexo 2. Ficha técnica del colorante DR81. 102

Anexo 3. Barrido espectral y curva de calibración del colorante DR81. 103

Anexo 4. Datos experimentales de la remoción del colorante DR81 105

Anexo 5. Análisis estadístico del diseño de mezclas 112

GLOSARIO

Adsorbato: Sustancia presente en una fase fluida que es retenida sobre la superficie de un material adsorbente durante el proceso de adsorción.

Adsorbente: Material sólido que posee sitios activos y una superficie capaz de retener moléculas o iones presentes en una solución.

Adsorción: Proceso mediante el cual las moléculas de una fase fluida se adhieren a la superficie y poros accesibles de un material sólido denominado adsorbente.

Área superficial específica: Superficie disponible de un material por unidad de masa, generalmente expresada en m^2/g, que constituye una propiedad importante para evaluar su capacidad de adsorción.

BET: Método basado en la teoría de Brunauer, Emmett y Teller utilizado para determinar el área superficial específica y características relacionadas con la estructura porosa de un material.

Carbón activado (AC): Material carbonoso de elevada porosidad y área superficial, obtenido mediante procesos de carbonización y activación, empleado como adsorbente.

Cinética de adsorción: Estudio de la velocidad con la que ocurre la transferencia del adsorbato desde la solución hacia los sitios activos del adsorbente.

Desacetilación: Proceso mediante el cual se eliminan los grupos acetilo de la quitina para obtener quitosano, generando grupos amino libres.

Grado de desacetilación (GD): Porcentaje de unidades de glucosamina presentes en el quitosano como consecuencia de la eliminación de grupos acetilo de la quitina.

Direct Red 81 (DR81): Colorante azoico de carácter aniónico empleado en procesos industriales textiles y utilizado como adsorbato en la presente investigación.

Fisisorción: Tipo de adsorción en la que predominan interacciones intermoleculares relativamente débiles, como las fuerzas de Van der Waals.

FTIR: Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier, técnica utilizada para identificar grupos funcionales presentes en un material mediante la interacción de la radiación infrarroja con sus enlaces químicos.

Isoterma de adsorción: Modelo que describe la relación entre la cantidad de adsorbato retenida por el adsorbente y su concentración en la solución cuando se alcanza el equilibrio.

pH: Medida de la acidez o alcalinidad de una solución, relacionada con la concentración de iones hidrógeno y que puede modificar las interacciones entre adsorbente y adsorbato.

Perla híbrida CS-AC: Material adsorbente formado por la combinación de quitosano y carbón activado, estructurado en forma de perla mediante gelificación alcalina.

Quimiosorción: Tipo de adsorción caracterizada por la formación de interacciones químicas entre el adsorbato y la superficie del adsorbente.

Remoción: Disminución de la concentración del contaminante presente en una solución como consecuencia de su retención por el material adsorbente.

SEM: Microscopía electrónica de barrido, técnica utilizada para observar la morfología y características superficiales de un material a diferentes niveles de magnificación.

Superficie de respuesta: Metodología estadística utilizada para modelar y optimizar la relación entre factores experimentales y una variable respuesta.

PFO: Modelo cinético de pseudo-primer orden utilizado para describir la velocidad de adsorción en función del tiempo.

PSO: Modelo cinético de pseudo-segundo orden empleado para describir la velocidad de adsorción considerando la capacidad de los sitios activos del adsorbente.

q_e: Cantidad de adsorbato retenida por unidad de masa de adsorbente cuando el sistema alcanza el equilibrio, expresada generalmente en mg/g.

q_{max}: Capacidad máxima de adsorción estimada mediante un modelo de equilibrio, expresada en mg/g.

INTRODUCCIÓN

La contaminación hídrica representa una problemática ambiental de gran relevancia debido a sus efectos sobre los ecosistemas acuáticos y la salud humana (1–3). Entre las actividades industriales que contribuyen a este problema se encuentra la industria textil, cuyos procesos de lavado, blanqueamiento, teñido y acabado requieren cantidades importantes de agua y generan efluentes que contienen diversos contaminantes, entre ellos colorantes sintéticos (4–7). Dentro de estos compuestos, los colorantes azoicos representan uno de los grupos de mayor importancia debido a su amplio empleo en diferentes procesos industriales y a la estabilidad de sus estructuras químicas (1,8). Su presencia en cuerpos de agua puede alterar las características físicas y químicas del recurso hídrico, afectar la penetración de la luz y, en consecuencia, modificar procesos asociados con el equilibrio de los ecosistemas acuáticos (4,9–12). De la misma manera, la elevada estabilidad de algunos colorantes dificulta su eliminación mediante tratamientos convencionales, generando la necesidad de desarrollar alternativas eficientes para su remoción (5,13,14).

Entre los colorantes utilizados en la industria textil se encuentra el Direct Red 81 (DR81), un colorante azoico de carácter aniónico cuya estructura química presenta grupos funcionales capaces de interactuar con diferentes materiales adsorbentes (15,16). Debido a su estabilidad y solubilidad en medio acuoso, su eliminación representa un desafío para los sistemas convencionales de tratamiento (17). En este sentido, la remoción de DR81 mediante procesos de adsorción constituye una alternativa de interés, debido a que permite transferir el contaminante desde la fase acuosa hacia la superficie de un material adsorbente (17,18). La eficiencia de este proceso depende de diferentes factores, entre ellos las características fisicoquímicas del adsorbente, la concentración inicial del contaminante, el tiempo de contacto y el pH de la solución (19).

En el Perú, la gestión de las aguas residuales industriales se regula principalmente mediante los Límites Máximos Permisibles (LMP) para vertimientos a cuerpos naturales y los Valores Máximos Admisibles (VMA) para descargas al alcantarillado público (20). No obstante, el país carece de LMP sectoriales específicos para la industria textil, y la normativa de los VMA no establece un parámetro numérico para el color; si bien contempla indicadores como la Demanda Bioquímica de Oxígeno (DBO_5) y la Demanda Química de Oxígeno (DQO) estos solo ofrecen una estimación indirecta de la carga orgánica sin garantizar la remoción cromática (21). Esta brecha normativa cobra especial relevancia en la región Arequipa, donde el procesamiento y

teñido de fibras de camélidos y algodón ha motivado diversas investigaciones sobre efluentes textiles y sus alternativas de depuración (22–24), sustentando la pertinencia de desarrollar materiales adsorbentes eficaces en el contexto regional.

Para responder a esta necesidad bajo un enfoque de economía circular, es posible valorizar biomasas residuales de la región Arequipa. Por un lado, el quitosano (CS) es un biopolímero biodegradable rico en grupos amino e hidroxilo capaces de interactuar con contaminantes aniónicos (25–28), el cual puede sintetizarse a partir de caparazones del camarón de río (*Cryphiops caementarius*). Por otro lado, el carbón activado (AC) aporta una elevada área superficial y porosidad (29–32), pudiendo obtenerse mediante la activación de pepas de olivo (*Olea europaea*), residuo abundante de la agroindustria olivícola de la región sur. Aunque el CS por sí solo presenta limitaciones estructurales y de estabilidad (30), su integración con AC en forma de perlas permite combinar la densidad de sitios activos del biopolímero con la resistencia mecánica y porosidad del material carbonoso.

Si bien diversos estudios han evaluado el uso de CS, AC y materiales híbridos para la remoción de colorantes presentes en medios acuosos, los antecedentes revisados muestran diferencias en cuanto al tipo de CS, material carbonoso, colorante empleado y condiciones experimentales (8,22–24,33). En particular, es limitada la información disponible sobre el uso combinado de CS obtenido de *C. caementarius* y AC obtenido de *O. europaea* en forma de perlas para la remoción de DR81. Los estudios disponibles no permiten establecer cómo la proporción entre estos componentes, conjuntamente con el pH de la solución, condiciona la eficiencia de remoción del colorante para este sistema adsorbente.

Por ello, persiste la necesidad de determinar experimentalmente la combinación de composición y pH que permita maximizar la eficiencia de remoción dentro de un espacio experimental definido. Por ello, la presente investigación evaluó el desarrollo de perlas híbridas de CS-AC sintetizadas a partir de materias primas regionales para la remoción del colorante DR81. Mediante un diseño experimental de mezclas con restricciones, se evaluó el efecto de la proporción CS-AC y del pH (5, 7 y 9), con el objetivo de determinar la combinación óptima de ambos factores que permita maximizar la eficiencia de remoción. El estudio, además, contempló la caracterización del material, el análisis de sus modelos cinéticos y de equilibrio de adsorción, así como la evaluación de su capacidad de reutilización, aportando evidencia experimental para el desarrollo de alternativas sostenibles de tratamiento de agua en la región.

HIPÓTESIS

Dado que la proporción quitosano-carbón activado y el pH de la solución afectan la interacción entre el colorante y las perlas, es probable que ciertas combinaciones incrementen la eficiencia de remoción de colorante Direct Red 81.

OBJETIVOS

Objetivo general

- Evaluar el efecto de la proporción quitosano-carbón activado y pH sobre la eficiencia de remoción del colorante Direct Red 81 mediante perlas híbridas.

Objetivos específicos

- Preparar y caracterizar perlas híbridas con diferentes proporciones de quitosano-carbón activado.
- Evaluar el efecto de la proporción quitosano-carbón activado y del pH de la solución sobre la eficiencia de remoción del colorante Direct Red 81.
- Determinar los modelos cinéticos e isotermas de adsorción para describir los mecanismos y la dinámica de adsorción del colorante.
- Evaluar la eficiencia de reutilización de las perlas híbridas de quitosano-carbón activado.

VARIABLES E INDICADORES

Tabla 1. Variables e indicadores para evaluar el efecto de la proporción quitosano-carbón activado y pH sobre la eficiencia de remoción del colorante DR81 mediante perlas híbridas.

Tipo de variable	Variables	Indicador	Unidad
Independiente	Proporción de quitosano-carbón activado	Relación porcentual de quitosano-carbón activado en la mezcla	%
	pH de la solución	Valor de pH medido en la solución coloreada	pH
Dependiente	Eficiencia de remoción	Porcentaje de colorante removido de la solución	%

La relación metodológica entre los objetivos, hipótesis, variables, indicadores y técnicas de análisis se detalla en la matriz de consistencia presentada en el Anexo 1.

-

CAPITULO I

1. MARCO TEORICO

1.1. Industria textil

La industria textil constituye una de las principales fuentes de contaminación hídrica a nivel industrial, debido a que los procesos húmedos involucrados en etapas como desencolado, desengrasado, blanqueo, mercerización, teñido y acabado requieren grandes volúmenes de agua (4,5). Como consecuencia, se generan efluentes con altas cargas de contaminantes que, tras su descarga en sistemas de alcantarillado o drenaje, pueden alcanzar ríos y otros cuerpos de agua naturales, afectando la calidad del recurso hídrico y contribuyendo a la contaminación de sedimentos y suelos (4,34,35).

Durante el proceso de teñido se emplean colorantes sintéticos, tales como rojo llanura y azul índigo, caracterizados por su elevada estabilidad química frente a condiciones ácidas, alcalinas y procesos de oxidación. Esta estabilidad, aunque favorece la permanencia del color en los textiles, dificulta su degradación en el ambiente una vez liberados en los efluentes industriales (4,36,37).

Se estima que aproximadamente 280 000 toneladas de colorantes textiles, entre ellos compuestos como el Negro 21 y el Azul remazol, son liberadas anualmente a partir de descargas industriales (4,36,37). Dado que se prevé un incremento en la producción de estos compuestos en los próximos años, resulta prioritario desarrollar e implementar tecnologías eficaces para su remoción antes de su liberación al ambiente.

1.1.1. Contaminación acuática

La industria textil es una de las fuentes más significativas de aguas residuales teñidas a nivel mundial (4,5,34–36,38). Cada año se utilizan aproximadamente 70 000 toneladas de colorantes, de las cuales cerca del 40 % no se degrada y termina contaminando el medio ambiente (10,35). Muchos de estos compuestos, como los azoicos, presentan toxicidad, potencial carcinogénico y baja biodegradabilidad, lo que aumenta su impacto ecológico (3,16,34,35,39).

Las principales vías de generación de estos efluentes son:

- *Teñido y estampado de materiales:* Es la fuente principal de pérdida de colorantes hacia los cuerpos de agua, con entre 10 % y 15 % de los tintes aplicados terminando como desperdicio (35).
- *Lavado y limpieza de equipos:* El enjuague de la maquinaria produce corrientes con restos de colorantes y químicos auxiliares (10,35).
- *Derrames accidentales:* Sueltan colorantes y materiales teñidos de manera descontrolada al ambiente (35).

Estos efluentes afectan parámetros como pH, turbidez, conductividad y sólidos totales, lo que puede desestabilizar ecosistemas acuáticos (12). En suelos, la acumulación de compuestos tóxicos disminuye la fertilidad y la disponibilidad de nutrientes esenciales (34,35,40). Por ello, implementar sistemas de tratamiento eficientes es fundamental para reducir los impactos ambientales y proteger la salud de las poblaciones.

1.1.2. Colorantes textiles y sus efectos en la salud

Los colorantes textiles son compuestos orgánicos utilizados para conferir color a diversos materiales, especialmente fibras textiles (1,4). Estos compuestos pueden clasificarse de acuerdo con diferentes criterios. Según su origen, se dividen en colorantes naturales y sintéticos, siendo estos últimos los más empleados en la industria debido a su mayor estabilidad, durabilidad y variedad cromática (14,36,37,41).

Estructuralmente, los colorantes se clasifican en azoicos, antraquinónicos, indigoides, nitrosódicos y triarilmetánicos (1,14). Según su aplicación industrial, se clasifican en colorantes ácidos, básicos, directos, de dispersión, de azufre, reactivos y de tina. Por otra parte, de acuerdo con la carga neta que presentan en solución acuosa, pueden clasificarse en catiónicos, aniónicos y no iónicos (1). A continuación, se muestra (Figura 1) gráficamente la clasificación de los colorantes utilizados en la industria textil.

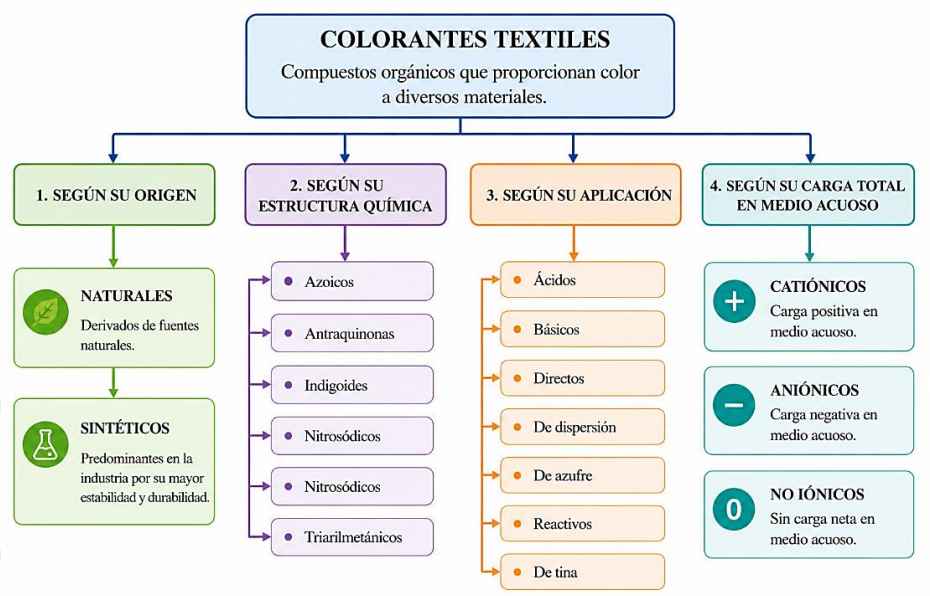


Figura 1. Clasificación de colorantes textiles.

Los colorantes contienen cromóforos, responsables de la coloración, y auxocromos, que modulan la intensidad y el tono del color (4,5,38,42). La combinación de ambos grupos determina las propiedades visuales finales, mientras que la presencia de estructuras aromáticas conjugadas confiere resistencia frente a la degradación biológica (4,14,34).

Desde finales del siglo XIX se han documentado diversas reacciones alérgicas asociadas al uso de colorantes sintéticos (4,5). Entre estas manifestaciones se incluyen erupciones cutáneas ocasionadas por el contacto con prendas textiles teñidas con dichos compuestos (4,5). De igual forma, la ingestión de agua contaminada con colorantes por parte de mamíferos puede inducir la biodegradación del enlace azo, proceso que ocurre al interactuar con bacterias anaerobias presentes en el tracto gastrointestinal (36,37). Esta degradación conduce a la formación de aminas aromáticas, compuestos considerados altamente tóxicos y potencialmente carcinogénicos, asociados con el desarrollo de cáncer en órganos como la vejiga, el riñón y el hígado (4,36,37).

1.1.3. Colorante Direct Red 81

Entre los colorantes sintéticos aniónicos, Direct Red 81 (DR81) destaca por su utilización en la industria textil para teñir fibras celulósicas como algodón, rayón y yute, así como colorear cuero y papel, debido a su intensidad y buena fijación sobre estas (15–17).

Sus principales características químicas y físicas se describen a continuación:

1.1.3.1. Estructura molecular

Se caracteriza por poseer una elevada masa molecular de 675.6 g/mol y por la presencia de dos enlaces azo (-N=N-) que actúan como cromóforos principales (Figura 2), responsables de la absorción en la región visible y de su intensa coloración rojo-violácea (15,16). Estos enlaces conectan anillos aromáticos sustituidos que aportan estabilidad electrónica y favorecen la deslocalización de electrones π, lo que incrementa su molaridad cromófora (17). La molécula contiene grupos sulfonato ($-SO_3^-$) unidos a los anillos aromáticos, los cuales no solo incrementan la polaridad y solubilidad acuosa al liberar contraiones de sodio (Na^+) en solución, sino que también determinan su comportamiento como colorante aniónico.

El elevado peso molecular y el volumen tridimensional derivado de esta configuración imponen restricciones de impedimento estérico considerables al momento de difundirse hacia las cavidades internas del adsorbente. Otros grupos funcionales, como hidroxilos (-OH) y amidas (-CONH-), contribuyen a la formación de enlaces de hidrógeno y a la interacción con matrices adsorbentes o fibras textiles (15,16). La combinación de estos grupos funcionales y la extensión aromática confiere a DR81 una estructura altamente estable, persistente y capaz de generar subproductos aromáticos tras la ruptura reductiva de los enlaces azo.

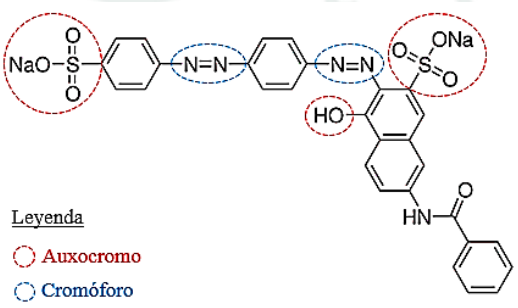


Figura 2. Estructura química del colorante Direct Red 81 (DR81), químicamente denominado disodio 7-benzamido-4-hidroxi-3-[[4-[(4-sulfonatofenil)azo]fenil]azo]naftaleno-2-sulfonato. Adaptado de (43).

1.1.3.2. Estabilidad química y comportamiento según pH

DR81 se caracteriza por ser estable frente a variaciones moderadas de temperatura y pH, lo que asegura su óptimo desempeño durante el proceso de teñido (15). En relación con su comportamiento según el pH, la especiación química del compuesto se mantiene altamente estable en solución acuosa. Esto se debe a la naturaleza fuertemente ácida de sus grupos sulfonato, los cuales permanecen completamente desprotonados e ionizados negativamente en un rango operativo sumamente amplio, que va desde pH 5 hasta pH 9 (15,43). Por lo tanto, las fluctuaciones de pH en el efluente no alteran la carga negativa del colorante en sí; por el contrario, modifican el grado de protonación y la carga superficial de las perlas adsorbentes, modulando así la afinidad electrostática dentro del sistema (18). Por otra parte, cabe destacar que, bajo una exposición prolongada a la radiación ultravioleta, agentes oxidantes o ciertas enzimas microbianas, el colorante puede degradarse y liberar aminas aromáticas (15).

1.1.3.3. Solubilidad

DR81 es altamente soluble en agua, lo que facilita su aplicación, penetración uniforme en fibras y eficiencia en el teñido (18,43). La solubilidad también afecta su movilidad ambiental y la velocidad de fijación en estudios de adsorción (18,43).

1.1.3.4. Persistencia en ambiente

Su estructura aromática estable y enlaces azo resistentes a la degradación le confieren alta persistencia en agua y suelos, contribuyendo a la contaminación ambiental (2,18,37,43,44). La degradación parcial puede generar aminas aromáticas potencialmente genotóxicas, mutagénicas o carcinogénicas, por lo que requiere medidas de control ambiental adecuadas (18).

1.2. Procesos de adsorción para la remoción de colorantes

La adsorción es un mecanismo mediante el cual moléculas presentes en una fase fluida, como un gas o una solución acuosa, se adhieren a la superficie de un sólido denominado adsorbente (14,19,45,46). A diferencia de la absorción, en la que el soluto penetra en el volumen interno del material, la adsorción ocurre principalmente en la superficie y en los poros accesibles del adsorbente (45,47). La eficacia de este proceso depende de características como el área superficial, la porosidad y la presencia de grupos funcionales activos en la superficie del material (48).

1.2.1. Naturaleza del proceso: fisisorción frente a quimisorción

La retención de un adsorbato sobre una matriz sólida puede clasificarse termodinámicamente en dos categorías principales según la naturaleza de las fuerzas involucradas: fisisorción (adsorción física) y quimisorción (adsorción química) (19,47,49).

Por un lado, la fisisorción ocurre mediante interacciones intermoleculares relativamente débiles, tales como las fuerzas de dispersión de Van der Waals, interacciones dipolo-dipolo o fuerzas hidrofóbicas (47,48). Este fenómeno se caracteriza por presentar bajas energías de adsorción (típicamente entre 20 y 40 kJ/mol) (47,49), carecer de especificidad por sitios activos particulares y permitir la formación de capas multimoleculares sobre la superficie (47,50).

Por el contrario, la quimisorción involucra una verdadera reacción química superficial entre el adsorbato y el adsorbente, mediada por la transferencia, compartición o intercambio de electrones (19,51). Debido a esto, presenta energías de adsorción más elevadas (generalmente entre 80 y 400 kJ/mol) (47,50), es estrictamente específica y limitada a una sola monocapa de cobertura sobre los sitios activos del material, y suele ser un proceso irreversible a causa de la formación de enlaces covalentes o de coordinación estables (47,49). Cabe destacar que, en sistemas complejos donde coexisten biopolímeros y matrices carbonosas, ambos fenómenos pueden superponerse, determinando cinéticas de retención particulares de segundo orden (47).

1.2.2. Mecanismos de transferencia de masa y difusión intraparticular

El tránsito de las moléculas de colorante, desde la solución acuosa hasta quedar confinadas en el interior del adsorbente no ocurre de forma instantánea (19); si no que se rige por un proceso secuencial que involucra cuatro etapas fundamentales de transferencia de masa (15,16,18).

En primer lugar, ocurre el transporte en la solución masiva, donde las moléculas de colorante se desplazan libremente a través del fluido debido a la agitación del sistema (16,18). En segundo lugar, se presenta la difusión externa o de película, que representa el esfuerzo de la molécula por cruzar la capa límite hidrodinámica de agua estancada que rodea externamente a las perlas híbridas (18). La tercera etapa consiste en la difusión intraparticular, la cual constituye el paso crítico del proceso (16,18). Dado que la mayor cantidad de sitios activos no están en la superficie exterior sino en el interior del adsorbente, las moléculas de colorante deben migrar y navegar a través de la intrincada red de pasadizos y poros (macro, meso y microporos) del adsorbente. Este desplazamiento puede darse como difusión porosa (viajando a través del líquido que llena los poros) o como difusión superficial (avanzando a lo largo de las paredes internas del material). Por último, las moléculas alcanzan los sitios de adsorción disponibles y se establecen las interacciones adsorbato-adsorbente, que pueden ser de naturaleza física, electrostática, por puentes de hidrógeno y, dependiendo del sistema, química (16,18).

1.2.3. Estabilidad química, comportamiento según el pH y fuerzas intermoleculares

La afinidad específica entre el efluente aniónico y la perla híbrida se fundamenta en una red de interacciones energéticas concurrentes que dependen estrictamente de las condiciones del medio. El colorante DR81 presenta estabilidad química frente a variaciones moderadas de temperatura y pH, factor que condiciona su comportamiento durante el proceso de remoción (16,18). Respecto a su especiación química, sus grupos sulfonato son fuertemente ácidos y permanecen completamente desprotonados (ionizados negativamente) en un rango operativo amplio, de pH 5 a 9 (16,18).

Por consiguiente, las fluctuaciones de pH en el efluente no alteran la carga neta del colorante, sino que modifican el grado de protonación y la carga superficial del material adsorbente. Bajo este escenario, se identifican los siguientes mecanismos de enlace:

1.2.3.1. Interacciones de apilamiento electrónico π–π

Ocurren entre los anillos aromáticos del adsorbato y las zonas de alta densidad electrónica del adsorbente (14). Estas interacciones, asociadas al apilamiento tipo "cara a cara", resultan de la combinación de fuerzas electrostáticas y de dispersión (52). Son cruciales en materiales con matrices carbonosas, donde estabilizan el complejo de adsorción (14,52).

1.2.3.2. Atracción electrostática

Es el mecanismo dominante cuando la superficie del adsorbente adquiere una carga opuesta a la del contaminante (14). Su intensidad está supeditada al pH de la solución, el cual define el punto de carga cero de la materia (53).

1.2.3.3. Fuerzas de Van der Waals

Incluyen interacciones dipolo-dipolo, dipolo inducido y fuerzas de dispersión (14). Aunque son débiles de forma individual, su acción colectiva favorece la retención de moléculas, especialmente en superficies no polares o cuando los mecanismos iónicos son limitados (14,51).

1.2.3.4. Puentes de hidrógeno

Interacciones específicas entre grupos funcionales capaces de donar o aceptar átomos de hidrógeno, como hidroxilos, aminas y los propios sulfonatos del colorante (14). Estas contribuyen significativamente a la estabilidad estructural del complejo adsorbente-adsorbato (19,51).

En la Figura 3 se presenta una síntesis visual de los mecanismos de adsorción descritos.

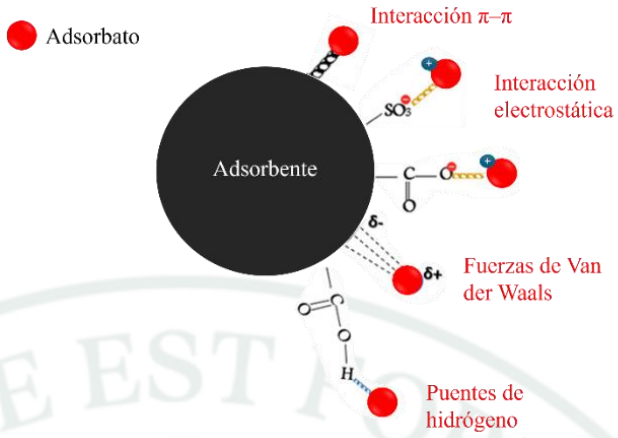


Figura 3. Mecanismos de adsorción. Adaptado de (14).

1.2.4. Factores que afectan la adsorción

La eficiencia de la adsorción está determinada por los siguientes factores:

1.2.4.1. Concentración inicial del adsorbato

La concentración inicial del adsorbato en la solución determina la fuerza impulsora necesaria para la transferencia de masa hacia el adsorbente (14). En niveles bajos, un incremento del adsorbato tiende a favorecer la adsorción debido a la abundancia de sitios activos disponibles (14,19,54). No obstante, a medida que estos sitios se ocupan, el sistema se aproxima a la saturación y la eficiencia de remoción decae. En consecuencia, si bien una mayor concentración inicial eleva la capacidad de carga del material, el porcentaje de remoción global disminuye debido a la competencia molecular por los centros activos remanentes (14,19,51).

1.2.4.2. pH de la solución

El pH del medio es un factor clave porque modifica simultáneamente la ionización del adsorbato y la carga superficial del adsorbente (51,52,54). La interpretación de este comportamiento suele basarse en el punto de carga cero (pH_pzc), que indica el valor de pH en el que la superficie del adsorbente no presenta carga neta (48,52):

- *pH > pH_pzc:* la superficie adquiere carga negativa, favoreciendo la atracción de especies cargadas positivamente.
- *pH < pH_pzc:* la superficie se vuelve positiva, lo que beneficia la adsorción de especies aniónicas.

Además, el pH puede modificar la solubilidad, estabilidad y conformación del adsorbato, lo que influye directamente en los mecanismos de adsorción como interacciones electrostáticas, puentes de hidrógeno o complejación superficial (48).

1.2.4.3. Temperatura

La temperatura afecta tanto la cinética como la capacidad total de adsorción (14,54,55). Dependiendo del sistema, la adsorción puede exhibir un comportamiento:

- *Endotérmico:* cuando la capacidad aumenta con la temperatura, debido a una mayor movilidad molecular y a la generación de nuevos sitios activos (32,42).
- *Exotérmico*: cuando la capacidad disminuye al elevar la temperatura, generalmente por debilitamiento de las interacciones adsorbato y adsorbente (32,42).

En muchos casos, la temperatura también influye en la viscosidad de la solución, la difusión interna en los poros y la energía de activación del proceso (34,55,56).

1.2.4.4. Tiempo de contacto

El tiempo de contacto determina la extensión del proceso de transferencia de masa (14,57). En las primeras etapas, la adsorción ocurre rápidamente debido a la alta disponibilidad de sitios activos en la superficie (14). A medida que estos sitios se ocupan, la velocidad disminuye hasta alcanzar el equilibrio, donde ya no se observa un incremento significativo de remoción (13,14,34). La duración necesaria para alcanzar este equilibrio depende, entre otros factores, de la naturaleza del adsorbente, su área superficial y la concentración del adsorbato (58).

1.2.4.5. Dosis del adsorbente

La cantidad de adsorbente afecta directamente la eficiencia del proceso (14). Un aumento en la dosis incrementa los sitios activos disponibles, lo que mejora la remoción del contaminante (14,34). Sin embargo, dosis excesivas pueden generar efectos de solapamiento entre partículas o aglomeración, reduciendo la superficie efectiva y alterando el rendimiento final (51).

1.3. Quitosano como material adsorbente

El quitosano (CS) es un biopolímero natural rico en grupos amino e hidroxilo (39,56,59,60). Esta composición le permite interactuar con diversos compuestos orgánicos e inorgánicos. Además de ser biodegradable, el CS puede modificarse químicamente o combinarse con otros materiales, ampliando su versatilidad en procesos de adsorción (39,58,61,62).

