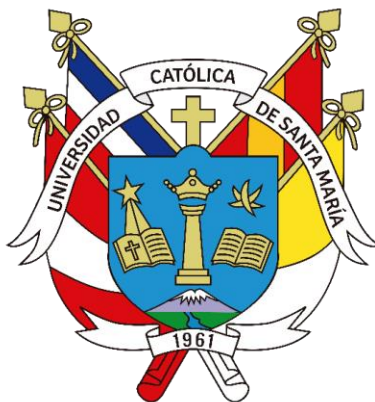


Universidad Católica de Santa María
Facultad de Arquitectura e Ingenierías Civil y del Ambiente
Escuela Profesional de Ingeniería Ambiental



**Evaluación de la bioadsorción de Cr (VI) en soluciones acuosas a partir de
residuos calcáreos de *Thais chocolata* mediante su optimización con un diseño
Box-Behnken**

Tesis presentada por las Bachilleres:

Farji Romero, Carim Andrea

ORCID: 0009-0005-0885-921X

Luque Alvarez Bustamante, Lucia

ORCID: 0009-0008-1113-4393

para optar el Título Profesional de Ingeniero Ambiental

Asesor (a):

Mg. Tejada Meza, Kevin

ORCID: 0000-0002-9716-7821

Arequipa - Perú

2024

UNIVERSIDAD CATÓLICA DE SANTA MARÍA

INGENIERIA AMBIENTAL

TITULACIÓN CON TESIS

DICTAMEN APROBACIÓN DE BORRADOR

Arequipa, 26 de Noviembre del 2024

Dictamen: 006956-C-EPIA-2024

Visto el borrador del expediente 006956, presentado por:

2017222842 - LUQUE ALVAREZ BUSTAMANTE LUCIA

2017700892 - FARJI ROMERO CARIM ANDREA

Titulado:

**EVALUACIÓN DE LA BIOADSORCIÓN DE CR (VI) EN SOLUCIONES ACUOSAS A PARTIR DE
RESIDUOS CALCÁREOS DE THAIS CHOCOLATA MEDIANTE SU OPTIMIZACIÓN CON UN DISEÑO
BOX-BEHNKEN**

Nuestro dictamen es:

APROBADO

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

INGENIERO AMBIENTAL

**46769238 - CHANOVE MANRIQUE ANDREA MARIETA
DICTAMINADOR**



**43238145 - BENEGAS LLANOS ROSARIO CAROLINA
DICTAMINADOR**



**E0085162 - COLINA ANDRADE GILBERTO DE JESUS
DICTAMINADOR**



Evaluación de la bioadsorción de Cr (VI) en soluciones acuosas a partir de residuos calcáreos de Thais chocolata mediante su optimización con un diseño Box-Behnken

INFORME DE ORIGINALIDAD

23%

INDICE DE SIMILITUD

22%

FUENTES DE INTERNET

10%

PUBLICACIONES

7%

TRABAJOS DEL ESTUDIANTE

FUENTES PRIMARIAS

1	hdl.handle.net Fuente de Internet	3%
2	Submitted to Universidad Católica de Santa María Trabajo del estudiante	2%
3	tesis.ucsm.edu.pe Fuente de Internet	1%
4	qdoc.tips Fuente de Internet	1%
5	eprints.uanl.mx Fuente de Internet	1%
6	repositorio.unal.edu.co Fuente de Internet	1%
7	repositorio.unap.edu.pe Fuente de Internet	1%
8	repositorio.unajma.edu.pe Fuente de Internet	<1%

DEDICATORIA

A mis abuelos, Carmen y Fidel, por su apoyo inquebrantable, pues siempre han estado conmigo desde pequeña, brindándome todo su respaldo en cada paso dado en mi vida, desde el colegio hasta el término de mis estudios universitarios.

A mis padres por su contribución y preocupación para que este proyecto pueda desarrollarse con éxito.

A mi amiga y compañera de tesis Lucia por decidir compartir y aventurarse conmigo en este proyecto.

Carim Farji Romero

A Dios por brindarme fortaleza, sabiduría y ser mi guía en los momentos de fragilidad.

A mis padres por su apoyo, preocupación e impulso para que siga creciendo tanto personal como profesionalmente.

A mi amiga y compañera de tesis Carim por su confianza, apoyo y buen ánimo para la culminación de este proyecto.

Lucia Luque Alvarez Bustamante

AGRADECIMIENTO

A Dios y a la Virgen María por su guía, fortaleza y protección para el desarrollo de nuestro proyecto de investigación.

A nuestro asesor Ing. Kevin Tejada Meza, por su apoyo incondicional, tiempo y mentoría brindada para la mejora continua de nuestra tesis, ya que sin su paciencia y dedicación no lo hubiéramos logrado.

A nuestras familias, por sus motivaciones constantes y confianza para conseguir nuestro objetivo, desde nuestra formación profesional hasta nuestra titulación como Ingenieras Ambientales.

Al Ing. Cesar Munive, Dr. Ruly Terán, y Dr. Gilberto Colina por su apoyo y amabilidad ofrecida en el desarrollo de nuestra tesis, lo cual valoramos mucho, pues nos permitieron culminar todo el proceso experimental satisfactoriamente.

A todos nuestros compañeros del laboratorio, quienes nos ayudaron y proporcionaron toda la paciencia necesaria para realizar las experimentaciones, convirtiéndose en un ambiente agradable de aprendizaje y diversión.

A nuestros amigos que no dejaron de creer en nosotras, brindándonos ánimos para salir de las dificultades en todo este proceso.

A todos nuestros profesores de la Escuela Profesional de Ingeniería Ambiental, quienes formaron parte de nuestra formación académica, y cuya experticia y conocimientos aportados nos permitieron crecer profesionalmente.

Carim Farji Romero
Lucia Luque Alvarez Bustamante

RESUMEN

El desarrollo de la industria curtidora ha generado un gran impacto negativo en el entorno ambiental, y por ende para la salud humana, por ser una fuente de diversos contaminantes, entre ellos el Cr (VI), un metal pesado de toxicidad crónica, bioacumulable y no degradable; al igual que los residuos de conchas marinas, que representan un desafío por su difícil reciclaje debido a las limitaciones tecnológicas y procedimientos de eliminación no regulados. El presente trabajo de investigación tuvo como finalidad evaluar la capacidad de bioadsorción de Cr (VI) por parte de las conchas marinas de *Thais chocolata*, como método de eliminación de estos iones en soluciones sintéticas y como concepto de recuperación de estos recursos marinos. El pretratamiento del material adsorbente constó de un lavado con NaClO al 6 % y HCl 0.1 M, un secado a 80 °C durante 24 h, un triturado y un tamizado a 180 µm. Se ejecutó un diseño factorial fraccionado a fin de determinar las variables más influyentes en el proceso (concentración inicial de Cr (VI), tiempo de contacto, velocidad de agitación, peso del adsorbente y temperatura de calcinación), y con ello la aplicación de un diseño Box-Behnken para optimizar las condiciones experimentales. Al mismo tiempo, se efectuó la validación espectrofotométrica de la difenilcarbazida. También se realizó la caracterización del bioadsorbente mediante un análisis SEM, EDS, XRD, FT-IR y punto de carga cero, y a su vez se determinó su mecanismo de adsorción. Finalmente, se evaluó el proceso de adsorción mediante un estudio cinético y de equilibrio. Los resultados indicaron que a una concentración inicial de Cr (VI) de 3 mg/L, un tiempo de contacto de 60 min, una velocidad de agitación de 400 RPM, un peso del adsorbente de 1.25 g y una temperatura de calcinación de 1000 °C fueron las mejores condiciones para la adsorción de Cr (VI), logrando una remoción del 99.99 %. El método colorimétrico para la determinación de Cr (VI) con difenilcarbazida fue lineal y preciso, con un límite de detección de 0.009 mg/L y un límite de cuantificación de 0.031 mg/L, lo que lo hace confiable para su uso en análisis cuantitativos. La caracterización del polvo de la concha antes y después del proceso de adsorción evidenció un cambio de aragonito y calcita, hacia hidróxido de calcio y óxido de calcio, la presencia de iones de Cr (VI) en su estructura porosa superficial, con presencia de enlaces Ca-O como facilitadores para la adsorción del ion Cr (VI), y con una superficie cargada positivamente. El mecanismo de adsorción involucró procesos de interacción electrostática, deposición superficial, formación de complejos e intercambio iónico. Por último, se denotó que el modelo de pseudo-segundo orden ($R^2=0.9979$) y la isoterma de Langmuir ($R^2= 0.9835$) describen adecuadamente el proceso de adsorción de Cr (VI).

Palabras clave: Bioadsorción; remoción de Cr (VI); *Thais chocolata*.

ABSTRACT

The development of the tanning industry has caused a significant negative impact on the environment and, consequently, on human health, as it is a source of various pollutants, including Cr (VI), a heavy metal with chronic toxicity, bioaccumulative, and non-degradable properties. Similarly, marine shell waste poses a challenge due to its difficult recycling process, limited by technological constraints and unregulated disposal methods. The present research aimed to evaluate the bioadsorption capacity of Cr (VI) using *Thais chocolata* marine shells as a removal method for these ions in synthetic solutions and as a concept for recovering marine resources. The pretreatment of the adsorbent material involved washing with 6 % NaClO and 0.1 M HCl, drying at 80 °C for 24 hours, crushing, and sieving to 180 µm. A fractional factorial design was implemented to identify the most influential variables in the process (initial Cr (VI) concentration, contact time, agitation speed, adsorbent weight, and calcination temperature). Subsequently, a Box-Behnken design was applied to optimize the experimental conditions. Simultaneously, spectrophotometric validation of diphenylcarbazide was performed. The bioadsorbent was characterized using SEM, EDS, XRD, FT-IR, and the point of zero charge, and its adsorption mechanism was determined. Furthermore, the adsorption process was evaluated through a kinetic and equilibrium study. The results indicated that the best conditions for Cr (VI) adsorption were an initial Cr (VI) concentration of 3 mg/L, a contact time of 60 minutes, an agitation speed of 400 RPM, an adsorbent weight of 1.25 g, and a calcination temperature of 1000 °C, achieving a removal efficiency of 99.99 %. The colorimetric method for Cr (VI) determination using diphenylcarbazide proved linear and precise, with a detection limit of 0.009 mg/L and a quantification limit of 0.031 mg/L, making it reliable for quantitative analyses. The characterization of the shell powder before and after the adsorption process showed a transition from aragonite and calcite to calcium hydroxide and calcium oxide, along with the presence of Cr (VI) ions in its porous surface structure. The detection of Ca-O bonds facilitated Cr (VI) ion adsorption, with a positively charged surface. The adsorption mechanism involved electrostatic interactions, surface deposition, complex formation, and ion exchange. Finally, the pseudo-second-order model ($R^2 = 0.9979$) and the Langmuir isotherm ($R^2 = 0.9835$) adequately described the Cr (VI) adsorption process.

Key words: Bioadsorption; Cr (VI) removal; *Thais chocolata*.

ÍNDICE

DEDICATORIA

AGRADECIMIENTO

RESUMEN

ABSTRACT

ÍNDICE DE FIGURAS

ÍNDICE DE TABLAS

INTRODUCCIÓN.....	1
CAPÍTULO I PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA	2
1.1. PROBLEMÁTICA DE LA INVESTIGACIÓN	3
1.2. JUSTIFICACIÓN DE LA INVESTIGACIÓN	5
1.2.1. Ambiental.....	5
1.2.2. Social	5
1.2.3. Económica	6
1.2.4. Tecnológica	6
1.2.5. Institucional	7
1.3. OBJETIVOS DE LA INVESTIGACIÓN	7
1.3.1. Objetivo general	7
1.3.1. Objetivos específicos.....	7
1.4. HIPÓTESIS	8
CAPÍTULO II FUNDAMENTO TEÓRICO	9
2.1. ANTECEDENTES DE LA INVESTIGACIÓN	10
2.2. MARCO TEÓRICO.....	19
2.2.1. Thais chocolata	19
a. Generalidades	19
b. Propiedades del univalvo para la adsorción	23
c. Comercialización	24
2.2.2. Industria de curtiembre	25
a. Proceso convencional.....	25
b. Efluentes industriales	30
2.2.3. Cromo VI	30
a. Propiedades físicas y químicas.....	30
b. Toxicidad.....	32

c. Métodos para el tratamiento de efluentes provenientes de la industria del curtido	34
d. Técnicas de cuantificación del cromo.....	42
2.2.4. Modelos cinéticos de adsorción.....	44
a. Modelo cinético de pseudo-primer orden	45
b. Modelo cinético de pseudo-segundo orden	46
2.2.5. Isotermas de adsorción.....	46
a. Isoterma de Langmuir.....	47
b. Isoterma de Freundlich	49
2.2.6. Planteamientos factoriales	51
a. Experimentos factoriales.....	51
b. Metodología de superficie de respuesta (MSR)	53
2.2.7. Técnicas de caracterización	58
a. Espectrometría Infrarroja por Transformada de Fourier (FT-IR).....	58
b. Micrografía Electrónica de Barrido (SEM).....	58
c. Análisis de rayos X por dispersión de energía (EDS).....	59
d. Difracción de rayos X (XRD).....	59
e. Punto de carga cero (pHpzc)	60
2.3. MARCO LEGAL.....	61
CAPÍTULO III MATERIALES Y MÉTODOS.....	63
3.1. TIPO Y NIVEL DE INVESTIGACIÓN	64
3.2. DISEÑO DE LA INVESTIGACIÓN	64
3.2.1. Variables e indicadores	64
3.3. MÉTODOS DE LA INVESTIGACIÓN	66
3.3.1. Área de estudio	66
a. Ubicación temporal	66
b. Ubicación espacial	66
c. Unidades de estudio	66
3.3.2. Materiales y equipos.....	66
3.3.3. Metodología.....	68
a. Recolección del biosorbente	68
b. Preparación del biosorbente	69
c. Validación del método colorimétrico para la determinación de Cr (VI) por espectrometría UV/VIS	70
d. Metodología de superficie de respuesta (MSR)	74
e. Estudio de la cinética e isotermas de biosorción para Cr (VI)	78
f. Caracterización química y morfológica del polvo de la concha de Thais chocolata	80
CAPÍTULO IV RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	83

4.1. PREPARACIÓN DE LA CURVA DE CALIBRACIÓN DE CROMO (VI) APLICANDO EL MÉTODO COLORIMÉTRICO	84
4.2. VALIDACIÓN DEL MÉTODO COLORIMÉTRICO PARA LA DETERMINACIÓN DE CR (VI) POR ESPECTROMETRÍA UV/VIS	85
4.2.1. Linealidad	85
a. Coeficiente de determinación.....	85
b. Coeficiente de correlación de Pearson	86
c. Análisis de varianza (ANOVA).....	87
d. Residuos	87
4.2.2. Precisión y repetibilidad	88
4.2.3. Límites de detección y cuantificación.....	89
4.3. EVALUACIÓN DEL DISEÑO FACTORIAL FRACCIONADO	91
4.3.1. Condiciones experimentales del modelo	91
4.3.2. Supuestos estadísticos.....	92
a. Supuesto de Homocedasticidad	92
b. Análisis de Varianza (ANOVA).....	93
c. Supuesto de Normalidad	94
4.3.3. Diagrama de Pareto.....	95
4.3.4. Grafica de respuesta real y prevista.....	96
4.3.5. Efectos principales individuales	97
4.3.6. Gráficos de contornos y superficie	103
4.4. ANÁLISIS DEL DISEÑO BOX-BEHNKEN PARA LA OPTIMIZACIÓN DEL PROCESO DE ADSORCIÓN DE CR (VI)	105
4.4.1. Condiciones experimentales del modelo	105
4.4.2. Supuestos estadísticos.....	106
a. Supuesto de Homocedasticidad	106
b. Análisis de Varianza (ANOVA).....	107
c. Supuesto de Normalidad	108
4.4.3. Modelo cuadrático	109
4.4.4. Gráfica de respuesta real y prevista.....	109
4.4.5. Efectos principales individuales	110
4.4.6. Gráficos de contornos y superficie	114
4.5. DETERMINACIÓN DE LA CINÉTICA DE ADSORCIÓN	115
4.5.1. Modelo cinético de pseudo-primer orden	116
4.5.2. Modelo cinético de pseudo-segundo orden	117

4.5.3. Cálculo de los parámetros de los modelos cinéticos	118
4.6. DETERMINACIÓN DE LAS ISOTERMAS DE ADSORCIÓN	120
4.6.1. Isoterma de Langmuir.....	120
4.6.2. Isoterma de Freundlich	121
4.6.3. Cálculo de los parámetros de las isotermas	123
4.7. CARACTERIZACIÓN DE LAS PARTÍCULAS DEL BIOSORBENTE	124
4.7.1. Microscopia SEM y EDS.....	124
a. Caracterización del material microestructurado	124
b. Caracterización del material calcinado.....	126
c. Caracterización del material calcinado con Cr (VI)	128
4.7.2. Espectroscopia FT-IR.....	130
a. Caracterización del material microestructurado	131
b. Caracterización del material calcinado.....	132
c. Caracterización del material calcinado con Cr (VI)	134
4.7.3. Difracción de rayos X.....	137
4.7.4. Punto de carga cero (pHpzc)	139
4.8. MECANISMO DE ADSORCIÓN	141
CAPÍTULO V CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	143
5.4. CONCLUSIONES	144
5.5. RECOMENDACIONES	145
CAPÍTULO VI REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	146
ANEXOS.....	164

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 Distribución de la especie <i>Thais chocolata</i> desde Paita, Perú hasta Valparaíso, Chile	20
Figura 2 Morfología y dimensionamiento de la especie <i>Thais chocolata</i>	21
Figura 3 Flujograma del proceso productivo de una curtiembre	29
Figura 4 Diagrama de Eh vs pH para la especiación de cromo en solución acuosa, a 25 °C y 1 atm	31
Figura 5 Especiación del Cr (VI) según el pH.....	32
Figura 6 Bioadsorción de iones metálicos	39
Figura 7 Estructura del acomplejante 1,5-difenilcarbazida.....	43
Figura 8 Complejación de la difenilcarbazona con Cr (III)	43
Figura 9 Mecanismo de la cinética de bioadsorción	45
Figura 10 Isoterma linealizada de Langmuir	49
Figura 11 Isoterma linealizada de Freundlich.....	50
Figura 12 Ejemplo de regiones de operabilidad (cubo mayor) y experimental.....	53
Figura 13 (a) Superficie de respuesta para el modelo de primer orden, (b) Gráfico de contorno para el modelo de primer orden	54
Figura 14 (a) Superficie de respuesta para el modelo de segundo orden, (b) Gráfico de contorno para el modelo de segundo orden.....	55
Figura 15 Superficie de respuesta y gráfico de contorno que ilustran (a) una superficie con un máximo, (b) una superficie con un mínimo, (c) una superficie con un punto silla (o minimax)	56
Figura 16 Representación del diseño de Box-Behnken para tres factores	57
Figura 17 Esquema de los grupos funcionales y las regiones presentes en un espectro IR.....	58
Figura 18 Configuración clásica del difractómetro de polvo en geometría Bragg - Brentano con componentes para medidas de reflexión.....	60
Figura 19 Punto de recolección de las conchas de caracol de <i>Thais chocolata</i> en el distrito de Islay	69
Figura 20 Flujograma de metodología propuesta	82
Figura 21 Curva de calibración de Cr (VI) mediante aplicación del método espectrofotométrico	85
Figura 22 Coeficiente o índice de correlación.....	86
Figura 23 Gráfica de residuos	87
Figura 24 Curva de calibración para la determinación de la desviación estándar de cromo (VI)	89
Figura 25 Gráfico de residuos vs. predichos del modelo fraccionado	93
Figura 26 Gráfica de probabilidad normal.....	95
Figura 27 Diagrama de Pareto de efectos estandarizados.....	96
Figura 28 Gráfica de respuesta real vs. prevista	97
Figura 29 Efecto principal individual para el factor A	98
Figura 30 Efecto principal individual para el factor B.....	99
Figura 31 Efecto principal individual para el factor C.....	100
Figura 32 Efecto principal individual para el factor D	101
Figura 33 Efecto principal individual para el factor E.....	102
Figura 34 Gráfico de contornos (A) y Gráfico de superficie (B) para la interacción de Concentración inicial de Cr (VI)*Peso del adsorbente.....	103
Figura 35 Gráfico de contornos (A) y Gráfico de superficie (B) para la interacción de Peso del adsorbente*Temperatura de calcinación.....	104
Figura 36 Gráfico de residuos vs. predichos	107
Figura 37 Gráfica de probabilidad normal.....	109
Figura 38 Gráfica de valores previstos frente a valores reales para la adsorción de Cr (VI).....	110

Figura 39 Efecto principal individual para el factor A	111
Figura 40 Efecto principal individual para el factor B.....	112
Figura 41 Efecto principal individual para el factor C.....	113
Figura 42 Gráfico de contornos (A) y Gráfico de superficie (B) para la interacción de Peso del adsorbente*Concentración inicial de Cr (VI)	114
Figura 43 Modelo de pseudo-primero orden para la adsorción de Cr (VI) utilizando conchas de caracol de Thais chocolata	117
Figura 44 Modelo de pseudo-segundo orden para la adsorción de Cr (VI) utilizando conchas de caracol de Thais chocolata	118
Figura 45 Isoterma de Langmuir para la adsorción de Cr (VI) utilizando conchas de caracol de Thais chocolata	121
Figura 46 Isoterma de Freundlich para la adsorción de Cr (VI) utilizando conchas de caracol de Thais chocolata	122
Figura 47 Análisis SEM (a, b) y EDS (c) del adsorbente de Thais chocolata cruda (TCr).....	126
Figura 48 Análisis SEM (a,b) y EDS (c) del adsorbente de Thais chocolata calcinada a 1000 °C (TCa-1000)	128
Figura 49 Análisis SEM (a,b) y EDS (c) del adsorbente de Thais chocolata calcinada a 1000 °C (TCa-1000) + Cr (VI)	130
Figura 50 Espectro FTIR del adsorbente de Thais chocolata cruda (TCr)	132
Figura 51 Espectro FTIR del adsorbente de Thais chocolata cruda (TCr) (A) y calcinada a 1000 °C (TCa-1000) (B).....	134
Figura 52 Espectro FTIR del adsorbente de Thais chocolata calcinada a 1000 °C (TCa-1000) (A) y + Cr (VI) (B)	136
Figura 53 Composición mineralógica de la concha de Thais chocolata cruda (TCr) y calcinada a 1000 °C (TCa-1000).....	137
Figura 54 Difractogramas de los compuestos antes (A) y después del proceso de calcinación a 1000°C (B)	139
Figura 55 Punto de carga cero del bioadsorbente (pHPZC)	140
Figura 56 Mecanismo del proceso de adsorción.....	142
Figura 57 Conchas de caracol en quebradas de carretera hacia Mollendo	166
Figura 58 Recolección de conchas de caracol	166
Figura 59 Selección de las conchas a utilizar	167
Figura 60 Pesaje de las conchas	167
Figura 61 Lavado inicial con agua destilada	167
Figura 62 Secado al aire libre.....	167
Figura 63 Remojo en NaClO al 6% durante 24 h	167
Figura 64 Lavado ácido con HCl 0.1 M	167
Figura 65 Lavado secundario con agua destilada	168
Figura 66 Secado en estufa a 80°C durante 24 h	168
Figura 67 Molienda de las conchas con combo.....	168
Figura 68 Eliminación de la calcita soluble del adsorbente tamizado.....	168
Figura 69 Preparación de muestras para secado	169
Figura 70 Secado en estufa a 80°C durante 24 h	169
Figura 71 Molienda de las conchas con licuadora industrial	169
Figura 72 Tamizado a 180 µm	169
Figura 73 Calcinación de las muestras	170
Figura 74 Muestra antes de la calcinación (izquierda) y muestra calcinada a 1000°C (derecha).....	170

Figura 75 Solución stock de Cromo VI (500 mg/L) (izquierda) y estándar de Cromo VI (10 mg/L) (derecha)	171
Figura 76 Nitrato de sodio 0.1 M	171
Figura 77 Soluciones estándar de Cr (VI)	171
Figura 78 Lectura en espectrofotómetro UV-Vis	171
Figura 79 Preparación de las soluciones	172
Figura 80 Incorporación del adsorbente a la solución sintética	172
Figura 81 Extracción de las alícuotas antes y después de la adsorción	172
Figura 82 Centrifugación de las muestras a 5 000 RPM	173
Figura 83 Preparación de las soluciones para cuantificación de Cr (VI)	173
Figura 84 Pruebas cinéticas	173
Figura 85 Pruebas de equilibrio	173
Figura 86 Lectura de muestras en microscopio de barrido	174
Figura 87 Preparación de muestras con KBr para lectura FT-IR	174
Figura 88 Introducción de muestra en prensa manual	174
Figura 89 Lectura de la pastilla en espectrómetro	174
Figura 90 Muestras en el agitador orbital	175
Figura 91 Determinación de pH final de las soluciones	175

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1 Clasificación taxonómica	20
Tabla 2 Características físicas de Thais chocolata.....	21
Tabla 3 Características fisicoquímicas del efluente de curtiembre	30
Tabla 4 Mecanismos de fitorremediación.....	37
Tabla 5 Operacionalización de variables del diseño factorial fraccionado $2^{(5-1)}$	65
Tabla 6 Operacionalización de variables del diseño Box-Behnken	65
Tabla 7 Coordenadas del punto de recolección en el distrito de Islay.....	69
Tabla 8 Preparación de las soluciones para la curva de calibración.....	71
Tabla 9 Factor experimental parametrizado para aplicación de MSR.....	75
Tabla 10 Factores experimentales, niveles y unidades de medición para el modelo de primer orden.....	75
Tabla 11 Diseño factorial fraccionado 2^{5-1} para la primera región experimental.....	76
Tabla 12 Absorbancias obtenidas para curva de calibración	84
Tabla 13 Resumen del modelo	86
Tabla 14 Análisis de varianza de la regresión lineal (ANOVA)	87
Tabla 15 Resultados estadísticos del parámetro de precisión para la repetitividad del método	88
Tabla 16 Matriz del diseño factorial fraccionado y las respuestas del sistema	91
Tabla 17 Análisis de Varianza (ANOVA) del diseño fraccionado	94
Tabla 18 Rangos experimentales y niveles de las variables independientes para el modelo de segundo orden	105
Tabla 19 Diseño Box-Behnken para la segunda región experimental.....	106
Tabla 20 Análisis de Varianza (ANOVA) del diseño Box-Behnken	108
Tabla 21 Datos experimentales para determinar las cinéticas de adsorción.....	115
Tabla 22 Resultados obtenidos en el modelo de pseudo-primer orden a diferentes tiempos.....	116
Tabla 23 Resultados obtenidos en el modelo de pseudo-segundo orden a diferentes tiempos	117
Tabla 24 Parámetros obtenidos para los modelos de pseudo-primer y pseudo-segundo orden.....	119
Tabla 25 Datos experimentales para determinar las isotermas de adsorción	120
Tabla 26 Resultados obtenidos en la isoterma de Langmuir a diferentes concentraciones de Cr (VI)	120
Tabla 27 Resultados obtenidos en la isoterma de Freundlich a diferentes concentraciones de Cr (VI) ...	122
Tabla 28 Parámetros obtenidos para los modelos de Langmuir y Freundlich.....	123
Tabla 29 Bandas de absorción obtenidas para el polvo de Thais chocolata cruda (TCr)	132
Tabla 30 Bandas de absorción obtenidas para el polvo de Thais chocolata calcinada a 1000°C (TCa-1000)	134
Tabla 31 Bandas de absorción obtenidas para el polvo de Thais chocolata calcinada a 1000 °C (TCa) + Cr (VI)	136

ÍNDICE DE ABREVIATURAS Y SÍMBOLOS

μL	Microlitro
μm	Micra
ABS	Absorbancia
BBD	Diseño Box-Behnken
$CaCO_3$	Carbonato de calcio/calcita
CaO	Óxido de calcio
Cr (VI)	Cromo en estado de oxidación VI
DFC	Difenilcarbazida ($C_{13}H_{14}N_4O$)
EDS	Espectroscopia de rayos X por Dispersión de Energía
FT-IR	Espectroscopía Infrarroja Transformada de Fourier
IUPAC	Unión Internacional de Química Pura y Aplicada
LMP	Límite Máximo Permisible
LOD	Límite de detección
LQD	Límite de cuantificación
MRS	Metodología de Superficie de Respuesta
nm	Nanómetro
ODS	Objetivos de Desarrollo Sostenible
PIRS	Parque Industrial Rio Seco
ppm	Partes por millón (equivalente a $\mu g/mL$ o mg/L)
PTAR	Planta de Tratamiento de Aguas Residuales
pHpzc	Punto de carga cero
SEM	Microscopía Electrónica de Barrido
TCa	Concha marina calcinada
TCr	Concha marina cruda
UV-Vis	Ultravioleta Visible
XRD	Difracción de rayos X

GLOSARIO DE TÉRMINOS

Absorbancia: Medida expresada como la capacidad de una solución para absorber un haz de luz de una longitud de onda específica, siendo esta proporcional a la cantidad del analito. También se le denomina densidad óptica (DO) y se manifiesta como el logaritmo decimal del cociente entre la potencia de la radiación monocromática incidente y la de la potencia de la radiación transmitida.

Adsorción: Fenómeno de superficie en el que las moléculas de un fluido gaseoso o líquido (adsorbato), se adsorben o adhieren en la superficie de un sólido (comúnmente un material poroso) o en la interfase entre dos fluidos, con el que se encuentran en contacto a través de interacciones intermoleculares, formando una película en la superficie del cuerpo sólido.

Cr (VI): Segundo estado de oxidación del elemento Cr (compuesto tóxico) que se origina producto de sus diferentes aplicaciones en procesos industriales, el cual tras su uso desencadena ciertas afectaciones negativas al medio ambiente, pues es rápidamente soluble en agua; y a la salud, por ser un carcinógeno humano que puede ingresar por diferentes vías: ingestión, inhalación o contacto con la piel.

Difenilcarbazida (DFC): Indicador empleado para la determinación colorimétrica de Cr (IV) soluble en una muestra, siendo un agente acomplejante, con el cual se forma un compuesto color violeta en medio ácido proporcional con su concentración, analizado a través de un método espectrofotométrico.

Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (FT-IR): Técnica utilizada para determinar la estructura molecular en base a la identificación de los grupos funcionales específicos en una molécula, al atravesar una luz infrarroja sobre la muestra y cuantificar la adsorción de la radiación infrarroja en diferentes frecuencias por parte de las moléculas, interpretada como vibraciones de los enlaces entre los átomos que conforman el material.

Límite Máximo Permisible (LMP): Medida de concentración de elementos o parámetros que caracterizan a una emisión o efluente, el cual no debe de superarse para no afectar la capacidad de carga de los ecosistemas, y para evitar un daño a la salud y/o bienestar humano, siendo estos fiscalizables, que al ser excedidos pueden conducir a una sanción por la Autoridad Competente.

Metodología de Superficie de Respuesta (MSR): Estrategia experimental que engloba un grupo de técnicas matemáticas y estadísticas aplicadas para desarrollar y optimizar procesos, con diversas utilidades en el diseño de productos, a través del análisis y/o búsqueda de los niveles óptimos de una variable de

condición cuantitativa sobre la respuesta de interés, a través de su ajuste a un modelo matemático de primer o segundo orden.

Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) y Espectroscopia de rayos X por Dispersión de Energía (EDS): Técnica no destructiva utilizada para la caracterización morfológica, estructural y de composición química de los constituyentes de una superficie sólida por medio de fotografías de alta resolución, generadas por un barrido con un haz de electrones sobre la superficie de la muestra.

***Thais chocolata*:** Gasterópodo de importancia económica para la industria pesquera, distinguido por ser un recurso bentónico distribuido sobre el litoral costero peruano. Se caracteriza por presentar una concha grande y gruesa, y por tener como hábitat sustratos areno-fangosos y rocosos.

Difracción de rayos X (XRD): Herramienta analítica que brinda información sobre la estructura cristalográfica, la composición de fases, y la orientación de muestras en polvo, a través del uso de radiaciones electromagnéticas que se difractan por las capas moleculares del cristal, evaluando la intensidad de los rayos X para producir un patrón de difracción.

INTRODUCCIÓN

El agua es un recurso de primera necesidad indispensable para los seres vivos y para el sostenimiento de los ecosistemas, donde sus causas más probables de contaminación son las naturales y las antropogénicas, siendo esta última la raíz fundamental del problema en atención al manejo inadecuado de agroquímicos y residuos sólidos, presencia de pasivos ambientales, minería informal, el vertimiento de aguas residuales no tratadas, entre otras, los cuales con los años se han encargado de degradar la calidad del recurso hídrico en relación a las 35 unidades hidrográficas del Perú (Aquino, 2017).

Por hacer mención a la Memoria Anual del ANA del año 2019, en donde se reveló que el sector industrial es uno de los rubros que estaría teniendo una bajísima tasa de trámites de autorización de vertimientos de aguas residuales tratadas, al representar tan solo el 9 % de las diferentes actividades económicas, pues sólo 874 203.75 m³/año de un total de 9 713 375 m³/año son vertimientos autorizados, a diferencia de las aguas vertidas por sectores como el minero, quien tiene en su mayoría registros de vertimientos autorizados por la Autoridad Competente (ANA, 2019; MINAM, 2021).

La industria de curtido representa una grave problemática de contaminación hídrica, ya que sus efluentes cargados metales pesados como el Cr (VI), son descargados sin un tratamiento adecuado, constituyendo una grave amenaza para la salud humana y los ecosistemas acuáticos. La falta de control y regulación efectiva, así como la limitada capacidad de tratamiento de aguas residuales en la ciudad, agravan esta problemática, convirtiéndola en una prioridad ambiental y de salud pública que requiere una solución inmediata (Martinez & Romero, 2017). Ante este escenario, la búsqueda de tecnologías eficientes y sostenibles para el tratamiento de aguas contaminadas con Cr (VI) se vuelve imperativa. Los biosorbentes, materiales de origen natural con capacidad para adsorber contaminantes, se presentan como una alternativa prometedora. En particular, las conchas marinas han demostrado un gran potencial como biosorbente debido a su alta capacidad de adsorción y disponibilidad en grandes cantidades en ciertas regiones costeras por ser un insumo de alta demanda por la sociedad (Rios & Velasquez, 2016).

El presente trabajo de investigación dada la necesidad de potenciar la aplicación de tecnologías para el tratamiento de las aguas residuales con el objetivo de dar cumplimiento a los Límites Máximos Permisibles, presenta una serie de capítulos con los que se pretende demostrar el potencial adsorbente de la especie *Thais chocolata* como biosorbente de origen marino que contribuya a una adecuada gestión y calidad del agua de forma responsable, eficiente y sostenible tanto para la seguridad alimentaria, la salud, así como para el desarrollo económico sustentable de las presentes y futuras generaciones, todo ello en el marco del cumplimiento con los Objetivos de Desarrollo Sostenible (ODS) planificados al año 2030.

A large, faint watermark of the Universidad Católica de Santa María logo is centered in the background. It features a shield with a cross, a book, and a lamp, surrounded by the university's name in Spanish and the year 1961.

CAPÍTULO I

PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

1.1. PROBLEMÁTICA DE LA INVESTIGACIÓN

En el Perú uno de los principales problemas surge del déficit de tratamiento de las aguas residuales en diferentes sectores, ya sea minero y/o metalúrgico, manufacturero, etc., pues según Larios et al. (2015), sólo el 30 % de la inversión pública ha sido aplicada en el tratamiento de efluentes. Por ende, la contaminación del agua se ha constituido como una situación crítica, donde las políticas de saneamiento incipientes han desencadenado en una exposición a la salud de la población por la liberación de residuos tóxicos al ambiente. Los metales pesados son uno de los contaminantes antropogénicos con efectos toxicológicos y ecotoxicológicos, que tienen tendencia persistente en las matrices ambientales, bioacumulables y con predisposición de biomagnificarse (Gamboa, 2021), que en un futuro cercano y sin la aplicación de medidas mitigadoras y/o correctivas se constituirán como un desafío mucho mayor a nivel ambiental y social.

De esta forma, se denota a la industria del curtido de pieles como un rubro económico que, si bien aporta un progreso social y lucrativo en el Perú, es un sector altamente contaminante, especialmente en Lima, Trujillo y Arequipa (Segundo, 2020) dada su alta productividad y comercialización, pues al requerir de diferentes procesos químicos e insumos necesarios para el procesamiento del cuero, la carga contaminante de los vertimientos es elevada, haciendo mención a lo investigado por Rosas (2019), quien reveló que tras el informe emitido por el ANA en el año 2016, alrededor de 80 empresas curtidoras en Arequipa no tratan sus efluentes, conduciéndolos directamente a la quebrada Añashuayco con un caudal de 25 L/s, provocando un gran foco de contaminación, con un potencial peligro para los diversos componentes ambientales y para la salud pública (Salazar et al., 2015).

Producto de ello, es que un elemento característico de estos efluentes es el cromo hexavalente (Cr (VI)), reconocido como la especie del cromo más tóxica para el ser humano como para el medio ambiente, ya que según Téllez et al. (2004) este se clasifica como un compuesto cancerígeno, mutagénico, teratogénico y persistente en la naturaleza, lo que lo hace un complejo de interés por su alta aplicabilidad y toxicidad, debido a su elevada solubilidad en agua, y alta capacidad de complejación con moléculas orgánicas. Evidencia de ello, es el análisis de Chalco (2022), realizado para el efluente de una empresa de curtido del PIRS a la salida del procesamiento del teñido del cuero, del cual se derivó una concentración de Cromo Total de 10.38 mg/L, valor que excede los LMP para actividades de curtido (0.5 mg/L para Cromo Total) según lo establecido en el D.S. N°010-2023-MINAM, manifestando la necesidad de aplicar diferentes tratamientos fisicoquímicos y/o biológicos, o la aplicación de soluciones suplementarias a los tratamientos ya implementados en dichas industrias.

Por otro lado, las empresas y productores artesanales hoy en día han incrementado sus volúmenes de captura para la explotación de ciertos recursos pesqueros con valores económicos rentables, tales como los moluscos (Kleeberg, 1995), de los cuales se sabe que tan sólo el 15 % es materia aprovechable, y el resto son residuos constituidos por vísceras, valvas y/o caracolas, productos que terminan en botaderos informales con un proceso de putrefacción, desencadenando en la propagación de vectores que conllevan a la generación de enfermedades infectocontagiosas, además de olores fétidos, etc. (Chu, 2019). En efecto en la región Arequipa, el proceso extractivo artesanal del caracol *Thais chocolata* en la localidad de Matarani para su exportación, ha originado grandes volúmenes de conchas como subproducto, pues no existe una adecuada disposición y/o alternativa de gestión asequible de los mismos (Rios & Velasquez, 2016), conllevando un riesgo ambiental y social por la considerable cantidad de caracoles depositados en las quebradas localizadas en la carretera hacia Mollendo, así como en los distintos sectores a lo largo de la carretera Camaná - Mollendo (km 83), Costanera Norte (Salida a Mollendo) y Av. Panamericana (km 292).

Adicionalmente, según Rios & Velasquez (2016) hasta el año 2014 se ha estimado una generación de 5.075 Tn de residuos de conchas de caracol, provenientes de la pesca artesanal, en el antiguo botadero municipal ubicado en la cercanía a la Asociación de Microempresarios Artesanales y talleres de Islay Matarani (ADEMYPE), distrito y provincia de Islay. Cabe resaltar, que si bien actualmente no se ha encontrado un registro oficial sobre la acumulación de estos residuos hidrobiológicos, se pudo constatar a través de una visita al lugar y conforme a lo mencionado por los pobladores de la zona, la presencia de estos en gran parte de las quebradas aledañas a la línea de playa, producto de su extracción por parte de pesqueros con redes y/o buzos “marisqueros”, los cuales después de su retiro del mar, realizan de forma inmediata la extracción de su carne para su venta, dejando las caracolas en las mismas zonas de recolección, constituyéndose como un residuo con un manejo inadecuado.

Asimismo, se puede incluir la importancia del cambio climático en el crecimiento y/o procesamiento natural de las conchas, a causa de la influencia que puede tener un incremento de la temperatura, y la acidificación propia debido a una mayor presencia del dióxido de carbono en los océanos, que podría disolver parcialmente el carbonato de calcio, limitando de cierta forma su uso como potencial bioadsorbente, siendo importante fortalecer la ejecución de medidas para mitigar su impacto y con ello preservar su proceso biológico respecto a la secreción de sus materiales cristalinos en las capas de la concha (Harrould-Kolieb & Savitz, 2009).

En consecuencia, ante esta situación, se propone una tecnología de eliminación a partir del aprovechamiento de un residuo sólido basada en la técnica de adsorción, a fin de gestionar su manejo y evaluar su rendimiento como material bioadsorbente.

1.2. JUSTIFICACIÓN DE LA INVESTIGACIÓN

1.2.1. Ambiental

Frente a las grandes liberaciones de aguas residuales altamente turbias y con mal olor producidas tras las operaciones húmedas de la industria del cuero (Dhiman & Mukherjee, 2021), potencialmente negativas sobre los agentes de vida natural (Pineda, 2019), se propone generar una alternativa viable para la disminución de la concentración de Cr (VI) en estos efluentes presentes en el sector curtiembre del PIRS - Arequipa, a través de la utilización de la concha de caracol de *Thais chocolata* como biosorbente, a fin de asegurar el cumplimiento del LMP establecido en la normativa ambiental vigente (Moreno & Risco, 2016). En base a ello, este proyecto aportará el cumplimiento del ODS 6 (Agua limpia y saneamiento), ya que se promoverá la mejora de la calidad del agua minimizando su contaminación, y sostenibilidad relacionada con su gestión y saneamiento. De igual forma, el empleo de estos desechos hidrobiológicos permitirá su valorización y a su vez su minimización y manejo en los botaderos informales ubicados en la carretera hacia Mollendo (Aguilar, 2020), lo que concuerda con lo enunciado en el ODS 12 (Producción y consumo responsable), pues se logrará su gestión racional, y la reducción de efectos adversos sobre el medio ambiente.

1.2.2. Social

La falta de un sistema eficiente para el tratamiento de aguas residuales de curtiduría, ha generado su vertimiento directo sobre los cuerpos de agua, que finalmente han sido expuestos a un constante riesgo de contaminación, perjudicando a la población y animales domésticos circundantes, pues se encuentran comprometidos ante los malos olores y efectos tóxicos del Cr (VI), al igual que las actividades económicas (agricultura y extracción de sillar) y turísticas (esculturas talladas en sillar) suscitadas en la zona (Arizábal, 2018). Sumado a ello, la acumulación de toneladas de residuos de concha de caracol en las quebradas y sectores localizados en la carretera hacia Mollendo, también constituye un riesgo para la población de las localidades cercanas, principalmente niños y adultos (Rios & Velasquez, 2016), pues la descomposición de estos residuos trae consigo la presencia de olores desagradables y plagas; lo que podría originar efectos negativos en la salud humana (Chu, 2019). De tal forma, la ejecución de este proceso de tratamiento a gran escala conllevará a una mejora en la salubridad de la población aledaña al PIRS - Arequipa, lo cual está alineado al ODS 3 (Salud y bienestar), pues la implementación de esta tecnología reducirá primordialmente cualquier tipo de afección producto del consumo de agua contaminada por Cr (VI), o por contacto directo con algún componente ambiental (aire, agua o suelo) contaminado. Asimismo, se podrá brindar nuevos conocimientos a quienes constituyen las

organizaciones de este rubro, relacionados a la implementación de un innovador sistema de tratamiento de aguas residuales con desechos hidrobiológicos que no producen en demasía algún impacto ambiental (Aguilar, 2020).

1.2.3. Económica

En la ciudad de Arequipa la mayoría de las empresas de curtiembres no poseen un sistema de control ni de tratamiento para efluentes, emisión de gases, residuos sólidos, ni recuperación y/o reaprovechamiento de la materia prima en sus operaciones (Oficina Universitaria de Imagen Institucional, 2018), pues las tecnologías de remediación, que incluyen procesos físicos, químicos, y biológicos, se caracterizan por sus elevados costos de capital, operación y mantenimiento (Arizábal, 2018; Mpofu, Oyekola & Welz, 2021). En consecuencia, el mecanismo de adsorción a base de la concha de caracol de *Thais chocolata* demanda un bajo costo (Orozco, 2023), puesto que se emplea un material abundante en las quebradas y sectores localizados en la carretera hacia Mollendo (residuos calcáreos). En tal sentido, se propiciará el cumplimiento del ODS 8 (Trabajo decente y crecimiento económico), ya que su posible instalación en el sector curtiembre mejorará progresivamente su productividad económica debido a su innovación tecnológica, fomentando el crecimiento de las pequeñas y medianas empresas.

1.2.4. Tecnológica

Las empresas curtidoras se encuentran realizando esfuerzos por aminorar el consumo de agua y el licor del proceso, reutilizar y/o reciclar los desechos sólidos, y minimizar o eliminar el amplio uso de los contaminantes propios del curtido como el sulfato de cromo (Mpofu et al., 2021); sin embargo, pese al empeño puesto, el entorno económico hostil de la asociación de microempresarios sumado al precario compromiso del Gobierno Regional de Arequipa, no les ha permitido desarrollar un sistema colectivo para el tratamiento de sus aguas residuales (PTAR), aumentando la susceptibilidad del entorno social y ambiental. Por consiguiente, la creación y el desarrollo de un nuevo sistema ecoamigable a partir del reúso de las conchas de caracol como material adsorbente a partir de un mecanismo de intercambio iónico, dada la composición química que presenta, permitirá la minimización de la concentración de cromo hexavalente en el tratamiento de las aguas residuales antes de su vertimiento hacia los colectores públicos (Cotrina et al., 2019). En este aspecto, lo antes mencionado guardaría relación con el ODS 9 (Industria, innovación e infraestructuras), en vista de que el desarrollo de esta investigación proporcionará un proceso sostenible y asequible para el crecimiento de las empresas de este sector, contribuyendo a la innovación nacional, y con ello a su rubro industrial. Asimismo, se hará cumplimiento

del ODS 6 (Agua limpia y saneamiento), con relación a una futura cooperación nacional en actividades referentes al tratamiento de aguas residuales mediante la aplicación de esta tecnología.

1.2.5. Institucional

La desidia por parte del Gobierno Regional de Arequipa con relación a la adopción de medidas orientadas a la gestión ambiental del proceso productivo de la industria curtiembre, trae consigo la descarga de sus efluentes sin un previo tratamiento, generando un impacto negativo en el medio ambiente (Martinez & Romero, 2017). Es por ello que, la aplicación del proceso de adsorción a través de un biosorbente como los residuos calcáreos será un modelo de mejora ambiental para la industria del cuero, puesto que sus procesos estarán orientados hacia una producción más limpia según los LMP establecidos en la normativa ambiental vigente (Contreras & Mora, 2020). Además, se conseguirá el cumplimiento del ODS 9 (Industria, innovación e infraestructuras) y el ODS 12 (Producción y consumo responsables), dado que se promoverá la implementación de una tecnología nueva y novedosa que aminore la carga contaminante de los efluentes industriales generados, garantizando la adopción de prácticas más sostenibles por parte de este sector.

1.3. OBJETIVOS DE LA INVESTIGACIÓN

1.3.1. Objetivo general

Evaluar el proceso de bioadsorción de Cr (VI) en soluciones acuosas a partir de residuos calcáreos de *Thais chocolata* mediante su optimización con un Diseño Box-Behnken.

1.3.1. Objetivos específicos

- Aplicar un diseño factorial fraccionado $2^{(5-1)}$ y un diseño Box-Behnken para determinar los factores significativos y optimizar el proceso de adsorción de Cr (VI) con conchas de caracol, respectivamente.
- Describir la dinámica de adsorción de Cr (VI) en soluciones acuosas mediante un estudio de cinética e isothermas de adsorción.
- Comparar la modificación química y estructural del material inicial y final a través de una caracterización química y morfológica con un análisis SEM, EDS, XRD, FT-IR y punto de carga cero.
- Determinar los mecanismos de adsorción involucrados en el proceso de interacción del ion Cr (VI) con las conchas de caracol de *Thais chocolata*.

1.4. HIPÓTESIS

Dada la composición química y morfológica de los residuos calcáreos de *Thais chocolata* que le confiere la capacidad de biosorbente, es probable que su empleo pueda lograr una alta tasa de remoción de Cr (VI), a partir de la optimización de las variables de peso del adsorbente, concentración inicial de Cr (VI), tiempo de contacto, velocidad de agitación y temperatura de calcinación.



A large, faint watermark of the Universidad Católica de Santa María logo is centered in the background. It features a shield with a cross, a book, and a lamp, surrounded by a banner with the text "UNIVERSIDAD CATOLICA SANTA MARIA" and the year "1961".

CAPÍTULO II

FUNDAMENTO TEÓRICO

2.1. ANTECEDENTES DE LA INVESTIGACIÓN

Teimouri et al. (2018) investigaron la capacidad de adsorción de la concha de ostra *Cardita bicolor* calcinada (CCBS) a 1000 °C para la eliminación de iones de Hg (II) y As (III) de aguas residuales sintéticas, evaluando el efecto de los parámetros de temperatura, dosis de CCBS, pH inicial y tiempo de contacto. Adicionalmente, se realizó una caracterización del adsorbente a través de un análisis SEM, mapeo y EDX, y un estudio cinético, termodinámico e isotérmico de equilibrio. Tras una experimentación por lotes, se determinó que a una dosis de CCBS de 5 g/L, a un pH de 6 (para iones de Hg) y de 7 (para iones de As), a una temperatura de 25 °C y a un tiempo de contacto de 80 min, el proceso de adsorción alcanzó una eficiencia de remoción del 95.72 % para Hg (II) y del 96.88 % para As (III), debido a la superficie de CCBS en forma de hormiguero con pocos agujeros, y a la presencia de grupos funcionales ($-\text{NH}_2$, $-\text{CH}$, PO_4^{3-} , CO_3^{2-} y $-\text{OH}$) y elementos estructurales (C, O, Mg, F y Ca) que permiten la interacción con los iones metálicos. Asimismo, se denotó que el proceso de adsorción fue favorable tanto para el modelo de Langmuir como el de Freundlich, ya que el R^2 alcanzó un valor de 0.98 y 0.96 respectivamente. Además, se observó que el modelo de pseudo-segundo orden describe mejor el comportamiento del proceso de adsorción de ambos iones metálicos, ya que el valor de R^2 es más cercano a 1 y el parámetro $q_{e2,cal}$ se acerca al $q_{q,exp}$. De igual forma, se determinó que dicho proceso fue exotérmico (ΔH° es negativo) y espontáneo ($-\Delta G^\circ$).

Vu et al. (2019) quisieron demostrar el potencial de las conchas de caracoles de agua dulce (FSS) como biosorbente para la eliminación de Cr (VI) de soluciones acuosas, de manera que para ello fue necesario la preparación del biosorbente, seguido de la solución madre de Cr (VI) y de las soluciones experimentales, estando estas bajo ciertas condiciones experimentales (pH de la solución, tiempo de contacto, concentración inicial de Cr (VI), dosis de biosorbente y temperatura). Asimismo, se realizó un análisis de las características del biosorbente mediante la isoterma de adsorción/desorción, un SEM, un XRD y un FT-IR. De ello, se obtuvo que, a un pH de 2, a un tiempo de contacto de 120 min, a una concentración inicial de Cr (VI) de 30 mg/L, a una dosis de biosorbente de 2 g/L y a una temperatura de 20 °C, se dio la capacidad máxima de adsorción. También, se evidenció que los modelos de isoterma de Sips y Langmuir se ajustan mejor a los datos experimentales. Igualmente, se demostró que el modelo de pseudo-segundo orden es el más adecuado para describir el mecanismo de adsorción de Cr (VI) en FSS, con un q_e de 6.78 mg/g, el cual fue el más cercano a los datos experimentales (6.64 mg/g). Además, se evaluó que el proceso de adsorción de Cr (VI) fue espontáneo ($-\Delta G^\circ$), exotérmico (ΔH° es negativo) y menos aleatorio (ΔS° es negativo).

Foroutan et al. (2019) en su investigación evaluaron la capacidad de la concha de caracol calcinada *Umbonium vestarium* (UVS) para la eliminación de iones de Co (II) en soluciones acuosas, a diferentes

condiciones experimentales de pH, concentración de iones de cobalto, dosis de adsorbente y tiempo de contacto. Adicionalmente, se realizó una caracterización del adsorbente a través de un análisis FTIR, EDX, SEM y Mapping. De ello, se evidenció que, durante la calcinación, este univalvo presentó un aumento de poros, rugosidad y sitios activos, lo que le confiere una mayor capacidad de adsorción de Co (II) en soluciones acuosas. Asimismo, se determinó que, a un pH inicial de 6, un tiempo de contacto de 80 min, una concentración inicial de cobalto de 10 mg/L y a una dosis de adsorbente entre (0.25-3) g/L se dio la máxima eficiencia de adsorción de iones metálicos, dado que estos parámetros son determinantes e influyentes en dicho proceso. También, se demostró que el modelo de Langmuir describe de una mejor manera el comportamiento de adsorción del ion cobalto debido a un mejor ajuste en los datos experimentales. Además, se determinó que el modelo cinético de pseudo-segundo orden presentó un $R^2 > 0.99$ en todas las concentraciones, y valores de q_t en el rango de (4.9091-23,4741) mg/g cercanos a los datos experimentales.

Nguyen et al. (2020) compararon la capacidad de adsorción del Cr (VI) de dos muestras de concha de ostras recogidas en dos regiones marinas de Vietnam (Quang Ninh - QNOS y Phu Yen - PYOS), por lo que se siguió un pretratamiento básico de limpieza, una calcinación a (750, 800 y 900) °C, y un desnaturalizado con EDTA para la modificación de su superficie, y futura formación del complejo EDTA - Cr (VI), sumado a una caracterización fisicoquímica con FT-IR, XRD y SEM, además de una evaluación del modelo de equilibrio y cinético. En efecto, los resultados obtenidos demostraron que sobre los espectros IR de las diferentes muestras de QNOS y PYOS, la biodiversidad y la ubicación geográfica ejercen una influencia sobre los grupos funcionales, y que son los cristales de portlandita ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) los que representan la mayor parte de la estructura cristalina de la concha de ostra (QNOS-PP). De otro lado, la condición experimental más adecuada fue a un pH de 6, a un tiempo de adsorción de 120 min, a 0.2 g de adsorbente y a 10 ppm de concentración de iones de Cr (VI). Respecto a las isothermas, el mecanismo de adsorción sigue un modelo de Langmuir, teniendo una capacidad máxima de adsorción de 769.231 mg/g; y que la cinética de adsorción sigue un modelo de reacción de primer orden. De igual modo, quedó demostrado que la capacidad de adsorción de Cr (VI) es mayor en las muestras de la región del mar de Phu Yen.

Tamjidi & Ameri (2020) en el presente artículo de revisión, estudiaron la aplicación de conchas de ostra, conchas caracol y cáscaras de camarón para el tratamiento aguas contaminadas por metales pesados bajo la evaluación de factores como el pH, tiempo de contacto, temperatura de reacción, dosis del adsorbente y la concentración inicial del ion metálico. En base a ello, se evidenció que a un pH bajo la tasa de eliminación es mínima, ya que existe una competencia entre los iones metálicos y los iones de hidrógeno por el acceso a los sitios activos del adsorbente, dando lugar a una repulsión electrostática. Igualmente, de

manera general, se determinó que el proceso de adsorción se lleva a cabo de forma rápida y lenta, y si la temperatura aumenta el equilibrio del proceso y la velocidad de reacción entre el adsorbente y el ion metálico disminuye, debido a la reacción electrostática entre el ion metálico y el adsorbente. Asimismo, si la concentración inicial del contaminante es baja, y si la dosis del adsorbente aumenta, la eficiencia de remoción es máxima, ya que el número de sitios activos en la superficie del adsorbente en relación al número de iones metálicos es elevado, por lo que estos penetrarán fácilmente dichos sitios. Finalmente se detalló que el modelo de isoterma y el cinético que mejor describe el proceso de eliminación del contaminante y su mecanismo suele ser Freundlich y el de pseudo-segundo orden respectivamente.

Reyes et al. (2020) investigaron la eliminación del Cr (III), SO_4^{2-} y la DQO del licor residual del curtido a través de la precipitación química con CaO e $\text{Ca}(\text{OH})_2$, por lo que se realizó la mezcla a temperatura ambiente de 150 mL de agua residual y la muestra de álcalis durante 10 min a 200 RPM, para luego ser sedimentada por un periodo de 24 h y filtrada para su caracterización. Del mismo modo, para una caracterización extendida, se empleó la prueba de jarras operada a una concentración fija de álcali de 1.2 g álcali * g Cr (III) para CaO y $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Se determinó entonces que la dosis ideal de los álcalis es variable, dependiendo del cálculo estequiométrico de cada uno de ellos, trabajando mejor la remoción de Cr (III) por $\text{Ca}(\text{OH})_2$ a concentraciones menores o iguales a la estequiométrica, y para el CaO a concentraciones muy bajas. En el caso de los sulfatos, se determinó que ambos álcalis necesitan una dosis superior a la estequiométrica, pudiendo reducirse inclusive su concentración si no hay suficientes especies de iones Ca, a causa de la presencia de otros iones. Y respecto a la eliminación de DQO, se debe tener en cuenta valores de $\text{pH} > 5$ para alcanzar la máxima eliminación. Además, según la prueba jarras, se obtuvo que la eliminación de varias especies de las aguas residuales depende del álcali a utilizar, sumado a sus posibles interacciones. No obstante, se obtuvo una eficiencia $> 99\%$ para Cr (III), pero una disminución para los sulfatos.

Hoang et al. (2020) evaluaron el rendimiento de eliminación de Cr (VI) en soluciones sintéticas por medio de un bioadsorbente magnético a base del polvo de *Bellamy chinensi* (SS), en virtud de lo cual fue necesario su tamizado a un tamaño de partícula ≤ 0.5 mm, y un remojo sobre una cantidad determinada de FeCl_3 de 100 g Fe/L para la obtención de diferentes relaciones máxicas de polvo Fe/SS (p/p). La mezcla magnética fue sometida a una caracterización morfológica antes y después de la adsorción del Cr (VI), gracias a un análisis SEM, EDS, XRD y FT-IR. En consecuencia, tras las pruebas por lotes, se determinó que la experimentación MSS₂₅ presentó el mejor rendimiento debido a la oxidación de Cr (VI) a Cr (III), y por su estructura más porosa y rugosa gracias al ingreso del Fe_2O_3 , siendo está sometida a otras experimentaciones bajo diferentes variables, siendo las condiciones óptimas a un pH de 2 a 3, a un tiempo de contacto de 150 min, a 20 mg/25 mL de dosis del adsorbente, y a una concentración inicial de Cr (VI) de

60 mg/L. Además, respecto a la cinética de adsorción se estableció que sigue los parámetros cinéticos de la ecuación de pseudo-segundo orden; y que la isoterma de adsorción de Langmuir fue la que describió mejor la adsorción de Cr (VI) con una q_m de 46.08 mg/g. De otro lado, el análisis XRD reveló la formación de una estructura cristalina de Cr (VI), y la presencia de CaCO_3 en el MSS_{25} según el FT-IR.

