

UNIVERSIDAD NACIONAL DEL LITORAL

FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA



Tesis presentada como parte de los requisitos de la Universidad Nacional del Litoral para la obtención del Grado Académico de:

DOCTOR EN QUÍMICA

En el campo de:

Desarrollo de materiales para el saneamiento de aguas

Título de la tesis

Síntesis y caracterización de bio-adsorbentes para la remoción de iones metálicos y contaminantes emergentes

Lugar: Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica (INCAPE), Facultad de Ingeniería Química (UNL-CONICET)

Químico Jhonnys David Guerrero Gutierrez

Directora: Dra. Laura B. Gutierrez
Co-directora: Dra. Albana Marchesini

2024

Este trabajo es dedicado a mi familia, ellos son el motor y el combustible que impulsa mis sueños, son el pilar y la motivación que tengo para seguir progresando.

Principalmente esta dedicatoria es para mis tres madres: Iveth, Ana y Estela

Mi padre y hermanos: Kike, Kiko y Angie

Mi abuelo que hoy no está presente en vida

Ellos siempre confiaron en mí, al momento de emprender un proyecto.

Son quienes me enseñaron a no abandonar, a mantener la calma en los momentos difíciles, porque siempre se pueden superar, me enseñaron que soy el único que puede hacer mis sueños personales una realidad. gracias a ustedes soy la persona que soy.

Agradecimientos

En el momento que me siento a redactar los agradecimientos tengo sentimientos de alegría, satisfacción y tranquilidad, por la sensación de que faltan unos pocos peldaños para traspasar una meta que me propuse hace más de 5 años al salir por primera vez de mi país. Durante el tiempo de realización de la Tesis Doctoral, he vivido un carrusel de emociones, momentos de alegría, de triunfos, de unión, de paz, pero también momentos de agobio, desesperación, soledad, tristeza. Aun así, el balance siempre para mí es positivo, nunca perdí la motivación y afortunadamente en Argentina encontré personas que se convirtieron en familia y en amistades con las que compartí los buenos y malos momentos, personas dispuestas a ayudarme, alentarme y a buscar soluciones. Por este motivo, me gustaría agradecer a todos los que de una u otra manera aportaron un granito de arena para que este proyecto fuese una realidad, sin ustedes esto no hubiese sido posible:

En primer lugar, agradezco a Dios, porque sin su consentimiento nada es posible, cada proyecto y decisión de mi vida la encomiendo a él, siento que nunca me ha fallado.

Agradezco de manera especial a mi directora de Tesis, Laura B. Gutierrez. En el momento en que hicimos el primer contacto, tuve la impresión de que mi trabajo con ella iba a ser fluido, soy afortunado al haber encontrado un tema de Tesis que me apasiona en manos de una persona optimista, servicial, con alta calidad humana y con alta gestión. Desde el principio de este trabajo, ella depositó la confianza en mis ideas, con ella tuve un apoyo constante, estuvo dispuesta a escucharme, a orientarme, a corregirme, a dirigir y direccionar, a complementar mis aportes, a buscar financiamiento necesario para desarrollar este trabajo, todo esto a pesar de tener infinitas ocupaciones, para mí has sido mucho más que mi directora. También quiero agradecer a mi co-directora Albana Marchesini, por su apoyo, por sus palabras de ánimo, por su preocupación en que estuviese cómodo desde el momento en que llegué a Santa Fe, por sus buenas ideas y aportes al trabajo. Así mismo, expreso mi gratitud a Maria A. Ulla "La Flaca", por su orientación, su apoyo constante, por su calidez humana, eres la combinación perfecta entre una persona sabia y amorosa, un ejemplo a seguir para mí.

Agradezco a mi familia, en especial a mis padres Iveth Gutierrez y Enrique Guerrero, a mis hermanos Enrique y Angie, a mis abuelos Ana y Armando, a mis tíos: Estela, Davis, Orlando, Armandito, Nancy, Beatríz, Nurys, Nora, Andrés, Oscar, y a todos mis primos. Gracias por brindarme su apoyo, ejemplo y cariño, siempre están en mi corazón.

A mis amigos casi familia "los compadritos", con los que sigo compartiendo lindos momentos y escribiendo lindas historias, personas que siempre estuvieron en las buenas y en las malas: Eduardo Rada, Sara Rodríguez, Yohana Martínez, Lucas Retamar, Omar González, Luis Lozano, Erika Schulte, Carlos López, Jesús Mizger, Ale Aguirre, Claudio Bonin, Eli Eberle.

Agradecimientos especiales para Ana K. Diaz, por insistir en que la investigación era un camino prometedor para mí y por impulsarme a tomar la decisión de hacer el doctorado, a “mis cumpas” de la UA, que siempre que regreso a Colombia recargo energía con ellos: Michael U., Leidy S., Cesar Z., Dayi M., Yair G., Yaneibis M., Jaime R., Jorge H., Lina D., “al benceno” Yeray R., Luis P., Fredys S., Tobinson C., Efrain P., y el radical libre Tolú Pérez.

Agradezco a la banda viajera, con los que pasamos tan lindos momentos y recorrí parte de este lindo país, sin esos momentos inmemorables, costaría volver a cargarme de energía: Lanna Portela, Claudio Vega, Walter Bedrij, y Jime “la negra” Godoy.