1.3.1. Origen y obtención

El CS se obtiene a partir de la desacetilación de la quitina (Figura 4), el segundo biopolímero más abundante en la naturaleza después de la celulosa (27,63,64). La quitina se encuentra principalmente en los exoesqueletos de crustáceos (camarones, langostinos y cangrejos), así como en insectos y paredes celulares de hongos (27,61,63,65,66).

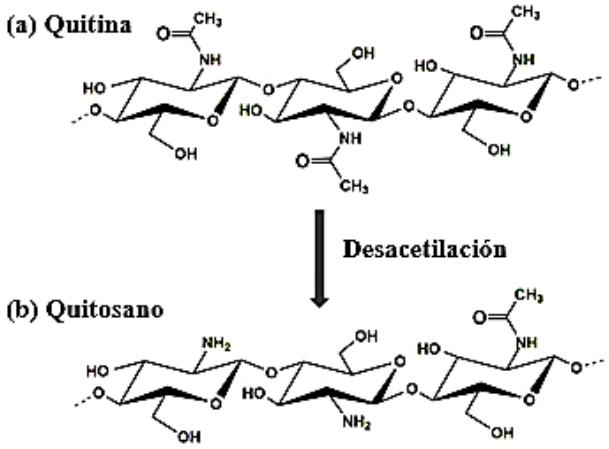


Figura 4. Estructura molecular de la (a) quitina (b) quitosano poli[β-(1-4)-2-amino-2-desoxi-D-glucopiranosa]. Modificado de (60).

El proceso de obtención incluye tres etapas principales (60,67–69):

- *Desmineralización:* se remueve carbonatos y sales minerales utilizando soluciones ácidas.
- *Desproteinización:* se eliminan proteínas mediante tratamientos alcalinos.
- *Desacetilación:* conversión parcial de grupos acetamida en grupos amino.

Los parámetros del proceso, como tiempo, temperatura y concentración de reactivos determinan el grado de acetilación, peso molecular y pureza del CS, que son críticos para su desempeño como adsorbente (60,67–69).

1.3.2. Propiedades

1.3.2.1. Grado de desacetilación, estructura funcional y pKa

El CS presenta propiedades funcionales regidas por su grado de desacetilación (GD). Este representa analíticamente la fracción de unidades de glucosamina que poseen grupos amino primarios libres ($-NH_2$) tras la remoción del grupo acetilo de la quitina original mediante tratamientos hidrotérmicos alcalinos (70). Un GD elevado (superior al 80 %) constituye un factor biotecnológico clave en los procesos de remediación, ya que asegura una alta densidad de sitios activos hidrofílicos disponibles a lo largo de la cadena polimérica (69,71).

Estructuralmente, el CS cuenta con dos centros reactivos fundamentales: grupos amino primarios ($-NH_2$) localizados en la posición C2 y grupos hidroxilo (-OH) ubicados en las posiciones C3 y C6 de las unidades glucopiranosas (27). Químicamente, los pares de electrones libres del nitrógeno molecular le confieren al polímero un carácter básico débil y una naturaleza catiónica única, con un valor de pKa teórico característico reportado entre 6.3 y 6.5 (27,71). Este parámetro de equilibrio es el que rige rigurosamente la especiación y el comportamiento del adsorbente frente a las variaciones de pH del medio acuoso (60,70).

1.3.2.2. Comportamiento según el pH

El pH de la solución regula directamente la densidad de carga superficial del CS a través del mecanismo de protonación de sus grupos activos (60,70). Cuando el proceso opera en condiciones ácidas o neutras (pH < pKa), la elevada concentración de iones hidronio (H^+) en el medio interactúa con los electrones no compartidos del nitrógeno, induciendo la transformación de los grupos amino ($-NH_2$) neutros en especies policatiónicas cargadas positivamente, de acuerdo con la reacción (72):

$$-NH_2 + H^+ \leftrightarrow -NH_3^+$$

Esta densa carga positiva superficial ($-NH_3^+$) promueve una enérgica fuerza de atracción electrostática hacia los grupos sulfonato ($-SO_3^-$) de carga negativa de los colorantes azoicos (60,70). Contrariamente, en condiciones alcalinas (pH > pKa), ocurre la desprotonación y neutralización del polímero ($-NH_2$) (60,70). Al suprimirse la contribución electrostática por la pérdida de cargas positivas en la superficie, el material disminuye su afinidad nativa y el sistema se ve obligado a depender de mecanismos secundarios de confinamiento, tales como la formación de enlaces de hidrógeno y las interacciones físicas en la matriz porosa (60,70).

1.3.2.3. Estabilidad química y restricciones estructurales

La estabilidad química y mecánica del CS representa una limitación intrínseca en su estado puro; debido a su estructura polimérica lineal, experimenta un hinchamiento (*swelling*) hidrofílico excesivo o incluso una solubilización completa en medios débilmente ácidos como consecuencia de las intensas repulsiones electrostáticas intercatenarias de sus grupos protonados ($-NH_3^+$) (26,73,74). Por este motivo, para garantizar su viabilidad en sistemas operativos de flujo continuo, es indispensable estructurarlo tridimensionalmente en forma de perlas híbridas e integrarlo con fases sólidas dispersas (como el carbón activado) (75).

Esto restringe la expansión volumétrica de la red hidratable, disminuyendo el índice de hinchamiento y aportando la estabilidad estructural y mecánica necesaria para soportar ciclos repetidos de adsorción y desorción sin sufrir desintegración física (74,76).

1.4. Carbón activado como adsorbente

El carbón activado (AC) posee una estructura predominante amorfa, es un sólido altamente poroso, con micro y mesoporos que le confieren gran área superficial, lo que le permite adsorber moléculas por interacciones físicas y químicas, siendo eficaz en la eliminación de colorantes, contaminantes orgánicos y metales pesados en aguas residuales (14,30,52,77).

1.4.1. Origen y obtención

Se obtiene a partir de materiales carbonosos naturales, como maderas, cáscaras de coco, huesos o lignocelulósicos, mediante procesos de carbonización y activación (77–79).

- *Carbonización:* calentamiento controlado del material precursor en atmósfera inerte para eliminar componentes volátiles y obtener una estructura rica en carbono (78,80).
- *Activación:* proceso que desarrolla la porosidad del material mediante métodos químicos (uso de agentes como ácido fosfórico o hidróxido de potasio) o físicos (tratamiento con vapor o CO_2 a altas temperaturas) (78,80).

Los parámetros del proceso, como la temperatura, el tiempo y el tipo de agente activante, determinan la estructura porosa, el área superficial específica y la distribución de tamaños de poro, propiedades críticas para su desempeño como adsorbente (78).

1.4.2. Propiedades

1.4.2.1. Arquitectura porosa: microporos y mesoporos

El AC basa su elevada capacidad de remoción en una compleja y altamente desarrollada estructura porosa interna (30,81). De acuerdo con la clasificación estandarizada por la IUPAC, las cavidades de los

materiales carbonosos se dividen según su diámetro en microporos (diámetros menores a 2 nm), mesoporos (diámetros comprendidos entre 2 y 50 nm) y macroporos (diámetros mayores a 50 nm) (81).

Si bien los microporos constituyen habitualmente el mayor porcentaje del volumen poroso interno en los carbones convencionales, las macromoléculas voluminosas como las del efluente DR81 experimentan un marcado impedimento estérico que restringe severamente su difusión en cavidades tan estrechas (77,79,82). Por consiguiente, la literatura científica reporta que la presencia de una red interconectada de mesoporos es indispensable en estos sistemas; estos actúan como canales de transporte y conductividad que permiten el acceso rápido de las moléculas del adsorbato hacia las zonas internas de confinamiento (82).

1.4.2.2. Área superficial específica (Teoría BET)

La porosidad total y la extensión interna del material se cuantifican formalmente a través del área superficial específica BET, fundamentada en la teoría de adsorción multimolecular desarrollada por Brunauer, Emmett y Teller (BET) (14,64). Esta propiedad fisicoquímica mide la cantidad de metros cuadrados disponibles para el contacto sólido-líquido por cada gramo de adsorbente (14,83). Los carbones activados obtenidos a partir de precursores lignocelulósicos biogénicos (como las pepas de frutas) suelen caracterizarse por registrar áreas superficiales extremadamente elevadas en la literatura (30,31,84,85). Esto proporciona una inmensa densidad de sitios activos para la retención física del contaminante a través de interacciones secundarias y fuerzas de dispersión de Van der Waals (86).

1.4.2.3. Grupos funcionales superficiales

La superficie del AC no es químicamente inerte. Durante los procesos de carbonización y activación, se incorporan heteroátomos que dan origen a diversos grupos funcionales superficiales oxigenados.

Dependiendo de las condiciones de síntesis, estos grupos pueden exhibir un carácter ácido como los ácidos carboxílicos (-COOH), hidroxilos

fenólicos (-OH) y lactonas o un carácter básico como las estructuras tipo pirona o cromeno (86).

Estos grupos confieren una naturaleza anfótera a la superficie del carbón y participan activamente en la adsorción mediante interacciones de naturaleza química (86). Entre ellas destacan la formación de enlaces de hidrógeno de tipo donador-aceptor y, fundamentalmente, las interacciones de apilamiento electrónico π- π que se establecen entre los electrones deslocalizados de los planos grafíticos basales del carbón y los anillos aromáticos conjugados propios de la estructura del colorante azoico (86,87).

1.5. Modelos de adsorción

El análisis de procesos de adsorción requiere la aplicación de modelos matemáticos que permitan describir cómo adsorbatos interactúan con la superficie del adsorbente (18,32,42,50). En general, estos modelos se dividen en dos grandes grupos: modelos cinéticos, que describen la velocidad con la que ocurre la adsorción e isotermas de adsorción, que explican el equilibrio del proceso (50).

1.5.1. Cinéticas de adsorción

Los modelos cinéticos permiten analizar la velocidad con la que los contaminantes se transfieren desde la fase líquida hacia los sitios activos del adsorbente (88). Representan el mecanismo predominante: difusión superficial, difusión intraparticular, adsorción química, o combinación de varios procesos.

1.5.1.1. Modelo de pseudo-primer orden (Lagergren)

Este modelo supone que la velocidad del proceso es proporcional al número de sitios disponibles (88–90). Es utilizado frecuentemente en sistemas donde domina la adsorción física (90). Describe bien etapas iniciales, pero no siempre ajusta correctamente el equilibrio (90).

1.5.1.2. Modelo de pseudo-segundo orden (Ho y McKay)

Considera que la velocidad depende del cuadrado de los sitios disponibles y que el mecanismo predominante tiene características de quimisorción (formación de enlaces más fuertes) (90).

1.5.1.3. Cinética de Elovich

Este modelo es utilizado para sistemas con superficies heterogéneas y materiales donde la energía de activación varía significativamente. Es adecuado para bioadsorbentes con sitios activos diversos, como perlas híbridas (90,91).

1.5.1.4. Difusión intraparticular (Weber-Morris)

Evalúa si la difusión dentro de los poros del adsorbente es la etapa controlante del proceso (90,92).

1.5.2. Isotermas de adsorción

Las isotermas de adsorción describen cómo se distribuye un adsorbato entre la solución y la superficie del adsorbente al alcanzar el equilibrio (93). Permiten evaluar la capacidad de adsorción, el tipo de interacción predominante y el comportamiento superficial del material (93–95).

1.5.2.1. Isoterma de Langmuir

El modelo de Langmuir asume que la adsorción ocurre formando monocapas en una superficie homogénea con un número finito de sitios activos (95,96). Cada sitio puede ser ocupado por una sola molécula, sin interacción entre moléculas adsorbidas (96). Este modelo es apropiado para materiales altamente porosos y ordenados como el carbón activado, especialmente cuando la superficie del adsorbente es relativamente uniforme (95,97).

1.5.2.2. Isoterma de Freundlich

La isoterma de Freundlich describe la adsorción en superficies heterogéneas, lo que representa mejor a la mayoría de bioadsorbentes (94,95). A diferencia de Langmuir, no está limitada a la formación de monocapa y considera que la energía de adsorción varía entre diferentes sitios activos (98,99).

1.5.2.3. Isoterma de Temkin

El modelo de Temkin considera que la energía de adsorción disminuye linealmente a medida que se ocupan los sitios activos debido a

interacciones adsorbato-adsorbente (94,95,100). Es especialmente útil para materiales donde existe una fuerte influencia térmica o donde las interacciones superficiales cambian con el tiempo (101).

1.5.2.4. Isoterma de Dubinin-Radushkevich

Este modelo se utiliza para diferenciar si la adsorción es de tipo física (fuerzas de Van der Waals) o química (intercambio electrónico) (102,103). También permite estimar la energía media de adsorción, lo cual es crucial cuando se emplean bioadsorbentes modificados (67,68).

CAPITULO II

2. MATERIALES Y MÉTODOS

2.1. Lugar de ejecución

La investigación se llevó a cabo en la ciudad de Arequipa, dentro de los laboratorios F-404, F-408 y F-409 del Instituto de Investigación e Innovación en Energías Renovables y Medio Ambiente (INNOVERGY) de la Universidad Católica de Santa María.

2.2. Materiales

2.2.1. Material biológico

- Caparazón de camarón de río (*Cryphiops caementarius*)
- Pepa de aceituna (*Olea europaea*)

2.2.2. Reactivos

- Ácido acético glacial (99.80 %, grado reactivo)
- Hidróxido de sodio (98 %, grado reactivo)
- Etanol (96 %, grado reactivo)
- Ácido clorhídrico (38 %, grado reactivo)
- Ácido fosfórico (85 %, grado reactivo)
- Hidróxido de calcio (99.90 %, grado reactivo)
- Direct Red 81 (50 %, grado reactivo)

2.2.3. Material de vidrio

- Vasos de precipitados (100, 250, 1 000 mL)
- Matraces Erlenmeter (50 mL)
- Fiolas (250 mL)
- Probetas graduadas (50, 100 mL)
- Buretas (50 mL)
- Tubos de ensayo (20 mL)

2.2.4. Aparatos y equipos

- Horno de secado BINDER ED-56
- Bomba de vacio VALUE VE125N
- Agitador magnético MS-H280-PRO DLAB
- Balanza analítica ENTRIS II. SARTORIUS BCE224i-1S
- Multiparámetro HANNA HI5522-01
- Bomba peristáltica MASTER FLEX L/S 77200-62
- Espectrofotómetro UV-VISIBLE EVOLUTION 201/220
- Espectroscopia FTIR NICOLET iN 10 MX
- Estereomicroscopio Greenough con zoom 8:1 ZEISS STEMI 508
- Analizador de área de superficie BET de alto rendimiento MICROMERITICS TRISTAR II PLUS
- Microscopio electrónico de barrido SCIOS 2 DUAL BEAM
- Mufla THERMCONCEPT KLE THERM_8002
- Molino de granos pulverizados 1Kg JERS 1000 A

2.2.5. Softwares

- Origin 2024 (Versión 10.1)
- Statgraphics Centurion (Versión 19)
- Excel - Microsoft 365

2.2.6. Otros

- Cooler poliuretano
- Reactor de pirolisis
- Embudo Büchner
- Papel Whatman N°1
- Tamiz de 425 μm

- Filtro de membrana de 47 mm
- Agua destilada
- Soporte universal con pinza
- Tubos falcón (1, 50 mL)
- Micropipeta (1 000 uL)
- Mortero y pilón
- Bolsas herméticas
- Filtro casero
- Tips medianos
- Jeringas de 50 mL
- Cucharilla o espátula
- Papel de aluminio
- Guantes
- Mascarilla
- Gafas de seguridad

2.3. Métodos

2.3.1. Preparación y caracterización de perlas híbridas con diferentes proporciones de CS-AC

2.3.1.1. Obtención de quitosano

Los residuos de caparazón de camarón de río *(Cryphiops caementarius)* fueron recolectados en el Mercado de Productores "El Palomar", en Arequipa, y trasladados al laboratorio en un cooler poliuretano con hielo, con el fin de preservar su integridad y evitar la degradación microbiana. En el laboratorio, los caparazones se lavaron con abundante agua corriente para eliminar tierra, sales y materia orgánica adherida. Al finalizar, se enjuagaron con agua destilada para asegurar la eliminación de impurezas.

Luego, se secaron en el horno a 60 °C durante 24 h, hasta alcanzar peso constante, y posteriormente se trituraron en el molino de granos hasta obtener un tamaño de partícula aproximado de 425 µm. El material procesado se almacenó en un recipiente hermético hasta su utilización (Figura 5).

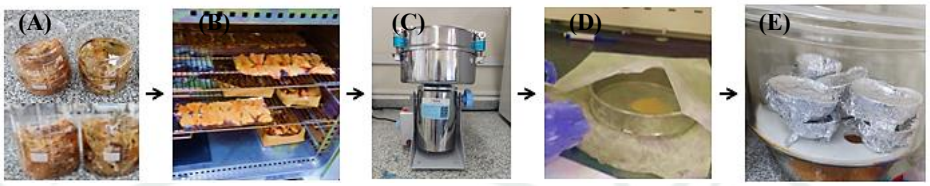


Figura 5. Preparación del caparazón de camarón de río (*C.caementarius*) para obtención de quitosano: (A) lavado, (B) secado, (C) pulverización, (D) tamizado y (E) almacenamiento.

Posteriormente se siguió con las metodologías descritas por Sagheer et al. (2009) y Sánchez et al. (2024). Para la desmineralización (eliminación de sales de calcio), el material previamente procesado se trató con una solución de HCl 1 M en una relación sólido-líquido de 1:10 (p/v), manteniendo la mezcla a 30 °C durante 3 h. La finalización del proceso se confirmó mediante la ausencia de efervescencia (CO_2). El material se filtró y lavó con agua destilada hasta alcanzar un pH neutro (7.0), garantizando la eliminación total de cloruros (104,105). A continuación, la etapa de desproteinización (eliminación de proteínas) se llevó a cabo mediante hidrolisis alcalina con NaOH 1 M en una relación sólido-líquido de 1:15 (p/v), manteniendo la mezcla a 65 °C bajo reflujo durante 3 h con agitación constante. Tras el tratamiento, el sólido (quitina) se lavó exhaustivamente hasta pH neutro y se secó a 60 °C. Posteriormente, para la obtención de quitosano, la quitina fue sometida a una desacetilación empleando NaOH al 50 % (p/v) en una relación 1:4 (p/v). El tratamiento térmico fue estrictamente secuencial: 2 h a 60 °C (fase de impregnación y ablandamiento) seguido de 2 h a 100 °C (fase de desacetilación termoquímica).

El quitosano obtenido fue caracterizado mediante FTIR, utilizando una resolución de 4 cm^{-1} en un rango de 4 000 a 500 cm^{-1} (106). El grado de desacetilación (GD) se determinó empleando las siguientes ecuaciones (106):

$$Grado\ de\ N-acetilación(\%) = 31.92\ \left(\frac{A_{1320}}{A_{1420}}\right) - 12.2 \quad [1]$$

donde A corresponden a las absorbancias de las bandas a 1 320 cm^{-1} (amida III, indicador de acetilación) y 1 420 cm^{-1} (vibración de flexión de CH_2) (106).

Y el GD se calculó mediante la relación:

$$GD\ = 100 - Grado\ de\ N-acetilación(\%) \quad [2]$$

A continuación, en la Figura 6 se observa gráficamente las etapas de la obtención del quitosano.

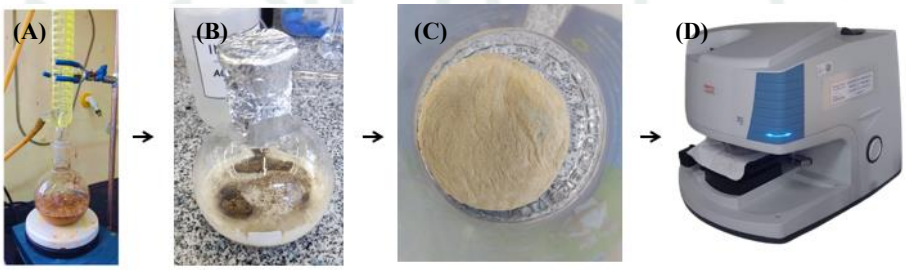


Figura 6. Obtención de quitosano: (A) desmineralización, (B) desproteinización, (C) lavado y secado y (D) caracterización por FTIR.

2.3.1.2. Obtención y activación del carbón

La pepa de aceituna (*O. europaea*) fue proporcionada por el Fundo Incahuasi-Agroindustrial S.A.C (Arequipa). Inicialmente, las pepas de aceituna se lavaron con agua corriente para eliminar restos de pulpa y suciedad, al finalizar se enjuago con agua destilada. Se secó en un horno a 60 °C hasta peso constante, aproximadamente 12 h. Luego, se trituraron en un molino de granos pulverizados hasta un tamaño de partícula de aproximadamente 425 µm y se almacenaron en un envase hermético hasta su uso (Figura 7).



Figura 7. Preparación de la pepa de aceituna (*Olea europaea*) para obtención de carbón activado: (A) lavado y secado (B) pulverizado y tamizado.

El proceso de obtención del carbón activado se llevó a cabo en dos etapas principales: activación química y tratamiento térmico, basándose en la metodología propuesta por Alouiz et al. (2024) (87), con ligeras modificaciones (Figura 8). En la primera etapa, se empleó una activación química con H_3PO_4 al 30 % p/v. Se estableció una relación de impregnación de 1:2 (m/v), mezclando 50 g de precursor (pepa de aceituna molida) con 100 mL del agente activante. El sistema se mantuvo en agitación constante (500 RPM) a 50 °C durante 24 h; esta temperatura favorece la difusión del ácido en la estructura lignocelulósica sin degradar prematuramente los polímeros naturales. Tras la impregnación, el material se filtró y se neutralizó con NaOH 0.1 N hasta alcanzar un pH cercano a la neutralidad, minimizando la corrosión del equipo durante la carbonización y controlando la porosidad final.

La muestra seca se introdujo en un reactor colocado en una mufla. El proceso se realizó bajo las siguientes condiciones controladas:

- *Atmósfera:* Inerte, mediante flujo continuo de N_2 (400 cm^3/min) para evitar la combustión del material.
- *Velocidad de calentamiento (Rampa):* 10 °C/min
- *Temperatura de carbonización:* 500 °C
- *Tiempo de residencia:* 60 min a la temperatura máxima.

El carbón obtenido fue lavado con agua destilada caliente para remover restos de fosfatos residuales o cenizas, y se secó a 60 °C por 24 h. Finalmente, se determinó el área superficial mediante el modelo BET y la química superficial mediante FTIR, permitiendo correlacionar los sitios activos con la capacidad de adsorción (87).

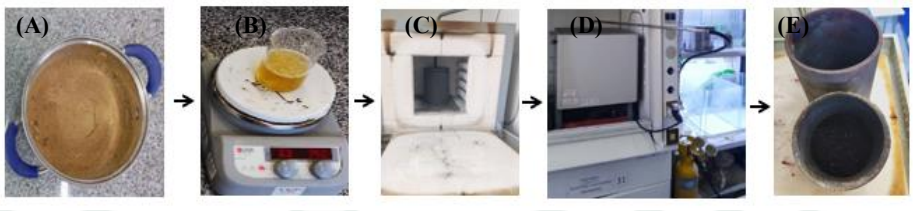


Figura 8. Obtención de carbón activado: (A) tamizado (B) activación química con H_3PO_4 (C) y (D) tratamiento térmico (E) secado.

2.3.1.3. Preparación de perlas hibridas

La preparación de los adsorbentes se realizó mediante el método de precipitación alcalina (inversión de fase), controlando los parámetros reológicos para asegurar la esfericidad y porosidad de las perlas (30,64,107–110).

Se estableció una concentración fija de sólidos del 4.67 % (p/v), disolviendo 1.40 g de material total (mezcla CS-AC) en 30 mL de ácido acético al 1 % (v/v). Para garantizar la homogeneidad, primero se disolvió el quitosano bajo agitación magnética a 350 RPM; una vez obtenida una solución translúcida, se incorporó el carbón activado siguiendo las proporciones del diseño experimental (CS-AC; 100-0, 85-15, 70-30, 55-45 y 40-60). La suspensión resultante se mantuvo en agitación por 2 h adicionales para evitar la aglomeración de las partículas de carbón y asegurar que cada perla tuviera la misma composición estequiométrica.

La suspensión híbrida se dosificó utilizando una bureta acoplada a puntas de polipropileno de diámetro de salida de 0.50 mm. El goteo se realizó verticalmente a una velocidad constante de 1 gota/s, manteniendo una altura de caída de 10 cm.

Las gotas fueron recibidas en una solución de coagulación compuesta por NaOH 1 M y etanol al 96 % en una proporción 5:1 (v/v). El NaOH indujo la regeneración inmediata del polímero mediante la neutralización de los grupos amino protonados del quitosano. Por su parte, la adición de etanol resultó fundamental para disminuir la tensión superficial del baño de coagulación, favoreciendo la penetración uniforme de las gotas en la fase líquida y evitando su deformación durante la gelificación. Esto permitió obtener perlas con morfología esférica homogénea, sin formación de "colas" ni estructuras elipsoidales.

Posteriormente, las perlas permanecieron en la solución bajo agitación suave durante 12 h, con el fin de consolidar la red polimérica porosa y favorecer el atrapamiento físico del carbón activado dentro de la matriz de quitosano. Por último, las perlas fueron lavadas con agua destilada hasta alcanzar un pH neutro (7.0) y almacenadas en estado hidratado a 4 °C.

La Figura 9 muestra las etapas de preparación de las perlas híbridas CS-AC.

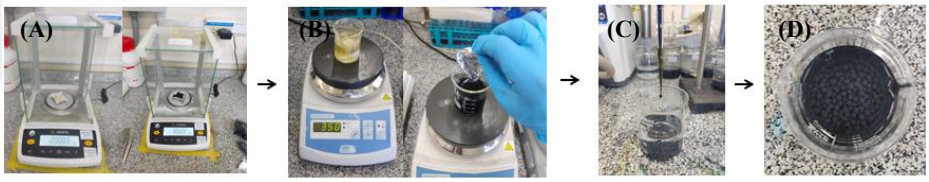


Figura 9. Preparación de perlas híbridas: (A) pesado (B) disolución (C) formación de perlas (D) lavado.

2.3.1.4. Caracterización de las perlas hibridas

La siguiente caracterización de perlas se tomó de Jung et al. (2024) (64).

Tamaño y morfología de las perlas: Para determinar las propiedades físicas de las perlas híbridas, se seleccionaron al azar 154 perlas secas de cada proporción y se midió su diámetro utilizando el estereoscopio. A partir de estas mediciones se calculó el diámetro promedio y la desviación estándar. La morfología superficial y la estructura de las perlas se analizaron mediante SEM.

Contenido de humedad: El contenido de humedad de las perlas se determinó pesando 0.85 g de cada proporción al azar (sin tratar), y se colocó en un horno a 50 °C hasta alcanzar peso constante. Con los datos obtenidos se calculó el porcentaje de humedad con la siguiente ecuación:

$$Humedad\ (\%) = \frac{w_{inicial} - w_{seca}}{w_{inicial}} \times 100 \qquad [3]$$

donde w_{inicial} es la masa antes del secado y w_{seca} es la masa después del secado.

Índice de hinchamiento: Se evaluó el índice de hinchamiento colocando 154 unidades de perlas secas en 30 mL de solución de NaCl 0.1 M a 25 °C y pH 12 por 24 h. Tras este tiempo, se midió el diámetro de las perlas hidratadas y se calculó el índice de hinchamiento con la siguiente ecuación:

$$Indice\ de\ hinchamiento\ (\%) = \frac{D_{hidratado} - D_{seco}}{D_{hidratado}} \times 100 \quad [4]$$

donde $D_{\text{hidratado}}$ es el diámetro de la perla hidratada y D_{seco} es el diámetro de la perla seca.

Composición funcional de superficie: Se analizaron los grupos funcionales de la superficie de las perlas mediante FTIR, registrando los espectros en el rango de 4 000 a 500 cm^{-1}, con el fin de identificar grupos funcionales.

2.3.2. Evaluación del efecto de la proporción CS-AC y pH sobre la eficiencia de remoción del colorante DR81

2.3.2.1. Elaboración de curva de calibración preliminar

Previo a los ensayos de adsorción, se elaboró una curva de calibración preliminar con el objeto de garantizar la cuantificación precisa de las concentraciones del colorante DR81. La ficha técnica se presenta en el Anexo 2.

Para la construcción de la curva, se prepararon soluciones estándar en un rango de 0 a 120 mg/L. Se registró la absorbancia de cada solución a una longitud de onda de 505 nm mediante espectrofotometría UV-Visible. La selección de esta longitud de onda se realizó a partir del barrido espectral del colorante, cuyos resultados se presentan en el Anexo 3.

2.3.2.2. Diseño y construcción de columna de adsorción

La columna utilizada en los experimentos fue diseñada (Figura 10.A) y construida específicamente para este estudio (Figura 10.B). Se adaptó un cuerpo cilíndrico de policarbonato transparente de 20 cm de longitud y 2 cm de diámetro interno, permitiendo la visualización del lecho adsorbente. En el extremo inferior se instaló una malla de retención que evitó la pérdida de perlas sin generar contrapresión. El sistema se conectó a una bomba peristáltica mediante un adaptador tipo Luer-lock para garantizar un caudal estable de 11.20 mL/min durante todos los ensayos.



Figura 10. Diagrama de sistema de columna (A) diseño (B) construcción del sistema en columna.

2.3.2.3. Preparación del lecho adsorbente y operación del sistema en columna

Para cada corrida experimental se pesaron aproximadamente 0.85 g de perlas híbridas CS-AC, de acuerdo con la proporción establecida en el diseño de mezclas. Las perlas se empacaron cuidadosamente en la columna, asegurando una distribución uniforme del lecho adsorbente y evitando la formación de canales preferenciales, con el fin de garantizar

un flujo homogéneo de la solución a través del sistema. Los ensayos se realizaron en un sistema de columna de flujo recirculante operado a temperatura ambiente. En cada tratamiento se alimentaron 200 mL de una solución de DR81 con una concentración inicial de 100 mg/L, manteniendo un caudal constante de 11.20 mL/min mediante una bomba peristáltica. Cada corrida tuvo una duración total de 360 minutos. Cabe mencionar, que la solución de trabajo se ajustó previamente al pH correspondiente (5, 7 y 9) utilizando HCl 0.1 M para condiciones ácidas y NaOH 1 M para condiciones alcalinas. Posteriormente, la solución fue introducida en la columna y se tomaron muestras del efluente al inicio y al final de cada ensayo. Las muestras fueron analizadas por espectrofotometría UV–Vis a una longitud de onda de 505 nm. Todos los experimentos se realizaron por duplicado.

La eficiencia de remoción del colorante se calculó mediante la siguiente ecuación (11,51,111):

$$\text{Remoción (\%)} = \frac{C_0 - C_f}{C_0} \times 100 \quad [5]$$

donde C_0 (mg/L) es la concentración inicial y C_f (mg/L) es la concentración final de la solución en estudio.