Ouafi, Ibrahim et al. (2021) en su artículo de investigación, demostraron que en atención a la calcinación a diferentes temperaturas (200-1000) °C del CaCO_3 inmerso en las conchas de caracol (SPP), se puede lograr modificar su estructura así como su morfología, en vista de que de acuerdo con los análisis del polvo de SPP con el SEM, TGA, FT-IR, EDXS, DTA, XRD, y espectroscopia Raman, la muestra cruda y calcinada hasta 200 °C, presentaron formaciones polimorfas de aragonito, a partir de (400-600) °C de calcinación la formación de calcita, y para un rango de (800-1000) °C la formación de óxido de calcio. Es así que para que ocurra dicha descomposición endotérmica entre la fase de carbonato de calcio (CaCO_3) y óxido de calcio (CaO), el intervalo adecuado de temperatura se encuentra entre los (668-870) °C, conllevando una pérdida cercana al 40 % del peso inicial del compuesto químico, a causa de la liberación del CO_2 . Asimismo, de acuerdo con los espectros FT-IR, en una calcinación mayor o igual a 700 °C, se dio a conocer la presencia del enlace Ca-OH, producto de la reacción del CaO con el H_2O del aire atmosférico. En consecuencia, es que el CaO obtenido producto de la calcinación de las caracolas, pueden presentar diversas aplicaciones, entre ellas, tratamiento de aguas residuales, catalizadores, y biomédicas.

Xia et al. (2021) elaboraron ladrillos permeables de concha de ostra (POSB) de 2.5 kg como una herramienta purificadora de metales pesados en el agua del paisaje, tomando a las conchas de ostras (OS) como agregado para su construcción, evaluando sus proporciones, valores de pH, y tiempo de contacto, a través de una experimentación en lotes, probando el efecto de la adsorción de Cu (II), Zn (II), Ni (II) y Mn (II) en tanques de agua de flujo de 5 L de capacidad. Es así que se logró demostrar a través del análisis del sobrenadante, que la experimentación más adecuada fue con una cantidad de OS en un rango de (515-525) g, a un pH de 7.5-7.9, y a un tiempo de contacto mayor a 22 h, logrando obtener una adsorción en el siguiente sentido: Ni (II) (85.44 %) > Zn (II) (81.43 %) > Mn (II) (64.53 %), y todo ello en función a la estructura mesoporosa y gran área superficial del CaO, y a la presencia de grupos OH para la formación de complejos, así como al Ca (II), con el que se puede llegar a producir precipitados químicos, destacando su intercambio prioritario con los cationes Ni (II) y Zn (II). No obstante, en referencia a la adsorción de las trazas de Cu (II), estas no fueron significativas, probablemente a causa del bajo contenido de este en la muestra y a la ínfima adsorción por parte del POSB.

Ouafi, Asri et al. (2021) estudiaron la eficiencia del polvo de conchas de caracol (SSP) para la remoción de Cu (II) de soluciones acuosas y el uso del producto residual para la elaboración de otros

compuestos, examinando el efecto de los parámetros experimentales (pH, dosis de adsorbente, tamaño de partícula y concentración inicial del metal). Asimismo, se llevó a cabo la caracterización fisicoquímica del adsorbente a través de un análisis FTIR, SEM y XRD, y se realizó un estudio cinético, termodinámico e isotérmico de equilibrio. En base a ello, se determinó que, a un tiempo de contacto de 90 min, un pH entre 7-10, un tamaño de partícula de 300 μm , una dosis de SSP de 8 g/L y a una concentración inicial de Cu (II) de 100 mg/L, se dio la mayor adsorción por SSP para la eliminación de Cu (II). Por otro lado, según el análisis FTIR, SEM y XRD, el SSP exhibe una morfología superficial heterogénea, presenta grupos funcionales característicos de los iones de carbonato y una estructura cristalina característica de CaCO_3 . También, se evidenció que el proceso de adsorción de Cu (II) se basa en el modelo de pseudo-segundo orden, pues presentó un R^2 de 0.979 y una adsorción de 14.075 mg/g. Asimismo, se denotó que tanto para el modelo de Langmuir como el de Freundlich, la adsorción de Cu (II) por SSP fue favorable, dado que el valor de R^2 fue alto para ambos modelos. Igualmente se evaluó que este proceso fue espontáneo ($-\Delta G^\circ$), exotérmico (ΔH° es negativo) y más aleatorio (ΔS° es positivo). Finalmente, se demostró que el producto residual puede utilizarse como precursor para sintetizar óxido mixto, ya que está constituido principalmente por CaCO_3 y posnjakita.

Zhou et al. (2022) en su artículo investigativo, buscaron mediante la aplicación de la adsorción con un material (hidrogel) que comprende alcohol vinílico y polvo de concha de ostra (PVA-OSP), el tratamiento de aguas residuales contaminadas con iones de metales pesados, por medio del recubrimiento del polvo de ostra con PVA por conducto de Na_2SiO_3 , y su posterior experimentación bajo el control de diferentes variables, entre ellas: tiempo de adsorción, pH, temperatura, cantidad del adsorbente, y la concentración inicial de Cu^{2+} y Cd^{2+} . Es así que los resultados exhibieron según el análisis FT-IR una interacción molecular entre los componentes orgánicos e inorgánicos de este compuesto, y una buena estabilidad térmica por debajo de 200 $^\circ\text{C}$ según el análisis TG-DSC. En adición a ello, las imágenes SEM revelaron una estructura porosa de la red creada por el hidroxilo en el PVA, el Si del agente reticulante y el Ca^{+2} de las ostras. Las altas tasas de remoción se debieron a una buena dispersión del OSP y la buena hidrofiliidad del hidrato, los cuales incrementaron la oportunidad de encuentro de Ca^{+2} y los iones objetivo. Asimismo, el mecanismo de adsorción por PVA-OSP siguió un modelo cinético de pseudo-primer orden, destacando que la tasa de adsorción de Cu^{2+} fue más rápida que la tasa de adsorción de Cd^{2+} y referente a las isothermas de adsorción, se siguió un modelo termodinámico Temkin y Langmuir.

Nhung et al. (2023) examinaron el empleo de diferentes técnicas para modificar y utilizar las conchas de caracol en el tratamiento de aguas residuales con metales pesados, textiles y otros desechos; así como los factores más influyentes durante el proceso de adsorción. En base a ello, se destaca el método de

impregnado de suplementos, el cual consiste en el lavado, secado e inmersión del material en una solución, que generará un cambio en la estructura del adsorbente aumentando su área de adsorción. También, la técnica de combinación de otros adsorbentes, que busca la asociación de otras sustancias con la concha de caracol, produciendo materiales adsorbentes mixtos con una mayor capacidad de adsorción en comparación de materiales individuales. Igualmente, la síntesis de hidroxiapatita, que se basa en el tratamiento térmico de la cubierta del material, encontrándose que a una calcinación de 200 °C se formará aragonito, entre (400-600) °C calcita y óxido de calcio en un rango de (800-1000) °C. Por otro lado, según los parámetros evaluados, se evidenció que, si el pH es ácido, los grupos funcionales se protonan y se vuelven positivos, lo que facilita el proceso de adsorción, pues estos grupos están más expuestos a la superficie del adsorbente. En relación con el tiempo de contacto, si este incrementa la adsorción también, sin embargo, el efecto se satura luego de cierto umbral y ya no existe un aumento. Asimismo, si la concentración inicial aumenta, esta ocupa los sitios activos en la superficie del adsorbente, por ende, estos se reducen y se da la saturación del proceso de adsorción. Finalmente, se observó que a medida que la dosis del adsorbente incrementa, la capacidad de adsorción del material será más eficiente.

Sharma & Devi (2023) en su estudio determinaron que el polvo de caracol de la especie *Bellamya bengalensis* pudo reducir en su gran mayoría todos los parámetros fisicoquímicos de aguas residuales industriales, tales como el pH, DBO, STD, dureza total, conductividad eléctrica, sulfatos, DQO, N-amoniaco, calcio, magnesio, bicarbonatos, cloruros, ortofosfatos, y nitratos; en primer lugar a través de una optimización de la dosificación del adsorbente, resultando la mejor respuesta con un tratamiento de 15 g/L durante un tiempo de 4 días, siendo los tratamientos B a D los que presentaron una mayor disminución de los valores de DQO, en atención de una mayor disponibilidad del área superficial por el incremento de la cantidad del adsorbente. Asimismo, la evaluación de los parámetros se fundamentó en base a la experimentación en lotes, con los que se trabajó a razón de 1.5 g de polvo de concha en 100 mL de aguas residuales durante 1, 2, 3 y 4 días, clasificados en tratamiento Control, A, B, C, y D, siendo este último la configuración experimental que exhibió la mejor tendencia decreciente para los diferentes parámetros de calidad de agua en estudio. Finalmente, el índice de calidad del agua (WQI) reveló una mejora en el estado del agua, especialmente para el tratamiento D, pues se obtuvo un valor de 41.74, entendido como una calidad buena; y del mismo modo para el índice de contaminación de Nemerow (NPI), exhibiéndose como aquella experimentación con un menor porcentaje de contaminantes.

Kzar et al. (2023) evaluaron la eficiencia de eliminación del cobalto con polvo de caracol de *Solamen Vaillanti*, para lo cual se realizó la preparación del adsorbente, a partir de su lavado, secado, y tamizado. Sumado a ello, a través de un SEM y un BET se estudió la morfología del biosorbente, área

superficial específica y el tamaño medio de los poros. Asimismo, se realizó un análisis de los parámetros operativos e influyentes en el proceso de adsorción, y la evaluación de la cinética y el equilibrio entre el adsorbente y el adsorbato. En base a ello, se demostró que la capacidad máxima de bioadsorción fue de 16.234 mg/g, siguiendo un modelo cinético de pseudo-segundo orden, y un modelo de isoterma de Langmuir ($R^2=0.934$), el cual fue el más adecuado para describir el comportamiento de equilibrio del Co^{2+} . Respecto a las características del biosorbente, se determinó que el área de su superficie es ideal para la eliminación de metales pesados en el agua de acuerdo con una estructura mesoporosa. Por otro lado, se determinó que las condiciones más adecuadas para la obtención de una máxima eficiencia de adsorción (97.31 %), fue con un pH de 5, una velocidad de mezclado de 200 RPM, una concentración de iones de Co^{2+} de 5 mg/L, una dosis de biosorbente de 2 g/L, y un tiempo de contacto de 50 min. Paralelamente a ello, se determinó que, con relación a la reutilización del adsorbente, este puede ser utilizado en 4 ciclos con una eficiencia de 91.33 %, suponiendo un reciclaje significativo.

Panpho et al. (2023) evaluaron la eficiencia de eliminación de Pb y Cd a partir de residuos de concha de berberecho en una solución acuosa, en función al tiempo de contacto y a diferentes temperaturas de calcinación (700, 750, 800, 850 y 900) °C, para posteriormente realizar su caracterización mediante un análisis XRD y FESEM. En base a ello, a través del análisis XRD, se determinó que a temperaturas de (700 y 750) °C las muestras presentaron CaCO_3 en la fase calcita como pico principal y un pequeño pico de Ca(OH)_2 , en cambio a temperaturas entre (800 y 950) °C, las muestras contenían CaO en el pico principal y un pequeño pico de Ca(OH)_2 , pues a elevadas temperaturas se producen reacciones de descomposición térmica, por lo que el CaCO_3 es eliminado de la fase calcita, y se convierte en CaO. Por lo tanto, la temperatura de calcinación juega un rol importante en la transformación de la fase cristalina, ya que los componentes orgánicos en la capa de la concha pueden ser eliminados para formar CaCO_3 con la formación de capas porosas en la superficie. Asimismo, se evidenció que el polvo de concha sin calcinar mostró una forma de placa con clivajes paralelos, a diferencia del calcinado, que exhibió una estructura aglomerada y un comportamiento de fase de matriz en la formación de fase líquida. Finalmente, según el estudio de adsorción se determinó que, en un tiempo de 30 min, la tasa de adsorción para Pb fue de aproximadamente (97, 96 y 99) % y para Cd de (100, 98 y 99) % para muestras calcinadas a (700, 900 y 950) °C respectivamente, en vista de que el número de enlaces en los sitios activos de la superficie del univalvo aumentó progresivamente, dándose una interacción de adsorción con los iones metálicos.

Khoshraftar et al. (2023a) realizaron una revisión sobre el empleo del polvo de dolomita para la remoción de metales pesados, evaluando su estructura, los modelos isotérmicos y cinéticos, los parámetros termodinámicos y su mecanismo de adsorción. Es así que, en relación al análisis XRF y XRD se evidenció

que este adsorbente contiene en una mayor proporción CaO y MgO, y como principales minerales al CaCO_3 y $(\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2)$, en virtud de sus picos de intensidad elevados. Asimismo, por medio del SEM y FTIR se observó que el polvo de dolomita, antes de la adsorción, presentó una forma cristalina, una textura superficial compleja y porosa, una superficie irregular y áspera, y una estructura rica en grupos hidroxilo y carbonato para la quelación con los restos metálicos. Por otro lado, según el modelado de adsorción, se encontró que la isoterma de Langmuir describe mejor este proceso, pues presenta una adsorción uniforme monocapa; y que conforme el modelado cinético, el proceso de adsorción es químico mediante la transferencia de electrones, lo que indica que su mecanismo de adsorción es regido por un modelo de pseudo-segundo orden. Igualmente, según el estudio termodinámico, se observó que en la mayoría de las experimentaciones el proceso de adsorción es exotérmico y espontáneo. Finalmente, se demostró que su mecanismo de adsorción es el intercambio iónico y la precipitación, siendo esta última la más dominante. Cabe destacar que, de acuerdo con diferentes estudios de regeneración, este adsorbente puede ser utilizado hasta en 3 ciclos.

Zhao et al. (2023) emplearon una MSR a fin de eliminar de las aguas residuales el Be (II) a través del diseño de un biocarbón de hoja de loto de carbonato de calcio poroso (CC-LBC). Para ello, se cargó en la superficie de la hoja de loto CaCO_3 a una temperatura de sinterización de 650°C , siendo necesario de forma previa su reacción con CaCl_2 y Na_2CO_3 , para posteriormente ser filtrada, secada y sinterizada al vacío. En consecuencia, se obtuvo que tras los análisis de caracterización de la CC-LBC, su área superficial fue de $838.62\text{ m}^2/\text{g}$, y el tamaño de poro de 3.4463 nm , valores que facilitarían la adsorción del berilio por tener un área más grande y un diámetro de poro más pequeño en comparación con el LBC. Respecto a las variables involucradas en el proceso de adsorción, se determinó que las mejores condiciones estarían a un pH de 4-6, a una relación de hoja de loto: CaCl_2 : Na_2CO_3 de 1:1:1, y a 0.8 g/L de dosis del adsorbente por conseguir una tasa de adsorción del 98.7 %. Asimismo, se demostró que el sistema de adsorción CC-LBC/Be (II) siguió un modelo de difusión intrapartícula, destacando una acción conjunta de quimisorción y fisisorción, con una capacidad de adsorción de saturación de 55 mg/g ; y el modelo de isoterma que mejor explicó el proceso de adsorción del berilio por CC-LBC fue la ecuación de Langmuir. Finalmente, los estudios han demostrado que el ion Be^{+2} se combina con CO_3^{2-} para crear precipitados básicos de BeCO_3 en situaciones neutras.

Khoshraftar et al. (2023b) investigaron la capacidad de la dolomita para la remoción de iones de Ag, Cu, Cd, Co, Ni, Ba y Sr, con relación al efecto de algunos parámetros que intervienen en el proceso como el pH de 2-8, la concentración del metal de $(10-60)\text{ mg/L}$, la temperatura de $(20-50)^\circ\text{C}$ y el tiempo de contacto de $(5-360)\text{ min}$. Posteriormente, se aplicó la metodología de superficie de respuesta (RSM) para

optimizar la adsorción de dichos iones, evaluando la concentración del metal, el adsorbato y la temperatura como variables independientes; y los iones metálicos como variable dependiente, realizando un total de 124 experimentos. En base a ello, se determinó que la capacidad máxima de adsorción de los metales pesados se dio a una concentración de 60 mg/L y a una temperatura de 273 °K, con un valor de R^2 de 0.976, confirmándose el ajuste del modelo propuesto. Del mismo modo, a un pH de 5.5, la repulsión eléctrica entre los iones de hidrógeno y metálicos disminuye, por lo tanto, incrementa la adsorción por parte de la dolomita, y a un tiempo de contacto de 250 min, se observa que la capacidad de adsorción ha alcanzado un estado de estado de equilibrio. Asimismo, se evidenció que el proceso de adsorción se ajusta a un modelo de pseudo-segundo orden para los iones Ni, Ag, Co, Cu, Cd y Ba, lo cual indica que la velocidad de este proceso es controlada por una reacción química, en cambio para el ion Sr se ajustó a un modelo pseudo-primer orden, demostrando que la reacción es física. Por otro lado, se determinó una disminución en los valores de ΔG° con un incremento en la T (K), lo cual estaría asociado a un proceso de adsorción espontáneo; además un valor negativo para la entalpía hace referencia a que la sorción es exotérmica.

Aboud et al. (2023) investigaron acerca de la adsorción de iones de manganeso y férricos por medio de la utilización de la piedra caliza, teniendo como elemento fundamental al mineral calcita (CaCO_3), en base a la evaluación de ciertas variables como el peso de la piedra caliza, el tiempo de adsorción, el pH del proceso y las concentraciones de iones metálicos, con los que tras un estudio por lotes bajo diferentes condiciones experimentales: relación sólido/líquido 1:5, una temperatura de 25 °C, una velocidad de 350 RPM, un tiempo de adsorción de (15-120) min y un pH dentro de 6.5-7, se demostró que la mayor tasa de remoción de hierro y manganeso (99.82 y 99.1) % respectivamente, sucedió para la adsorción de Fe^{+3} a un peso de 0.125 g, un lapso de tiempo de 15 min, y a una concentración de 500 ppm; y para la adsorción de Mn^{+2} a condiciones de 8 g de caliza, un tiempo de 60 min, y a una concentración de iones de manganeso de 80 ppm, siendo importante precisar que el comportamiento positivo de la eliminación fue debido a las superficies sólidas rugosas, sumado a la presencia de carbonato que caracteriza a las partículas de caliza utilizadas en el proceso de adsorción.

Pooladi & Bazargan (2023) emplearon un compuesto a base de quitosano, hidroxiapatita, concha de caracol, y nano magnetita para lograr una remoción simultánea de los iones de Cu (II) y Zn (II). Para ello, con un Diseño Compuesto Central (CDD), buscaron determinar las condiciones óptimas de los parámetros experimentales de tiempo de contacto, cantidad del adsorbente, pH, concentración de zinc (II) y cobre (II), en función primeramente a la preparación del quitosano con cáscaras de camarón, la síntesis de nanopartículas de magnetita y la preparación del HAP, para integrar con todo ello el compuesto. Asimismo, realizaron estudios isotérmicos, cinéticos y experimentos termodinámicos. Es así como se demostró que los

valores óptimos para la dosis del adsorbente fueron de 0.025 g, un pH de 5.5, un tiempo de contacto de 48.33 min, y una concentración de Zn (II) de 10 mg/L y Cu (II) de 25 mg/L, obteniendo un porcentaje de eliminación de (92.63 y 60.28) % para Cu (II) y Zn (II) respectivamente. En tanto, la morfología de la superficie exhibió una superficie porosa propicia para la adsorción y demostró la cristalización de Fe_3O_4 , al igual que la espectroscopía EDAX, la cual manifestó constituyentes con presencia de potasio, calcio, hierro, oxígeno y cobre. Respecto a las isotermas, se halló que la adsorción de iones de cobre fue de tipo multicapa según la isoterma de Temkin, mientras que la adsorción de iones de zinc se ajustó al modelo de Langmuir. La cinética de adsorción para ambos metales se adecuó a la ecuación de pseudo-segundo orden; y según las pruebas termodinámicas la naturaleza del proceso fue espontánea y exotérmica.

Los antecedentes revisados en el presente trabajo de investigación son fundamentales, ya que permiten evaluar el empleo de la bioadsorción como una técnica eficiente para la remoción de diferentes contaminantes, entre ellos el Cr (VI), en función al estudio de diferentes variables operativas, tales como la concentración inicial del contaminante, pH, dosis del adsorbente, tiempo de contacto, entre otros. De esta forma, y aunque existen diferentes materiales adsorbentes en la literatura, ninguno ha explorado el potencial de las conchas de caracol de *Thais chocolata*, una biomasa de bajo costo, ampliamente disponible en la localidad de Matarani. Por lo que el presente estudio busca innovar al utilizar dicho material para la adsorción de Cr (VI), contribuyendo no sólo a la remoción de este metal pesado, sino también al aprovechamiento de un residuo biológico, representando una alternativa asequible y sostenible frente a los métodos tradicionales.

2.2. MARCO TEÓRICO

2.2.1. *Thais chocolata*

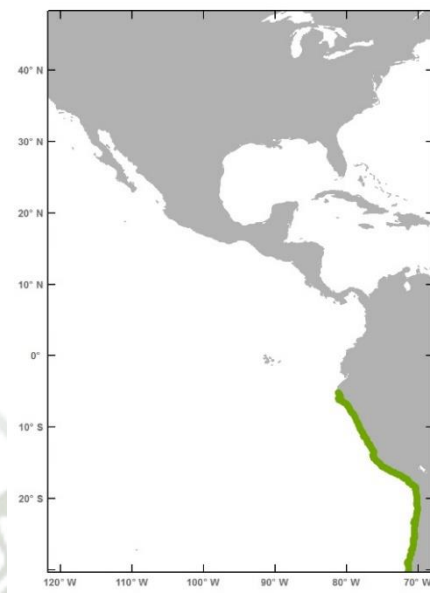
a. Generalidades

▪ Distribución y taxonomía

La concha de caracol de nombre común “locate” (Avendaño et al., 1998), pertenece a la familia *Muricidae*, siendo un molusco gasterópodo que se distribuye a lo largo del Perú, desde Paita hasta la zona central de la República de Chile (Valparaíso) como se muestra en la **Figura 1**, con una distribución batimétrica entre los (5-40) m, de preferencia entre los (10-20) m, encima de sustratos rocosos submareales, conchiformes y arena gruesa calcárea (Cantillanez & Avendaño, 2013).

Figura 1

Distribución de la especie Thais chocolata desde Paita, Perú hasta Valparaíso, Chile



Nota. Tomado de (Zuñiga, 2002).

A continuación, en la **Tabla 1** se presenta la clasificación taxonómica de la especie *Thais chocolata*.

Tabla 1

Clasificación taxonómica

Reino	Animalia
Filo	Mollusca
Clase	Gastropoda
Orden	Neogastropoda
Familia	Thaididae
Género	Thais

Nota. Adaptado de (Jerez & Olguín, 2003).

▪ Aspectos físicos y biológicos

Posee una valva gruesa y grande, de colores que van desde gamas blancas hasta matices café achocolatado, pudiendo ser inclusive de color verde oliva oscuro. Su columela es de una tonalidad café anaranjado. Además, está conformada por tres anfractos angulares con tubérculos regulares en el tercio superior, y zonas lisas con tenues estrías concéntricas. Como se aprecia en la **Figura 2**, la abertura es ovalada, caniculada, con un opérculo grande, y de un canal sifonal corto (Zuñiga,

2002). Su labio labro (externo) tiene un reborde oscuro, el cual dispone de estrías que mantienen la dirección del espiral; y el labio columelar (interior) no muestra repliegues, siendo suave (Miranda, 1975).

Figura 2

Morfología y dimensionamiento de la especie Thais chocolata



Nota. Tomado de (Zuñiga, 2002).

Asimismo, en la **Tabla 2** se exhiben las características físicas de este caracol marino.

Tabla 2

Características físicas de Thais chocolata

Longitud aproximada (cm)	Peso entero (g)	Fracción del peso (%)		
		Músculo	Viscera	Caparazón
5.3	48.3	23.1	22.6	54.3

Nota. Adaptado de (Kleeberg, 1995).

Respecto a su biología se sabe que este prosobranquio univalvo es una especie gonocórica (sexos separados) con fertilización interna, sin evidencia alguna de presentar dimorfismo sexual, el cual posee hábitos gregarios, de preferencia para épocas de reproducción (conocidas como “maicillo”), sin embargo, también lo hacen con fines alimenticios pero en menor magnitud (Avedaño et al., 2010). Poseen un proceso reproductivo durante todo el año, no obstante, responden mejor a periodos de temperatura $>15^{\circ}\text{C}$ (Cantillanez & Avedaño, 2013).

Respecto a su alimentación, es carnívora al alimentarse de la especie *Aulacomya atra*, “choro”, almejas u otros bivalvos como los ostiones, los cuales se localizan sobre los fondos rocosos y arenosos, optando también por ser carroñera (Avedaño et al., 2010).

▪ **Ciclo de vida o reproducción**

El ciclo reproductivo corresponde a tres estadios (Castellanos & Cosavalente, 2019), destacando alguna posible relación con la alimentación más que con los factores abióticos (Avedaño et al., 2010).

- **Previtelogénesis**

Esta fase se presenta mayormente durante los meses de abril, junio y octubre (Castellanos & Cosavalente, 2019), donde las gónadas se encuentran en un proceso de madurez fisiológica a través del suceso de un conjunto de eventos celulares, tales como la actividad mitótica y meiótica de las células germinales (Ramírez, 2014).

- **Vitelogénesis**

Este estadio se expresa a lo largo de todo el año (a excepción del mes de mayo) (Castellanos & Cosavalente, 2019), en el que los individuos se agregan para formar los “maicillos” a fin de realizar la cópula y postura de huevos en las aguas someras, haciéndolos más vulnerables a la extracción, en vista de que hay un incremento de estos organismos en niveles superficiales (Avedaño et al., 2010).

- **Postura o desove**

Se establece como el último estadio sexual, desarrollado con mayor frecuencia en los meses de mayo, agosto y noviembre (Castellanos & Cosavalente, 2019), en donde una vez culminado el proceso de la cópula, las hembras inician la postura de las cápsulas, en otras palabras, la ovipostura, siendo las cápsulas de tipo ampuliforme fijadas por las hembras en sustratos rocosos a través de un pedúnculo, o conservadas y/o ancladas como masas en sectores de arena (Avedaño et al., 2010).

El número de las cápsulas y los embriones por cápsulas puede diferir en un periodo de postura, de acuerdo con la inversión de energía utilizada por la hembra en cada uno de los procesos reproductivos. Asimismo, el periodo de desarrollo intracapsular aproximadamente tiene una duración de 49 días con una temperatura media de 13.6 °C, emergiendo una larva planctotrófica

teleplánica, que alcanza su desarrollo después de 4 meses a una temperatura de 22 °C (Avedaño et al., 2010).

Su estado gonadal es asincrónico, pues presenta ejemplares en las diferentes fases de su desarrollo gametogénico (Avedaño et al., 2010), sin embargo, de acuerdo con la extracción de los individuos con grado de madurez reproductiva, se toma en cuenta el potencial peligro en el desarrollo de su proceso reproductivo a causa de una desprotección de los huevos para otros depredadores (Avedaño et al., 2010).

b. Propiedades del univalvo para la adsorción

Dentro de sus grandes utilidades resultantes de la propia naturaleza de la concha, se encuentra la recientemente estudiada acerca del tratamiento del agua y/o aguas residuales, proporcionado principalmente por su composición química, estructura de poros y gran superficie, la cual integra la presencia de carbohidratos, grasas, proteínas, además de minerales como cobre, zinc, hierro, etc. (Jatto et al., 2020).

▪ Composición química

Este caracol marino posee dentro de sus ventajas, para ser considerado como biosorbente, una estructura química mayoritariamente compuesta por carbonato (>95 % de CaCO_3), el cual favorece su interacción potencial con el analito durante su sorción sobre la superficie de la cáscara (Khamwichit et al., 2022), reconociendo que el aragonito es el elemento que realiza primordialmente la interacción en el proceso. Además de la presencia de materia orgánica en el sorbente, de la cual se exhibe también un papel menor sobre la sorción de diferentes iones metálicos inmersos en la fase acuosa, ya que la quitina y proteína de seda son buenos adsorbentes (Du et al., 2011).

Lo anteriormente mencionado se evidencia en sus tres capas de las que se compone, las cuales se plasman desde la parte más interna a externa, encontrando al hypostracum, seguido del ostracum y el periostracum, donde precisamente el recubrimiento más interno es una forma de aragonito; la capa intermedia construida por una variedad de capas prismáticas de CaCO_3 integradas con diferentes moléculas proteidas; y finalmente el estrato más externo conformado por un material orgánico llamado “conchin” (proteoides), que se fijan también sobre los cristales de carbonato de calcio más profundos (Oladoja et al., 2013).

▪ Área de superficie y porosidad

En estudios actuales se desconoce el **área específica** de la caracola de esta especie, en vista de que no se han realizado experimentaciones previas con ella, pero según análisis con otros individuos de otras especies se esperaría que esta no se encuentre dentro del rango habitual para adsorbentes conformados por partículas porosas y pequeñas ($10-1000 \text{ m}^2/\text{g}$) (Tubert & Talanquer, 1997), ya que su valor generalmente referente a conchas de caracol es de $<2 \text{ m}^2/\text{g}$, por lo que este no se consideraría un factor primordial que afecte el proceso de adsorción, pues su aportación para el llenado de poros es insignificante (Vu et al., 2019), sin embargo, a través de un tratamiento térmico (modificación química) se podría garantizar una ventaja sobre dicho método (Márquez et al., 2020).

Además, se encuentra la **estructura porosa**, la cual garantiza la existencia de grandes sitios activos disponibles en la red cristalina para la difusión de los metales, los cuales pueden ser adsorbidos y próximos a sufrir algún mecanismo de interacción (intercambio iónico, deposición superficial y disolución-precipitación) (Du et al., 2011) en la superficie de los polvos de cáscara. No obstante, al igual que el área superficial este tipo de material no se caracteriza por poseer una alta porosidad a causa de sus pobres propiedades texturales ($<0.001 \text{ cm}^3/\text{g}$) (Vu et al., 2019), pero al estar ligada con el área de superficie específica, se estimaría un volumen total de poros mayor, debido a que según Teshager et al. (2022), las biomásas carbonizadas tienen mayores áreas de superficie específicas ($\sim 700-1400 \text{ m}^2/\text{g}$), a comparación de las no modificadas ($<30 \text{ m}^2/\text{g}$).

c. Comercialización

El caracol locate históricamente se ha constituido como un recurso bentónico de gran importancia económica, en especial para la pesquería artesanal, pues se facilita su extracción al concentrarse sobre los roqueríos de zona intermareal y aguas someras, conllevando serios problemas de sobreexplotación desde los inicios de su extracción en el año 1978, hasta después de 1986, ya que se superó los niveles técnicos propuestos, desencadenando en una restricción de la pesca, hasta restablecer su capacidad de recuperación (Avedaño et al., 2010).

En los últimos reportes brindados por Galindo et al. (1999), se categorizó dicha especie como un recurso plenamente explotado en el litoral de Ica y norte de Arequipa, pues su desembarque promedio en el puerto de Pisco en ese entonces era de 57 Tn/mes , sumado a que la mayoría de los ejemplares extraídos eran menores a la talla mínima legal (TML) ($>60 \text{ mm}$), donde los diferentes negocios

importadores de mariscos lo desconchan, y transportan a Lima para su venta y/o exportación (Castellanos & Cosavalente, 2019).

Asimismo, es importante destacar que, de acuerdo con la tendencia creciente de sus volúmenes de extracción, se esperaría por un lado que estos hayan disminuido debido a la aplicación de diferentes medidas regulativas, pero que mantengan un cierto nivel de extracción que satisfaga la demanda poblacional. Así también, en el Perú se localizan otros lugares de extracción, tales como Punta Gentilar, Punta Coles, Puerto Inglés, Punta Cata Catas, Pocoma, Tres Hermanas y la Ensellada (Castellanos & Cosavalente, 2019).

2.2.2. Industria de curtiembre

a. Proceso convencional

La industria del cuero es un rubro dedicado a la transformación de pieles de los animales de las industrias cárnicas en un producto imputrescible (Chambi, 2021), en el que previo al proceso de curtido se realiza la limpieza inicial de sus carnazas, grasas, pelos y/o lanas, para su posterior aplicación e interacción de diferentes agentes químicos con las fibras de colágeno para la obtención final de un cuero estabilizado y resistente (MINSALUD, 2015).

Frente a ello, se describe de forma sucinta las cuatro etapas desarrolladas en una curtiembre:

ETAPA DE RIBERA: Se realiza una limpieza y acondicionamiento de las pieles a través de un remojo, descarnado, pelambre, y dividido, que permiten la eliminación del pelo y un total lavado. Para ello es necesaria una alta demanda de agua, donde el efluente generado presenta un pH alcalino por el uso de sulfuro de sodio y cal para la eliminación del pelo (Chambi, 2021).

- **Recepción de la materia prima:** En esta etapa se realiza una inspección visual de las pieles crudas, a fin de garantizar los requisitos de calidad exigidos (MINSALUD, 2015).
- **Remojo:** Busca recuperar el nivel de hidratación de la piel por medio de diferentes cambios de baño, con la aplicación de distintos tensoactivos, productos alcalinos (carbonato de sodio), biocidas, y enzimas de remojo (Instituto Tecnológico de la Producción, 2018).
- **Descarnado:** Operación mecánica que separa las grasas y carnazas de la parte interna de las pieles, utilizando máquinas con cuchillas helicoidales que eliminan los tejidos adiposos y subcutáneos

adheridos a la piel, luego se realiza un nuevo lavado para retirar algún residuo adherido (MINSALUD, 2015; Instituto Tecnológico de la Producción, 2018).

- **Pelambre:** En esta etapa se elimina de las pieles su epidermis y pelaje que las reviste, remojándolas en soluciones de hidróxido cálcico y sulfuros (Na_2S , NaHS) para producir un lado flor ideal (Instituto Tecnológico de la Producción, 2018). Se constituye como la etapa con una mayor contribución de carga orgánica (Pedraza, 2020).
- **Dividido de pieles:** Se busca regular el grosor de la piel por medio de su corte horizontal en una máquina de dividir con una cinta cortante sinfín de afilado continuo (Instituto Tecnológico de la Producción, 2018), dando pie a dos capas: flor y carnaza (Carabias Lillo et al., 1999).

ETAPA DE CURTIDO: Está conformada por ciertos procesos como el desencalado, la purga, el piquelado, y el propio curtido, los cuales al finalizar producen pH ácidos (Chambi, 2021), con un gran aporte de toxicidad y salinidad para el efluente (Salas, 2018).

- **Desencalado:** Se da el lavado de las pieles para eliminar todo resto de sulfuro sódico e hidróxido cálcico (Instituto Tecnológico de la Producción, 2018), utilizando grandes volúmenes de agua (MINSALUD, 2015). Para ello es necesario el empleo de ácidos débiles, blanqueantes (bisulfito de sodio), auxiliares tensoactivos, sulfato amónico, y agua atemperada a (30-35) °C. Asimismo se busca la disminución del pH de las pieles a zonas neutras (Instituto Tecnológico de la Producción, 2018), a valores de 8.3 aproximadamente (Carabias et al., 1999).
- **Rendido:** Comprende la aplicación de enzimas (lipasas, proteasas) (Carabias et al., 1999) para efectuar la degradación parcial de las fibras de la dermis, con la finalidad de lograr la relajación, blandura y apertura fibrilar necesaria. Al finalizar el proceso se realiza un lavado con agua fría para la eliminación de cualquier suciedad, desactivación de las enzimas y enfriamiento de las pieles (Instituto Tecnológico de la Producción, 2018).
- **Piquelado:** Consta en la preparación química de la piel por medio del empleo de soluciones salinas como el cloruro de sodio (Instituto Tecnológico de la Producción, 2018), y ácidos fuertes o débiles como el ácido sulfúrico o ácido fórmico (MINSALUD, 2015), los cuales producen una hidrólisis ácida que conlleva a una solubilización del colágeno y, por tanto, a aperturas más grandes en la piel (Chambi, 2021). Producto de ello, se obtienen efluentes con una alta carga ácida y salina (Instituto Tecnológico de la Producción, 2018), con un rango de pH entre 1.8-3.5.

- **Curtición:** Se da la estabilización del colágeno de la piel con agentes curtientes minerales a base de sulfato de cromo, sulfato básico de cromo (III) u óxido de cromo en diferentes proporciones (Chambi, 2021), y con la adición de algunos acomplejantes orgánicos, bicarbonato de sodio, carbonatos, y óxido de magnesio para lograr la fijación del cromo en la piel (Instituto Tecnológico de la Producción, 2018). Para ello, en la divididora el cromo trivalente en medio ácido convierte la piel en cuero (MINSALUD, 2015).
- **Ecurrido:** Consiste en eliminar en gran medida la humedad del cuero curtido (agua y sales), evitando secarlo en exceso para evitar su quemado durante el proceso de rebajado (Villena, 2013). La máquina emplea un sistema de dos rodillos cubiertos con lona que accionan en sentido contrario para exprimir toda el agua posible de los cueros, dejándolos reposar 24 h como mínimo para su retorno a su estado normal (Alcocer, 2016).

ETAPA DE RECURTIDO: Finalmente se presenta la etapa de acabado del cuero curtido, donde se trata de lograr la textura y las propiedades buscadas en el producto (Chambi, 2021). Estos procesos generan sólidos suspendidos provenientes de las virutas del rebajado sobre los efluentes, rápidamente eliminables en el botal de curtido (Salas, 2018).

- **Rebajado:** Una vez escurridos y estirados los cueros, se ingresa las pieles a la máquina de rebajar para igualar los grosores al valor deseable, generando como subproducto virutas de piel al cromo (Instituto Tecnológico de la Producción, 2018).
- **Neutralizado:** Las pieles curtidas se llevan a pH menos ácidos, en el rango de 4.5-5.5 con el propósito de evitar los efectos adversos del ácido sulfúrico residual en el cuero, y adecuarlos para la aplicación de la recurtición, tintura y engrase. Para el neutralizado se utilizan productos de hidrólisis alcalina débil, neutralizantes (bicarbonato de sodio) y complejantes de base sintética. En consecuencia, se producen bajos volúmenes de efluentes con pocas sales y curtientes (Instituto Tecnológico de la Producción, 2018).
- **Recurtición:** Las pieles curtidas generalmente se recurten utilizando resinas acrílicas y/o mixtas, proteínas e hidratos de carbono como rellenos, agentes de curtido sintéticos, etc., generando aguas residuales con sales y productos de recurtientes no fijados, de pH ligeramente ácidos (Instituto Tecnológico de la Producción, 2018).
- **Teñido:** En este proceso sobre las pieles neutralizadas se emplean colorantes sintéticos, tensoactivos, amoníaco, y algunos dispersantes para dar el color deseado al cuero, sumado a su

solidez e igualación de la tintura. En adición a ello, también se da la disminución del pH con ayuda del ácido fórmico para mejorar la fijación del colorante (Instituto Tecnológico de la Producción, 2018).

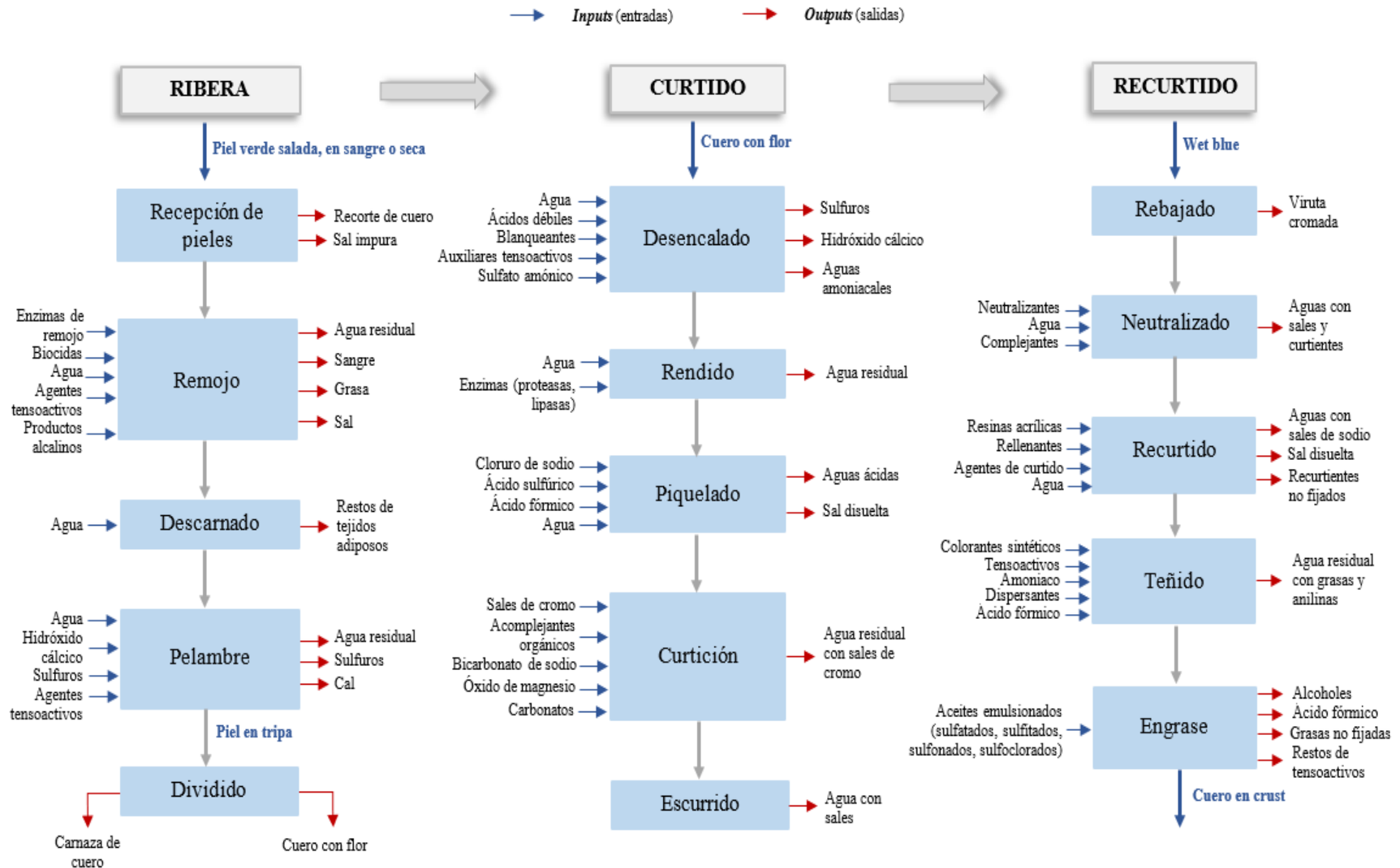
- **Engrase:** El cuero se impregna con aceites emulsionados para darle el acabado deseado (flexible, suave y fuerte). Para ello se puede emplear aceite animal, vegetal o mineral transformados en emulsionables, o por la adición de tensoactivos u alcohol miscible en el agua. En consecuencia, se obtienen baños con restos de tensoactivos, grasas no fijadas, alcoholes, y ácido fórmico (Instituto Tecnológico de la Producción, 2018).

ETAPA DE ACABADO: Consiste en el acondicionado, palizonado y tesado, pintado, batanado y planchado (Córdova et al., 2014), consideradas como operaciones mecánicas sobre el cuero seco que generan recortes de piel teñida, polvo, trozos de piel, etc. (Instituto Tecnológico de la Producción, 2018) para obtener un cuero con características específicas en cuanto al brillo, color, tacto, y gradado, empleando para ello diferentes pigmentos, ceras, plastificantes, ligantes, entre otros (De la Rosa, 2017).

En la **Figura 3** se presenta un flujograma del proceso de curtido según las fases de ribera, curtido y recurtido, obteniendo como producto final un cuero apto para diferentes usos; cada etapa busca cumplir con los objetivos propuestos según el grado de procesamiento de la piel, necesitando diferentes materias primas (reactivos químicos, agua, energía, etc.), que tras su uso deriva residuos con un alto número de contaminantes, en proporciones variables según las materias primas, procesamiento y producto final deseado (Tejerina et al., 2013).

Figura 3

Flujograma del proceso productivo de una curtiembre



b. Efluentes industriales

Chambi (2021) manifiesta que en el Parque Industrial de Río Seco (PIRS) la presencia de curtiembres ha generado la descarga continua de efluentes, incrementando los niveles de cromo en el medio ambiente y contaminándolo de forma irreversible. Visto ello y de acuerdo con lo señalado por Monroy et al. (2019), los procesos de mayor contaminación con relación a los vertimientos serían el remojo, pelambre, piquelado, curtido, desencalado y recurtido, pues presentan sales de amonio, bisulfito de sodio, enzimas, ácidos orgánicos e inorgánicos, y sales de cromo, evidenciando que al no establecerse un proceso estandarizado para el procesamiento de las pieles, no se podría universalizar las propiedades de los efluentes, habiendo una gran variabilidad en la matriz de sus aguas residuales dependiendo de cada curtidora (Chambi, 2021). Sin embargo, en la **Tabla 3** se detallan los niveles de concentración de los principales parámetros de control para la legislación ambiental vigente (Basurto & Medina, 2023), exhibiendo que estas aguas residuales presentan un color marrón oscuro y olores característicos resultantes de la presencia de todos los compuestos químicos (Alcarraz, 2023).

Tabla 3

Características fisicoquímicas del efluente de curtiembre

Parámetro	Unidad	Concentración	LMP para efluentes de las actividades de curtido (D.S. N° 010-2023-MINAM)
pH	13	Unidades de pH	6 - 9
Turbidez	1 000	NTU	-
DBO ₅	3 282	mg/L	30
DQO	7 860	mg/L	50
Cr (VI)	0.6	mg/L	0.1
SST	5 000	mg/L	30

Nota. Adaptado de (Basurto-Flores et al., 2023).

2.2.3. Cromo VI

a. Propiedades físicas y químicas

El cromo es un metal de transición de aspecto blanco plateado, resistente a la corrosión, de estructura cúbica, cristalino y muy duro que se sitúa en el grupo VI-B de la tabla periódica,

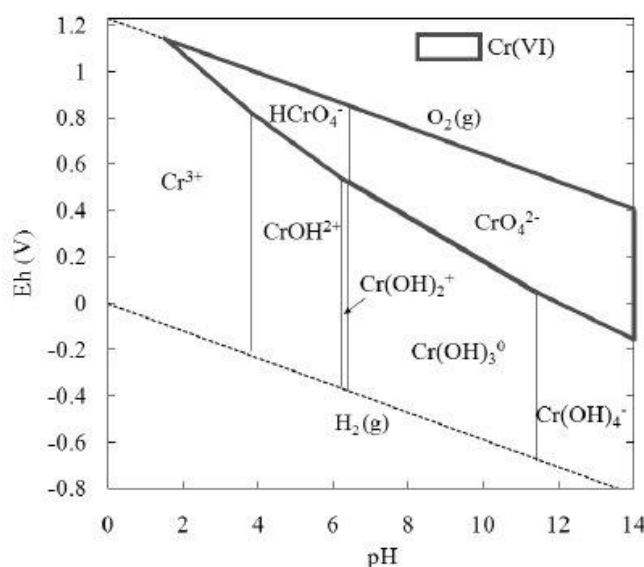
cuyos estados de oxidación más predominantes en el ambiente, debido a su abundancia y estabilidad, son el Cr (III) y Cr (VI) (Alvarez & Vilca, 2021).

El Cr (VI), la especie más tóxica, comúnmente es de origen antrópico, ya que es empleado en diferentes industrias manufactureras, como la fabricación de explosivos, aleación de metales, curtido de cuero, elaboración de pigmentos, etc. (Hernández, 2015). Esta especie se presenta habitualmente en forma de cromatos $(CrO_4)^{2-}$, dicromatos $(Cr_2O_7)^{2-}$ y oxianiones hidrosolubles, los cuales son móviles en ambientes acuáticos y en el suelo, y que en concentraciones elevadas pueden exceder la capacidad reductora del medio y perdurar como un contaminante (Alvarez & Vilca, 2021). Asimismo, según la Agencia Internacional para la Investigación del Cáncer (IARC), el Departamento de Salud y Servicios Humanos (DHHS) y la Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos (EPA) han catalogado a este metal como un agente cancerígeno del grupo A, según sus consecuencias crónicas y sub-crónicas (Arroyo, 2011).

Los compuestos de Cr (VI) son fuertes agentes oxidantes que poseen una elevada solubilidad y la capacidad de penetrar rápidamente las membranas biológicas (Alvarez & Vilca, 2021); estos compuestos, dependiendo del pH y el potencial redox, generan especies aniónicas y neutras, tal como se observa en la **Figura 4**.

Figura 4

Diagrama de Eh vs pH para la especiación de cromo en solución acuosa, a 25 °C y 1 atm

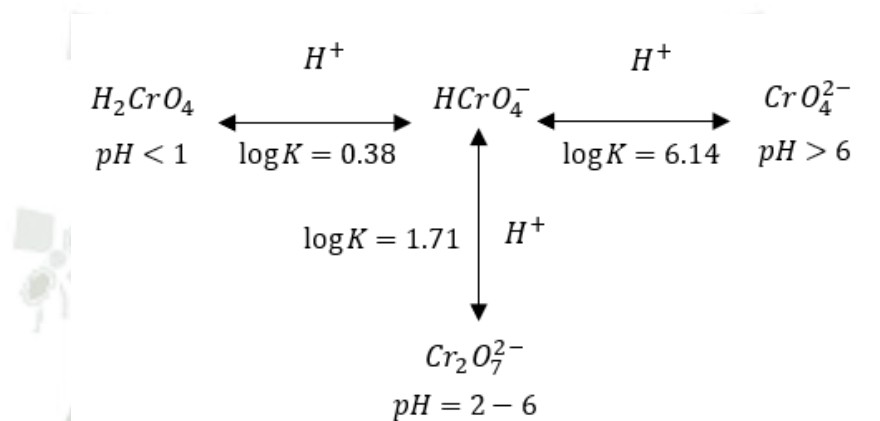


Nota. Tomado de (Quishpe, 2010).

Así pues, como se observa en la **Figura 5**, a un pH inferior a 1 predomina el ácido crómico (H_2CrO_4), a un pH en un rango de 1 a 6 existe el ion hidrogeno cromato ($HCrO_4^-$), mientras que el ion cromato (CrO_4^{2-}) prevalece a un pH superior a 6. El ion dicromato ($Cr_2O_7^{2-}$), se forma a partir de la dimerización del ion hidrogeno cromato ($HCrO_4^-$), cuando la concentración es superior a 10^{-2} M de Cr (VI) (Azario, 2014; Dávila, 2017).

Figura 5

Especiación del Cr (VI) según el pH



Nota. Adaptado de (Dávila, 2017).

b. Toxicidad

▪ Efectos en la salud

El cromo hexavalente, al ser la especie más tóxica de este metal, ocasiona efectos adversos en la salud humana, donde la gravedad de estos se verá influenciada por la frecuencia, el nivel de exposición, la duración, y la vía de exposición (contacto a través de la piel, ingestión o inhalación) (Dávila, 2017). Entre algunos efectos se mencionan los siguientes:

- **Carcinogenicidad:** La exposición prolongada a este contaminante, particularmente por medio de la inhalación, puede ocasionar una mayor probabilidad de adquirir cáncer de pulmón y cáncer nasal (OEHHA, 2016).
- **Irritación cutánea y dermatitis alérgica:** El contacto directo con concentraciones elevadas de Cr (VI) puede provocar reacciones alérgicas en la piel, úlceras, dermatitis, corrosión en la piel, eccema, etc. (Alvarez et al., 2021).

- **Daño ocular:** La exposición directa de forma crónica a derivados de Cr (VI) puede causar lagrimeo y conjuntivitis (Prado & Ruiz de Somocurcio, 2013).
- **Irritación de las vías respiratorias:** La inhalación de vapores con compuestos de Cr (VI) puede causar irritación en la nariz, pulmones y garganta, y en casos graves podría desencadenar en asma, neumonitis, faringitis y bronquitis (Alvarez et al., 2021; OEHHA, 2016).
- **Toxicidad sistémica:** La ingestión de cantidades considerables de Cr (VI) puede generar consecuencias negativas en diferentes órganos y sistemas, incluyendo afecciones en el tracto gastrointestinal, insuficiencia renal aguda y daño hepático (Prado & Ruiz de Somocurcio, 2013).
- **Mutagenicidad:** Según diferentes estudios, se ha demostrado que el cromo hexavalente origina mutaciones en células procariotas y eucariotas, así como también podría ser el principal responsable de generar alteraciones en el ADN, contribuyendo su potencial carcinogénico (Téllez et al., 2004).

▪ Efectos en el medio ambiente

Según lo mencionado anteriormente, la liberación de cantidades significativas de cromo hexavalente, dado su potencial de movilidad y toxicidad, también puede generar efectos negativos en el medio ambiente. A continuación, se describen algunos de ellos:

- **Agua:** En las comunidades acuáticas, la toxicidad de los compuestos solubles de Cr (VI) dependerá de la dureza del agua, el pH, la temperatura, y las especies que habitan en este medio (Arroyo, 2011). En líneas generales, la exposición prolongada a este contaminante puede ocasionar la disminución de la población de las especies y a su vez alteraciones en dichos sistemas acuáticos (Dávila, 2017).
- **Suelo:** La toxicidad del Cr (VI) ocasiona la pérdida de la estructura y la alteración de las funciones básicas del suelo, minimizando su riqueza microbiana y desencadenando en la degradación total del mismo (Morales, 2017). Cabe destacar que la movilización y toxicidad del contaminante se verá influenciado por las condiciones ambientales y las características del suelo (Liu et al., 2023).

- **Plantas:** Se evidencia la presencia de diferentes efectos tóxicos morfológicos, bioquímicos y fisiológicos (Arizábal, 2018); principalmente lesiones en su sistema radicular, alteración de su rendimiento enzimático, y un desarrollo deficiente de las raíces y las hojas, estas últimas se tornan de un color pardo rojizo con la presencia de algunas manchas negras (Arizábal, 2018; Ramirez, 2016).
- **Cadena alimenticia:** Si bien este contaminante no se bioacumula eficazmente como otros metales, se puede reducir a su forma trivalente (Cr (III)), la cual posee una mayor tendencia a bioacumularse en los diferentes niveles tróficos, lo que puede generar implicaciones adversas en la salud de los organismos y a su vez para los seres humanos (Hernández, 2015).

c. Métodos para el tratamiento de efluentes provenientes de la industria del curtido

▪ Métodos de tratamiento fisicoquímicos

El tratamiento primario de las aguas residuales procedentes del proceso de curtido se realiza por medio de tratamientos fisicoquímicos, con el fin de reducir considerablemente el contenido de sólidos en suspensión, cromo y sulfuros; principalmente por coagulación-floculación, filtración o decantación (CONAMA, 1999; Zevallos, 2014). Entre estos tratamientos se pueden mencionar los siguientes:

- **Coagulación - Floculación:** Este tratamiento implica añadir productos químicos para eliminar partículas en suspensión, principalmente coloides y finas, de los efluentes industriales. Primeramente, se aplica la coagulación, proceso inicial en donde las partículas dispersas ((0.001-0.01) mm) y coloidales (<0.001 mm), a través de la adición de un coagulante, se aglomeran formando coágulos visibles debido a la anulación de sus cargas eléctricas. Los coagulantes más utilizados en la industria del curtido son el cloruro férrico y el sulfato de aluminio (alumbre). Seguidamente, prosigue el proceso de floculación, el cual consiste en la introducción de un floculante que, por medio de una agitación lenta, unirá las partículas desestabilizadas, dando lugar a la formación de partículas aglutinadas o también llamadas flóculos grandes con un peso específico superior al agua, para que finalmente estos puedan ser separados, bien por flotación o sedimentación (Bravo, 2017; Arcos, 2017; Pineda, 2019).

Es importante destacar, que el ajuste de la dosis del coagulante y floculante, así como las condiciones de agitación, permitirán la optimización de este proceso, tomando en cuenta que ello se verá influenciado según las condiciones de operación y la composición particular de los efluentes de cada curtiembre (Bravo, 2017).

- **Precipitación química:** Es una tecnología que permite reducir los iones metálicos de las aguas residuales de manera considerable por medio de la adición de un reactivo adecuado, transformándolo en una forma sólida, es decir, un precipitado que tiende a ser insoluble, en forma de sulfuros e hidróxidos, lo que facilita su eliminación a través de un tratamiento posterior como la decantación o filtración (Condori & Pumacayo, 2019; Tamjidi & Ameri, 2020).

La precipitación química del cromo se consigue empleando magnesita u óxido de magnesio comercial, donde este y otros metales precipitan como hidróxidos insolubles. No obstante, este proceso no resulta ser idóneo por la acción de sólidos suspendidos, grasas, materia orgánica, etc.; pues es necesario la aplicación de un proceso adicional para su eliminación (Condori & Pumacayo, 2019; Pineda, 2019).

- **Intercambio iónico:** Es una reacción química reversible, en la que los iones metálicos de un efluente industrial son reemplazados por otros iones de carga similar unido a un material sólido inmóvil, que suele ser resina orgánica sintética o zeolita inorgánica natural, siendo la primera la más empleada ya que sus características le permiten acondicionarse a aplicaciones particulares (Tamjidi & Ameri, 2020). Usualmente esta resina tiene la capacidad de intercambiar iones hidroxilo por aniones, e iones hidrógeno por cationes (Fernandez & Guzman, 2019). Cabe mencionar que este método posee un elevado costo y es susceptible a la precipitación por materiales orgánicos, y a la oxidación por algunos productos químicos particulares (Tamjidi & Ameri, 2020).
- **Ósmosis inversa:** Es un proceso de purificación de aguas residuales que emplea una membrana semipermeable para separar y eliminar sólidos disueltos, moléculas grandes, partículas, materia orgánica, virus y bacterias (Miranda, 2012), aplicando una presión superior a la osmótica para permitir el paso del solvente a través de la membrana, pero no del soluto (Cruces & Aguilar, 2021). La ósmosis inversa involucra un proceso de difusión, por ende, la eficacia de separación dependerá de la

concentración del contaminante, el caudal y la presión del agua (Condori & Pumacayo, 2019).

- **Electrocoagulación:** Es un método que emplea corriente eléctrica, a través de electrodos de hierro o aluminio, para desestabilizar la carga de las partículas contaminantes que se localizan emulsionadas, disueltas o en suspensión en un medio acuoso. Durante este proceso, los electrodos comienzan a corroerse parcialmente liberando iones de hierro o aluminio, que reaccionan con el hidróxido en el agua y forman hidróxidos metálicos, los cuales actúan como coagulantes que neutralizan la carga de los contaminantes provocando que se aglomeren en flóculos, y estos son empujados hacia la superficie por la liberación de burbujas de hidrógeno gaseoso, facilitando su eliminación por medio de un método de separación secundaria (Laura & Salinas, 2020; Rios, 2022).