Gracias al grupo de investigación INCAPE-Fisicoquímica por abrirme las puertas para desarrollar mis ideas, por ser más que compañeros de trabajo, son para mí casi una familia, encontré personas que depositaron su confianza en mi desde el momento en que llegué, encontré siempre el apoyo en cada integrante, encontré personas que han orientado mi trabajo y desarrollado preguntas y aportes que enriquecieron la Tesis. Agradezco de manera adicional a este lindo grupo por hacer de mi lugar de trabajo un lugar cómodo, por hacerme sentir como en casa, por celebrar cada logro ajeno como si fuese propio, por hacer parte de mis fechas especiales e invitarme a participar de sus momentos de celebración y de logros, agradezco por cada compartir, cada sonrisa, cada encuentro en “el corner”, por las innumerables juntadas, son muchas las fotos y recuerdos de tan lindos momentos. Quiero hacer algunas menciones especiales de agradecimiento, al Cabe Miró por sus aportes, carisma y liderazgo siendo una de las cabezas visibles del grupo, a John Munera, Vivi Milt, Alicia Boix, Laura Cornaglia, Leti Gomez, y Sole Aspromonte por sus aportes tanto en las aulas de clase, como en tareas rutinarias del grupo de investigación.

Agradecimientos a personas que además de compañeros de trabajo, siempre su comportamiento conmigo lo sentí de familiaridad y que muchos casos me abrieron las puertas de su hogar: Fernanda Zopas, Ramiro Serra, Yelis Escalante, Laura Godoy, Beti Faroldi, Juan Zamaro, Mayra Franco, Fredys Ordoñez, Flor Azcoaga, Alejo Vallejo, Nico Ferreira, Ana Caballero, Ane Paviotti y nuestra querida y recordada amiga Agus Dallas.

A Fernanda Mori, Victoria Bernasconi, Fabio Fontanarrosa, Ezequiel Banús, Ana Tarditi Karim Zapag, Pedro Hierrezuelo por toda su colaboración en la caracterización de muestras. A Carlos Imbachi y Federico Piovano por su colaboración en el procesamiento de datos, por ser personas tan dadas, amigables y serviciales.

Al CONICET por la beca de estipendio que me adjudico para realizar mi doctorado, y los organismos de financiación para ejecutar las actividades de esta Tesis: ANPCyT, CONICET, UNL, también al Ministerio de Ciencia Técnica e Innovación Productiva de Santa Fe. A la Facultad de Ingeniería Química y a la Universidad Nacional del Litoral por brindarme la formación y facilitar mi desarrollo profesional.

A los miembros del jurado, Dra. Graciela Zanini, Dr. Roberto Candal, y Dr. Luis Gugliota, por aceptar la corrección de mi trabajo, revisarlo en un tiempo extraordinario y por las contribuciones hechas a esta investigación.

Mil disculpas si en este momento mi mente se olvida de alguien, pero en general gracias a todos los que aportaron de forma directa o indirecta en este camino.

Índice

| | |
|--|----|
| Resumen | 10 |
| Estructura de la tesis | 11 |
| 1. Capítulo 1: Introducción | 13 |
| 1.1. Importancia del recurso hídrico para el funcionamiento del ecosistema. | 13 |
| 1.2. Contaminación de los recursos hídricos por metales y contaminantes emergentes. | 15 |
| 1.2.1. Metales pesados..... | 17 |
| 1.2.2. Contaminantes de preocupación Emergentes | 18 |
| 1.3. Procesos para el tratamiento de agua contaminada | 24 |
| 1.4. Adsorción..... | 26 |
| 1.4.1. Cinética e isothermas de adsorción | 31 |
| 1.5. Materiales adsorbentes..... | 34 |
| 1.5.1. Quitina | 36 |
| 1.5.2. Quitosano..... | 38 |
| 1.5.3. Alginato | 40 |
| 1.5.4. Celulosa..... | 42 |
| 1.6. Enfoque de la propuesta de investigación | 43 |
| 1.7. Objetivos de la tesis..... | 46 |
| 1.7.1. Objetivo general..... | 46 |
| 1.7.2. Objetivos específicos | 46 |
| 1.8. Bibliografía..... | 47 |
| 2. Capítulo 2: Procedimientos experimentales | 57 |
| 2.1. Dispositivos para síntesis..... | 57 |
| 2.2. Reactivos, precursores y solventes | 59 |
| 2.3. Preparación de bioadsorbentes de quitosano y alginato..... | 59 |
| 2.3.1. Ensayos de medios de regeneración – Etapa I..... | 60 |
| 2.3.2. Rutas de secado – Etapa II..... | 61 |
| 2.3.3. Tamaño de partícula – Etapa III..... | 61 |
| 2.3.4. Preparación de blancos de alginato y quitosano..... | 61 |
| 2.4. Funcionalización de biomateriales de quitosano y alginato con carbonato..... | 62 |
| 2.4.1. Preparación de CSAL_Ca – Etapa IV | 63 |