2.3.3. Determinación de los modelos cinéticos e isotermas de adsorción

La determinación de los modelos cinéticos e isotermas de adsorción se llevó a cabo con el objetivo de evaluar los mecanismos involucrados y la dinámica del proceso de adsorción del colorante DR81 sobre las perlas adsorbentes.

2.3.3.1. Análisis cinéticos de adsorción

Los estudios cinéticos se realizaron mediante ensayos independientes en un sistema de columna, empleando las perlas correspondientes a la mezcla óptima obtenida a partir del diseño de mezclas. En cada ensayo, se prepararon soluciones acuosas del colorante DR81 con una concentración inicial de 100 mg/L, las cuales fueron ajustadas a valores de pH 5, 7 y 9. Todos los experimentos se realizaron a una temperatura constante de 25 °C.

Durante el proceso de adsorción, se tomaron alícuotas de la solución en tiempos predeterminados (0, 20, 40, 60, 120, 180, 240, 300 y 360 min) con el fin de monitorear la variación de la concentración del colorante. Las concentraciones remanentes de DR81 se determinaron mediante espectrofotometría UV–Vis a una longitud de onda de 505 nm. A partir de estos datos, se calculó la capacidad de adsorción (q_e) en función del tiempo utilizando la siguiente ecuación (56,64):

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) \times V}{\mathrm{m}} \qquad [6]$$

donde C_0 (mg/L) y C_e (mg/L) son la concentración inicial y de equilibrio de la solución en estudio, respectivamente; V (L) es el volumen de la solución y m (g) es la masa de las perlas hibridas.

Los datos experimentales obtenidos fueron ajustados a los diferentes modelos cinéticos que se presentan en su forma lineal en la Tabla 2.

Tabla 2. Modelos cinéticos para comprender el mecanismo del proceso de adsorción dependiente del tiempo de colorante DR81 (32,42,83,90,91).

Modelo	Ecuación forma linealizada
PFO	$\log(q_e - q_t) = \log(q_e) - (\frac{k_1}{2.303})t$ [7]
PSO	$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_{s2} \times q_{e^2}} + \frac{1}{q_e} \times t$ [8]
Elovich	$q_t = \frac{1}{b_E} \times ln(a_E \times b_E) + \frac{1}{b_E} \times \ln(t)$ [9]
Difusión intraparticular	$q_t = k_{id} \times t^{0.5} + c$ (10)

Nota: PFO: pseudo-primer orden, PSO: pseudo-segundo orden.

donde q_e es la capacidad de adsorción (mg/g), q_t es la capacidad de adsorción a un tiempo t (mg/g), $k_1$es la constante de velocidad del modelo PFO (1/min), k_{s2}es la constante de velocidad del modelo PSO (g/mg·min), a_E es la velocidad inicial de adsorción (mg/g·min), b_E es la constante relacionada con la extensión de la superficie ocupada (g/mg), k_{id} es la constante de velocidad de difusión intraparticular (mg/g·min$^{1/2}$) y c es la constante asociada al espesor de la capa límite (mg/g) (64).

2.3.3.2. Análisis de isotermas de adsorción

Las isotermas de adsorción se determinaron utilizando soluciones acuosas del colorante con concentraciones iniciales de 100, 300, 500 y 1 000 mg/L. Cada solución se puso en contacto con una masa fija de perlas adsorbentes (0.85 g) en un sistema de columna, manteniendo el flujo de 11.20 mL/min, una temperatura constante de 25 °C y un tiempo de contacto de 360 min. Una vez finalizado el experimento, se determinó la concentración residual del colorante en la fase líquida mediante espectrofotometría UV-Visible a 505 nm. Para las muestras correspondientes a los ensayos de isotermas, se realizó una dilución de 10 veces antes de la lectura espectrofotométrica, con la finalidad de mantener las concentraciones analizadas dentro del rango de trabajo establecido mediante la curva de calibración (0-120 mg/L). La concentración real de las muestras se obtuvo multiplicando la concentración determinada a partir de la curva de calibración por el factor de dilución correspondiente (Tabla 3) (64).

Tabla 3. Modelos de isoterma para describir el comportamiento del proceso de adsorción y evaluar las interacciones entre el adsorbato y el adsorbente (42,94,96,99,100,103).

Modelo	Ecuación forma linealizada	
Langmuir	$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{b \times q_{max}} + \frac{C_e}{q_{max}}$	[11]
Freundlich	$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \times \log C_e$	[12]
Temkin	$q_e = B \times \ln(A_T) + B \ln C_e$	[13]
Dubinin-Radushkevich	$\ln q_e = \ln q_{max} - \beta \times \varepsilon^2$	[14]

donde q_e es la cantidad adsorbida (mg/g), q_{max} es la capacidad máxima de adsorción (mg/g), C_e es la concentración del adsorbato en equilibrio (mg/L), b es la constante de Langmuir relacionada con la afinidad adsorbente-adsorbato (L/mg), K_F es la constante de Freundlich asociada a la capacidad de adsorción $(mg/g)(L/mg)^{1/n}$, n es el parámetro de intensidad de adsorción, A_T es la constante de equilibrio del modelo de Temkin (L/g), B es la constante relacionada con el calor de adsorción (J/mol), R es la constante universal de los gases (8.314 J/mol·K), β es la constante del modelo Dubinin-Radushkevich (mol^2/kJ^2) y ε es el potencial de Polanyi, relacionado con la concentración de equilibrio (56,64).

2.3.4. Evaluación de la eficiencia de reutilización de las perlas híbridas

Se realizaron experimentos de adsorción y desorción para evaluar la eficiencia de reutilización. Este proceso se realizó con las perlas híbridas CS-AC que han logrado la mayor adsorción (pH 7, tratamiento 5). Estas perlas se enjuagaron con agua destilada para eliminar restos de solución no adsorbida. Posteriormente, se sometieron a un proceso de desorción empleando 30 mL de una solución de etanol al 60 % (v/v) a pH 10, ajustado con NaOH 1 M, en agitación constante de 100 RPM por 3 h.

Tras la desorción, las perlas regeneradas se lavaron con agua destilada para el siguiente proceso de adsorción y desorción. La eficiencia de reutilización se evaluó mediante la siguiente ecuación:

$$R_e\ (\%) = \frac{q_n}{q_0} \times 100 \quad [15]$$

donde n es el número de ciclos en el proceso de adsorción y desorción, R_e es la eficiencia de reutilización después de n ciclos del proceso, q_n (mg/g) y q_0 (mg/g) es la capacidad de adsorción después de n ciclos de adsorción y desorción e inicial de las perlas para cada solución de colorante, respectivamente.

2.3.5. Diseño experimental

El diseño experimental se estableció con la finalidad de evaluar el efecto de la proporción de CS-AC y del pH de la solución sobre la eficiencia de remoción del colorante DR81 mediante las perlas híbridas. Para ello, se empleó un diseño de mezclas con restricciones, utilizando el software estadístico Statgraphics Centurion, versión 19.

La elección de un diseño de mezclas se fundamentó en que CS y AC constituyen componentes de una misma formulación, por lo que sus proporciones se encuentran vinculadas y deben mantener una suma constante de 100 %. En consecuencia, el incremento de la proporción de uno de los componentes implica la disminución proporcional del otro. El pH se incorporó como condición experimental con tres niveles: 5, 7 y 9.

Factores experimentales y variable respuesta

- *Factor de mezcla:* proporción de CS y AC, expresada como porcentaje másico.
- *Factor experimental:* pH de la solución, con niveles 5, 7 y 9.
- *Variable respuesta:* eficiencia de remoción del colorante DR81, expresada como porcentaje (%).

La eficiencia de remoción se determinó a partir de la disminución de la concentración del colorante en la solución después del proceso de adsorción. De esta manera, el diseño experimental permitió evaluar la relación entre la composición de las perlas híbridas, el pH del medio y la eficiencia de remoción obtenida.

2.3.5.1. Diseño de mezclas con restricciones

El sistema estuvo constituido por quitosano (CS, x_1) y carbón activado (AC, x_2), cuyas proporciones estuvieron sujetas a la restricción general de mezcla:

$$x_1 + x_2 = 100\ \%$$

Con un intervalo restringido de $40\ \% \leq x_1 \leq 100\ \%$ (equivalente a $0\ \% \leq x_2 \leq 60\ \%$).

La región experimental fue establecida a partir de ensayos preliminares de formulación. Durante estos ensayos se observó que las formulaciones con una proporción de quitosano inferior al límite establecido no permitían obtener perlas con adecuada formación. Por otro lado, cuando la proporción de quitosano era elevada respecto al carbón activado, se presentaron dificultades para lograr una incorporación y dispersión adecuada del carbón activado en la matriz de quitosano. En consecuencia, el espacio experimental se restringió a aquellas proporciones que permitieron obtener perlas con formación adecuada, manipulación estable y una incorporación satisfactoria del carbón activado. Estas restricciones no se establecieron únicamente por criterios estadísticos, sino también considerando la factibilidad experimental de obtener un material adsorbente físicamente estable y evaluable bajo las condiciones del estudio.

Con base en estas observaciones, se estableció una región restringida comprendida entre 40 y 100 % de CS y entre 0 y 60 % de AC, manteniendo en todos los casos una composición total de 100 %. Dentro de esta región se evaluaron las formulaciones 100:0, 85:15, 70:30, 55:45 y 40:60 % de CS:AC.

La selección de esta región permitió evaluar formulaciones con predominio de quitosano y diferentes niveles de incorporación de carbón activado, manteniendo condiciones que permitieran la formación de las perlas híbridas.

2.3.5.2. Matriz experimental y número de ensayos

El diseño comprendió 11 corridas, correspondientes a cinco composiciones de mezcla, algunas de ellas replicadas para estimar el error experimental. Cada composición fue evaluada en los tres niveles de pH establecidos (5, 7 y 9).

Cada una de las 11 corridas fue ejecutada por duplicado independiente para cada condición de pH. Por tanto, se realizaron 22 ensayos experimentales para cada nivel de pH, alcanzando un total de 66 ensayos experimentales.

La matriz experimental completa se presenta en la Tabla 4, donde se indican el número de tratamiento, la proporción de CS-AC y los niveles de pH evaluados.

Tabla 4. Matriz de diseño experimental del sistema de mezclas CS-AC y niveles de pH (5, 7 y 9).

Tratamiento	Proporción (%)		pH
	CS	AC	
1	100	0	5, 7, 9
2	70	30	5, 7, 9
3	40	60	5, 7, 9
4	70	30	5, 7, 9
5	85	15	5, 7, 9
6	55	45	5, 7, 9
7	100	0	5, 7, 9
8	70	30	5, 7, 9
9	40	60	5, 7, 9
10	100	0	5, 7, 9
11	70	30	5, 7, 9

2.3.5.3. Modelo estadístico y análisis de datos

Una vez obtenidos los resultados experimentales, se realizó el análisis estadístico de la eficiencia de remoción del DR81. Para cada nivel de pH se ajustó un modelo de regresión cuadrático, con la finalidad de describir la relación entre la composición de la mezcla CS-AC y la eficiencia de remoción.

La significancia estadística de los modelos se evaluó mediante análisis de varianza (ANOVA), considerando un nivel de confianza del 95 % y un nivel de significancia de $\alpha = 0.05$. A la par, se realizaron gráficos de diagnóstico de los residuos para evaluar la adecuación de los modelos a los datos experimentales.

Posteriormente, se generaron gráficas de trazas para representar el comportamiento de la eficiencia de remoción en función de la composición de la mezcla e identificar las regiones asociadas con mayores valores de respuesta.

Y, se realizó la optimización numérica para determinar la proporción de CS-AC que maximizara la eficiencia de remoción para cada nivel de pH. Las condiciones óptimas obtenidas mediante los modelos fueron posteriormente verificadas mediante ensayos experimentales de validación.

Para evaluar el efecto del pH sobre la eficiencia de remoción del colorante DR81, se realizó una comparación entre los tres niveles de pH evaluados (5, 7 y 9). La variable respuesta correspondió a la eficiencia de remoción, expresada en porcentaje, mientras que el pH fue considerado como un factor experimental con tres niveles.

La selección de la prueba de Kruskal-Wallis se realizó considerando las características de los datos experimentales y el incumplimiento de los supuestos requeridos para la aplicación de pruebas paramétricas. La evaluación de los datos mostró ausencia de normalidad en los grupos de pH y diferencias en la dispersión de las observaciones entre los niveles evaluados. Por ello, se empleó la prueba no paramétrica de Kruskal-

Wallis como alternativa al ANOVA de una vía para la comparación de los tres niveles de pH.

La prueba de Kruskal-Wallis permite comparar tres o más grupos independientes mediante los rangos de las observaciones, sin requerir el supuesto de normalidad. Se estableció un nivel de significancia de $\alpha = 0.05$. Para el análisis se consideraron las 22 observaciones correspondientes a cada nivel de pH.

CAPITULO III

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este capítulo se presentan los resultados de caracterización fisicoquímica de las perlas híbridas CS-AC y su desempeño en la remoción del colorante DR81. Se evaluó el efecto de la proporción CS-AC y del pH sobre la eficiencia de adsorción en un sistema acuoso bajo condiciones ambientales de laboratorio. Se analizaron la cinética, el equilibrio de adsorción y la capacidad de reutilización del adsorbente con el propósito de analizar el comportamiento cinético y de equilibrio y proponer los mecanismos de adsorción compatibles con los resultados experimentales.

3.1. Caracterización de materias primas

3.1.1. Caracterización del quitosano

Tras el proceso de extracción y desacetilación se obtuvo una masa seca de quitosano de 76.77 g, correspondiente a un rendimiento de 2.44 % respecto a la masa inicial. El producto presentó una coloración amarillenta y un leve olor característico a camarón (Figura 11.A), asociado a la ausencia de una etapa de decoloración, similar a lo reportado por Adedayo y Ojoawo (2023) (112). La solubilidad en ácido acético fue consistente con la obtención de un material soluble característico del quitosano, cuya estructura fue posteriormente evaluada mediante FTIR y grado de desacetilación (Figura 11.B) (104,105).

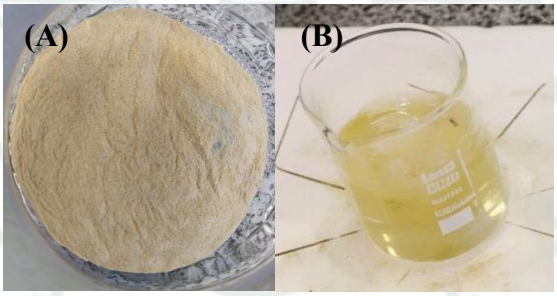


Figura 11. (A) Apariencia física del quitosano obtenido a partir de residuos de caparazón de camarón (B) Solubilidad del quitosano en ácido acético al 1 %.

En la Figura 12 se comparan los espectros FTIR del quitosano obtenido (CS obtenido y del quitosano de referencia reportado por Faid et al. (113) . Ambos perfiles muestran bandas características similares, lo que confirma la presencia de los grupos funcionales típicos del biopolímero.

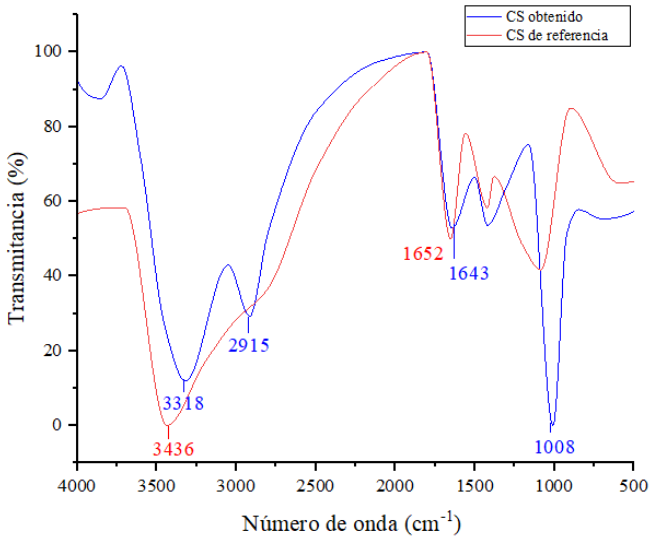


Figura 12. Comparativa de espectros FTIR del material sintetizado (línea azul) frente al patrón de quitosano de referencia (línea roja) (113).

El espectro del CS obtenido exhibe una banda ancha en 3 318 cm^{-1}, asignada al estiramiento combinado de los grupos O-H y N-H involucrados en enlaces de hidrógeno. Esta señal presenta un desplazamiento hacia menor frecuencia en comparación con el patrón (3 436 cm^{-1}), lo que sugiere una mayor densidad o fuerza en la red de interacciones por puentes de hidrogeno en la estructura sintetizada (64,113) . La señal en 2 915 cm^{-1} corresponde al estiramiento alifático del enlace C-H. Por su parte, la banda de la amida I (C=O) se registró en 1 643 cm^{-1} para el material sintetizado frente a los 1 652 cm^{-1} de la referencia, corroborando la presencia de grupos acetilo residuales (113) . Por último, el pico intenso a 1 008 cm^{-1} confirma el estiramiento del enlace glucosídico (C-O-C), característico del anillo piranosa del quitosano.

El grado de desacetilación (GD) determinado mediante espectroscopía FTIR empleando la relación entre las absorbancias de la banda de amida III (1 320 cm^{-1}), asociada a grupos acetilo residuales, y la banda de referencia correspondiente a las vibraciones de flexión de CH_2 (1 420 cm^{-1}). Inicialmente, se calculó el porcentaje de N-acetilación, obteniéndose un valor de 19.72 % a partir de las absorbancias experimentales registradas ($A_{1\ 320}$ = 0.44 y A_{1420} = 0.44) (106).

$$Grado\ de\ N-acetilación(\%) = 31.92\ \left(\frac{A_{1320}}{A_{1420}}\right) - 12.2$$

$$Grado\ de\ N-acetilación(\%) = 31.92\ \left(\frac{0.44}{0.44}\right) - 12.2 = 19.72\ \%$$

Posteriormente, el GD se calculó mediante la relación complementaria descrita en la Ecuación 2, obteniéndose un resultado final de 80.28 %.

$$GD\ = 100 - Grado\ de\ N-acetilación\ (\%)$$

$$GD\ = 100 - 19.72 = 80.28\ \%$$

Este valor resulta ligeramente inferior al 88.48 % reportado por Olaosebikan et al. (2021) (114); sin embargo, se encuentra dentro del rango reportado para aplicaciones adsorbentes y formulación de biomateriales basados en quitosano (19,39,51,114). Un GD elevado favorece la disponibilidad de grupos amino libres, los cuales podrían contribuir posteriormente a la interacción del adsorbente con moléculas aniónicas como el DR81.

3.1.2. Carbón activado

Como resultado del proceso de activación y carbonización de la pepa de aceituna (*O. europaea*), se obtuvo una masa final de carbón activado de 153.22 g, correspondiente a un rendimiento del 15.32 % sobre la masa inicial. La pérdida de masa observada durante el proceso se relaciona principalmente con la eliminación de compuestos volátiles y degradación térmica de los componentes lignocelulósicos durante la carbonización (87).

El carbón activado obtenido presentó una coloración negra intensa y textura heterogénea (Figura 13.A). La caracterización FTIR evidenció la presencia de grupos funcionales superficiales asociados a estructuras aromáticas y compuestos oxigenados, características típicas de materiales carbonosos activados.

(A) **(B)**

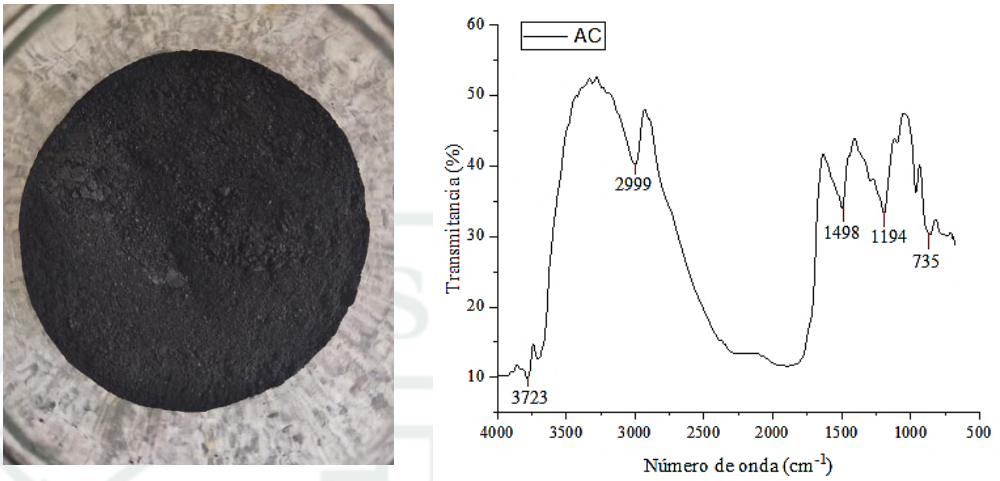


Figura 13. (A) Carbón activado obtenido a partir de las pepas de aceituna (B) Espectro FTIR del carbón activado (AC) obtenido a partir de pepas de aceituna.

La banda observada alrededor de 735 cm^{-1} fue atribuida a deformaciones fuera del plano de enlaces C-H aromáticos, indicando la naturaleza aromática del material. Las señales en 1 194 cm^{-1} y 1 498 cm^{-1} se asociaron a grupos oxigenados y vibraciones C=C aromáticas, respectivamente, mientras que las bandas cercanas a 2 999 cm^{-1} y 3 723 cm^{-1} correspondieron a grupos C-H alifáticos y grupos hidroxilo superficiales (86,115). Estos resultados evidencian la presencia de grupos funcionales potencialmente activos para procesos de adsorción.

Adicionalmente, el carbón activado presentó 1 721 m^2/g de área superficial específica, indicando una elevada porosidad y desarrollo estructural favorable para aplicaciones adsorbentes. Este valor se encuentra dentro del rango reportado para carbones activados derivados de residuos lignocelulósicos, donde se han informado áreas entre 900 y 1 800 m^2/g dependiendo de las condiciones de activación empleadas (81,86,115,116). La elevada área superficial obtenida podría favorecer la disponibilidad de sitios activos y contribuir al alto desempeño adsorbente observado posteriormente en las perlas híbridas CS-AC (87,116).

3.2. Caracterización de perlas híbridas CS-AC

3.2.1. Apariencia física y morfología

En la Tabla 5 se presentan los valores promedio del diámetro de las perlas híbridas CS-AC junto con sus parámetros de dispersión, los cuales son inferiores al 1 %.

Tabla 5. Diámetro promedio y variabilidad del tamaño de las perlas secas CS-AC (n=154).

Proporciones CS-AC (%)	Diámetro promedio (µm)	Desviación estándar	Coeficiente de variación (%)
100-0	982.17	7.65	0.78
85-15	1092.05	6.02	0.55
70-30	1082.19	6.08	0.56
55-45	1083.73	5.46	0.50
40-60	1053.62	9.64	0.91

Las perlas de quitosano puro (100-0) presentaron el menor diámetro promedio, mientras que las formulaciones híbridas mostraron tamaños superiores a 1 050 µm (Figura 14). Este incremento evidencia que la incorporación de carbón activado modifica la organización física de la matriz polimérica, reduciendo parcialmente la contracción de las perlas durante la gelificación y secado.

La presencia de partículas carbonosas dentro de la red tridimensional del quitosano probablemente favoreció la formación de estructuras más voluminosas y con mayor porosidad aparente. Resultados similares han sido reportados en sistemas híbridos CS-AC, donde la fase carbonosa contribuye al aumento del volumen y de la heterogeneidad estructural del material compuesto (64,117).

Sin embargo, las formulaciones con mayor contenido de carbón activado mostraron una ligera disminución del diámetro promedio. Este comportamiento podría estar relacionado con una menor continuidad de la red polimérica debido a la reducción de la fracción de quitosano disponible para establecer enlaces intermoleculares, lo que limitaría la estabilidad estructural de las perlas durante el secado (64,75,117,118).

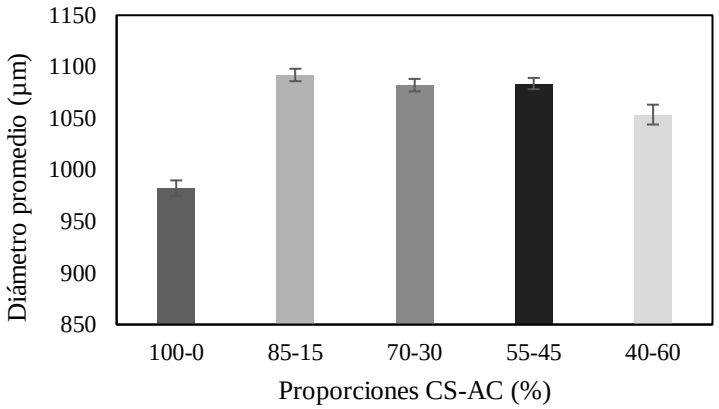


Figura 14. Comparación del diámetro promedio (µm) de las perlas secas de CS-AC.

El análisis SEM reveló cambios importantes en la microestructura de las perlas híbridas. Mientras que el quitosano puro presentó una superficie relativamente lisa y compacta (Figura 15.A), las formulaciones con carbón activado exhibieron morfologías más heterogéneas, con presencia de cavidades, pliegues y partículas incrustadas (Figura 15.B-E). En particular, las formulaciones con mayor contenido de carbón activado (Figuras 15.D-E) mostraron estructuras más fragmentadas y aglomeradas, evidenciando una acumulación más pronunciada de partículas carbonosas y una menor continuidad de la matriz polimérica.

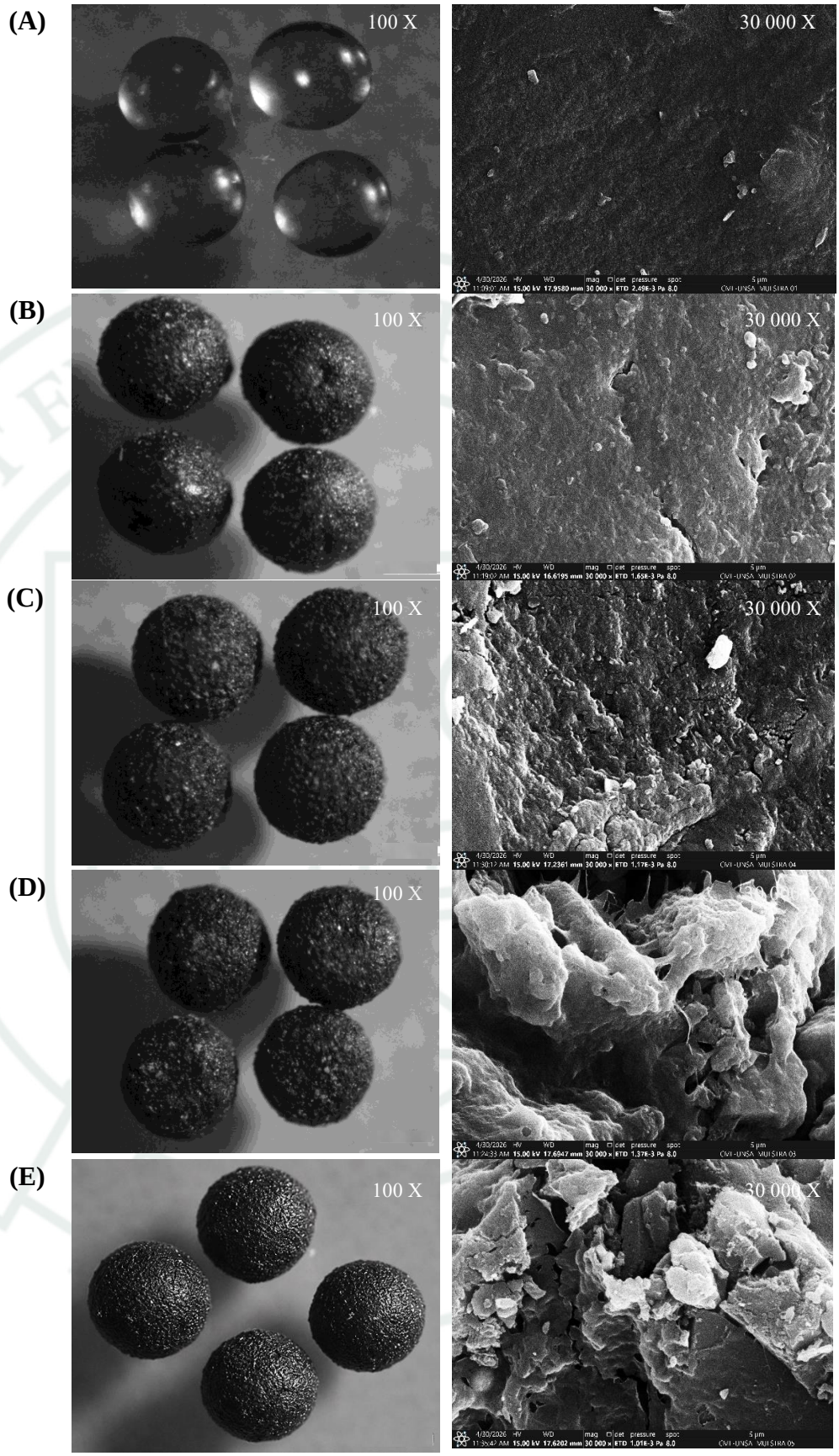


Figura 15. Caracterización morfológica de perlas de CS-AC (A) 100-0 (B) 85-15 (C) 70-30 (D) 55-45 (E) 40-60, mediante SEM a una escala de 100x y 30 000x.

Estos cambios morfológicos sugieren que la incorporación de carbón activado altera la organización interna de las perlas, generando superficies más rugosas e irregulares. Desde el punto de vista adsorbente, la incorporación de carbón activado modificó la morfología superficial, generando superficies más heterogéneas y rugosas, lo que podría favorecer la accesibilidad de los sitios de adsorción (30,59).

Los resultados obtenidos concuerdan con lo reportado por Jung et al. (2024), quienes observaron mediante SEM que la incorporación de carbón activado en perlas de quitosano produjo superficies más rugosas e irregulares en comparación con el quitosano puro (64). Según los autores, esta morfología se atribuye a la presencia de partículas de carbón activado incrustadas dentro de la red tridimensional del polímero, generando heterogeneidad superficial y posibles regiones porosas favorables para la adsorción (64).

3.2.2. Contenido de humedad

La Tabla 6 presenta el contenido de humedad de las perlas híbridas CS-AC y sus parámetros de dispersión. Los coeficientes de variación inferiores al 3 % indican una adecuada homogeneidad entre réplicas y buena reproducibilidad experimental.

Tabla 6. Contenido de humedad y variabilidad de las perlas de CS-AC (n=3).