▪ **Métodos de tratamiento biológicos**

Los tratamientos biológicos se realizan por medio de la actividad biológica de los microorganismos (aeróbicos o anaeróbicos), con el fin de eliminar los sólidos coloides no sedimentables y estabilizar la materia orgánica presentes en los efluentes provenientes de la industria de curtiembre (Liberal et al., 2010; Parada et al., 2019). Algunos de estos tratamientos incluyen:

- **Lodos activados:** Es un sistema que utiliza microorganismos presentes en un fango o lodo para degradar la materia orgánica en compuestos tolerables para el medio ambiente (Arcos, 2017). Su mecanismo se fundamenta en el ingreso del agua a tratar en un reactor biológico aeróbico, a fin de degradar la materia orgánica, la cual viene a ser el suministro de los microorganismos (Cervantes, 2022), siendo dirigida posteriormente a un sedimentador secundario, en donde la biomasa (lodo activado) sedimenta, separándose del agua residual tratada, la cual puede ser descargada o si es necesario puede conducirse a un tratamiento adicional.
- **Filtros percoladores:** Es un tratamiento que emplea un lecho de material filtrante, como por ejemplo arcilla, rocas, gravas, etc., en los que se forma una biopelícula, con la finalidad de depurar los contaminantes orgánicos presentes en el efluente, pasando previamente por un pretratamiento, que generalmente incluye un sistema de

sedimentación que remueve los sólidos en suspensión y otros compuestos, seguido de un sedimentador secundario, donde los materiales biológicos que se hayan desprendido del filtro sedimenten y se separen del agua tratada (Arizábal, 2018; Quispe & Garcia, 2016).

- **Fitorremediación:** Es un conjunto de tecnologías que emplean plantas y sus comunidades microbianas asociadas a ellas para mineralizar, degradar, remover, transformar, estabilizar o volatilizar ex situ o in situ la concentración de diferentes compuestos orgánicos e inorgánicos, gracias a los procesos bioquímicos que realizan estos organismos (Delgadillo et al., 2011), pudiendo emplearse como un método de eliminación, o bien de contención según las condiciones del medio, el tipo de contaminante y el grado de limpieza exigido como se visualiza en la **Tabla 4** (Delgadillo et al., 2011; Molero, 2023).

Tabla 4

Mecanismos de fitorremediación

Método	Proceso	Mecanismo	Contaminantes
Eliminación	Fitovolatilización	Volatilizar contaminantes por medio de las hojas.	Orgánicos e inorgánicos
	Fitodegradación	Degradar contaminantes en sustancias menos tóxicas mediante el uso de plantas.	Orgánicos
	Fitoextracción	Hiperacumulación.	Inorgánicos
Contención	Fitoimmobilización	Acumulación de contaminantes en la rizosfera.	Orgánicos e inorgánicos
	Rizofiltración	Absorber y concentrar contaminantes a través de las raíces.	Orgánicos e inorgánicos
	Fitoestabilización	Complejación.	Orgánicos e inorgánicos

Nota. Adaptado de (Delgadillo et al., 2011).

- **Reactores aerobios:** Los más aplicados son los reactores discontinuos secuenciales (SBR), los cuales operan en ciclos o lotes combinando procesos de llenado, aireación, reacción, sedimentación y decantación (Arizábal, 2018). Su funcionamiento consiste

en el bombeo del agua residual al reactor aerobio, seguido de la fase de aireación para el suministro de oxígeno a los microorganismos, y por último la sedimentación de las partículas sólidas para la formación de un sobrenadante clarificado, el cual sea descargado como efluente (Muñoz & Ramos, 2014). Cabe destacar que, tras varias etapas, la eliminación de los lodos acumulados es necesaria para conservar un equilibrio del sistema (Arcos, 2017).

- **Reactores anaerobios:** Los más utilizados son los reactores UASB (reactor anaeróbico de lodos de flujo ascendente), los cuales son empleados en el tratamiento de aguas residuales con altas cargas orgánicas. Su operatividad se fundamenta en el ingreso del agua residual por la parte inferior del reactor, sobre el cual el agua fluye hacia arriba y entra en contacto con un lodo denso, formado por bacterias anaeróbicas y otros microorganismos, que descomponen la materia orgánica del efluente, y la transforman en biogás que posteriormente se libera por la parte superior del reactor (Arcos, 2017).

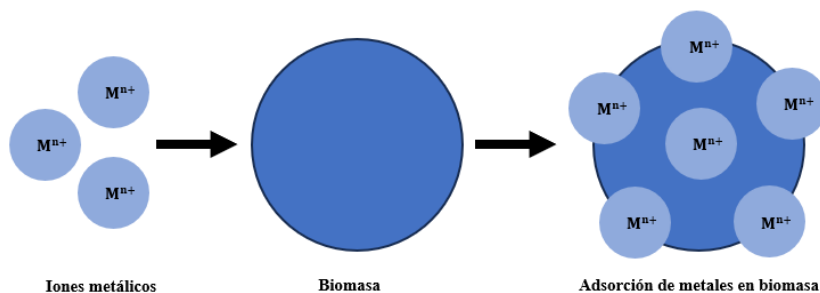
▪ **Bioadsorción**

Es un proceso que emplea biomasa muerta o viva (activada o no activada) como material biosorbente para la eliminación de iones metálicos (adsorbato) presentes en una fase líquida (solución), los cuales se concentran sobre la superficie de la fase sólida (adsorbente), por medio de diferentes mecanismos químicos y físicos, que incluyen la adsorción y el intercambio iónico, como se observa en la **Figura 6** (Cañazaca & Ccama, 2017; Mejía, 2006; Rico & Domínguez, 2015).

Para el éxito de dicho proceso, debe darse una gran afinidad entre el adsorbente y el adsorbato, ya que este último es atraído y capturado por el adsorbente a través de diferentes mecanismos, como la interacción con los diversos grupos funcionales presentes en su superficie, siendo los potenciales sitios de unión los fosfatos, hidroxilos, aminas, amidas, sulfhidrilos, carboxilos, tioésteres, imidazoles, etc. Asimismo, existen diferentes factores determinantes que pueden afectar el proceso de adsorción, tales como la temperatura, dosis del adsorbente, tiempo de contacto y la concentración del metal (Challco, 2022; Mejía, 2006).

Figura 6

Bioadsorción de iones metálicos



Nota. Adaptado de (Doria et al., 2013).

- **Mecanismos de bioadsorción**

- **Adsorción física o fisorción:** Es un proceso rápido y reversible, por el cual átomos o moléculas de una determinada sustancia son retenidas en la superficie sobre la que ocurre la adsorción, por medio de la formación de enlaces débiles, generalmente fuerzas de van der Waals (Contreras & Mora, 2020; Pinazo, 2015).
- **Adsorción química o quimisorción:** Es un proceso lento y generalmente irreversible, pues implica la formación de enlaces químicos fuertes entre el adsorbente y el adsorbato, los cuales pueden ser iónicos y covalentes (Pinazo, 2015).
 - **Intercambio iónico:** Es un proceso que se basa en la transferencia iónica entre dos electrolitos o una solución de electrolitos que contienen, en su estructura, numerosas sales tales como Ca^{2+} , Na^+ , K^+ y Mg^{2+} (Contreras & Mora, 2020).
 - **Formación de complejos:** La formación de complejos se produce por la adhesión del contaminante a través de enlaces químicos a los centros activos de la pared celular del bioadsorbente (Cueva & Zaira, 2020; Pinazo, 2015).
 - **Precipitación:** Este mecanismo se asocia a la formación de un complejo en la superficie celular del bioadsorbente que seguidamente será hidrolizado (Cueva & Zaira, 2020; Pinazo, 2015).

- **Factores fisicoquímicos**

El proceso de bioadsorción se ve influenciado por diferentes factores que pueden incrementar o disminuir la captación de iones metálicos, tales como las condiciones del medio, parámetros fisicoquímicos, propiedades del contaminante y propiedades del adsorbente (Nina & Huanca, 2020).

- **Efecto de la temperatura:** La influencia de la temperatura en la bioadsorción está sujeta a la termodinámica del proceso, por lo regular, cuando la temperatura disminuye, por ser un proceso endotérmico, la adsorción se ve favorecida. La temperatura no influye de manera radical en el proceso de bioadsorción si se maneja en un rango específico (Nina & Huanca, 2020), sin embargo, un incremento elevado de la temperatura podría afectar la capacidad del material biosorbente, disminuyendo la adsorción (Tejada et al., 2015). No obstante, en algunos casos, cuando el solvente obstaculiza la transferencia de moléculas del adsorbato a la superficie del adsorbente o si la solución es muy concentrada, una alta temperatura, puede favorecer el proceso de adsorción (Román, 2021).
- **Efecto del pH:** El pH es un factor que controla la capacidad de adsorción de metales pesados en una solución acuosa, afectando la carga superficial del adsorbente y la distribución de las especies químicas del compuesto adsorbido durante el proceso de adsorción (Nina & Huanca, 2020), siendo importante enfatizar que el pH ideal será distinto para cada sistema de bioadsorción estudiado, con base en el bioadsorbente, el metal y la composición de la solución que comprende el compuesto a remover. Generalmente, el proceso de adsorción incrementa con el aumento del pH, puesto que el efecto de competencia entre iones de metales pesados y protones se reduce, al igual que la fuerza de repulsión electrostática; sin embargo, luego de un valor específico de pH, la eficiencia disminuye, lo que puede suscitar la precipitación del metal en la solución, subestimando la capacidad de adsorción del bioadsorbente (Salas & Sarcco, 2017; Tamjidi & Ameri, 2020). De esta manera el pH de una solución acuosa cambia el estado de los grupos funcionales alterando sus interacciones con los contaminantes, por lo que valores de pH altos favorecen la adsorción de cationes

y valores bajos determinan la adsorción de aniones, en consecuencia, un pH entre 4-7 suele ser ideal para el proceso de bioadsorción (Tejada et al., 2015).

- **Efecto del tamaño de partícula:** El tamaño de partícula influye de manera significativa sobre la capacidad del proceso de adsorción y la velocidad de reacción. Si el tamaño de partícula se reduce, la capacidad de adsorción aumenta, incrementando así el área de superficie específica y la accesibilidad de las moléculas pequeñas (Salas & Sarcco, 2017). Sin embargo, si el tamaño de partícula se reduce a más del doble del diámetro característico de la molécula, las partículas empiezan a superponerse, lo cual puede conducir a un bloqueo de los sitios activos, reduciendo la disponibilidad de estos y por lo tanto la capacidad de adsorción disminuye (Román, 2021). Por ello es recomendable que el tamaño no sea mayor a 1 mm, ya que una menor dimensión de partícula permitirá un mayor número de centros activos disponibles que darán lugar a la reacción, y a un fácil acceso a estos por parte del adsorbato (Nina & Huanca, 2020).
- **Influencia de la superficie y estructura de los poros:** Tanto la superficie como la estructura de los poros en el material adsorbente desempeñan un papel clave en la capacidad y eficiencia del proceso de adsorción. Generalmente una mayor área superficial concede un mayor número de sitios activos, lo cual incrementa la capacidad de adsorción (Román, 2021). Por otro lado, la dimensión de los poros permitirá el acceso y la adsorción de determinadas moléculas, los cuales, según la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC), pueden clasificarse en tres grupos: macroporos (>50 nm diámetro), mesoporos ((2-50) nm diámetro) y microporos (<2 nm diámetro), donde los macroporos y mesoporos permitirán una difusión más rápida, mientras que los microporos si bien poseen un área superficial mayor, la difusión será más lenta (Marín, 2004; Román, 2021).
- **Presencia de otros iones:** La presencia de otros iones en la disolución afectará la capacidad de retención del bioadsorbente, pues existe una competencia entre las especies iónicas de la solución por el interés de los sitios activos del material, causando una disminución de la retención de los iones metálicos (Cueva & Zaira, 2020; Salas & Sarcco, 2017).

d. Técnicas de cuantificación del cromo

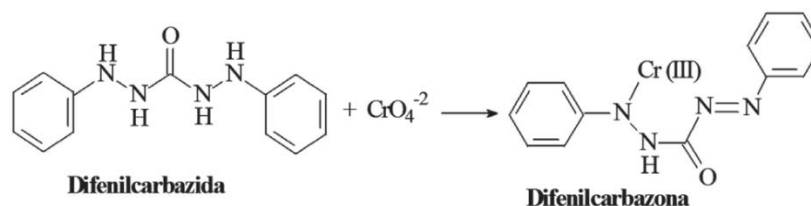
▪ Espectroscopia de absorción UV-visible (UV-vis)

Es una técnica analítica que mide la atenuación de un haz de luz luego de pasar a través de una muestra o después de la reflexión de una superficie de una muestra, incluyendo una diversidad de mediciones de transmitancia, adsorción y reflectancia en las regiones visible, ultravioleta cercana (UV) e infrarroja cercana (NIR) en un espectro electromagnético (Tissue, 2003), en otras palabras, una longitud de onda comprendida entre (380-780) nm (Hussain et al., 2021b); lo que permite la identificación de sustancias químicas (análisis cualitativo), así como la determinación de su concentración (análisis cuantitativo) (Abril et al., 2010). Esta técnica es ampliamente utilizada como medio principal para analizar concentraciones, caracterizar la cinética de reacciones, procesos químicos y en la detección cromatográfica (Edwards & Alexander, 2017).

▪ Difenilcarbazida

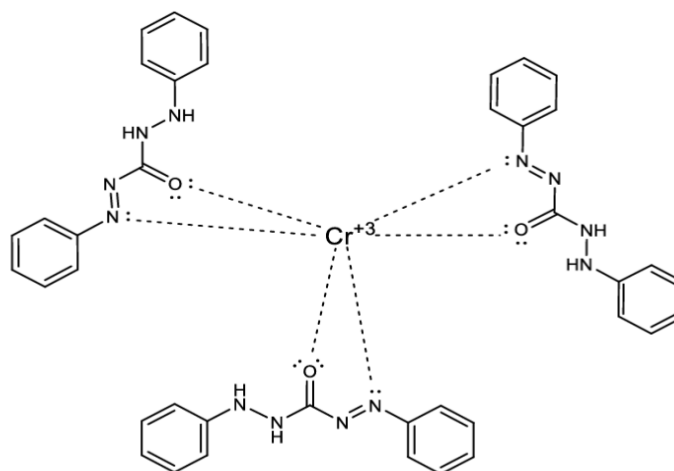
La difenilcarbazida ($C_{13}H_{14}N_4O$) es un compuesto orgánico empleado frecuentemente para la determinación de la concentración del ión metálico Cr (VI) aplicando el método colorimétrico (Sánchez, 2020), pues es una metodología analítica usada y apropiada en el ambiente científico - técnico (Severiche & González, 2013). Es así que este complejo en un medio ácido en reacción con el cromo hexavalente de una muestra logrará la formación de una mezcla de color violeta, deduciéndose que el valor de absorbancia arrojada por el espectrofotómetro es proporcional a la concentración de cromo (Sánchez, 2020).

La **Figura 7** muestra el complejo resultante de una reacción redox en donde se denota como el Cr (VI) se reduce a Cr (III), sumado a la oxidación de la difenilcarbazida en difenilcarbazona (Sánchez, 2020).

Figura 7
Estructura del acomplejante 1,5-difenilcarbazida


Nota. Tomado de (Doria et al., 2013).

Producto de ello, se obtiene un quelato (difenilcarbazona + Cr (III)), el cual está compuesto por 3 moléculas de difenilcarbazona y 1 molécula de Cr (III) unidos a través de enlaces covalentes como se muestra en la **Figura 8** (Huanca, 2019).

Figura 8
Complejación de la difenilcarbazona con Cr (III)


Nota. Tomado de (Huanca, 2019).

Según algunos expertos, se determinó que el tiempo necesario para que suceda dicha reacción (coloración) sería de al menos treinta minutos, en los que se alcance a formar la máxima cantidad del complejo en disolución. Asimismo, el disolvente ideal para suscitar este complejo es la acetona, en vista de que su producción es de forma directa y selectiva al momento de determinar Cr (VI) (Sánchez, 2020).

Este método puede ser empleado para analizar muestras de agua natural o tratada en el rango de (100-1000) $\mu\text{g/L}$, empleando el método 3500 - Cr del Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (Sánchez, 2020).

Para la validación de este método se hará uso y estudio de los parámetros de:

- **Linealidad:** Entendido como la proporcionalidad entre la concentración del analito y su respuesta, siendo necesaria su construcción en vista del trabajo con un estándar para las demás mediciones de la experimentación (Huanca, 2019).
- **Precisión:** Es la medida de reproducibilidad y repetibilidad de las mediciones por un instrumento, estableciendo el grado de relación en un conjunto de medidas de similar valor (Huanca, 2019).
- **Repetibilidad:** Decreta la precisión del instrumento cuando el grupo de medidas de igual magnitud se ejecutan de forma repetitiva, manejando las mismas condiciones de medida, entre ellas el mismo criterio de lectura, procedimiento de la medida, instrumento, e intervalos de tiempo pequeños entre cada medición (Huanca, 2019).

2.2.4. Modelos cinéticos de adsorción

La cinética de adsorción hace referencia a la velocidad con la que es atrapado el adsorbato, examinando su tiempo de retención en la interfase sólido-solución, es decir, que permite anticipar la rapidez con la que un contaminante se elimina de un efluente tratado durante un tiempo de contacto establecido (Pinzón & Vera, 2009), para con ello evaluar la eficiencia del adsorbente y el diseño (Figuerola et al., 2014).

Generalmente, la remoción de iones metálicos de una solución acuosa por bioadsorción depende de los mecanismos químicos que implica la interacción de estos iones con los grupos activos característicos de la superficie del bioadsorbente. Por ello, la cinética de bioadsorción describe el desarrollo de cada etapa involucrada en el proceso, reconociendo cuál de ellas se comporta como el factor limitante, ya sea difusión, reacción química y/o transferencia de masa (Pinzón & Vera, 2009).

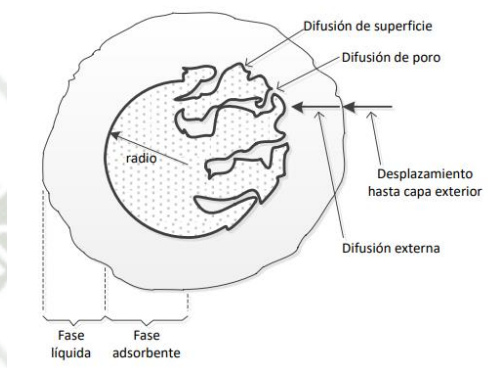
Según Escobedo (2018), el mecanismo de la cinética de bioadsorción, de acuerdo con lo expresado en la **Figura 9**, consta de las siguientes etapas:

- La transferencia de los iones metálicos que se encuentran en la solución a la capa externa que rodea la partícula.
- La difusión externa, donde se da el desplazamiento desde la capa externa a la superficie del adsorbente.

- La difusión intraparticular, en la que el soluto se moviliza desde la superficie hacia los sitios activos dentro de la partícula, esta difusión puede ser homogénea de superficie o intraparticular de poro.
- La adsorción en los sitios activos mediante interacciones iónicas, formación de complejos o precipitación, es decir, el desplazamiento de las moléculas del adsorbato sobre la superficie de la partícula previo a la desorción.

Figura 9

Mecanismo de la cinética de bioadsorción



Nota. Tomado de (Escobedo, 2018).

Cabe resaltar que, la cinética de adsorción de metales pesados puede ser analizada mediante el empleo de modelos cinéticos de pseudo-primer orden, pseudo-segundo orden, de difusión intrapartícula, Elovich y primer orden reversible (Escobedo, 2018).

a. Modelo cinético de pseudo-primer orden

Es el modelo propuesto por Lagergren, que se basa en determinar la capacidad de adsorción de equilibrio del adsorbente (Cueva & Zaira, 2020) y la velocidad del proceso de adsorción en un sistema líquido-sólido, suponiendo un proceso de adsorción física que se rige según la **ecuación 1** (Wang & Guo, 2020):

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \dots (1)$$

Al integrar la **ecuación 1**, y empleando las condiciones límite de $q_t = 0$ a $t = 0$ y $q_e = q_t$ a $t = t$, se obtiene la **ecuación 2** en forma linealizada (Vareda, 2023):

$$\ln(q_e - q_t) = \ln(q_e) - k_1 t \dots (2)$$

Donde:

- q_e : Cantidad del adsorbato adsorbido en el equilibrio (mg/g)
- q_t : Cantidad del adsorbato adsorbido en un tiempo t (mg/g)
- k_1 : Constante cinética de pseudo-primero orden (min^{-1})
- t : Tiempo de contacto (min)

b. Modelo cinético de pseudo-segundo orden

Es el modelo propuesto por Ho y McKay, fundamentado en la capacidad de adsorción de equilibrio del adsorbente (Cueva & Zaira, 2020) y la adsorción del adsorbato en múltiples sitios activos del adsorbente, implicando un proceso de adsorción química, debido a la transferencia de electrones o la distribución de fuerzas de valencia entre el adsorbente y adsorbato (Rosas, 2019). Este modelo se basa en la **ecuación 3** (Wang & Guo, 2020):

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \dots (3)$$

Realizando la integración de la **ecuación 3**, y empleando las condiciones límite de $q_t = 0$ a $t = 0$ y $q_e = q_t$ a $t = t$, se obtiene la **ecuación 4** en forma linealizada (Vareda, 2023):

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \dots (4)$$

Donde:

- q_t : Cantidad del adsorbato adsorbido en un tiempo t (mg/g)
- k_2 : Constante cinética de pseudo-segundo orden ($g/mg \cdot min$)
- q_e : Cantidad del adsorbato adsorbido en el equilibrio (mg/g)
- t : Tiempo de contacto (min)

2.2.5. Isotermas de adsorción

Precisa la relación existente entre la cantidad de adsorbato adsorbido por peso unitario de adsorbente y la concentración del adsorbato en solución tras haber logrado el equilibrio a una temperatura constante. Para obtener las isotermas de adsorción se ejecutan diferentes experimentos, en los cuales se agrega diferentes dosis del adsorbente a un volumen de una solución con una concentración determinada de adsorbato. Esta mezcla permanece a una agitación y

temperatura constante hasta alcanzar el equilibrio, seguidamente se mide la concentración en la fase acuosa del adsorbato y finalmente se halla la capacidad de adsorción en el equilibrio para cada experimento mediante la **ecuación 5** (Andrade, 2007):

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) V}{m} \dots (5)$$

Donde:

- q_e : Cantidad del adsorbato adsorbido por unidad de masa de adsorbente en el equilibrio (mg/g)
- C_0 : Concentración inicial del adsorbato (mg/L)
- C_e : Concentración del adsorbato en el equilibrio (mg/L)
- V : Volumen de la solución (L)
- m : Masa del adsorbente (g)

Cabe destacar que, para describir la capacidad de adsorción en el equilibrio de un adsorbente se han establecido diferentes ecuaciones o modelos matemáticos, siendo los más empleados Langmuir, Freundlich y Brunauer- Emmet-Teller (BET) (Mozaffari et al., 2022).

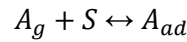
a. Isoterma de Langmuir

Es un modelo no empírico que explica la adsorción en una superficie homogénea, asumiendo que el adsorbato se comporta como un gas ideal en un sistema isotérmico (Condori & Pumacayo, 2019), basándose en los siguientes supuestos:

- La adsorción se restringe a la formación de una monocapa (Chen et al., 2022).
- Las moléculas de adsorbato se adsorben en sitios idénticos y específicos de la superficie (Chen et al., 2022), donde la energía de adsorción es continua (Húmpola, 2013).
- No existe interacción entre las moléculas adsorbidas (Condor & Vega, 2021).
- La atracción entre el adsorbato y la superficie del adsorbente se fundamenta primordialmente en fuerzas físicas (fuerzas de Van der Waals o electrostáticas) (Meza & Mallaupoma, 2018).

Igualmente, este modelo expresa que el adsorbente es una superficie sólida ideal conformada por un conjunto de sitios activos que atraen al adsorbato y posteriormente se unen a él, donde esta unión se traduce en una reacción química de equilibrio entre la molécula gaseosa del

adsorbato (A_g) y un sitio de adsorción disponible (S), generando una molécula adsorbida (A_{ad}) con una constante de equilibrio correspondiente (K_{eq}) (Condori & Pumacayo, 2019):



En base a ello, la formulación matemática de esta isoterma puede derivarse a partir de consideraciones de tipo termodinámico, mecánico estadístico o cinético (Húmpola, 2013), expresándose mediante la **ecuación 6** (Chen et al., 2022):

$$q_e = q_{max} \left(\frac{K_L C_e}{1 + K_L C_e} \right) \dots (6)$$

Donde:

- q_e : Cantidad de adsorbato adsorbido en el equilibrio (mg/g)
- q_{max} : Cantidad máxima adsorbida por unidad de masa de adsorbente que forma una monocapa (mg/g)
- K_L : Constante de equilibrio de Langmuir (mg/g)
- C_e : Concentración de equilibrio (final) del adsorbato en la solución (mg/L)

Para el ajuste de los datos experimentales, la **ecuación 6** puede linealizarse y expresarse de las siguientes formas (**ecuaciones 7, 8, 9 y 10**) (Chen et al., 2022):

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_{max} K_L} + \frac{C_e}{q_{max}} \dots (7)$$

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_{max} K_L} * \frac{1}{C_e} + \frac{1}{q_{max}} \dots (8)$$

$$q_e = q_{max} - \frac{q_e}{C_e} \left(\frac{1}{b} \right) \dots (9)$$

$$\frac{q_e}{C_e} = K_L q_{max} - b q_e \dots (10)$$

Posteriormente se efectúa el cálculo del factor de separación (R_L) según la **ecuación 11**, expresado como una constante adimensional (Chen et al., 2022):

$$R_L = \frac{1}{(1 + K_L C_0)} \dots (11)$$

Donde:

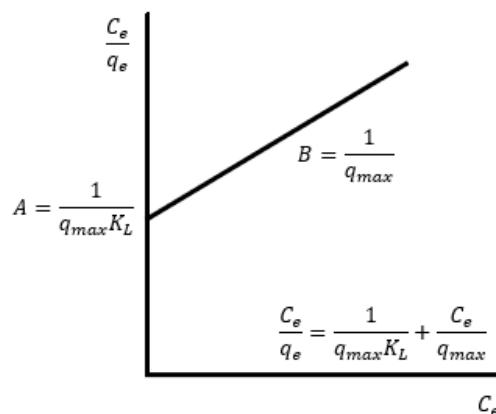
C_0 : Concentración inicial del adsorbato (mg/L)

K_L : Constante de equilibrio de Langmuir (mg/g)

Finalmente, los valores de K_L y q_{max} se pueden obtener de la pendiente y el intercepto, resultantes del grafico $\frac{C_e}{q_e}$ vs. C_e , como se observa en la **Figura 10**.

Figura 10

Isoterma linealizada de Langmuir



Nota. Adaptado de (Cañazaca & Ccama, 2017).

De la expresión previa se denota que, el proceso de adsorción es irreversible si $R_L = 0$, lineal si $R_L = 1$, favorable si R_L es inferior a 1 o desfavorable si R_L es superior a 1 (Chen et al., 2022).

b. Isoterma de Frenndluich

Es un modelo empírico que describe la adsorción en una superficie heterogénea (Meza & Mallaupoma, 2018), fundamentándose en las siguientes premisas:

- La adsorción no se restringe a la formación de una monocapa (Chen et al., 2022).
- La energía de adsorción cambia exponencialmente con el revestimiento de la superficie (Húmpola, 2013), debido a la diversidad de sitios activos (Pari, 2020).
- Las moléculas del soluto se mantienen unidas a la superficie formando enlaces iónicos o covalentes, por lo que el proceso de adsorción es químico (Meza & Mallaupoma, 2018).
- Si existe interacción entre las moléculas adsorbidas (Húmpola, 2013).

Es importante aludir que la formulación matemática de esta isoterma también puede partir de razonamientos termodinámicos y de mecánica estadística (Húmpola, 2013), expresada a partir de la **ecuación 12** (Chen et al., 2022):

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \dots (12)$$

Donde:

- q_e : Cantidad del adsorbato adsorbido en el equilibrio (mg/g)
- K_F : Constante de equilibrio de Freundlich (mg/g)
- C_e : Concentración de equilibrio (final) del adsorbato en la solución (mg/L)
- $1/n$: Intensidad de adsorción
- n : Factor de heterogeneidad del adsorbente

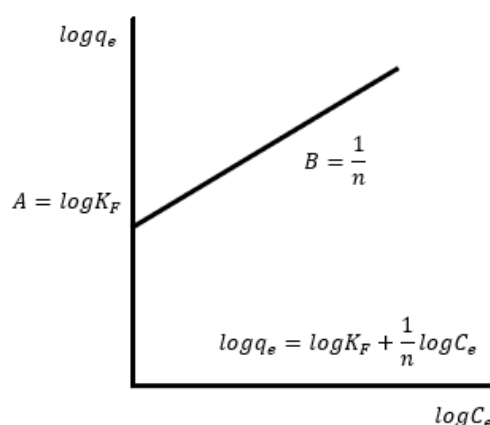
La **ecuación 12** puede ser representada mediante su forma lineal según la **ecuación 13** (Chen et al., 2022):

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \dots (13)$$

Finalmente, los valores de K_F y $1/n$ se pueden obtener de la pendiente y el intercepto, resultantes del grafico $\log q_e$ vs. $\log C_e$, como se visualiza en la **Figura 11**.

Figura 11

Isoterma linealizada de Freundlich



Nota. Adaptado de (Cañazaca & Ccama, 2017).

De la expresión de Freundlich se supone que a medida que la concentración del adsorbato aumenta, la cantidad adsorbida también incrementa, donde los valores de n reflejan el éxito de la adsorción; en el rango de 2 a 10 se evidencia una buena adsorción, de 1 a 2 se denota una adsorción moderada, e inferior a 1 indica una adsorción ineficaz (Húmpola, 2013). Para el caso de los valores de $1/n$, manifiestan la diversidad de alta energía de la adsorción en distintas áreas de la isoterma (Condor & Vega, 2021), donde el proceso de adsorción es irreversible si $1/n = 1$, fuertemente favorable si $0.01 < 1/n < 0.1$, favorable si $0.1 < 1/n < 1$, y desfavorable si $1/n > 1$ (Chen et al., 2022).

2.2.6. Planteamientos factoriales

a. Experimentos factoriales

Un diseño factorial permite estudiar el efecto individual y colectivo de varios factores sobre una o más variables de respuesta, considerando tanto factores cualitativos como cuantitativos. A partir de ello se forma un arreglo factorial compuesto por todas las posibles combinaciones de los niveles de los factores (Gutiérrez & De la Vara, 2008).

En adición a ello, estos experimentos son más efectivos que los diseños tradicionales, pues al estudiar en orden aleatorio todas las posibles combinaciones de los niveles de los factores investigados, se facilita la evaluación de los efectos individuales y de interacción de las variables, sumado a su facultad de correr fracciones de estos diseños a fin de descartar aquellas variables menos importantes, además de su combinación con diseño de bloques cuando no se puede correr todo el diseño factorial en las mismas condiciones (Gutiérrez & De la Vara, 2008).

En ese sentido, la clasificación de los diseños factoriales comúnmente utilizados son los siguientes:

- **Diseños factoriales 2^k**

Este tipo de diseño consta en k factores, todos ellos con dos niveles de prueba, que trabajan en el estudio de 2 a 5 variables ($2 \leq k \leq 5$), desencadenando tratamientos en el rango de 4 a 32 experimentos, cifras manejables para diversas situaciones experimentales, siendo un diseño de gran incidencia para diferentes aplicaciones por su gran versatilidad y eficacia

(Gutiérrez & De la Vara, 2008). Mayormente es aplicable en las etapas iniciales de una investigación en la que se estudien varios factores (Montgomery, 2004).

Usualmente los niveles de los factores llevan una notación geométrica, es decir, niveles bajos (-1) y altos (+1), analizando la magnitud y la dirección de sus efectos para evaluar variables importantes (Myers et al., 2008), obteniendo una respuesta aproximadamente lineal en el rango seleccionado para los niveles de los factores (Montgomery, 2004).

Su modelo estadístico consigna k efectos principales, $\binom{k}{2}$ interacciones de dos factores, $\binom{k}{3}$ interacciones de tres factores, etc., y una interacción de k factores (Montgomery, 2004).

Dentro de este se encuentra el diseño 2^2 , conformado por dos factores (A y B), cada uno con dos niveles; además del diseño factorial 2^3 configurado para el estudio de tres factores (A, B y C), de igual forma con dos niveles de interés (Montgomery, 2004).

▪ Diseños factoriales 2^{k-p}

Los diseños factoriales fraccionados de dos niveles permiten manejar factores mayores a cinco, reduciendo de manera significativa el número de tratamientos experimentales, y a su vez la pérdida de información poco significativa (interacciones de alto orden), pues estos consideran solamente una fracción de los tratamientos de los factoriales completos ($\frac{1^p}{2}$ del diseño 2^k), declarando que mientras más grande sea el valor de k , se permitirá un mayor grado de fraccionamiento en el diseño (Gutiérrez & De la Vara, 2008).

Para la selección de los p generadores se tomará en cuenta la obtención de la resolución más alta posible de acuerdo con las mejores relaciones de los alias posibles (Montgomery, 2004). Su fundamento se basa en la jerarquización de los efectos potencialmente importantes, con prioridades de los efectos principales, seguido de las interacciones dobles, triples, cuádruples, y así sucesivamente (Gutiérrez & De la Vara, 2008).

El éxito de estos diseños se sustenta en el *principio de escasez de los efectos*, al considerar sólo efectos principales e interacciones de bajo orden; sumado a la *propiedad de proyección* para estudiar el subconjunto de las variables significativas en diseños más fuertes; y la facultad de *experimentar secuencialmente* varios fraccionados que proporcionen una evaluación de los factores y las interacciones de importancia (Myers et al., 2008).

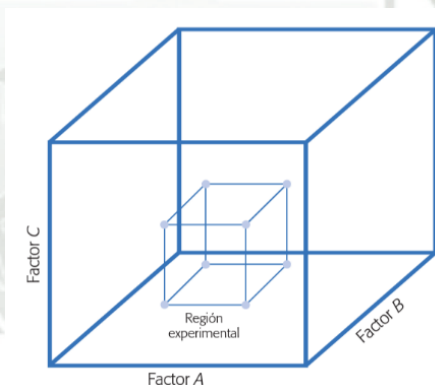
b. Metodología de superficie de respuesta (MSR)

Para encontrar la respuesta buscada es necesario analizar de forma más minuciosa la región experimental inicial. En ese sentido, la MSR es una estrategia experimental y de análisis que permite identificar las condiciones idóneas de operación de aquellas variables estudiadas (Gutiérrez & De la Vara, 2008), el tipo de función a la que se aproxima, las réplicas necesarias para su estudio, y el requerimiento de un ajuste de las variables del proceso (Myers et al., 2008).

En consecuencia, dicho valor puede hallarse tanto en la región experimental como de operabilidad (**Figura 12**). En investigaciones ya establecidas la combinación óptima se encontraría dentro de la región experimental, caso contrario con estudios nuevos y con procesos que se encuentren en su rediseño, en donde el punto de interés se localice probablemente fuera de la región experimental (Gutiérrez & De la Vara, 2008).

Figura 12

Ejemplo de regiones de operabilidad (cubo mayor) y experimental



Nota. Tomado de (Gutiérrez & De la Vara, 2008).

Los modelos de optimización pueden ser de primer y segundo orden, según el ajuste de los datos experimentales, en el que la forma de la superficie dependerá de sus signos y magnitudes de los coeficientes (Gutiérrez & De la Vara, 2008). Entonces, si la respuesta es lineal respecto a las variables independientes, se usa un modelo de primer orden, en cambio, ante una curvatura en el sistema, se requiere un modelo de segundo orden (Montgomery, 2004).

Matemáticamente la MSR es expresada según la **ecuación 14** (Montgomery, 2004):

$$y = \eta + \varepsilon = f(x_1, x_2) + \varepsilon \dots (14)$$

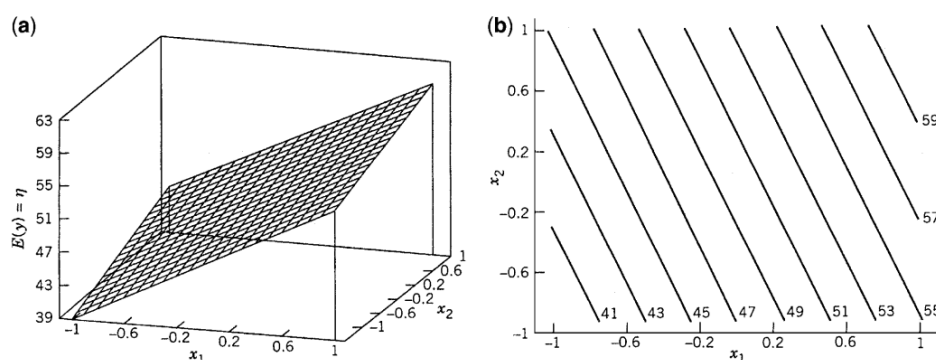
Considerando que ε representa el ruido o el error observado en la respuesta "y", y η la respuesta esperada en función de las variables de interés.

▪ Diseños para ajustar modelos de primer orden

También llamado modelo de efectos principales, el cual trabaja sólo con los efectos individuales de cada factor, más no de interacción, siendo apropiado para adecuar la superficie de respuesta verdadera sobre un área ligeramente pequeña del espacio de la variable independiente con poca curvatura como se observa en la **Figura 13** (Myers et al., 2008).

Figura 13

(a) Superficie de respuesta para el modelo de primer orden, (b) Gráfico de contorno para el modelo de primer orden



Nota. Tomado de (Myers et al., 2008).

Este modelo queda representado por la **ecuación 15** (Montgomery, 2004):

$$y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i x_i + \varepsilon \dots (15)$$

La clase de los diseños de primer orden ortogonales abarcan los factoriales 2^k , las fracciones de la serie 2^k en el que los efectos principales no son alias entre sí (Montgomery, 2004), el diseño de Plakett - Burman, y el diseño simplex (Gutiérrez & De la Vara, 2008).

▪ Diseños para ajustar modelos de segundo orden

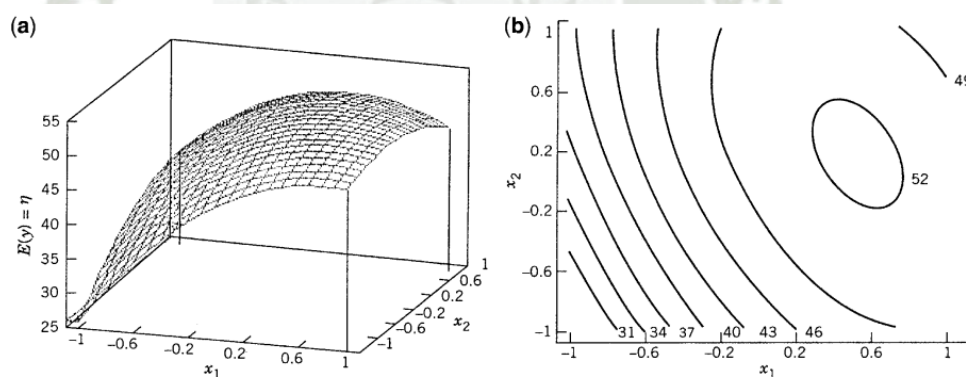
Dichos diseños abordan el estudio de los efectos lineales, cuadráticos y de interacción, siendo útiles cuando el punto óptimo se encuentra dentro de la región experimental, o cuando la zona de estudio es relativamente compleja (Gutiérrez & De la Vara, 2008), realizando una aproximación a la superficie de respuesta verdadera en una región pequeña en la que se presencia una curvatura en la función de respuesta (Myers et al., 2008).

Este tipo de diseños contemplan el estudio de al menos tres niveles para cada factor, a fin de poder detectar la curvatura de la superficie en la dirección de cada factor, deseando que estos diseños sean ortogonales y rotables (Gutiérrez & De la Vara, 2008).

En la **Figura 14** se aprecia una superficie de respuesta con una forma de loma, interpretada en el gráfico de contornos como perfiles elípticos (Myers et al., 2008).

Figura 14

(a) Superficie de respuesta para el modelo de segundo orden, (b) Gráfico de contorno para el modelo de segundo orden



Nota. Tomado de (Myers et al., 2008).

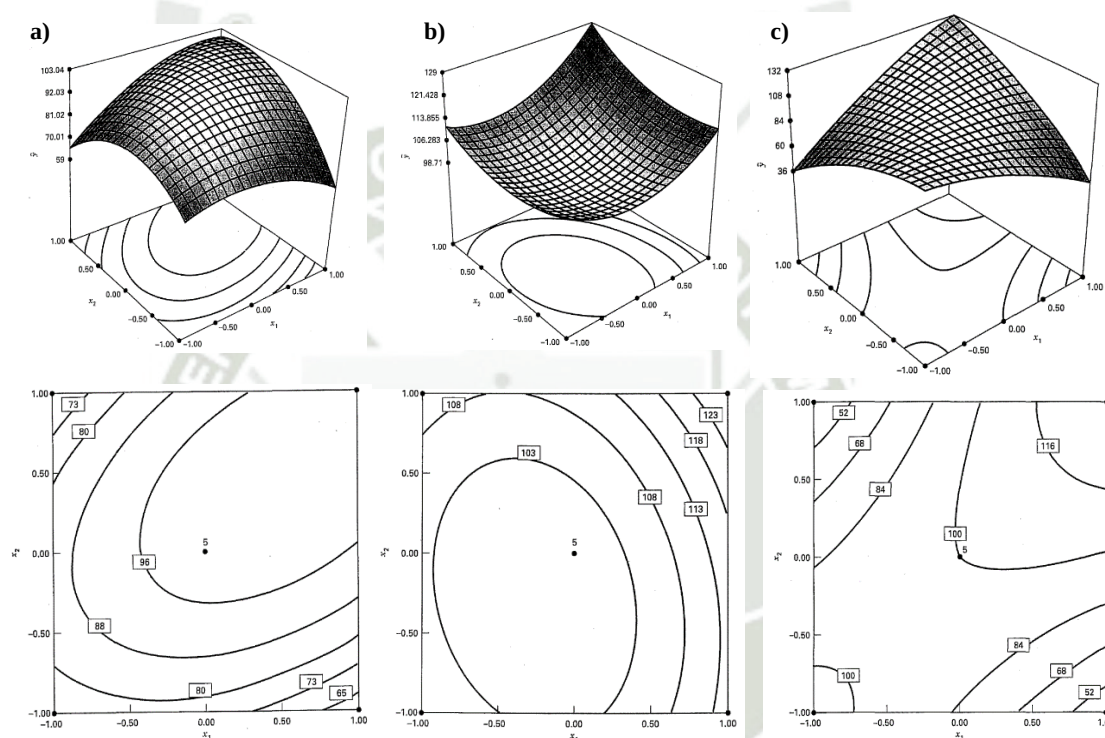
La **ecuación 16** rige este modelo, con el que se podrá localizar el conjunto óptimo de condiciones de operación para las "x", y la caracterización de la naturaleza de la superficie respuesta (Montgomery, 2004).

$$y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i x_i + \sum_{i=1}^k \beta_{ii} x_i^2 + \sum_{i < j} \beta_{ij} x_i x_j + \varepsilon \dots (16)$$

A partir del modelo ajustado se puede conocer la ubicación del punto estacionario, que puede representar un punto de máxima respuesta, de mínima respuesta o el punto silla (**Figura 15**), una vez determinado se podrá realizar la caracterización de la superficie de respuesta circundante (Montgomery, 2004).

Figura 15

Superficie de respuesta y gráfico de contorno que ilustran (a) una superficie con un máximo, (b) una superficie con un mínimo, (c) una superficie con un punto silla (o minimax)



Nota. Tomado de (Montgomery, 2004).

Para el ajuste del modelo de segundo orden los diseños más aplicados son el diseño central compuesto (CCD) (Montgomery, 2004), los diseños factoriales 3^k y 3^{k-p} , y el diseño Box-Behnken (Gutiérrez & De la Vara, 2008), siendo este último descrito a continuación:

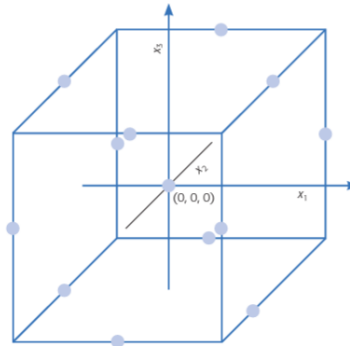
- Diseño de Box-Behnken (BBD)

El BBD es considerado como una matriz eficiente respecto al número de corridas, no arriesgada y rotatable por no incluir como tratamientos a los vértices de la región experimental, es decir la combinación 1, 1, 1 y el -1, -1, -1, siendo utilizada para tres o más factores (Gutiérrez & De la Vara, 2008).

La representación geométrica de este diseño corresponde a tres diseños factoriales entrecruzados con un punto central y puntos medios en las aristas del cubo (Delzo et al., 2021), los cuales simbolizan las corridas experimentales que se deben ejecutar, tal como se observa en la **Figura 16** (De Ramón, 2019).

Figura 16

Representación del diseño de Box-Behnken para tres factores



Nota. Tomado de (Gutiérrez & De la Vara, 2008).

Este diseño debe de cumplir con los siguientes requisitos (De Ramón, 2019):

- ✓ Requiere al menos tres factores continuos, donde cada factor posee tres niveles, generalmente codificados como “-1”, “0” y “+1”.
- ✓ El diseño debe ajustarse a un modelo cuadrático, en otras palabras, deberá contener términos al cuadrado, términos lineales, productos de dos factores y una intersección.
- ✓ La relación entre el número de coeficiente y el número en el modelo cuadrático tendrá que ser razonable (alrededor de 1.5 y 2.6).
- ✓ La estimación de la varianza estará sujeta de la distancia hacia el centro del cubo.

Igualmente, este diseño puede ser eficaz si se conoce la zona de operación segura del proceso, pues a diferencia de un CCD, no posee puntos axiales fuera del cubo que podrían ser imposibles de ejecutar porque se sitúan fuera de los límites de la región segura. Asimismo, posibilita una estimación eficaz de los coeficientes de primer y segundo orden, y garantiza que los factores en sus niveles altos no se instauren a la par. Además, como suele tener menos puntos de diseño, resulta ser menos costoso de

ejecutar que un CCD. No obstante, no es apropiado para experimentos progresivos, pues no presenta un diseño factorial incorporado (Minitab, 2022).

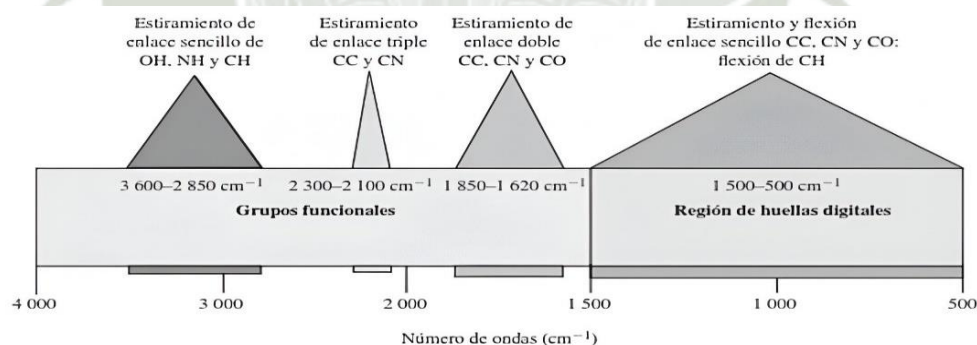
2.2.7. Técnicas de caracterización

a. Espectrometría Infrarroja por Transformada de Fourier (FT-IR)

Es una técnica que permite la identificación de grupos funcionales en muestras orgánicas e inorgánicas, basada en que los enlaces químicos presentes en una sustancia absorben la luz infrarroja a frecuencias de vibración específicas, las cuales están directamente relacionadas con los niveles de energía de la molécula (Daza & Parra, 2021). Cuando la luz infrarroja media es igual a la energía de la frecuencia de vibración, el enlace podrá adsorber dicha energía, es decir, que los enlaces de una molécula vibran de manera diferente según la energía suministrada por el haz de radiación electromagnética (Singh & Singh, 2022a). Esta adsorción de energía se mide como una función de longitud de onda, en un rango de $(4000-600) \text{ cm}^{-1}$, destacando las vibraciones distintivas de grupos funcionales específicos que se encuentran entre $(4000-1600) \text{ cm}^{-1}$, y la región de huellas digitales entre $(1500-500) \text{ cm}^{-1}$, pues el modelo de señales es diferente según cada compuesto tal como se observa en la **Figura 17** (Daza & Parra, 2021).

Figura 17

Esquema de los grupos funcionales y las regiones presentes en un espectro IR



Nota. Tomado de (Daza & Parra, 2021).

b. Micrografía Electrónica de Barrido (SEM)

Esta técnica permite observar y/o caracterizar la superficie de un material orgánico o inorgánico, brindando información acerca de su morfología y composición química de hasta 1 000 000 de aumentos y a una resolución de hasta 3 nm en presión variable, que trabaja en base a la incidencia de un haz electrónico sobre la muestra conductora (superficie a visualizar),

enfocándose en un punto en donde se ejecutará la acción de barrido. Producto de ello, se emiten diferentes señales (electrones secundarios, electrones retrodispersados, rayos X, etc.), que son captadas y/o recibidas por detectores que las transforman, amplifican y procesan en señales eléctricas que se codifican como píxeles en un monitor (Lantes et al., 2011; Singh & Singh, 2022b). La muestra a analizar deberá ser conductiva y encontrarse libre de humedad. Además, entre sus beneficios se destaca la profundidad de campo de la imagen, el rango de ampliación, y la gran diversidad de aplicaciones, entre ellos, el análisis de contaminantes, control de calidad, fallo de diseño de productos, etc. (Sánchez, 2019).

c. Análisis de rayos X por dispersión de energía (EDS)

La espectroscopia EDS es una técnica analítica con fines de análisis químico o elemental de muestras sólidas, que basa su funcionamiento en la emisión de rayos X producida por un incidente de haz de electrones acelerada de un microscopio electrónico, en donde parte de la energía absorbida por la muestra excitada se disipa, expulsando un electrón de capa central. Producto de ello, un electrón de capa externa de mayor energía busca llenar su lugar, eximiendo la diferencia de energía por medio de un rayo X que posee un espectro característico fundado en su átomo de origen. Por consiguiente, se podrá determinar el análisis compositivo de una muestra en vista de que ha sido excitado por la fuente de energía. De esta manera, la posición de los picos en el espectro reconoce al elemento, por el contrario, la intensidad de la señal concierne a la concentración del elemento. Cabe resaltar que la entrega de resultados de calidad dependerá de la limpieza del espectro y de la intensidad de la señal (Hussain et al., 2021a).

d. Difracción de rayos X (XRD)

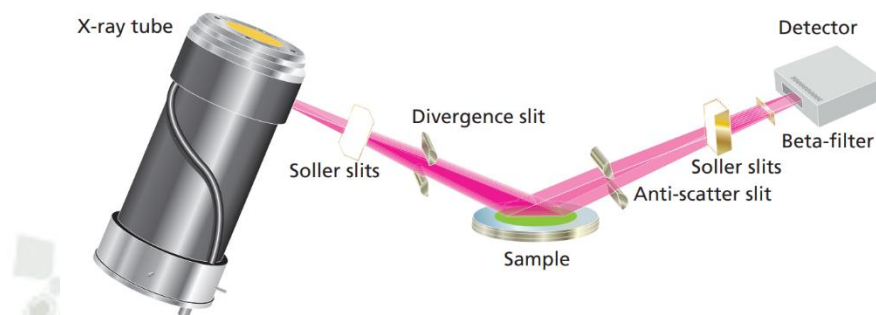
Es un método analítico que permite examinar las propiedades de los materiales, entre ellas el contenido cristalino de las fases, la textura y la estructura de compuestos orgánicos e inorgánicos mediante un difractómetro de rayos X (Chauhan & Chauhan, 2014; Ermrigh & Oppen, 2013). Presenta sustanciales ventajas, entre ellas su alta sensibilidad, su naturaleza no destructiva, una resolución efectiva y un procedimiento conveniente para diferentes aplicaciones, ya sea investigativas o para el control de procesos (Chauhan & Chauhan, 2014).

Su principio de funcionamiento se basa en la interacción entre un haz de rayos X incidente y el cristal, difractándose o dispersándose por las fases de la muestra, para llegar a atravesar los componentes ópticos secundarios y así entrar al detector (**Figura 18**), generando con este

proceso un modelo de difracción a razón de que se va variando el ángulo de difracción (2θ : ángulo formado entre el haz difractado y el haz incidente) a través de movimientos de la muestra o el tubo y el detector (Ermrich & Oppen, 2013).

Figura 18

Configuración clásica del difractómetro de polvo en geometría Bragg - Brentano con componentes para medidas de reflexión



Nota. Tomado de (Ermrich & Oppen, 2013).

En consecuencia, el gráfico obtenido denominado como difractograma exhibe la relación de la intensidad dispersa vs. el ángulo detector de Bragg (2θ), siendo la posición del pico dependiente de la longitud de onda, y la intensidad de los parámetros instrumentales y experimentales (Chauhan & Chauhan, 2014).

e. Punto de carga cero (pHpzc)

Es un parámetro crucial que sirve para entender el mecanismo de adsorción de un adsorbente, entendido como el valor de pH en el que la carga neta de las partículas de la superficie del material logra la neutralidad eléctrica (Adaramaja et al., 2024), proporcionando información acerca de la atracción y repulsión entre el adsorbato y el adsorbente (Al-Maliky et al., 2021). Dicho de otra manera, el punto de carga cero es el valor de pH en el que los componentes de carga positiva y negativa de la superficie se encuentran de forma igualitaria, en función a una cierta condición de temperatura, composición de la solución acuosa y presión aplicada, no significando que la superficie no tenga carga (Bakatula et al., 2018), sino que la carga neta total de las partículas dispuestas sobre la superficie del material es neutra (Amaringo, 2013). Asimismo, es importante mencionar que, para el tratamiento de aguas residuales contaminadas con cationes, los materiales con valores bajos de pHpzc serán los más idóneos para su tratamiento, caso contrario para el tratamiento de aniones, en los que materiales con valores

más altos de pH_{pzc} serán los más adecuados (Bakatula et al., 2018). Según la literatura existen diversas técnicas para poder determinar dicho parámetro, entre ellos el método de potencial zeta, el método de adsorción de iones, y el método de adición de sal, siendo este último el procedimiento más sencillo de aplicar por su facilidad y rapidez (Bakatula et al., 2018).

Del mismo modo, se han definido tres tipos de puntos de carga cero, entre ellos, el punto de carga cero, el punto de carga neta cero de protones, y el punto de carga neta cero. El primero es el valor del pH donde la carga neta de la superficie del adsorbente es nula y la presencia de iones se disipa. El segundo, corresponde al valor de pH donde la carga neta de la superficie de un sólido en función a la adsorción de protones es nula. Y el tercero es el valor de pH donde la carga neta total de iones de la superficie, diferentes de OH⁻ y H⁺, es cero (Bakatula et al., 2018).

2.3. MARCO LEGAL

Constitución Política del Perú: La carta magna es la ley elemental sobre la que se fundamenta el derecho, la justicia y las normas del país, destacando el capítulo II: “Del Ambiente y los Recursos Naturales”, donde en los Art. 66 al 69, se instaure que los recursos naturales son Patrimonio de la Nación, y que el Estado es el encargado de promover el uso sostenible y la conservación de su diversidad biológica (Constitución Política Del Perú, 1993).

Ley N° 28611. Ley General del Ambiente: La presente ley reglamenta diferentes aspectos respecto a la materia ambiental del Perú. Por un lado, establece una serie de derechos, en tanto se garantice un ambiente saludable, equilibrado y adecuado para el desarrollo de la vida y; por otro lado, deberes, a medida en que todos contribuyan en la protección del ambiente y a una efectiva gestión ambiental (Ley General Del Ambiente, 2005).

D. S. N° 001-2010-AG. Aprueba Reglamento de la Ley de Recursos Hídricos (Ley N° 29338): Este reglamento tiene por objetivo normar el uso y la gestión de los recursos hídricos, comprendiendo el agua continental (superficial y subterránea), así como también los bienes asociados a ella. De igual forma, reconoce el papel del Estado y demás actores en la dirección del cuidado del agua y en el arreglo de las disposiciones contenidas en la Ley de Recursos Hídricos (Reglamento de La Ley N°29338, 2010).

D.S. N° 003-2002-PRODUCE. Aprueban Límites Máximos Permisibles y Valores Referenciales para las actividades industriales de cemento, cerveza, curtiembre y papel: El presente decreto insta los Límites Máximos Permisibles (LMP) aplicables a las industrias manufactureras de cerveza, cemento, papel y curtiembre, las cuales pueden constituirse como instalaciones existentes o por implementar, nacionales o extranjeras, privadas o públicas, a fin de dar cumplimiento a la normativa ambiental aplicable (Aprueban Límites Máximos Permisibles y Valores Referenciales Para Las Actividades Industriales de Cemento, Cerveza, Curtiembre y Papel, 2002).

D.S. N° 010-2023-MINAM. Decreto Supremo que aprueba Límites Máximos Permisibles para efluentes de las actividades de curtido y adobo de cuero, así como adobo y teñido de pieles. Dicho reglamento aprueba los Límites Máximos Permisibles (LMP) para efluentes de las actividades de curtido y adobo de cuero, así como adobo y teñido de pieles, en el que se indica una derogación parcial del Anexo 1 y 2 del D.S. N° 003-2002-PRODUCE para el subsector curtiembre, más no para las actividades de cemento, cerveza y papel (Decreto Supremo Que Aprueba Límites Máximos Permisibles Para Efluentes de Las Actividades de Curtido y Adobo de Cuero, Así Como Adobo y Teñido de Piel, 2023).

D.S. N° 012-2009-MINAM. Aprueba la Política Nacional del Ambiente: Este marco normativo tiene como propósito optimizar la calidad de vida de las personas, asegurando la permanencia de ecosistemas saludables, funcionales y vitales en el largo plazo, y con ello el desarrollo sostenible del país, a través de la previsión, protección y restablecimiento del ambiente y sus componentes, la conservación y utilización sostenible de los recursos naturales de una forma responsable y racional conforme al respeto de los derechos fundamentales de la persona (Aprueba La Política Nacional Del Ambiente, 2009).

D.S. N° 014-2017-MINAM. Aprueban Reglamento del Decreto Legislativo N° 1278, Decreto Legislativo que aprueba la Ley de Gestión Integral de Residuos Sólidos: El presente reglamento tiene por objeto normar la Ley de Gestión Integral de Residuos Sólidos (D.L. N° 1278), con el propósito de consolidar la maximización del uso de materiales, además de reglar la gestión y manejo de los residuos sólidos, la cual conste de su minimización en la fuente, la valorización energética y material, y su apropiada disposición final de los mismos, sumado a la sostenibilidad del servicio de limpieza pública (Aprueban Reglamento Del Decreto Legislativo N° 1278, 2017).