| | | |
|-----------|---|-----------|
| 2.4.2. | Preparación de CSAM_Ca – Etapa IV | 63 |
| 2.4.3. | Preparación de CSALM_Ca – Etapa IV | 63 |
| 2.4.4. | Preparación de CSALPM_Ca – Etapa V | 64 |
| 2.4.5. | Preparación de ACSLPM_Ca – Etapa VI | 65 |
| 2.5. | Reticulación de compuestos de quitosano y alginato | 66 |
| 2.5.1. | Preparación de ACSTLPM_Ca – Etapa VII | 66 |
| 2.5.2. | Preparación de ACSGLPM_Ca – Etapa VII | 67 |
| 2.5.3. | Preparación de FACM-ACSGL – Etapa VIII | 68 |
| 2.6. | Análisis de adsorción | 68 |
| 2.6.1. | Experimentos de cinética isoterma de adsorción | 69 |
| 2.6.2. | Experimentos de desorción | 71 |
| 2.7. | Técnicas de caracterización | 71 |
| 2.7.1. | Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR) | 71 |
| 2.7.2. | Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS) | 73 |
| 2.7.3. | Potencial Z | 74 |
| 2.7.4. | Difracción de rayos X (DRX) | 75 |
| 2.7.5. | Espectroscopia de rayos X dispersiva en energía (EDS) | 77 |
| 2.7.6. | Adsorción de nitrógeno | 78 |
| 2.7.7. | Análisis termogravimétrico y térmico diferencial (TGA/SDTA) | 81 |
| 2.8. | Bibliografía | 83 |
| 3. | Capítulo 3: Preparación de biomateriales de quitosano y alginato | 86 |
| 3.1. | Efecto de los medios de regeneración de los adsorbente sobre la capacidad de adsorción de cobre | 87 |
| 3.1.1. | Análisis de adsorción de cobre – Etapa I | 87 |
| 3.1.2. | Caracterización de los adsorbentes | 88 |
| 3.2. | Efecto del proceso de secado sobre la capacidad de adsorción de CSAR3-D | 91 |
| 3.2.1. | Análisis de sorción de cobre - Etapa II | 91 |
| 3.3. | Efecto del tamaño de partícula – Etapa III. | 94 |
| 3.4. | Estudio del efecto de la interacción alginato y quitosano - Análisis de los precursores puros (blancos) | 94 |
| 3.5. | Caracterización de adsorbentes | 96 |
| 3.5.1. | Espectroscopia FTIR. | 96 |
| 3.5.2. | Difracción de rayos X | 98 |
| 3.5.3. | Espectroscopía XPS | 99 |
| 3.5.4. | Características texturales y superficiales | 103 |
| 3.5.5. | Adsorción de nitrógeno | 102 |

| | | |
|-----------|--|------------|
| 3.5.6. | Análisis elemental..... | 106 |
| 3.5.7. | Análisis Termogravimétrico (TGA-DTG)..... | 107 |
| 3.6. | Cinética de adsorción..... | 109 |
| 3.7. | Conclusiones parciales..... | 110 |
| 3.8. | Bibliografía..... | 112 |
| 4. | Capítulo 4: Funcionalización de biomateriales de quitosano y alginato con carbonato ... | 116 |
| 4.1. | Efecto del carbonato de calcio sobre la adsorción de Cu ²⁺ y Pb ²⁺ | 117 |
| 4.1.1. | Efecto de la temperatura sobre la capacidad de adsorción..... | 118 |
| 4.1.2. | Efecto del proceso de secado y metanol sobre las propiedades adsorbentes..... | 120 |
| 4.1.3. | Análisis de la dosis de sorbente..... | 120 |
| 4.2. | Isoterma de adsorción de CSALM_Ca..... | 121 |
| 4.3. | Estudios de desorción y reutilización de CSALM_Ca..... | 123 |
| 4.4. | Caracterización de los adsorbentes..... | 124 |
| 4.4.1. | Espectroscopía FTIR..... | 124 |
| 4.4.2. | Difracción de rayos X..... | 126 |
| 4.4.3. | Características texturales y superficiales..... | 126 |
| 4.4.4. | Análisis de superficie específica y volumen de poros..... | 128 |
| 4.4.5. | Análisis químico de superficies XPS..... | 129 |
| 4.4.6. | Desorción y reutilización de CSALM_Ca..... | 132 |
| 4.5. | Formación de poros con carbonato..... | 133 |
| 4.6. | Isoterma de adsorción de ACSLPM_Ca..... | 134 |
| 4.7. | Estudios de desorción y reutilización de CSALM_Ca..... | 135 |
| 4.8. | Caracterización de ACSLPM_Ca..... | 136 |
| 4.9. | Conclusiones parciales..... | 139 |
| 4.10. | Bibliografía..... | 141 |
| 5. | Capítulo 5: Reticulación de compuestos de quitosano y alginato | 145 |
| 5.1. | Efecto del tipo de reticulante sobre la adsorción de Cu ²⁺ | 146 |
| 5.2. | Isoterma de adsorción de ACSGLPM_Ca..... | 147 |
| 5.3. | Estudios de desorción y reutilización de ACSGLPM_Ca..... | 148 |
| 5.4. | Caracterización de los biocompuestos..... | 149 |
| 5.4.1. | Características texturales y superficiales..... | 150 |
| 5.5. | Evolución de los materiales en la sorción de metales como el cobre..... | 151 |
| 5.6. | Adsorción de azul de metileno..... | 153 |
| 5.6.1. | Caracterizaciones previas de materiales con AM adsorbido..... | 154 |
| 5.7. | Conclusiones parciales..... | 155 |

| | |
|--|------------|
| 5.8. Bibliografía..... | 157 |
| 6. Capítulo 6: Conclusiones finales y actividades futuras | 159 |
| 6.1. Actividades futuras..... | 161 |
| ANEXO 1 | 162 |
| Bibliografía..... | 170 |
| ANEXO 2 | 162 |

Resumen

La presente investigación explora el desarrollo, caracterización y optimización de bioadsorbentes basados en quitosano (CS) y alginato de sodio (SA), con el objetivo de mejorar la remoción de metales pesados como cobre (Cu^{2+}), plomo (Pb^{2+}) y contaminantes emergentes como el azul de metileno, presentes en aguas residuales. Los biocompuestos se sintetizaron combinando quitosano y alginato en proporción 1:1 (peso/peso), incluyendo la generación *in situ* de carbonato de calcio (CaCO_3) para potenciar la formación de centros activos y la porosidad del material.