Proporciones CS-AC (%)	Humedad (%)	Desviación estándar	Coeficiente de variación (%)
100-0	90.87	1.54	1.69
85-15	90.52	2.00	2.21
70-30	89.56	2.03	2.27
55-45	89.11	0.76	0.85
40-60	81.57	1.45	1.28

Como se observa en la Figura 16, las perlas de quitosano puro (100-0 CS-AC) presentaron el mayor contenido de humedad (90.87 ± 1.54 %), reflejando la elevada capacidad de retención de agua característica de los hidrogeles de quitosano (26,64). De manera similar, las formulaciones con proporciones bajas e intermedias de carbón activado (85-15 CS-AC, 70-30 CS-AC y 55-45 CS-AC) mostraron contenidos de humedad superiores al 89 %, mientras que la formulación 40-60 CS-AC presentó el menor valor (81.57 ± 1.45 %).

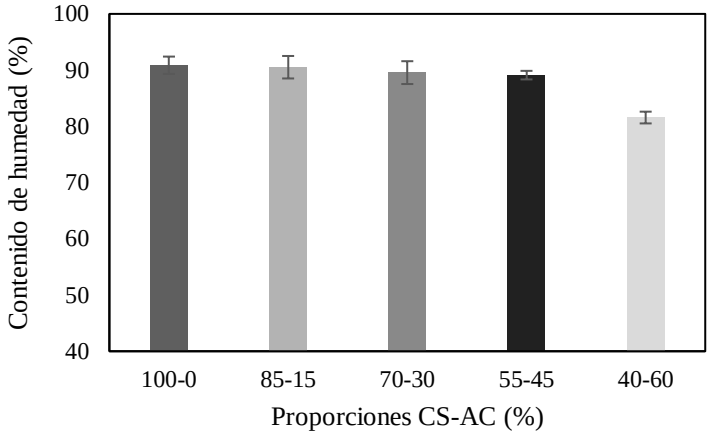


Figura 16. Comparación del contenido de humedad (%) de las perlas de CS-AC.

El elevado contenido de humedad registrado en todas las formulaciones es consistente con el carácter hidrofílico de la matriz de quitosano (64,84,119).

No obstante, se observó una disminución gradual del contenido de humedad conforme aumentó la proporción de carbón activado. Este comportamiento indicaría que la incorporación de la fase carbonosa reduce parcialmente la capacidad de retención hídrica del sistema, debido tanto a la menor naturaleza hidrofílica del carbón activado como a la disminución relativa de grupos funcionales del quitosano disponibles para interactuar con el agua (26).

De manera concreta, la formulación 40-60 CS-AC presentó la menor capacidad de retención de humedad, sugiriendo una estructura más rígida y menos expandible. Esta reducción de hidratación podría contribuir favorablemente a la integridad de las perlas durante procesos de adsorción en columna, donde una excesiva absorción de agua puede comprometer la integridad estructural del adsorbente (64,73).

3.2.3. Índice de hinchamiento

La Tabla 7 presenta los valores del índice de hinchamiento de las perlas híbridas CS-AC. Los bajos coeficientes de variación evidencian uniformidad entre las formulaciones y buena consistencia en el proceso de síntesis.

Tabla 7. Índice de hinchamiento y variabilidad de las perlas de CS-AC (n=154 perlas evaluadas por proporción).

Proporciones CS-AC (%)	Índice de hinchamiento (%)	Desviación estándar	Coeficiente de variación (%)
100-0	71.71	0.53	0.74
85-15	67.68	1.98	2.93
70-30	66.57	1.82	2.73
55-45	65.85	0.17	0.26
40-60	65.59	2.41	3.67

Como se observa en la Figura 17, las perlas de quitosano puro presentaron el mayor índice de hinchamiento (71.71 ± 0.53 %), mientras que las formulaciones híbridas CS-AC mostraron valores ligeramente menores, comprendidos entre 65 y 68 %. La formulación 85-15 CS-AC conservó un índice relativamente elevado (67.68 ± 1.98 %), mientras que las formulaciones con mayor contenido de carbón activado, como 40-60 y 55-45 CS- AC, presentaron los valores más bajos.

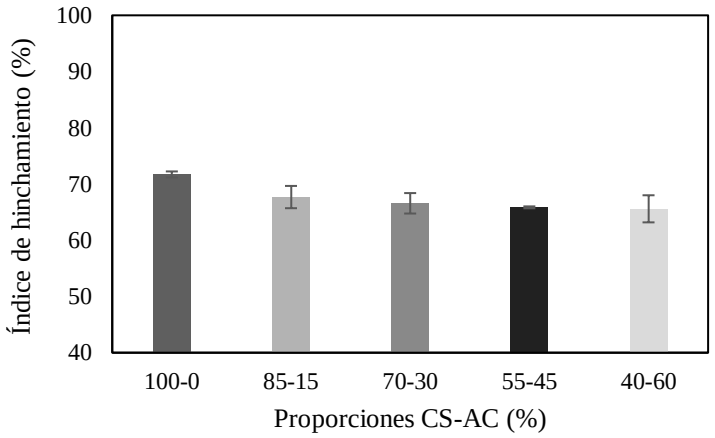


Figura 17. Comparación del índice de hinchamiento (%) de las perlas de CS-AC.

La disminución del índice de hinchamiento observada al incrementar la proporción de carbón activado evidencia que la incorporación de partículas carbonosas restringe parcialmente la expansión de la red polimérica. Este efecto probablemente ocurre porque el carbón activado ocupa espacios dentro de la matriz del quitosano y reduce la disponibilidad de grupos hidrofílicos capaces de interactuar con el agua, limitando así la capacidad de hidratación del hidrogel (64,120,121). De igual forma, podría contribuir a una mayor estabilidad dimensional de las perlas, evitando deformaciones excesivas o desintegración del material en medio acuoso. A pesar de la reducción observada, todas las formulaciones conservaron una adecuada capacidad de hinchamiento, lo que sugiere un equilibrio favorable entre estabilidad estructural y accesibilidad de los sitios activos para la interacción con el adsorbato. Tendencias similares han sido descritas en hidrogeles compuestos basados en quitosano y materiales carbonosos (64,121).

3.2.4. Composición funcional de superficie

Los espectros de FTIR de las perlas híbridas CS-AC se muestran en la Figura 18. El análisis de las bandas permitió identificar los principales grupos funcionales presentes en los materiales y evaluar las interacciones generadas entre el quitosano y el carbón activado dentro de la matriz híbrida.

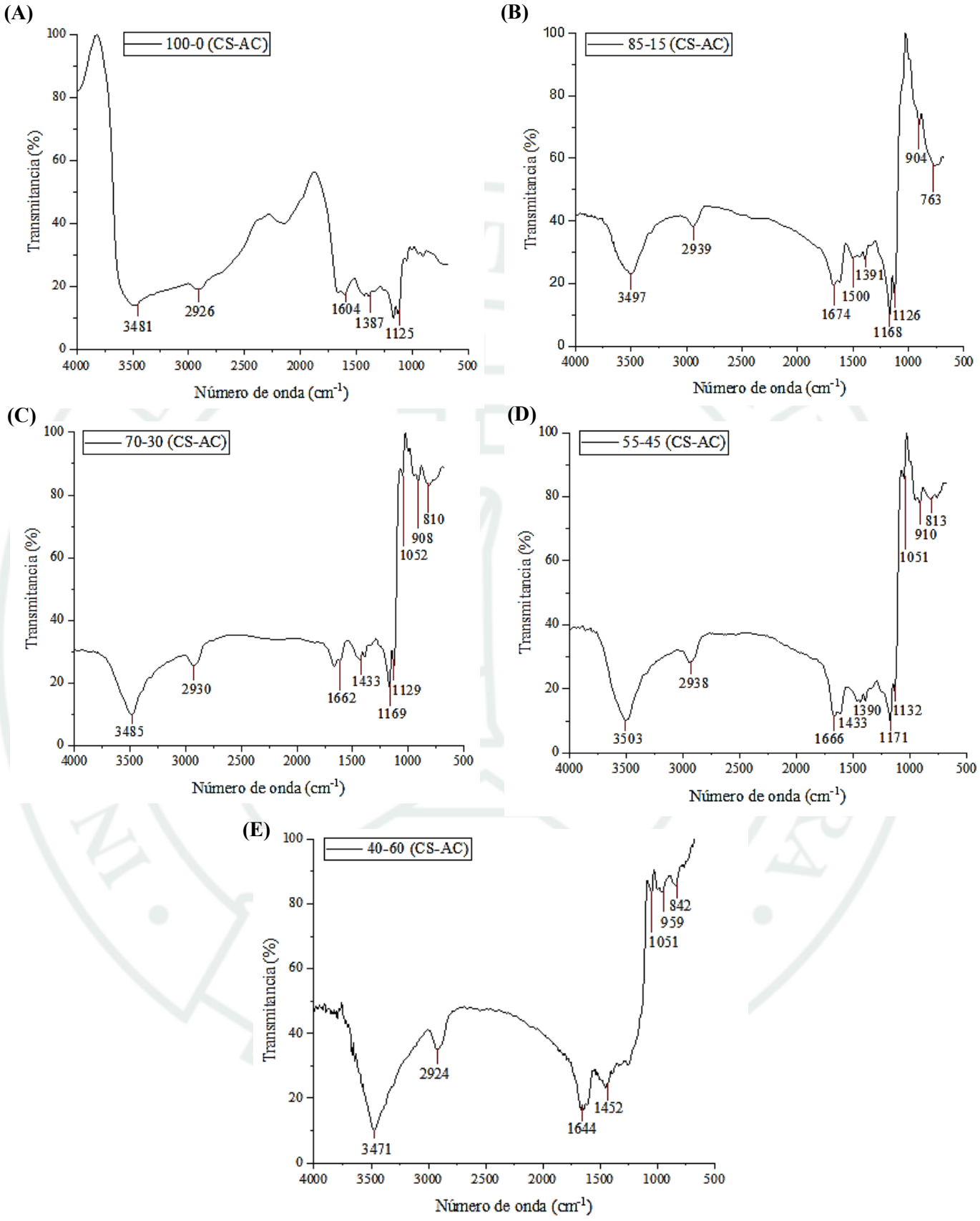


Figura 18. Espectros FTIR de las perlas de CS-AC (A) 100-0 (B) 85-15 (C) 70-30 (D) 55-45 (E) 40-60.

El espectro del quitosano puro (Figura 18.A) presentó bandas características en 3 481, 2 926, 1 604, 1 387 y 1 125 cm^{-1}. La banda ancha observada alrededor de 3 481 cm^{-1} corresponde al estiramiento superpuesto de los grupos hidroxilo (O-H) y amino (N-H), asociados a la formación de puentes de hidrógeno en la estructura del quitosano. El pico ubicado en 2 926 cm^{-1} corresponde al estiramiento C-H alifático de los grupos $-CH_2$ y $-CH_3$ del esqueleto polisacarídico, mientras que la banda localizada en 1 604 cm^{-1} se asocia a la vibración de amida I (C=O) y/o a la flexión N-H de los grupos amino, característica del quitosano parcialmente desacetilado. Por su parte, la señal a 1 387 cm^{-1} se relaciona con la flexión C-H de grupos metilo residuales, y la banda a 1 125 cm^{-1} pertenece al estiramiento C-O-C y C-O del enlace glucosídico y del anillo polisacarídico, confirmando la estructura típica del quitosano (109,122).

Los espectros correspondientes a las formulaciones híbridas (Figura 18.B-E) conservaron las principales bandas características del quitosano; sin embargo, se observaron variaciones en intensidad y ligeros desplazamientos, evidenciando la incorporación del carbón activado y su interacción con la matriz polimérica. En particular, la disminución progresiva de la intensidad de la banda ancha en la región 3 500-3 400 cm^{-1} sugiere interacciones entre los grupos amino e hidroxilo del quitosano y los grupos oxigenados presentes en la superficie del carbón activado, posiblemente mediante puentes de hidrógeno y fuerzas electrostáticas (123).

De manera similar, la atenuación de la banda de estiramiento C-H alifático (2 920 y 2 930 cm^{-1}) refuerza la evidencia de la reducción relativa de la fracción polimérica conforme aumenta la proporción del carbón activado. En la región comprendida entre 1 600 y 1 650 cm^{-1}, los ligeros desplazamientos observados sugieren modificaciones en el entorno químico de los grupos amino y amida debido a interacciones superficiales con la fase carbonosa. La ausencia de nuevas bandas claramente diferenciadas sugiere que no se evidencian cambios funcionales mayores atribuibles a la formación de nuevos enlaces covalentes detectables mediante FTIR (109,122).

Por otra parte, el incremento de señales en regiones inferiores a 900 cm^{-1} se asocia a estructuras aromáticas y dominios grafíticos característicos del carbón activado, confirmando su incorporación dentro de la matriz híbrida (109). La coexistencia de grupos funcionales amino, hidroxilo y estructuras aromáticas en las formulaciones CS-AC podría favorecer distintos mecanismos de adsorción del colorante DR81, incluyendo interacciones electrostáticas, puentes de hidrógeno y posibles interacciones π-π con la superficie carbonosa.

3.3. Evaluación experimental

La eficiencia de remoción del colorante DR81 fue evaluada en un sistema de adsorción empleando perlas híbridas CS-AC con diferentes proporciones de quitosano y carbón activado bajo tres condiciones de pH (5, 7 y 9). Los valores promedio obtenidos para cada formulación se presentan en la Tabla 8, mientras que los datos experimentales completos pueden consultarse en el Anexo 4.

Tabla 8. Eficiencia de remoción del colorante DR81 (%) para diferentes proporciones CS-AC a distintos valores de pH.

Tratamiento	Proporción CS-AC (%)	Eficiencia de remoción (%)		
		pH 5	pH 7	pH 9
1	100-0	66.92 ± 0.15	96.72 ± 0.15	89.84 ± 0.07
2	70-30	96.18 ± 0.04	96.63 ± 0.05	92.73 ± 0.05
3	40-60	59.69 ± 0.35	88.42 ± 0.55	69.17 ± 0.77
4	70-30	95.60 ± 0.43	96.35 ± 0.03	93.08 ± 0.43
5	85-15	97.98 ± 0.53	98.41 ± 0.01	95.67 ± 0.33
6	55-45	83.78 ± 0.26	95.05 ± 0.11	89.77 ± 0.19
7	100-0	66.35 ± 0.41	95.67 ± 0.04	89.74 ± 0.32
8	70-30	95.75 ± 0.34	96.94 ± 0.28	92.08 ± 0.59
9	40-60	59.85 ± 0.04	88.37 ± 0.42	70.09 ± 0.85
10	100-0	66.83 ± 0.57	95.60 ± 0.12	89.81 ± 0.26
11	70-30	96.01 ± 0.05	96.42 ± 0.05	93.04 ± 0.10

Nota: Concentración inicial = 100 mg/L; tiempo de contacto = 6 h; temperatura = 25 °C; volumen de solución de colorante = 200 mL; dosis de adsorbente = 0.85 g; n = 2.

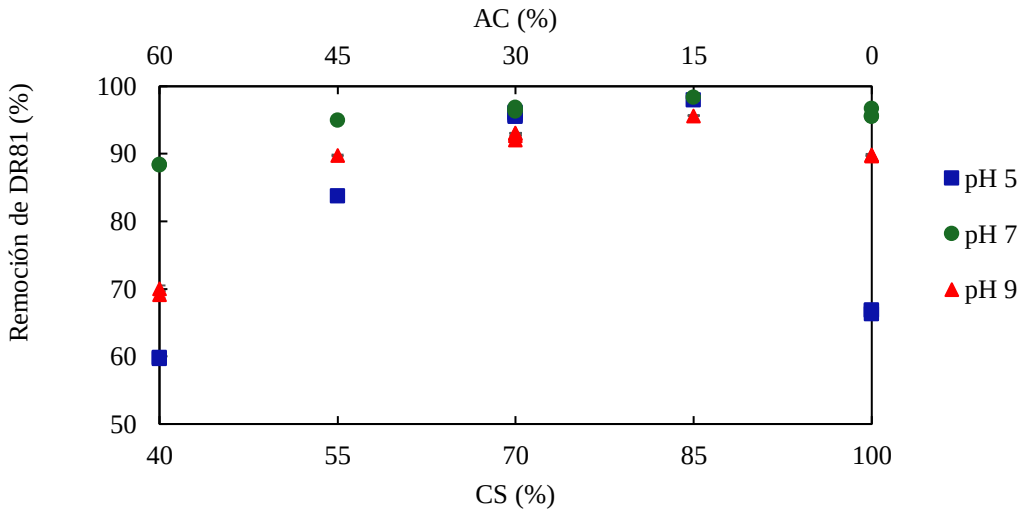


Figura 19. Diagrama de dispersión de la eficiencia de remoción del colorante DR81 en función de la proporción CS-AC (%) a diferentes valores de pH (5, 7 y 9).

En términos generales, la Figura 19 muestra que las formulaciones con contenidos bajos a moderados de carbón activado presentaron, en general, mayores eficiencias. Sin embargo, las formulaciones con proporciones elevadas de carbón activado no mostraron incrementos proporcionales en la eficiencia de remoción, lo que podría atribuirse a una disminución de la continuidad de la matriz polimérica y a una reducción relativa de grupos amino disponibles para interactuar con el colorante (26,64,81).

El pH influyó en el proceso de adsorción, observándose las mayores eficiencias (> 95 %) de remoción a pH 7. Este comportamiento sugiere que, bajo condiciones neutras, existe un equilibrio favorable entre la ionización de los grupos funcionales del adsorbente y la estabilidad química del colorante DR81, favoreciendo las interacciones adsorbato-adsorbente. En condiciones ácidas o alcalinas se observó una disminución del desempeño adsorbente, posiblemente debido a cambios en la protonación de los grupos amino del quitosano y en la distribución de cargas superficiales del sistema.

La formulación 85-15 CS-AC presentó consistentemente los mayores porcentajes de remoción bajo las diferentes condiciones evaluadas, alcanzando eficiencias superiores al 97 % en pH 5 y 98 % en pH 7. Este comportamiento evidencia un posible efecto sinérgico entre la matriz polimérica del quitosano y la elevada área

superficial aportada por el carbón activado. De igual manera, la adecuada estabilidad estructural observada en las caracterizaciones morfológicas y de hinchamiento podría haber contribuido a optimizar la accesibilidad de los sitios activos y la transferencia de masa durante el proceso de adsorción.

3.4. Modelamiento estadístico y optimización

Para evaluar el efecto de la proporción de CS-AC sobre la eficiencia de remoción del colorante DR81, se ajustaron modelos de regresión para mezclas a los resultados obtenidos a pH 5, 7 y 9. Para la representación de la respuesta y posterior optimización de las perlas híbridas se empleó el modelo cuadrático, debido a que permitió describir la relación entre los componentes de la mezcla y la eficiencia de remoción mediante el efecto individual del quitosano y su interacción con el carbón activado.

El análisis de varianza mostró que el modelo cuadrático fue estadísticamente significativo para los tres niveles de pH evaluados ($p < 0.05$). Los valores de R^2 ajustado fueron de 97.02 % para pH 5, 96.13 % para pH 7 y 96.41 % para pH 9, indicando que el modelo explicó una elevada proporción de la variabilidad observada en la eficiencia de remoción dentro de la región experimental estudiada (Tabla 9). Los errores estándar de estimación fueron de 2.77, 0.65 y 1.69 %, respectivamente.

Tabla 9. Indicadores estadísticos de los modelos cuadráticos ajustados.

pH	R^2 (%)	R^2 ajustado (%)	Error estándar (%)	p-valor del modelo
5	97.44	97.02	2.77	<0.001
7	96.68	96.13	0.65	<0.001
9	96.93	96.41	1.69	<0.001

3.4.1. Optimización de la proporción CS-AC

A partir de los modelos cuadráticos ajustados se realizó la optimización numérica de la respuesta, estableciendo como objetivo maximizar la eficiencia de remoción del colorante DR81. Los resultados obtenidos se presentan en la Tabla 10.

Tabla 10. Optimización de la proporción CS-AC a diferentes condiciones de pH.

pH	CS óptimo (%)	AC óptimo (%)	Remoción predicha (%)
5	71.99	28.01	96.95
7	82.11	17.89	97.70
9	80.62	19.38	95.36

La optimización permitió identificar composiciones con predominio de quitosano y una proporción complementaria de carbón activado. Para pH 5, la composición óptima correspondió a 71.99 % de CS y 28.01 % de AC, con una eficiencia predicha de 96.95 %. Para pH 7, se obtuvo una composición de 82.11 % de CS y 17.89 % de AC, con una eficiencia predicha de 97.70 %. Y para pH 9, la composición óptima correspondió a 80.62 % de CS y 19.38 % de AC, con una eficiencia predicha de 95.36 %.

3.4.2. Validación experimental

Con la finalidad de evaluar la capacidad predictiva de las condiciones obtenidas mediante la optimización, se realizaron ensayos experimentales de validación para cada nivel de pH por triplicado. Los resultados se presentan en la Tabla 11.

Tabla 11. Resultados de la capacidad predictiva de las condiciones obtenidas mediante la optimización.

pH	CS (%)	AC (%)	Predicción (%)	Experimental (%)	Error relativo (%)
5	71.99	28.01	96.95	97.85 ± 0.61	0.93
7	82.11	17.89	97.70	98.29 ± 0.14	0.61
9	80.62	19.38	95.36	95.39 ± 0.62	0.03

3.4.3. Análisis de gráficos

En los tres niveles de pH, el término de interacción CS×AC fue estadísticamente significativo ($p < 0.05$), lo que indica que la respuesta de la mezcla dependió de la combinación de ambos componentes y no únicamente de sus efectos individuales.

Los coeficientes de interacción obtenidos evidencian una interacción favorable entre el quitosano y el carbón activado en los tres niveles de pH evaluados. El mayor efecto de interacción se observó a pH 5 (+134.06), mientras que a pH 7 el término de interacción fue considerablemente menor (+18.56). Por otro lado, a pH 9 se registró un efecto de interacción intermedio (+54.44), lo que indica que la magnitud de la interacción entre ambos componentes varió según las condiciones de pH.

pH 5:

$$67.72(CS) + 58.86(AC) + 134.06(CS \times AC)$$

pH 7:

$$96.04(CS) + 88.56(AC) + 18.56(CS \times AC)$$

pH 9:

$$89.69(CS) + 70.41(AC) + 54.44(CS \times AC)$$

La confiabilidad de los modelos ajustados fue evaluada mediante gráficos de diagnóstico (Figura 20). La relación entre los valores observados y predichos mostró una alta concordancia, evidenciando una adecuada capacidad del modelo para describir el comportamiento del sistema CS-AC. Asimismo, los residuos se distribuyeron alrededor de cero sin presentar patrones sistemáticos evidentes.

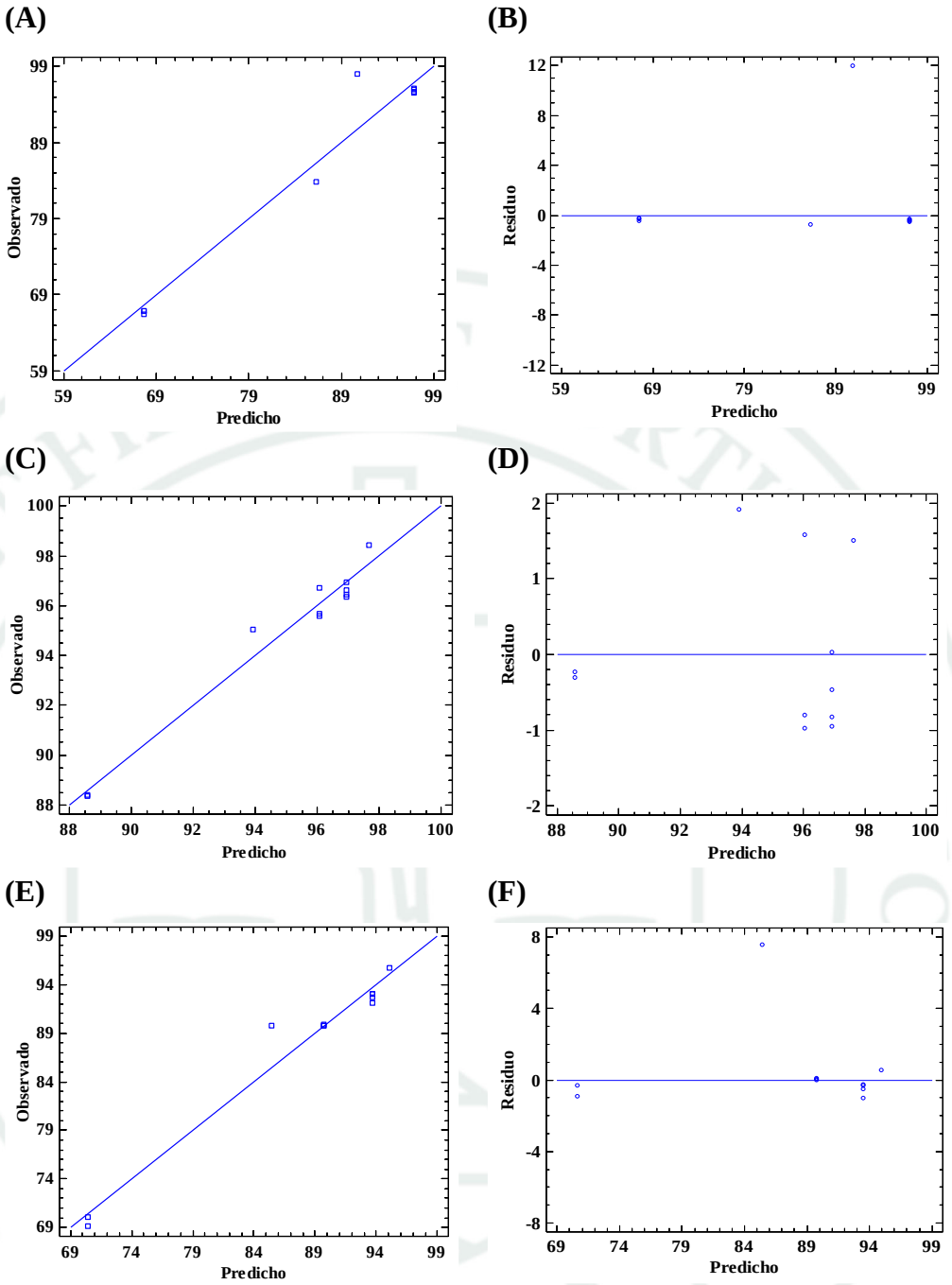


Figura 20. Gráficos de valores observados (A, C, E) y residuos (B, D, F) para la eficiencia de remoción a diferentes valores de pH: (A–B) 5, (C–D) 7 y (E–F) 9.

Las gráficas de traza (Figura 21) permitieron visualizar el efecto de la composición de la mezcla sobre la eficiencia de remoción del colorante DR81. A pH 5 (Figura 21.A), se observó una marcada variación de la respuesta en función de la proporción de CS y AC, con una región de elevada eficiencia asociada a la combinación de ambos componentes. A pH 7 (Figura 21.B), ambos componentes presentaron un desempeño elevado y la variación de la respuesta con la composición fue menos pronunciada. A pH 9 (Figura 21.C), se observó nuevamente una respuesta dependiente de la composición, con mayores eficiencias en determinadas proporciones de la mezcla. En conjunto, las trazas muestran que la eficiencia de remoción depende de la proporción CS-AC y que este comportamiento varía con el pH del medio.

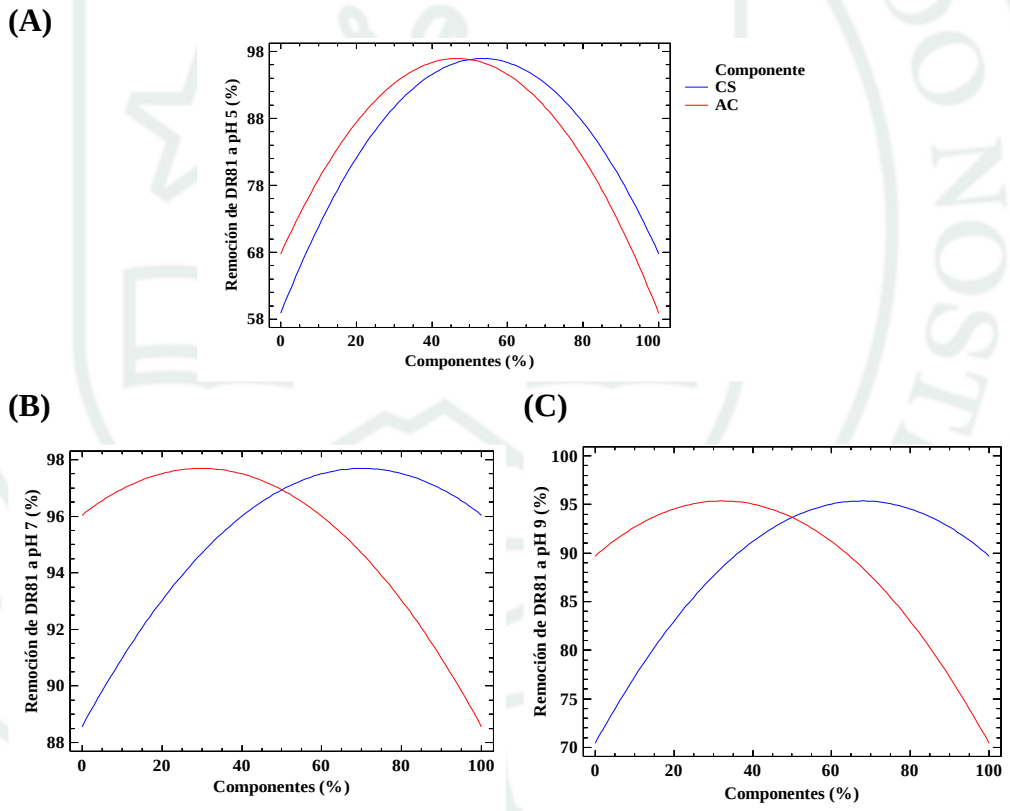


Figura 21. Gráficos de trazas que muestran el efecto individual de los componentes CS y AC sobre la eficiencia de remoción del colorante DR81 a diferentes valores de pH (A) 5 (B) 7 y (C) 9.

A nivel fisicoquímico, el efecto de estabilización recíproca observado entre el quitosano y el carbón activado coincide con las tendencias descritas por Kyzas et al. (2015) y Jadoon et al. (2023), quienes evidenciaron que la combinación física de aminopolisacáridos con materiales permite compensar parcialmente las limitaciones individuales relacionadas con estabilidad estructural, sensibilidad al pH y resistencia mecánica (109,124).

No obstante, al contrastar los puntos óptimos de mezcla obtenidos experimentalmente con los reportados en la literatura, se observan diferencias relevantes. Estudios desarrollados con compósitos basados en quitosano comercial han descrito formulaciones óptimas donde el carbón activado representa entre el 40 % y el 50 % de la masa total del adsorbente, con el objetivo de compensar la limitada porosidad intrínseca del polímero (30,81). En el presente estudio, la optimización numérica determinó que las mayores eficiencias de remoción se alcanzan utilizando proporciones significativamente menores de carbón activado, requiriéndose únicamente 17.89 % a pH 7 y 19.38 % a pH 9 para superar el 95 % de remoción.