CAPÍTULO III

MATERIALES Y MÉTODOS

3.1. TIPO Y NIVEL DE INVESTIGACIÓN

El presente trabajo de investigación tiene un enfoque **aplicativo**, debido a que busca desarrollar una propuesta de descontaminación a una problemática ambiental determinada, con relación a la remoción de cromo hexavalente, en vista de ser un contaminante tóxico tanto para el medio ambiente como para la salud humana. En ese sentido, dicho estudio busca generar un nuevo conocimiento respecto al tratamiento de aguas contaminadas con metales pesados.

El nivel de investigación es **explicativo**, en vista de que estudia la relación causa - efecto del fenómeno de adsorción por parte de la concha de caracol de *Thais chocolata* como material adsorbente para disminuir la concentración de Cr (VI) en soluciones sintéticas. Del mismo modo es **descriptiva**, al incluir una caracterización química y morfológica del material microestructurado, así como una evaluación de las variables influyentes en el proceso de sorción.

3.2. DISEÑO DE LA INVESTIGACIÓN

El tipo de diseño de este proyecto es **experimental**, basado inicialmente en un cribado seguido de una optimización de la respuesta, al someter diferentes muestras sintéticas de Cr (VI) a un proceso de adsorción con conchas de caracol de *Thais chocolata*, tomando en cuenta diferentes condiciones experimentales de las variables de interés para determinar los posibles efectos de este residuo calcáreo en la disminución de la concentración de dicho contaminante.

3.2.1. Variables e indicadores

- **Variables Independientes:** Temperatura de calcinación, peso del adsorbente, concentración inicial de Cr (VI), tiempo de contacto y velocidad de agitación.
- **Variable Dependiente:** Remoción de Cr (VI).

A continuación, en la **Tabla 5** se muestra las variables trabajadas en el diseño factorial fraccionado $2^{(5-1)}$:

Tabla 5
Operacionalización de variables del diseño factorial fraccionado $2^{(5-1)}$

Tipo de variable	Variable	Indicador	Unidad de medida	Niveles	Escala de medición	Técnica / instrumento de análisis
Independiente	Concentración inicial de Cr (VI)	Concentración de Cr (VI)	mg/L	30, 50	Racional	Espectrofotómetro UV
	Peso del adsorbente	Cantidad del adsorbente	g	0.5, 1	Racional	Balanza analítica
	Tiempo de contacto	Duración de contacto	min	60, 120	Racional	Cronómetro
	Velocidad de agitación	Velocidad de agitación	RPM	300, 400	Racional	Plancha de agitación
	Temperatura de calcinación	Temperatura	°C	900, 1000	Intervalo	Mufla
Dependiente	Remoción de Cr (VI)	Porcentaje de remoción	%	-	Racional	-

Y en la **Tabla 6**, las variables de estudio para el diseño Box-Behnken:

Tabla 6
Operacionalización de variables del diseño Box-Behnken

Tipo de variable	Variable	Indicador	Unidad de medida	Niveles	Escala de medición	Técnica / instrumento de análisis
Independiente	Concentración inicial de Cr (VI)	Concentración de Cr (VI)	mg/L	3, 5, 7	Racional	Espectrofotómetro UV
	Peso del adsorbente	Cantidad del adsorbente	g	0.75, 1, 1.25	Racional	Balanza analítica
	Temperatura de calcinación	Temperatura	°C	950, 1000, 1050	Intervalo	Mufla
Dependiente	Remoción de Cr (VI)	Porcentaje de remoción	%	-	Racional	-

3.3. MÉTODOS DE LA INVESTIGACIÓN

3.3.1. Área de estudio

a. Ubicación temporal

El presente estudio fue efectuado en el año 2023 y 2024.

b. Ubicación espacial

Los ensayos se llevaron a cabo en las instalaciones de la Universidad Católica de Santa María, específicamente en los laboratorios ubicados en el pabellón E y F.

c. Unidades de estudio

Las unidades de estudio a emplear son las muestras de conchas de caracol (10 kg), que se extrajeron de las quebradas cercanas a la línea de costa (2 a 3 km aproximadamente), ubicadas a lo largo de la carretera hacia Mollendo en el distrito y provincia de Islay, región de Arequipa; con la finalidad de evaluar su capacidad para adsorber Cr (VI).

3.3.2. Materiales y equipos

a. Material de estudio

- Conchas de caracol de *Thais chocolata*.

b. Material de laboratorio

- Beakers de 100 y 250 mL.
- Probeta de 100 mL.
- Fiolas de 10, 100 y 500 mL.
- Micropipetas de 5 mL, 100 μ L y 200 μ L.
- Varillas de vidrio.
- Portafiltro para jeringa de 0.22 μ m.
- Tamiz #80 (180 μ m).
- Espátula.
- Pissetas.
- Jeringas de 1 mL.

- Cápsulas de porcelana de 200 mL.
- Puntas de pipetas de 0.5-5 mL, 2.0-200 μ L y 50-1000 μ L.
- Pinzas de laboratorio de acero inoxidable.
- Papel Parafilm.
- Cintas de pH.
- Tubos Eppendorf de 2 mL.
- Goteros de plástico.

c. Equipo de laboratorio

- Horno de secado, Marca Faithful, Modelo WHL-25AB.
- Mufla con controlador Barnstead, Marca Thermo Scientific Thermolyne.
- Espectrofotómetro UV-Vis, Marca Thermo Scientific, Modelo Genesys 150.
- Balanza, Marca Precisa, Serie 520PB.
- pHmetro de sobremesa, Marca Oakton, Serie 2700.
- Microscopio Electrónico de Barrido, Marca Thermo Scientific, Modelo Scios 2 Dual Beam.
- Difractómetro de rayos X, Marca Rigaku, Modelo Miniflex 600.
- Microcentrífuga Marca Dlab, Modelo D2012 plus.
- Espectrómetro Nicolet Summit PRO FTIR, Marca Thermo Scientific.
- Agitador magnético digital multiposición, Marca Velp Científica, Serie Multistirrer.
- Desecador de laboratorio de vidrio, Marca Normax.
- Balanza analítica, Marca Radwag.
- Agitador Vortex Maxshake, Marca Daihan Scientific.
- Incubadora agitadora de laboratorio, Marca MRC.

d. Reactivos

- Dicromato de potasio ($K_2Cr_2O_7$).
- Acetona.
- Agua destilada.
- Nitrato de sodio ($NaNO_3$) 0.1 M.
- Difenilcarbazida.
- Ácido clorhídrico (HCl) 0.5 N y 0.1 M.
- Hipoclorito de sodio ($NaClO$) - 6.0 %.

- Alcohol etílico 70°.
- Hidróxido de sodio (NaOH) 0.2 M.
- Ácido nítrico (HNO₃) 0.2 M.

e. Otros materiales

- Combo.
- Bolsas herméticas.
- Papel aluminio.
- Rotulador para vidrio.
- Guantes de látex.
- Bata.
- Papel adsorbente.
- Bandejas de aluminio.
- Baldes de plástico (4 L).
- Recipientes de vidrio.
- Cuchara de palo.
- Guantes de protección contra el calor.

3.3.3. Metodología

a. Recolección del biosorbente

Se recolectó 10 kg de conchas de caracol de *Thais chocolata* del sector ubicado en la Av. Panamericana (Km. 292), en el distrito de Islay, tal como se aprecia en las **Figuras 19, 57 y 58**.

Figura 19

*Punto de recolección de las conchas de caracol de *Thais chocolata* en el distrito de Islay*



En la **Tabla 7** se detalla las coordenadas de ubicación del punto de recolección en UTM WGS 84.

Tabla 7

Coordenadas del punto de recolección en el distrito de Islay

Punto de recolección	Coordenadas UTM WGS 84 Zona 18 K		Descripción del punto
	Este (m)	Norte (m)	
P1	810 429.00	8 117 819.00	Av. Panamericana (Km. 292).

b. Preparación del biosorbente

Para la preparación de la muestra, se pesó 2 kg de conchas (**Figura 59 y 60**), acondicionándolas a través de un lavado inicial con agua para remover toda impureza y/o tierra (**Figura 61**) (Vu et al., 2019), dejándolas secar al aire libre para luego sumergirlas en una solución de hipoclorito de sodio (NaClO) al 6 % por un lapso de 24 h (**Figura 62 y 63**) (Nguyen et al., 2020), seguido de un lavado ácido con una solución de HCl 0.1 M durante 8 h para separar todo el material soluble de su superficie (**Figura 64**) (Hoang et al., 2020).

Después, las conchas se lavaron nuevamente con agua destilada en repetidas ocasiones para eliminar el ácido residual (**Figura 65**), verificando que el pH de la solución sea constante, para luego secarlas a 80 °C en un horno de secado por un tiempo de 24 h (**Figura 66**) (Vu et al., 2019). Así pues, la muestra seca se trituró con apoyo de un combo (**Figura 67**), y se almacenó en bolsas herméticas para impedir su contaminación (Ramón et al., 2019; Vu et al., 2019).

Seguidamente, el material microestructurado se lavó con agua desionizada con el propósito de eliminar todo el material soluble de este, y ello a través de la agitación constante de la muestra en una parrilla por 24 h, decantando el material insoluble del agua, asegurando que los valores del pH del sobrenadante se mantengan con lecturas constantes para garantizar el éxito de la limpieza (**Figura 68**). Terminado dicho lavado, el polvo obtenido se secó a 50 °C por un lapso de 2 h (**Figura 69 y 70**) (De los Santos et al., 2023), para después tamizarlo a un tamaño de partícula de 180 µm, correspondiente a un tamiz de malla N°80 (**Figura 71 y 72**).

c. Validación del método colorimétrico para la determinación de Cr (VI) por espectrometría UV/VIS

Se validó el método colorimétrico empleando el espectrofotómetro UV/VIS Genesys 150, en relación con la técnica fundamentada en la aplicación de la 1,5-difenilcarbazida como estándar primario para la estimación del ion Cr (VI) (Doria et al., 2013). En consideración a ello, para la validación del método se utilizó la metodología realizada por (Dávila, 2017) y lo sugerido por la Asociación Americana de Salud Pública (APHA et al., 2017), la cual consta en la determinación de un complejo rojo - violeta de composición desconocida por la reacción del Cr (VI) con la difenilcarbazida en solución ácida.

▪ Preparación de las soluciones

Solución stock de Cromo VI (500 mg/L): Se pesó 1 g de dicromato de potasio ($K_2Cr_2O_7$), para luego secarlo durante el lapso de 1 h a 105 °C, dejándolo enfriar en el desecador, seguidamente se pesó 141.4 mg del reactivo disolviéndolo con agua destilada en una fiola de 100 mL (**Figura 75**) (Dávila, 2017).

Solución estándar de Cromo VI (10 mg/L): Se diluyó 2 mL de la solución stock con agua destilada en una fiola de 100 mL (**Figura 75**) (Dávila, 2017).

$$C_1V_1 = C_2V_2$$

$$(500)(V_1) = (10)(100)$$

$$V_1 = 2 \text{ mL}$$

Solución de nitrato de sodio (NaNO_3) 0.1 M: Se pesó 4.251 g de NaNO_3 , y se disolvió con agua destilada en una fiola de 500 mL (**Figura 76**) (Dávila, 2017).

Solución de 1,5 - difenilcarbazida (0.5 % - m/v): Se pesó 50 mg de 1.5 difenilcarbazida, y luego se disolvió con acetona en una fiola de 10 mL, cubriéndola con papel aluminio para prevenir el contacto con la luz (Dávila, 2017).

Soluciones estándar o patrones de Cr (VI): Las soluciones a preparar se realizaron prontamente al análisis ya que son inestables en 7 fiolas de 10 mL rotuladas (1-7), agregando (0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 0.9, 1.1 y 1.3) mL a partir de la solución estándar (10 ppm), sumado a ello se añadió 6 mL de nitrato de sodio, 1.5 mL de ácido clorhídrico, y 0.2 mL de difenilcarbazida como se muestra en la **Tabla 8**, después se enrasaron con agua destilada hasta completar el volumen, dejándolas reposar durante 10 min para que se desarrolle el color (**Figura 77**) (Dávila, 2017).

Tabla 8

Preparación de las soluciones para la curva de calibración

Nº estándar	Volumen Stock (mL)	Concentración de Cr (VI) (mg/L)	NaNO_3 (mL) 0.1 M	HCl (mL) 0.5 N	Difenilcarbazida 0.5 % (mL)	Volumen (mL)
1	0.1	0.1	6	1.5	0.2	10
2	0.3	0.3				
3	0.5	0.5				
4	0.7	0.7				
5	0.9	0.9				
6	1.1	1.1				
7	1.3	1.3				

▪ Evaluación de los parámetros para verificación del desempeño del método

Con la finalidad de demostrar que el procedimiento analítico fue idóneo como un sistema de cuantificación para cromo hexavalente en aguas sintéticas, se realizó un análisis de los parámetros de linealidad, precisión y repetibilidad, y límites (Guerra & Pineda, 2022).

En función a ello, la metodología consistió en la determinación preliminar mediante un barrido espectral de la variación de la absorbancia a lo largo de un rango visible de (210-800) nm de la solución de Cr (VI), con el objetivo de seleccionar la longitud de onda óptima de trabajo para la cuantificación de Cr (VI), es decir, aquella longitud de onda de principal absorbancia (Sánchez, 2020). Posteriormente, se realizó la lectura de cada solución en el espectrofotómetro a través de una cubeta de cuarzo de 1 cm a la longitud de onda estimada (540 nm) (APHA et al., 2017), siendo necesario su ajuste con el blanco de reactivo a cero absorbancia (**Figura 78**).

- Linealidad

La linealidad se realizó por triplicado, anotando los 3 valores de absorbancia arrojados por el instrumento para cada concentración mostrada en la **Tabla 8** (Dávila, 2017). Para la construcción de la curva de calibración de absorbancia vs. concentración se utilizó el promedio de las absorbancias de las soluciones estándar de Cr (VI), siendo sus valores procesados estadísticamente con la prueba de regresión lineal.

Producto de ello, se determinó el coeficiente de correlación lineal (R), coeficiente de determinación (R^2), intercepto (b) y pendiente (m) para un 95 % de confianza (Pacheco, 2019). Asimismo, se evaluó el ANOVA, los residuos, y el coeficiente de correlación lineal de Pearson (r), a fin de identificar la relación entre las variables de estudio bajo el supuesto de un modelo de regresión lineal, considerando que el coeficiente de correlación de Pearson $r \geq 0.98$ (Guerra & Pineda, 2022).

Asimismo, se determinó el cálculo de la prueba F, a fin de evaluar si existe una relación lineal significativa entre las variables independientes y la variable dependiente. Para ello se realizó una verificación del estadístico F, en función del valor crítico F_α y el F_{cal} , en el que si este último valor es mayor o igual que el obtenido de la tabla (F_α), se rechaza la hipótesis nula (Guerra & Pineda, 2022). Es así como:

- **Hipótesis nula (H_o):** El modelo lineal no es adecuado.
- **Hipótesis alternativa (H_a):** El modelo lineal es adecuado.

- **Precisión y repetibilidad**

Esta característica de validación se realizó en función a la preparación de tres soluciones estándar para cada concentración de (0.1, 0.5, 0.9 y 1.3) mg/L Cr (VI), tomando en cuenta las mismas condiciones respecto al laboratorio, equipo, operador, y el intervalo de tiempo (Pacheco, 2019).

La precisión se verificó evaluando las condiciones de repetibilidad del sistema, la cual se manifiesta matemáticamente por ciertos parámetros estadísticos, tales como la desviación estándar, el coeficiente de variación, y la media según la **ecuación 17** (Dávila, 2017; Guerra & Pineda, 2022).

$$CV(\%) = \frac{s}{\bar{x}} * 100 \dots (17)$$

Donde:

- s : Desviación estándar
- $\bar{x}$: Media aritmética
- CV : Coeficiente de variación

Producto de ello, para certificar que el método es preciso, el criterio de aceptación consistió en evaluar que el coeficiente de variación (CV) sea <5 % (Guerra & Pineda, 2022).

- **Determinación del Límite de detección (LOD) y Límite de cuantificación (LQO)**

Para el cálculo de dichos límites se realizó la linealidad de la desviación estándar, a fin de calcular el valor de S_{bl} , creando una gráfica de dispersión de la concentración de Cr (VI) vs. la desviación estándar del resultado de las 7 absorbancias obtenidas producto de la curva de calibración. A partir de ello, se generó la ecuación de la recta para el cálculo de la desviación estándar a concentración 0. Una vez calculado dicho valor (S_{bl}) se estimó los límites teóricos de detección y cuantificación (Dávila, 2017).

Límite de detección: A partir de este se puede conocer la cantidad o concentración mínima del analito en una muestra que se detecta por el instrumento, sin embargo, no necesariamente cuantificada con un valor preciso (Cabrera & Calderon, 2019; Tejada, 2014). La **ecuación 18** permite estimar su valor:

$$LOD = \frac{3S_{bl}}{m} \dots (18)$$

Límite de cuantificación: Con este límite se determina la menor concentración que pueda ser leída por el equipo confiablemente, en base a las condiciones experimentales descritas, con una apropiada precisión y repetibilidad (Cabrera & Calderon, 2019; Tejada, 2014), siendo la **ecuación 19** la que faculta su evaluación:

$$LQD = \frac{10S_{bl}}{m} \dots (19)$$

Donde:

m : Pendiente de la curva de calibración

S_{bl} : Desviación estándar de la respuesta a concentración cero en la curva de calibración obtenida

d. Metodología de superficie de respuesta (MSR)

Para encontrar el punto óptimo se aplicó un diseño en MSR, con el cual se pudo hallar las condiciones óptimas de operación del proceso. Para ello se distinguió tres etapas que permitieran la búsqueda del rendimiento ideal (Gutiérrez & De la Vara, 2012):

▪ Cribado

Para iniciar el diseño de experimentos, se realizó una evaluación en gabinete según el objetivo del estudio para determinar y seleccionar aquellos factores verdaderamente influyentes sobre la respuesta de interés (Gutiérrez & De la Vara, 2012).

En tal sentido, se parametrizó la variable del pH, a razón de su naturaleza alcalina, pues el hidróxido de calcio es un compuesto básico que puede manejar una escala de 12.4 (Tagar et al., 2023), siendo difícil controlar y adecuar la solución a niveles de pH ácidos. De acuerdo con ello y lo mencionado por (Wang et al., 2021), el fenómeno suscitado a un pH

alcalino constará en una menor protonación y una mayor disociación de Ca^{2+} a partir del CaO y Ca(OH)_2 , para permitir enlazar el Cr(VI) con el ion Ca^{2+} , favoreciendo su capacidad de adsorción, por lo que su condición de trabajo se muestra en la **Tabla 9**:

Tabla 9

Factor experimental parametrizado para aplicación de MSR

FACTOR	UNIDAD	VALOR REFERENCIAL	REFERENCIA
pH	-	12	Propuesta por este estudio en función a la determinación del pH _{pzc} del adsorbente.

Nota. En el capítulo de Resultados y Discusión se presenta dicho resultado.

Por ello, se buscó estudiar la influencia de otras variables como la concentración de Cr(VI) , peso del adsorbente, tiempo de contacto, velocidad de agitación y temperatura de calcinación a través de la aplicación de un modelo de primer orden.

▪ Búsqueda I o de primer orden

Luego de haber determinado los factores con mayor influencia, se corrió un diseño factorial fraccionado 2^{5-1} , considerando cinco factores cada uno con dos niveles tal como se observa en la **Tabla 10**, a fin de poder identificar la combinación de niveles de las variables que demuestren el mejor rendimiento. Con este diseño se realizó aleatoriamente todas las posibles combinaciones a generarse (Gutiérrez & De la Vara, 2012), siendo estas expuestas en la matriz experimental de la **Tabla 11**. La respuesta de interés fue el porcentaje de remoción de Cr(VI) .

Tabla 10

Factores experimentales, niveles y unidades de medición para el modelo de primer orden

FACTOR	UNIDAD	SÍMBOLO		NIVELES		REFERENCIA
		REAL	CÓDIGO	-1	+1	
A: Concentración de Cr(VI)	mg/L	Z_1	X_1	30	50	(Vu et al., 2019).
B: Peso del adsorbente	g	Z_2	X_2	0.5	1	(Nguyen et al., 2020).
C: Tiempo de contacto	min	Z_3	X_3	60	120	(Esmaeili et al., 2020; Vu et al., 2019).
D: Velocidad de agitación	RPM	Z_4	X_4	300	400	(Pooladi et al., 2023).

E: Temperatura de calcinación	°C	Z_5	X_5	900	1000	(Panpho et al., 2023; Wang et al., 2021).
--------------------------------------	----	-------	-------	-----	------	---

Nota. La calcinación se efectuó por 3 h colocando la muestra en un desecador herméticamente cerrado para evitar una reacción con la humedad del aire y el dióxido de carbono.

El diseño experimental se corrió por duplicado para conseguir la potencia necesaria en las pruebas estadísticas a estudiarse sobre el efecto de interés (Gutiérrez & De la Vara, 2012), obteniéndose un total de 32 corridas del proceso.

Tabla 11

Diseño factorial fraccionado 2^{5-1} para la primera región experimental

N°	UNIDADES CODIFICADAS					UNIDADES ORIGINALES				
	X_1	X_2	X_3	X_4	X_5	Z_1	Z_2	Z_3	Z_4	Z_5
1	+1	+1	+1	+1	+1	50	1	120	400	1000
2	+1	-1	+1	-1	+1	50	0.5	120	300	1000
3	+1	+1	-1	+1	-1	50	1	60	400	900
4	-1	+1	+1	-1	+1	30	1	120	300	1000
5	-1	-1	-1	-1	+1	30	0.5	60	300	1000
6	+1	-1	-1	+1	+1	50	0.5	60	400	1000
7	-1	-1	+1	+1	+1	30	0.5	120	400	1000
8	+1	+1	-1	+1	-1	50	1	60	400	900
9	-1	-1	-1	+1	-1	30	0.5	60	400	900
10	-1	-1	+1	+1	+1	30	0.5	120	400	1000
11	+1	-1	-1	-1	-1	50	0.5	60	300	900
12	-1	-1	+1	-1	-1	30	0.5	120	300	900
13	+1	+1	+1	-1	-1	50	1	120	300	900
14	+1	-1	+1	+1	-1	50	0.5	120	400	900
15	+1	+1	-1	-1	+1	50	1	60	300	1000
16	+1	-1	-1	+1	+1	50	0.5	60	400	1000
17	+1	+1	-1	-1	+1	50	1	60	300	1000
18	+1	-1	+1	+1	-1	50	0.5	120	400	900
19	-1	+1	+1	-1	+1	30	1	120	300	1000
20	+1	-1	-1	-1	-1	50	0.5	60	300	900
21	-1	+1	+1	+1	-1	30	1	120	400	900
22	-1	-1	+1	-1	-1	30	0.5	120	300	900

23	-1	+1	-1	+1	+1	30	1	60	400	1000
24	-1	+1	+1	+1	-1	30	1	120	400	900
25	+1	+1	+1	-1	-1	50	1	120	300	900
26	-1	-1	-1	+1	-1	30	0.5	60	400	900
27	-1	-1	-1	-1	+1	30	0.5	60	300	1000
28	+1	-1	+1	-1	+1	50	0.5	120	300	1000
29	-1	+1	-1	-1	-1	30	1	60	300	900
30	-1	+1	-1	+1	+1	30	1	60	400	1000
31	+1	+1	+1	+1	+1	50	1	120	400	1000
32	-1	+1	-1	-1	-1	30	1	60	300	900

El diseño se evaluó mediante el Análisis de Varianza (ANOVA) a fin de disociar la variación total en las partes con las que aporta cada fuente de variación en el ensayo, corroborando si son estadísticamente significativas. Asimismo, se evaluó las gráficas de efectos principales e interacción, dispersión, y Diagrama de Pareto. Con ello se caracterizó preliminarmente el tipo de superficie de respuesta y la posible presencia de curvatura (Gutiérrez & De la Vara, 2012).

Asimismo, se verificó los supuestos del modelo, es decir, normalidad, independencia de residuos y varianza constante, a fin de garantizar que la respuesta no se afecte, y por ende determinar la respuesta esperada al mejor tratamiento experimental (Gutiérrez & De la Vara, 2012).

▪ Búsqueda II o de segundo orden

Una vez obtenido el modelo ajustado y validado, se estudió la curvatura mediante un diseño de segundo orden para definir mejor la superficie y poder modelar la misma. Para ello se empleó un diseño Box-Behnken, el cual consistió en analizar los efectos cuadráticos puros (x_1^2, x_2^2, x_3^3) a través de la incorporación de cuatro puntos centrales en el experimento inicial (Gutiérrez & De la Vara, 2012), estableciendo un diseño con 16 tratamientos en total.

Con la información obtenida se construyó un análisis de varianza para evaluar los efectos significativos (curvatura). De igual forma, la información de los experimentos se expresó a través de gráficas de interacción y efectos principales, contorno y superficie de respuesta (Gutiérrez & De la Vara, 2012).

La metodología empleada para la aplicación de estos diseños consistió en la preparación de una solución madre de Cr (VI) de 500 ppm (**Figura 79**), de la cual se extrajo alícuotas para preparar concentraciones de 30 y 50 mg/L (Nguyen et al., 2020; Vu et al., 2019). Posteriormente, para la realización de las experimentaciones, en beakers de 50 mL se trasladó el solvente, añadiendo la cantidad del adsorbente correspondiente según su temperatura a la que fue calcinado (**Figura 80**) (Abigail et al., 2015). Seguidamente, dichas soluciones se llevaron a un agitador magnético por un tiempo y velocidad establecidos en la **Tabla 10**, siendo importante destacar que todas las pruebas se efectuaron a temperatura ambiente, controlando que cada corrida fuera realizada en igualdad de circunstancias para prevenir sesgos (Gutiérrez & De la Vara, 2012).

Por último, se extrajo una alícuota de 0.3 mL de cada solución al inicio y al final del proceso en tubos eppendorfs de 2 mL (**Figura 81**), los cuales se centrifugaron a 5 000 RPM por 5 min a fin de aislar el adsorbente del sobrenadante (**Figura 82**), para su posterior filtración con un filtro de jeringa (0.22 μm) (Singh et al., 2022). Con ello, se procedió a determinar el porcentaje de remoción de Cr (VI) en función a su lectura en el espectrofotómetro a una longitud de onda de 540 nm (**Figura 83**). Se empleó la **ecuación 20** para determinar la capacidad del adsorbente sobre la eliminación del metal pesado (Dávila, 2017).

$$\%R = \left(\frac{C_i - C_f}{C_i} \right) * 100 \dots (20)$$

Donde:

C_i : Concentración inicial de Cr (VI) en solución

C_f : Concentración final de Cr (VI) en solución

e. Estudio de la cinética e isotermas de biosorción para Cr (VI)

▪ Cinética de adsorción

El estudio de la cinética de adsorción se llevó a cabo con la finalidad de determinar la velocidad de atrapamiento del adsorbato, sumado a la predicción de la rapidez a la cual el contaminante se elimina de la muestra analizada (Dávila, 2017). Por ende, se utilizaron los modelos matemáticos de pseudo-primer y pseudo-segundo orden de Lagergren (Henrique et al., 2020), en función a la realización de pruebas de ensayo, mediante la preparación de soluciones de 100 mL a una concentración inicial de Cr (VI) de 5 mg/L, en las que se introdujo 1 g del adsorbente, bajo intervalos de tiempo entre (0 a 150) min con un agitador

magnético a 400 RPM (**Figura 84**) (Nguyen et al., 2020; Pooladi et al., 2023; Vu et al., 2019), realizando las mediciones por triplicado (R1, R2 y R3), y tomando alícuotas de 0.3 mL de cada prueba finalizado el intervalo de tiempo propuesto en tubos eppendorfs de 2 mL, para centrifugarlos durante 5 min a 5 000 RPM, con el propósito de separar el adsorbato del adsorbente, y luego filtrarlos con un porta filtro para jeringa (0.22 μ m), determinando con ello la concentración de Cr (VI) en el sobrenadante (Henrique et al., 2020). Se utilizó la **ecuación 21** para determinar la cantidad de iones metálicos adsorbidos en un tiempo t (Ouafi et al., 2021):

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t) V}{m} \dots (21)$$

Donde:

- q_t : Cantidad del adsorbato adsorbido en un tiempo t (mg/g)
- C_0 : Concentración inicial del adsorbato (mg/L)
- C_t : Concentración del adsorbato en un tiempo definido (mg/L)
- V : Volumen de la solución (L)
- m : Masa del adsorbente (g)

▪ Isotermas de adsorción

Asimismo, para encontrar la distribución de las moléculas adsorbidas entre el adsorbente y las soluciones sintéticas en estado de equilibrio (Bhomick et al., 2018), se llevó a cabo un estudio de isotermas. Frente a ello, se empleó las ecuaciones matemáticas de Freundlich y Langmuir como aquellos modelos isotérmicos más reconocidos (Kzar et al., 2023), analizando el ajuste de los mismos según las concentraciones iniciales variables de Cr (VI) de (5 a 30) mg/L (Pooladi et al., 2023) (**Figura 85**), generadas a partir de una solución stock de 500 ppm, para un volumen de 100 mL de solución, y bajo la aplicación de los siguientes parámetros operativos: una peso de adsorbente de 1 g, una velocidad de agitación de 400 RPM y un tiempo de 60 min (Nguyen et al., 2020; Pooladi et al., 2023; Vu et al., 2019), en el que culminado este lapso de contacto, se extrajeron alícuotas de 0.3 mL de cada prueba en tubos eppendorfs de 2 mL, seguidamente se centrifugaron durante 5 min a 5 000 RPM, y luego se filtraron con un porta filtro para jeringa (0.22 μ m), para finalmente evaluar su concentración final con el espectrofotómetro UV-vis. De igual manera dicho procedimiento

se realizó por triplicado (R1, R2 y R3) (Henrique et al., 2020). Se empleó la **ecuación 22** para determinar la cantidad de iones metálicos adsorbidos en el equilibrio (Andrade, 2007):

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) V}{m} \dots (22)$$

Donde:

- q_e : Cantidad del adsorbato adsorbido en el equilibrio (mg/g)
- C_0 : Concentración inicial del adsorbato (mg/L)
- C_e : Concentración del adsorbato en el equilibrio (mg/L)
- V : Volumen de la solución (L)
- m : Masa del adsorbente (g)

f. Caracterización química y morfológica del polvo de la concha de *Thais chocolata*

En este estudio, se caracterizó la morfología de la superficie de este univalvo, así como sus grupos funcionales, fases cristalinas y su composición elemental química (Nageswara et al., 2023) antes de la calcinación y después del proceso de adsorción para la muestra que presentó la mayor remoción, bajo las siguientes especificaciones:

- **Microscopia electrónica de barrido (SEM) y Espectroscopia de rayos X por Dispersión de Energía (EDS)**

Se realizó un análisis SEM equipado con EDS para evaluar la forma y tamaño de las partículas, la morfología de la superficie, y el peso y porcentaje atómico de los elementos presentes (Nageswara et al., 2023) del polvo de la superficie del material microestructurado antes y después del proceso de adsorción, utilizando un Microscopio Electrónico de Barrido, modelo Scios 2 Dual Beam, marca Thermo Scientific del Centro de Microscopía Electrónica de la UNSA durante el lapso de 1 h (**Figura 86**). Se empleó una cinta doble de carbono para distribuir la muestra en el stup de aluminio (soporte) y luego se cubrió con una fina capa de polvo de oro (Kzar et al., 2023) utilizando un recubridor de pulverización catódica modelo Q150R ES Plus, marca Quorum durante 2 min. De esta forma, se efectuó el análisis morfológico con el detector ETD, a una distancia de trabajo de (5.00-15.00) mm, un voltaje de (10.00-20.00) kV y una magnificación de (2000-50000) k; y el análisis químico elemental por área y puntual con el detector EDS-Ultra Dry.

▪ **Difracción de rayos X (XRD)**

Se realizó un análisis XRD para identificar la distribución porcentual de los elementos de la superficie de la concha de caracol de *Thais chocolata* (Idelfitri et al., 2023), mediante el empleo de un difractómetro de rayos X Miniflex 600, Rigaku del Departamento Académico de Ingeniería Química de la UNSA, equipado con un detector D/teX Ultra2, y un Tubo blanco de Cu 40 kV, 15 mA. Para el análisis se consideró un ángulo de escaneo (2θ) de (3-90)° y la base “Crystallography Open Database” (COD) como fuente de información cristalográfica.

▪ **Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (FT-IR)**

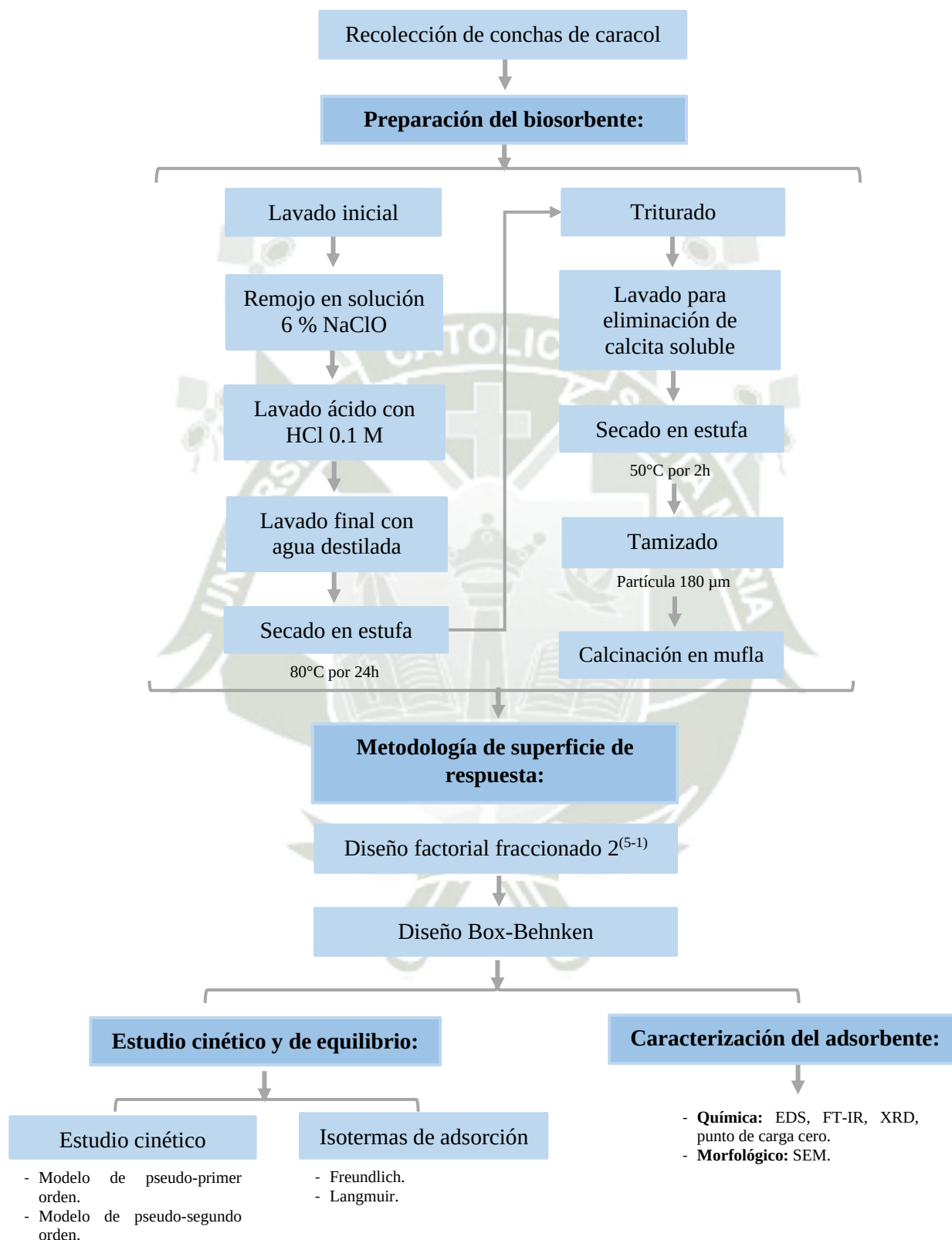
Se estudió los espectros FT-IR del polvo de la superficie del material microestructurado antes y después de ser sometido al proceso de adsorción, a fin de determinar aquellos grupos funcionales implicados en la adsorción de las moléculas del adsorbato. Para su lectura, el polvo del material biogénico y el polvo de la resina se granularon con KBr (**Figura 87**), prensando las muestras a través de una prensa manual hasta alcanzar un espesor de 1 mm (**Figura 88**). Las muestras se situaron en el instrumento FT-IR para escanearse con los rayos infrarrojos durante (1-2) min aproximadamente (Sanito et al., 2020), en un rango de medición de (400-4000) cm^{-1} durante 32 escaneos acumulativos (Ahmed et al., 2019; Jamsaz & Goharshadi, 2020), todo ello a través del espectrómetro FTIR Thermoscientific Nicolet Summit (**Figura 89**).

▪ **Determinación del punto de carga cero (pHpzc) del bioadsorbente**

Para comprender la carga neta de la superficie del adsorbente, se llevó a cabo el cálculo del punto cero (pHpzc) (Adaramaja et al., 2024) empleando el método de adición de sal. Para ello se preparó una serie de soluciones de 40 mL de nitrato de sodio (0.1 M) en matraces Erlenmeyer de 100 mL a diferentes valores de pH (3-12) adicionando la cantidad adecuada de NaOH (0.2 M) y HNO_3 (0.2 M). Luego se agregó 0.2 g del adsorbente a estos matraces y se colocaron en la incubadora agitadora de laboratorio Marca MRC a temperatura ambiente y a una agitación de 120 RPM (**Figura 90**). Después de un lapso de 24 h se midió el pH final de cada solución con cintas de pH (**Figura 91**), y se graficó el pH inicial vs. la diferencia entre el pH inicial y el final, donde el pHpzc corresponde al pH inicial en el que la diferencia de pH es 0 (Singh et al., 2022).

Figura 20

Flujograma de metodología propuesta





CAPÍTULO IV

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1. PREPARACIÓN DE LA CURVA DE CALIBRACIÓN DE CROMO (VI) APLICANDO EL MÉTODO COLORIMÉTRICO

La aplicación del método de la difenilcarbazida se realizó a fin de cuantificar el cromo hexavalente en muestras sintéticas de agua, en vista de ser una metodología colorimétrica selectiva, confiable y de poca interferencia (Severiche & González, 2013), en base a la formación de un complejo de color púrpura producto de la reacción entre la difenilcarbazida con el Cr (VI) (Huanca, 2019).

En función a ello, se aplicó el método de referencia según el protocolo detallado anteriormente, evaluando la linealidad en un intervalo de (0.1-1.3) mg/L de Cr (VI), la precisión y repetibilidad, y los límites de detección (LOD) y cuantificación (LQD), para garantizar con ello la entrega de datos confiables que reflejen concentraciones aproximadas de Cr (VI) en el agua.

En la **Tabla 12** se muestran los resultados obtenidos de los ensayos de verificación del método, en donde para la evaluación del parámetro de linealidad se realizó lecturas por triplicado, determinando el coeficiente de determinación (R^2).

Tabla 12

Absorbancias obtenidas para curva de calibración

N°	[Cr VI] (mg/L)	RÉPLICAS			ABS Promedio	Desviación estándar
		ABS 1	ABS 2	ABS 3		
1	0.1	0.083	0.084	0.085	0.084	0.001
2	0.3	0.247	0.253	0.252	0.251	0.003
3	0.5	0.411	0.421	0.397	0.410	0.012
4	0.7	0.570	0.575	0.550	0.565	0.013
5	0.9	0.720	0.739	0.705	0.721	0.017
6	1.1	0.866	0.883	0.871	0.873	0.009
7	1.3	1.027	1.046	1.013	1.029	0.017

Nota. ABS: Absorbancia.

4.2. VALIDACIÓN DEL MÉTODO COLORIMÉTRICO PARA LA DETERMINACIÓN DE CR (VI) POR ESPECTROMETRÍA UV/VIS

A continuación, se presenta la validación del método colorimétrico para la determinación de Cr (VI) a través del estudio de la linealidad, precisión y repetibilidad, y límites de detección (LOD) y cuantificación (LQD).

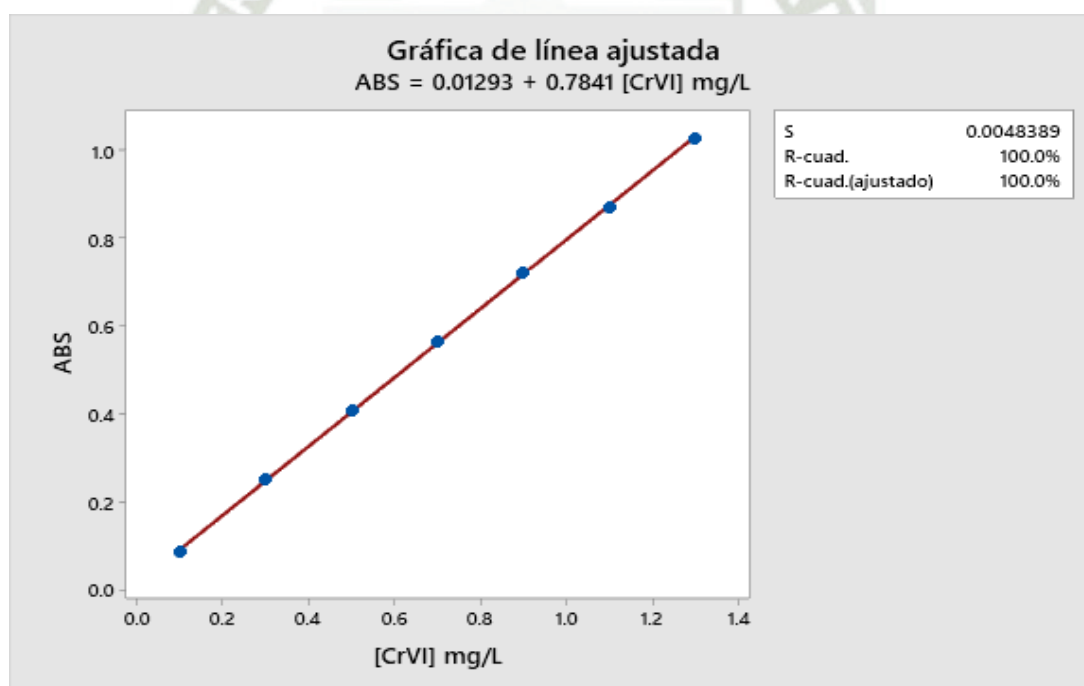
4.2.1. Linealidad

a. Coeficiente de determinación

De acuerdo con la **Figura 21**, se determinó que la ecuación de la recta obtenida fue $y = 0.7841x + 0.0129$, donde “b” entendida como la ordenada en el origen obtuvo un valor de 0.0129, y “m” definida como la pendiente alcanzó un valor de 0.7841.

Figura 21

Curva de calibración de Cr (VI) mediante aplicación del método espectrofotométrico



De esta forma según la **Tabla 13** se obtuvo un $R^2=0.9998$, que representa el coeficiente de determinación, el cual denotó un buen ajuste del modelo, ya que el valor fue muy cercano a 1. Este valor de R^2 se asemeja a lo reportado por Deza & Salinas (2022) cuyo R^2 fue de 0.9999,

que de acuerdo con las normas internacionales (AOAC), un R^2 es aceptable cuando su valor es superior a 0.99, por lo tanto, se concluye que el método es lineal.

Tabla 13

Resumen del modelo

DS	R-cuad.	R-cuad. (ajustado)
0.0048389	99.98 %	99.98 %

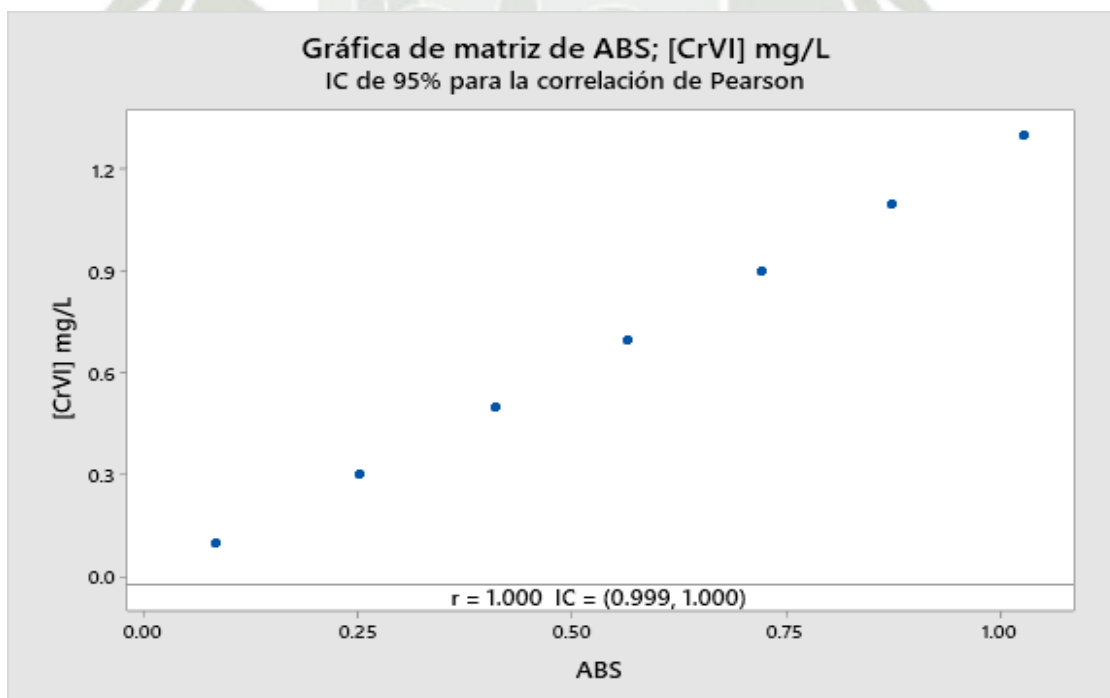
Nota. DS: Desviación estándar.

b. Coeficiente de correlación de Pearson

Asimismo, según la **Figura 22** se precisó un $r = 1$, el cual representa el coeficiente de correlación lineal de Pearson, que de acuerdo con Fiallos (2021) evidenció una correlación perfecta positiva entre las dos variables, es decir, que a medida que la concentración de Cr (VI) aumentó, también incrementó la absorbancia. De igual forma, según Guerra & Pineda (2022) si el valor de r es mayor a 0.98, será indicativo de que el método presenta una linealidad adecuada y un buen pronóstico respecto a los resultados, comprobándose lo mencionado anteriormente ya que el valor de r para la experimentación realizada fue igual a 1.

Figura 22

Coeficiente o índice de correlación



c. Análisis de varianza (ANOVA)

Tabla 14

Análisis de varianza de la regresión lineal (ANOVA)

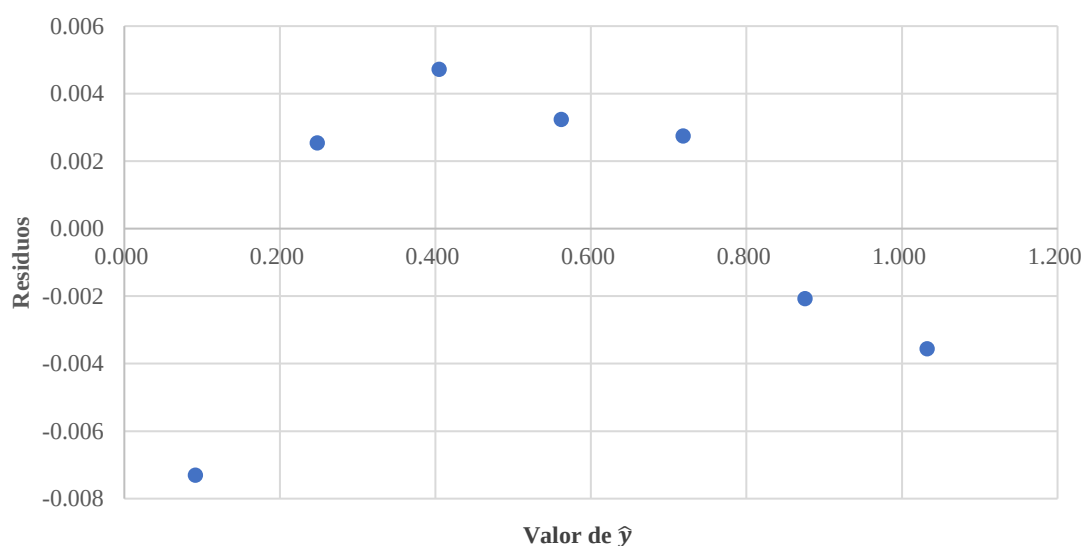
Fuente	GL	SC Ajust.	MC Ajust.	Valor F	Valor p
Regresión	1	0.688603	0.688603	29408.52	0.000
[Cr VI] mg/L	1	0.688603	0.688603	29408.52	0.000
Error	5	0.000117	0.000023		
Total	6	0.688720			

Por otro lado, en la **Tabla 14** se visualiza la data correspondiente al análisis de varianza de la regresión lineal proporcionado por Minitab, donde se denotó que para un grado de libertad y $n = 7$, el valor de F_{calc} fue mayor que el de F_{tabla} ($29408.52 > 5.59$), así como también que el valor de p fue menor que el de significancia ($0.000 < 0.05$), lo cual según Guerra & Pineda (2022) si se contempla que $F_{\text{calc}} \geq F_{\text{tabla}}$, y $p < \alpha(0.05)$ con un nivel de confianza al 95 %, se acepta H_a y se rechaza H_o . Por lo tanto, para la experimentación realizada H_a se acepta, lo que se traduce en una asociación estadísticamente significativa entre la variable de Cr (VI) y la variable respuesta, y a su vez que el modelo de regresión lineal es adecuado, expresando la variabilidad en los datos de respuesta, lo cual concuerda con lo obtenido por dichos autores.

d. Residuos

Figura 23

Gráfica de residuos



Por otro parte, como se observa en la **Figura 23**, los residuales del método lineal presentaron un patrón al azar, en otras palabras una dispersión (varianza) variable, no desviando estos valores el comportamiento contemplado, pues no existió la presencia de sesgos en los residuos (tendencias), coincidiendo con lo reportado por Guerra & Pineda (2022), pues de igual forma el gráfico de residuales en su investigación, exhibió una distribución aleatoria, sin tendencias, lo cual demostró que el método es válido, obedeciendo el supuesto del modelo de regresión lineal, por lo tanto, la relación entre las variables es apropiada (Cardona et al., 2013).

4.2.2. Precisión y repetibilidad

Para estudiar la precisión de la técnica espectroquímica para la cuantificación de Cr (VI), se eligieron cuatro concentraciones del analito dentro del rango de linealidad (0.1, 0.5, 0.9 y 1.3) ppm, ejecutados por triplicado a través del procedimiento recomendado. Los resultados del estudio se resumen en la **Tabla 15**, en donde los valores de CV no superaron el criterio del 5 %, valor contemplado para dicha metodología analítica, interpretándose que los resultados de las pruebas analíticas ejecutadas para una muestra homogénea bajo las mismas condiciones operativas son iguales entre sí (Guerra & Pineda, 2022). Asimismo, no se evidencian diferencias significativas entre los valores de las absorbancias obtenidas, demostrándose que el método presenta valores aceptables de precisión.

Tabla 15

Resultados estadísticos del parámetro de precisión para la repetitividad del método

[Cr VI] (mg/L)	Lectura de Absorbancia				DS	CV (%)
	Réplica 1	Réplica 2	Réplica 3	Promedio		
0.1	0.083	0.083	0.084	0.083	0.001	0.693
0.5	0.422	0.421	0.421	0.421	0.001	0.137
0.9	0.744	0.734	0.739	0.739	0.005	0.677
1.3	1.040	1.031	1.040	1.037	0.005	0.501

Nota. DS: Desviación estándar; CV: Coeficiente de Variación.

En consecuencia, referente a su precisión dicho valor demostraría al método como un procedimiento confiable bajo las condiciones a las que fue adaptado, pudiendo ser comparable con la investigación realizada por Guerra & Pineda (2022), la cual presentó un coeficiente de variación de 0.1 % para una concentración teórica del estándar de 0.5 mg/L de Cr (VI) realizado

para el análisis de 10 réplicas, siendo su valor menor al criterio de aceptación (5 %), al igual que para Córdova & Medina (2019), en donde para concentraciones de (68, 103 y 285) ppm de Cr (VI), con 3 réplicas cada una, se obtuvo un CV de (0.249, 0.852 y 0.071) % respectivamente, comprobándose para estos estudios la similitud en sus resultados, y su dispersión casi nula.

4.2.3. Límites de detección y cuantificación

Para la determinación de los Límites de Detección (LOD) y Cuantificación (LQD), se partió de la ecuación obtenida de la curva de calibración, la cual se muestra a continuación:

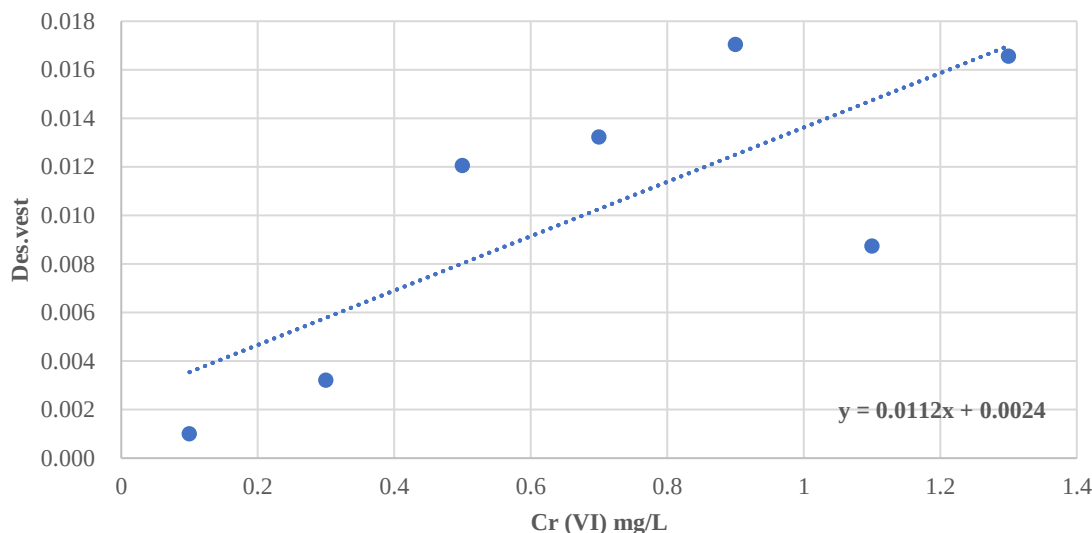
$$y = mx + b$$

$$y = 0.7841x + 0.0129$$

De otro lado, fue necesario el cálculo de la desviación estándar de la absorbancia a concentración cero (S_{bl}) a partir de la curva de calibración construida, tomando en el eje de las abscisas las concentraciones de cromo (0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 0.9, 1.1 y 1.3) mg/L, y en el eje de las ordenadas la desviación estándar de las absorbancias obtenidas, tal como se aprecia en la **Figura 24**.

Figura 24

Curva de calibración para la determinación de la desviación estándar de cromo (VI)



A partir de la **Figura 24** se obtuvo la ecuación de la curva de calibración de la desviación estándar:

$$y = mx + b$$

$$y = 0.0112x + 0.0024$$

Seguidamente se realizó el cálculo de la respuesta de la desviación estándar de la recta de calibración obtenida a concentración 0:

$$S_{bl} = 0.0112(0) + 0.0024$$

$$S_{bl} = 0.0024$$

a. Límite de detección para Cr (VI)

El límite de detección se obtuvo a través de la siguiente ecuación:

$$LOD = \frac{3S_{bl}}{m}$$

$$LOD = \frac{3(0.0024)}{0.7841}$$

$$LOD = 0.009 \text{ mg/L}$$

b. Límite de cuantificación para Cr (VI)

El límite de cuantificación se halló por medio de la siguiente ecuación:

$$LQD = \frac{10S_{bl}}{m}$$

$$LQD = \frac{10(0.0024)}{0.7841}$$

$$LQD = 0.031 \text{ mg/L}$$

El método analítico empleado para el análisis de Cr (VI), según los resultados obtenidos, demostraron que su límite de detección fue de 0.009 mg/L, lo que se traduce en la concentración más baja que permite operar fiablemente al método. Al mismo tiempo, el límite de cuantificación fue de 0.031 mg/L, manifestado como la concentración mínima del analito en la muestra que puede ser leído dentro de los límites especificados de precisión y exactitud; valores que guardan relación con lo reportado por Lace et al. (2019), quienes en su investigación “*Chromium Monitoring in Water by Colorimetry Using Optimised 1,5-Diphenylcarbazide Method*” también obtuvieron un límite de detección y cuantificación relativamente bajos (0,023 y 0,076) mg/L respectivamente.

Por ende, se puede concluir la validación del método propuesto mediante el cumplimiento de los parámetros analíticos de linealidad, precisión y repetibilidad, límite de detección y límite de

cuantificación, por lo que es idóneo para la determinación cuantitativa de la concentración de Cr (VI) en soluciones sintéticas.

4.3. EVALUACIÓN DEL DISEÑO FACTORIAL FRACCIONADO

4.3.1. Condiciones experimentales del modelo

Se efectuó el estudio de las condiciones experimentales sobre la capacidad de adsorción de la concha de *Thais chocolata* sobre el Cr (VI), con cambios en los niveles del peso del adsorbente, concentración inicial de Cr (VI), temperatura de calcinación, tiempo de contacto y velocidad de agitación. De esta forma en la **Tabla 16** se presentan los resultados del porcentaje de eliminación del ión Cr (VI).