En el trabajo se evaluaron condiciones de síntesis, como métodos de secado (secado convencional, secado al vacío, liofilización, combinación de secado al vacío con solvente, entre otros), los distintos medios de gelificación, así como la compatibilización de los precursores. También se probó el uso de agentes reticulantes como el tripolifosfato de sodio (reticulación iónica) y el glutaraldehído (reticulación química) para mejorar la resistencia química y mecánica de los biosorbentes, optimizando su desempeño en entornos ácidos, comunes en aguas residuales industriales. Se llevaron a cabo análisis preliminares con fibras de celulosa derivatizada para la adsorción de cobre y azul de metileno.

En la investigación se evaluó el impacto de variables operativas como el tiempo de contacto, el pH, el tamaño de partícula, la temperatura y la dosis de sorbente, sobre la capacidad de sorción de los biocompuestos.

Diversas técnicas analíticas, incluidas FTIR, DRX, SEM-EDS, DLS, XPS y análisis termogravimétrico, fueron empleadas para caracterizar las propiedades estructurales y químicas de los biocompuestos. Los resultados demostraron que la combinación de quitosano y alginato, junto con la incorporación de carbonato de calcio y métodos de reticulación, generaron materiales con capacidades de adsorción mejoradas, alcanzando hasta $466 \text{ mgCu}^{2+}/\text{g}$ y $1999 \text{ mgPb}^{2+}/\text{g}$, bajo condiciones específicas. Asimismo, los biosorbentes mostraron una notable eficiencia de remoción, superior al 90 % en concentraciones intermedias de metales, y una resistencia estructural frente a medios ácidos, con pérdidas mínimas de masa tras varios ciclos de regeneración.

Se destaca que los biopolímeros de triple red (ACSGLPM_Ca) lograron una combinación óptima de porosidad, capacidad de adsorción, reutilización y estabilidad química, abordando las limitaciones de los sorbentes tradicionales y demostrando un alto potencial para aplicaciones en el tratamiento de aguas residuales contaminadas con metales pesados.

Finalmente, los ensayos de adsorción de azul de metileno demostraron remociones del 86 %, con capacidades de adsorción de $172,4 \text{ mgAM}/\text{g}$ con el material CSAR3-L. Estos resultados evidencian un rendimiento prometedor, abriendo nuevas oportunidades para el desarrollo de biosorbentes más efectivos en la eliminación de contaminantes orgánicos.

Estructura de la tesis

En el **Capítulo 1** se presentan las generalidades y el estado del arte relacionados con los temas abordados en esta tesis. Este capítulo comienza exponiendo la problemática de la contaminación de los recursos hídricos, enfatizando su relevancia ambiental y social. A continuación, se analizan las técnicas y tecnologías disponibles para los sistemas de tratamiento, destacándose las ventajas de la adsorción como una alternativa eficiente y versátil. Además, se describen los materiales adsorbentes actualmente empleados, haciendo hincapié en la necesidad de desarrollar materiales más eficaces, económicos y reutilizables para la remoción de contaminantes emergentes y metales pesados. En este contexto, se identifican los biopolímeros, como el quitosano (CS), el alginato (SA) y la celulosa (CEL), como matrices adsorbentes prometedoras debido a sus propiedades únicas, tales como biodegradabilidad, bajo costo, baja toxicidad y alta funcionalidad. El capítulo incluye una revisión de los estudios más recientes sobre el uso de estos biopolímeros como adsorbentes, ofreciendo una visión integral de sus aplicaciones y limitaciones. Finalmente, se formulan los objetivos de la investigación, los cuales están orientados a la búsqueda del rendimiento máximo de bioadsorbentes robustos y reutilizables.

En el **Capítulo 2** se describen los reactivos, materiales y protocolos de síntesis utilizados para la obtención y funcionalización de biosorbentes basados en quitosano, alginato y celulosa. Se detallan las etapas experimentales empleadas, incluyendo los análisis de adsorción y las técnicas analíticas para la cuantificación de los contaminantes, además de los modelos cinéticos e isotérmicos aplicados para interpretar los resultados y modelar los procesos. Asimismo, se presentan los procedimientos experimentales para la desorción, los cuales fueron fundamentales para evaluar la reutilización y estabilidad de los materiales sintetizados. También se enumeran y describen de manera breve todas las técnicas de caracterización utilizadas, como FTIR, DRX, SEM y EDS, entre otras, que permitieron analizar las propiedades fisicoquímicas de los biosorbentes y las especies introducidas en ellos durante las diferentes etapas del estudio. Por último, se resalta el uso de estas herramientas como soporte para complementar la comprensión de los mecanismos de adsorción y proporcionar una visión integral de las interacciones entre los contaminantes y los materiales desarrollados.

En el **Capítulo 3**, se analizan distintos medios de gelificación (Ri), sobre los bioadsorbentes de quitosano y alginato (CSARi-C), utilizando soluciones de cloruro de calcio e hidróxido de sodio. Este análisis permitió desarrollar las primeras discusiones en torno a los estudios preliminares de adsorción realizados durante la etapa I. Posteriormente, se evaluaron los efectos de los métodos de secado (D) sobre la capacidad de adsorción de los materiales (CSARi-D) en la etapa II. Este análisis contempló

factores operativos claves, como el pH, el tiempo de contacto y las interacciones entre los biopolímeros. En la etapa III, se profundizó en el estudio del impacto del tamaño de partícula sobre la capacidad de sorción de los materiales, vinculando los efectos estructurales y superficiales. Estos análisis permitieron comprender de manera integral cómo las variables operativas y de síntesis influyen en el desempeño de los biosorbentes en condiciones específicas.