Este comportamiento podría atribuirse a las propiedades fisicoquímicas del carbón activado de pepa de aceituna empleado, el cual fue obtenido mediante activación termoquímica con H_3PO_4 a 500 °C. Dicho material presentó un área superficial de 1 721 m^2/g, encontrándose dentro del intervalo alto de valores reportados para carbones activados de origen lignocelulósico (64,81,125). Como consecuencia, menores proporciones de carbón activado serían suficientes para aportar sitios de fisisorción y soporte estructural dentro de la matriz híbrida. Esto permite mantener al quitosano extraído de *C.caementarius* como fase estructural predominante, conservando una mayor disponibilidad de grupos amino funcionales y favoreciendo simultáneamente la eficiencia adsorbente y la viabilidad del sistema.

El comportamiento observado coincide con lo expuesto por Dean et al. (2017) y Montgomery (2017), quienes señalan que los diseños de mezclas constituyen herramientas adecuadas para optimizar sistemas multicomponentes y evaluar interacciones entre componentes dentro de un espacio experimental definido (126,127).

3.5. Efecto del pH sobre la eficiencia de remoción

Con el propósito de evaluar la influencia del pH sobre la eficiencia de remoción del DR81, se realizó un análisis comparativo considerando los tres niveles de pH evaluados (5, 7 y 9) y todos los tratamientos de composición CS-AC.

Debido a que los datos no cumplieron con los supuestos requeridos para la aplicación de pruebas paramétricas, se empleó la prueba no paramétrica de Kruskal-Wallis para determinar la existencia de diferencias estadísticamente significativas entre los niveles de pH. Los resultados evidenciaron diferencias significativas entre los grupos evaluados ($H = 15.77$; $gl = 2$; valor-$p < 0.05$), lo que indica que el pH influye significativamente sobre la eficiencia de remoción del DR81.

Tabla 12. Resultados de la prueba de Kruskal-Wallis para la eficiencia de remoción según pH.

pH	Tamaño de muestra	Rango promedio
5	22	26.77
7	22	46.77
9	22	26.95

El mayor rango promedio correspondió a pH 7 (46.77), mientras que pH 5 y pH 9 presentaron rangos promedio similares (26.77 y 26.95, respectivamente). Estos resultados indican que el pH influye significativamente en la eficiencia de remoción del DR81, observándose el mejor desempeño global del sistema híbrido CS-AC bajo condiciones de pH 7.

Además, el diagrama de caja y bigotes presentado en la Figura 22 mostró que los tratamientos evaluados a pH 7 alcanzaron mayores valores de remoción y una menor dispersión experimental respecto a los valores obtenidos a pH 5 y 9. Este comportamiento sugiere que las condiciones cercanas a la neutralidad favorecieron un desempeño más estable del sistema híbrido CS-AC.

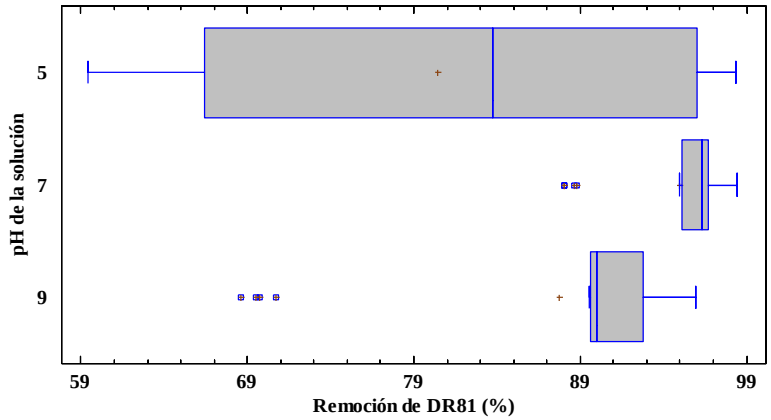


Figura 22. Gráfico de caja y bigotes de la eficiencia de remoción del DR81 según el pH, considerando todos los tratamientos de CS-AC.

El mejor desempeño observado a pH 7 podría deberse al equilibrio favorable entre interacciones electrostáticas, puentes de hidrógeno y mecanismos de fisisorción presentes en el sistema híbrido (125). En estas condiciones, parte de los grupos amino del quitosano permanece protonada, favoreciendo la interacción con el colorante aniónico, mientras que la estructura de la perla conserva una adecuada estabilidad física y un menor grado de hinchamiento.

En condiciones ácidas (pH 5), la elevada protonación de los grupos amino incrementa la densidad de carga positiva del quitosano. Sin embargo, el exceso de repulsión electrostática entre cadenas poliméricas podría favorecer una mayor expansión de la matriz y afectar parcialmente la estabilidad del adsorbente.

Por otro lado, a pH 9 la desprotonación de los grupos amino reduce la atracción electrostática entre el adsorbente y el DR81. En estas condiciones, la contribución del carbón activado adquiere mayor relevancia debido a la presencia de estructuras aromáticas, porosas y de elevada área superficial asociados a mecanismos de fisisorción (81,116).

El comportamiento observado coincide con los estudios de Kyzas et al. (2015) y Jadoon et al. (2023), quienes señalan que el pH modifica tanto la ionización de los grupos funcionales del adsorbente como la interacción con colorantes aniónicos (109,124).

3.6. Cinéticas de adsorción

Los datos experimentales fueron ajustados a los modelos cinéticos de pseudo-primer orden (PFO), pseudo-segundo orden (PSO), Elovich y difusión intraparticular. Cabe mencionar que la evaluación se realizó por triplicado empleando las proporciones óptimas de perlas híbridas obtenidas a partir del diseño de mezclas para cada valor de pH (5, 7 y 9).

La Tabla 13 presenta los valores experimentales de concentración residual del colorante (C) y de capacidad de adsorción (q) obtenidos a diferentes tiempos de contacto para cada valor de pH evaluado con la proporción óptima. De manera general, se observó un incremento progresivo de q con el tiempo, evidenciando una rápida adsorción del colorante durante las etapas iniciales del proceso, seguida de una disminución gradual en la velocidad de adsorción hasta alcanzar el equilibrio.

Tabla 13. Datos experimentales de la cinética de adsorción de colorante DR81 a pH 5,7 y 9.

Tiempo	pH 5		pH 7		pH 9	
	C (mg/L)	q (mg/g)	C (mg/L)	q (mg/g)	C (mg/L)	q (mg/g)
0	100.75	0.00 ± 0.00	100.75	0.00 ± 0.00	100.75	0.00 ± 0.00
20	65.89	8.23 ± 0.48	68.87	7.53 ± 0.58	78.06	5.36 ± 1.16
40	45.71	13.00 ± 0.90	57.48	10.22 ± 0.13	64.53	8.55 ± 0.41
60	34.83	15.57 ± 0.07	44.01	13.40 ± 0.39	56.47	10.46 ± 1.41
120	19.04	19.30 ± 0.51	24.56	17.99 ± 0.11	45.14	13.13 ± 0.40
180	8.65	21.75 ± 0.29	11.72	21.02 ± 0.20	29.25	16.89 ± 0.01
240	4.85	22.65 ± 0.03	7.89	21.93 ± 0.25	13.96	20.50 ± 0.90
300	3.35	23.00 ± 0.04	3.12	23.06 ± 0.25	6.14	22.34 ± 0.69
360	2.77	23.14 ± 0.05	1.73	23.38 ± 0.13	4.66	22.69 ± 0.24

Nota: Los valores “q” se expresan: media ± desviación estándar (n = 3). Temperatura = 25 °C; volumen de solución de colorante = 200 mL; dosis de adsorbente = 0.85 g.

Tal como se muestra en la Figura 23, el perfil cinético presentó una etapa inicial rápida durante los primeros 60-120 minutos, atribuida a la alta disponibilidad de sitios activos en la superficie del adsorbente y al elevado gradiente de concentración entre la solución y las perlas CS-AC. Posteriormente, la velocidad de adsorción disminuyó progresivamente debido a la ocupación gradual de los sitios activos y al incremento de las resistencias difusivas dentro de la matriz polimérica, alcanzándose el equilibrio alrededor de los 300-360 minutos de contacto.

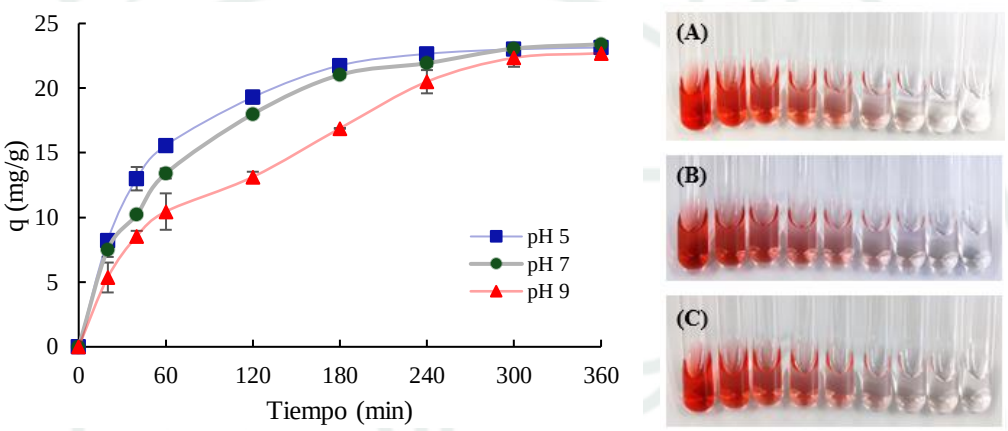


Figura 23. Cinética de adsorción del colorante DR81 sobre perlas híbridas CS-AC a diferentes valores de pH (A) 5 (B) 7 y (C) 9. Concentración inicial = 100 mg/L; tiempo de contacto = 360 min; temperatura = 25 °C; volumen de solución 200 mL; dosis de adsorbente = 0.85; n = 3.

Las capacidades de adsorción alcanzadas al final del periodo experimental de 360 min fueron de 23.14 mg/g para pH 5, 23.38 mg/g para pH 7 y 22.69 mg/g para pH 9, evidenciando una elevada eficiencia adsorbente en todo el rango de pH evaluado. Aunque las capacidades finales fueron similares, se observó que la velocidad de adsorción fue ligeramente mayor en pH 5 y 7 respecto a pH 9, lo que sugiere que el pH influye principalmente en la cinética del proceso más que en la capacidad final del sistema.

La rápida captación inicial del DR81 puede deberse a la alta disponibilidad de sitios adsorbentes presentes tanto en la fase carbonosa como en la matriz polimérica del material híbrido. En esta etapa puede existir una contribución importante de interacciones físicas asociadas a la superficie porosa del carbón activado,

favorecida por la elevada disponibilidad inicial de sitios de adsorción. Conforme avanza el proceso, la ocupación progresiva de los sitios disponibles y las resistencias a la transferencia de masa pueden contribuir a la disminución de la velocidad de adsorción

Los ajustes lineales correspondientes a los modelos cinéticos de PFO, PSO, Elovich y difusión intraparticular se presentan en la Figura 24.

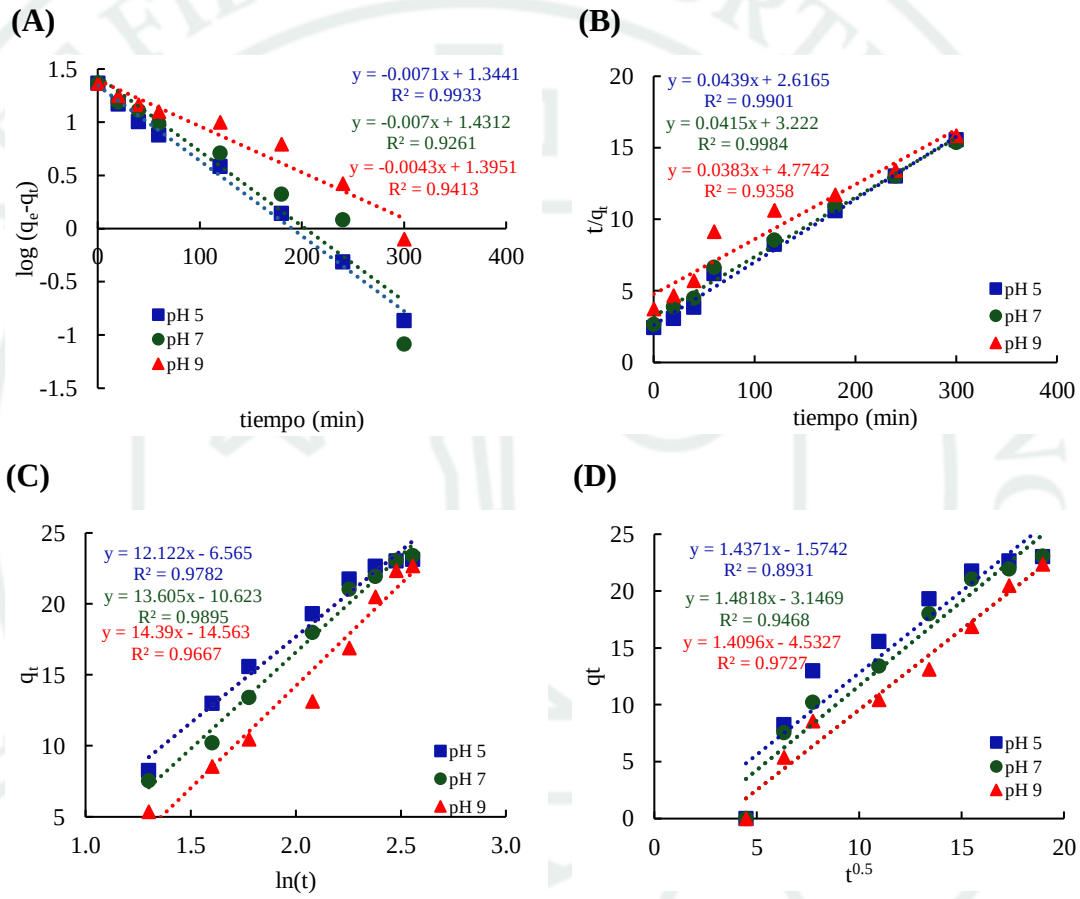


Figura 24. Ajuste de los modelos cinéticos para la adsorción del colorante DR81 sobre perlas híbridas CS-AC a pH 5, 7 y 9: (A) PFO (B) PSO (C) Elovich y (D) difusión intraparticular.

Los parámetros cinéticos obtenidos para cada modelo se presentan en la Tabla 14.

Tabla 14. Parámetros cinéticos obtenidos mediante los modelos PFO, PSO, Elovich y difusión intraparticular.

Modelo	Parámetro	pH 5	pH 7	pH 9
PFO	$k_1\ (1/min)$	0.0164	0.0182	0.0099
	$q_e\ cal\ (mg/g)$	22.0851	26.9898	24.8370
	$q_e\ exp\ (mg/g)$	23.1380	23.3845	22.6926
	R^2	0.9933	0.9261	0.9413
PSO	$k_{s2}\ (g/mg \times min)$	0.0007	0.0005	0.0003
	$q_e\ cal\ (mg/g)$	22.7790	24.0964	26.1097
	$q_e\ exp\ (mg/g)$	23.1380	23.3845	22.6926
	R^2	0.9901	0.9984	0.9358
Elovich	$a_E\ (mg/g \times min)$	7.0529	6.2315	5.2305
	$b_E\ cal\ (g/mg)$	0.0825	0.0735	0.0695
	R^2	0.9782	0.9895	0.9667
Difusión intraparticular	$k_{id}\ (mg/g \times min^{-1/2})$	1.4371	1.4818	1.4096
	$c\ (mg/g)$	-1.5742	-3.1469	-4.5327
	R^2	0.8931	0.9468	0.9727

El modelo de PFO mostró un ajuste adecuado principalmente a pH 5 (R^2 = 0.9933); sin embargo, presentó discrepancias entre los valores experimentales y calculados de capacidad de adsorción en condiciones neutras y alcalinas. Estos resultados indican que el modelo no describe completamente el comportamiento global del sistema en todo el rango de pH evaluado (59,110,119).

Por el contrario, el modelo de PSO presentó el mejor ajuste a pH 7 (R^2 = 0.9984), mientras que PFO mostró el mejor ajuste a pH 5 y Elovich a pH 9. Estos comportamientos sugieren que la adsorción del DR81 sobre las perlas híbridas CS-AC se encuentra influenciada por múltiples interacciones superficiales asociadas a la disponibilidad de sitios activos y a la heterogeneidad del sistema adsorbente (30,109).

La elevada afinidad observada en el modelo PSO puede relacionarse con la participación de los grupos amino e hidroxilo del quitosano, así como con la contribución de la superficie carbonosa del adsorbente (30,109). No obstante, el mejor ajuste del modelo de pseudo-segundo orden no constituye por sí solo evidencia concluyente de un mecanismo de quimisorción, por lo que estas interacciones deben considerarse como mecanismos posibles dentro del comportamiento global del sistema (90). En condiciones cercanas a la neutralidad, los grupos amino parcialmente protonados favorecen las interacciones electrostáticas con los grupos sulfonato del DR81, mientras que los enlaces de hidrógeno y las interacciones π–π contribuyen a estabilizar el proceso adsorptivo. Igualmente, la disminución progresiva de la constante cinética k_2 en condiciones alcalinas evidencia que la desprotonación parcial del quitosano reduce la velocidad de adsorción inicial.

Complementariamente, el modelo de Elovich ($R^2 > 0.96$) es consistente con la naturaleza heterogénea de la superficie del adsorbente (91). La disminución del parámetro a_E (velocidad inicial de adsorción) conforme aumenta el pH guarda coherencia con los resultados de remoción, reafirmando que las condiciones alcalinas desfavorecen la cinética inicial del proceso.

Por otro lado, el análisis de difusión intraparticular reveló que, aunque el proceso es influenciado por la difusión en los poros, los valores del intercepto (c) distintos de cero evidencian que esta no es la etapa limitante única. Según el modelo de Weber & Morris (1963), cuando la línea no atraviesa el origen, se confirma que la adsorción ocurre mediante un mecanismo multietapa, donde la transferencia de masa externa y la adsorción en sitios activos superficiales también desempeñan un rol crítico en el control de la velocidad (83).

La participación de múltiples mecanismos de transporte puede asociarse a la estructura heterogénea observada en las micrografías SEM y a las propiedades de hinchamiento de las perlas híbridas. En particular, las formulaciones optimizadas presentaron una red porosa suficientemente estable que favoreció la difusión del adsorbato hacia el interior del material sin comprometer la integridad estructural del sistema.

Al comparar estos resultados con estudios previos de adsorción de colorantes azoicos, se observa que las perlas hibridas CS-AC presentan tiempos de equilibrio moderados en comparación con adsorbentes pulverizados, como el carbón activado lignocelulósico (110) o arcillas modificadas (56,85), lo cuales alcanzan tiempos más cortos debido a sus menores limitaciones difusivas (45 a 90 minutos). Esta rapidez se justifica por una longitud de difusión interna prácticamente nula al exponer sus poros de forma directa. Sin embargo, su recuperación posterior puede requerir operaciones adicionales de separación, mientras que la configuración en perlas facilita la recuperación física del adsorbente. En contraste, las perlas en estudio si bien tienen una menor velocidad inicial presentan un fácil empaquetamiento óptimo permitiendo una separación inmediata por gravedad o tamizado.

De la misma forma, frente a matrices densas de quitosano reticulado reportadas en la literatura, las perlas híbridas CS-AC mostraron una transferencia de masa más eficiente, posiblemente debido a la elevada porosidad aportada por el carbón activado y al efecto estructurante generado durante el proceso de gelificación (31,56,85,109). Estos resultados evidencian que la combinación de quitosano y carbón activado permitió obtener un adsorbente con propiedades cinéticas favorables y adecuado potencial para aplicaciones en remoción de colorantes textiles.

3.7. Isotermas de adsorción

Para comprender el comportamiento de equilibrio en la adsorción del colorante DR81 sobre las perlas híbridas CS-AC, los datos experimentales fueron ajustados a los modelos isotérmicos de Langmuir, Freundlich, Temkin y Dubinin–Radushkevich. La evaluación se realizó por triplicado empleando las proporciones óptimas de perlas híbridas obtenidas a partir del diseño de mezclas para cada valor de pH (5, 7 y 9).

La Figura 25 muestra los ajustes lineales obtenidos para cada modelo a los diferentes valores de pH evaluados, mientras que los parámetros calculados se presentan en la Tabla 14.

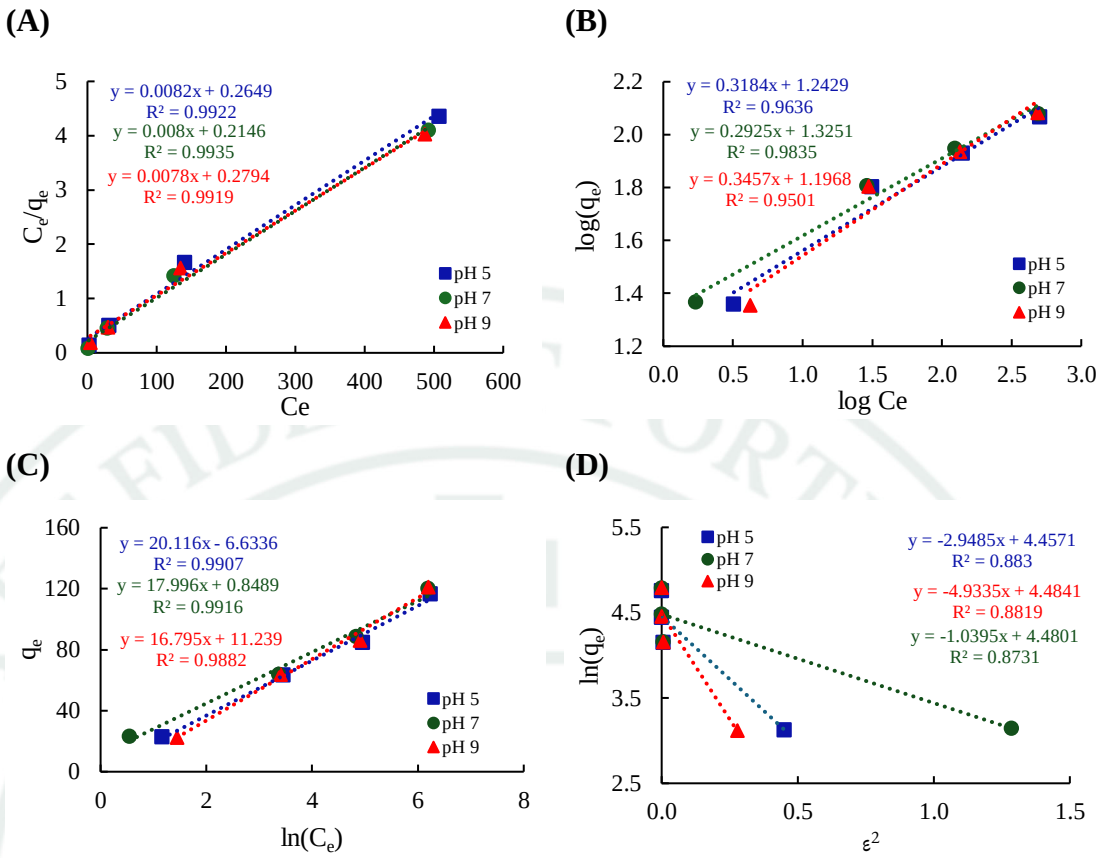


Figura 25. Ajuste de los modelos de isotermas para la adsorción del colorante DR81 sobre perlas híbridas CS-AC a pH 5, 7 y 9: (A) Langmuir (B) Freundlich, (C) Temkin y (D) Dubinin-Radushkevich.

Tabla 15. Parámetros de isoterma obtenidos mediante los modelos Langmuir, Freundlich, Temkin y Dubinin-Radushkevich.

Modelo	Parámetro	pH 5	pH 7	pH 9
Langmuir	$q_{max}\ (mg/g)$	125.9512	125.0000	128.2051
	$b\ (L/g)$	0.0310	0.0373	0.0279
	R^2	0.9922	0.9935	0.9919
Freundlich	$K_F\ (mg/g)(L/mg)^{1/n}$	17.4944	21.1398	15.7326
	n	3.1407	3.4188	2.8927
	R^2	0.9636	0.9835	0.9501
Temkin	$A_T\ (L/g)$	0.7191	0.9539	0.5121
	B (J/mol)	20.1160	17.9960	16.7950
	R^2	0.9907	0.9916	0.9882
Dubinin-Radushkevich	$q_{max}\ (mg/g)$	86.2371	88.5972	88.2435
	$\beta\ (mol^2/kJ^2)$	2.9485	4.9335	1.0395
	ε	0.4118	0.3184	0.6935
	R^2	0.8830	0.8819	0.8731

De acuerdo con los coeficientes de determinación obtenidos, el modelo de Langmuir presentó el mayor ajuste en los tres valores de pH evaluados ($R^2 > 0.99$), por lo que el equilibrio experimental es compatible con el comportamiento descrito por dicho modelo.

Las capacidades máximas de adsorción calculadas mediante el modelo de Langmuir fueron elevadas y relativamente estables en todo el rango de pH estudiado, registrándose valores entre 125.00 y 128.21 mg/g, lo que sugiere que la capacidad adsorbente estimada por el modelo se mantiene relativamente estable dentro del rango de pH evaluado.

Por otro lado, el modelo de Freundlich presentó ajustes adecuados ($R^2 > 0.95$), indicando la existencia de cierta heterogeneidad superficial atribuida a la naturaleza híbrida del adsorbente. Los valores del parámetro n fueron superiores a 1 en todos los casos, confirmando que el proceso de adsorción es favorable y energéticamente viable bajo las condiciones experimentales evaluadas.

De manera similar, el modelo de Temkin mostró coeficientes de correlación elevados ($R^2 > 0.98$), sugiriendo que las interacciones adsorbato-adsorbente influyen en el proceso de equilibrio y que el calor de adsorción disminuye progresivamente con la cobertura superficial (99). En contraste, el modelo de Dubinin-Radushkevich presentó los menores ajustes estadísticos ($R^2 < 0.89$), indicando que este modelo no describe adecuadamente el sistema estudiado (100).

Desde el punto de vista fisicoquímico, el comportamiento observado puede explicarse por la acción cooperativa entre la matriz de quitosano y la fase carbonosa del adsorbente híbrido. En condiciones ácidas y neutras, la protonación parcial de los grupos amino del quitosano favorece interacciones electrostáticas con los grupos sulfonato aniónicos del DR81, además de la formación de puentes de hidrógeno con los grupos funcionales del colorante. En condiciones alcalinas, aunque disminuye la protonación del quitosano, la elevada área superficial y la estructura porosa del carbón activado permiten mantener altas capacidades de adsorción mediante mecanismos de fisisorción e interacciones π–π.

Al comparar los valores de capacidad máxima obtenidos con reportes de la literatura, las perlas híbridas CS-AC mostraron un desempeño superior frente a diversos bioadsorbentes utilizados para la remoción de colorantes aniónicos. Estudios basados en residuos agroindustriales o compósitos convencionales de quitosano reportan capacidades considerablemente menores, lo cual podría atribuirse a limitaciones en área superficial, accesibilidad de poros o densidad de grupos funcionales activos. En el presente estudio, la combinación de un carbón activado altamente poroso derivado de pepa de aceituna y un quitosano con un grado de desacetilación de 80.28 % permitió desarrollar un material con elevada estabilidad estructural y alta disponibilidad de sitios de adsorción.

3.8. Reutilización del adsorbente

La evaluación de la eficiencia de reutilización del adsorbente es un aspecto clave para determinar su viabilidad técnica y económica. En este estudio, la reutilización de las perlas híbridas se evaluó a pH 7, condición en la que se obtuvieron las mayores eficiencias de remoción.

El proceso se realizó durante cinco ciclos consecutivos empleando un sistema combinado de adsorción en columna y desorción en batch, utilizando una solución de NaOH-etanol como agente regenerante.

La eficiencia de la mezcla NaOH-etanol puede atribuirse a la acción complementaria de ambos componentes sobre los mecanismos de adsorción del sistema híbrido. El NaOH favorece la desprotonación de los grupos amino del quitosano, reduciendo las interacciones electrostáticas entre la matriz polimérica y los grupos sulfonato del colorante (72,124). Simultáneamente, el etanol disminuye la polaridad del medio y debilita las interacciones hidrofóbicas y π–π asociadas a la superficie carbonosa, facilitando la desorción de las moléculas retenidas (72).

Los resultados obtenidos (Tabla 16) mostraron que las perlas híbridas conservaron una elevada capacidad adsorbente durante los ciclos de reutilización (Figura 27.A). Incluso después del quinto ciclo, la eficiencia de reutilización se mantuvo superior al 80 % respecto al valor inicial, evidenciando una adecuada estabilidad estructural y desempeño durante los cinco ciclos evaluados. La disminución observada podría estar relacionada con la retención residual de una fracción del colorante y con la progresiva ocupación o modificación de algunos sitios activos durante los ciclos de operación.

Tabla 16. Resultados de la eficiencia de reutilización de las perlas híbridas.

N° Ciclos	Wads (mg)	Wdsb (mg)	Re (%)
1	20.31 ± 0.61	16.17 ± 0.72	100.00
2	19.45 ± 0.18	14.81 ± 1.07	98.18
3	18.41 ± 0.54	9.10 ± 1.56	95.45
4	17.07 ± 0.24	9.00 ± 0.43	86.42
5	15.87 ± 0.34	6.00 ± 2.14	80.12

Nota: Wads: masa adsorbida; Wdsb: masa desorbida; Re: eficiencia de reutilización; n=3.

De igual forma, las perlas conservaron su integridad macroscópica durante todo el proceso de regeneración, observándose únicamente un ligero cambio de coloración al finalizar el quinto ciclo (Figura 26.B). Este comportamiento evidencia una buena resistencia estructural frente a las condiciones alcalinas empleadas durante la desorción (64,72).

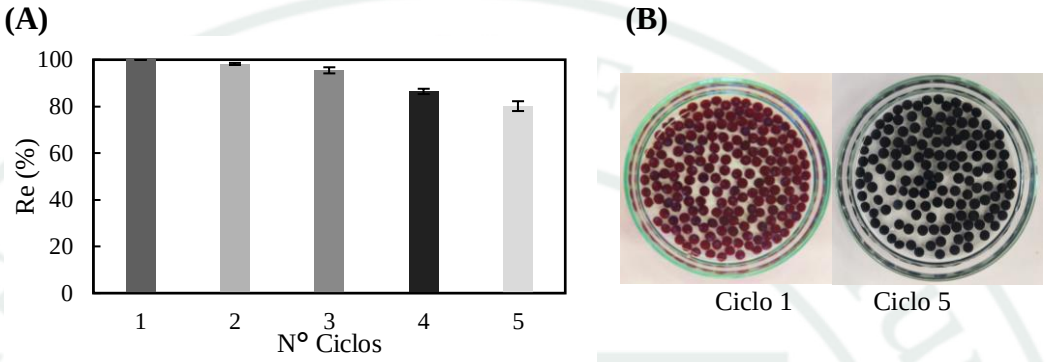


Figura 26. (A) Eficiencia de reutilización (Re) de las perlas hibridas CS-AC para la adsorción de DR81 (B) Perlas hibridas en el ciclo 1 y ciclo 5.