Tabla 16

Matriz del diseño factorial fraccionado y las respuestas del sistema

N°	Unidades originales					Eficiencia de eliminación (%)
	Z ₁	Z ₂	Z ₃	Z ₄	Z ₅	
1	50	1	120	400	1000	29.074
2	50	0.5	120	300	1000	16.673
3	50	1	60	400	900	28.870
4	30	1	120	300	1000	43.277
5	30	0.5	60	300	1000	21.384
6	50	0.5	60	400	1000	16.975
7	30	0.5	120	400	1000	22.159
8	50	1	60	400	900	28.137
9	30	0.5	60	400	900	20.058
10	30	0.5	120	400	1000	19.775
11	50	0.5	60	300	900	16.650
12	30	0.5	120	300	900	20.093
13	50	1	120	300	900	28.122
14	50	0.5	120	400	900	13.341
15	50	1	60	300	1000	28.412
16	50	0.5	60	400	1000	15.793
17	50	1	60	300	1000	29.478
18	50	0.5	120	400	900	14.641
19	30	1	120	300	1000	38.958

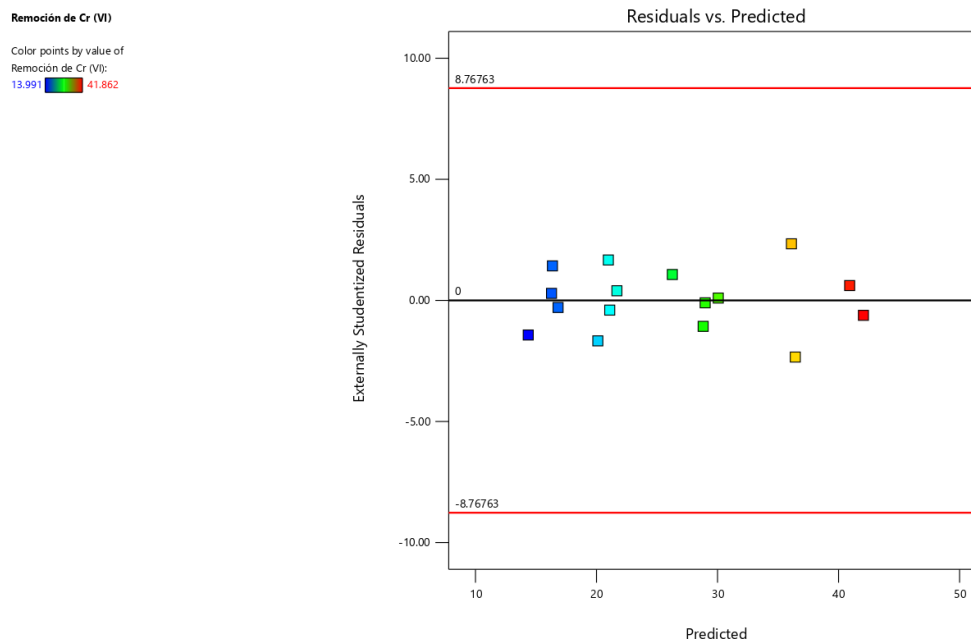
20	50	0.5	60	300	900	16.824
21	30	1	120	400	900	34.640
22	30	0.5	120	300	900	19.317
23	30	1	60	400	1000	42.252
24	30	1	120	400	900	38.521
25	50	1	120	300	900	25.031
26	30	0.5	60	400	900	22.723
27	30	0.5	60	300	1000	22.258
28	50	0.5	120	300	1000	16.783
29	30	1	60	300	900	34.825
30	30	1	60	400	1000	41.472
31	50	1	120	400	1000	31.119
32	30	1	60	300	900	37.091

4.3.2. Supuestos estadísticos

A continuación se presentan los supuestos estadísticos para la validación de los resultados tras la evaluación de la adsorción de Cr (VI) con la concha de *Thais chocolata* a través del software Design Expert 13, determinándose el análisis de varianza, homocedasticidad y pruebas de normalidad por medio de representaciones gráficas de los datos experimentales en función al promedio de las réplicas realizadas.

a. Supuesto de Homocedasticidad

Para el presente modelo estadístico, se observó de acuerdo con lo expresado en la **Figura 25**, que se cumple con el supuesto de homocedasticidad, a razón de que la distribución de los residuos se encontró dispersa alrededor de la línea de referencia en cero, siendo importante mencionar que no se logró identificar valores atípicos, a razón de que en esa dispersión ninguno de los residuos supera los límites de estudentización (± 8). En ese sentido, se podría indicar que el modelo expuso un buen ajuste del modelo, no presentando algún problema considerable con los residuos.

Figura 25
Gráfico de residuos vs. predichos del modelo fraccionado


b. Análisis de Varianza (ANOVA)

El ANOVA obtenido se muestra en la **Tabla 17**, con la que se analizó la significancia estadística de las cinco variables en el modelo empleando sus valores p con un intervalo de confianza del 95 % (Fseha et al., 2024). En ese sentido, se concluyó que los factores de **A**: Concentración inicial de Cr (VI), **B**: Peso del adsorbente y **E**: Temperatura de calcinación tuvieron un efecto importante, ya que su p -value fue menor que 0.05, caso contrario para lo expuesto con los factores de tiempo de contacto y velocidad de agitación, en los que se pudo inferir que estos no están activos o que no influyen en la variable respuesta, pues sus valores p fueron superiores al valor de significancia ($\alpha=0.05$). Asimismo, las interacciones **AB**: Concentración inicial de Cr (VI)* Peso del adsorbente, **BE**: Peso del adsorbente*Temperatura de calcinación, **CD**: Tiempo de contacto*Velocidad de agitación, y **BD**: Peso del adsorbente*Velocidad de agitación resultaron significativas, lo que implicó suponer que su impacto no es constante y que puede modificarse dependiendo del otro factor, pues ambos se influyen entre sí.

De otro lado, del ANOVA se determinó también que el modelo es idóneo según el valor Fisher (F) obtenido, ya que este presentó un valor de 324.80, existiendo sólo un 0.01 % de posibilidades de que un valor tan grande de F se deba al ruido.

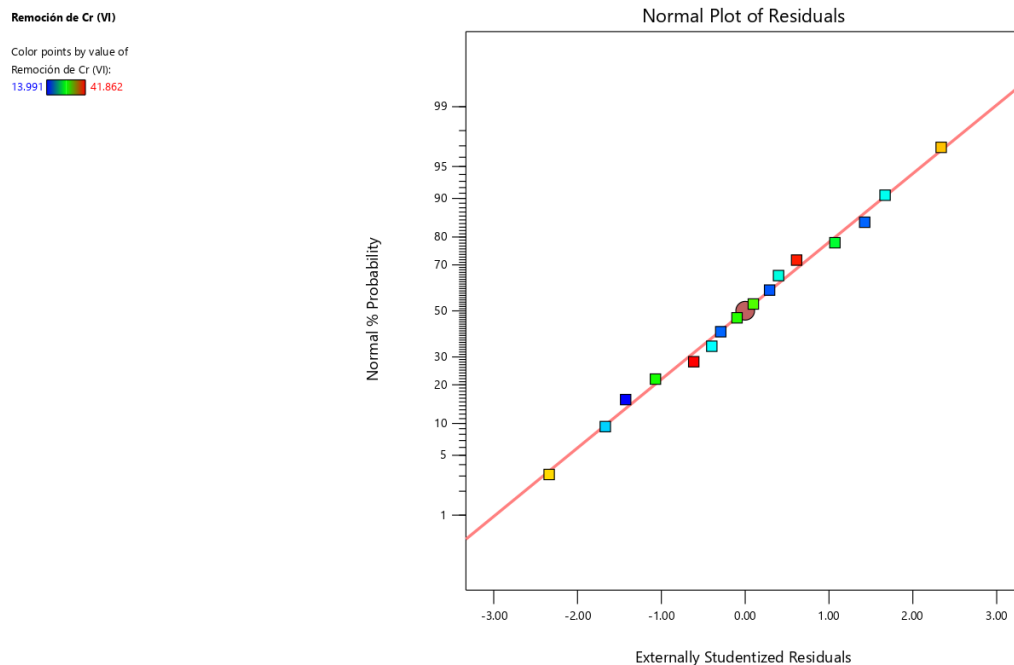
Tabla 17

Análisis de Varianza (ANOVA) del diseño fraccionado

Fuente	GL	SC Ajust	MC Ajust	Valor F	Valor p
Modelo	11	1233.92	112.174	324.80	0.000
Lineal	5	1188.66	237.732	688.35	0.000
A - Concentración inicial de Cr (VI)	1	235.91	235.914	683.09	0.000
B - Peso del adsorbente	1	928.97	928.969	2689.82	0.000
C - Tiempo de contacto	1	2.13	2.132	6.17	0.068
D - Velocidad de agitación	1	0.30	0.299	0.87	0.405
E - Temperatura de calcinación	1	21.34	21.344	61.80	0.001
Interacciones de 2 términos	6	45.26	7.543	21.84	0.005
AB	1	28.49	28.494	82.50	0.001
AE	1	2.09	2.094	6.06	0.070
BD	1	2.81	2.811	8.14	0.046
BE	1	6.66	6.664	19.30	0.012
CD	1	3.21	3.213	9.30	0.038
CE	1	1.98	1.984	5.74	0.075
Error	4	1.38	0.345		
Total	15	1235.30			

c. Supuesto de Normalidad

Se empleó el gráfico de probabilidad normal vs. residuos para evaluar que los datos se alineen cercanamente a una línea de distribución normal esperada, en el que de acuerdo con la **Figura 26** se pudo observar que los datos mantienen una distribución normal al encontrarse localizados alrededor de la línea diagonal. En ese contexto es que el supuesto de normalidad se cumple y según lo mencionado por Tong et al. (2022), se demostraría distribuciones normales de los residuos y la precisión de la suposición.

Figura 26
Gráfica de probabilidad normal


4.3.3. Diagrama de Pareto

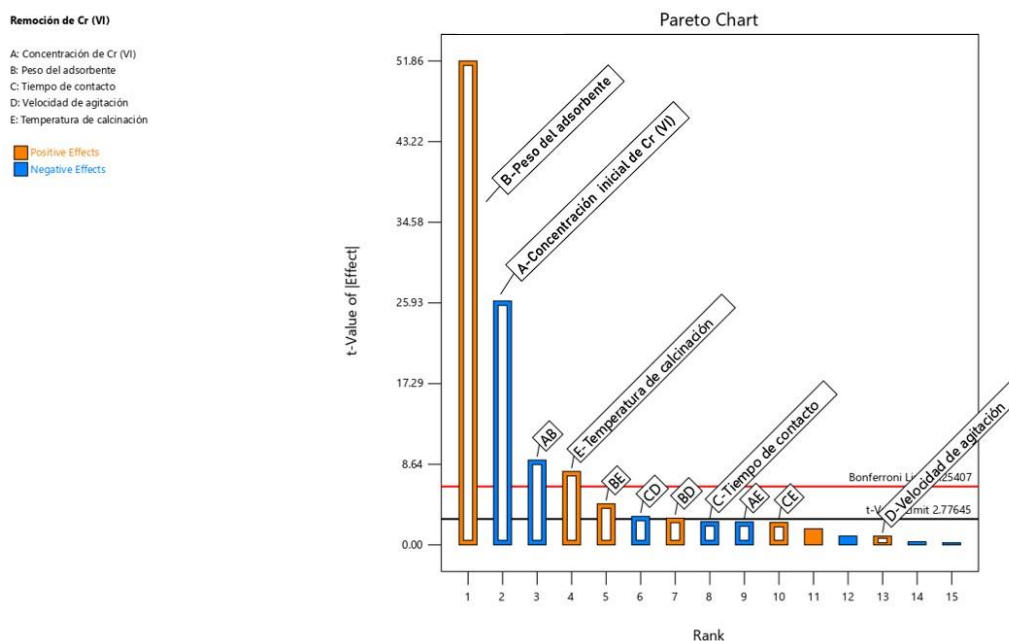
Se realizó un análisis Pareto para analizar la contribución de cada factor y de sus interacciones en la adsorción de Cr (VI), determinándose en orden decreciente de importancia que el factor **B**: Peso del adsorbente, el factor **A**: Concentración inicial de Cr (VI), la interacción **AB**: Concentración inicial de Cr (VI)*Peso del adsorbente y el factor **E**: Temperatura de calcinación, fueron efectos estadísticamente significativos a un nivel de significancia ajustado por el límite de Bonferroni (6.25407). Del mismo modo, la interacción **BE**: Peso del adsorbente*Temperatura de calcinación, **CD**: Tiempo de contacto*Velocidad de agitación y **BD**: Peso del adsorbente*Velocidad de agitación, también fueron efectos significativos pues estos se encontraron por encima del límite del t-value (2.77645). No obstante, al igual que el ANOVA se pudo denotar que los factores C y D no fueron claves para una optimización posterior debido a su impacto no significativo en la respuesta.

Así también en la **Figura 27** se pudo evidenciar el impacto positivo o negativo de los factores sobre la variable respuesta, entendiéndose que los factores B y E evidentemente mejoraron el proceso de adsorción, dado que a un mayor peso del adsorbente y temperatura de calcinación

según Nguyen et al. (2020) se produjo una modificación química y estructural adecuada en comparación a su forma original, aunado a la presencia de un mayor volumen de poros para la captura de los iones de cromo en el material; a diferencia del factor A, en el que de manera conveniente resultó mejor trabajar con menores concentraciones del analito para garantizar una menor competencia entre los iones por los sitios activos, pudiendo por esa razón atrapar la totalidad de estas partículas en solución (Foroutan et al., 2019; Kzar et al., 2023).

Figura 27

Diagrama de Pareto de efectos estandarizados

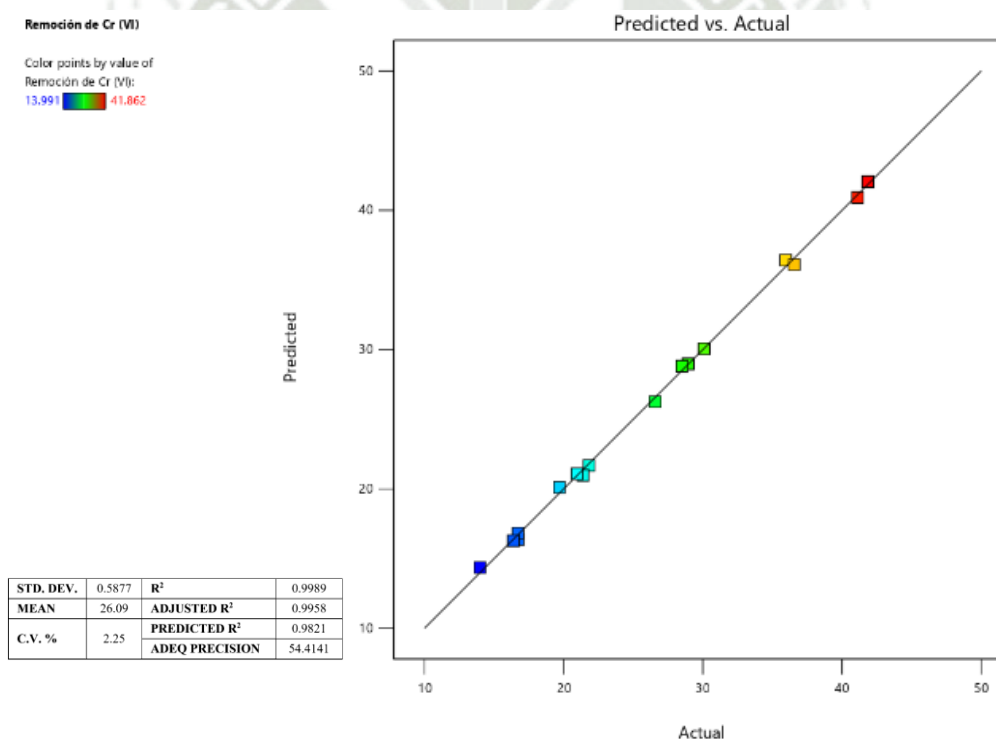


4.3.4. Grafica de respuesta real y prevista

En la **Figura 28** se describe la relación entre los valores reales y predichos de la eficiencia de eliminación de Cr (VI), demostrándose una validación estadística del modelo al encontrarse los valores predichos cercanos a los valores reales para cada punto de prueba en una línea recta, justificando de forma adecuada la variabilidad (Tong et al., 2022).

Ello se puede corroborar de forma más específica al evaluar el estadístico R^2 previsto, el cual obtuvo un valor de 0.9989, presentando una diferencia menor a 0.2 con respecto al R^2 ajustado que alcanzó un valor de 0.9958, lo cual según Areti et al. (2024) correspondió a un buen ajuste entre las respuestas reales y previstas por el modelo. Del mismo modo, se puede señalar una pequeña desviación estándar de 0.5877, lo cual especificaría una agrupación estrecha de los puntos

de los datos alrededor de la media, afirmando también que las predicciones del modelo son precisas y consistentes (Areti et al., 2024). Ello se puede corroborar de forma más específica al evaluar el estadístico R^2 previsto, el cual obtuvo un valor de 0.9989, presentando una diferencia menor a 0.2 con respecto al R^2 ajustado que alcanzó un valor de 0.9958, lo cual según Areti et al. (2024) correspondió a un buen ajuste entre las respuestas reales y previstas por el modelo. Del mismo modo, se puede señalar una pequeña desviación estándar de 0.5877, lo cual especificaría una agrupación estrecha de los puntos de los datos alrededor de la media, afirmando también que las predicciones del modelo son precisas y consistentes (Areti et al., 2024). Asimismo, con respecto al coeficiente de variación (C.V.), el cual tuvo un valor de 2.25 % se demostró que el modelo fue confiable (Tong et al., 2022). De otro lado, la relación señal - ruido, de 54.4141>4, indicó ser una señal aceptable para poder indagar por el espacio del diseño.

Figura 28
Gráfica de respuesta real vs. prevista


4.3.5. Efectos principales individuales

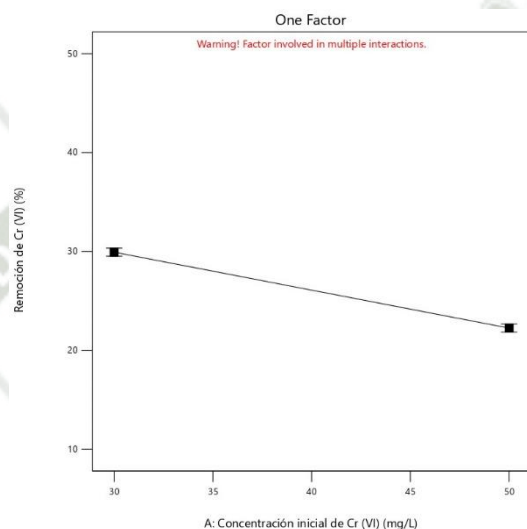
A continuación se presenta un análisis de las gráficas de los efectos principales individuales de las variables expuestas en la **Tabla 10**, a fin de comprender cómo cada uno de estos factores y sus

niveles han influido en la respuesta del sistema experimental, y además para identificar y priorizar las variables que muestren una influencia significativa en el proceso de bioadsorción, con el propósito de incluirlas en la aplicación de la Metodología de Superficie de Respuesta con la Matriz Box-Behnken.

a. Efecto de la concentración inicial de Cr (VI) sobre la adsorción

Figura 29

Efecto principal individual para el factor A



Nota. Los demás factores se manejaron a los siguientes niveles B: 0.75, C: 90, D: 350, E: 950.

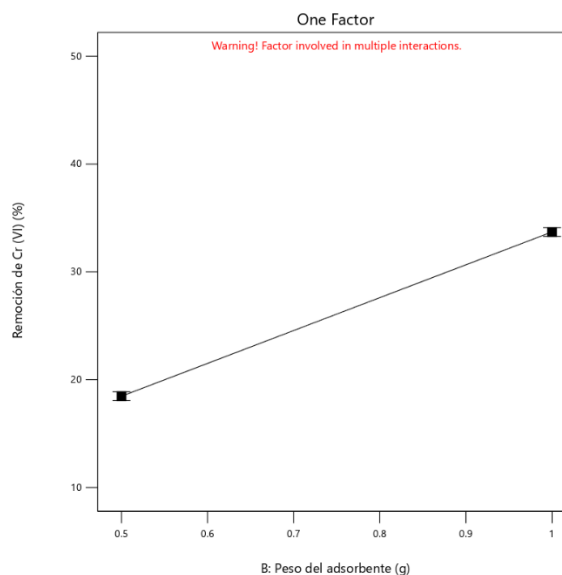
Con relación a la **Figura 29** que expresa el efecto individual del factor de la concentración inicial de Cr (VI), se observó que para un incremento de la variable respuesta fue preferible trabajar con una concentración de 30 mg/L, pues según Fernández et al. (2022) esto se pudo deber a la cantidad finita de grupos activos presentes en el adsorbente, en donde a medida que se incrementó la concentración inicial del ion metálico, los iones competieron entre sí por estos lugares activos, no siendo los suficientes para atraparlos en su totalidad, aminorando el porcentaje de eliminación.

Esto también es confirmado por Sharma & Devi (2024); Mondal & Chakraborty (2020), quienes claramente respaldaron dicha tendencia decreciente en la remoción de este ion a medida que se elevó la concentración inicial del adsorbato.

b. Efecto del peso del adsorbente sobre la adsorción

Figura 30

Efecto principal individual para el factor B



Nota. Los demás factores se manejaron a los siguientes niveles A: 40, C: 90, D: 350, E: 950.

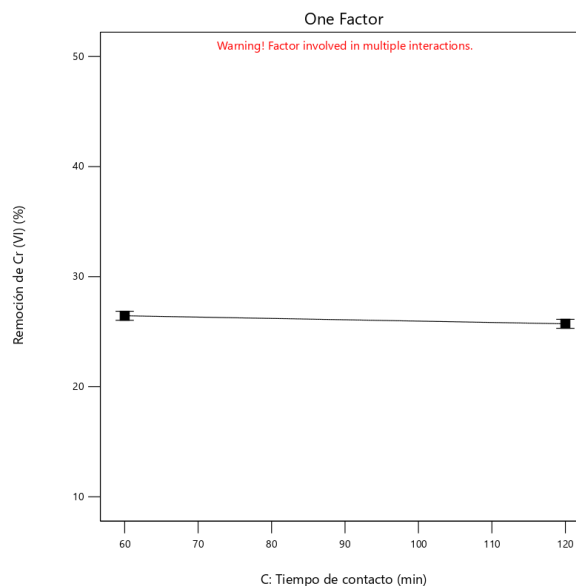
Dicha variable resultó ser un factor significativo pues como lo mencionan Sharma & Devi (2024), a medida que se incrementó el peso del bioadsorbente, se elevó los sitios de unión disponibles, aumentando notablemente el porcentaje de eliminación. Y ello se evidenció en la **Figura 30**, donde para las experimentaciones realizadas con 1 g de adsorbente se alcanzó mayores porcentajes de remoción.

Una respuesta similar la obtuvo Nguyen et al. (2020), pues al variar el peso del adsorbente concluyó que una cantidad aproximada de 1 g permitió una mejora en la capacidad de adsorción por tener presencia de más espacios activos para la adhesión de este ión metálico.

c. Efecto del tiempo de contacto sobre la adsorción

Figura 31

Efecto principal individual para el factor C



Nota. Los demás factores se manejaron a los siguientes niveles A:40, B: 0.75, D: 350, E: 950.

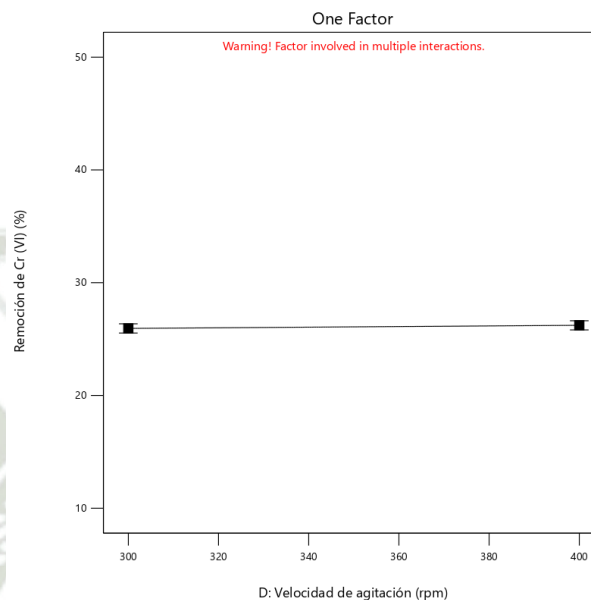
Según la **Figura 31**, el factor de tiempo de contacto presentó una línea horizontal, demostrando ser una variable sin efecto significativo en la respuesta, confirmado por lo expuesto en la tabla ANOVA, manifestando que independientemente del valor que tomó dicha variable (60 o 120) min, no se observó un cambio sustancial en la media de la respuesta. Esta misma tendencia se observó en el estudio de Pooladi et al. (2023), quien alcanzó un resultado semejante.

La explicación de este comportamiento lo expone Fernández et al. (2022), quien precisó que inicialmente todos los sitios activos presentes en la superficie del adsorbente están vacíos, pero una vez que se incrementa el tiempo de contacto, hay una interacción y por tanto un aumento progresivo de los enlaces entre el metal pesado y estos espacios en la superficie, habiendo por ende menos disponibilidad de más sitios de unión para la adsorción, saturándose y alcanzando el tiempo de equilibrio, en donde no habrá más adsorción.

d. Efecto de la velocidad de agitación sobre la adsorción

Figura 32

Efecto principal individual para el factor D



Nota. Los demás factores se manejaron a los siguientes niveles A: 40, B: 0.75, C: 90, E: 950.

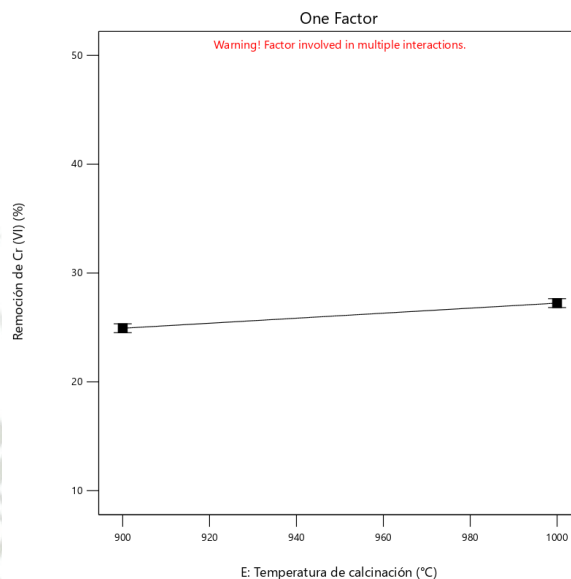
Se estudió el efecto de la velocidad de agitación sobre la adsorción de Cr (VI), en el que se denotó según la **Figura 32** que este factor es indiferente respecto a las velocidades planteadas, haciendo mención que son niveles que de por sí garantizan una difusión de los iones de cromo a la superficie del biosorbente por la mezcla vigorosa, estimulando con ello a una mayor probabilidad de contacto y por ende en la performance de la adsorción (Pooladi et al., 2023).

Lo reportado por Pooladi et al. (2023) en su investigación demostró que una tasa de agitación entre (300 a 400) RPM logró porcentajes de remoción entre el (95 al 100) %, considerándose ambas velocidades como óptimas para la aplicación de la adsorción.

e. Efecto de la temperatura de calcinación sobre la adsorción

Figura 33

Efecto principal individual para el factor E



Nota. Los demás factores se manejaron a los siguientes niveles A: 40, B: 0.75, C: 90, D: 350.

La **Figura 33** descrita para el factor de la temperatura de calcinación manifestó tener una influencia moderada sobre la variable respuesta, al presentar una ligera inclinación más no una pendiente pronunciada, con presencia de mayores remociones para la temperatura de activación de 1000 °C, en vista del comportamiento de la fase de la matriz de la concha, en el que la aplicación de una mayor temperatura logró en la morfología de la superficie una mayor área superficial para la unión del cromo (Panpho et al., 2023), en consideración a la formación de una estructura más porosa por la liberación del dióxido de carbono, volatilización de agua y descomposición de la materia orgánica (Wang et al., 2021). Es así como este mismo autor señala y destaca esta transformación de la fase cristalina de CaCO_3 a CaO como el proceso de activación necesario para el éxito de la adsorción.

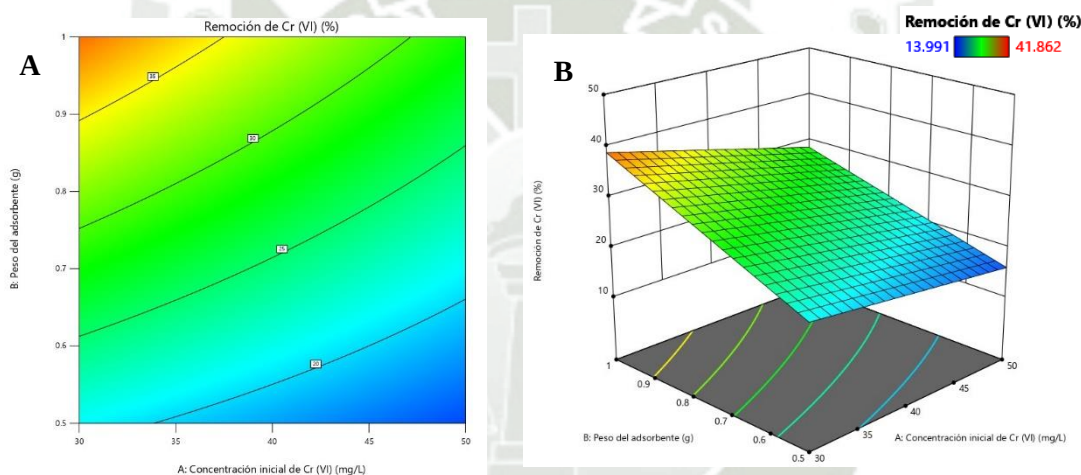
El estudio de Nugroho et al. (2023) encontró que de un rango de (500-1100) °C, la temperatura de 1000 °C fue la óptima para la descomposición adecuada del óxido de calcio, llegando a presentar un contenido máximo de 65 % en la muestra estudiada.

4.3.6. Gráficos de contornos y superficie

Para la continuidad en el estudio de las variables propuestas y su efecto sobre la respuesta del sistema, se presentan los gráficos de superficie y de contornos de las interacciones de interés que tuvieron un efecto significativo en la remoción de Cr (VI), a fin de lograr la identificación de las regiones óptimas, es decir, las zonas con un máximo, precisando de ellas la configuración de los niveles idóneos de las variables en estudio, con intención de optimizarse y/o ajustarse para mejorar la respuesta con el modelo de segundo orden.

Figura 34

Gráfico de contornos (A) y Gráfico de superficie (B) para la interacción de Concentración inicial de Cr (VI)*Peso del adsorbente



Nota. Los demás factores se manejaron a los siguientes niveles C: 90, D: 350, E: 950.

Referente al gráfico de contornos y de superficie para la interacción significativa **AB**: Concentración inicial de Cr (VI)*Peso del adsorbente expresado en la **Figura 34**, se observó que a una concentración de 30 mg/L de Cr (VI) y a 1 g del adsorbente, se logró la mejor remoción de este metal pesado. De ello se desprendió que evidentemente a un mayor peso del adsorbente y a una menor concentración del analito existió una tendencia a obtener una maximización de la variable respuesta (A-, B+).

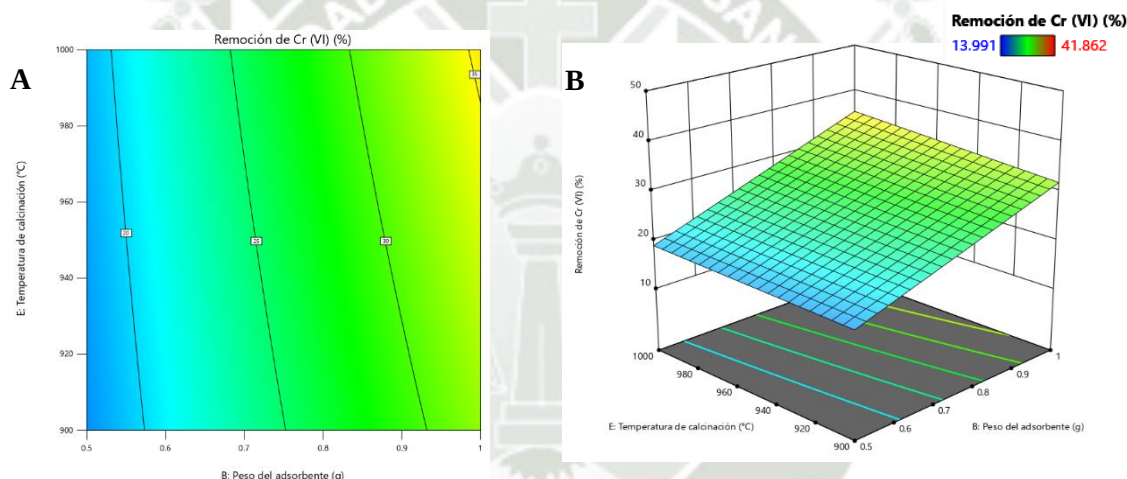
Dicho resultado también lo manifestó Vu et al. (2019), quien estudió la eliminación de Cr (VI) con conchas de caracol frescas, y obtuvo que efectivamente la capacidad de adsorción más alta la obtuvo con una concentración inicial de Cr (VI) de 30 mg/L, alcanzando una capacidad de

adsorción de 8.85 mg/g. Adicionalmente respecto al efecto de la dosificación del adsorbente, concordó en que un aumento en la dosis del adsorbente permitió un incremento en el número de los sitios activos en la superficie del material, y que el rango de (2 a 10) g/L fue el ideal para que se suscite una máxima capacidad de adsorción.

Del mismo modo, en la investigación realizada por Tamjidi & Ameri (2020) se reportó lo mismo, haciendo hincapié en que la eficiencia de eliminación a bajas concentraciones se debe al alto número de sitios activos del adsorbente vs. el número de moles del ion metálico presentes en la solución. Asimismo Nhung et al. (2023) expresó algo semejante con relación a estas dos variables.

Figura 35

*Gráfico de contornos (A) y Gráfico de superficie (B) para la interacción de Peso del adsorbente*Temperatura de calcinación*



Nota. Los demás factores se manejaron a los siguientes niveles A: 40, C: 90, D: 350.

La interacción significativa **BE**: Peso del adsorbente*Temperatura de calcinación expuesta en la **Figura 35** demostró que a un 1 g del adsorbente y a 1000 °C como temperatura de calcinación se logró la eficiencia máxima de remoción. En ese sentido, se puede interpretar que las condiciones de operación ideales para trabajar la optimización con un diseño de segundo orden son a un peso y temperatura de calcinación altas (B+, E+).

Según los hallazgos de Nguyen et al. (2020) ese cambio en la eficiencia de remoción de Cr (VI) respecto a la temperatura de calcinación, se debió al cambio que se tiene en la estructura cristalina del adsorbente, siendo la más alta temperatura de activación la que logró mejores rendimientos

posiblemente porque presentaba las cantidades y tipos de cristales adecuados, que para estas altas temperaturas suelen ser partículas de portlandita y calcita.

Dichos resultados pueden ser respaldados por el estudio de Panpho et al. (2023), quien demostró con su experimentación al querer lograr la remoción de Pb y Cd en soluciones sintéticas, que en el rango aplicado (700-950) °C, la más alta obtuvo remociones del 99 % para ambos metales. A su vez, referente a la dosificación del adsorbente, Eddy et al. (2024) indicó al igual que los autores mencionados previamente, que la adsorción se vio favorecida a mayor número de sitios activos disponibles, debido a la mayor área superficial accesible para la adsorción de los iones cromo.

4.4. ANÁLISIS DEL DISEÑO BOX-BEHNKEN PARA LA OPTIMIZACIÓN DEL PROCESO DE ADSORCIÓN DE CR (VI)

4.4.1. Condiciones experimentales del modelo

Para la optimización del proceso de adsorción y con el fin de evaluar las variables significativas obtenidas del modelo de primer orden (peso del adsorbente, concentración inicial de Cr (VI) y temperatura de calcinación) según la metodología de superficie de respuesta, se incorporaron ecuaciones cuadráticas a través de la aplicación de un diseño BBD, con los que se estudiaron los niveles mínimos (-1), medios (0) y máximos (+1), más cuatro puntos centrales a fin de determinar el porcentaje de error de la suma de cuadrados (Tong et al., 2022). Los datos experimentales derivados de los niveles empleados se muestran en la **Tabla 18**:

Tabla 18

Rangos experimentales y niveles de las variables independientes para el modelo de segundo orden

Factor	Unidad	Símbolo		Niveles		
		Real	Código	-1	0	+1
A: Peso del adsorbente	g	Z_1	X_1	0.75	1	1.25
B: Concentración inicial de Cr (VI)	mg/L	Z_2	X_2	3	5	7
C: Temperatura de calcinación	°C	Z_3	X_3	950	1000	1050

Los experimentos se realizaron de forma aleatoria, siendo sus respuestas expuestas en la **Tabla 19**:

Tabla 19

Diseño Box-Behnken para la segunda región experimental

Tratamiento	N°	Unidades codificadas			Unidades originales			Eficiencia de eliminación (%)
		X_1	X_2	X_3	Z_1	Z_2	Z_3	
Experimentos factoriales	1	0	-1	+1	1	950	7	66.594
	2	0	+1	+1	1	1050	7	71.498
	3	+1	0	-1	1.25	1000	3	99.999
	4	-1	0	+1	0.75	1000	7	48.348
	5	0	+1	-1	1	1050	3	99.999
	6	-1	-1	0	0.75	950	5	58.903
	7	-1	0	-1	0.75	1000	3	99.999
	8	0	-1	-1	1	950	3	99.999
	9	+1	+1	0	1.25	1050	5	88.676
	10	+1	-1	0	1.25	950	5	78.719
	11	+1	0	+1	1.25	1000	7	84.248
	12	-1	+1	0	0.75	1050	5	64.109
+ puntos centrales	13	0	0	0	1	1000	5	84.710
	14	0	0	0	1	1000	5	83.423
	15	0	0	0	1	1000	5	80.747
	16	0	0	0	1	1000	5	86.461

Al igual que para el primer diseño experimental se recurrió al software Design Expert 13 para el diseño del experimento como parte de la optimización, generando las estadísticas necesarias para explicar los resultados experimentales, partiendo de la evaluación de los supuestos fundamentales de la regresión lineal a fin de verificar el ajuste del modelo, los cuales se detallan a continuación:

4.4.2. Supuestos estadísticos

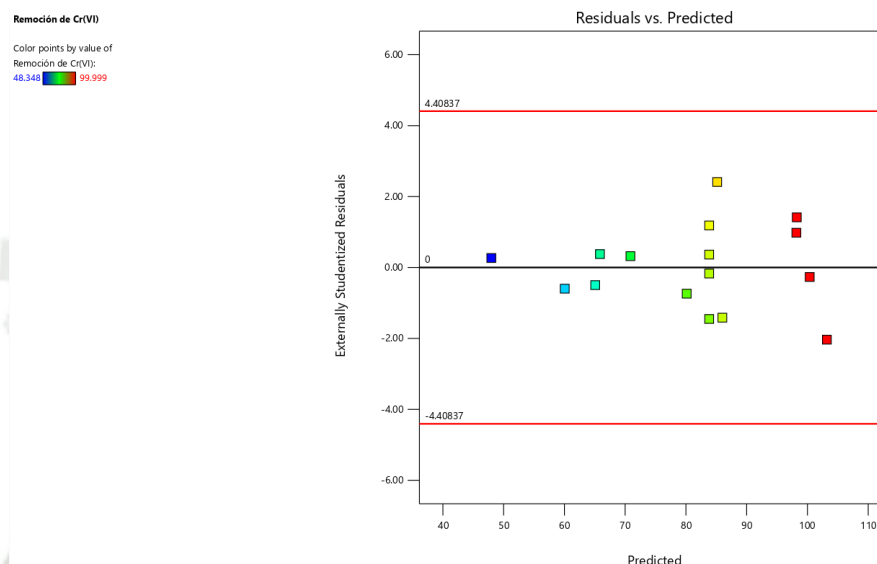
a. Supuesto de Homocedasticidad

Según la **Figura 36** se demostró que se cumple con el supuesto de homocedasticidad en función a que la variabilidad de los errores fue constante a lo largo de los niveles de las variables predictoras, pues los puntos se encontraron dispersos de forma uniforme, es decir, sin algún

patrón que evidencie algún aumento o disminución de la dispersión, sumado a que los puntos de los datos se encontraron dentro de los límites (± 4), no habiendo outliers que distorsionen el modelo. Un estudio equiparable de Nghia et al. (2023) reportó un hallazgo similar al encontrarse los puntos experimentales distribuidos aleatoriamente.

Figura 36

Gráfico de residuos vs. predichos



b. Análisis de Varianza (ANOVA)

Los datos experimentales expuestos en la **Tabla 20** fueron analizados por medio de un análisis de varianza, el cual fue modelado previamente en función a los términos significativos para mejorar el ajuste y fiabilidad del modelo. En ella se aprecia que para el modelo se tiene un p-value menor a 0.05 y un valor aceptable de falta de ajuste ($p = 0.442 > 0.05$), entendiendo de ello que el modelo de segundo orden describió correctamente la relación entre las variables de estudio para un nivel de confianza del 95 %.

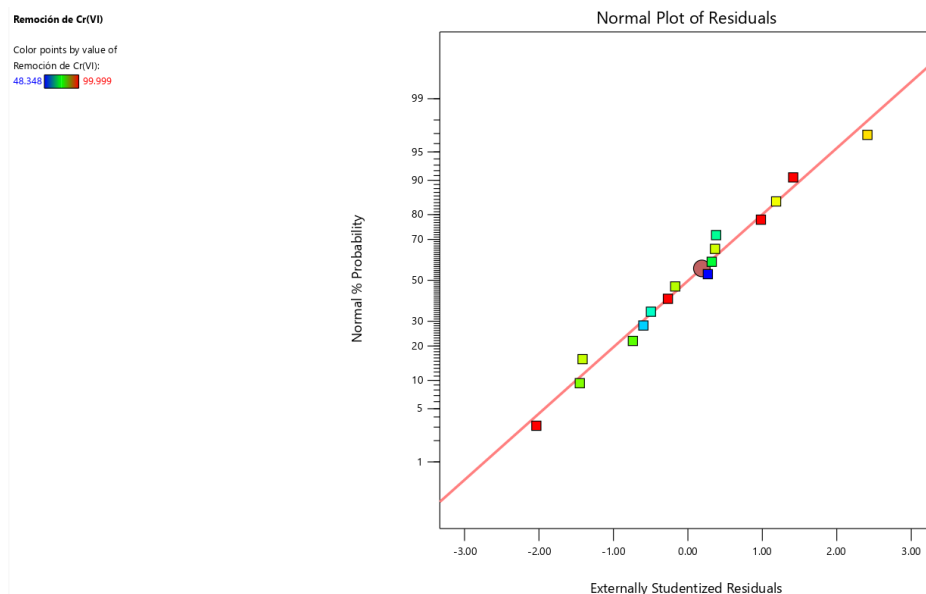
De otro lado el valor F del modelo fue de 75.92, lo que confirmó la significancia del modelo, ya que tan sólo existió un 0.01 % de posibilidades que dicho valor se deba al ruido. Se evidenció también que los términos A, B, C, AC, A^2 , B^2 y C^2 son significativos, pues sus valores p fueron inferiores a 0.05, en el que, en función a la magnitud de F, se pudo determinar que el nivel de influencia de los factores individuales siguió el orden de $C > A > B$.

Tabla 20
Análisis de Varianza (ANOVA) del diseño Box-Behnken

Fuente	GL	SC Ajust	MC Ajust	Valor F	Valor p
Modelo	7	3650.61	521.52	75.92	0.000
Lineal	3	2946.05	982.02	142.96	0.000
A - Peso del adsorbente	1	805.66	805.66	117.29	0.000
B - Temperatura de calcinación	1	50.34	50.34	7.33	0.027
C - Concentración inicial de Cr(VI)	1	2090.05	2090.05	304.26	0.000
Cuadrado	3	382.36	127.45	18.55	0.001
A ²	1	158.95	158.95	23.14	0.001
B ²	1	97.21	97.21	14.15	0.006
C ²	1	126.21	126.21	18.37	0.003
Interacción de 2 factores	1	322.20	322.20	46.90	0.000
AC	1	322.20	322.20	46.90	0.000
Error	8	54.95	6.87		
Falta de ajuste	5	37.58	7.52	1.30	0.442
Error puro	3	17.37	5.79		
Total	15	3705.57			

c. Supuesto de Normalidad

Según Areti et al. (2024) la normalidad de los datos se puede corroborar trazando la probabilidad porcentual normal con los residuos, conforme se expresa de forma visual en la **Figura 37**, en donde se observó que los datos se encontraron distribuidos normalmente, confirmando el ajuste del modelo.

Figura 37
Gráfica de probabilidad normal


4.4.3. Modelo cuadrático

Para poder pronosticar la respuesta a los niveles planteados para cada factor independiente, se empleó una ecuación de regresión basada en las variables factoriales A, B y C, y la eficiencia de remoción de Cr (VI) (β) como la variable respuesta. La ecuación polinomial referente al modelo Box-Behnken para la adsorción de Cr (VI) con las conchas de *Thais chocolata* se definió como la expresada en la **ecuación 23**:

$$\beta = 83.84 + 10.04A + 2.51B - 16.16C + 8.98AC - 6.30A^2 - 4.93B^2 + 5.62C^2 \dots (23)$$

Donde:

- A : Peso del adsorbente (g)
- B : Temperatura de calcinación (°C)
- C : Concentración inicial de Cr (VI) (mg/L)

4.4.4. Gráfica de respuesta real y prevista

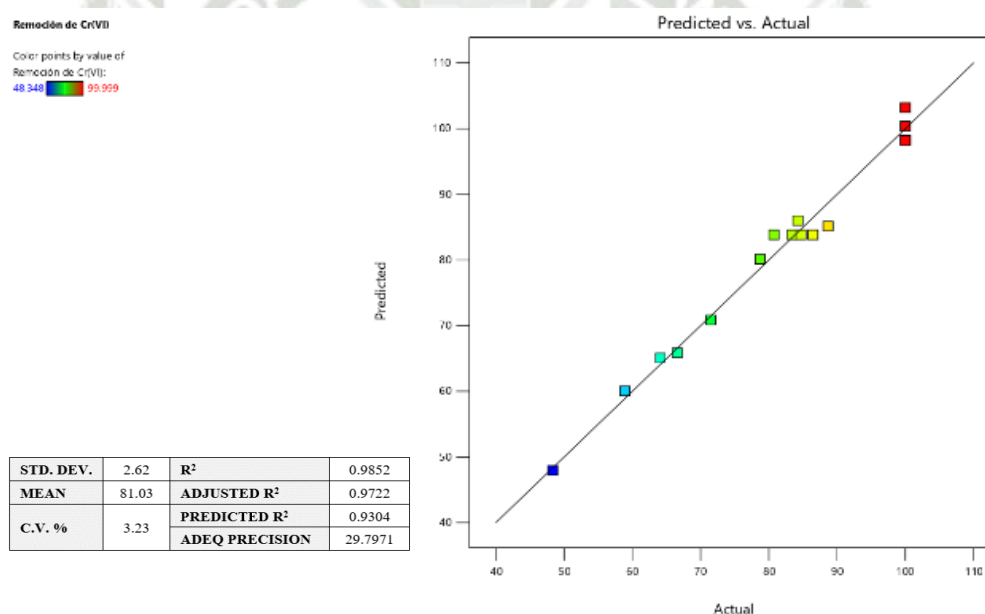
Bajo la premisa de que el valor de R^2 describe la cercanía del modelo seleccionado con los puntos de los datos experimentales, y que el R^2 ajustado estima la cantidad de variación en la media explicada por el modelo (Tong et al., 2022), se obtuvo según lo expuesto en la **Figura 38**, que el valor del coeficiente de determinación (R^2) fue de 0.9852 y el R^2 ajustado de 0.9722, valores cuya

diferencia resultó ser menor a 0.2, coincidiendo con lo descrito por Hashemkhani et al. (2022), quien expresó que dicho resultado refleja un alto grado de confiabilidad y precisión del modelo seleccionado.

Adicionalmente referente al estadístico de ajuste *Adeq precision*, el cual mide la relación señal - ruido, exhibió un valor de 29.7971, lo cual manifiesta ser una señal adecuada pues es mayor a 4, valor deseable para dicha relación, siendo indicativo de ser un modelo aplicable para navegar por el espacio del diseño. De igual modo, el estadístico del coeficiente de variación (CV) del modelo fue de 3.23 %, lo cual es lo adecuado para el autor Tong et al. (2022), quien considera que el CV tiene que ser menor al 20 % para ser confiable.

Figura 38

Gráfica de valores previstos frente a valores reales para la adsorción de Cr (VI)



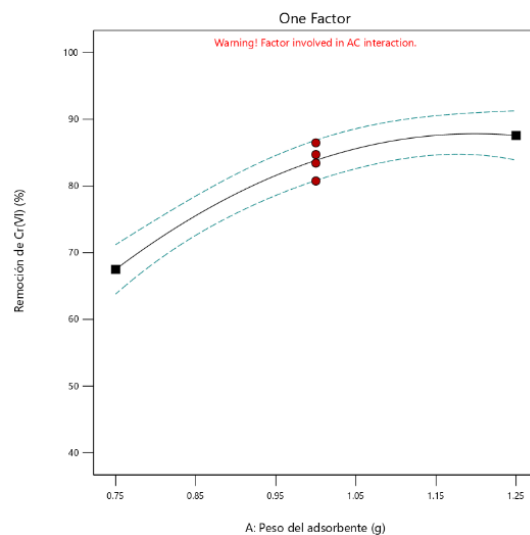
4.4.5. Efectos principales individuales

Con relación a los efectos principales individuales, se evaluó la influencia de los tres factores independientes significativos: A, B y C en la variable respuesta (porcentaje de remoción de Cr (VI)), a fin de analizar a mayor profundidad el sistema bajo estudio y determinar los niveles más adecuados para la optimización deseada.

a. Efecto del peso del adsorbente sobre la adsorción

Figura 39

Efecto principal individual para el factor A



Nota. Los demás factores se manejaron a los siguientes niveles B: 1000, C: 5.

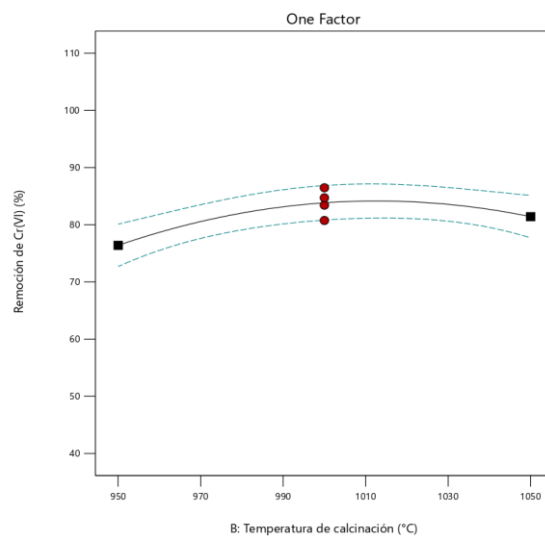
El factor del peso del adsorbente como se denota en la **Figura 39** alcanzó mejores porcentajes de remoción de Cr (VI) a una mayor cantidad de adsorbente, pues como se mencionó anteriormente y a lo cual también respaldan Aditya & Hossain (2018), ante un incremento del biosorbente, existió más sitios de unión libres o en otras palabras más grupos intercambiadores para adsorber el ion metálico (Cr) de la solución sintética.

No obstante, es importante mencionar que por encima de cierta dosis (1.25 g) se comenzó a presentar como una especie de meseta, y esto puede explicarse según Ahmed et al. (2019), al enmascaramiento de la superficie por la mayor incorporación de partículas, ocasionando una reducción en el número de contactos entre los grupos carbonatos (sitios activos) y el Cr (VI), demostrando entonces que esta fue la cantidad ideal para una adsorción efectiva.

b. Efecto de la temperatura de calcinación sobre la adsorción

Figura 40

Efecto principal individual para el factor B



Nota. Los demás factores se manejaron a los siguientes niveles A: 1, C: 5.

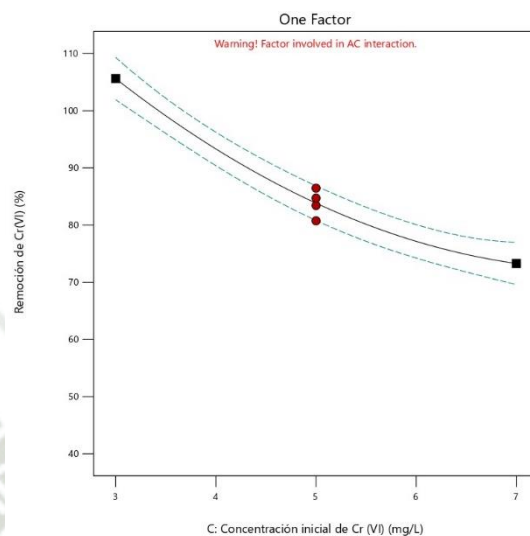
La variable de temperatura de calcinación a los niveles planteados demostró tener un mejor rendimiento con la aplicación de una activación a 1000 °C (**Figura 40**), pues con las otras temperaturas, en especial la más alta, la remoción tendió a disminuir, y esto a razón de que condiciones severas de calcinación pueden afectar su afinidad superficial como su estructura porosa, debido a la sinterización que puede sufrir el material ante este proceso térmico (Sandu et al., 2024).

Esta teoría se confirma por el autor Shi et al. (2025), quien destacó que al ingresar las partículas del material a una etapa de sinterización, y conforme continúe la calcinación, el área superficial disminuirá y el tamaño del poro no se expandirá más, adoptando las partículas de CaO una estructura densa no porosa similar al CaCO_3 . Asimismo, se pudo inferir que con la temperatura de 1050 °C, la sinterización fue más rápida pese a someterse la misma cantidad de tiempo, ocasionando el colapso de los poros.

c. Efecto de la concentración inicial de Cr (VI) sobre la adsorción

Figura 41

Efecto principal individual para el factor C



Nota. Los demás factores se manejaron a los siguientes niveles A: 1, B: 1000.

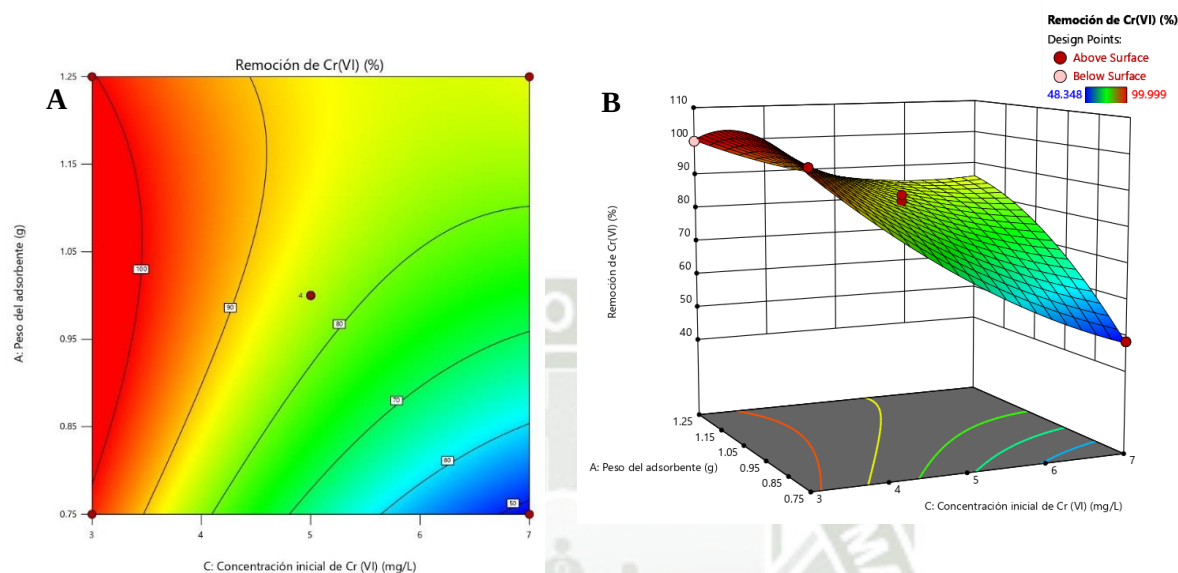
La concentración inicial de Cr (VI) bajo las condiciones experimentales expuestas en la **Figura 41** manifestaron al igual que Foroutan et al. (2019), que a menores concentraciones del analito se permitió considerablemente mejorar la variable respuesta, debido a la relación máxima entre la cantidad de sitios activos disponibles vs. los iones presentes en la solución. A partir de esta condición, es que para la concentración de 7 ppm se esperó una mayor competencia de los iones de cromo para reubicarse en los sitios activos del adsorbente, desencadenando producto de ello en una menor adsorción.

Estudios similares a esta investigación muestran dicho patrón, en el que si bien a concentraciones superiores se podría conseguir una mayor transferencia de masa entre la fase sólida y líquida por la alta disponibilidad de los iones metálicos, la eficiencia de remoción tenderá a disminuir (Hoang et al., 2020; Pooladi et al., 2023; Tamjidi & Ameri, 2020).

4.4.6. Gráficos de contornos y superficie

Figura 42

Gráfico de contornos (A) y Gráfico de superficie (B) para la interacción de Peso del adsorbente*Concentración inicial de Cr (VI)



Nota. El factor B se manejó al nivel de B: 1000.

De acuerdo con lo expuesto en la **Figura 42**, se pone de manifiesto el diagrama de contornos y de superficie tridimensional para la interacción significativa **AC**: Peso del adsorbente*Concentración inicial de Cr (VI), del cual se derivó que a una concentración inicial de Cr (VI) de 3 mg/L y a 1.25 g del adsorbente se alcanzó la mejor remoción, caso contrario a si se incrementa la concentración del analito. Sin embargo, es importante destacar que si el peso del adsorbente disminuye a 0.75 g se obtendrá iguales eficiencias de remoción, según también a lo reflejado por la gráfica de contornos, ya que como se mencionó previamente, habrá los suficientes espacios disponibles para la adhesión de estos iones en la superficie del material. Este resultado se encontró respaldado por Nghia et al. (2023), quien al igual que la presente investigación, estudiaron el proceso de adsorción de Cr (VI) con conchas de mejillón modificadas a través de la MSR, obteniendo que ante un incremento del contenido inicial de Cr (VI) de (0.1 a 10) mg/L, la eficiencia de remoción cayó de un 67.35 % a un 34.40 %. De igual forma, a través de un trabajo similar de Eddy et al. (2024) al querer evaluar la adsorción de plomo con nanopartículas de CaO, en el que se pudo determinar que ante un incremento del peso del adsorbente (0.2 a 0.8) g se logró unos porcentajes de eliminación iguales de efectivos (92 al 97) % respectivamente.

En lo que respecta a la figura B, se denotó la presencia de un valor mínimo y un máximo en los efectos de la remoción, pues precisamente la superficie señaló un minimax debido a su curvatura, lo que podría sugerir que el modelo de segundo orden es propicio para caracterizar el comportamiento del fenómeno en estudio, corroborándose ello con la figura A, en el que el patrón de las líneas de contorno reflejaron la forma mixta de la superficie, pues presentaron una tendencia a abrirse y expandirse en direcciones opuestas perpendiculares.

Con base al análisis previo, es que el software Design Expert brindó como condición sintética óptima la siguiente: Peso del adsorbente (A) de 1.25 g, Temperatura de calcinación (B) de 1000°C, y Concentración inicial de Cr (VI) (C) de 3 mg/L, obteniendo bajo dicha combinación una eficiencia de eliminación máxima de 99.99 %.

4.5. DETERMINACIÓN DE LA CINÉTICA DE ADSORCIÓN

Para entender el mecanismo y la velocidad con la que el Cr (VI) es retenido en la superficie de la concha de caracol de *Thais chocolata*, se efectuó ensayos de adsorción a diferentes tiempos (0, 1, 5, 15, 20, 25 y 30) min para un volumen de 100 mL de solución acuosa de Cr (VI), bajo las siguientes condiciones operacionales: peso del adsorbente de 1 g, una temperatura de calcinación de 1000 °C, una concentración inicial de 5 mg/L, un tiempo de contacto de 60 min y una velocidad de agitación de 400 RPM. Seguidamente, los datos experimentales obtenidos (**Tabla 21**) se ajustaron a los modelos cinéticos de pseudo-primer y segundo orden.