En el **Capítulo 4**, se emplea carbonato de sodio como agente formador de centros activos de adsorción (Ca) en los biosorbentes de quitosano y alginato (CSASP_Ca). Este enfoque incluyó la evaluación de variables de secado (S) incorporando el uso de solventes orgánicos, como el metanol (etapa IV). La suma de centros activos de adsorción permitió la formación de poros (P) a través de la desorción del calcio, facilitando la preparación de materiales con propiedades mejoradas en términos de porosidad y centros activos de adsorción. Estos materiales, como el CSALPM_Ca, demostraron eficiencias destacadas en la remoción de iones metálicos como el cobre (Cu^{2+}) y el plomo (Pb^{2+}). Además, en este capítulo se evaluó la compatibilidad de los precursores, lo que llevó a proponer modificaciones en el orden de mezcla de los mismos (CSA o ACS). Estas modificaciones influyeron significativamente en la efectividad de remoción de los biosorbentes, destacando el desempeño del material ACSLPM_Ca (etapa VI). También se llevaron a cabo estudios de desorción y regeneración, que evidenciaron algunas desventajas de los materiales en condiciones de medios ácidos. Este hallazgo originó la necesidad de optimizar la estabilidad química de los biosorbentes, dando lugar al desafío del próximo capítulo.

En el **Capítulo 5**, se emplearon agentes de reticulación (E), como el tripolifosfato de sodio (T) y el glutaraldehído (G), con el objetivo de mejorar la estabilidad química de los biosorbentes de quitosano y alginato (ACSELPM_Ca, etapa VII) en condiciones de medio ácido. Se realizaron estudios de adsorción frente a soluciones de cobre (Cu^{2+}), complementados con pruebas de desorción utilizando agentes como EDTA- Na_4 y HCl, para evaluar la regeneración y reutilización de los materiales. Adicionalmente, se llevaron a cabo análisis preliminares para la remoción de azul de metileno (AM), empleando materiales compuestos a base de quitosano, alginato y celulosa derivatizada (FACM). Estos ensayos exploratorios proporcionaron información valiosa sobre la compatibilidad y el rendimiento de estos materiales en la adsorción de contaminantes orgánicos, abriendo nuevas perspectivas para su optimización y aplicación en tratamientos avanzados de aguas residuales.

En el **Capítulo 6** se presentan las conclusiones generales de la Tesis, sintetizando los principales hallazgos y conclusiones parciales obtenidos en cada etapa de la investigación. Se destacan los resultados más relevantes relacionados con la optimización de las variables de síntesis y operativas que mostraron un impacto significativo en la capacidad de sorción y la eficiencia de los biosorbentes desarrollados. Además, se discuten la importancia de los avances logrados y su implicancia, evaluando su relevancia para el diseño de materiales adsorbentes más eficientes y robustos. Finalmente, se propone una perspectiva futura que identifica las áreas clave de investigación pendientes, enfocadas en superar las limitaciones actuales y avanzar hacia la implementación de los biosorbentes en aplicaciones reales y sistemas de tratamiento en flujo continuo, con miras a un desarrollo sostenible.

1. Capítulo 1: Introducción

1.1. Importancia del recurso hídrico para el funcionamiento del ecosistema.

El agua es un componente esencial de la naturaleza presente en todos los ecosistemas y fundamental para la preservación y la reproducción de la vida en el planeta, ya que es indispensable para el desarrollo de los procesos biológicos en los organismos.

El agua constituye aproximadamente el 80 % del contenido celular, lo que le otorga el título de “*líquido vital*”, es necesaria para sustentar la vida y por lo tanto todos deben disponer de un suministro de agua adecuado, seguro y accesible. Esto explica por qué a lo largo de la historia, todas las civilizaciones incluyendo los sumerios, egipcios, romanos, musulmanes, islámicos, han reconocido su importancia para asegurar el desarrollo y la supervivencia de la especie. Por esta razón, a través de la historia las tribus y comunidades ubicaron sus asentamientos, cercanos a zonas geográficas con abundancia de agua y con el paso del tiempo se establecieron técnicas para distribuir el recurso en lugares distantes de la fuente [1].

Por otro lado, debido a sus propiedades fisicoquímicas, el agua es considerada “*el solvente universal*”, dado que tiene la capacidad de disolver una amplia gama de sustancias tanto inorgánicas como orgánicas. Esto permite, el transporte de nutrientes al suelo, a las plantas, y a macro- y micro-organismos. Además, facilita la mezcla y/o reactividad de solutos para la generación de nuevos compuestos mediante procesos biológicos o químicos. Otras propiedades del agua como su alto calor específico, fuerza de cohesión y densidad, permiten mantener la distribución del recurso a través del ciclo hidrológico y regular el clima terrestre, entre otros beneficios [2], [3], [4].

Más aún, el agua desempeña un papel crucial en la economía mundial, siendo indispensable para actividades energéticas, industriales, agrícolas y domésticas, generando así una alta demanda de la misma. Esta consideración ha impulsado la intervención de entidades internacionales como la *Organización de Naciones Unidas (ONU)* en colaboración y retroalimentación con los gobiernos de los países asociados, para establecer políticas y estrategias destinadas a gestionar el control de este recurso vital. Estas medidas incluyen el mantenimiento, abastecimiento y la distribución del agua, ya sea a través de inversiones privadas o estatales, con el objetivo principal de promover el desarrollo sostenible, garantizar la disponibilidad y el saneamiento del agua. De hecho, es importante destacar que la esperanza de vida de un país está relacionada directamente con la calidad del agua potable [5], [6]. En este contexto, y basándonos en el conocimiento general de la población mundial sobre las capacidades y la importancia de este fluido para la vida en el planeta, podríamos preguntarnos: ¿La

sociedad comprende la importancia que tiene el cuidado de este recurso tan valioso? ¿Existen mecanismos a nivel mundial que promuevan su protección? Y, en ese caso, ¿qué tipo de mecanismos son? Finalmente, ¿estos mecanismos conducen efectivamente a la concientización sobre la magnitud y relevancia de la protección del recurso?