Como complemento al análisis de reutilización, se evaluaron los cambios morfológicos de las perlas mediante SEM (Figura 27). La comparación entre las perlas antes y después de la adsorción evidenció una disminución de la rugosidad superficial y una apariencia más compacta tras la retención del colorante, lo que sugiere la ocupación de los sitios activos por moléculas de DR81 (28,96).

Las micrografías correspondientes al quinto ciclo de desorción mostraron que, aunque se presentaron ligeras modificaciones superficiales y acumulación residual de adsorbato, la estructura general de las perlas permaneció estable. Estos resultados sugieren que las perlas híbridas CS-AC conservaron una estructura morfológica estable durante los ciclos evaluados, a pesar de las ligeras modificaciones superficiales observadas.

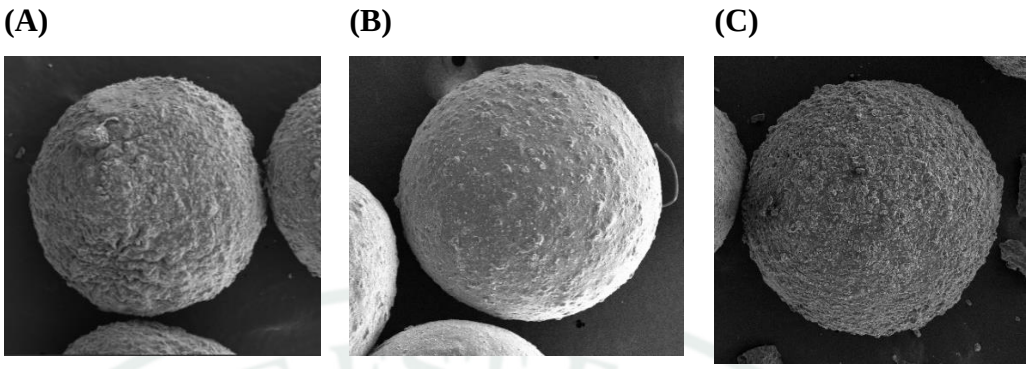


Figura 27. Análisis morfológico mediante SEM de las perlas híbridas CS-AC (A) Antes de adsorción (B) después de la adsorción (perlas cargadas con DR81) y (C) después de la desorción al quinto ciclo de reutilización. Escala de magnificación 101x.

Al contrastar la capacidad de reutilización del sistema CS-AC con estudios previos reportados en la literatura, se observa un desempeño operativo favorable frente a diversos compósitos basados en quitosano y materiales carbonosos (31,32,59,128).

Algunos sistemas adsorbentes reportan disminuciones significativas en la eficiencia de remoción después de pocos ciclos de regeneración, principalmente debido a la degradación parcial de la matriz polimérica o al colapso estructural asociado a tratamientos alcalinos repetidos. En el presente estudio, las perlas híbridas CS-AC mantuvieron eficiencias de reutilización superiores al 80 % después del quinto ciclo. Este comportamiento sugiere que la combinación del carbón activado altamente poroso y la matriz de quitosano permitió conservar una adecuada estabilidad estructural y funcional durante los ciclos de adsorción-desorción. Y, la conservación de la integridad macroscópica y morfológica de las perlas evidencia el potencial del sistema para futuras aplicaciones en procesos continuos de tratamiento de efluentes textiles.

3.9. Mecanismo de adsorción y comparación con la literatura

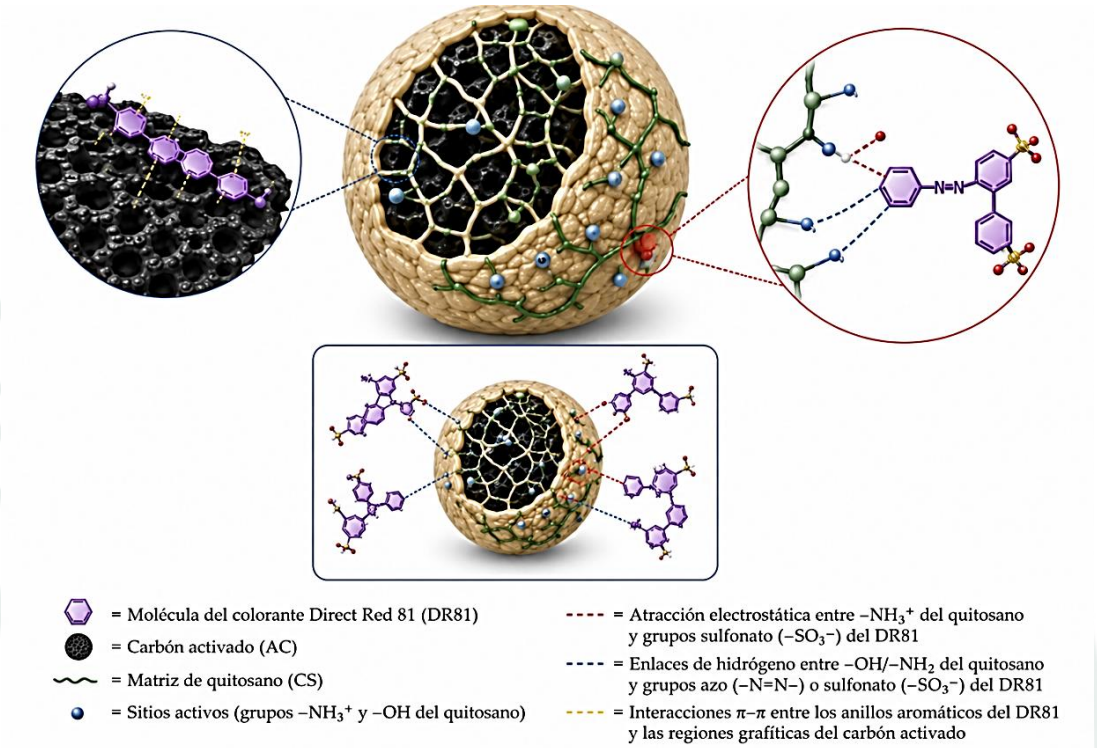


Figura 28. Mecanismo propuesto de adsorción del colorante DR81 sobre perlas híbridas CS-AC.

La Figura 28 muestra que el mecanismo de adsorción del DR81 sobre las perlas híbridas CS-AC puede involucrar diferentes tipos de interacciones entre el colorante y los grupos funcionales presentes en la matriz. Los resultados obtenidos sugieren que podrían participar interacciones electrostáticas entre los grupos amino protonados del quitosano y los grupos sulfonato del colorante, así como puentes de hidrógeno e interacciones asociadas con la superficie carbonosa del adsorbente. Estas interacciones pueden contribuir conjuntamente a la retención del DR81 en las perlas híbridas. No obstante, la contribución individual de cada mecanismo no puede establecerse de manera concluyente únicamente a partir de los resultados de adsorción obtenidos en el presente estudio, por lo que deben considerarse como mecanismos potencialmente involucrados en el proceso.

Inicialmente, las moléculas de DR81 migran desde la solución acuosa hacia la superficie externa de las perlas debido al gradiente de concentración existente entre el medio líquido y el adsorbente. Esta etapa corresponde al transporte convectivo y difusión externa, donde la estructura esférica del material facilita el contacto entre el contaminante y la superficie activa del compósito. Posteriormente, ocurre la difusión intraparticular del colorante hacia los poros y cavidades internas del carbón activado incorporado en la matriz de quitosano.

El carbón activado contribuiría principalmente mediante fuerzas de Van der Waals, difusión intraparticular e interacciones π–π entre las estructuras aromáticas del colorante y las regiones grafíticas del material carbonoso. Estas interacciones serían favorecidas por la elevada área superficial y la estructura porosa del adsorbente.

Igualmente, el quitosano participa activamente mediante sus grupos funcionales amino ($-NH_2$) e hidroxilo (-OH). En condiciones de pH cercanas a la neutralidad o ligeramente ácidas, parte de los grupos amino del quitosano se protonan formando especies $-NH_3^+$. Estas cargas positivas generan atracciones electrostáticas con los grupos sulfonato ($-SO_3^-$) presentes en la estructura aniónica del DR81, favoreciendo interacciones adsorbato-adsorbente de elevada afinidad.

Adicionalmente, los grupos hidroxilo y amino del quitosano pueden actuar como donadores de protones para la formación de enlaces de hidrógeno con los átomos electronegativos del colorante, particularmente con los grupos sulfonato y enlaces azo (-N=N-). Estas interacciones contribuyen a estabilizar las moléculas adsorbidas sobre la superficie del biocompósito y favorecen la formación de un sistema de adsorción multisitio.

La incorporación del carbón activado dentro de la matriz polimérica no solo incrementa la porosidad y el área superficial disponible, sino que también permite conservar la integridad estructural de las perlas frente a fenómenos de hinchamiento y cambios osmóticos en solución acuosa. Sin embargo, la eficiencia del sistema depende del equilibrio estructural entre ambas fases. Un exceso de carbón activado puede provocar bloqueo estérico y disminución de la accesibilidad a los grupos funcionales del quitosano, mientras que una proporción adecuada permite maximizar la sinergia entre fenómenos de adsorción física, interacciones electrostáticas y puentes de hidrógeno.

Tabla 17. Comparación de la eficiencia de remoción de las perlas híbridas CS-AC frente a otros adsorbentes de la literatura.

Adsorbente	Colorante	pH óptimo	% Remoción	Fuente
Carbón activado convencional	Direct Red 81	6	70.00	Vilca (2022) (129)
Perlas de quitosano modificadas con carbón activado	Rojo Congo	6	80.00	Jeyaseelan et al. (2023) (30)
Bagazo/quitosano/pululano	Rojo G	4	95.68	Azurin (2025) (130)
Arcilla modificada térmicamente	*Synozol Red K-3BS*	3	96.32	Ita et al. (2020) (131)
Perlas híbridas CS- AC	Direct Red 81	7	98.41	Este trabajo (2026)

De acuerdo con los resultados presentados en la Tabla 17, las perlas híbridas CS-AC desarrolladas en este estudio alcanzaron una eficiencia máxima de remoción de 98.41 %, presentando una eficiencia elevada en comparación con los valores reportados en los estudios seleccionados, aunque las diferencias deben interpretarse considerando las distintas condiciones experimentales y colorantes utilizados.

Al contrastar estos hallazgos con el estudio de Jeyaseelan et al. (2023), quienes emplearon perlas de CS modificadas con AC para la remoción de Rojo Congo, se observó una diferencia en la eficiencia de remoción (30). Esta diferencia podría estar relacionada, entre otros factores, con las características del AC empleado en el presente estudio, cuya área superficial alcanzó 1 721 m^2/g. Sin embargo, debido a las diferencias existentes entre ambos estudios respecto al colorante, las condiciones experimentales y las características del adsorbente, no es posible atribuir dicha diferencia exclusivamente al área superficial (80,81,117).

De la misma manera, el porcentaje de remoción obtenido en el presente estudio fue mayor que los valores reportados, Vilca reportó que el carbón activado convencional alcanzó aproximadamente un 70 % de remoción para el colorante DR81, sugiriendo que el material carbonoso por sí solo presenta limitaciones asociadas a la ausencia de grupos funcionales capaces de favorecer interacciones electrostáticas con el colorante aniónico (129). En este contexto, la incorporación de quitosano con un grado de desacetilación de 80.28 % permitió complementar la elevada porosidad del carbón activado mediante la participación de grupos amino funcionales, favoreciendo una acción combinada de interacciones electrostáticas, puentes de hidrógeno y fenómenos de fisisorción. Además, la configuración en forma de perlas facilita la recuperación del adsorbente después del tratamiento, representando una ventaja operativa frente al uso de carbones activados pulverizados.

CONCLUSIONES

Primera: Se obtuvieron los materiales precursores a partir de *Cryphiops caementarius* y *Olea europaea*. El quitosano obtenido presentó un grado de desacetilación de 80.28 %, mientras que el carbón activado alcanzó un área superficial de 1 721 m^2/g. Los análisis mediante FTIR y SEM permitieron identificar características funcionales y morfológicas compatibles con la incorporación de ambos componentes en las perlas híbridas CS-AC, confirmando la obtención del material adsorbente utilizado en el estudio.

Segunda: La proporción CS-AC y el pH influyeron en la eficiencia de remoción del colorante Direct Red 81 dentro de las condiciones experimentales evaluadas. Los modelos cuadráticos presentaron valores de R^2 ajustado superiores al 96 %, evidenciando una elevada capacidad de ajuste de la respuesta experimental. La optimización numérica identificó como condición óptima estimada un pH de 7 y una proporción de 82.11 % de quitosano y 17.89 % de carbón activado, con una eficiencia de remoción predicha de 97.70 %. La validación experimental de esta condición alcanzó una eficiencia de 98.29 %, con un error relativo inferior al 1 %. Por otra parte, la mayor eficiencia obtenida entre las formulaciones experimentales evaluadas fue de 98.41 %, correspondiente a la proporción 85:15 CS-AC a pH 7. En conjunto, estos resultados confirman la hipótesis planteada, al evidenciar que la composición CS-AC y el pH se relacionaron significativamente con la eficiencia de remoción y que fue posible identificar una combinación de ambos factores que maximizó la respuesta dentro del espacio experimental estudiado.

Tercera: El comportamiento cinético de la adsorción dependió del pH. El modelo de pseudo-primer orden presentó el mejor ajuste a pH 5 ($R^2 = 0.9933$), el modelo de pseudo-segundo orden a pH 7 ($R^2 = 0.9984$) y el modelo de Elovich a pH 9 ($R^2 = 0.9667$). El análisis de difusión intraparticular indicó que esta etapa participa en el proceso de adsorción, aunque no constituye por sí sola el único mecanismo responsable del control de la velocidad. Por otro lado, el equilibrio de adsorción fue descrito mejor mediante el modelo de Langmuir en los tres valores de pH evaluados, con capacidades máximas estimadas de 125.95, 125.00 y 128.21 mg/g para pH 5, 7 y 9, respectivamente. Estos resultados indican que, dentro del rango de concentraciones estudiado, el modelo de Langmuir proporcionó la mejor descripción matemática de los datos experimentales.

Cuarta: Las perlas híbridas CS-AC conservaron su morfología durante los cinco ciclos de adsorción-desorción evaluados y mantuvieron una eficiencia de reutilización superior al 80 % al finalizar los ciclos. El tratamiento regenerativo mediante NaOH y etanol permitió recuperar parcialmente la capacidad adsorbente del material. El análisis SEM evidenció la conservación de la integridad estructural y de la morfología esférica de las perlas después de los ciclos de operación. Estos resultados muestran que las perlas híbridas CS-AC presentan capacidad de reutilización bajo las condiciones evaluadas.

RECOMENDACIONES

Primera: Se recomienda evaluar en investigaciones posteriores el empleo de agentes de reticulación covalente, como glutaraldehído o genipina, como alternativa o complemento al tratamiento empleado en la preparación de las perlas, con la finalidad de determinar su efecto sobre la estabilidad mecánica y térmica del material y sobre la disponibilidad de los grupos funcionales involucrados en la adsorción.

Segunda: Se recomienda evaluar el comportamiento de las perlas híbridas frente a sistemas que contengan simultáneamente diferentes colorantes, especialmente mezclas de colorantes aniónicos y catiónicos, con la finalidad de determinar su capacidad de adsorción competitiva y su comportamiento frente a matrices de mayor complejidad.

Tercera: Se recomienda profundizar en el estudio de la desorción y regeneración del material, evaluando diferentes agentes eluyentes y condiciones operativas que permitan incrementar la recuperación del DR81 y conservar la capacidad adsorbente durante un mayor número de ciclos.

Cuarta: Se sugiere realizar estudios de escalamiento mediante sistemas de columna y evaluar parámetros operativos como tiempo de contacto, caudal, altura de lecho y capacidad de tratamiento, complementando estos estudios con una evaluación preliminar de costos para determinar la viabilidad técnica y económica del material.

Quinta: Se recomienda extender la aplicación de las perlas híbridas CS-AC a la remoción de otros contaminantes, como metales pesados o colorantes de distintas familias químicas. Esto permitiría aprovechar la alta porosidad aportada por el carbón activado y la versatilidad química del quitosano para tratar efluentes de diversa naturaleza.

REFERENCIAS

1. Ahmad S, Mujtaba G, Zubair M, Shah MUH, Daud M, Mu'azu ND, et al. A review of performance, mechanism, and challenges of layered double hydroxide-based biocomposites for the adsorptive removal of dye contaminants from water and wastewater. Journal of Water Process Engineering. 1 de febrero de 2025;70:106837. doi:10.1016/J.JWPE.2024.106837

2. Kamenická B. Chemical degradation of azo dyes using different reducing agents: A review. Journal of Water Process Engineering. 1 de mayo de 2024;61:105350. doi:10.1016/J.JWPE.2024.105350

3. World Health Organization. Drinking-water [Internet]. 2023 [citado 22 de octubre de 2025]. Disponible en: https://www.who.int/news-room/fact-sheets/detail/drinking-water

4. Pereira L, Alves M. Dyes—Environmental Impact and Remediation. En: Environmental Protection Strategies for Sustainable Development [Internet]. Dordrecht: Springer Netherlands; 2012 [citado 22 de octubre de 2025]. p. 111-62. Disponible en: https://doi.org/10.1007/978-94-007-1591-2_4 doi:10.1007/978-94-007-1591-2_4

5. Samsami S, Mohamadi M, Sarrafzadeh MH, Rene ER, Firoozbahr M. Recent advances in the treatment of dye-containing wastewater from textile industries: Overview and perspectives. Process Safety and Environmental Protection. 1 de noviembre de 2020;143:138-63. doi:10.1016/J.PSEP.2020.05.034

6. Ruvina López B. Evaluación de biomasa deshidratada de macrofungi en la remoción de tinte orgánico extraído del Dactylopius cocus (cochinilla) en un medio acuoso a escala de laboratorio [Internet]. [Tingo María]: 8. Universidad Nacional Agraria De La Selva; 2022 [citado 22 de octubre de 2025]. Disponible en: https://repositorio.unas.edu.pe/server/api/core/bitstreams/5b79137b-f886-4d46-9d5f-42b199b3660c/content

7. Guillén Zevallos MO, Pérez Murillo V, Quispe Carrizales T, Talavera Núñez ME, Huamán Paredes FE. Tratamiento fisicoquímico de los efluentes del proceso de lavado de lana en una industria textil de Arequipa. Revista de la Sociedad Química del Perú. 30 de marzo de 2021;86(4):428-38. doi:10.37761/rsqp.v86i4.312

8. Kusumlata, Ambade B, Kumar A, Gautam S. Sustainable Solutions: Reviewing the Future of Textile Dye Contaminant Removal with Emerging Biological Treatments. Limnological Review. 3 de abril de 2024;24(2):126-49. doi:10.3390/limnolrev24020007

9. Shishir MKH, Akand MS, Maola M, Monira MF, Rifat M, Sayeem NR, et al. Photocatalytic removal of textile dyes: Analytical strategies for post-degradation evaluation. Desalination. 1 de enero de 2026;617:119437. doi:10.1016/J.DESAL.2025.119437

10. Liu L, Chen Z, Zhang J, Shan D, Wu Y, Bai L, et al. Treatment of industrial dye wastewater and pharmaceutical residue wastewater by advanced oxidation processes and its combination with nanocatalysts: A review. Journal of Water Process Engineering. 1 de agosto de 2021;42:102122. doi:10.1016/J.JWPE.2021.102122

11. Mahmod Por E, Asadollahfardi G. Waste industrial sludge and its derivative biocomposites for dye adsorption, a comprehensive review. Engineered Biocomposites for Dye Adsorption. 1 de enero de 2025;87-115. doi:10.1016/B978-0-443-29877-6.00007-X

12. Holkar CR, Jadhav AJ, Pinjari D V., Mahamuni NM, Pandit AB. A critical review on textile wastewater treatments: Possible approaches. J Environ Manage. 1 de noviembre de 2016;182:351-66. doi:10.1016/J.JENVMAN.2016.07.090 PubMed PMID: 27497312.

13. Gurav R, Choi YK, Vyavahare G, Bhatia SK, Lyu H, Aware C, et al. Production, characterization, and application of biochar for remediation of dyes from textile industry wastewater. Current Developments in Bioengineering and Biotechnology: Advances in Eco-friendly and Sustainable Technologies for the Treatment of Textile Wastewater. 1 de enero de 2023;231-51. doi:10.1016/B978-0-323-91235-8.00024-3

14. El Meziani S, Agnaou H, El Haddaj H, Boumya W, Barka N, Elhalil A. Sustainable adsorption technologies for textile dye removal: Advances in biomass-derived and magnetically modified activated carbons. Cleaner Chemical Engineering. 1 de diciembre de 2025;12:100210. doi:10.1016/J.CLCE.2025.100210

15. Khamparia S, Jaspal D. Adsorptive removal of Direct Red 81 dye from aqueous solution onto Argemone mexicana. Sustainable Environment Research. 1 de mayo de 2016;26(3):117-23. doi:10.1016/J.SERJ.2016.04.002

16. Sahasrabudhe MM, Saratale RG, Saratale GD, Pathade GR. Decolorization and detoxification of sulfonated toxic diazo dye C.I. Direct Red 81 by Enterococcus faecalis YZ 66. J Environ Health Sci Eng. 24 de diciembre de 2014;12(1):151. doi:https://doi.org/10.1186/s40201-014-0151-1

17. Kamal IM, Abdeltawab NF, Ragab YM, Farag MA, Ramadan MA. Biodegradation, Decolorization, and Detoxification of Di-Azo Dye Direct Red 81 by Halotolerant, Alkali-Thermo-Tolerant Bacterial Mixed Cultures. Microorganisms. 9 de mayo de 2022;10(5):994. doi:10.3390/microorganisms10050994

18. Elbogami HS, El-Sharkawy RG, Balboul BAA. Adsorption of Direct red 81 dye onto friendly prepared iron oxide/multi-walled carbon nanotubes nanocomposite: kinetics and thermodynamic studies. Desalination Water Treat. 1 de mayo de 2023;294:247-58. doi:10.5004/DWT.2023.29565

19. Thomas WJ, Crittenden B. Adsortion technology and design. Adsorption Technology & Design [Internet]. Elsevier; 1998 [citado 31 de agosto de 2025]. 288 p. Disponible en: https://doi.org/10.1016/B978-075061959-2/50002-1 doi:10.1016/B978-075061959-2/50003-3

20. Ministerio del Ambiente. Decreto Supremo N° 010-2019-MINAM: Aprueban Límites Máximos Permisibles para efluentes de Establecimientos Industriales. 2019 [Internet]. [citado 21 de junio de 2026]. Disponible en: http://www.minam.gob.pe/calidadambiental/wp-content/uploads/sites/22/2013/10/ds_002_2008_eca_agua.pdf

21. DS Nº 010-2019-VIVIENDA. Diario oficial El Peruano [Internet]. 2019 [citado 21 de mayo de 2026]. Reglamento de Valores Máximos Admisibles (VMA) para las descargas de aguas residuales no domésticas en el sistema de alcantarillado sanitario. Disponible en: https://busquedas.elperuano.pe/download/url/decreto-supremo-que-aprueba-el-reglamento-de-valores-maximos-decreto-supremo-n-010-2019-vivienda-1748339-3 [Links]

22. Román O. Gina. Tratamiento de aguas residuales en la industria textil, por el método de electrocoagulación [Internet]. [Arequipa]: Universidad Nacional de San Agustín de Arequipa; 2019 [citado 16 de julio de 2026]. Disponible en: http://repositorio.unsa.edu.pe/handle/UNSA/9762

23. Pillco V. Yeny. Síntesis de hidrogeles termosensibles para la remoción de colorantes de tipo azoico en la industria textil de Arequipa [Internet]. [Arequipa]: Universidad Nacional de San Agustín de Arequipa; 2017 [citado 16 de julio de 2026]. Disponible en: http://repositorio.unsa.edu.pe/handle/UNSA/4525

24. Choque H. Marco. Tratamiento de aguas residuales en la industria textil, por el método de electrocoagulación [Internet]. [Arequipa]: Universidad Nacional de San Agustín de Arequipa; 2019 [citado 16 de julio de 2026]. Disponible en: http://repositorio.unsa.edu.pe/handle/UNSA/10499

25. Bhatt P, Joshi S, Urper Bayram GM, Khati P, Simsek H. Developments and application of chitosan-based adsorbents for wastewater treatments. Environ Res. 1 de junio de 2023;226:115530. doi:10.1016/J.ENVRES.2023.115530 PubMed PMID: 36863653.

26. Hong F, Qiu P, Wang Y, Ren P, Liu J, Zhao J, et al. Chitosan-based hydrogels: From preparation to applications, a review. Food Chem X. 30 de marzo de 2024;21:101095. doi:10.1016/J.FOCHX.2023.101095

27. Peniche Covas CA, Argüelles-Monal W, Goycoolea FM. Chitin and Chitosan: Major Sources, Properties and Applications. Monomers, Polymers and Composites from Renewable Resources. 1 de enero de 2008;517-42. doi:10.1016/B978-0-08-045316-3.00025-9

28. da Silva Alves DC, Healy B, Pinto LA de A, Cadaval TRS, Breslin CB. Recent Developments in Chitosan-Based Adsorbents for the Removal of Pollutants from Aqueous Environments. Molecules. 23 de enero de 2021;26(3):594. doi:10.3390/molecules26030594

29. Kuang Y, Zhang X, Zhou S. Adsorption of Methylene Blue in Water onto Activated Carbon by Surfactant Modification. Water (Basel). 21 de febrero de 2020;12(2):587. doi:10.3390/w12020587

30. Jeyaseelan C, Kaur M, Sen M. Activated carbon modified chitosan beads: An effective method for removal of Congo Red dye. Mater Today Proc. 20 de abril de 2023. doi:10.1016/J.MATPR.2023.03.802

31. Nandanwar PM, Saravanan D, Bakshe P, Jugade RM. Chitosan entrapped microporous activated carbon composite as a supersorbent for remazol brilliant blue R. Mater Adv. 4 de julio de 2022;3(13):5488-96. doi:10.1039/D2MA00508E

32. Jawad AH, Abdulhameed AS, Surip SN, Sabar S. Adsorptive performance of carbon modified chitosan biopolymer for cationic dye removal: kinetic, isotherm, thermodynamic, and mechanism study. Int J Environ Anal Chem. 28 de diciembre de 2022;102(18):6189-203. doi:10.1080/03067319.2020.1807966

33. Vilca M. Comparación de tratamientos de oxidación avanzada, carbón activado y filtración por membrana para la remoción de colorantes utilizados en industrias textiles de la ciudad de Arequipa - Perú [Internet]. [Arequipa]: Universidad Católica de Santa María; 2022 [citado 17 de julio de 2026]. Disponible en: https://repositorio.ucsm.edu.pe/handle/20.500.12920/11867

34. Kavitha G, Govindhan M, Premkumar S. Dye pollution and its implications for human health, aquatic ecosystems, and sustainable wastewater treatment: A comprehensive review. Journal of Water Process Engineering. 1 de diciembre de 2025;80:109071. doi:10.1016/J.JWPE.2025.109071

35. Oguanobi NC, Aniagor CO, Okoronkwo G, Ude CN, Onu CE, Anike EN. Industrial dye effluent sources, generation, and value-added products. Engineered Biocomposites for Dye Adsorption. 1 de enero de 2025;1-10. doi:10.1016/B978-0-443-29877-6.00001-9

36. Jeguirim SE, Khiari B. Dyes production. Sustainable Applications of Pomegranate Peels. 1 de enero de 2025;123-34. doi:10.1016/B978-0-443-22390-7.00007-7

37. Benkhaya S, M'rabet S, El Harfi A. Classifications, properties, recent synthesis and applications of azo dyes. Heliyon. enero de 2020;6(1):e03271. doi:10.1016/j.heliyon.2020.e03271

38. Kamenická B, Kuchtová G. Critical review on electrooxidation and chemical reduction of azo dyes: Economic approach. Chemosphere. 1 de septiembre de 2024;363:142799. doi:10.1016/J.CHEMOSPHERE.2024.142799 PubMed PMID: 38986779.

39. Nath J, Dewan M, Ghosh A, Ray SS, Orasugh JT, Lahiri B, et al. Chitosan-based adsorbents for remediation of toxic dyes from wastewater: A review on adsorption mechanism, reusability, machine learning based modeling and future perspectives. Int J Biol Macromol. 1 de junio de 2025;311:143388. doi:10.1016/J.IJBIOMAC.2025.143388 PubMed PMID: 40280518.