Tabla 21

Datos experimentales para determinar las cinéticas de adsorción

<i>Tiempo (min)</i>	Réplica 1		Réplica 2		Réplica 3		Promedio <i>C_e (mg/L)</i>
	ABS	<i>C_e (mg/L)</i>	ABS	<i>C_e (mg/L)</i>	ABS	<i>C_e (mg/L)</i>	
0	0.0411	3.5927	0.0408	3.5582	0.0414	3.6347	3.5952
1	0.0217	1.1185	0.0231	1.3009	0.0219	1.1478	1.1890
5	0.0203	0.9399	0.0209	1.0203	0.0193	0.8162	0.9255
15	0.0174	0.5701	0.0166	0.4719	0.0184	0.7014	0.5811
30	0.0156	0.3405	0.0150	0.2678	0.0154	0.3188	0.3091
60	0.0163	0.4349	0.0186	0.7269	0.0171	0.5356	0.5658
90	0.0182	0.6721	0.0184	0.7014	0.0181	0.6632	0.6789

120	0.0136	0.0854	0.0173	0.5612	0.0154	0.3188	0.3218
150	0.0187	0.7359	0.0181	0.6632	0.0187	0.7397	0.7129

Nota. ABS: Absorbancia.

4.5.1. Modelo cinético de pseudo-primer orden

Con los datos experimentales de la **Tabla 21** se efectuó el cálculo del modelo cinético de pseudo-primer orden, primeramente, se determinó la cantidad de adsorbato adsorbido en un tiempo t (q_t), los resultados se muestran en el **Tabla 22**:

Tabla 22

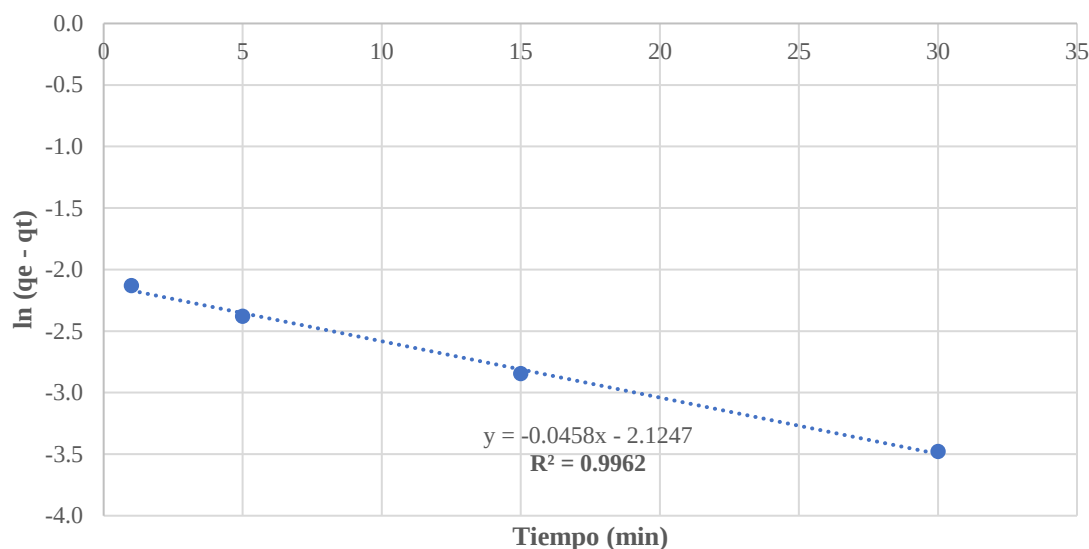
Resultados obtenidos en el modelo de pseudo-primer orden a diferentes tiempos

Tiempo (min)	C_e (mg/L)	q_t (mg/g)	$\ln(q_e - q_t)$
0	3.5952	0.0000	-1.0230
1	1.1890	0.2406	-2.1296
5	0.9255	0.2670	-2.3802
15	0.5811	0.3014	-2.8457
30	0.3091	0.3286	-3.4775
60	0.0000	0.3595	0.0000
90	0.0000	0.3595	0.0000
120	0.0000	0.3595	0.0000
150	0.0000	0.3595	0.0000

Posteriormente, a partir de los datos presentados en la **Tabla 22**, para determinar los valores de las constantes de la ecuación linealizada del modelo de pseudo-primer orden, se graficó el modelo cinético de adsorción de Cr (VI) en la concha de caracol de *Thais chocolata*.

Figura 43

Modelo de pseudo-primer orden para la adsorción de Cr (VI) utilizando conchas de caracol de *Thais* chocolata



Como se observa en la **Figura 43**, si bien el valor del coeficiente de determinación ($R^2=0.9962$) entre $\ln(q_e - q_t)$ y t es alto, el modelo de pseudo-segundo orden proporcionó un ajuste más preciso a los datos experimentales.

4.5.2. Modelo cinético de pseudo-segundo orden

Con los datos experimentales de la **Tabla 21** se realizó el cálculo del modelo cinético de pseudo-segundo orden, primeramente, se determinó la cantidad de adsorbato adsorbido en un tiempo t (q_t), los resultados se muestran en **Tabla 23**:

Tabla 23

Resultados obtenidos en el modelo de pseudo-segundo orden a diferentes tiempos

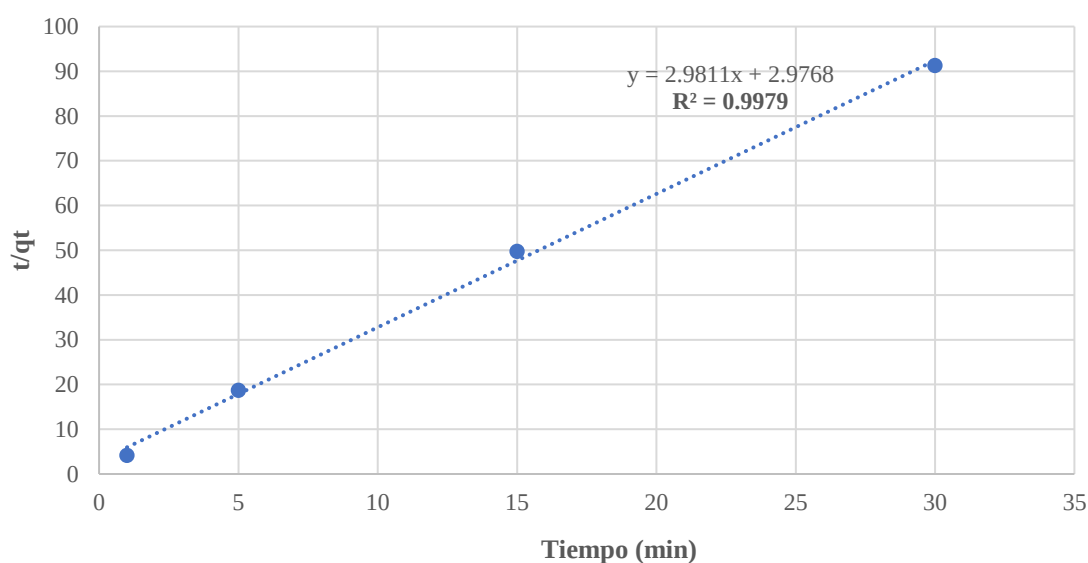
Tiempo (min)	C_e (mg/L)	q_t (mg/g)	t/q_t (g/mg · min)
0	3.5952	0.0000	0.0000
1	1.1890	0.2406	4.1560
5	0.9255	0.2670	18.7285
15	0.5811	0.3014	49.7667
30	0.3091	0.3286	91.2925
60	0.0000	0.3595	0.0000

90	0.0000	0.3595	0.0000
120	0.0000	0.3595	0.0000
150	0.0000	0.3595	0.0000

Posteriormente, a partir de los datos presentados en la **Tabla 23**, para determinar los valores de las constantes de la ecuación linealizada del modelo de pseudo-segundo orden, se graficó el modelo cinético de la adsorción de Cr (VI) en la concha de caracol de *Thais chocolata*.

Figura 44

Modelo de pseudo-segundo orden para la adsorción de Cr (VI) utilizando conchas de caracol de *Thais chocolata*



Como se puede visualizar en la **Figura 44**, el ajuste lineal obtenido mostró una mejor correlación ($R^2=0.9979$) entre t/q_t y t , lo que sugiere que el modelo cinético de pseudo-segundo orden describió adecuadamente el comportamiento del proceso de adsorción.

4.5.3. Cálculo de los parámetros de los modelos cinéticos

Finalmente, en la **Tabla 24** se presentan los valores de las constantes obtenidas tanto para el modelo cinético de pseudo-primero orden como para el de pseudo-segundo orden a partir de la pendiente y el intercepto de la representación gráfica de $\ln(q_e - q_t)$ vs t , y t/q_t vs t respectivamente.

Tabla 24
Parámetros obtenidos para los modelos de pseudo-primer y pseudo-segundo orden

Modelo cinético	Parámetro	Valor numérico
Pseudo-primer orden	$q_e \text{ exp (mg/g)}$	0.3595
	$q_e \text{ estimado (mg/g)}$	0.1195
	$K_1 (\text{min}^{-1})$	0.0458
	R^2	0.9962
Pseudo-segundo orden	$q_e \text{ exp (mg/g)}$	0.3595
	$q_e \text{ estimado (mg/g)}$	0.3354
	$K_2 (\text{g/mg} \cdot \text{min})$	2.5993
	R^2	0.9979

Según los resultados obtenidos, se evidenció que el modelo cinético de pseudo-segundo orden proporcionó un mejor ajuste para describir el proceso de adsorción de Cr (VI) sobre la concha de caracol de *Thais chocolata*, lo que claramente se puede observar en su coeficiente de determinación ($R^2=0.9979$), el cual fue muy cercano a 1. De igual manera, se identificó que el valor del q_e estimado (cantidad de adsorbato adsorbido en el equilibrio) a partir del modelo de pseudo-segundo orden fue más próximo al valor del q_e experimental, reforzando la precisión de este modelo en el comportamiento del proceso.

De acuerdo con lo mencionando anteriormente, es que se pudo denotar que sólo ciertas moléculas del adsorbato pueden unirse a centros activos específicos del adsorbente, siendo un proceso muy selectivo (Assefa et al., 2024), lo cual es respaldado con estudios previos, como el de Foroutan et al. (2019), pues han reportado que este modelo es el más idóneo para describir la cinética de adsorción de metales pesados empleando materiales de origen biológico, donde el proceso de adsorción depende de la capacidad del adsorbente para formar ciertas uniones con el adsorbato.

Además, se señala que el equilibrio de adsorción del sistema se logró en un tiempo de 60 min con una constante de velocidad ($K_2=2.5993$), lo cual indicó que la tasa de adsorción fue rápida con una alta afinidad del adsorbente por el adsorbato, ello hace referencia a que la etapa predominante es la reacción de adsorción, más no la transferencia de masa (Castro et al., 2013), esto quiere decir que la velocidad del proceso depende de la disponibilidad de los sitios activos en la superficie del adsorbente y la interacción adsorbente-adsorbato, más no de la difusión del adsorbato hacia la superficie del adsorbente (Ramírez Muñoz et al., 2017).

4.6. DETERMINACIÓN DE LAS ISOTERMAS DE ADSORCIÓN

Para comprender la capacidad de adsorción del Cr (VI) y las características de la superficie de la concha de caracol de *Thais chocolata*, se llevó a cabo ensayos de adsorción para seis distintas concentraciones iniciales (5, 10, 15, 20, 25 y 30) mg/L en un volumen de 100 mL de solución acuosa de Cr (VI), bajo las condiciones de una dosis de adsorbente de 1 g, una temperatura de calcinación de 1000 °C, un tiempo de contacto de 60 min y una velocidad de agitación de 400 RPM. Posteriormente, los datos experimentales obtenidos (**Tabla 25**) se ajustaron a los modelos isotérmicos de Langmuir y Freundlich, siendo los más comúnmente aplicados en estudios de adsorción (Dávila, 2017).

Tabla 25

Datos experimentales para determinar las isotermas de adsorción

C_o (mg/L)	Réplica 1		Réplica 2		Réplica 3		Promedio C_e (mg/L)
	ABS	C_e (mg/L)	ABS	C_e (mg/L)	ABS	C_e (mg/L)	
5	0.0172	0.5484	0.0028	0.0000	0.0027	0.0000	0.1828
10	0.0343	2.7280	0.0330	2.5583	0.0029	0.0000	1.7621
15	0.0550	5.3590	0.0590	5.8794	0.0584	5.7977	5.6787
20	0.0952	10.4897	0.1003	11.1440	0.0992	10.9960	10.8766
25	0.1333	15.3552	0.1305	14.9917	0.1255	14.3540	14.9003
30	0.1630	19.1430	0.1529	17.8523	0.1621	19.0269	18.6741

Nota. ABS: Absorbancia.

4.6.1. Isoterma de Langmuir

Con los datos de la **Tabla 25** se realizó el cálculo del modelo lineal de la isoterma de Langmuir, primeramente, se determinó la cantidad de adsorbato adsorbido en el equilibrio (q_e), los resultados se muestran en la **Tabla 26**:

Tabla 26

Resultados obtenidos en la isoterma de Langmuir a diferentes concentraciones de Cr (VI)

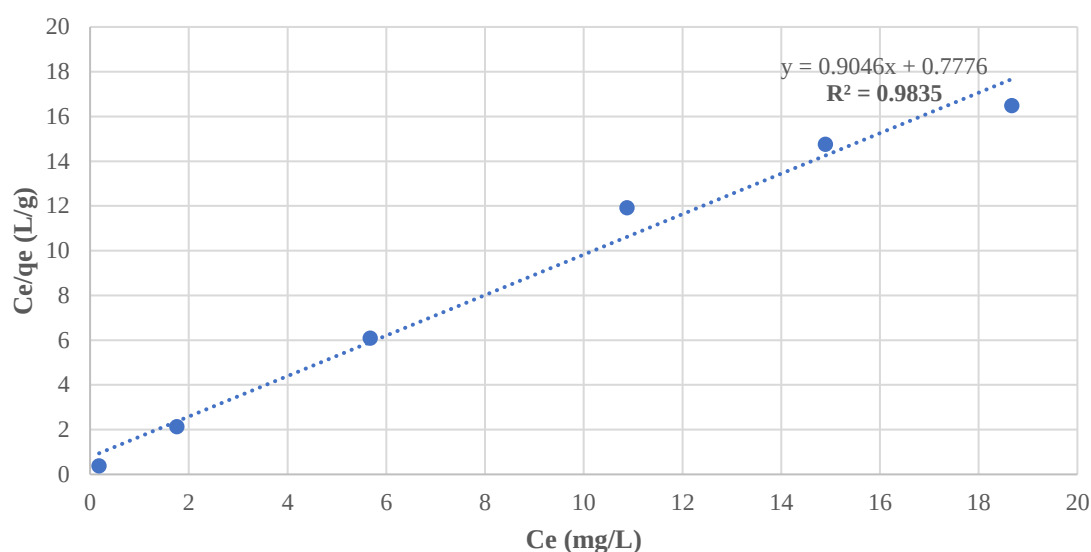
C_o (mg/L)	C_e (mg/L)	q_e (mg/g)	C_e/q_e (L/g)
5	0.1828	0.4817	0.3795

10	1.7621	0.8238	2.1390
15	5.6787	0.9321	6.0922
20	10.8766	0.9123	11.9216
25	14.9003	1.0100	14.7532
30	18.6741	1.1326	16.4879

Seguidamente, a partir de los datos presentados en la **Tabla 26**, se graficó la isoterma de adsorción de Cr (VI) en la concha de caracol de *Thais chocolata* para así hallar los valores de las constantes de la ecuación linealizada de Langmuir.

Figura 45

Isoterma de Langmuir para la adsorción de Cr (VI) utilizando conchas de caracol de Thais chocolata



Como se observa en la **Figura 45**, el ajuste lineal obtenido mostró una buena correlación ($R^2=0.9835$) entre C_e/q_e y C_e , lo que sugirió que el modelo de Langmuir describe adecuadamente el comportamiento del proceso de adsorción.

4.6.2. Isoterma de Freundlich

Con los datos de la **Tabla 25** se realizó el cálculo del modelo lineal de la isoterma de Freundlich, primeramente, se determinó la cantidad de adsorbato adsorbido en el equilibrio (q_e), los resultados se muestran en **Tabla 27**:

Tabla 27

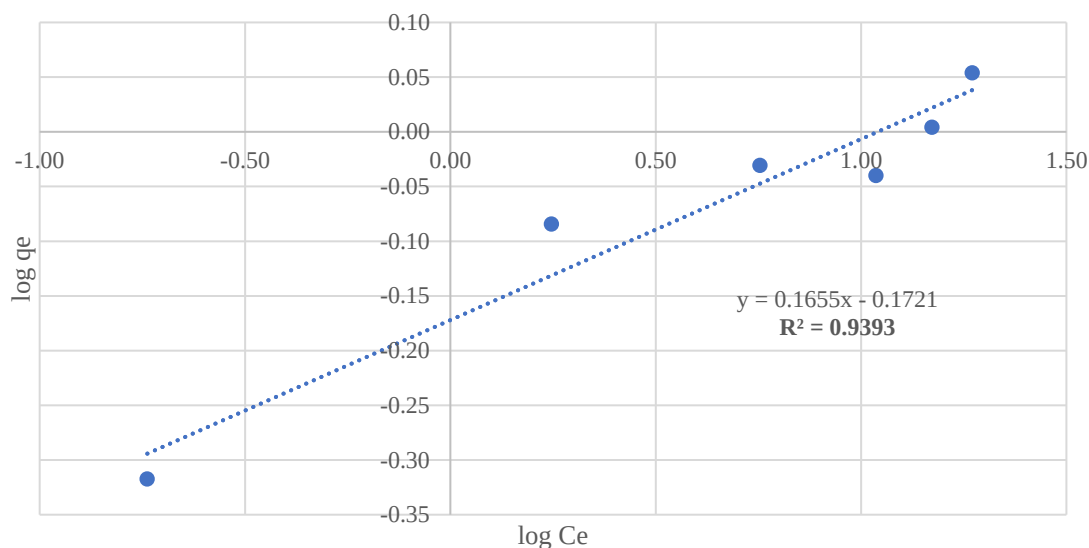
Resultados obtenidos en la isoterma de Freundlich a diferentes concentraciones de Cr (VI)

C_o (mg/L)	C_e (mg/L)	q_e (mg/g)	$\log C_e$	$\log q_e$
5	0.1828	0.4817	-0.7380	-0.3172
10	1.7621	0.8238	0.2460	-0.0842
15	5.6787	0.9321	0.7542	-0.0305
20	10.8766	0.9123	1.0365	-0.0398
25	14.9003	1.0100	1.1732	0.0043
30	18.6741	1.1326	1.2712	0.0541

Seguidamente, a partir de los datos presentados en la **Tabla 27**, se graficó la isoterma de adsorción de Cr (VI) en la concha de caracol de *Thais chocolata* para así hallar los valores de las constantes de la ecuación linealizada de Freundlich.

Figura 46

Isoterma de Freundlich para la adsorción de Cr (VI) utilizando conchas de caracol de *Thais chocolata*



Como se puede visualizar en la **Figura 46**, no existió una relación lineal significativa entre $\log q_e$ y $\log C_e$, con un coeficiente de determinación $R^2=0.9393$, lo que indicó un bajo ajuste del modelo de Freundlich a los datos experimentales.

4.6.3. Cálculo de los parámetros de las isotermas

Finalmente, en la **Tabla 28** se presentan los valores de las constantes obtenidas tanto para el modelo de Langmuir como el de Freundlich a partir de la pendiente y el intercepto de la representación gráfica de C_e/q_e vs C_e , y $\log q_e$ vs $\log C_e$ respectivamente.

Tabla 28

Parámetros obtenidos para los modelos de Langmuir y Freundlich

Isoterma de adsorción	Parámetro	Valor numérico
Langmuir	K_L	1.1633
	$q_{max} (mg/g)$	1.1055
	R_L	0.0279 - 0.1467
	R^2	0.9835
Freundlich	K_F	0.6728
	n	6.0423
	$1/n$	0.1655
	R^2	0.9393

Al evaluar ambas isotermas, podemos concluir que los datos experimentales se ajustaron de una mejor manera al modelo de Langmuir, ya que su coeficiente de determinación fue muy cercano a 1, lo que significa que el proceso de adsorción de Cr (VI) sobre la concha de caracol de *Thais chocolata* ocurrió en una monocapa, es decir, a través de un número fijo de sitios idénticos que están distribuidos de manera uniforme en la superficie del adsorbente, donde no existe una interacción entre las moléculas adsorbidas (Hoang et al., 2020).

Asimismo, se evidenció que el valor de la capacidad máxima de adsorción ($q_{max}=1.1055$ mg/g) fue menor en comparación con otros estudios, como el de Vu et al. (2019), quienes determinaron un q_{max} de (10.69, 10.61 y 10.38) mg/g para una temperatura de (20, 30 y 40) °C respectivamente empleando conchas de caracol de agua dulce. Esta discrepancia podría estar en las diferencias estructurales y la preparación del adsorbente, así como las distintas condiciones experimentales, es decir, dosis de adsorbente, temperatura, concentración del adsorbato, etc. (Fseha et al., 2024). Sin embargo, el valor de la constante de Langmuir ($K_L=1.1633$ mg/L), fue mayor en relación con el estudio realizado por Nguyen et al. (2020) sobre adsorción de iones de Cr (VI) con algunos tipos de conchas de ostras modificadas, quienes determinaron una K_L de 0.0016, lo que permitió

indicar que el adsorbente en estudio posee una mayor afinidad por el Cr (VI), siendo efectivo en la eliminación de este contaminante a bajas concentraciones.

También se pudo observar que, los valores del factor de separación (R_L) son más bajos a concentraciones (C_0) mayores de Cr (VI), es decir, que a medida que aumenta la concentración, el factor R_L disminuye, lo que permitió indicar que entre la solución acuosa de Cr (VI) y la concha de caracol de *Thais chocolata* existió una adsorción favorable, ya que dichos valores son mayores a 0 y menores a 1 (Chen et al., 2022), siendo estos resultados respaldados por (Rzig et al., 2021) en su investigación sobre adsorción de Cr (VI) en cáscaras de maní, pues de igual manera obtuvo una adsorción eficiente, dado que el factor R_L tendió a 0 a medida que incrementó la concentración, por lo que se puede enfatizar el rendimiento de los adsorbentes naturales en la remoción de metales pesados.

Además, se pudo observar que, el valor del factor de heterogeneidad (n) en el modelo de Freundlich se encontró en un rango de 2 a 10, y el de intensidad de adsorción ($1/n$) entre 0.1 y 1, siendo posible inferir que entre la solución acuosa de Cr (VI) y la concha de caracol de *Thais chocolata* la adsorción fue favorable (Húmpola, 2013; Chen et al., 2022).

4.7. CARACTERIZACIÓN DE LAS PARTÍCULAS DEL BIOSORBENTE

4.7.1. Microscopia SEM y EDS

Para observar la morfología superficial, la estructura, la composición elemental y su distribución del material microestructurado (TCr), calcinado a 1000°C (TCa-1000), y después de la adsorción de Cr (VI) se realizó un análisis SEM y EDS.

a. Caracterización del material microestructurado

Como se observa en la **Figura 47 (a, b)**, el material microestructurado (TCr) exhibió una superficie relativamente lisa y laminar, con microcapas cristalinas de carbonato de calcio (CaCO_3) que podrían ser indicativas de aragonito lamelar y calcita rómbica (Wang et al., 2021), las cuales están dispuestas de manera compacta, generando una estructura moderadamente densa y menos porosa, lo que indica que el material en su estado natural no posee una gran área superficial para interacciones físicas o químicas entre el adsorbente y el adsorbato, estos resultados son consistentes con lo reportado por Hoang et al. (2020), pues describen una

morfología superficial similar para adsorbentes a base de conchas de caracol magnética con óxido de hierro.

Lo señalado anteriormente también es corroborado por la composición elemental del material, pues según lo señalado por Checa et al. (2022), es un biocompuesto órgano-mineral que está conformado principalmente de elementos como el C (25.75 %), O (39.46 %) y Ca (33.98 %), tal como se visualiza en la **Figura 47 (c)**, confirmando así la presencia de CaCO_3 cristalino (Hoang et al., 2020). Además, se detectó un pequeño pico de Na (0.82 %) que, si bien no es un componente principal del CaCO_3 , probablemente esté presente como parte de la biogénesis de la concha o por la influencia de algunos factores ambientales, como la salinidad, que contribuye a la incorporación de sales disueltas en la estructura del material durante su tiempo en el ecosistema marino (Elegbede et al., 2023).

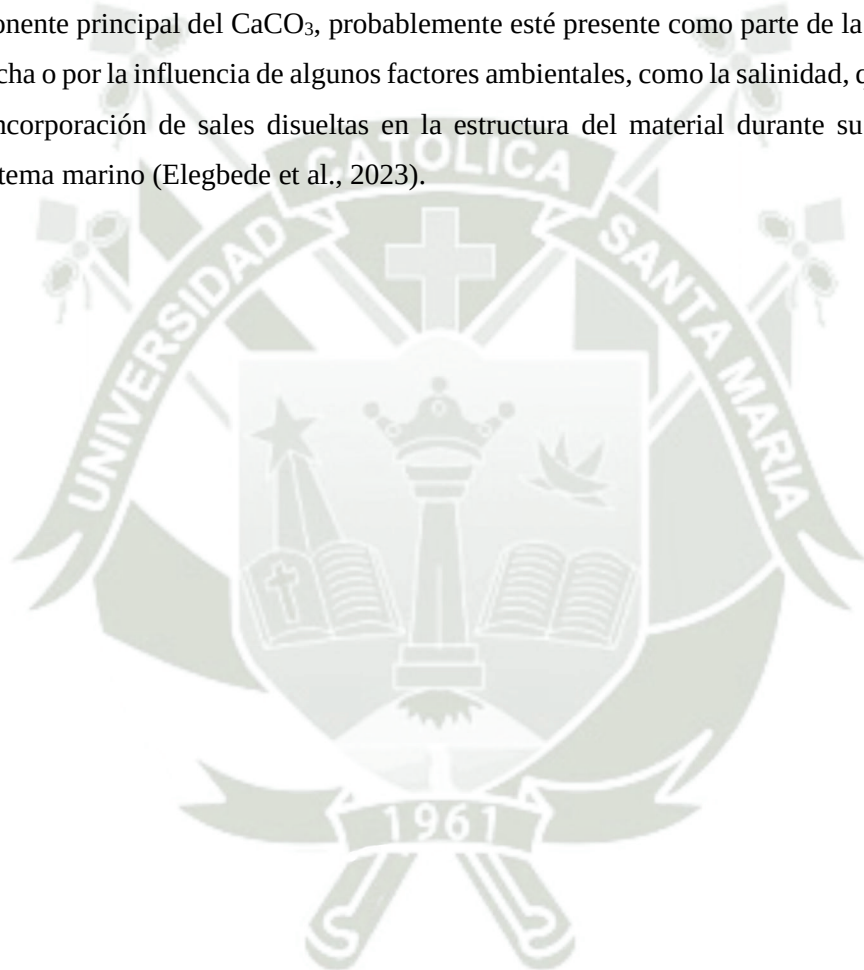
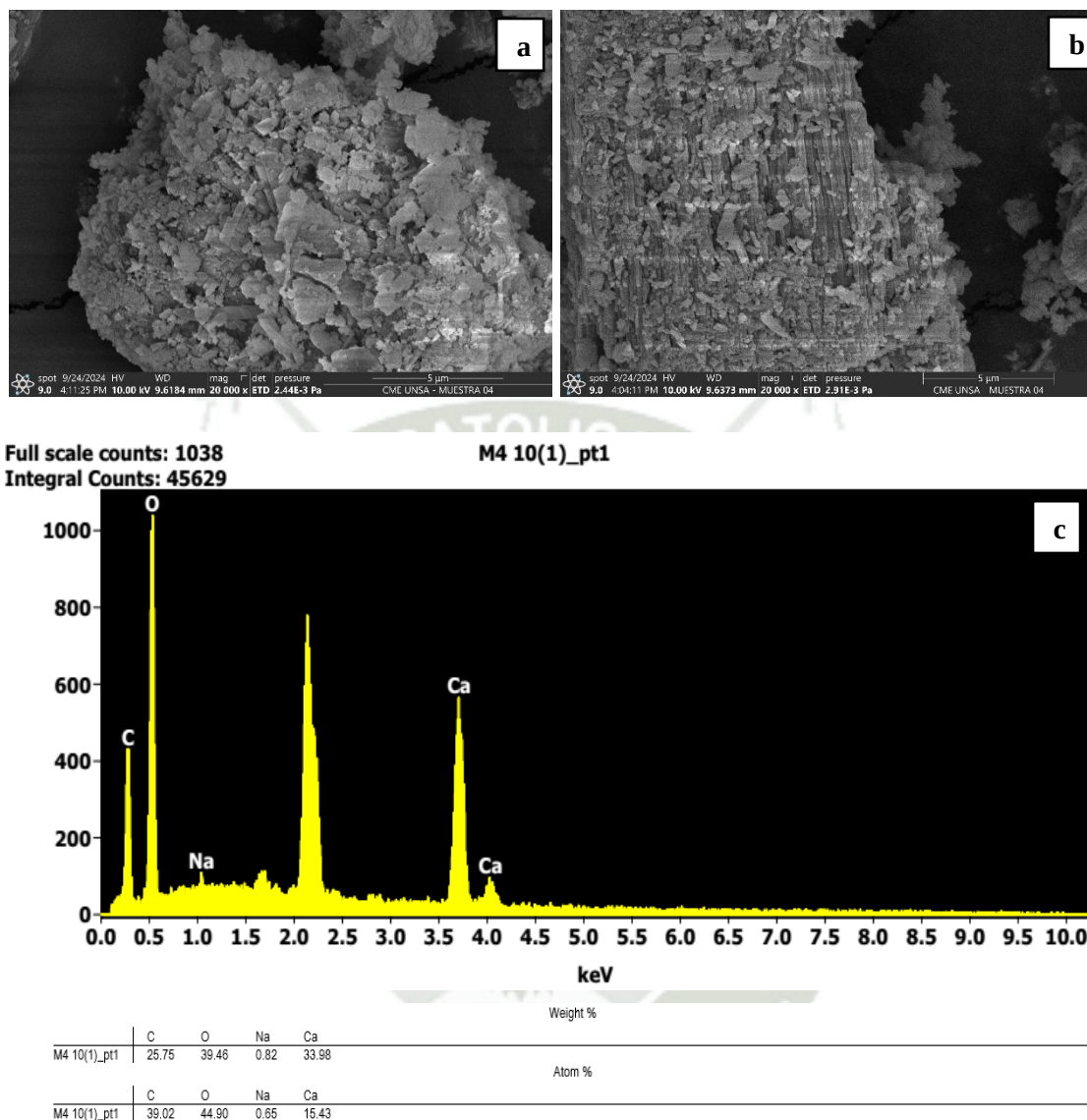


Figura 47

Análisis SEM (a, b) y EDS (c) del adsorbente de Thais chocolata cruda (TCr)



Nota. Tomado de Informe de ensayo No: 095- 2024-CME-UNSA (Ver Anexo 2).

b. Caracterización del material calcinado

En la Figura 48 (a, b), tras el proceso de calcinación a 1000°C (TCa-1000), se visualizó una superficie rugosa con surcos definidos y una estructura aglomerada, menos densa y más porosa, pues según lo expuesto por Checa et al. (2022), cuando un material es expuesto a altas temperaturas, generalmente por encima de 800 °C, ocurre un cambio en su estructura, como resultado de la transformación del aragonito a calcita y de la calcita a óxido de calcio, la

descomposición de materia orgánica y carbonatos, y la evaporación de agua cristalina. Este proceso genera huecos en la superficie del adsorbente, que posteriormente se transforman en poros, provocando un incremento en el área superficial disponible, lo cual favorece su uso en la adsorción de contaminantes del agua, como iones de metales pesados (Fito et al., 2023).

De igual manera, lo expuesto previamente, es consistente con su composición elemental, pues como se observa en la **Figura 48 (c)**, el contenido de C y O (13.48 y 25.80) % respectivamente disminuyó, debido a la liberación de gases como el CO_2 producto de la eliminación de la materia orgánica y la degradación térmica del carbonato de calcio; y el contenido de Ca (60.72%) incrementó, ya que si bien el carbonato de calcio se está transformando en óxido de calcio, no implica que haya más calcio, sino que su proporción relativa respecto a los demás elementos es mayor debido a la pérdida de masa asociada al CO_2 (Ngouoko et al., 2022). Asimismo, se evidenció que el contenido de Na desaparece ya que, al ser una sal, puede volatilizarse a temperaturas elevadas y liberarse en forma de vapor (Ferraz et al., 2019).

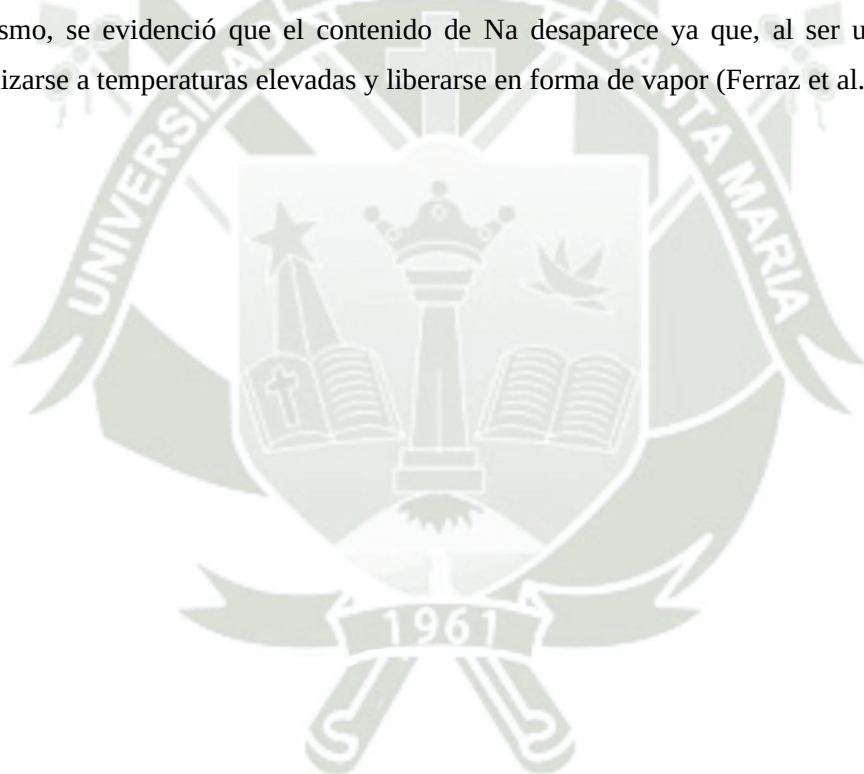
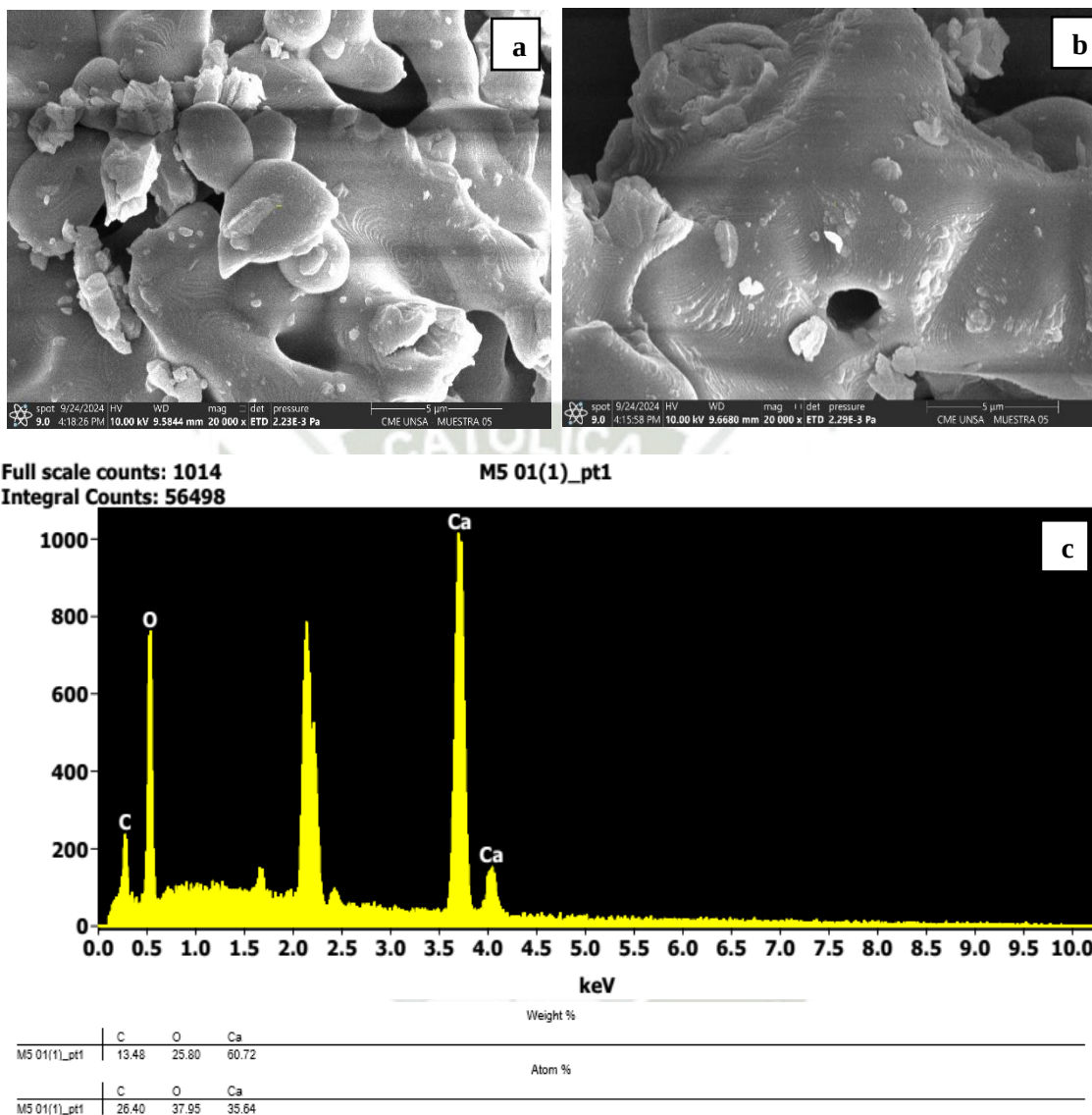


Figura 48

*Análisis SEM (a,b) y EDS (c) del adsorbente de *Thais* chocolata calcinada a 1000 °C (TCa-1000)*



Nota. Tomado de Informe de ensayo No: 095- 2024-CME-UNSA (Ver Anexo 2).

c. Caracterización del material calcinado con Cr (VI)

La morfología de la concha calcinada con Cr (VI) según la **Figura 49 (a, b)** mostró variaciones en su superficie después del proceso de adsorción, los cuales pudieron atribuirse a la formación de complejos entre el Cr (VI) y el óxido de calcio (CaO), pues se observa partículas o aglomeraciones de dicho contaminante en las zonas rugosas y porosas de la superficie de la concha (Sulttan et al., 2024), confirmándose ello mediante el análisis elemental realizado,

revelando la presencia de Cr (1.36 %) junto con C (21.00 %), O (22.45 %), Na (0.44 %) y Ca (54.75 %), como se denota en la **Figura 49 (c)**, lo cual manifiesta que el proceso de adsorción de iones de Cr (VI) en una solución acuosa a partir de conchas de caracol es satisfactorio (Foroutan et al., 2019).

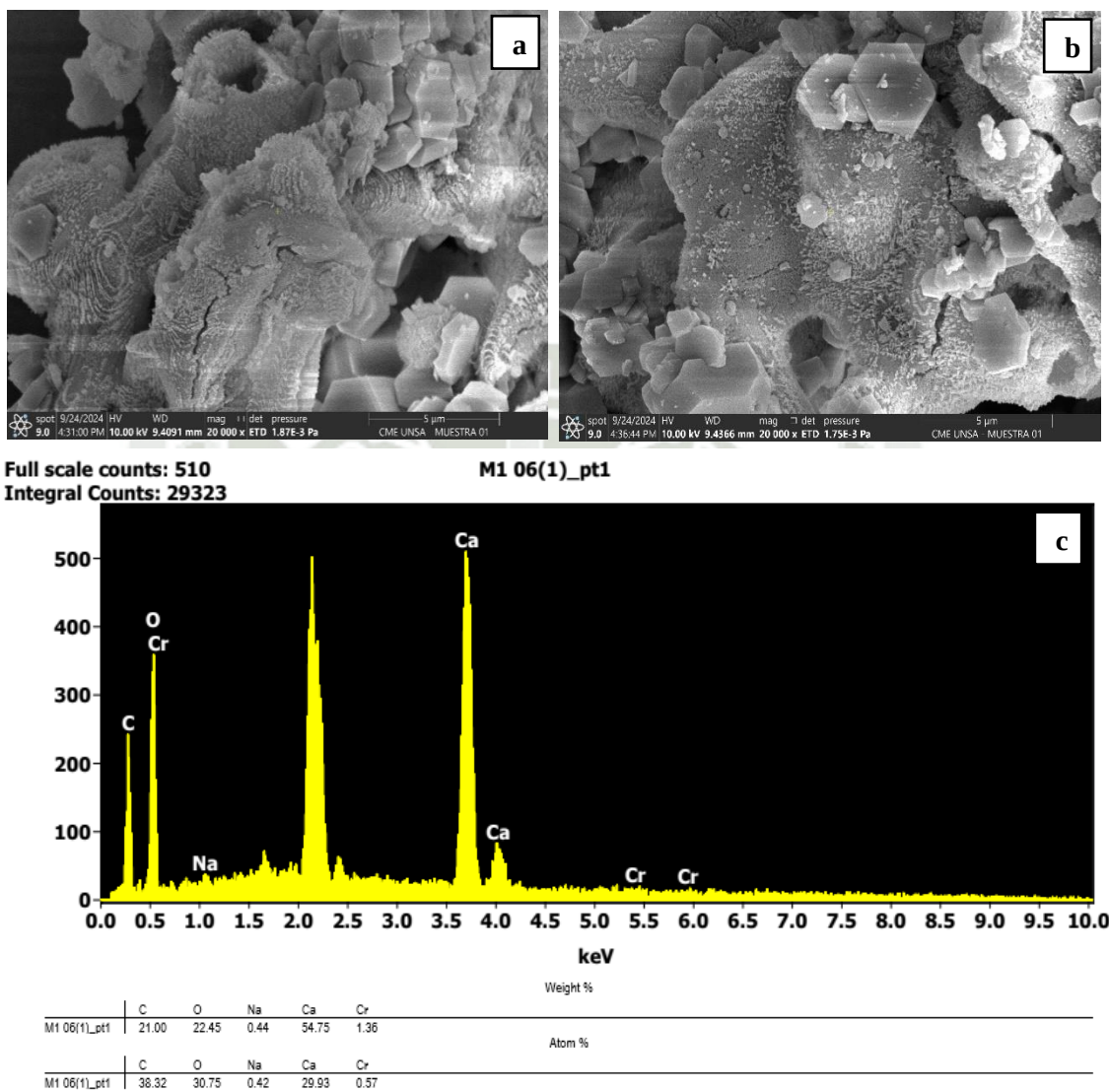
En base a lo descrito anteriormente, se evidenció un incremento en el contenido de C, probablemente por la presencia de trazas de compuestos carbonados, que podrían quedar retenidos en la superficie del adsorbente, producto de una descomposición incompleta de la materia orgánica y los carbonatos (Checa et al., 2022). De igual manera, el contenido de O aumentó por la formación de compuestos oxigenados ya que, durante el proceso de adsorción, los iones dicromato ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) que se disocian como iones cromato (CrO_4^{2-}) en el agua a un pH alcalino, al entrar en contacto con la superficie del CaO, forman enlaces Cr—O; y también por la reacción entre el CaO y el agua, que forma hidróxido de calcio (Ca(OH)_2), lo cual genera OH^- adicionales en la superficie (Hoang et al., 2020).

Por otro lado, se observó una disminución en el contenido de Ca, debido a la formación de Ca(OH)_2 y precipitados de cromato de calcio (CaCrO_4), pues a medida que ocurre la adsorción, los iones de Ca^{2+} son desplazados y reemplazados con especies de cromo, generando la liberación de estos en el medio acuoso y reduciendo su concentración en la superficie del material (Meski et al., 2019).

Un hallazgo interesante, fue la reaparición de un pico de Na, lo cual podría deberse a que durante el proceso de adsorción de Cr (VI), los iones de potasio (K^+) pudieron intercambiarse con los iones de sodio (Na^+) presentes en el CaO, lo que generó que los iones de Na^+ que inicialmente estaban adsorbidos en la superficie, fueran desplazados transitoriamente en el interior del material, y una vez que los sitios de adsorción de Cr (VI) se saturaron, el sodio emergió de nuevo, volviendo a ser parte de la superficie del adsorbente (Hoang et al., 2020).

Figura 49

Análisis SEM (a,b) y EDS (c) del adsorbente de Thais chocolata calcinada a 1000 °C (TCa-1000) + Cr (VI)



Nota. Tomado de Informe de ensayo No: 095- 2024-CME-UNSA (Ver Anexo 2).

4.7.2. Espectroscopia FT-IR

La estructura molecular de los adsorbentes del material microestructurado (TCr), calcinado a 1000 °C (TCa-1000), y después de la adsorción de Cr (VI) fueron analizados en función a aquellos grupos funcionales involucrados en el proceso de adsorción, y en el cambio obtenido de las moléculas frente a este proceso térmico.

a. Caracterización del material microestructurado

Según lo manifestado en la **Figura 50**, la cual refleja los espectros FT-IR del adsorbente crudo, se observó la aparición de picos de $(700.027, 712.642 \text{ y } 875.124) \text{ cm}^{-1}$ correspondientes a la vibración de estiramiento del enlace O—C—O del grupo carbonato (CO_3^{2-}), con diferencia que las dos primeras son vibraciones dentro y la otra fuera del plano geométrico respectivamente (Bai et al., 2023), al igual que un pico de 1793.767 cm^{-1} , relacionado al estiramiento del enlace (C=O) en grupos carbonilo presente por esta misma molécula (Ahmed et al., 2019), siendo este último característico por encontrarse en un rango espectral entre $(1790 \text{ y } 1078) \text{ cm}^{-1}$, destacando además su función como un grupo activo para la formación de complejos con los iones metálicos tóxicos (Hoang et al., 2020; Vu et al., 2019).

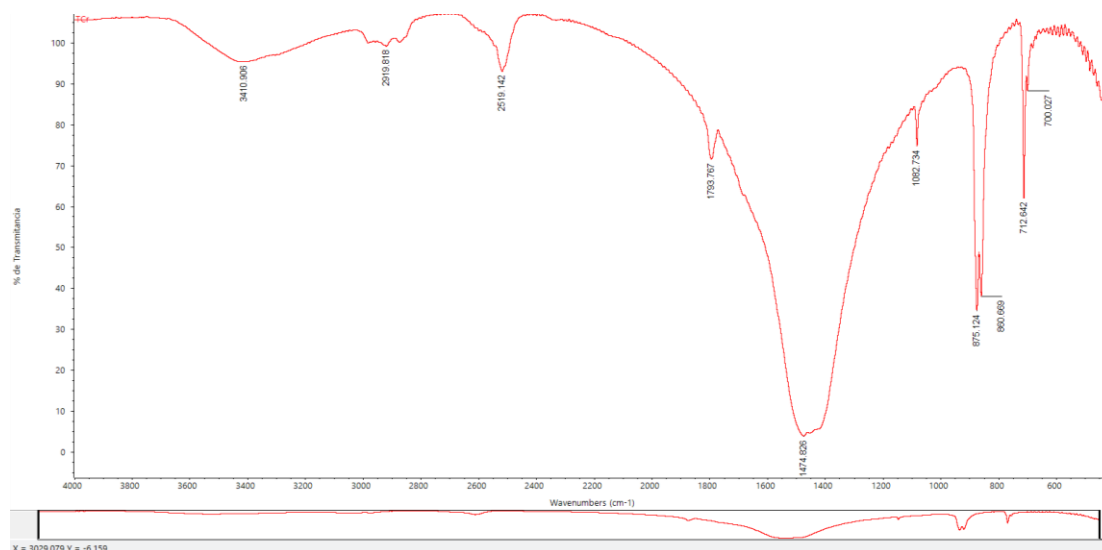
Del mismo modo, se observaron picos de $(860.669, 1082.734, \text{ y } 1474.826) \text{ cm}^{-1}$, los cuales pertenecen también a los grupos vibrantes del grupo carbonato (O—C—O), distinguiéndose por su vibración de flexión, vibración de tracción asimétrica y simétrica respectivamente (Esmaeili et al., 2020). Según Wang et al. (2021), los picos de adsorción característicos de la aragonita se observan en $(714 \text{ y } 875) \text{ cm}^{-1}$, contrario a la fase de calcita, quien presenta un pico característico en $\sim 1426 \text{ cm}^{-1}$.

También se exhibieron vibraciones del enlace C—H correspondiente a la banda 2919.818 cm^{-1} posiblemente derivado de las impurezas orgánicas de la matriz del adsorbente (Nguyen et al., 2020; Vu et al., 2019); y el estiramiento del grupo hidroxilo (O—H) en los picos de $(2519.142 \text{ y } 3410.906) \text{ cm}^{-1}$ (Foroutan et al., 2019; Vu et al., 2019), destacando lo mencionado por Mondragón (2020), quien enuncia que la formación de los enlaces de estiramiento de O—H, y C—H es característica dentro de la región comprendida entre $(4000 \text{ y } 2500) \text{ cm}^{-1}$, donde el enlace O—H se deba a la muestra expuesta a la humedad adsorbida, la cual suele producir una banda muy alta y amplia entre los $(3500 \text{ y } 3200) \text{ cm}^{-1}$, contrario al enlace C—H, el cual aparece en un rango de $(3000 \text{ y } 2800) \text{ cm}^{-1}$ con una apariencia poco amplia.

En base a lo mencionado anteriormente se confirmó la existencia de CaCO_3 en sus formas cristalinas de aragonito y calcita como el componente principal de la concha de caracol de *Thais chocolata*, y en realidad de cualquier adsorbente a base de carbonato de calcio, como el estudio realizado por Vu et al. (2019), quien en su finalidad de estudiarlo como adsorbente, también evidenció este mismo patrón.

Figura 50

Espectro FTIR del adsorbente de Thais chocolata cruda (TCr)



Nota. (Ver Anexo 3).

En la **Tabla 29** se expone los grupos funcionales implicados al adsorbente crudo (TCr), los cuales son indicativos de una fase mineral como rastros de compuestos orgánicos en función al grupo carbonilo presente.

Tabla 29

Bandas de absorción obtenidas para el polvo de Thais chocolata cruda (TCr)

Posición espectral (cm ⁻¹)	Asignación	Referencias
700.027	O–C–O	(Bai et al., 2023; Esmaeili et al., 2020; Tong et al., 2022)
712.642		
875.124		
860.669		
1082.734		
1474.826	C=O	(Ahmed Eljiedi et al., 2019)
1793.767		
2519.142		
2919.818		
3410.906	O – H	(Foroutan et al., 2019; Vu et al., 2019)

b. Caracterización del material calcinado

El espectro del polvo de la concha calcinada a 1000 °C (TCa-1000) se manifiesta en la **Figura 51**, en la que comparativamente con el espectro de la concha cruda (TCr), se pudo determinar

que hubo una diferencia con respecto a su transmitancia y grupos funcionales, pues antes de la calcinación se denotaron bandas de absorción en los números de onda de (2519.142 y 3410.906) cm^{-1} correspondientes al enlace de O–H, los cuales después de la calcinación se eliminaron, llegando sólo a presenciarse un pico profundo alrededor de los 3600 cm^{-1} , perteneciente a la banda de absorción vibracional del grupo O–H pero del $\text{Ca}(\text{OH})_2$, a causa de la hidratación superficial que tuvo el CaO después de la calcinación por la humedad del ambiente presente. Dicho hallazgo concordó con lo reportado por Dampang et al. (2021); Tagar et al. (2023).

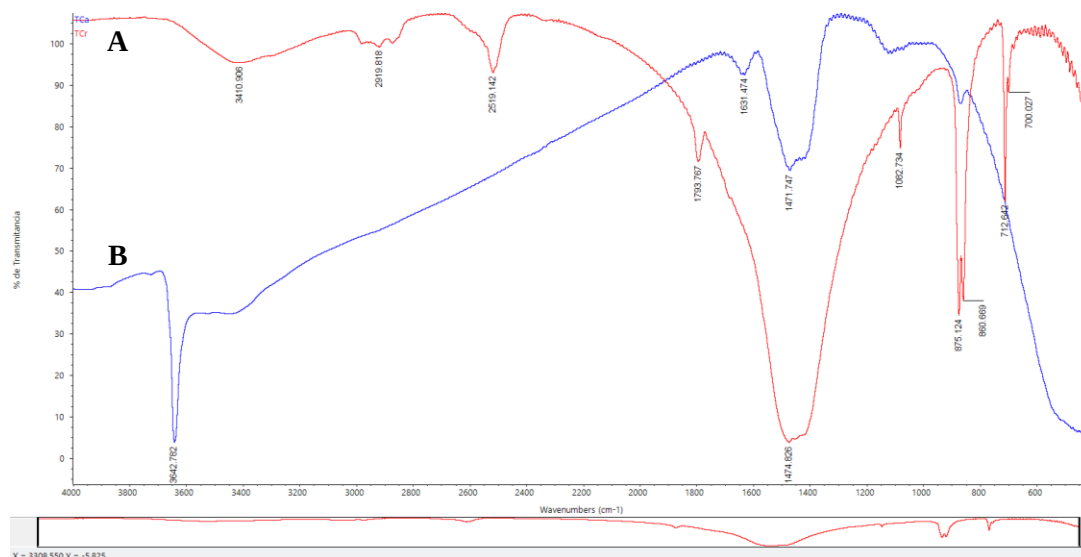
Al mismo tiempo se identificó una banda de absorción en el número de onda de 1471.747 cm^{-1} , la cual presentó un pico menos agudo que el de la muestra sin calcinar, al igual que la formación de otro pico de 1631.474 cm^{-1} , correspondiente al enlace C–O, ambas con un debilitamiento de sus bandas a causa de la presencia de tan sólo un carbonato residual tras la calcinación inducida para la conversión del CaCO_3 a CaO, eliminando en gran medida las señales características de los carbonatos (Wang et al., 2021).

Asimismo, el pico de absorción localizado en el número de onda 419.651 cm^{-1} representaría las vibraciones del enlace Ca–O, siendo indicativo de la formación de esta molécula (Tagar et al., 2023). De otro lado, la supresión de las bandas en (875.124 y 860.669) cm^{-1} , así como de los picos de (712.642 y 700.027) cm^{-1} , se explicaría en la transformación térmica completa del carbonato de calcio, eliminando por ende las vibraciones características de este compuesto. Aunque no de forma notaria, se denotó la presencia de una banda débil en torno a los 800 cm^{-1} , el cual según Tagar et al. (2023) pudo encontrarse relacionado con la presencia del enlace C–O a causa de la carbonatación parcial que han podido sufrir las partículas de CaO.

El espectro obtenido después de la calcinación concuerda con Wang et al. (2021), quien expuso un pico estrecho y agudo debido a la vibración de OH–, considerándose este como el pico característico de la presencia de CaO.

Figura 51

*Espectro FTIR del adsorbente de *Thais chocolata* cruda (TCr) (A) y calcinada a 1000 °C (TCa-1000) (B)*



Nota. (Ver Anexo 3).

De la misma manera en la **Tabla 30** se expresa los grupos funcionales originados tras la calcinación de la concha de *Thais chocolata* cruda, exhibiendo claramente una descomposición del carbonato y formación total del CaO.

Tabla 30

*Bandas de absorción obtenidas para el polvo de *Thais chocolata* calcinada a 1000°C (TCa-1000)*

Posición espectral (cm ⁻¹)	Asignación	Referencias
419.651	Ca-O	(Tagar et al., 2023)
1471.747	C-O	(Wang et al., 2021)
1631.474	C-O	(Wang et al., 2021)
3642.782	O - H	(Dampang et al., 2021)

c. Caracterización del material calcinado con Cr (VI)

De acuerdo con la **Figura 52**, se observaron cambios en el espectro FT-IR de la concha de *Thais chocolata* después de su interacción con los iones de Cr (VI), debido a que como lo precisa Shobier & El-Said (2023), la eliminación de este ion incrementó la intensidad de los picos de los sitios activos producto del reemplazo de los iones calcio por cromo en su

superficie. En consecuencia, se pudo observar claramente un pico bastante estrecho en el rango de 3641.688 cm^{-1} , con relación a la vibración del grupo O–H, el cual podría sugerir que dicho grupo se encontró en una forma diferente debido a la interacción con el dicromato, siendo este el motivo de desplazamiento de su posición inicial, pudiendo ser parte de esta correlación la aparición de un nuevo pico en 3424.132 cm^{-1} asociado también al grupo hidroxilo (Hoang et al., 2020), al intercambiarse con los grupos cromato. El mismo patrón pudo haber sucedido al haberse eliminado la banda de 1631.474 cm^{-1} , al identificarse este como un grupo carbonato.

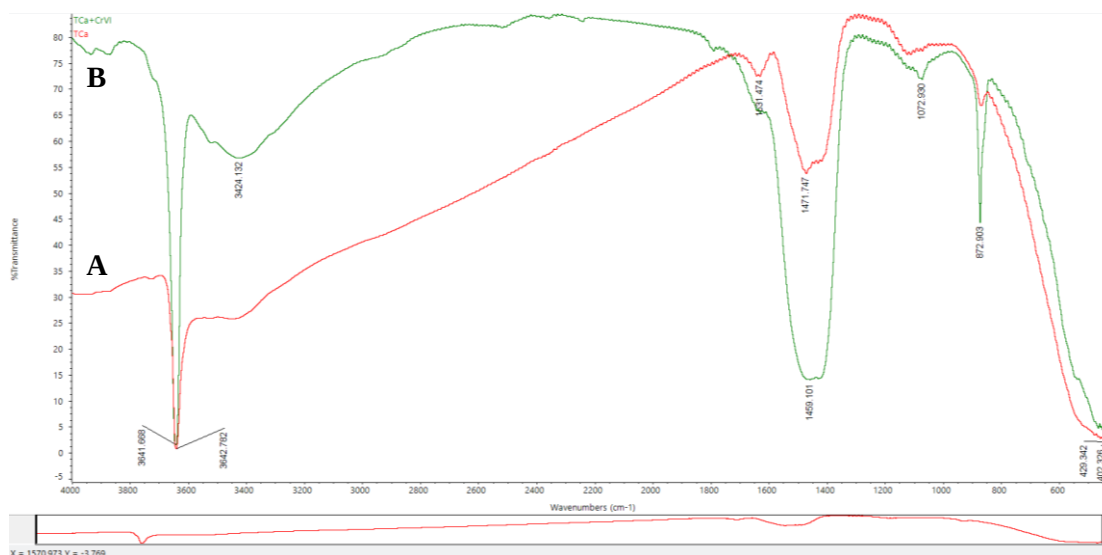
Según la transmitancia emitida, se identificó la presencia de otro pico agudo en la banda de 1459.101 cm^{-1} relacionado con la presencia de carbonatos, en comparación a la intensidad de la banda identificada en 1471.747 cm^{-1} generada para la muestra antes del contacto con el analito, con la que se evidenció un cambio notable debido a la interacción del Cr (VI) con los sitios activos del carbonato en la superficie del adsorbente. Hoang et al. (2020) reportó un espectro similar.