La escasez del agua y el deterioro de las fuentes hídricas obligan a crear conciencia, imponer conductas de conservación y promover campañas de comunicación para captar la atención de la sociedad y motivar comportamientos de consumo sostenible del recurso. El flujo de comunicación desde las entidades gubernamentales responsables de un país, la capacitación en la disposición de residuos industriales y domésticos, la divulgación y sensibilización, y la formación de la sociedad en centros de educación son estrategias que han permitido desarrollar cambios para el cuidado del ambiente [7], [8].

Con la finalidad de desarrollar acciones de mayor efectividad a nivel mundial, todos los estados miembros de las *Naciones Unidas* (193 países) adoptaron una serie de metas mensurables, compromisos de cooperación y esfuerzos a nivel mundial frente a un marco global e integrado, para abordar problemas sociales, económicos, y desafíos ambientales en el ámbito de desarrollo sostenible, a partir de septiembre de 2015. El documento de la ONU “*Transformando nuestro mundo: La Agenda 2030 para el Desarrollo Sostenible*” incluye una declaración de los 17 objetivos de desarrollo sostenible (ODS) y 169 metas, junto con medidas de seguimiento y revisión. En resumen, la agenda intenta promover la erradicación de la pobreza, el crecimiento económico, la inclusión social, la sostenibilidad ambiental y la paz para todos para 2030 [9]. Específicamente, el ODS 6 (*agua limpia y saneamiento*) pretende lograr un acceso universal y equitativo al agua potable, a servicios de saneamiento e higiene adecuados, así como mejorar la calidad del agua a nivel global. Es importante mencionar que la meta ODS 6.1 -lograr el acceso universal y equitativo al agua potable segura y asequible para todos-, no es exclusivo de los ODS, sino que es una idea gestada desde hace tiempo (**Figura 1.1**) [10].

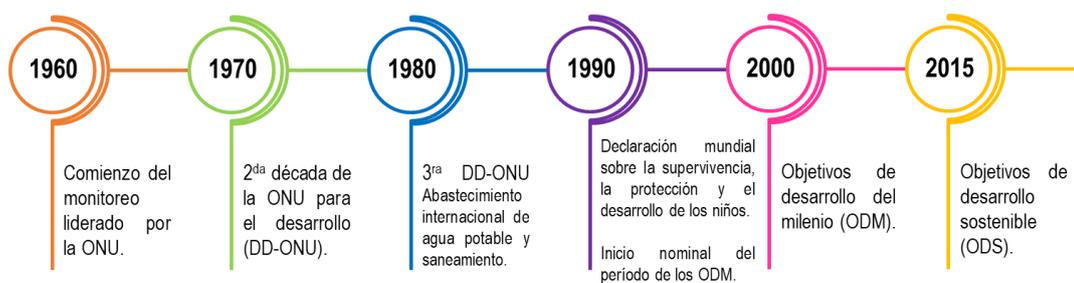


Figura 1.1. Cronología de los objetivos y acciones internacionales en materia de agua potable. [10]

Entre las otras metas del ODS 6, se busca lograr el acceso a servicios de saneamiento e higiene adecuados para todos, mejorar la calidad del agua reduciendo la contaminación sobre los vertidos, garantizar la extracción y el suministro sostenible de agua dulce e implementar la gestión integrada del recurso hídrico mediante cooperación transfronteriza. Actualmente, los indicadores de referencia demuestran que países de Europa, América del Norte, Australia y Nueva Zelanda están cercanos a cumplir con las metas para 2030, países de América Latina muestran un avance intermedio, mientras que los países africanos presentan un retraso significativo [11].

1.2. Contaminación de los recursos hídricos por metales y contaminantes emergentes.

A pesar de que el agua cubre las tres cuartas partes del planeta, está distribuida en un 97,5 % como agua salada (mares y océanos) y solo un 2,5 % como agua dulce (glaciales, aguas subterráneas, lagos, ríos, captaciones de lluvias, arroyos y embalses). De esta agua dulce, solo el 0,3 % es aprovechable para potabilización [4]. La elección de una fuente de captación de agua depende de la accesibilidad, composición y la confiabilidad del recurso. Para evitar controversias en la evaluación de una fuente, la *calidad del agua* se define funcionalmente como el conjunto de características intrínsecas (físicoquímicas, biológicas y microbiológicas) que determinan su adecuación para los diversos destinos y aplicaciones. Mientras que, desde el punto de vista ambiental, la calidad del agua se define como las condiciones necesarias para mantener un ecosistema equilibrado, cumpliendo a su vez con determinados objetivos ecológicos (regulación de los entornos, del medio ambiente y de los organismos que habitan en este) [12], [13]. Por lo tanto, surge la pregunta *¿Qué factores influyen sobre la variación de la calidad del agua?*