40. Hassan J, Rajib MdMR, Sarker U, Akter M, Khan MdNEA, Khandaker S, et al. Optimizing textile dyeing wastewater for tomato irrigation through physiochemical, plant nutrient uses and pollution load index of irrigated soil. Sci Rep. 16 de junio de 2022;12(1):10088. doi:10.1038/s41598-022-11558-1

41. Bhatia D, Sharma NR, Singh J, Kanwar RS. Biological methods for textile dye removal from wastewater: A review. Crit Rev Environ Sci Technol. 2 de octubre de 2017;47(19):1836-76. doi:10.1080/10643389.2017.1393263

42. Tehrani-Bagha AR, Nikkar H, Mahmoodi NM, Markazi M, Menger FM. The sorption of cationic dyes onto kaolin: Kinetic, isotherm and thermodynamic studies. Desalination. 31 de enero de 2011;266(1-3):274-80. doi:10.1016/J.DESAL.2010.08.036

43. Walger E, Marlin N, Molton F, Mortha G. Study of the Direct Red 81 Dye/Copper(II)-Phenanthroline System. Molecules. 25 de enero de 2018;23(2):242. doi:10.3390/molecules23020242

44. Zafar S, Bukhari DA, Rehman A. Azo dyes degradation by microorganisms – An efficient and sustainable approach. Saudi J Biol Sci. 1 de diciembre de 2022;29(12):103437. doi:10.1016/J.SJBS.2022.103437

45. Saleh TA. Adsorption technology and surface science. Interface Science and Technology. 1 de enero de 2022;34:39-64. doi:10.1016/B978-0-12-849876-7.00006-3

46. Thomas WJ, Crittenden B. The development of adsorption technology. Adsorption Technology & Design. 1998;1-7. doi:10.1016/B978-075061959-2/50002-1

47. Helmi M. Polymeric adsorbents for heavy metal removal. Polymeric Adsorbents: Characterization, Properties, Applications, and Modelling. 1 de enero de 2024;259-96. doi:10.1016/B978-0-323-99746-1.00004-5

48. Yaseen DA. Fundamental and mechanisms of adsorption processes for dye removal. Engineered Biocomposites for Dye Adsorption. 1 de enero de 2025;23-45. doi:10.1016/B978-0-443-29877-6.00003-2

49. Michalak I, Chojnacka K, Witek-Krowiak A. State of the Art for the Biosorption Process—a Review. Appl Biochem Biotechnol. 12 de julio de 2013;170(6):1389-416. doi:10.1007/s12010-013-0269-0

50. Rupam TH, Ahmed R, Ma H, Saha BB. Thermodynamic property fields of potential sorption pairs for adsorption chiller application. Gas-Solid Adsorption Thermodynamics. 1 de enero de 2026;41-62. doi:10.1016/B978-0-443-29815-8.00004-5

51. Gökırmak Söğüt E, Gülcan M. Adsorption: basics, properties, and classification. Adsorption through Advanced Nanoscale Materials: Applications in Environmental Remediation. 1 de enero de 2023;3-21. doi:10.1016/B978-0-443-18456-7.00001-8

52. Sousa HBA, Segundo MA, Prior JAV. Surface modification of zero-dimensional carbon nanomaterials. Zero-Dimensional Carbon Nanomaterials. 1 de enero de 2024;107-33. doi:10.1016/B978-0-323-99535-1.00006-8

53. Qiu B, Shao Q, Shi J, Yang C, Chu H. Application of biochar for the adsorption of organic pollutants from wastewater: Modification strategies, mechanisms and challenges. Sep Purif Technol. 1 de noviembre de 2022;300:121925. doi:10.1016/J.SEPPUR.2022.121925

54. Iftekhar S, Ramasamy DL, Srivastava V, Asif MB, Sillanpää M. Understanding the factors affecting the adsorption of Lanthanum using different adsorbents: A critical review. Chemosphere. 1 de agosto de 2018;204:413-30. doi:10.1016/J.CHEMOSPHERE.2018.04.053 PubMed PMID: 29677649.

55. Gonçalves P, Pintor A, Soares OSGP, Pereira MFR, Botelho C, Ferreira RM. Pine bark-derived biosorbents for sustainable dye removal in textile wastewater treatment. Chem Eng Sci. 15 de enero de 2026;320:122609. doi:10.1016/J.CES.2025.122609

56. Kloster M, Mosiewicki MA, Marcovich NE. Chitosan/sodium alginate aerogels showing effective adsorption of anionic Congo Red and cationic Methylene Blue dyes for sustainable water treatment. Int J Biol Macromol. 1 de noviembre de 2025;329:147764. doi:10.1016/J.IJBIOMAC.2025.147764 PubMed PMID: 40975360.

57. Hosny NM, Gomaa I, Elmahgary MG. Adsorption of polluted dyes from water by transition metal oxides: A review. Applied Surface Science Advances. 1 de junio de 2023;15:100395. doi:10.1016/J.APSADV.2023.100395

58. C. P, M. R, T. S, G V. Efficient adsorption of methyl orange dye by novel chitosan-biochar hybrid zinc oxide composites. Biomass Convers Biorefin. 20 de junio de 2025;15(11):17267-93. doi:10.1007/s13399-025-06856-3

59. de Freitas FP, Carvalho AMML, Carneiro A de CO, de Magalhães MA, Xisto MF, Canal WD. Adsorption of neutral red dye by chitosan and activated carbon composite films. Heliyon. 1 de julio de 2021;7(7):e07629. doi:10.1016/J.HELIYON.2021.E07629

60. Islam N, Hoque M, Taharat SF. Recent advances in extraction of chitin and chitosan. World J Microbiol Biotechnol. 28 de enero de 2023;39(1):28. doi:10.1007/s11274-022-03468-1

61. Varun TK, Senani S, Jayapal N, Chikkerur J, Roy S, Tekulapally VB, et al. Extraction of chitosan and its oligomers from shrimp shell waste, their characterization and antimicrobial effect. Vet World. febrero de 2017;10(2):170-5. doi:10.14202/vetworld.2017.170-175

62. Miao L, Hu L, Mao X, Yang R, Hong Z, Zhao J, et al. Epichlorohydrin cross-linked chitosan for adsorption of reactive red 2 dye: Optimization and adsorption mechanism. Int J Biol Macromol. 1 de agosto de 2025;320:146202. doi:10.1016/J.IJBIOMAC.2025.146202

63. Mei Z, Szczepanski CR, Montreuil O, Kuzhir P, Godeau G. Investigation on novel chitin and chitosan from dung beetle Heteronitis castelnaui (Harold, 1865) and its potential application for organic dyes removal from aqueous solution. Int J Biol Macromol. 1 de noviembre de 2024;280:135605. doi:10.1016/J.IJBIOMAC.2024.135605

64. Jung S, Jung M, Yoon J, Kim J, Jin HJ, Kwak HW. Chitosan-derived activated carbon/chitosan composite beads for adsorptive removal of methylene blue and acid orange 7 dyes. React Funct Polym. 1 de noviembre de 2024;204:106028. doi:10.1016/J.REACTFUNCTPOLYM.2024.106028

65. Akl MA, Serage AA. Chitosan impregnated sugarcane bagasse biochar for removal of anionic dyes from wastewater. Sci Rep. 7 de noviembre de 2024;14(1):27097. doi:10.1038/s41598-024-77708-9

66. Azzi M, Elkadaoui S, Zim J, Desbrieres J, El Hachimi Y, Tolaimate A. Tenebrio Molitor breeding rejects as a high source of pure chitin and chitosan: Role of the processes, influence of the life cycle stages and comparison with Hermetia illucens. Int J Biol Macromol. 1 de octubre de 2024;277:134475. doi:10.1016/J.IJBIOMAC.2024.134475 PubMed PMID: 39102917.

67. Yu D, Puhar J, Mukherjee S, Ošlovnik T, Dutta J, Vujanović A, et al. Sustainable extraction of chitosan from blue crabs (Callinectes sapidus) by green solvents. Bioresour Technol. 1 de febrero de 2026;441:133595. doi:10.1016/J.BIORTECH.2025.133595

68. Kumari S, Rath PK. Extraction and Characterization of Chitin and Chitosan from (Labeo rohit) Fish Scales. Procedia Materials Science. 1 de enero de 2014;6:482-9. doi:10.1016/J.MSPRO.2014.07.062

69. Mohan K, Ganesan AR, Ezhilarasi PN, Kondamareddy KK, Rajan DK, Sathishkumar P, et al. Green and eco-friendly approaches for the extraction of chitin and chitosan: A review. Carbohydr Polym. 1 de julio de 2022;287:119349. doi:10.1016/J.CARBPOL.2022.119349 PubMed PMID: 35422296.

70. Lizardi-Mendoza J, Argüelles Monal WM, Goycoolea Valencia FM. Chemical Characteristics and Functional Properties of Chitosan. Chitosan in the Preservation of Agricultural Commodities. 1 de enero de 2016;3-31. doi:10.1016/B978-0-12-802735-6.00001-X

71. Aramesh N, Bagheri AR, Bilal M. Chitosan-based hybrid materials for adsorptive removal of dyes and underlying interaction mechanisms. Int J Biol Macromol. julio de 2021;183:399-422. doi:10.1016/j.ijbiomac.2021.04.158

72. Crini G, Badot PM. Application of chitosan, a natural aminopolysaccharide, for dye removal from aqueous solutions by adsorption processes using batch studies: A review of recent literature. Prog Polym Sci. 1 de abril de 2008;33(4):399-447. doi:10.1016/J.PROGPOLYMSCI.2007.11.001

73. Algethami JS, Alhamami MAM, Alqadami AA, Melhi S, Seliem AF. Magnetic hydrochar grafted-chitosan for enhanced efficient adsorption of malachite green dye from aqueous solutions: Modeling, adsorption behavior, and mechanism analysis. Int J Biol Macromol. 1 de enero de 2024;254:127767. doi:10.1016/J.IJBIOMAC.2023.127767 PubMed PMID: 38287576.

74. Rohindra DR, Nand A V, Khurma JR. Swelling properties of chitosan hydrogels. The South Pacific Journal of Natural and Applied Sciences. 15 de diciembre de 2004;22(1):32-5. doi:10.1071/SP04005

75. Raval NP, Reinert L, Duclaux L, Cottin N, Yoshizawa N, Nicolle J, et al. Magnetite-Doped Activated Carbon Beads and Powder Derived from Chitosan for Adsorption of Emerging Contaminants in Drinkable Water. Molecules. 18 de noviembre de 2025;30(22):4443. doi:10.3390/molecules30224443

76. Ben Khadda W, Bahammou O, El Hassani F, Katir N, Zaitan H, El Kadib A. Activated carbon versus montmorillonite embedded on porous chitosan beads for the treatment of olive mill wastewater: a comparative study. RSC Sustainability. 2026. doi:10.1039/D5SU00592B

77. Misiani AN, Oni BA, Tomomewo OS. A Comprehensive review of Agricultural Waste Activated Carbon as Anodes for Lithium-Ion Batteries. Environ Technol Innov. 5 de diciembre de 2025;104662. doi:10.1016/J.ETI.2025.104662

78. Hekimoğlu G, Sarı A, Önal Y, Gencel O, Tyagi V V., Aslan E. Utilization of waste apricot kernel shell derived-activated carbon as carrier framework for effective shape-stabilization and thermal conductivity enhancement of organic phase change materials used for thermal energy storage. Powder Technol. 1 de marzo de 2022;401:117291. doi:10.1016/J.POWTEC.2022.117291

79. Misiani AN, Oni BA, Tomomewo OS. A comprehensive review of agricultural waste activated carbon as anodes for Lithium-Ion batteries. Environ Technol Innov. 5 de diciembre de 2025;104662. doi:https://doi.org/10.1016/j.eti.2025.104662

80. Cruz Cerro GJF, Velásquez Yucra M, Julio Santiago Contreras JSC, Solís Veliz JL, Gómez León MM, Keiski R. Estudio de carbones activados impregnados con quitosano y su comparación con carbones comerciales. Revista de la Sociedad Química del Perú. 30 de septiembre de 2016;82(3):373-84. doi:10.37761/rsqp.v82i3.97

81. Saleem J, Shahid U Bin, Hijab M, Mackey H, McKay G. Production and applications of activated carbons as adsorbents from olive stones. Biomass Convers Biorefin. 9 de diciembre de 2019;9(4):775-802. doi:10.1007/s13399-019-00473-7

82. Longchar IT, Umdor RS, Sharma S, Sinha D. Synthesis, characterization, and adsorption applications of graphene oxide/activated carbon composites for emerging contaminants in water: A comprehensive review. Inorg Chem Commun. 1 de enero de 2026;183:115856. doi:10.1016/J.INOCHE.2025.115856

83. Weber WJ, Morris JC. Kinetics of Adsorption on Carbon from Solution. Journal of the Sanitary Engineering Division. abril de 1963;89(2):31-59. doi:10.1061/JSEDAI.0000430

84. Waisi BI, Al-Musawy WK, Ahmed SB, Al-Furaiji MH. Design of porous activated carbon beads: Controlling size and structure for optimal dye adsorption. Desalination Water Treat. 1 de octubre de 2025;324:101533. doi:10.1016/J.DWT.2025.101533

85. Yaacoubi FE, Sekkouri C, Ennaciri K, Rabichi I, Izghri Z, Baçaoui A, et al. Synthesis of composites from activated carbon based on olive stones and sodium alginate for the removal of methylene blue. Int J Biol Macromol. 1 de enero de 2024;254:127706. doi:10.1016/J.IJBIOMAC.2023.127706 PubMed PMID: 37918596.

86. Alouiz I, Benhadj M, Harboul K, Boukhris M, Elmontassir D, Sennoune M, et al. Activated carbon from olive pomace for hexavalent chromium removal: synthesis, characterization, and adsorption mechanism analysis. Sci Rep. 27 de mayo de 2025;15(1):18576. doi:10.1038/s41598-025-95278-2

87. Alouiz I, Benhadj M, Dahmane E, Sennoune M, Amarouch MY, Mazouzi D. Elaboration of fibrous structured activated carbon from olive pomace via chemical activation and low-temperature pyrolysis. Heliyon. octubre de 2024;10(20):e38886. doi:10.1016/j.heliyon.2024.e38886

88. Muliwa AM, Oyewo OA, Maity A. Recent progress on the removal of aqueous mercury by carbon-based adsorbents: A review. Inorg Chem Commun. 1 de octubre de 2023;156. doi:10.1016/j.inoche.2023.111207

89. Wang T, Jiang M, Yu X, Niu N, Chen L. Application of lignin adsorbent in wastewater Treatment: A review. Sep Purif Technol. 1 de diciembre de 2022;302:122116. doi:10.1016/J.SEPPUR.2022.122116

90. Revellame ED, Fortela DL, Sharp W, Hernandez R, Zappi ME. Adsorption kinetic modeling using pseudo-first order and pseudo-second order rate laws: A review. Clean Eng Technol. 1 de diciembre de 2020;1:100032. doi:10.1016/J.CLET.2020.100032

91. Chien SH, Clayton WR. Application of Elovich Equation to the Kinetics of Phosphate Release and Sorption in Soils. Soil Science Society of America Journal. marzo de 1980;44(2):265-8. doi:10.2136/sssaj1980.03615995004400020013x

92. Krstić V. Role of zeolite adsorbent in water treatment. Handbook of Nanomaterials for Wastewater Treatment: Fundamentals and Scale up Issues. 1 de enero de 2021;417-81. doi:10.1016/B978-0-12-821496-1.00024-6

93. Sharma S, Sharma A, Sharma SK. Ecotoxicological effects and socio-economical aspects of nanoadsorbent materials. Adsorption through Advanced Nanoscale Materials: Applications in Environmental Remediation. 1 de enero de 2023;507-31. doi:10.1016/B978-0-443-18456-7.00023-7

94. Al-Ghouti MA, Da'ana DA. Guidelines for the use and interpretation of adsorption isotherm models: A review. J Hazard Mater. 5 de julio de 2020;393:122383. doi:10.1016/J.JHAZMAT.2020.122383 PubMed PMID: 32369889.

95. Srivastava P, Yadav U. Mode of the mechanism of biogenic nanomaterials involved in the adsorption of pollutants. Nanobiotechnology for Bioremediation: Fundamentals and Mechanisms. 1 de enero de 2023;273-96. doi:10.1016/B978-0-323-91767-4.00009-4

96. Langmuir I. The adsortion of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. J Am Chem Soc. 1 de septiembre de 1918;40(9):1361-403. doi:10.1021/ja02242a004

97. Babatunde KA, Negash BM, Jufar SR, Ahmed TY, Mojid MR. Adsorption of gases on heterogeneous shale surfaces: A review. J Pet Sci Eng. 1 de enero de 2022;208:109466. doi:10.1016/J.PETROL.2021.109466

98. Pourhakkak P, Taghizadeh A, Taghizadeh M, Ghaedi M, Haghdoust S. Fundamentals of adsorption technology. Interface Science and Technology. 1 de enero de 2021;33:1-70. doi:10.1016/B978-0-12-818805-7.00001-1

99. Freundlich H. Over the Adsorption in Solution. J Phys Chem. 1906;57:385-471.

100. Temkin MI, Pyzhev VM. Kinetics of ammonia synthesis on promoted iron catalysts. Acta Physicochimica URSS. 1940;12:327-56.

101. Serafin J, Dziejarski B. Application of isotherms models and error functions in activated carbon CO2 sorption processes. Microporous and Mesoporous Materials. abril de 2023;354:112513. doi:10.1016/j.micromeso.2023.112513

102. Oleksiienko O, Sillanpää M. Sol-gel synthesized titanosilicates for the uptake of radionuclides. Advanced Water Treatment: Adsorption. 8 de enero de 2020;361-444. doi:10.1016/B978-0-12-819216-0.00005-9

103. Dubinin MM. The Equation of the Characteristic Curve of Activated Charcoal. Proceedings of the USSR Academy of Sciences [Internet]. 1947;55:327-9. Disponible en: https://api.semanticscholar.org/CorpusID:204124710

104. Sagheer FAA, Al-Sughayer MA, Muslim S, Elsabee MZ. Extraction and characterization of chitin and chitosan from marine sources in Arabian Gulf. Carbohydr Polym. 10 de junio de 2009;77(2):410-9. doi:10.1016/J.CARBPOL.2009.01.032

105. Sánchez Vásquez VL, Chenche López OM. Obtención y caracterización de quitosano a partir de residuos de cangrejo rojo (Procambarus clarkii). Reincisol. 10 de octubre de 2024;3(6):3166-79. doi:10.59282/reincisol.V3(6)3166-3179

106. Brugnerotto J, Lizardi J, Goycoolea FM, Argüelles-Monal W, Desbrières J, Rinaudo M. An infrared investigation in relation with chitin and chitosan characterization. Polymer (Guildf). 1 de abril de 2001;42(8):3569-80. doi:10.1016/S0032-3861(00)00713-8

107. Qadri HK, Rashid S, Shaheen A, Ahanger FA, Malik SA, Dar AA. Adsorption capacity of single and twin-tailed cationic and anionic surfactant-modified chitosan hydrogel beads for PAH removal from aqueous solutions. Journal of Environmental Sciences. 1 de enero de 2026;159:512-22. doi:10.1016/J.JES.2025.05.010

108. Sirajudheen P, Karthikeyan P, Ramkumar K, Meenakshi S. Environment responsive Al3+ networked chitosan-gelatin spherical beads for the effective removal of organic pollutants from aqueous solutions. Int J Biol Macromol. 1 de diciembre de 2020;164:3055-64. doi:10.1016/J.IJBIOMAC.2020.08.127 PubMed PMID: 32827623.

109. Jadoon WA, Ullah F, Zaheer M, Sajjad RU. Efficient removal of methylene yellow dye by activated carbon-chitosan composite beads. Journal of Sustainable Environment. 29 de diciembre de 2023;2(2):1-9. doi:10.58921/jse.02.02.050

110. Mourak A, Hajjaji M, Alagui A. Preparation and characterization of chitosan clay beads for water adsorption. Sci Rep. 12 de agosto de 2025;15(1):29463. doi:10.1038/s41598-025-14662-0

111. Rápó E, Tonk S. Factors Affecting Synthetic Dye Adsorption; Desorption Studies: A Review of Results from the Last Five Years (2017–2021). Molecules. 6 de septiembre de 2021;26(17):5419. doi:10.3390/molecules26175419

112. Adeyemi AO, Ojoawo SO. Production and characterization of chitosan of crustacean shells. Mater Today Proc. 2023;88:128-34. doi:10.1016/j.matpr.2023.05.729

113. Faid AH, Shouman SA, Badr YA, Sharaky M, Mostafa EM, Sliem MA. Gold nanoparticles loaded chitosan encapsulate 6-mercaptopurine as a novel nanocomposite for chemo-photothermal therapy on breast cancer. BMC Chem. 12 de noviembre de 2022;16(1):94. doi:10.1186/s13065-022-00892-0

114. Olaosebikan AO, Kehinde OA, Tolulase OA, Victor EB. Extraction and characterization of chitin and chitosan from Callinectes amnicola and Penaeus notialis shell wastes. Journal of Chemical Engineering and Materials Science. 28 de febrero de 2021;12(1):1-30. doi:10.5897/JCEMS2020.0353

115. McCall MA, Watson JS, Tan JSW, Sephton MA. Biochar Stability Revealed by FTIR and Machine Learning. ACS Sustainable Resource Management. 22 de mayo de 2025;2(5):842-52. doi:10.1021/acssusresmgt.5c00104

116. Yakout SM, Sharaf El-Deen G. Characterization of activated carbon prepared by phosphoric acid activation of olive stones. Arabian Journal of Chemistry. 1 de noviembre de 2016;9:S1155-62. doi:10.1016/J.ARABJC.2011.12.002

117. Kumar A, Patra C, Rajendran HK, Narayanasamy S. Activated carbon-chitosan based adsorbent for the efficient removal of the emerging contaminant diclofenac: Synthesis, characterization and phytotoxicity studies. Chemosphere. 1 de noviembre de 2022;307:135806. doi:10.1016/J.CHEMOSPHERE.2022.135806 PubMed PMID: 35940416.

118. Jung S, Jung M, Yoon J, Kim J, Jin HJ, Kwak HW. Chitosan-derived activated carbon/chitosan composite beads for adsorptive removal of methylene blue and acid orange 7 dyes. React Funct Polym. noviembre de 2024;204:106028. doi:10.1016/j.reactfunctpolym.2024.106028

119. Alyasi H, Mackey H, McKay G. Adsorption of Methyl Orange from Water Using Chitosan Bead-like Materials. Molecules. 11 de septiembre de 2023;28(18):6561. doi:10.3390/molecules28186561

120. Liu T, Peng X, Chen Y, Bai Q, Shang C, Zhang L, et al. Hydrogen-Bonded Polymer–Small Molecule Complexes with Tunable Mechanical Properties. Macromol Rapid Commun. 13 de mayo de 2018;39(9). doi:10.1002/marc.201800050

121. Crini G, Badot PM. Application of chitosan, a natural aminopolysaccharide, for dye removal from aqueous solutions by adsorption processes using batch studies: A review of recent literature. Prog Polym Sci. 1 de abril de 2008;33(4):399-447. doi:10.1016/J.PROGPOLYMSCI.2007.11.001

122. Ali H, Ismail AM. Recyclable and Biodegradable Ag@Chitosan Nanocomposite Beads Synthesized in One-step for Catalytic Hydrogenation of 4-Nitrophenol. J Polym Environ. 6 de agosto de 2022;30(8):3379-90. doi:10.1007/s10924-022-02441-1

123. Swathi M, Roy P, V. Deepthi M, R. N. Sailaja R. Removal of Toxic Dyes from Industrial Waste Water using Chitosan Grafted Itaconic Acid Nanocomposites. Adv Mater Lett. 1 de junio de 2021;12(6):1-10. doi:10.5185/amlett.2021.061639

124. Kyzas G, Bikiaris D. Recent Modifications of Chitosan for Adsorption Applications: A Critical and Systematic Review. Mar Drugs. 9 de enero de 2015;13(1):312-37. doi:10.3390/md13010312

125. Idohou EA, Fatombi JK, Osseni SA, Agani I, Neumeyer D, Verelst M, et al. Preparation of activated carbon/chitosan/Carica papaya seeds composite for efficient adsorption of cationic dye from aqueous solution. Surfaces and Interfaces. 1 de diciembre de 2020;21:100741. doi:10.1016/J.SURFIN.2020.100741

126. Montgomery DC. Design and analysis of experiments. 9.ª ed. John Wiley & Sons, Inc.; 2017.

127. Dean A, Voss D, Draguljić D. Design and Analysis of Experiments. Cham: Springer International Publishing; 2017. doi:10.1007/978-3-319-52250-0

128. Saheed IO, Oh W Da, Suah FBM. Enhanced adsorption of acid Blue-25 dye onto chitosan/porous carbon composite modified in 1-allyl-3-methyl imidazolium bromide ionic liquid. Int J Biol Macromol. 31 de julio de 2021;183:1026-33. doi:10.1016/J.IJBIOMAC.2021.05.042 PubMed PMID: 33971228.

129. Vilca Quilla JM. Comparación de tratamientos de oxidación avanzada, carbón activado y filtración por membrana para la remoción de colorantes utilizados en industrias textiles de la ciudad de Arequipa-Perú. [Arequipa]: Universidad Católica de Santa María; 2022.

130. Azurin Figueroa SM. Eficiencia de la adsorción del bagazo caña de azúcar modificado por adición de quitosano y pululano en la remoción del colorante rojo-G en muestras sintéticas. [Arequipa]: Facultad de Arquitectura e Ingenierías Civil y del Ambiente; 2025.

131. Ita Balta YA, Lopéz Mendéz DA. Evaluación de la capacidad de adsorción del colorante reactivo Synozol Red K-3BS utilizando como adsorbente una arcilla modificada térmicamente. [Arequipa]: Universidad Católica de Santa María; 2020.

ANEXOS

Anexo 1. Matriz de consistencia

Tabla 1. Evaluación del efecto de la proporción quitosano-carbón activado y pH sobre la eficiencia de remoción del colorante Direct Red 81 mediante perlas híbridas

Problema de investigación	Objetivos	Hipótesis	Variables e indicadores	Metodología
		General		
¿Qué efecto tienen la proporción de CS-AC y pH sobre la eficiencia de remoción del colorante DR81 mediante perlas híbridas?	Evaluar el efecto de la proporción CS-AC y pH sobre la eficiencia de remoción del colorante DR81 mediante perlas híbridas.	Dado que la proporción quitosano-carbón activado y el pH de la solución afectan la interacción entre el colorante y las perlas, es probable que ciertas combinaciones incrementen la eficiencia de remoción de colorante Direct Red 81.	Variable independiente 1: Proporción CS-AC. Indicador: porcentaje de quitosano y carbón activado en la mezcla (%). Variable independiente 2: pH de la solución. Indicador: valor de pH. Variable dependiente: Eficiencia de remoción del DR81. Indicador: porcentaje de remoción (%).	Investigación de enfoque cuantitativo y diseño experimental. Preparación de perlas híbridas de CS-AC mediante gelificación alcalina. Evaluación de la remoción del colorante en ensayos de adsorción bajo diferentes proporciones CS-AC y valores de pH. Análisis estadístico mediante modelos de regresión y análisis de varianza utilizando Statgraphics Centurion.
		Específicos		
¿Cómo pueden prepararse y caracterizarse perlas híbridas con diferentes proporciones de CS-AC para su aplicación en la adsorción del	Preparar y caracterizar perlas híbridas con diferentes proporciones de CS-AC.	Considerando las propiedades fisicoquímicas del quitosano y del carbón activado, la variación de la proporción CS-AC permite obtener perlas	Variable: Características de las perlas híbridas CS-AC. Indicadores: diámetro de las perlas (mm), contenido de humedad (%),	Síntesis de perlas híbridas mediante gelificación alcalina y caracterización del adsorbente.

colorante DR81?		híbridas con características adecuadas para la adsorción del colorante DR81.	índice de hinchamiento (%) y características estructurales mediante SEM y FTIR.	
¿Cómo influyen la proporción CS-AC y el pH de la solución en la eficiencia de remoción del colorante DR81 mediante perlas híbridas?	Evaluar el efecto de la proporción CS-AC y del pH de la solución sobre la eficiencia de remoción del colorante DR81.	La variación de la proporción CS-AC y del pH influye significativamente en la eficiencia de remoción del colorante DR81 mediante las perlas híbridas.	Variables independientes: proporción CS-AC (%) y pH. Variable dependiente: eficiencia de remoción del DR81 (%). Indicadores: porcentaje de CS-AC, valor de pH y porcentaje de remoción del colorante (%).	Ensayos de adsorción en columna y modelamiento estadístico mediante regresión y análisis de varianza.
¿Qué modelos cinéticos e isotermas de adsorción describen el proceso de adsorción del colorante DR81 sobre las perlas híbridas CS-AC?	Determinar los modelos cinéticos e isotermas de adsorción para describir los mecanismos y la dinámica de adsorción del colorante.	La adsorción del colorante DR81 sobre las perlas híbridas CS-AC se ajusta a modelos cinéticos e isotérmicos que permiten describir su comportamiento de adsorción.	Variables: tiempo de contacto y concentración de equilibrio del DR81. Indicadores: capacidad de adsorción (mg/g), concentración de equilibrio (mg/L) y coeficiente de determinación (R^2) de los modelos evaluados.	Ajuste de modelos cinéticos e isotermas de adsorción a partir de los datos experimentales.
¿Cuál es la eficiencia reutilización de las perlas híbridas en ciclos sucesivos de adsorción-desorción del colorante DR81?	Evaluar la eficiencia de reutilización de las perlas híbridas CS-AC durante ciclos sucesivos de adsorción-desorción del colorante DR81.	Las perlas híbridas CS-AC mantienen una capacidad de remoción del colorante DR81 durante ciclos sucesivos de adsorción-desorción, evidenciando potencial de reutilización.	Variable: eficiencia de reutilización de las perlas híbridas. Indicador: porcentaje de eficiencia de remoción después de cada ciclo (%). Condición experimental: cinco ciclos sucesivos de adsorción-desorción.	Ensayos de adsorción y desorción en cinco ciclos sucesivos.

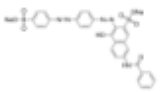
Anexo 2. Ficha técnica del colorante DR81.

Sigma-Aldrich.

3050 Spruce Street, Saint Louis, MO 63103, USA
Website: www.sigmaaldrich.com
Email USA: techserv@sial.com
Outside USA: eurtechserv@sial.com

Product Specification

Product Name:
Direct Red 81 - Dye content 50 %



Product Number:	**195251**
CAS Number:	2610-11-9
MDL:	MFCD00003949
Formula:	C29H19N5Na2O8S2
Formula Weight:	675.60 g/mol

TEST	Specification
Appearance (Color)	Dark Brown to Very Dark Brown and Red-Brown and Brown-Red
Appearance (Form)	Powder
Infrared spectrum	Conforms to Structure
Wavelength	505 - 511 nm
Extinction Coefficient	≥ 25000
Wavelength	391 - 397 nm
Extinction Coefficient	≥ 10000
Wavelength	272 - 278 nm
Extinction Coefficient	≥ 12000
C = 0.01g/l, H2O	
Carbon	23.2 - 79.9 %
Nitrogen	4.6 - 16.1 %
TLC	Consistent with Past Lots
Solubility (Color)	Dark Red to Very Dark Red
C = 0.1% in H2O	

Specification: PRD.0.ZQ5.10000107835

Sigma-Aldrich warrants, that at the time of the quality release or subsequent retest date this product conformed to the information contained in this publication. The current Specification sheet may be available at Sigma-Aldrich.com. For further inquiries, please contact Technical Service. Purchaser must determine the suitability of the product for its particular use. See reverse side of invoice or packing slip for additional terms and conditions of sale.

Anexo 3. Barrido espectral y curva de calibración del colorante DR81.

3.1. Barrido espectral para hallar longitud de onda máxima

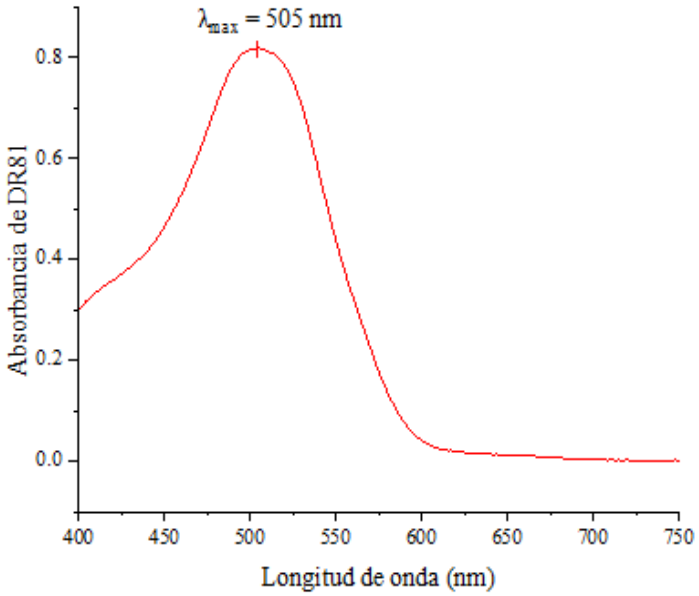


Figura 1. Barrido espectral del colorante DR81 a una concentración de 40 mg/L (n=3).