Finalmente se determinó la generación de nuevas bandas como la hallada en la posición de $(1072.930\text{ y }872.903)\text{ cm}^{-1}$, siendo atribuible la primera a la vibración del estiramiento simétrica del enlace C–O por su unión con el cromo durante el proceso de adsorción (Shobier & El-Said, 2023); y esta última por la presencia de los enlaces de Cr–O, lo cual pone de manifiesto la interacción del óxido de calcio con el Cr (VI), ya que según Vats et al. (2023), estas bandas suelen ser características de los compuestos cromados, en especial de los cromatos, pues sus modos vibracionales fluctúan entre $(850\text{--}870)\text{ cm}^{-1}$. Del mismo modo, en función a la presencia del enlace Ca–O según Tagar et al. (2023) para el pico de $\sim 419\text{ cm}^{-1}$, se podría determinar que los picos en la zona baja del espectro con vibraciones en $(429.342\text{ y }402.326)\text{ cm}^{-1}$, podrían representar la interacción del calcio con el cromo (formación de complejos), siendo indicativo de la presencia de cromatos en la superficie del adsorbente, pues precisamente Singh et al. (2022), determinó que cerca de 550 cm^{-1} surge el estiramiento simétrico de Cr–O–Cr.

Lo anteriormente mencionado se corrobora también por Ahmed et al. (2019), quien indicó que el cambio en las posiciones del pico, las intensidades y la instauración de nuevas características vibracionales podrían deberse a esa interacción de los iones de dicromato de potasio cargados negativamente con los sitios de adsorción cargados positivamente en la superficie del adsorbente.

Figura 52

Espectro FTIR del adsorbente de Thais chocolata calcinada a 1000 °C (TCa-1000) (A) y + Cr (VI) (B)



Nota. (Ver Anexo 3).

A continuación, en la **Tabla 31** se indica los picos identificados formados por la interacción entre el óxido de calcio y el Cr (VI):

Tabla 31

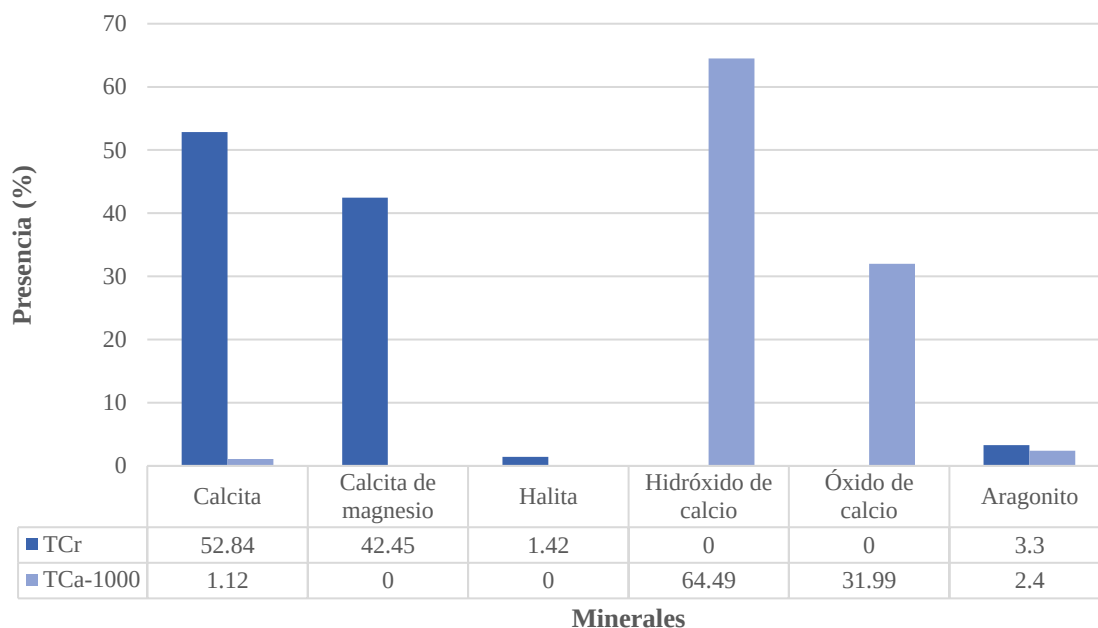
Bandas de absorción obtenidas para el polvo de Thais chocolata calcinada a 1000 °C (TCa) + Cr (VI)

Posición espectral (cm ⁻¹)	Asignación	Referencias
402.326	Cr–O–Ca	(Singh et al., 2022; Tagar et al., 2023)
429.342	Cr–O–Ca	
872.903	Cr–O	(Vats et al., 2023)
1072.93	C–O	(Shobier & El-Said, 2023)
1459.101	C–O	(Hoang et al., 2020)
3424.132	O – H	(Hoang et al., 2020)
3641.668	O – H	(Wang et al., 2021)

4.7.3. Difracción de rayos X

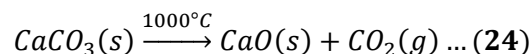
Figura 53

Composición mineralógica de la concha de *Thais chocolata* cruda (TCr) y calcinada a 1000 °C (TCa-1000)



Nota. Adaptado de (Andrade et al., 2024).

En la **Figura 53** se expone los principales componentes mineralógicos hallados para la concha de *Thais chocolata* cruda (TCr) y calcinada a 1000 °C (TCa-1000). En ella se exhibe en orden decreciente que la calcita - CaCO_3 fue el componente mayoritario (52.84 %), seguido de la calcita de magnesio - $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ (42.45 %), aragonito - CaCO_3 (3.3 %) y halita - NaCl (1.42 %), los cuales, según Tagar et al. (2023), son compuestos característicos de las conchas marinas. En función a su activación térmica es que la presencia de estos materiales variaron e inclusive dieron pie a la conformación de otros, como el hidróxido de calcio - $\text{Na}(\text{OH})_2$ (64.49 %), y el óxido de calcio - CaO (31.99 %), ya que según Fernández et al. (2022) la **ecuación 24** demostraría que los compuestos de CaCO_3 han cambiado su estructura cristalina tras el proceso de calcinación (**Figuras 73 y 74**), tal y como lo corrobora Dampang et al. (2021), precisando de ello que los cristales de portlandita representen la mayor parte de la estructura cristalina de la muestra, sumado a la aparición de cristales de óxido de calcio como una nueva fase después de la pirólisis efectuada, datos que corrobora Nguyen et al. (2020) al calcar su muestra a una temperatura de 800 °C.



De otro lado, se precisa también que tanto el aragonito como la calcita disminuyeron su presencia a (2.4 y 1.12) % respectivamente, pues de acuerdo con lo mencionado anteriormente estos sufren una reacción de descomposición que resulta en la formación de óxido de calcio, conllevando a la pérdida de estas formas polimorfas de carbonato de calcio (Panpho et al., 2023).

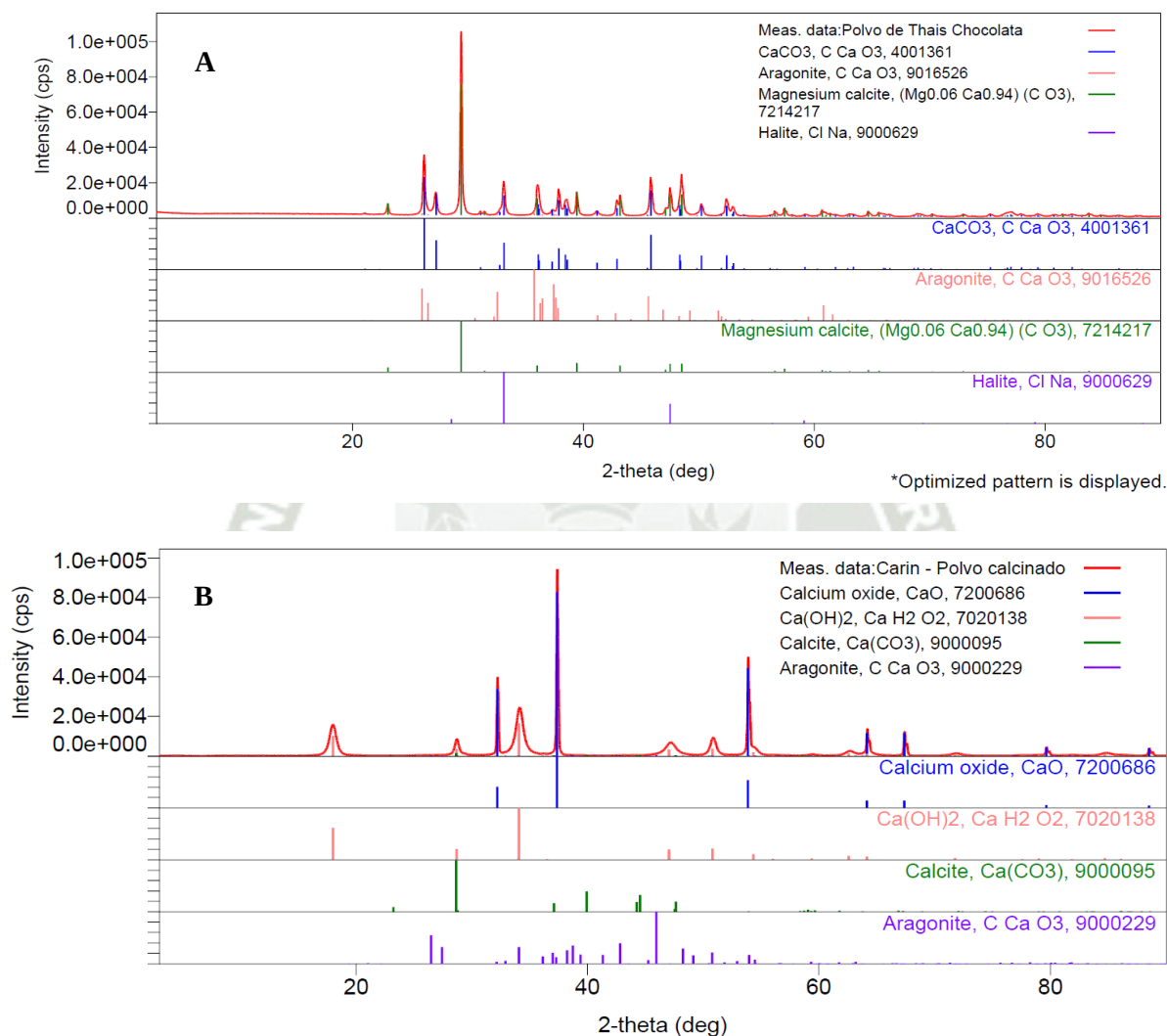
A continuación en correspondencia a lo detallado anteriormente es que se muestran los patrones de caracterización por XRD de las conchas marinas antes y después del proceso de calcinación (**Figura 54**), en el que se manifiesta según la Figura A que los picos de difracción en 2θ entre (20-40)° son característicos de los diferentes planos cristalinos del carbonato de calcio tipo aragonito ($2\theta = 26.2^\circ$) y calcita ($2\theta = 29.4^\circ$), los cuales coinciden con las posiciones esperadas para las fases cristalinas de CaCO_3 según Tagar et al. (2023); Tong et al. (2022). Sin embargo, el pico de difracción más alto expuesto en $2\theta \sim 29.4^\circ$ evidenció la aparición de cristales de dolomita, así como en otros valores de $2\theta = (23.1, 36.0, 39.4, 43.2 \text{ y } 47.5)^\circ$, el cual es común para materiales biológicos, en donde el magnesio se incorpora en la estructura de la calcita, tal y como lo menciona Nhung et al. (2023), quien precisa que el Mg puede encontrarse en proporciones menores, al mismo tiempo que Bai et al. (2023), el cual confirma la presencia de dolomita con un 6 % en su muestra natural. Por otra parte, en lo que respecta a los picos de difracción de la halita, se aclara que estos pueden considerarse como una impureza superficial, la cual se deriva del entorno marino, y no forma parte integral de la estructura mineral de la concha.

Asimismo al observar el patrón de difracción de rayos X de la muestra calcinada a 1000 °C expuesta en la Figura B, se pudo evidenciar que después del tratamiento térmico aparecieron nuevos picos, uno de ellos y muy característico del CaO en $2\theta = 37.2^\circ$, en donde notoriamente la intensidad del pico, así como los otros situados en $2\theta = (53.8 \text{ y } 64.2)^\circ$ (Tagar et al., 2023), evidenciaron que los cristales de óxido de calcio son más fuertes que la de los cristales de calcita, manifestando la transformación total del material primigenio, lo cual es respaldado por Panpho et al. (2023), quien también demostró que a medida que se incrementó la temperatura de calcinación se detectó una presencia mayoritaria del CaO, seguido de un pico de Ca(OH)_2 . Con respecto a los picos identificados en $2\theta = (18.1, 34.1 \text{ y } 47.2)^\circ$ se demostraría la presencia del cristal portlandita, y ello debido a la exposición que tuvo inicialmente el CaO al ambiente, haciendo que reaccione con la humedad posterior a la calcinación y por ende su modificación en cal viva (Egerić et al., 2018; Wang et al., 2021). La presencia de picos débiles en el difractograma reflejaría la presencia

de calcita y aragonita en proporciones muy pequeñas, análogamente a lo obtenido por Nkutha et al. (2021), en donde el espectro generado para sus muestras calcinadas a (800-900) °C indicaron una mezcla del CaO y la calcita.

Figura 54

Difractogramas de los compuestos antes (A) y después del proceso de calcinación a 1000°C (B)



Nota. Tomado de Informe de ensayo No: 209-24 y No: 267-24 (Ver Anexo 4).

4.7.4. Punto de carga cero (pHpzc)

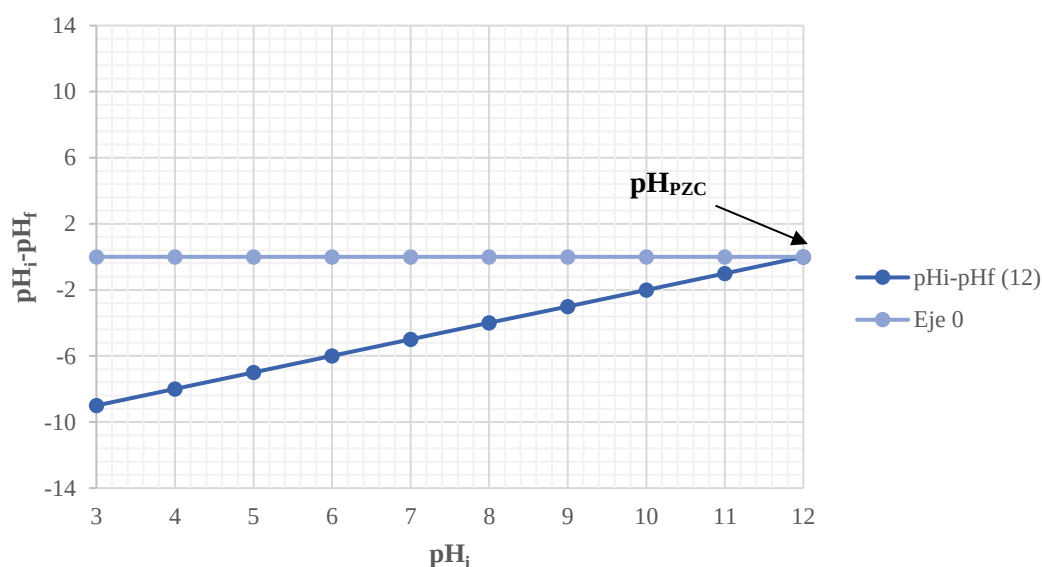
De acuerdo con lo mencionado por Areti et al. (2024), evidentemente el pH es un parámetro que ejerce un papel primordial respecto a la especiación y la ionización de los sitios activos del adsorbente, por lo que el término de pH en el punto de carga cero (pHpzc) surge como un concepto

importante para evaluar la carga superficial del adsorbente y con ello sus posibles interacciones electrostáticas con el adsorbato (ion de Cr (VI)).

Bajo dicha premisa, en esta investigación se determinó que el valor pH_{pzc} para el adsorbente derivado de la concha de caracol de *Thais chocolata* fue de 12, tal y como se demuestra en la **Figura 55**. En ese marco, para su interpretación se consideró lo señalado por Hashem et al. (2023), quien mencionó que las superficies con valores de pH que son menores al punto de carga cero ($pH < pH_{pzc}$) presentarán una superficie positiva, mientras que si el pH es mayor que el punto de carga cero ($pH > pH_{pzc}$), la superficie se encontrará cargada negativamente. Así pues, a valores de pH menores a 12, la superficie se encontrará cargada positivamente, por lo que se podría aseverar la afinidad para adsorber los iones cromato (CrO_4)²⁻, los cuales se encuentran cargados negativamente. En cambio, si el pH de la solución superará el valor de 12, la superficie se cargará negativamente, perjudicando el proceso de adsorción, ya que la superficie tenderá a repeler los iones cromo por la propia naturaleza iónica del dicromato (Hoang et al., 2020).

Figura 55

Punto de carga cero del bioadsorbente (pH_{PZC})

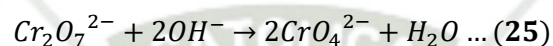


Hallazgos similares a esta investigación como las que realizaron Nguyen et al. (2020); Vu et al., (2019), estimaron valores de pH alrededor de 10, valores que son cercanos a lo obtenido, confirmando en general esa tendencia altamente alcalina por parte del CaO, al igual que Tagar et al. (2023), siendo en ese sentido difícilmente regulable dicho parámetro. No obstante, la presencia de otros estudios como el de Pooladi et al. (2023), indican un valor de pH_{pzc} más bajos (alrededor

de 6), lo cual permite dilucidar la influencia que tiene la composición química como su estructura cristalina de este biomaterial según las posiciones geográficas de donde se extraería dicho univalvo (Nguyen et al., 2020).

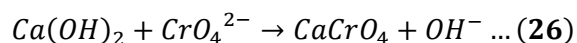
4.8. MECANISMO DE ADSORCIÓN

Inicialmente, es importante mencionar que el dicromato de potasio es una sal conformada por iones potasio (K^+), e iones dicromato ($Cr_2O_7^{2-}$), los cuales se disocian en el agua, determinando a este último compuesto como un anión, el cual, según su especiación en función del pH, estaría presente como ion cromato (CrO_4^{2-}), pues este se presenta a un $pH > 6.4$ (Hoang et al., 2020), conforme a la **ecuación 25**:



De esta manera, es que el mecanismo de adsorción de los iones cromo podría deberse a diferentes fenómenos u procesos sinérgicos que suceden en la solución (**Figura 56**), siendo una de ellas la *interacción electrostática*, en el que en condiciones alcalinas y de acuerdo con el punto de carga cero del adsorbente, la superficie del CaO al encontrarse cargada positivamente, debido a los iones Ca^{2+} , ha podido favorecer la adsorción del ión cromato por una atracción electrostática. Este comportamiento también se observó en el trabajo de Vu et al. (2019). Consiguientemente este mecanismo de adsorción física, aunque menos dominante que los fenómenos químicos, se encontraría contribuyendo a una adherencia inicial del dicromato a la superficie del adsorbente mediante la atracción presente entre las moléculas, controlado por una difusión intrapartícula (Eddy et al., 2024).

Asociado a ello, la eficiencia en el proceso de adsorción puede deberse también a un fenómeno de *deposición superficial*, debido a la liberación del calcio en la solución por parte del CaO e $Ca(OH)_2$, los cuales previamente se atrajeron con los aniones de cromo en forma de cromato liberados para la formación posterior de un precipitado en el área superficial accesible (Meski et al., 2019) (**ecuación 26**), lo cual concuerda con varias experimentaciones, por hacer mención a Nkutha et al. (2021), quien explicó que la eliminación de esta especie aniónica se suscita por un intercambio químico, dando pie a la formación de un precipitado.



En consecuencia, según la información proporcionada por el XRD y FT-IR, se estaría suscitando la *formación de complejos en la superficie* por la interacción del Ca—O con los iones metálicos, dada la reacción explicada anteriormente, coincidiendo con Nkutha et al. (2021) en su estudio de la adsorción

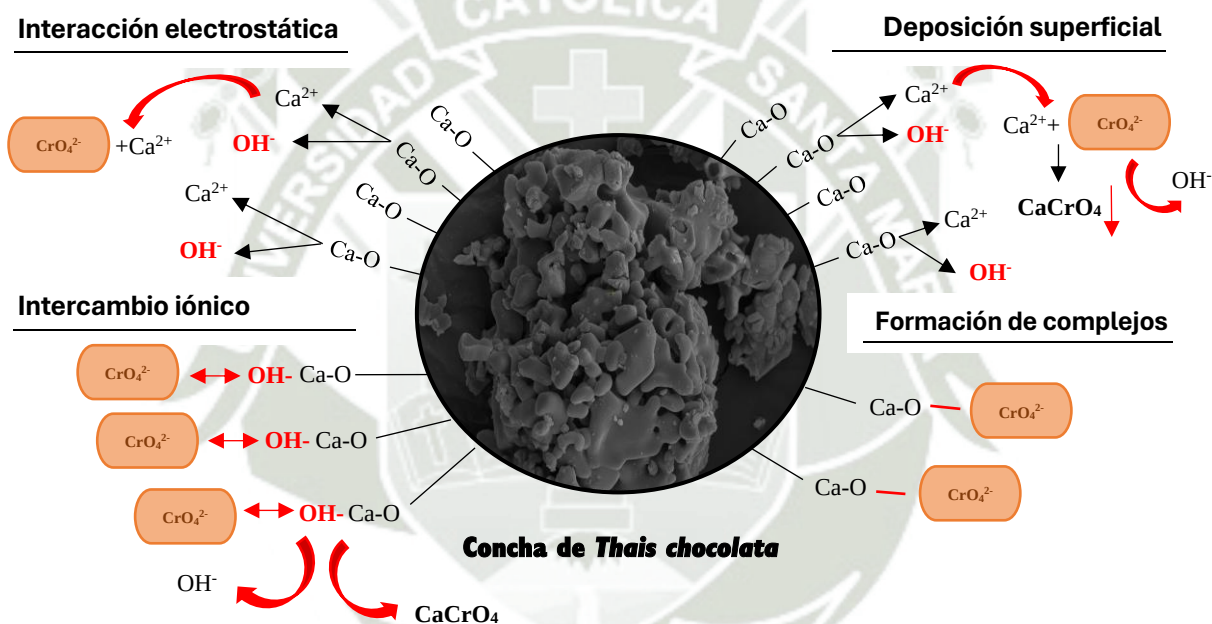
de los iones metálicos de Pb (II) y Cr (VI) con corales prístinas, al igual que Fseha et al. (2024), con su investigación con roca caliza para el tratamiento de aguas residuales de curtiduría.

Asimismo, otro mecanismo inmerso en la adsorción es el *intercambio iónico* (Fseha et al., 2024), en el que los iones cromato (CrO_4^{2-}) presentes en la solución son intercambiados por los grupos hidroxilo ($-\text{OH}$) adsorbidos en la superficie del CaO , reemplazándolos según se indica en la **ecuación 27**:



Figura 56

Mecanismo del proceso de adsorción



Nota. Dichos procesos se suscitan en una situación alcalina, ~pH:12.



CAPÍTULO V

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

5.4. CONCLUSIONES

Primero: Se aplicó un análisis factorial fraccionado 2^{5-1} y un diseño Box-Behnken para optimizar el proceso de adsorción de Cr (VI) con conchas de caracol, determinando que a una concentración inicial de Cr (VI) de 3 mg/L, un tiempo de contacto de 60 min, una velocidad de agitación de 400 RPM, un peso del adsorbente de 1.25 g y una temperatura de calcinación de 1000 °C se logró el mayor porcentaje de remoción (99.99 %).

Segundo: Se describió la dinámica de adsorción de Cr (VI) en soluciones acuosas con éxito mediante un estudio de cinética e isothermas de adsorción. Los resultados cinéticos revelaron que los datos experimentales se ajustan a un modelo cinético de pseudo-segundo orden, sugiriendo que sólo ciertas moléculas del adsorbato pueden unirse a centros activos específicos del adsorbente. Por otro lado, los estudios de isothermas exhibieron que el proceso de adsorción sigue un modelo de isoterma de Langmuir, lo cual corresponde a una adsorción en una superficie homogénea.

Tercero: Se comparó la modificación de la estructura del adsorbente inicial y final a través de su caracterización con un análisis SEM, EDS, XRD, FT-IR y punto de carga cero. El análisis SEM reveló un incremento en la rugosidad y porosidad del material, lo que favoreció la interacción con el Cr (VI). La espectroscopía EDS identificó una variación en su composición elemental, demostrando la captura eficiente de Cr (VI) y un incremento en el contenido de otros elementos, como el carbono y el oxígeno. Los análisis XRD confirmaron la existencia mayoritaria del hidróxido de calcio como el principal agente involucrado en la adsorción del Cr (VI), mientras que en el espectro FT-IR se mostró un cambio en la intensidad de los picos, lo cual evidencia la adherencia del Cr (VI) en la superficie del adsorbente debido al desplazamiento de los grupos Ca—O y O—H. Finalmente, el punto de carga cero fue de 12, siendo indicativo de ser una partícula cargada positivamente ($\text{pH} < \text{pHpzc}$).

Cuarto: Se determinó que los mecanismos de adsorción involucrados en el proceso de interacción del ion Cr (VI) con las conchas de caracol de *Thais chocolata* son la interacción electrostática, la deposición superficial, la formación de complejos y el intercambio iónico, los cuales en conjunto permiten comprender las fuerzas físicas y químicas que intervienen en la adsorción.

5.5. RECOMENDACIONES

- Realizar pruebas de adsorción empleando conchas de caracol de *Thais chocolata* en muestras reales de aguas residuales generadas por la industria de curtido del PIRS - Arequipa, dado que suelen contener una combinación compleja de contaminantes y el tratamiento efectivo de estas dependerá de las interacciones que se producen durante el proceso de adsorción.
- Aplicar modificaciones a las conchas de caracol, como la impregnación con soluciones ácidas (ácido clorhídrico o ácido sulfúrico) o el recubrimiento con óxidos metálicos (óxido de zinc u óxido de hierro), para influir y lograr mayores tasas de remoción.
- Investigar la posibilidad de combinar las conchas de caracol con otros adsorbentes (quitosano o materiales agrícolas) para crear materiales híbridos que mejoren su capacidad de remoción de Cr (VI).
- Evaluar el proceso de desorción del material adsorbente tras la adsorción del contaminante para determinar si es viable su reutilización.
- Cuantificar la capacidad de bioadsorción de las conchas de caracol con otros iones metálicos como Pb^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , los cuales también representan una alta toxicidad para el medio ambiente como para la salud humana, evaluando de ello el rendimiento del adsorbente para ofrecer comparaciones útiles con respecto al Cr (VI).
- Ejecutar previamente los ensayos cinéticos y de equilibrio para determinar las condiciones óptimas y los rangos adecuados de las variables de interés para su aplicación posterior en los diseños experimentales (primer orden y segundo orden).
- Incluir un análisis de isotermas BET a fin de estimar el área superficial específica, porosidad y las interacciones adsorbato - adsorbente suscitadas en el proceso de adsorción.
- Utilizar un portafiltro de jeringa de menor dimensión al empleado ($0.22\ \mu m$) para favorecer los ensayos de filtración y maximizar la eficiencia del proceso de adsorción.
- Incluir el tamaño de partícula como una variable adicional en el diseño factorial, ya que este parámetro tiene un impacto significativo en el proceso de adsorción.



CAPÍTULO VI

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Abigail, E. A., Samuel, M. S., & Chidambaram, R. (2015). Hexavalent chromium biosorption studies using *Penicillium griseofulvum* MSR1 a novel isolate from tannery effluent site: Box–Behnken optimization, equilibrium, kinetics and thermodynamic studies. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 49, 156–164. <https://doi.org/10.1016/J.JTICE.2014.11.026>
- Abood, N. M., Flayh, E. K., Saeed, L. S., & Abdulkareem, M. A. (2023). Removal of Iron (III) and Manganese (II) from polluted solutions using natural limestone (cost effective adsorbent). *Results in Chemistry*, 5, 100921. <https://doi.org/10.1016/J.RECHEM.2023.100921>
- Abril, N., Bárcena, A., Fernández, E., Galván, A., Jorrín, J., Peinado, J., Toribio, F., & Túnez, I. (2010). *Espectrofotetría: Espectros de absorción y cuantificación colorimétrica de biomoléculas*.
- Adaramaja, A. A., Bamisaye, A., Abati, S. M., Adegoke, K. A., Adesina, M. O., Ige, A. R., Adeleke, O., Idowu, M. A., Oyebamiji, A. K., & Bello, O. S. (2024). Thermally modified nanocrystalline snail shell adsorbent for methylene blue sequestration: equilibrium, kinetic, thermodynamic, artificial intelligence, and DFT studies. *RSC Advances*, 14(18), 12703–12719. <https://doi.org/10.1039/D4RA01074D>
- Aditya, G., & Hossain, A. (2018). Valorization of aquaculture waste in removal of cadmium from aqueous solution: optimization by kinetics and ANN analysis. *Applied Water Science*, 8(2), 1–14. <https://doi.org/10.1007/S13201-018-0712-Z/TABLES/4>
- Aguilar, L. W. (2020). *Eficiencia de las conchas de abanico como medio filtrante de un prototipo de filtro lento en la Jass-Shirapampa, provincia de Huaraz, departamento de Ancash – 2017*. Universidad Nacional Santiago Antúnez de Mayolo.
- Ahmed Eljiedi, A. A., Kamari, A., Sunardi, & Fatimah, I. (2019). Lala clam (*Orbicularia orbiculata*) shell as an eco-friendly adsorbent for Cd (II), Cu (II) and Pb (II) ions. *Arab Journal of Basic and Applied Sciences*, 26(1), 462–475. <https://doi.org/10.1080/25765299.2019.1674046>
- Alcarraz, M. (2023). *Innovación en el tratamiento y revalorización de efluentes de curtiembres por bioconversión microbiana*. Universidad Nacional Mayor de San Marcos.
- Alcocer, P. (2016). *Proceso productivo del cuero en la curtiembre San Pedro S.R.LTDA - Lima*. Universidad Nacional de San Cristóbal de Huamanga.
- Al-Maliky, E. A., Gzar, H. A., & Al-Azawy, M. G. (2021). Determination of Point of Zero Charge (PZC) of Concrete Particles Adsorbents. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 1184(1), 012004. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/1184/1/012004>
- Alvarez, C. C., Bravo, M. E., & Hernández, A. (2021). Hexavalent chromium: Regulation and health effects. *Journal of Trace Elements in Medicine and Biology*, 65, 126729. <https://doi.org/10.1016/J.JTEMB.2021.126729>
- Alvarez, D., & Vilca, K. (2021). *Recuperación electrolítica de cromo a partir de la viruta residual de cuero procedente de las curtiembres del parque industrial Río Seco*. Universidad Nacional de San Agustín de Arequipa.
- Amaringo Villa, F. A. (2013). Determination of the point of zero charge and isoelectric point of two agricultural wastes and their application in the removal of colorants. *Revista de Investigación Agraria y Ambiental*; Vol. 4, Núm. 2 (2013); 27-36, 4(2), 27. <https://doi.org/10.22490/21456453.982>

- ANA. (2019). Memoria Anual 2019. In *Memoria Anual*.
- Andrade, G. (2007). *Activación y caracterización de materiales nanoestructurados (CNx y CST): Remoción de cadmio*. Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica A.C.
- APHA, American Water Works Association, & Water Environment Federation. (2017). *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (Rodger B. Baird, Andrew D. Eaton, & Eugene W. Rice, Eds.; 23rd Edition). <https://doi.org/10.2105/SMWW.2882.216>
- Aprueba La Política Nacional Del Ambiente, Pub. L. No. D.S. N° 012-2009-MINAM (2009).
- Aprueban Límites Máximos Permisibles y Valores Referenciales Para Las Actividades Industriales de Cemento, Cerveza, Curtiembre y Papel, Pub. L. No. D.S. N° 003-2002-PRODUCE (2002).
- Aprueban Reglamento Del Decreto Legislativo N° 1278, Pub. L. No. D.S. N° 014-2017-MINAM, Diario Oficial El Peruano (2017).
- Aquino, P. (2017). *Calidad del Agua en el Perú: Retos y aportes para una gestión sostenible en aguas residuales* (A. y R. N. (DAR) Derecho, Ed.; Primera edición).
- Arcos, D. E. (2017). *Análisis de alternativas para el tratamiento de efluentes industriales de curtiembres. Caso de Estudio Picaihua, Tungurahua*. Escuela Politécnica Nacional .
- Areti, H. A., Jabesa, A., Daba, B. J., & Jibril, D. (2024). Response surface method based parametric optimization of Cr (VI) removal from tannery wastewater using a mixed banana peel and corn cob activated carbon: Kinetic and isotherm modeling studies. *Journal of Water Process Engineering*, 59, 104977. <https://doi.org/10.1016/J.JWPE.2024.104977>
- Arizábal, V. K. (2018). *Implementación de Humedales Artificiales para Mejorar la Calidad de las Aguas Residuales Pre-Tratadas de la Industria del Curtido de Cuero en el Parque Industrial Rio Seco - Arequipa, 2017*. Universidad Católica de Santa María.
- Arroyo, M. G. (2011). *Tratamiento de disoluciones que contienen cromo hexavalente mediante electrocoagulación con ánodos de hierro*. Universidad Politécnica de Valencia.
- Assefa, H., Singh, S., Olu, F. E., Dhanjal, D. S., Mani, D., Khan, N. A., Singh, J., & Ramamurthy, P. C. (2024). Advances in adsorption technologies for hexavalent chromium removal: Mechanisms, materials, and optimization strategies. *Desalination and Water Treatment*, 319, 100576. <https://doi.org/10.1016/J.DWT.2024.100576>
- Avedaño, M., Cantillánez, M., Olivares, A., & Oliva, M. (2010). *Informe final: FIP N°2008-27. Comportamiento y parámetros reproductivos de locate (Thais Chicolata) en la I y II región* [Universidad de Antofagasta]. https://www.subpesca.cl/fipa/613/articles-89237_informe_final.pdf
- Avendaño, M., Cantillánez, M., Olivares, A., & Oliva, M. (1998). Indicators of the reproductive aggregations of *Thais chocolata* (Duclos, 1832) (Gastropoda, Thaididae) in Caleta Punta Arenas (21°38'S-70°09'W). *Investigaciones Marinas*, 26(1998), 15–20. <https://doi.org/10.4067/S0717-71781998002600002>
- Azario, R. (2014). *Análisis de la toxicidad de metales contaminantes sobre el crecimiento de Escherichia Coli: Efecto del cromo, plomo y cadmio en solución*. Universidad Nacional del Litoral.

- Bai, B., Bai, F., Sun, C., Nie, Q., & Sun, S. (2023). Adsorption mechanism of shell powders on heavy metal ions Pb^{2+}/Cd^{2+} and the purification efficiency for contaminated soils. *Frontiers in Earth Science*, 10, 1071228. <https://doi.org/10.3389/FEART.2022.1071228/BIBTEX>
- Bakatula, E. N., Richard, D., Neculita, C. M., & Zagury, G. J. (2018). Determination of point of zero charge of natural organic materials. *Environmental Science and Pollution Research*, 25(8), 7823–7833. <https://doi.org/10.1007/S11356-017-1115-7/FIGURES/4>
- Basurto, N., & Medina, N. (2023). Evaluación técnico-económica del uso de biopolímeros para el tratamiento de aguas residuales de curtiembres. *Revista de Ciencias Ambientales*, 57(2), 1–25. <https://doi.org/10.15359/RCA.57-2.2>
- Bhomick, P. C., Supong, A., Baruah, M., Pongener, C., & Sinha, D. (2018). Pine Cone biomass as an efficient precursor for the synthesis of activated biocarbon for adsorption of anionic dye from aqueous solution: Isotherm, kinetic, thermodynamic and regeneration studies. *Sustainable Chemistry and Pharmacy*, 10, 41–49. <https://doi.org/10.1016/J.SCP.2018.09.001>
- Bravo, M. A. (2017). *Coagulantes y floculantes naturales usados en la reducción de turbidez, sólidos suspendidos, colorantes y metales pesados en aguas residuales*. Universidad Distrital Francisco José de Caldas.
- Cabrera, G. M., & Calderon, K. (2019). *Evaluación de la remoción de cromo (VI) con biomasa modificada de residuos de trigo (Triticum aestivum) en aguas residuales provenientes de las zonas del parque industrial del Río Seco y Uchumayo*. Universidad Nacional de San Agustín de Arequipa.
- Cañazaca, C. M., & Ccama, W. E. Y. (2017). *Biosíntesis de nanopartículas de hierro cero valente (nzvi) usando hojas de eucalipto (eucalyptus sp.) para la remoción de cromo hexavalente*. Universidad Nacional de San Agustín de Arequipa.
- Cantillanez, M., & Avendaño, M. (2013). Rol de la temperatura en el ciclo reproductivo de *Thais chocolata* (Gastropoda, Muricidae) en Chanavaya, Tarapacá, Chile. *Latin American Journal of Aquatic Research*, 41(5), 854–860. <https://doi.org/103856/vol41-issue5-fulltext-6>
- Carabias, J., Provencio, E., & Cortinas, C. (1999). *Manual de procedimientos para el manejo adecuado de los residuos de la curtiduría* (Á. Obregón, Ed.; Primera edición). Instituto Nacional de Ecología.
- Cardona, D. F., González, J. L., Rivera, M., & Cárdenas, E. (2013). *Inferencia estadística Módulo de regresión lineal simple* (Vol. 147). <http://editorial.urosario.edu.co>
- Castellanos, R., & Cosavalente, M. (2019). Biología reproductiva del molusco univalvo *Thais Chocolata* (Duclós, 1832). *Ciencia & Desarrollo*, 6, 7–12. <https://doi.org/https://doi.org/10.33326/26176033.1999.6.105>
- Castro, S., Cerda, R., Betanco, N., Canelo, F., López, X., García, A., & Benavente, M. (2013). Estudio del equilibrio y cinética de adsorción de Cd(II), Ni(II) y Cr(VI) usando Quitosano y Quitosano modificado con cobre. *Nexo Revista Científica, ISSN-e 1995-9516, Vol. 26, No. 2, 2013, Págs. 56-68*, 26(2), 56–68. <https://dialnet.unirioja.es/servlet/articulo?codigo=4914557&info=resumen&idioma=ENG>
- Cervantes, M. L. (2022). *Proyecto Final Integrador de Ingeniería Ambiental Planta de tratamiento de efluentes para un Parque Industrial Curtidor ubicado en Lanús*. Universidad Nacional de San Martín.

- Challco, A. V. (2022). *Electrocoagulación acoplada a un sistema de microfiltración membrana/adsorbente en el tratamiento de efluentes residuales provenientes del curtido de pieles en una industria de curtido del parque industrial de Río Seco - Arequipa - Perú*. Universidad Nacional de San Agustín de Arequipa.
- Chambi, C. (2021). *Aislamiento e identificación de cepas bacterianas aisladas de sitios contaminados con efluentes de curtiduría y su capacidad para reducir Cr(VI)*. Universidad Nacional de San Agustín.
- Chauhan, A., & Chauhan, P. (2014). Powder XRD Technique and its Applications in Science and Technology. *Journal of Analytical & Bioanalytical Techniques*, 5(6). <https://doi.org/10.4172/2155-9872.1000212>
- Checa Ros, M., Rodríguez Navarro, A., Checa González, A. G., Álvarez Lloret, P., & Cultrone, G. (2022). Cambios en la mineralogía y microestructura de las conchas de moluscos con la temperatura. *Macla: Revista de La Sociedad Española de Mineralogía*, ISSN 1885-7264, No. 26, 2022, Págs. 40-41, 26, 40-41. <https://doi.org/10.3389/fmars.2018.00353>
- Chen, X., Hossain, M. F., Duan, C., Lu, J., Tsang, Y. F., Islam, M. S., & Zhou, Y. (2022). Isotherm models for adsorption of heavy metals from water - A review. *Chemosphere*, 307, 135545. <https://doi.org/10.1016/J.CHEMOSPHERE.2022.135545>
- Chu, S. J. (2019). *Impactos ambientales negativos en el proceso primario del cultivo de la concha de abanico Argopecten purpuratus (Lamarck, 1819) en la bahía de Sechura-Piura-Perú*. 2018. Universidad Nacional de Piura.
- CONAMA. (1999). *Guía para el control y prevención de la contaminación industrial*.
- Condor, F. I., & Vega, S. M. (2021). *Dinámica de adsorción del arsénico (III) en agua, con valvas de caracol africano (Achatina Fulica) a nivel de laboratorio, 2021*. Universidad César Vallejo.
- Condori, P. M., & Pumacayo, M. A. (2019). *Evaluación de la remediación de aguas contaminadas con cromo empleando una columna de lecho fijo con biomasa de cáscara de papa "Solanum tuberosum" Arequipa 2019*. Universidad Católica de Santa María.
- Constitución Política Del Perú, Pub. L. No. Art. 66, 67, 68, y 69 (1993).
- Contreras, C. G., & Mora, M. S. (2020). *Evaluación de la capacidad de remoción de metales pesados en el agua residual de minas a partir de los desechos sólidos de la valva o concha de Anadara tuberculosa* [Universidad de Guayaquil]. www.fiq.ug.edu.ec
- Córdova, A. M., & Medina, M. O. (2019). *Biorremoción con semilla de papaya arequipeña (Vasconcellea pubescens) para cromo total en efluentes de curtiembres, Arequipa*. Universidad Católica de Santa María.
- Córdova, H. M., Vargas, R., Cesare, M. F., Flores, L., & Visitación, L. (2014). Tratamiento de las aguas residuales del proceso de curtido tradicional y alternativo que utiliza acomplexantes de cromo. *Rev Soc Quím Perú*, 80(3). <http://www.scielo.org.pe/pdf/rsqp/v80n3/a05v80n3.pdf>
- Cotrina, R. P., Farfan, J. D., Flores, J. E. D., & Tesen, A. J. P. (2019). *Tratamiento de aguas residuales domésticas mediante un sistema de biofiltro a base de conchas de abanico (Argopecten purpuratus) en el poblado de San Andrés de Huacar, Distrito de Paccho - Huaura*. Universidad César Vallejo.

- Cruces, J. D., & Aguilar, L. J. (2021). *Determinación y análisis de la efectividad en los controles de efluentes y su compensación de control ecosistémico*. Universidad Nacional de San Agustín de Arequipa.
- Cueva, R., & Zaira, M. C. (2020). *Obtención de un sustrato a partir del sancahui (Corryocactus melanotrichus) y su aplicación en la adsorción de metales pesados en aguas tratadas*. Universidad Católica de Santa María.
- Dampang, S., Purwanti, E., Destyorini, F., Kurniawan, S. B., Abdullah, S. R. S., & Imron, M. F. (2021). Analysis of Optimum Temperature and Calcination Time in the Production of CaO Using Seashells Waste as CaCO₃ Source. *Journal of Ecological Engineering*, 22(5), 221–228. <https://doi.org/10.12911/22998993/135316>
- Dávila, C. D. (2017). *Remoción de cromo (VI) en medio acuoso utilizando el endocarpio del fruto de la Olea europaea (Olive), aplicando un análisis factorial 2⁴*. Universidad Católica de Santa María.
- Daza, S. M., & Parra, G. P. (2021). Espectroscopia de Infrarrojo con Transformada de Fourier (FT-IR) para análisis de muestras de harina de trigo, fécula de maíz y almidón de yuca. *@LIMENTECH Ciencia y Tecnología Alimentaria*, 19(1), 5–16.
- De la Rosa, C. L. (2017). *Diseño de un proceso para la extracción de cromo de un residuo de la curtiduría, y su implementación en la obtención de biogás*. CONACYT & CIATEC.
- De los Santos, C. R., Díaz Flores, L. L., Olan Acosta, M. de los Á., Olán Ramo, M., & Valenzuela Rodríguez, R. (2023). Adsorción de iones de Pb²⁺ empleando CaCO₃ biogénico en soluciones acuosas. *Revista Espacio I+D Innovación Más Desarrollo*, 12(32), 86–98. <https://doi.org/https://doi.org/10.31644/IMASD.32.2023.a05>
- De Ramón, A. Antonio. (2019). *Aplicación de técnicas de modelado para la optimización de la energía generada en pilas de combustible microbianas*. Universidad Politécnica de Cartagena.
- Decreto Supremo Que Aprueba Límites Máximos Permisibles Para Efluentes de Las Actividades de Curtido y Adobo de Cuero, Así Como Adobo y Teñido de Pieles, Pub. L. No. D.S. N° 010-2023-MINAM (2023).
- Delgadillo, A. E., González, C. A., Prieto, F., Villagómez, J. R., & Acevedo, O. (2011). Fitorremediación: Una alternativa para eliminar la contaminación. *Tropical and Subtropical Agroecosystems*, 14, 597–612.
- Delzo, Armando., Huari, Oscar., & Salazar, J. (2021). Diseño Box – Behnken para optimizar el rendimiento de un pico sistema solar fotovoltaico. *TECNIA*, 31(2), 97–101. <https://doi.org/https://doi.org/10.21754/tecnia.v21i2.1018>
- Deza, F., & Salinas, S. C. (2022). *Evaluación del porcentaje de remoción de Cr (VI) proveniente de efluentes de curtido empleando nanopartículas de magnetita (Fe₃O₄) sintetizadas con hueso de Olea Europea*. Universidad Católica de Santa María.
- Dhiman, S., & Mukherjee, G. (2021). Biotechnological approaches towards treatment and recycling of wastewater from tanneries and leather industry. *Microbial Ecology of Wastewater Treatment Plants*, 249–268. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-822503-5.00022-9>

- Doria, G. M., Paz, A. P., & Hormaza, A. (2013). Estandarización de la difenilcarbazida como indicador y acomplejante en la identificación de cromo hexavalente - Cr (VI). *Producción + Limpia*, 8(2), 9–20.
- Du, Y., Lian, F., & Zhu, L. (2011). Biosorption of divalent Pb, Cd and Zn on aragonite and calcite mollusk shells. *Environmental Pollution*, 159(7), 1763–1768. <https://doi.org/10.1016/J.ENVPOL.2011.04.017>
- Eddy, N. O., Garg, R., Ukpe, R. A., Ameh, P. O., Garg, R., Runde, M., Kwanchi, I. D., Wabaidur, S. M., Aftab, S., Ogbodo, R., Aikoye, A. O., & Siddiqui, M. (2024). Application of periwinkle shell for the synthesis of calcium oxide nanoparticles and in the remediation of Pb²⁺-contaminated water. *Biomass Conversion and Biorefinery*, 1–19. <https://doi.org/10.1007/S13399-024-05285-Y/FIGURES/3>
- Edwards, A. A., & Alexander, B. D. (2017). UV-Visible Absorption Spectroscopy, Organic Applications. *Encyclopedia of Spectroscopy and Spectrometry*, 511–519. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-803224-4.00013-3>
- Egerić, M., Smičiklas, I., Mraković, A., Jović, M., Šljivić-Ivanović, M., Sokolović, J., & Ristić, M. (2018). Separation of Cu (II) ions from synthetic solutions and wastewater by raw and calcined seashell waste. *Desalination and Water Treatment*, 132, 205–214. <https://doi.org/10.5004/DWT.2018.23131>
- Elegbede, I., Lawal-Are, A., Favour, O., Jolaosho, T., & Goussanou, A. (2023). Chemical compositions of bivalves shells: *Anadara senilis*, *Crassostrea gasar*, and *Mytilus edulis* and their potential for a sustainable circular economy. *SN Applied Sciences*, 5(1), 1–12. <https://doi.org/10.1007/S42452-022-05267-7/FIGURES/3>
- Ermrich, M., & Opper, D. (2013). *XRD for the analyst: getting acquainted with the principles* (Segunda edición). PANalytical.
- Escobedo, E. (2018). *Biosorción de aluminio y manganeso total, presentes en soluciones acuosas, con cascara de palta (persea americana mill) tratada con Formaldehido*. Universidad Nacional de San Agustín de Arequipa.
- Esmaili, H., Tamjidi, S., & Abed, M. (2020). Removal of Cu (II), Co (II) and Pb (II) from synthetic and real wastewater using calcified *Solamen Vaillantii* snail shell. *Desalination and Water Treatment*, 174, 324–335. <https://doi.org/10.5004/DWT.2020.24880>
- Fernandez, J. G., & Guzman, K. S. (2019). *Bioadsorción de Cromo (VI) con Saccharomyces Cerevisiae Inmovilizada, Como Residuo de la Elaboración de la Cerveza, para su Aplicación en Biorremediación de Aguas Contaminadas de la Industria del Curtido, Arequipa 2016*. Universidad Católica de Santa María.
- Fernández Pérez, B., Ayala Espina, J., & Fernández González, M. de L. Á. (2022). Adsorption of Heavy Metals Ions from Mining Metallurgical Tailings Leachate Using a Shell-Based Adsorbent: Characterization, Kinetics and Isotherm Studies. *Materials 2022*, Vol. 15, Page 5315, 15(15), 5315. <https://doi.org/10.3390/MA15155315>
- Ferraz, E., Gamelas, J. A. F., Coroado, J., Monteiro, C., & Rocha, F. (2019). Recycling Waste Seashells to Produce Calcitic Lime: Characterization and Wet Slaking Reactivity. *Waste and Biomass Valorization*, 10(8), 2397–2414. <https://doi.org/10.1007/S12649-018-0232-Y/FIGURES/11>

- Fiallos, G. (2021). La Correlación de Pearson y el proceso de regresión por el Método de Mínimos Cuadrados. *Ciencia Latina Revista Científica Multidisciplinar*, 5, 2491–2509.
- Figuerola, D., Moreno, A., & Hormaza, A. (2014). Equilibrio, termodinámica y modelos cinéticos en la adsorción de Rojo 40 sobre tuza de maíz. *Revista Ingenierías Universidad De Medellín*, 14(26), 105–120.
- Fito, J., Abewaa, M., & Nkambule, T. (2023). Magnetite-impregnated biochar of parthenium hysterophorus for adsorption of Cr (VI) from tannery industrial wastewater. *Applied Water Science* 2023 13:3, 13(3), 1–23. <https://doi.org/10.1007/S13201-023-01880-Y>
- Foroutan, R., Oujifard, A., Papari, F., & Esmaeili, H. (2019). Calcined Umbonium vestiarium snail shell as an efficient adsorbent for treatment of wastewater containing Co (II). *3 Biotech*, 9(3), 1–11. <https://doi.org/10.1007/S13205-019-1575-1/METRICS>
- Fseha, Y. H., Eniola, J. O., Sizirici, B., Stephen, S., Yildiz, I., Khaleel, A., & Adamson, A. (2024). Application of natural earth-based materials as adsorbents for the treatment of chromium (VI)-contaminated tannery wastewater: Box-Behnken and fixed-bed column optimization. *Sustainable Chemistry for the Environment*, 7, 100127. <https://doi.org/10.1016/J.SCENV.2024.100127>
- Galindo, O., Segura, M., & Flores, D. (1999). *Prospección del caracol Thais Chocolata en el litoral de Ica y norte de Arequipa, mayo 1998*. <https://repositorio.imarpe.gob.pe/handle/20.500.12958/1273>
- Gamboa, N. (2021). La presencia de los metales pesados en los cuerpos de aguas. *Sociedad Química Del Perú*, 87(3), 193–194. <https://doi.org/https://doi.org/10.37761/rsqp.v87i3.355>
- Guerra, M. Magdalena., & Pineda, E. Veronica. (2022). *Validación del método de 1,5-Difenilcarbohidrazida para la determinación de cromo hexavalente en agua de consumo humano*. Universidad de El Salvador.
- Gutiérrez, H., & De la Vara, R. (2012). *Análisis y diseño de experimentos* (M. Á. Toledo Castellanos, P. E. Roig Vázquez, M. I. Rocha M., A. L. Delgado R., & Z. García García, Eds.; Tercera Edición). McGraw Hill.
- Gutiérrez, Humberto., & De la Vara, Román. (2008). *Análisis y diseño de experimentos* (McGraw-Hill Interamericana, Ed.; Segunda edición).
- Harrould-Kolieb, E., & Savitz, J. (2009). *Acidificación: ¿cómo afecta el CO2 a los océanos?* www.oceana.org
- Hashem, M. A., Mim, S., Payel, S., Shaikh, M. Z. R., & Nur-A-Tomal, M. S. (2023). Comparative chromium adsorption studies on thermally and chemical-thermally modified Ficus carica adsorbents. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 20(11), 12363–12378. <https://doi.org/10.1007/S13762-023-04806-Y/TABLES/4>
- Hashemkhani, M., Rezvani Ghalhari, M., Bashardoust, P., Hosseini, S. S., Mesdaghinia, A., & Mahvi, A. H. (2022). Fluoride removal from aqueous solution via environmentally friendly adsorbent derived from seashell. *Scientific Reports* 2022 12:1, 12(1), 1–13. <https://doi.org/10.1038/s41598-022-13756-3>
- Henrique, D. C., Quintela, D. U., Ide, A. H., Erto, A., Duarte, J. L. D. S., & Meili, L. (2020). Calcined Mytella falcata shells as alternative adsorbent for efficient removal of rifampicin antibiotic from

- aqueous solutions. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 8(3), 103782. <https://doi.org/10.1016/J.JECE.2020.103782>
- Hernández, E. (2015). *Estudio de bioacumulación y efectos adversos del cromo, en dos especies de rotíferos dulceacuicolas*. Universidad Autónoma de Aguascalientes.
- Hoang, L. P., Nguyen, T. M. P., Van, H. T., Hoang, T. K. D., Vu, X. H., Nguyen, T. V., & Ca, N. X. (2020). Cr (VI) Removal from Aqueous Solution Using a Magnetite Snail Shell. *Water, Air, and Soil Pollution*, 231(1), 1–13. <https://doi.org/10.1007/S11270-020-4406-4/METRICS>
- Huanca, M. (2019). *Validación de un método analítico para la determinación de cromo hexavalente por espectrofotometría en aguas residuales provenientes de curtiembres, Arequipa-2018*. Universidad Privada Autónoma del Sur.
- Húmpola, P. D. (2013). *Estudio de la adsorción de compuestos biorrefractarios en soluciones acuosas*. Universidad Nacional del Litoral.
- Hussain, C. M., Rawtani, D., Pandey, G., & Tharmavaram, M. (2021a). Energy dispersive X-ray (EDX) coupled microscopy in forensic science. *Handbook of Analytical Techniques for Forensic Samples*, 281–300. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-822300-0.00015-X>
- Hussain, C. M., Rawtani, D., Pandey, G., & Tharmavaram, M. (2021b). UV-visible and fluorescence spectroscopy for forensic samples. *Handbook of Analytical Techniques for Forensic Samples*, 37–54. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-822300-0.00003-3>
- Idelfitri, N. I. F., Dzulkifli, N. N., Ash'ari, N. A. N., Sapari, S., Abdul Razak, F. I., & Pungot, N. H. (2023). Synthesis, characterisation and corrosion inhibitory study of Meldrum's acid Thiosemicarbazone: Weight Loss, SEM-EDX and DFT. *Inorganic Chemistry Communications*, 150, 110485. <https://doi.org/10.1016/J.INOCHE.2023.110485>
- Instituto Tecnológico de la Producción. (2018). *Cuero y calzado: Evaluación para la sustitución de procesos y/o productos químicos para la producción limpia en la industria de curtiembres*.
- Jamsaz, A., & Goharshadi, E. K. (2020). An environmentally friendly superhydrophobic modified polyurethane sponge by seashell for the efficient oil/water separation. *Process Safety and Environmental Protection*, 139, 297–304. <https://doi.org/10.1016/J.PSEP.2020.04.042>
- Jatto, E. O., Asia, I. O., Egharevba, F., & Ewansiha, C. J. (2020). Kinetics studies of the treatment of wastewater from brewery industry, using powdered snail shell. *Water-Energy Nexus*, 3, 95–102. <https://doi.org/10.1016/J.WEN.2020.06.001>
- Jerez, G., & Olguín, A. (2003). *Chile. Especies bentónicas de importancia comercial*. <http://hdl.handle.net/1834/1402>
- Khamwicht, A., Dechapanya, W., & Dechapanya, W. (2022). Adsorption kinetics and isotherms of binary metal ion aqueous solution using untreated venus shell. *Heliyon*, 8(6). <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2022.e09610>
- Khosraftar, Z., Masoumi, H., & Ghaemi, A. (2023a). An insight into the potential of dolomite powder as a sorbent in the elimination of heavy metals: A review. *Case Studies in Chemical and Environmental Engineering*, 7, 100276. <https://doi.org/10.1016/J.CSCEE.2022.100276>

- Khoshraftar, Z., Masoumi, H., & Ghaemi, A. (2023b). Experimental, response surface methodology (RSM) and mass transfer modeling of heavy metals elimination using dolomite powder as an economical adsorbent. *Case Studies in Chemical and Environmental Engineering*, 7, 100329. <https://doi.org/10.1016/J.CSCEE.2023.100329>
- Kleeberg, F. (1995). Aprovechamiento del caracol marino (Thais chocolata) en el Perú. *Ingeniería Industrial. Universidad de Lima*, 13(013), 90–100. <https://doi.org/https://doi.org/10.26439/ing.ind1995.n013.2771>
- Kzar, H. H., Salahdin, O. D., Arenas, L. A. B., Parra, R. M. R., Aravindhan, S., Mohammed, F., Ansari, M. J., Al-Gazally, M. E., Uktamovi, K. F., Hamza, T. A., Aldulaim, A. K. O., & Abid, M. K. (2023). Solamen Vaillant Mollusk Powder as an Efficient Biosorbent for Removing Cobalt Ions from Aqueous Solution: Kinetic and Equilibrium Studies. *Physical Chemistry Research*, 11(1), 159–169. <https://doi.org/10.22036/PCR.2022.336422.2073>
- Lace, A., Ryan, D., Bowkett, M., & Cleary, J. (2019). Chromium Monitoring in Water by Colorimetry Using Optimised 1,5-Diphenylcarbazide Method. *International Journal of Environmental Research and Public Health* 2019, Vol. 16, Page 1803, 16(10), 1803. <https://doi.org/10.3390/IJERPH16101803>
- Lantes, O., Prieto, P., & Martínez, A. (2011). Aplicación de la Microscopía Electrónica de Barrido al estudio de los acabados de cerámica antigua de Galicia. *Gallaecia*, 30, 117–125.
- Larios, F., González, C., & Morales, Y. (2015). Las aguas residuales y sus consecuencias en el Perú. *Saber y Hacer*, 2(2), 9–25.
- Laura, S. L., & Salinas, J. O. (2020). *Eficiencia en la remoción del contenido de cromo III por electrocoagulación en las aguas residuales de curtiembre del parque industrial de Río Seco – Arequipa*. Universidad Nacional de San Agustín de Arequipa.
- Ley General Del Ambiente, Pub. L. No. Ley No 28611 (2005).
- Liberal, V. I., Domingo, G. I. B., Lagarde, M. T., Iribarnegaray, M. A., & Seghezzo, L. (2010). Una alternativa de optimización del sistema de tratamiento de efluentes de una curtiembre en Salta, Argentina. *Avances En Energías Renovables y Medio Ambiente*, 14, 17–22.
- Liu, J., Sun, S., Zhang, H., Kong, Q., Li, Q., & Yao, X. (2023). Remediation materials for the immobilization of hexavalent chromium in contaminated soil: Preparation, applications, and mechanisms. *Environmental Research*, 237, 116918. <https://doi.org/10.1016/J.ENVRES.2023.116918>
- Marín, N. M. (2004). *Hidrogenación estéreo y enantioselectiva de compuestos orgánicos sobre sólidos mesoporosos del tipo MCM-41*. Universidad de Concepción.
- Márquez, A. E., Millán, F. C., Prato, J. G., & La Cruz, C. D. (2020). Cr (VI) ions adsorption on calcined adsorbent substrates with surface of variable charge chemically modified. *Revista Técnica de La Facultad de Ingeniería. Universidad Del Zulia*, 43(2), 72–81. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.135024>
- Martinez, S. Y., & Romero, J. A. (2017). Revisión del estado actual de la industria de las curtiembres en sus procesos y productos: un análisis de su competitividad. *Revista Facultad de Ciencias Económicas*, 26(1). <https://doi.org/10.18359/RFCE.2357>

- Mejía, G. (2006). Aproximación teórica a la biosorción de metales pesados por medio de microorganismos. Theoretical approximation to the biosorption of heavy metals using microorganisms. *Revista CES Medicina Veterinaria y Zootecnia*, 1(1), 77–99.
- Meski, S., Tazibt, N., Khireddine, H., Ziani, S., Biba, W., Yala, S., Sidane, D., Boudjouan, F., & Moussaoui, N. (2019). Synthesis of hydroxyapatite from mussel shells for effective adsorption of aqueous Cd (II). *Water Science and Technology*, 80(7), 1226–1237. <https://doi.org/10.2166/WST.2019.366>
- Meza, Y. R., & Mallaupoma, L. A. (2018). *Adsorción de iones Cu (II) desde soluciones acuosas utilizando nanoarcillas*. Universidad Nacional del Centro del Perú.
- MINAM. (2021). *Informe Nacional sobre el Estado del Ambiente 2014-2019*.
- Minitab. (2022). ¿Qué son los diseños de superficie de respuesta, los diseños centrales compuestos y los diseños de Box-Behnken? <https://support.minitab.com/es-mx/minitab/20/help-and-how-to/statistical-modeling/doe/supporting-topics/response-surface-designs/response-surface-central-composite-and-box-behnken-designs/#:~:text=Un%20dise%C3%B1o%20de%20superficie%20de%20respuesta%20es%20un%20conjunto%20de,mejor%20y%20optimizar%20la%20respuesta.>
- MINSALUD. (2015). *Guía para el desarrollo de actividades de promoción y prevención en la industria de curtiembres*.
- Miranda, L. M. (2012). *Biosorción de plomo (II), presente en soluciones acuosas, con cascara de tuna (Opuntia Ficus - indica)*. Universidad Nacional de San Agustín de Arequipa.
- Miranda, O. (1975). Crecimiento y estructura poblacional de Thais (Stromanita) Chocolata (Duclos, 1832), en la bahía de mejillones del sur, Chile (Mollusca Gastropoda, Thaididae). *Biología Marina*, 15(3), 263–286. <https://rbmo.uv.cl/escaneados/153-263.pdf>
- Molero Montoya, A. M. (2023). *Revisión crítica de la fitoremediación como una biotecnología de descontaminación de suelo y agua, su potencial aplicación en la región Arequipa*. Universidad Católica de Santa María.
- Mondal, N. K., & Chakraborty, S. (2020). Adsorption of Cr (VI) from aqueous solution on graphene oxide (GO) prepared from graphite: equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. *Applied Water Science*, 10(2), 1–10. <https://doi.org/10.1007/S13201-020-1142-2/TABLES/4>
- Mondragón, P. M. (2020). Análisis de los espectros de infrarrojo. In *En Principios y aplicaciones de la espectroscopia de infrarrojo en el análisis de alimentos y bebidas* (CIATEJ, pp. 1–17).
- Monroy, E. F., Peña, C. A., & Garzón, G. del P. (2019). Cleaner production strategies-PML: A case applied to the tannery industry. *Produccion y Limpia*, 14(1), 61–75. <https://doi.org/10.22507/pml.v14n1a5>
- Montgomery, D. C. (2004). *Análisis y diseño de experimentos* (Editorial Limusa Wiley, Ed.; Segunda edición).
- Morales, A. B. (2017). *Evaluación de los efectos producidos por el cromo hexavalente en el recurso suelo en la etapa de curtido de la empresa Curtipiel Castro, provincia de Tungurahua*. Universidad Técnica de Cotopaxi .