Las aguas naturales al estar en contacto con diferentes agentes (aire, suelo, vegetación, subsuelo, etc.), incorporan componentes de estos mismos por disolución o arrastre. Esto resulta en que las aguas dulces presenten una composición química natural rica en diversas sustancias. Entre los compuestos mayoritarios presentes en el agua dulce se encuentran los carbonatos (CO_3^{2-}), bicarbonatos (HCO_3^-), sulfatos (SO_4^{2-}), cloruros (Cl^-), nitratos (NO_3^-), calcio (Ca^{2+}), magnesio (Mg^{2+}), sodio (Na^+). En menor medida, se encuentran los fosfatos (PO_4^{3-}), silicatos (SiO_4^-), metales (M^{x+}) como elementos trazas, y gases disueltos como oxígeno (O_2), gas carbónico (CO_2) y nitrógeno (N_2) [14], [15]. El problema comienza cuando las propiedades físicas, químicas y biológicas del agua sufren alteraciones que no pueden ser auto-depuradas por los cuerpos de agua. Esto puede traducirse como el incremento en la concentración de sustancias que forman parte del hábitat natural o a la introducción de sustancias ajenas al medio, lo que finalmente ocasionan una degradación en la calidad de la fuente. Esta perturbación o modificación es lo que conocemos como *contaminación*.

La calidad del agua puede verse modificada tanto por causas naturales como antropogénicas. Las actividades humanas de mayor impacto incluyen el potencial desarrollo de los sectores industrial, agrícola y ganadero, así como la urbanización y el crecimiento de la población, lo que lleva a un aumento significativo del uso del agua, duplicándose cada 15 años y generando el conocido estrés hídrico [16], [17]. En la mayoría de las ocasiones las aguas residuales tienen como destino final un cuerpo de agua natural (vertimiento). Durante mucho tiempo estas descargas se realizaron sin tratamiento previo o tratamiento insuficiente dando como resultado la acumulación de contaminantes persistentes, compuestos orgánicos e inorgánicos incluidos metales pesados [18], [19], [20], [21]. Entre las industrias potencialmente contaminantes pueden mencionarse las que fabrican baterías, las curtiembres, las papeleras, las de acero, las de galvanoplastia, las de energía atómica, las productoras de fertilizantes, pesticidas y combustibles, las textiles, las farmacéuticas, las mineras, las de pinturas y colorantes. Otras fuentes de contaminación son las actividades domésticas, escurrientías urbanas y las partículas de aerosol, entre muchas más [22]. En resumen, la elaboración de perfiles de calidad del agua superficial es de alta prioridad en todos los países, especialmente en los que están en desarrollo,

ya que dicha información sirve como punto de partida en una comprensión holística de las fuentes, el uso previsto y la instigación de contaminantes (Figura 1.2) [23].

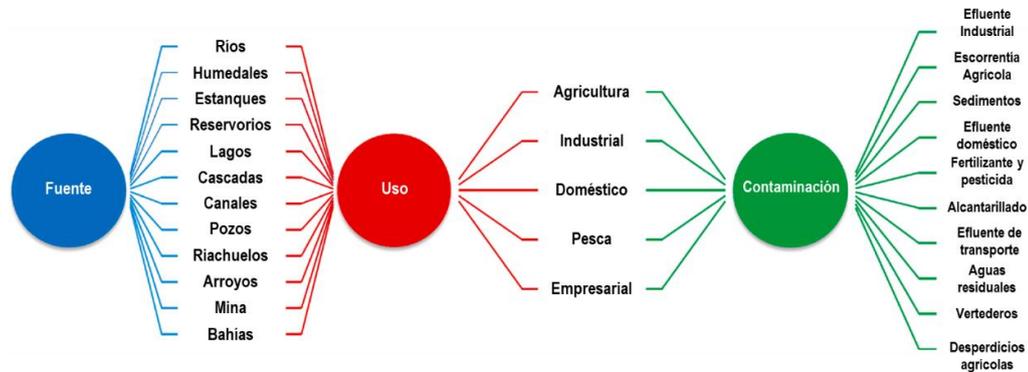


Figura 1.2. Clasificación de aguas superficiales en términos de su origen, uso previsto y focos de contaminación [23].

La gestión de la calidad del agua superficial requiere la recopilación y el análisis de una gran cantidad de parámetros de calidad. Se ha desarrollado una variedad de métodos y herramientas para determinar, medir, evaluar y sintetizar estos parámetros para la medición de la calidad del agua.

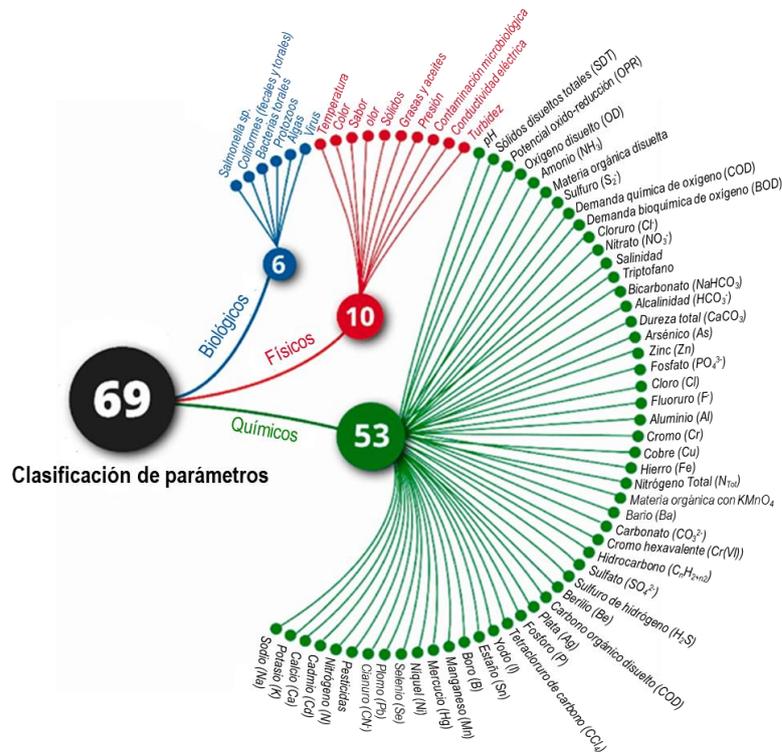


Figura 1.3. Clasificación de los parámetros de calidad de aguas superficiales [23].