3.2. Curva de calibración

Tabla 2. Datos experimentales de absorbancia para la curva de calibración del colorante DR81 (λ = 505 nm).

Conc. (mg/L)	Vol. colorante (mL)	Vol. H_2Od (mL)	Absorbancia a 505 nm				Desviación estándar
			E1	E2	E3	Promedio	
120	5.000	0.000	2.3698	2.3691	2.3754	2.3714	0.0035
100	4.167	0.833	1.9710	1.9671	1.9981	1.9788	0.0169
80	3.333	1.667	1.5980	1.5981	1.5910	1.5957	0.0040
60	2.500	2.500	1.2074	1.1836	1.1975	1.1962	0.0120
40	1.667	3.333	0.7992	0.8024	0.8016	0.8011	0.0016
20	0.833	4.167	0.3838	0.3836	0.3837	0.3837	0.0001
15	0.625	4.375	0.2955	0.2980	0.2990	0.2975	0.0018
10	0.417	4.583	0.1980	0.1987	0.1994	0.1987	0.0007
5	0.208	4.792	0.0990	0.0994	0.0999	0.0994	0.0004
0	0.000	5.000	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0000

Nota: Conc.: concentración del colorante DR81, H_2Od: agua destilada, E: ensayo

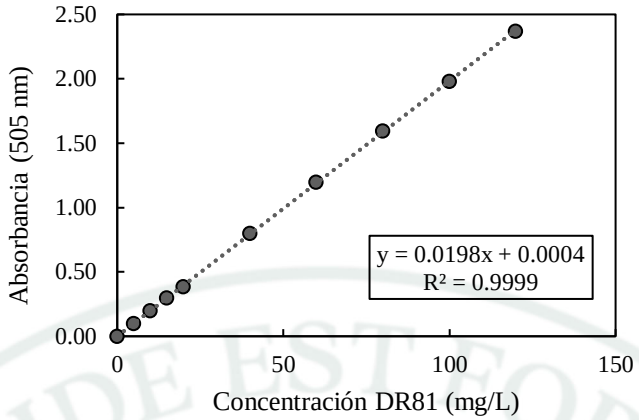


Figura 2. Curva de calibración del colorante DR81 a una longitud de onda de 505 nm.

Cabe mencionar que para concentraciones superiores a 120 g/mL se han realizado diluciones por 10 veces.

Anexo 4. Datos experimentales de la remoción del colorante DR81

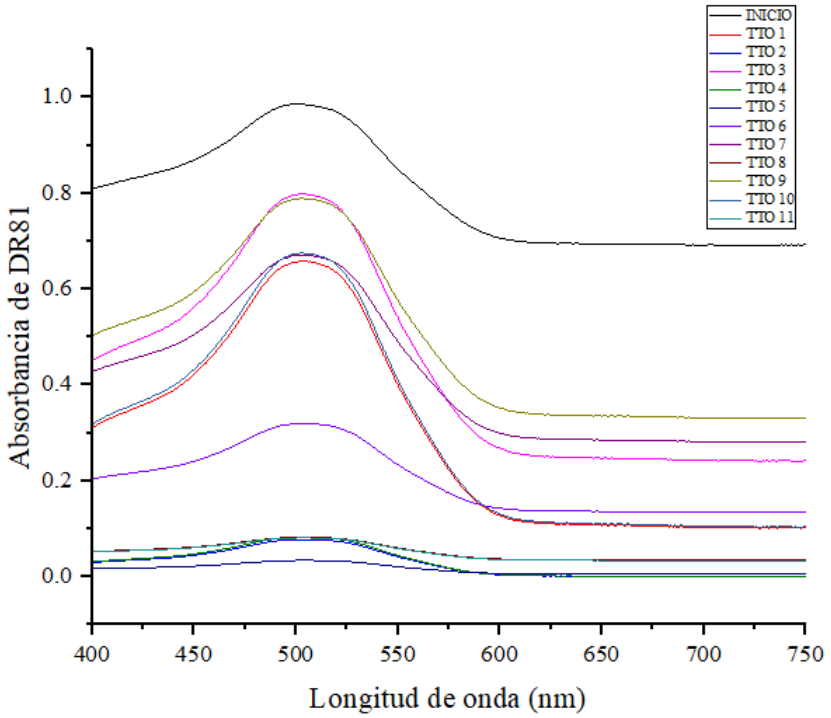
4.1. A pH 5

Tabla 3. Datos experimentales de la eficiencia de remoción del colorante DR81 a pH 5.

Tto	Wp H	Wp S	Abs. inicial	Abs. final	Abs. inicial real	Abs. final real	Conc. inicial	Conc. final	%R	q_e
Ensayo 1										
1	7.8067	0.8503	0.989472	0.657107	1.978944	0.657107	99.93	33.17	66.81	15.70
2	7.8061	0.8506	0.989472	0.076609	1.978944	0.076609	99.93	3.85	96.15	22.59
3	8.4354	0.8478	0.989472	0.793114	1.978944	0.793114	99.93	40.04	59.93	14.13
4	7.8077	0.8508	0.990215	0.081612	1.980430	0.081612	100.00	4.10	95.90	22.54
5	7.8043	0.8460	0.990215	0.033016	1.980430	0.033016	100.00	1.65	98.35	23.25
6	7.8037	0.8502	0.990215	0.325135	1.980430	0.325135	100.00	16.40	83.60	19.67
7	7.8019	0.8498	0.996189	0.664994	1.992378	0.664994	100.60	33.57	66.64	15.78
8	7.8076	0.8508	0.996189	0.080292	1.992378	0.080292	100.60	4.03	95.99	22.70
9	8.4461	0.8489	0.996189	0.7995285	1.992378	0.7995285	100.60	40.36	59.88	14.19
10	7.8049	0.8501	0.994998	0.668368	1.989996	0.668368	100.48	33.74	66.43	15.70
11	7.8032	0.8503	0.994998	0.080505	1.989996	0.080505	100.48	4.05	95.97	22.68
Ensayo 2										
1	7.8033	0.8499	0.984298	0.649366	1.968596	0.649366	99.40	32.78	67.03	15.68
2	7.8046	0.8505	0.984298	0.074997	1.968596	0.074997	99.40	3.77	96.21	22.49
3	8.5039	0.8547	0.984298	0.798783	1.968596	0.798783	99.40	40.32	59.44	13.83
4	7.8034	0.8503	0.991715	0.093697	1.983430	0.093697	100.15	4.71	95.30	22.45
5	7.8051	0.8461	0.991715	0.048039	1.983430	0.048039	100.15	2.41	97.60	23.10
6	7.8033	0.8502	0.991715	0.318382	1.983430	0.318382	100.15	16.06	83.96	19.78
7	7.8035	0.8500	0.988853	0.671538	1.977706	0.671538	99.86	33.90	66.06	15.52
8	7.8034	0.8503	0.988853	0.089341	1.977706	0.089341	99.86	4.49	95.50	22.43
9	8.5076	0.8550	0.988853	0.794766	1.977706	0.794766	99.86	40.12	59.83	13.97
10	7.8035	0.8500	0.997215	0.653897	1.994430	0.653897	100.71	33.00	67.23	15.93
11	7.8036	0.8504	0.997215	0.079341	1.994430	0.079341	100.71	3.99	96.04	22.75

Nota: Ttto: tratamiento, Wp H (g): masa de las perlas húmedas, Wp S (g): masa de perlas secas, %R: porcentaje de remoción, q_e (mg/g): cantidad de sustancia adsorbida**.** Concentración inicial = 100 mg/L; tiempo de contacto = 360 min; temperatura ambiente; volumen de solución 200 mL; n = 2.

(A)



(B)

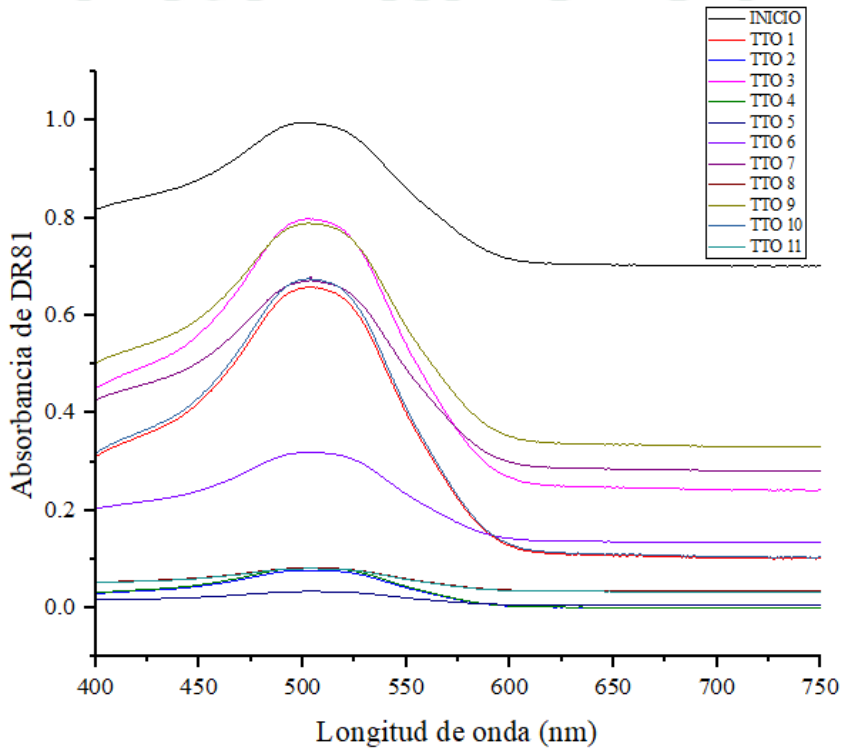


Figura 3. Espectros de absorción UV-Vis del colorante Direct Red 81 antes y después del tratamiento con perlas híbridas de CS-AC a pH 5 (A) Ensayo 1 (B) Ensayo 2.

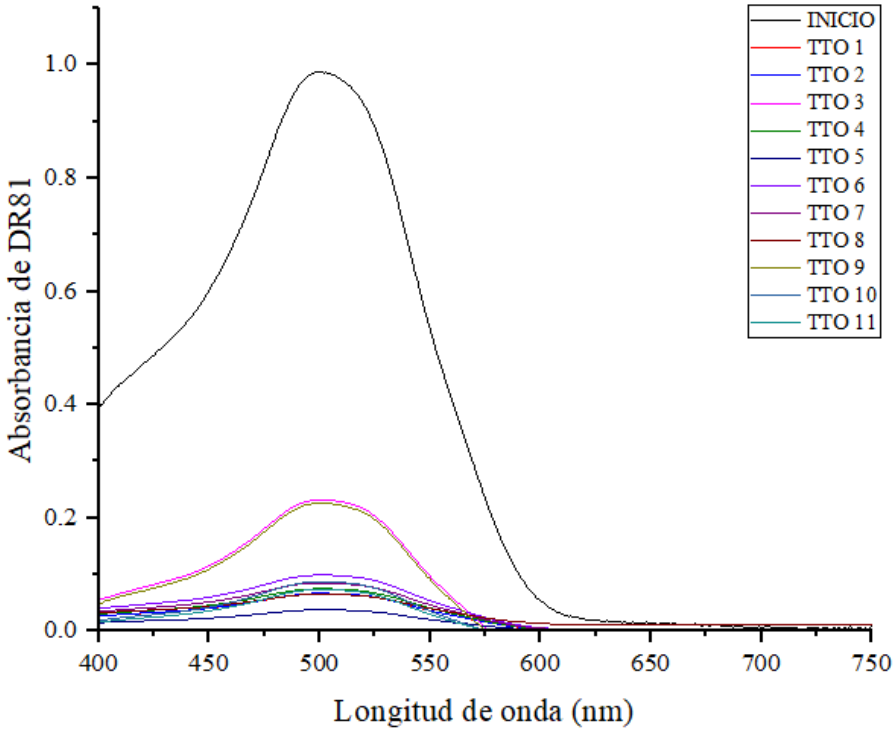
4.2. A pH 7

Tabla 4. Datos experimentales de la eficiencia de remoción del colorante DR81 a pH 7.

Tto	Wp H	Wp S	Abs. inicial	Abs. final	Abs. inicial real	Abs. final real	Conc. inicial	Conc. final	%R	qe
Ensayo 1										
1	7.8091	0.8506	0.991253	0.067441	1.982506	0.067441	100.11	3.39	96.62	22.74
2	7.8033	0.8503	0.991253	0.066491	1.982506	0.066491	100.11	3.34	96.67	22.76
3	8.5085	0.8551	0.991253	0.237638	1.982506	0.237638	100.11	11.98	88.03	20.61
4	7.8031	0.8503	0.989543	0.073046	1.979086	0.073046	99.93	3.67	96.33	22.64
5	7.8075	0.8464	0.989543	0.031934	1.979086	0.031934	99.93	1.59	98.41	23.24
6	7.8036	0.8502	0.989543	0.096832	1.979086	0.096832	99.93	4.87	95.13	22.36
7	7.8034	0.8499	0.990261	0.085538	1.980522	0.085538	100.01	4.30	95.70	22.52
8	7.8038	0.8504	0.990261	0.064952	1.980522	0.064952	100.01	3.26	96.74	22.75
9	8.5026	0.8545	0.990261	0.224774	1.980522	0.224774	100.01	11.33	88.67	20.75
10	7.8084	0.8505	0.989187	0.085793	1.978374	0.085793	99.90	4.31	95.68	22.48
11	7.8039	0.8504	0.989187	0.071955	1.978374	0.071955	99.90	3.61	96.38	22.64
Ensayo 2										
1	7.8065	0.8503	0.995678	0.063618	1.991356	0.063618	100.55	3.19	96.82	22.90
2	7.8083	0.8509	0.987505	0.067505	1.975010	0.067505	99.73	3.39	96.60	22.64
3	8.4907	0.8533	0.987505	0.221427	1.975010	0.221427	99.73	11.16	88.81	20.76
4	7.8035	0.8503	0.995678	0.072718	1.991356	0.072718	100.55	3.65	96.37	22.79
5	7.8024	0.8458	0.987505	0.031614	1.975010	0.031614	99.73	1.58	98.42	23.21
6	7.8069	0.8506	0.995678	0.100623	1.991356	0.100623	100.55	5.06	94.97	22.45
7	7.8022	0.8498	0.994635	0.087166	1.989270	0.087166	100.45	4.38	95.64	22.61
8	7.8036	0.8504	0.994635	0.057372	1.989270	0.057372	100.45	2.88	97.14	22.95
9	8.4043	0.8447	0.994635	0.237626	1.989270	0.237626	100.45	11.98	88.07	20.95
10	7.8014	0.8497	0.987011	0.088945	1.974022	0.088945	99.68	4.47	95.51	22.41
11	7.8033	0.8503	0.987011	0.070461	1.974022	0.070461	99.68	3.54	96.45	22.61

Nota: Ttto: tratamiento, Wp H (g): masa de las perlas húmedas, Wp S (g): masa de perlas secas, %R: porcentaje de remoción, q_e (mg/g): cantidad de sustancia adsorbida**.** Concentración inicial = 100 mg/L; tiempo de contacto = 360 min; temperatura ambiente; volumen de solución 200 mL; n = 2.

(A)



(B)

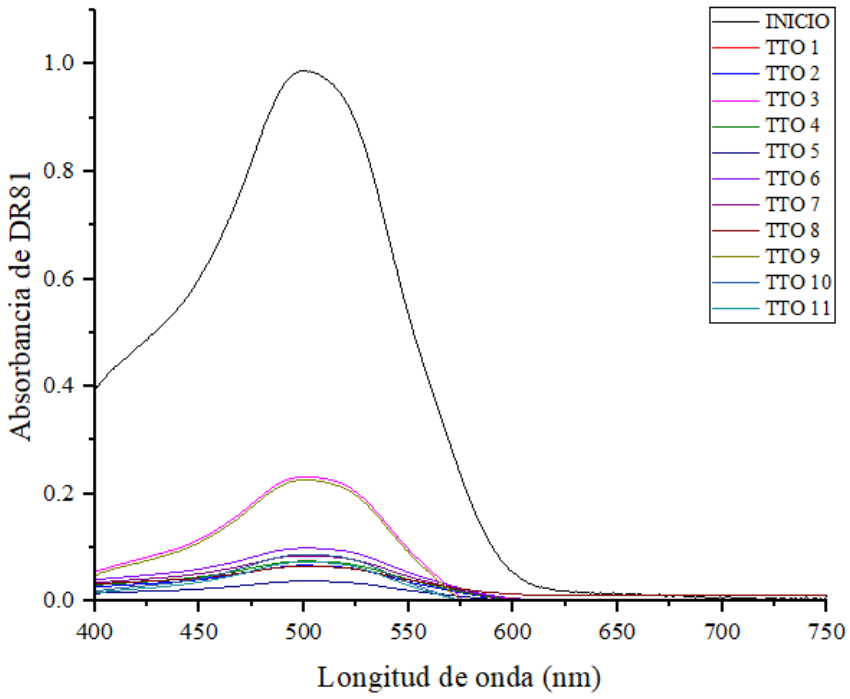


Figura 4. Espectros de absorción UV-Vis del colorante Direct Red 81 antes y después del tratamiento con perlas híbridas de CS-AC a pH 7 (A) Ensayo 1 (B) Ensayo 2.

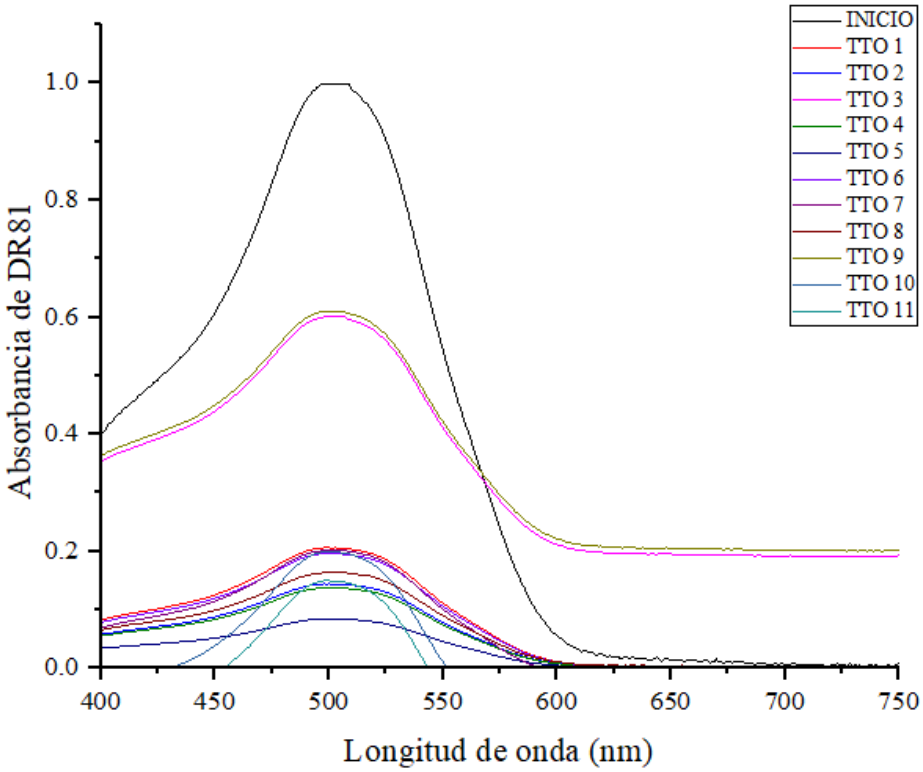
4.3. A pH 9

Tabla 5. Datos experimentales de la eficiencia de remoción del colorante DR81 a pH 9.

Tto	Wp H	Wp S	Abs. inicial	Abs. final	Abs. inicial real	Abs. final real	Conc. inicial	Conc. final	%R	q_e
Ensayo 1										
1	7.8024	0.8498	0.989497	0.200451	1.978994	0.200451	99.93	10.10	89.89	21.14
2	7.8063	0.8506	0.989497	0.144916	1.978994	0.144916	99.93	7.30	92.70	21.78
3	8.5058	0.8549	0.989497	0.599606	1.978994	0.599606	99.93	30.26	69.72	16.30
4	7.8093	0.8510	0.987889	0.131143	1.975778	0.131143	99.77	6.60	93.38	21.90
5	7.8031	0.8459	0.987889	0.081258	1.975778	0.081258	99.77	4.08	95.91	22.62
6	7.8025	0.8501	0.987889	0.199833	1.975778	0.199833	99.77	10.07	89.90	21.10
7	7.8059	0.8502	0.995488	0.200169	1.990976	0.200169	100.53	10.09	89.96	21.28
8	7.8036	0.8504	0.995488	0.149779	1.990976	0.149779	100.53	7.54	92.50	21.87
9	8.5057	0.8549	0.995488	0.607725	1.990976	0.607725	100.53	30.67	69.49	16.34
10	7.8024	0.8498	0.995886	0.199740	1.991772	0.19974	100.57	10.07	89.99	21.30
11	7.8045	0.8505	0.995886	0.140443	1.991772	0.140443	100.57	7.07	92.97	21.99
Ensayo 2										
1	7.8032	0.8499	0.988853	0.202389	1.977706	0.202389	99.86	10.20	89.78	21.10
2	7.8049	0.8505	0.988853	0.143396	1.977706	0.143396	99.86	7.22	92.77	21.79
3	8.4031	0.8445	0.988853	0.620670	1.977706	0.620670	99.86	31.33	68.63	16.23
4	7.8042	0.8504	0.989742	0.143396	1.979484	0.143396	99.95	7.22	92.77	21.81
5	7.8044	0.8461	0.989742	0.090645	1.979484	0.090645	99.95	4.56	95.44	22.55
6	7.8038	0.8503	0.989742	0.205578	1.979484	0.205578	99.95	10.36	89.63	21.07
7	7.8058	0.8502	0.997592	0.209604	1.995184	0.209604	100.75	10.57	89.51	21.21
8	7.8025	0.8502	0.997592	0.166751	1.995184	0.166751	100.75	8.40	91.66	21.72
9	8.4034	0.8446	0.997592	0.584987	1.995184	0.584987	100.75	29.52	70.69	16.87
10	7.8037	0.8500	0.996218	0.207049	1.992436	0.207049	100.61	10.44	89.63	21.22
11	7.0842	0.7720	0.996218	0.137632	1.992436	0.137632	100.61	6.93	93.11	24.27

Nota: Ttto: tratamiento, Wp H (g): masa de las perlas húmedas, Wp S (g): masa de perlas secas, %R: porcentaje de remoción, q_e (mg/g): cantidad de sustancia adsorbida**.** Concentración inicial = 100 mg/L; tiempo de contacto = 360 min; temperatura ambiente; volumen de solución 200 mL; n = 2.

(A)



(B)

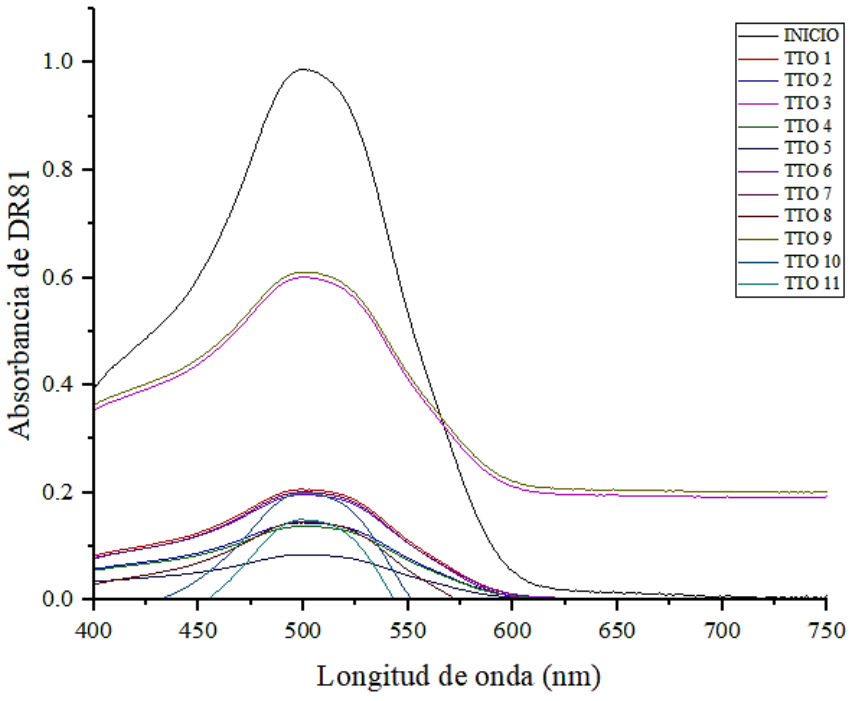
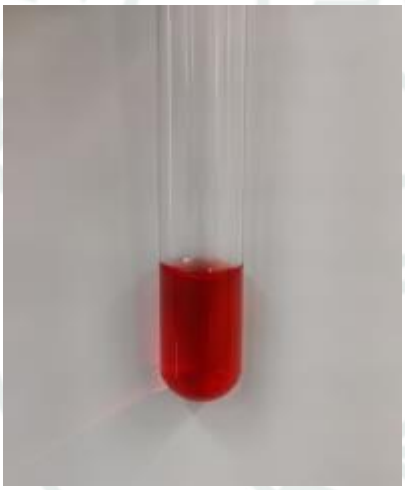
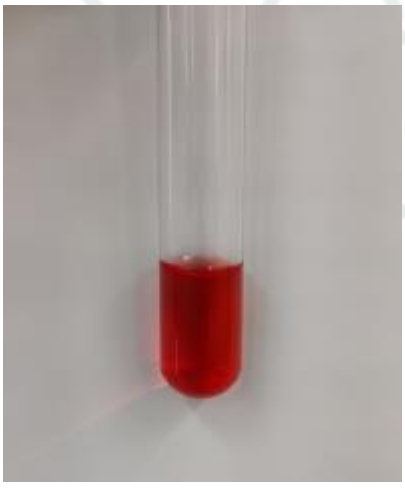


Figura 5. Espectros de absorción UV-Vis del colorante Direct Red 81 antes y después del tratamiento con perlas híbridas de CS-AC a pH 9 (A) Ensayo 1 (B) Ensayo 2.

4.4. Fotografías de máximas remociones

Tabla 6. Registro fotográfico de los tratamientos con mayor capacidad de adsorción a pH 5, 7 y 9.

Concentración inicial	Concentración final Ensayo 1	Concentración final 2 Ensayo 2
pH 5		
		
pH 7		
		
pH 9		
		

Anexo 5. Análisis estadístico del diseño de mezclas

En este anexo se presentan los resultados completos del ajuste de modelos estadísticos obtenidos mediante el software Statgraphics Centurion para evaluar la eficiencia de remoción del colorante Direct Red 81 en función de la composición de las perlas híbridas quitosano-carbón activado (CS-AC) a valores de pH 5, 7 y 9.

5.1. Ajuste de modelos para la remoción del colorante DR81 a pH 5

Tabla 7. Comparación de modelos de regresión ajustados para la remoción del DR81 a pH 5

Modelo	Error estándar (ES)	R^2 (%)	R^2 ajustada (%)
Lineal	16.8109	0.36	0.00
Cuadrático	2.76636	97.44	97.02
Cúbico	1.38247	99.40	99.26

Tabla 8. Análisis de varianza (ANOVA) del modelo cuadrático para la remoción del DR81 a pH 5

Fuente	Suma de cuadrados	Gl	Cuadrado medio	Razón F	Valor P
Modelo Cuadrático	5251.09	3	1750.36	228.72	0.0000
Error total	137.75	18	7.65277		
Total (corr.)	5388.84	21			

Tabla 9. Estimación de parámetros del modelo cuadrático para la remoción del DR81 a pH 5

Parámetro	Estimado	Error estándar	Estadístico t	Valor P
CS	67.7181	1.10308	—	—
AC	58.8562	1.33525	—	—
CS×AC	134.062	7.12731	26.1466	0.0000

5.2. Ajuste de modelos para la remoción del colorante DR81 a pH 7

Tabla 10. Comparación de modelos de regresión ajustados para la remoción del DR81 a pH 7

Modelo	Error estándar (ES)	R^2 (%)	R^2 ajustada (%)
Lineal	2.38174	52.41	47.40
Cuadrático	0.646328	96.68	96.13
Cúbico	0.658126	96.75	95.98

Tabla 11. Análisis de varianza (ANOVA) del modelo cuadrático para la remoción del DR81 a pH 7

Fuente	Suma de cuadrados	Gl	Cuadrado medio	Razón F	Valor P
Modelo Cuadrático	218.949	3	72.9831	174.71	0.0000
Error total	7.51931	18	0.41774		
Total (corr.)	226.469	21			

Tabla 12. Estimación de parámetros del modelo cuadrático para la remoción del DR81 a pH 7

Parámetro	Estimado	Error estándar	Estadístico t	Valor P
CS	96.0429	0.257721	—	—
AC	88.5609	0.311965	—	—
CS×AC	18.5588	1.19794	15.4923	0.0000

5.3. Ajuste de modelos para la remoción del colorante DR81 a pH 9

Tabla 13. Comparación de modelos de regresión ajustados para la remoción del DR81 a pH 9

Modelo	Error estándar (ES)	R^2 (%)	R^2 ajustada (%)
Lineal	6.93641	45.41	39.67
Cuadrático	1.69125	96.93	96.41
Cúbico	1.45766	97.84	97.34

Tabla 14. Análisis de varianza (ANOVA) del modelo cuadrático para la remoción del DR81 a pH 9

Fuente	Suma de cuadrados	Gl	Cuadrado medio	Razón F	Valor P
Modelo Cuadrático	1623.17	3	541.057	189.16	0.0000
Error total	51.4861	18	2.86034		
Total (corr.)	1674.66	21			

Tabla 15. Estimación de parámetros del modelo cuadrático para la remoción del DR81 a pH 9

Parámetro	Estimado	Error estándar	Estadístico t	Valor P
CS	89.6879	0.674381	—	—
AC	70.407	0.816321	—	—
CS×AC	54.4383	3.13465	17.3666	0.0000

De manera general, los resultados del ajuste estadístico muestran que el modelo cuadrático describe adecuadamente la relación entre la composición de las perlas híbridas CS-AC y la eficiencia de remoción del colorante DR81 en los diferentes valores de pH evaluados.