- Moreno, D. A., & Risco, T. A. (2016). *Evaluación de la temperatura de calcinación y el tamaño de partícula de valvas de concha de abanico sobre el porcentaje de remoción de cromo trivalente en soluciones acuosas artificiales de Cr^{3+} mediante un proceso de precipitación*. Universidad Nacional de Trujillo.
- Mozaffari, M., Kordzadeh, V., Ghalandari, V., Askari, A., & Sillanpää, M. (2022). Adsorption isotherm models: A comprehensive and systematic review (2010–2020). *Science of The Total Environment*, 812, 151334. <https://doi.org/10.1016/J.SCITOTENV.2021.151334>
- Mpofu, A. B., Oyekola, O. O., & Welz, P. J. (2021). Anaerobic treatment of tannery wastewater in the context of a circular bioeconomy for developing countries. *Journal of Cleaner Production*, 296, 126490. <https://doi.org/10.1016/J.JCLEPRO.2021.126490>
- Muñoz, J. F., & Ramos, M. (2014). Reactores discontinuos secuenciales: Una tecnología versátil en el tratamiento de aguas residuales. *Ciencia e Ingeniería Neogranadina*, 24(1), 49–66.
- Myers, R. H., Montgomery, D. C., & Anderson - Cook, C. M. (2008). *Response Surface Methodology: Process and Product Optimization Using Designed Experiments* (Balding, David J, Cressie, Noel A. C, Fitzmaurice, Garrett M, Johnstone, Iain M, Molenberghs, Geert, W. Scott, David, F. M. Adrian, R. S. Tsay, Smith, & W. Sanford, Eds.; Third Edition).
- Nageswara Rao, B., Tirupathi Rao, P., Vasudha, K., Esub Basha, S., Prasanna, D. S. L., Bhushana Rao, T., Samatha, K., & Ramachandra, R. K. (2023). Physiochemical characterization of sodium doped zinc oxide nano powder for antimicrobial applications. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 291, 122297. <https://doi.org/10.1016/J.SAA.2022.122297>
- Nghia, T. H., Chinh, N. T., Thai, N. X., Quyen, N. T. C., & Hoang, T. (2023). Study on factors affecting, isotherms, kinetics, thermodynamics, and optimization of chromium ion adsorption process in aqueous solution by modified mussel shells. *Desalination and Water Treatment*, 310, 189–199. <https://doi.org/10.5004/DWT.2023.29960>
- Ngouoko, J. J. K., Tajeu, K. Y., Fotsop, C. G., Tamo, A. K., Doungmo, G., Temgoua, R. C. T., Kamgaing, T., & Tonle, I. K. (2022). Calcium Carbonate Originating from Snail Shells for Synthesis of Hydroxyapatite/L-Lysine Composite: Characterization and Application to the Electroanalysis of Toluidine Blue. *Crystals* 2022, Vol. 12, Page 1189, 12(9), 1189. <https://doi.org/10.3390/CRYST12091189>
- Nguyen, T. C., Nguyen, X. T., Tran, D. M. T., Vu, Q. T., Nguyen, V. H., Nguyen, D. T., Do, M. T., Nguyen, T. L., Ly, T. N. L., & Thai, H. (2020). Adsorption Ability for Toxic Chromium (VI) Ions in Aqueous Solution of Some Modified Oyster Shell Types. *Bioinorganic Chemistry and Applications*, 2020. <https://doi.org/10.1155/2020/2435777>
- Nhung, N. T. H., Long, V. D., & Fujita, T. (2023). A Critical Review of Snail Shell Material Modification for Applications in Wastewater Treatment. *Materials* 2023, Vol. 16, Page 1095, 16(3), 1095. <https://doi.org/10.3390/MA16031095>
- Nina, D. Y., & Huanca, K. D. (2020). *Estudio de bioabsorbentes para la remoción de plomo en tratamientos de aguas*. Universidad Peruana Unión .

- Nkutha, C. S., Naidoo, E. B., & Shooto, N. D. (2021). Adsorptive studies of toxic metal ions of Cr(VI) and Pb(II) from synthetic wastewater by pristine and calcined coral limestones. *South African Journal of Chemical Engineering*, 36, 43–57. <https://doi.org/10.1016/J.SAJCE.2021.01.001>
- Nugroho, B. S., Wahyuni, D., Asri, A., & Mustafa, U. (2023). Effect of Calcination Temperature on the Powder of Freshwater Snail Shells (*Sulcospira testudinaria*) Properties. *POSITRON*, 13(2), 158–165. <https://doi.org/10.26418/POSITRON.V13I2.70055>
- OEHHA. (2016). *Efectos del Cromo Hexavalente Sobre la Salud*.
- Oficina Universitaria de Imagen Institucional. (2018, October 17). *Investigadores de la UNSA buscan Controlar y Mitigar contaminación producida por Curtiembres del Parque Industrial de Arequipa*.
- Oladoja, N. A., Ololade, I. A., Adesina, A. O., Adelagun, R. O. A., & Sani, Y. M. (2013). Appraisal of gastropod shell as calcium ion source for phosphate removal and recovery in calcium phosphate minerals crystallization procedure. *Chemical Engineering Research and Design*, 91(5), 810–818. <https://doi.org/10.1016/J.CHERD.2012.09.017>
- Orozco, E. B. (2023). *Estudio del comportamiento de la concha de mejillón como material absorbente para eliminar metales pesados de las aguas residuales*. Universidad de La Coruña.
- Ouafi, R., Asri, M., Omor, A., Taleb, M., & Rais, Z. (2021). Snail Shells Adsorbent for Copper Removal from Aqueous Solutions and the Production of Valuable Compounds. *Journal of Chemistry*, 2021. <https://doi.org/10.1155/2021/9537680>
- Ouafi, R., Ibrahim, A., Mehdaoui, I., Asri, M., Taleb, M., & Rais, Z. (2021). Spectroscopic Analysis of Chemical Compounds Derived from the Calcination of Snail Shells Waste at Different Temperatures. *Chemistry Africa*, 4(4), 923–933. <https://doi.org/10.1007/S42250-021-00277-1/METRICS>
- Pacheco, J. D. (2019). *Evaluación del proceso de biosorción de Cr (VI) usando residuos agroindustriales de la región Arequipa (cascarilla de arroz y chala de maíz)*. Universidad Católica de Santa María.
- Panpho, P., Vittayakorn, N., & Sumang, R. (2023). Synthesis, Scrutiny, and Applications of Bio-Adsorbents from Cockle Shell Waste for the Adsorption of Pb and Cd in Aqueous Solution. *Crystals* 2023, Vol. 13, Page 552, 13(4), 552. <https://doi.org/10.3390/CRYST13040552>
- Parada, M., Manobanda, P., Tapia, Z., Zambrano, M., Rennola, L., & Castillo, Y. (2019). Estudio de las tecnologías para el tratamiento de los efluentes generados por una planta de curtiembres en Ecuador. *Ciencia e Ingeniería*, 40(2), 125–136.
- Pari, Y. P. (2020). *Biosorción del cromo hexavalente en soluciones acuosas utilizando biomasa de cáscara de plátano (Musa acuminata colla)*. Universidad Nacional del Altiplano.
- Pedraza, A. K. (2020). *Análisis y propuesta de mejora de procesos productivos para la curtiembre "Comercializadora de cueros Darío Torres"*. Universidad Antonio Nariño.
- Pinazo, K. F. P. (2015). *Determinación de la eficacia de biomasa de Cladophora sp. en la biosorción de azul de metileno*. Universidad Católica de Santa María.
- Pineda, J. S. (2019). *Evaluación del potencial de fitorremediación de Isolepis cernua y Nasturtium aquaticum para el tratamiento secundario de efluentes de curtiembre del parque industrial Río Seco – Arequipa*. Universidad Nacional de San Agustín.

- Pinzón Bedoya, M. L., & Vera Villamizar, L. E. (2009). Modelamiento de la cinética de bioadsorción de Cr (III) usando cáscara de naranja. *Dyna*, 76, 95–106.
- Pooladi, A., & Bazargan, R. (2023). Adsorption of zinc and copper ions simultaneously on a low-cost natural chitosan/hydroxyapatite/snail shell/nano-magnetite composite. *Cellulose*, 30(9), 5687–5705. <https://doi.org/10.1007/S10570-023-05219-3>
- Pooladi, M. A., Jafari, D., & Esfandyari, M. (2023). Experimental and theoretical investigation of lead ion adsorption from the synthetic wastewater using the biosorbent derived from Cardita bicolor shell. *Biomass Conversion and Biorefinery*, 1–16. <https://doi.org/10.1007/S13399-023-04356-W/TABLES/8>
- Prado, D. G., & Ruiz de Somocurcio, F. (2013). *Factibilidad de Biosorción de Cromo (III y VI) en Aguas Residuales Industriales - ARI's contaminadas utilizando microflora nativa aislada y caracterizada en su hábitat proveniente del Parque Industrial Rio Seco- PIRS Arequipa, Perú*. Universidad Católica de Santa María.
- Quishpe, Á. M. (2010). *Tratamiento de efluentes líquidos de la industria de curtido, mediante precipitación química, adsorción con carbón activado y rizofiltración*. Escuela Politécnica Nacional.
- Quispe, A., & Garcia, J. L. (2016). *Optimización de los parámetros de calidad para recubrimientos en filtros percoladores y su aplicación como inhibidor de corrosión*. Universidad Nacional de San Agustín de Arequipa.
- Ramírez, A. (2014). Maduración de la ovariola de la grana cochinilla *Dactylopius coccus* (Hemiptera: Coccoidea: Dactylopiidae). *Revista Colombiana de Entomología*, 40(2), 225–229.
- Ramirez, L. M. (2016). *Determinación del efecto de diversas concentraciones de cromo sobre la germinación de semillas de haba (Vicia faba), Arequipa 2018*. Universidad Católica de Santa María.
- Ramírez Muñoz, A. P., Giraldo Ardila, S., Flórez Yepes, E., & Acelas Soto, N. Y. (2017). *Preparación de carbón activado a partir de residuos de palma de aceite y su aplicación para la remoción de colorantes*. 44(3), 5–10. <https://repositorio.unal.edu.co/handle/unal/66276>
- Ramón, C., Barajas, J., Pérez, G., Hernández, M. Á., & Díaz, L. L. (2019). Adsorción de cobre (II) y cadmio (II) en suspensiones acuosas de CaCO₃ biogénico nanoestructurado. *Boletín de La Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, 58(1), 2–13. <https://doi.org/10.1016/J.BSECV.2018.05.003>
- Reglamento de La Ley N°29338, Pub. L. No. Decreto N° 001-2010-AG (2010).
- Reyes, A., López, J. E., Hernández, M. A., & Elizalde, I. (2020). Removing contaminants from tannery wastewater by chemical precipitation using CaO and Ca(OH)₂. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 28(4), 1107–1111. <https://doi.org/10.1016/J.CJCHE.2019.12.023>
- Rico, N. M., & Domínguez, S. A. (2015). *Aplicación del biosorbente modificado de Pouteria Sapota, para la remoción de cadmio en solución acuosa*. Universidad Autónoma del Estado de México.
- Rios, P. F. (2022). *Remoción de contaminantes de las aguas residuales generadas por lavado de autos empleando el método electrocoagulación*. Universidad Nacional de San Agustín de Arequipa.
- Rios, W. E., & Velasquez, M. (2016). *Obtención de carbonato de calcio a partir de valvas residuales de caracol (Thais Chicolata)*. Universidad Nacional de San Agustín.

- Román, G. E. (2021). *Estudio computacional de la estructura y reactividad de materiales porosos y su interacción con moléculas de interés farmacéutico*. Universidad Nacional del Sur.
- Rosas, Y. E. (2019). *Caracterización y remoción de cromo (III) de aguas residuales de curtiembres del parque industrial de Río Seco utilizando hueso de olivo (Olea europea) procesado como biosorbente*. Universidad Nacional de San Agustín .
- Rzig, B., Guesmi, F., Sillanpää, M., & Hamrouni, B. (2021). Modelling and optimization of hexavalent chromium removal from aqueous solution by adsorption on low-cost agricultural waste biomass using response surface methodological approach. *Water Science and Technology*, 84(3), 552–575. <https://doi.org/10.2166/WST.2021.233>
- Salas, P. R., & Sarcco, L. (2017). *Eliminación de plomo (II) y fierro (II), por bioadsorción con cáscara de naranja (citrus × sinensis) en residuos líquidos procedentes del laboratorio químico de Southern Perú*. Universidad Nacional de San Agustín de Arequipa.
- Salas, W. S. (2018). *Tratamiento y procesado en cueros Tauro S.A.C. y su impacto en el medio ambiente*. Universidad Nacional Hermilio Vladizán.
- Salazar, B., Cutipa, J., Ramírez, G., Juyo, R., Paredes, J., & Villanueva, J. (2015). Estudio de la contaminación por cromo (Cr) en el río Chili y parque industrial de río seco (PIRS), Arequipa - Perú 2015-2016. *VÉRITAS: Investigación, Innovación y Desarrollo*, 16(1), 43–46. <https://doi.org/https://doi.org/10.35286/veritas.v16i1.82>
- Sánchez, A. C. (2019). *Estudio preliminar de la activación comparativa con hidróxido de sodio e hidróxido de potasio mediante áreas superficiales y microscopía electrónica de barrido (SEM) del carbón pirolítico obtenido de la balsa (Ochroma Pyramidale)*. Universidad Central del Ecuador.
- Sánchez, C. (2020). *Puesta a punto de un nuevo método de análisis por inyección en flujo (FIA) para la determinación de cromo hexavalente*. Universidad Politécnica de Madrid.
- Sandu, V. C., Selejan, A. D., Cormos, C. C., Pop, A., & Cormos, A. M. (2024). High-temperature dolomite decomposition: An integrated experimental and computational fluid dynamics analysis for calcium looping and industrial applications. *Applied Thermal Engineering*, 253, 123742. <https://doi.org/10.1016/J.APPLTHERMALENG.2024.123742>
- Sanito, R. C., You, S. J., Chang, G. M., & Wang, Y. F. (2020). Effect of shell powder on removal of metals and volatile organic compounds (VOCs) from resin in an atmospheric-pressure microwave plasma reactor. *Journal of Hazardous Materials*, 394, 122558. <https://doi.org/10.1016/J.JHAZMAT.2020.122558>
- Segundo, L. G. (2020). *Situación actual de la producción de cuero de calzado en las Mype del Perú*. Pontificia Universidad Católica del Perú.
- Severiche, C. A., & González, H. (2013). Verificación analítica para las determinaciones de cromo hexavalente en aguas por espectrofotometría. *Ingenierías USBMed*, 4(1), 22–26.
- Sharma, A., & Devi, I. (2023). A sustainable biosorption technique for treatment of industrial wastewater using snail shell dust (*Bellamya bengalensis*). *Environmental Monitoring and Assessment*, 195(3), 1–14. <https://doi.org/10.1007/S10661-023-10968-6/METRICS>

- Sharma, A., & Devi, I. (2024). Biosorption of heavy metal ions from aqueous effluents utilising snail shell dust as a biomaterial. *Environment, Development and Sustainability*, 1–18. <https://doi.org/10.1007/S10668-024-04777-1/FIGURES/5>
- Shi, Z., Luo, C., Lai, D., Luo, T., Yang, P., Li, X., Wu, F., Zhang, Z., & Zhang, L. (2025). A modified pore evolution particle model applied to CaCO_3 decomposition and CaO sintering during calcium looping CO_2 cycles. *Separation and Purification Technology*, 355, 129733. <https://doi.org/10.1016/J.SEPPUR.2024.129733>
- Shobier, A. H., & El-Said, G. F. (2023). Comparative study of the effective removal of hexavalent chromium via calcium alginate and calcium alginate/ *Ulva fasciata* composite. *SN Applied Sciences*, 5(7), 1–23. <https://doi.org/10.1007/S42452-023-05397-6/TABLES/6>
- Singh, M., & Singh, A. (2022a). Fourier transform infrared (FTIR) analysis. *Characterization of Polymers and Fibres*, 295–320. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-823986-5.00014-2>
- Singh, M., & Singh, A. (2022b). Scanning electron microscope. *Characterization of Polymers and Fibres*, 387–419. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-823986-5.00008-7>
- Singh, S., Naik, T. S. S. K., Anil, A. G., Khasnabis, S., Nath, B., U, B., Kumar, V., Garg, V. K., Subramanian, S., Singh, J., & Ramamurthy, P. C. (2022). A novel CaO nanocomposite cross linked graphene oxide for Cr (VI) removal and sensing from wastewater. *Chemosphere*, 301, 134714. <https://doi.org/10.1016/J.CHEMOSPHERE.2022.134714>
- Sinha, R., Kumar, R., Abhishek, K., Shang, J., Bhattacharya, S., Sengupta, S., Kumar, N., Singh, R. K., Mallick, J., Kar, M., & Sharma, P. (2022). Single-step synthesis of activated magnetic biochar derived from rice husk for hexavalent chromium adsorption: Equilibrium mechanism, kinetics, and thermodynamics analysis. *Groundwater for Sustainable Development*, 18, 100796. <https://doi.org/10.1016/J.GSD.2022.100796>
- Sulttan, S., Khazm, A. J., Salih, H. G., Rezakazemi, M., & Rohani, S. (2024). Adsorption of Hexavalent Chromium Ions from Aqueous Solutions Using Chitosan/Urotropin Magnetic Nanocomposite. *Arabian Journal for Science and Engineering*, 49(6), 8213–8224. <https://doi.org/10.1007/S13369-024-08782-4/FIGURES/14>
- Tagar, U., Volpe, M., Messineo, A., & Volpe, R. (2023). Highly ordered CaO from cuttlefish bone calcination for the efficient adsorption of methylene blue from water. *Frontiers in Chemistry*, 11, 1132464. <https://doi.org/10.3389/FCHEM.2023.1132464/BIBTEX>
- Tamjidi, S., & Ameri, A. (2020). A review of the application of sea material shells as low cost and effective bio-adsorbent for removal of heavy metals from wastewater. *Environmental Science and Pollution Research*, 27(25), 31105–31119. <https://doi.org/10.1007/S11356-020-09655-7/METRICS>
- Teimouri, A., Esmaeili, H., Foroutan, R., & Ramavandi, B. (2018). Adsorptive performance of calcined *Cardita bicolor* for attenuating Hg (II) and As (III) from synthetic and real wastewaters. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 35(2), 479–488. <https://doi.org/10.1007/S11814-017-0311-Y/METRICS>
- Tejada, C., Villabona, Á., & Garcés, L. (2015). Adsorción de metales pesados en aguas residuales usando materiales de origen biológico. *Tecno Lógicas*, 18(34), 109–123.

- Tejada, K. F. (2014). *Optimización del proceso de adsorción de Hierro Total con quitina nativa de Emerita analoga "muy muy", mediante análisis factorial*. Universidad Católica de Santa María.
- Tejerina, W. A., Liberal, V. I., Iribarnegaray, M. A., & Seghezzo, L. (2013). *Gestión de residuos en curtiembres de la provincia de Salta*. 88, 6–79.
- Téllez, J., Carvajal, M., & Gaitán, A. M. (2004). Aspectos toxicológicos relacionados con la utilización del cromo en el proceso productivo de curtiembres. *Revista de La Facultad de Medicina de La Universidad Nacional de Colombia*, 52(1), 1–12.
- Teshager, F. M., Habtu, N. G., & Mequanint, K. (2022). A systematic study of cellulose-reactive anionic dye removal using a sustainable bioadsorbent. *Chemosphere*, 303, 135024. <https://doi.org/10.1016/J.CHEMOSPHERE.2022.135024>
- Tissue, B. M. (2003). Ultraviolet and Visible Absorption Spectroscopy. *Characterization of Materials*. <https://doi.org/10.1002/0471266965.COM059>
- Tong, Z., Deng, Q., Luo, S., Li, J., & Liu, Y. (2022). Marine Biomass-Supported Nano Zero-Valent Iron for Cr (VI) Removal: A Response Surface Methodology Study. *Nanomaterials* 2022, Vol. 12, Page 1846, 12(11), 1846. <https://doi.org/10.3390/NANO12111846>
- Tubert, I., & Talanquer, V. (1997). Sobre adsorción. *Educación Química*, 8(4), 186–190. <https://doi.org/http://dx.doi.org/10.22201/fq.18708404e.1997.4.66595>
- Vareda, J. P. (2023). On validity, physical meaning, mechanism insights and regression of adsorption kinetic models. *Journal of Molecular Liquids*, 376, 121416. <https://doi.org/10.1016/J.MOLLIQ.2023.121416>
- Vats, V., Melton, G., Islam, M., & Krishnan, V. V. (2023). FTIR spectroscopy as a convenient tool for detection and identification of airborne Cr (VI) compounds arising from arc welding fumes. *Journal of Hazardous Materials*, 448, 130862. <https://doi.org/10.1016/J.JHAZMAT.2023.130862>
- Villena, M. A. (2013). *Efecto de la concentración de tres engrasantes en las propiedades físicas del cuero vacuno curtido al cromo*. Universidad Nacional de Trujillo.
- Vu, X. H., Nguyen, L. H., Van, H. T., Nguyen, D. V., Nguyen, T. H., Nguyen, Q. T., & Ha, L. T. (2019). Adsorption of chromium (VI) onto freshwater snail shell-derived biosorbent from aqueous solutions: Equilibrium, kinetics, and thermodynamics. *Journal of Chemistry*, 2019. <https://doi.org/10.1155/2019/3038103>
- Wang, J., & Guo, X. (2020). Adsorption kinetic models: Physical meanings, applications, and solving methods. *Journal of Hazardous Materials*, 390, 122156. <https://doi.org/10.1016/J.JHAZMAT.2020.122156>
- Wang, Q., Jiang, F., Ouyang, X.-K., Yang, L.-Y., Wang, Y., Wang, Q. ;, Jiang, F. ;, Ouyang, X.-K. ;, Yang, L.-Y. ;, Wang, Y., & Balintova, M. (2021). Adsorption of Pb (II) from Aqueous Solution by Mussel Shell-Based Adsorbent: Preparation, Characterization, and Adsorption Performance. *Materials* 2021, Vol. 14, Page 741, 14(4), 741. <https://doi.org/10.3390/MA14040741>
- Xia, C., Zhang, X., & Xia, L. (2021). Heavy metal ion adsorption by permeable oyster shell bricks. *Construction and Building Materials*, 275, 122128. <https://doi.org/10.1016/J.CONBUILDMAT.2020.122128>

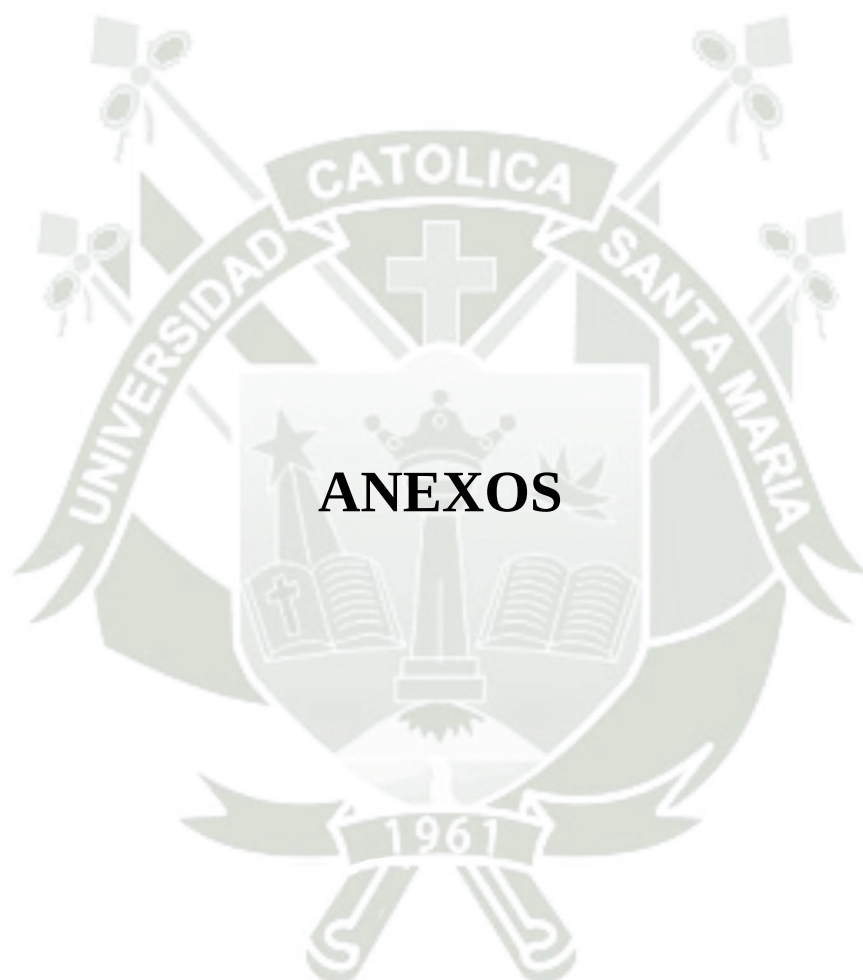
Zevallos, J. F. (2014). *Determinación de parámetros fisicoquímicos en efluentes industriales de curtiembres de la asociación de pequeñas y medianas empresas de curtiembres, fábricas de cola y derivados del cuero (APYMECO) - Parque industrial de Rio Seco (PIRS), Cerro Colorado - Arequipa 2013*. Universidad Nacional de San Agustín.

Zhao, X., Dong, S., Wang, H., Hu, E., Hu, F., Lei, Z., Wang, Q., Zhou, C., Fan, S., Liu, X., Hao, X., & Su, Y. (2023). Preparation of porous calcium carbonate biochar and its beryllium adsorption performance. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 11(3), 110102. <https://doi.org/10.1016/J.JECE.2023.110102>

Zhou, Z., Wang, Y., Sun, S., Wang, Y., & Xu, L. (2022). Preparation of PVA/waste oyster shell powder composite as an efficient adsorbent of heavy metals from wastewater. *Heliyon*, 8(12), e11938. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2022.e11938>

Zuñiga, O. (2002). *Guía de biodiversidad Vol. 1. Macrofauna y algas marinas*. <https://intranetua.uantof.cl/crea/guia%20moluscos.pdf>







ANEXO 1: PANEL FOTOGRÁFICO

A. RECOLECCIÓN DEL BIOADSORBENTE

Figura 57

Conchas de caracol en quebradas de carretera hacia Mollendo



Figura 58

Recolección de conchas de caracol



B. LIMPIEZA Y PREPARACIÓN DEL ADSORBENTE

Figura 59

Selección de las conchas a utilizar



Figura 60

Pesaje de las conchas



Figura 61

Lavado inicial con agua destilada



Figura 62

Secado al aire libre



Figura 63

Remojo en NaClO al 6% durante 24 h



Figura 64

Lavado ácido con HCl 0.1 M



Figura 65

Lavado secundario con agua destilada



Figura 66

Secado en estufa a 80°C durante 24 h



Figura 67

Molienda de las conchas con combo



Figura 68

Eliminación de la calcita soluble del adsorbente tamizado



Figura 69

Preparación de muestras para secado



Figura 70

Secado en estufa a 80°C durante 24 h



Figura 71

Molienda de las conchas con licuadora industrial



Figura 72

Tamizado a 180 μ m



C. ACTIVACIÓN DEL ADSORBENTE

Figura 73

Calcinación de las muestras



Figura 74

Muestra antes de la calcinación (izquierda) y muestra calcinada a 1000°C (derecha)



D. MÉTODO COLORIMÉTRICO DIFENILCARBAZIDA

Figura 75

*Solución stock de Cromo VI (500 mg/L) (izquierda)
y estándar de Cromo VI (10 mg/L) (derecha)*



Figura 76

Nitrato de sodio 0.1 M



Figura 77

Soluciones estándar de Cr (VI)



Figura 78

Lectura en espectrofotómetro UV-Vis



E. PREPARACIÓN DE LA MATRICES EXPERIMENTALES

Figura 79

Preparación de las soluciones



Figura 80

Incorporación del adsorbente a la solución sintética



Figura 81

Extracción de las alícuotas antes y después de la adsorción



Figura 82

Centrifugación de las muestras a 5 000 RPM



Figura 83

Preparación de las soluciones para cuantificación de Cr (VI)



F. CINÉTICA E ISOTERMAS DE ADSORCIÓN

Figura 84

Pruebas cinéticas



Figura 85

Pruebas de equilibrio



G. ANÁLISIS QUÍMICO Y MORFOLÓGICO DEL ADSORBENTE

Figura 86

Lectura de muestras en microscopio de barrido



Figura 87

Preparación de muestras con KBr para lectura FT-IR



Figura 88

Introducción de muestra en prensa manual



Figura 89

Lectura de la pastilla en espectrómetro



H. DETERMINACIÓN DEL PUNTO DE CARGA CERO

Figura 90

Muestras en el agitador orbital



Figura 91

Determinación de pH final de las soluciones



ANEXO 2: INFORME DE RESULTADOS
SEM Y EDS
Informe de resultados N°095-2024-CME-UNSA

	CENTRO DE MICROSCOPIA ELECTRÓNICA	INFORME DE RESULTADOS N° 095- 2024-CME-UNSA	Código:	IR-MEB-091-24
			Fecha:	24/09/2024
			Versión:	1.0
			Página	1 de 1

A:	Carin Andrea Farji	N° de Servicio:	91
De:	Dra. Daisy Margarita Gonzalez Diaz	N° boleta / voucher:	B002- 00105494
Asunto:	Caracterización morfológica	Cod. de muestra:	(422-426)- MEB-2024

Tipo/ Muestra	Concha de caracol procesada	N° Muestras:	5
Equipo:	Microscopio Electrónico de Barrido, modelo Scios 2 Dual Beam, marca Thermo Scientific	Horas/ Trabajo:	1

Descripción de la muestra:

RECEPCIÓN DE MUESTRA: Se recepción 5 muestras (partículas) para analizar las características morfológicas y análisis químico elemental, el material que se analizara es material particulado con diferentes granulometrías en cada una de sus muestras (no se tuvo documentación de referencia entregada virtualmente).

Preparación de la muestra:

PREPARACIÓN DE MUESTRA: Se procedió a habilitar Stup de aluminio (soporte) recubriéndolos con una cinta doble cara de carbono para fijar más muestras, luego se agregó la muestra que se analizara en la cinta de carbono del stup (esto se realizó para cada muestra) y finalmente recubrimos las muestras con oro por pulverización catódica con el equipo metelizador modelo Q150R ES Plus marca Quorum, durante el tiempo de 2 min.

Análisis:

Se realizo el análisis morfológico y químico elemental en el microscopio electrónico de barrido del Centro de Microscopia Electrónica de la UNSA.

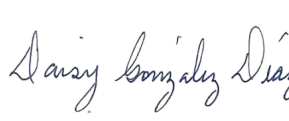
ANÁLISIS MORFOLÓGICO: se realizó el ensayo con el detector ETD, a una distancia de trabajo de 5.00 - 15.00 mm, el análisis se realizó de 10.00 - 20.00 Kv, las magnificaciones se realizaron de 150x a 50 000x según el interés del cliente, para mayor información revisar las micrografías.

ANÁLISIS QUÍMICO ELEMENTAL: se realizó el ensayo con el detector EDS-Ultra Dry, los análisis se realizaron por área y puntual, según interés del cliente. Los nombres de los documentos PDF exportados de los análisis EDS están directamente relacionados con el nombre de las micrografías morfológicas.

Conclusiones:

El análisis se realizó el 24 de septiembre del 2024. Durante el análisis de las 5 muestras, se obtuvo: 76 micrografías y 20 análisis EDS en distintas áreas de sus muestras.

Realizado por:	Bach. Antonio Irvin Laura Quispe
Revisado por:	Dra. Daisy Margarita Gonzalez Diaz



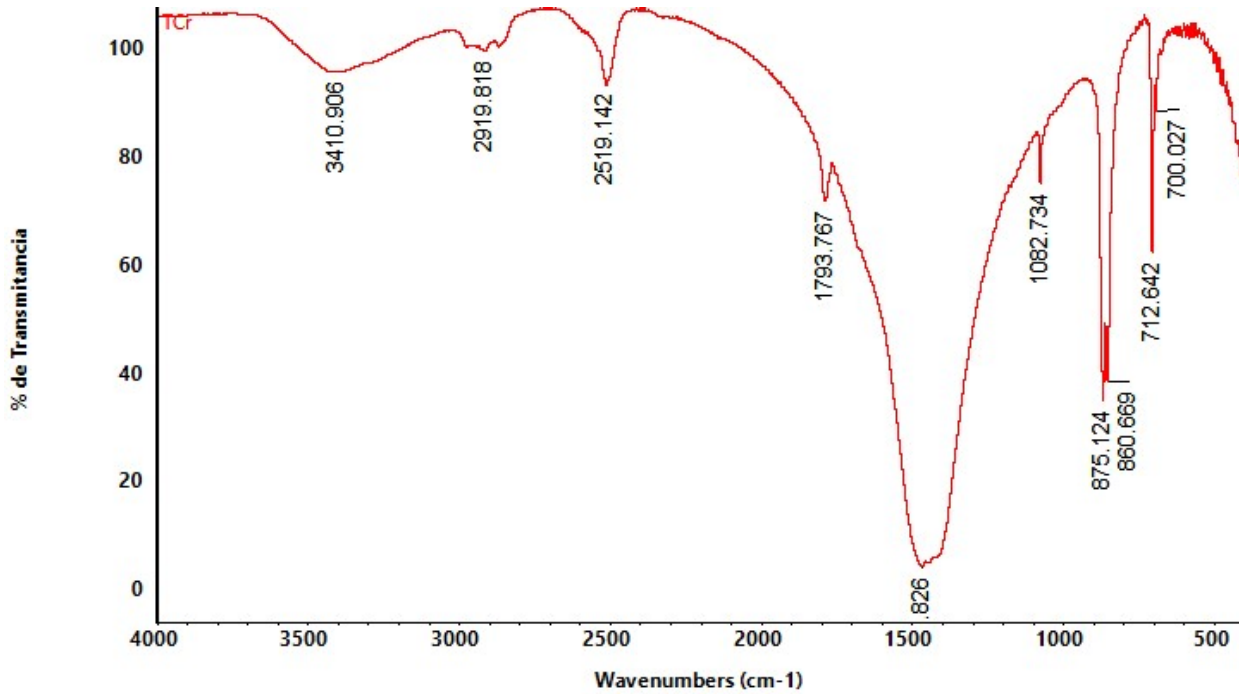

Dra. Daisy Margarita Gonzalez Diaz
Directora Centro de Microscopia
Electrónica

- Todo el proceso ha sido realizado con los estándares de calidad lo que asegura la correcta emisión de resultados.
- Su información será manejada correctamente de acuerdo a la confidencialidad

El original de este documento se encuentra en los archivos del CME, por lo que el adecuado o mal uso del mismo, es responsabilidad del cliente.

ANEXO 3: INFORMES DE RESULTADOS
FT-IR

TCr



Título: TCr

Número de barridos de muestra: 32

Número de barridos de fondo: 32

Nº Serie del instrumento: BDM2110151

Exactitud Smart: 40-5001167

Modelo: Nicolet Summit

Fuente: IR

Detector: DTGS KBr

Título de accesorio Smart: iD1 Transmission

ID de accesorio Smart: 40-5001167

Tipo de cristal: : None

Divisor de haz: KBr

Espaciamiento de muestras: 1.0

Bits del digitalizador: 24

Velocidad óptica: 0.4747

Apertura: 100.0

Ganancia de muestra: 1.0

Filtro paso alto: 1.0

Filtro paso bajo: 11000.0

Comentarios: None

Regiones:

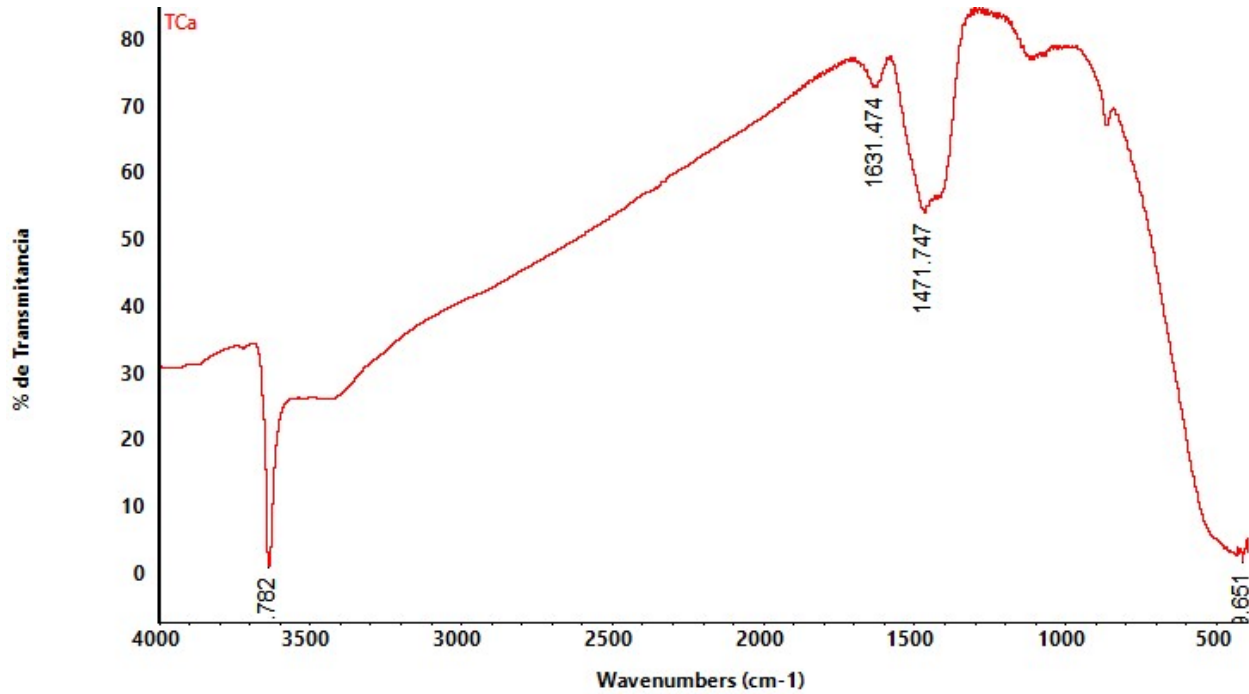
Región 1: 4000.12-400.16

Umbral: 107.114

Sensibilidad: 50.000

Posición	Intensidad
700.027	88.235
712.642	61.942
860.669	37.948
875.124	34.429
1082.734	74.696
1474.826	3.698
1793.767	71.488
2519.142	92.965
2919.818	99.144
3410.906	95.354

TCa



Título: TCa

Número de barridos de muestra: 32

Número de barridos de fondo: 32

Nº Serie del instrumento: BDM2110151

Exactitud Smart: 40-5001167

Modelo: Nicolet Summit

Fuente: IR

Detector: DTGS KBr

Título de accesorio Smart: iD1 Transmission

ID de accesorio Smart: 40-5001167

Tipo de cristal: : None

Divisor de haz: KBr

Espaciamiento de muestras: 1.0

Bits del digitalizador: 24

Velocidad óptica: 0.4747

Apertura: 100.0

Ganancia de muestra: 1.0

Filtro paso alto: 1.0

Filtro paso bajo: 11000.0

Comentarios: None

Regiones:

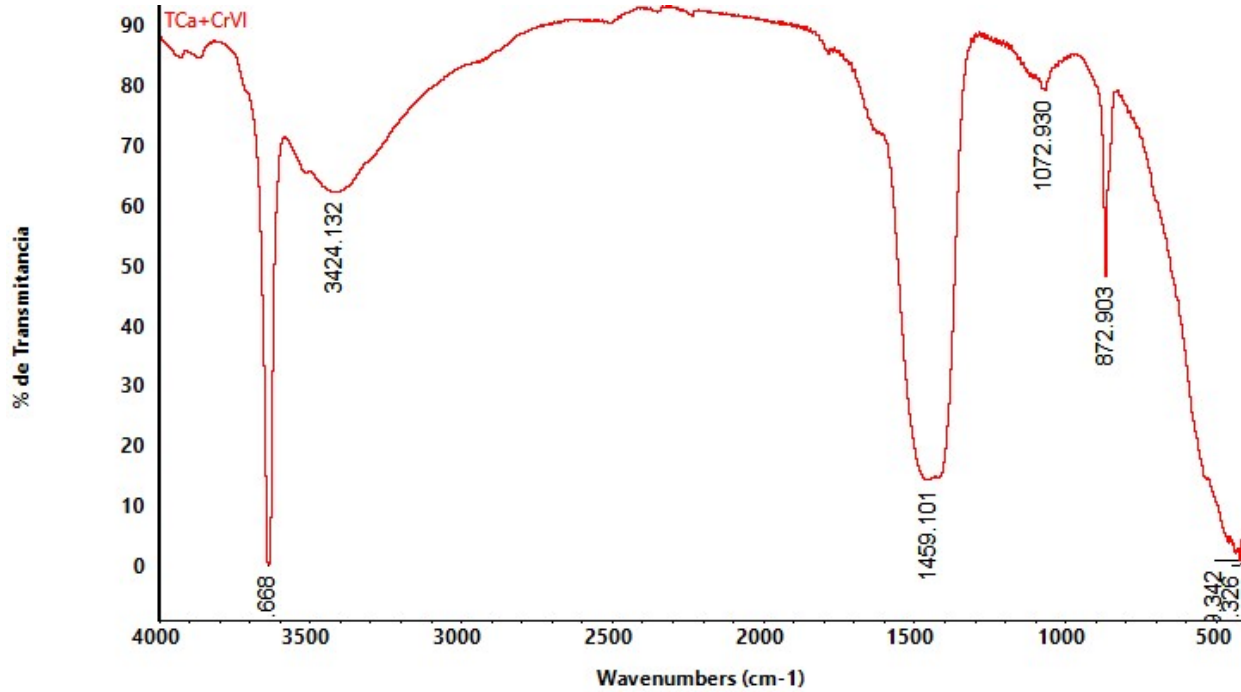
Región 1: 4000.12-400.16

Umbral: 84.301

Sensibilidad: 50.000

Posición	Intensidad
419.651	1.396
1471.747	53.712
1631.474	72.426
3642.782	0.662

TCa+CrVI



Título: TCa+CrVI

Número de barridos de muestra: 32

Número de barridos de fondo: 32

Nº Serie del instrumento: BDM2110151

Exactitud Smart: 40-5001167

Modelo: Nicolet Summit

Fuente: IR

Detector: DTGS KBr

Título de accesorio Smart: iD1 Transmission

ID de accesorio Smart: 40-5001167

Tipo de cristal: : None

Divisor de haz: KBr

Espaciamiento de muestras: 1.0

Bits del digitalizador: 24

Velocidad óptica: 0.4747

Apertura: 100.0

Ganancia de muestra: 1.0

Filtro paso alto: 1.0

Filtro paso bajo: 11000.0

Comentarios: None

Regiones:

Región 1: 4000.12-400.16

Umbral: 92.575

Sensibilidad: 50.000

Posición	Intensidad
402.326	-0.017
429.342	0.732
872.903	47.878
1072.930	78.791
1459.101	14.036
3424.132	61.811
3641.668	-0.017



ANEXO 4: INFORMES DE RESULTADOS

XRD

Informe de resultados N°209-24 y N°267-24



UNSA
UNIVERSIDAD NACIONAL DE SAN AGUSTÍN DE AREQUIPA

**LABORATORIO DE INVESTIGACIÓN Y SERVICIOS CON
EQUIPOS ESPECTROSCÓPICOS PARA LA DETERMINACIÓN
DE ESTRUCTURAS QUÍMICAS**

(EC-0005-2017-UNSA)

INFORME DE ENSAYO

ANÁLISIS DIFRACCIÓN DE RAYOS X

Para: Lucía Luque Alvarez Bustamante / Carim Farji Romero

Aprobado por: Dra. Adriana Edith Larrea Valdivia

Analista: Carlos Javier Valenzuela Huillca

Informe de ensayo No: 209-24			
VERSIÓN	RECEPCIÓN DE MUESTRA	EJECUCIÓN DEL ANÁLISIS	EMISIÓN DE INFORME
1	19-Feb-2024	20-Feb-2024	21-Feb-2024
Descargo de Responsabilidad: Los resultados de los ensayos pertenecen solo a las muestras ensayadas y no deben ser utilizados como una certificación de conformidad con Normas del Producto o como certificado del Sistema de Calidad de la entidad que lo produce.			

TABLA DE CONTENIDO

1. Introducción	3
2. Identificación del investigador	3
3. Condiciones de análisis	3
4. Observaciones	3
5. Análisis.....	4
6. Difractogramas	5

1. INTRODUCCIÓN

A solicitud de las investigadoras Lucía Luque Alvarez Bustamante / Carim Farji Romero, se ha realizado el análisis por difracción de rayos X de la muestra identificada como:

Polvo de Thais Chocolata

La muestra se recibió en consistencia granular (las cuales se pulverizaron), y en cantidad suficiente para el análisis.

2. IDENTIFICACIÓN DEL INVESTIGADOR

Nombre	Lucía Luque Alvarez Bustamante / Carim Farji Romero
Contacto	Teléfono
	Correo electrónico

3. CONDICIONES DEL ANÁLISIS POR DIFRACCIÓN DE RAYOS X

Equipo	Difractómetro de rayos X Miniflex 600, Rigaku
Tubo Cu	40 kV, 15 mA
Detector	D/teX Ultra2
Rango de medida 2θ	3.00 - 90.00 deg
Identificación	Crystallography Open Database (COD)

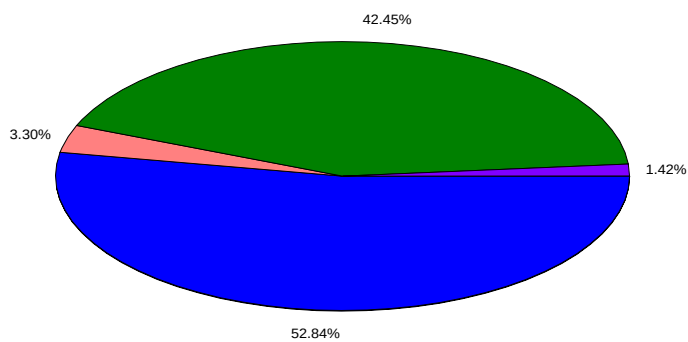
4. OBSERVACIONES

- ✓ El resultado corresponde a la muestra proporcionada por el investigador, el cual ha sido entregada en las instalaciones del laboratorio.

5. ANÁLISIS

Muestra: Polvo de Thais Chocolata

Phase name	Content (%)
CaCO ₃ (%)	52.84
Magnesium calcite(%)	42.45
Aragonite(%)	3.3
Halite(%)	1.42



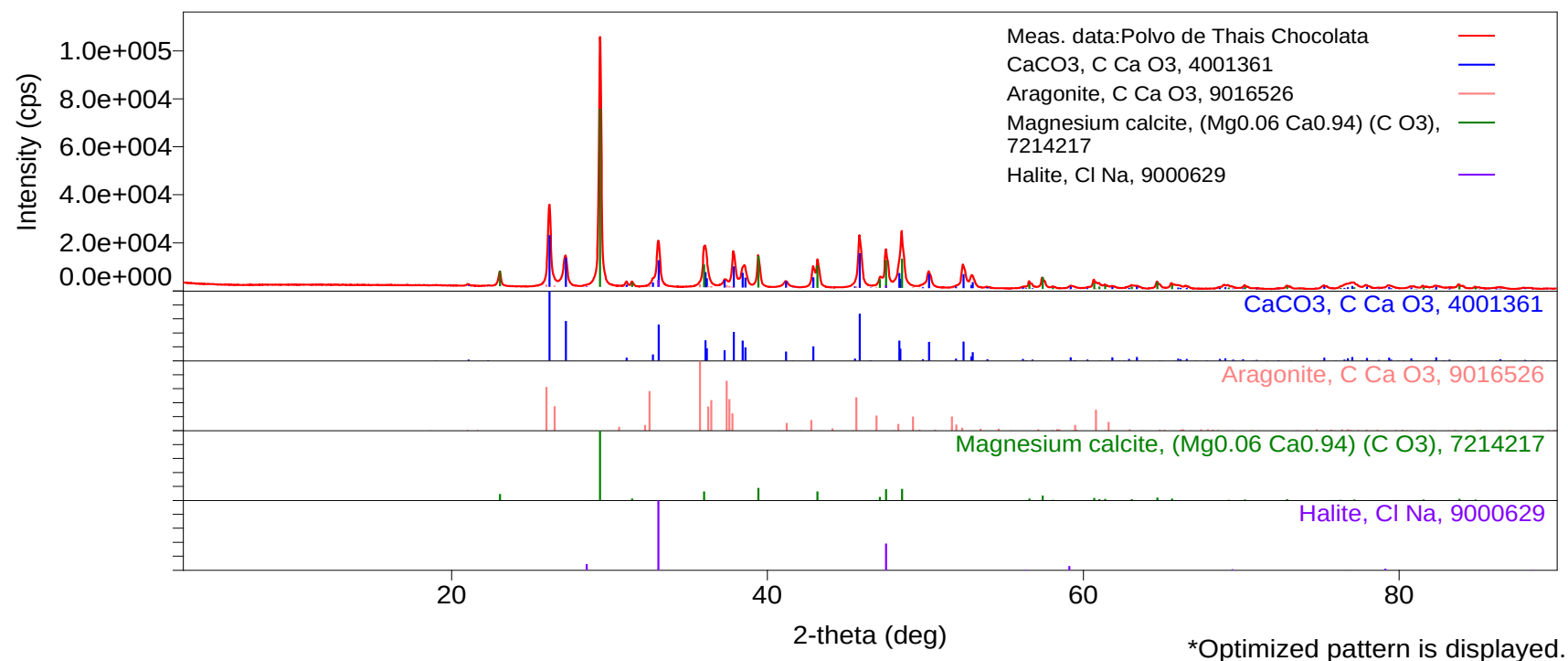
CaCO₃(%)

Aragonite(%)

Magnesium calcite(%)

Halite(%)

6. DIFRACTOGRAMA DE LA MUESTRA





UNSA
UNIVERSIDAD NACIONAL DE SAN AGUSTÍN DE AREQUIPA

**LABORATORIO DE INVESTIGACIÓN Y SERVICIOS CON
EQUIPOS ESPECTROSCÓPICOS PARA LA DETERMINACIÓN
DE ESTRUCTURAS QUÍMICAS**

(EC-0005-2017-UNSA)

INFORME DE ENSAYO

ANÁLISIS DIFRACCIÓN DE RAYOS X

Para: Carim Andrea Farji Romero y Lucía Luque Alvarez Bustamante

Aprobado por: Dra. Adriana Edith Larrea Valdivia

Analista: Mag. Carlos Javier Valenzuela Huillca

Informe de ensayo No: 267-24			
VERSIÓN	RECEPCIÓN DE MUESTRA	EJECUCIÓN DEL ANÁLISIS	EMISIÓN DE INFORME
1	25-Sep-2024	30-Sep-2024	02-Oct-2024
Descargo de Responsabilidad: Los resultados de los ensayos pertenecen solo a las muestras ensayadas y no deben ser utilizados como una certificación de conformidad con Normas del Producto o como certificado del Sistema de Calidad de la entidad que lo produce.			

TABLA DE CONTENIDO

1. Introducción	3
2. Identificación del investigador	3
3. Condiciones de análisis	3
4. Observaciones	3
5. Análisis.....	4
6. Difractogramas	5

1. INTRODUCCIÓN

A solicitud de las investigadoras Carim Andrea Farji Romero y Lucia Luque Alvarez Bustamante, se ha realizado el análisis por difracción de rayos X de una muestra.

La muestra fue identificada como:

Polvo calcinado

La muestra se recibió en consistencia fina y en cantidad suficiente para el análisis.

2. IDENTIFICACIÓN DEL INVESTIGADOR

Nombre	Carim Andrea Farji Romero	
	Lucia Luque Alvarez Bustamante	
Contacto	Teléfono	974542937
		980731771
	Correo electrónico	carim.farji.09@gmail.com lucialab17@gmail.com

3. CONDICIONES DEL ANÁLISIS POR DIFRACCIÓN DE RAYOS X

Equipo	Difractómetro de rayos X Miniflex 600, Rigaku
Tubo Cu	40 kV, 15 mA
Detector	D/teX Ultra2
Rango de medida 2θ	3.00 - 90.00 deg
Identificación	Crystallography Open Database (COD)

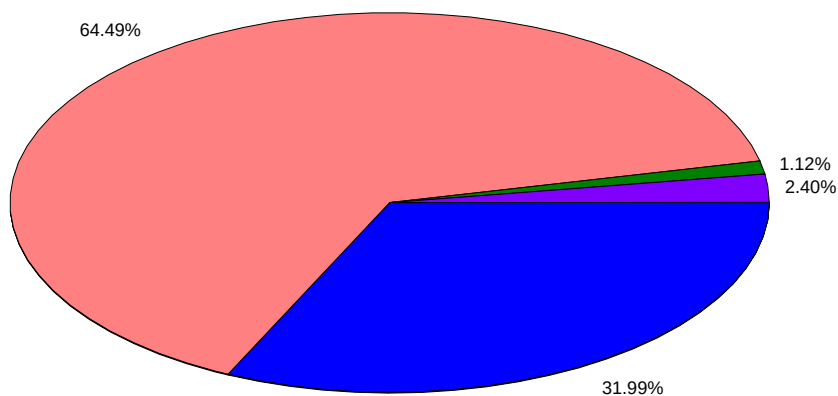
4. OBSERVACIONES

- ✓ Los resultados corresponden a las muestras proporcionadas por el investigador, las cuales han sido entregadas en las instalaciones del laboratorio.

5. ANÁLISIS

Muestra: Polvo calcinado

Phase name	Content (%)
Ca(OH) ₂ (%)	64.49
Calcium oxide(%)	31.99
Aragonite(%)	2.40
Calcite(%)	1.12



Calcium oxide(%) 

Ca(OH)₂(%) 

Calcite(%) 

Aragonite(%) 

6. DIFRACTOGRAMA DE LA MUESTRA