Hay aproximadamente 69 parámetros distintos que están directamente asociados con la evaluación de la calidad del agua superficial y que están siendo utilizados por diferentes modelos de *Índice de Calidad del Agua* (ICA) e *Índice de Contaminación* (IC). Dependiendo de sus propiedades naturales, estos 69 parámetros se pueden clasificar en tres categorías: físicos, químicos y biológicos. La medición de estos parámetros según esta taxonomía permite evaluar la calidad específica del agua superficial. (Figura 1.3) [23].

1.2.1. Metales pesados

Los metales pesados (metales y metaloides) tienen alto peso atómico (50 – 200 g/mol), alta densidad (4 ± 1 g/cm³), son altamente solubles, algunos son esenciales para la vida en ciertas concentraciones y otros son tóxicos en un tiempo mínimo de exposición. Al no ser degradables pueden persistir en el medio ambiente por un tiempo prolongado, de tal manera que su presencia en el agua impacta en la destrucción del ecosistema acuático y su migración al suelo conduce a un menor rendimiento de los cultivos (inhibición de la fotosíntesis, reducción de la germinación de semillas, disminución de la actividad de enzimas) [24]. Estos metales, en general se presentan como peligrosos cationes (As^{5+} , As^{3+} , Cd^{2+} , Cr^{6+} , Cr^{3+} , Cu^{2+} , Hg^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} y Zn^{2+}), que disueltos son absorbidos por las plantas y los peces, ingresando en las cadenas alimentarias y causando efectos adversos para los humanos y los animales. Informes de las Naciones Unidas han declarado que un alto porcentaje de las aguas residuales globales se liberan al ecosistema a veces sin, o con algún tratamiento simple, y en el estudio realizado entre el periodo de 1990 a 2010 se demuestra que la concentración de varios metales sobrepasa los límites máximos permisibles (LMP) de contaminante recomendados por la *Agencia de protección ambiental* de EE.UU. (US EPA) [25]. Debido a que los valores de calidad para cuerpos de agua dulce y LMP para vertimientos de aguas residuales varían significativamente según el país, la región y las características específicas del cuerpo receptor, resulta complejo establecer parámetros universales de referencia. No obstante, en ausencia de normativas locales o regionales armonizadas, los estándares de calidad establecidos para agua potable suelen utilizarse como referencia preliminar. Esto se debe a que dichos valores presentan un mayor grado de homogenización a nivel internacional y se fundamentan en criterios epidemiológicos rigurosos, orientados a proteger la salud humana. Esta práctica adquiere especial relevancia en contextos donde una proporción considerable de la población aún depende del consumo directo de agua proveniente de cuerpos superficiales, sin tratamientos previos adecuados [26]. Sin embargo, es importante reconocer que esta comparación debe realizarse con precaución, dado que los objetivos y enfoques de los criterios de agua potable y de los LMP para vertimientos responden a propósitos distintos.

Tabla 1.1. Valores recomendados por organizaciones internacionales para las concentraciones permisibles de metales (mg/L) en agua potable [26].

| Contaminante | US EPA ^a | UE ^b | OMS ^c | CAA ^d |
|--------------|---------------------|-----------------|------------------|------------------|
| Cobre | 1,3 | 2,0 | 1,0 | 2,0 |
| Plomo | 0,015 | 0,010 | 0,010 | 0,010 |

^a USEPA, Agencia de protección ambiental de los Estados Unidos de América. ^b UE, Unión Europea. ^c OMS, Organización mundial de la salud. ^d CAA, Código Alimentario Argentino.

Los iones cobre al sobrepasar los valores referidos en la **Tabla 1.1**, causan efectos negativos como daño hepático, insomnio, anemia, vómito, diarrea, y promueve la enfermedad del Wilson [27], mientras, que los iones de plomo contribuyen al trastorno a desequilibrios cerebrales, renales, circulatorios, reproductivos y nerviosos, además pueden conducir al deterioro muscular e insuficiencia renal [28].

En Argentina, la Administración Nacional de Medicamentos, Alimentos y Tecnología Médica (ANMAT) regula las concentraciones máximas permitidas de contaminantes en el agua potable a través del Código Alimentario Argentino (CAA). Mientras que, a nivel internacional, los organismos que establecen los límites máximos permisibles (LMP) son la Organización Mundial de la Salud (OMS), la Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos (US EPA) y la Unión Europea (ver **Tabla 1.1**). El CAA, en su capítulo XII, artículos 982 al 1079, establece: “*Con las denominaciones de agua potable de suministro público y agua potable para uso domiciliario, se entiende aquella que es apta para la alimentación y el uso doméstico. No deberá contener sustancias o cuerpos extraños de origen biológico, orgánico, inorgánico o radioactivo en concentraciones tales que la hagan peligrosa para la salud. Deberá presentar un sabor agradable y ser prácticamente incolora, inodora, límpida y transparente.*” [29].

En países como Colombia los LMP de los vertimientos a cuerpos de agua superficial son regulados de acuerdo a la actividad económica del sector industrial con valores máximos de 1,0 mg Cu²⁺/L, y 0,20 mg Pb²⁺/L de acuerdo a la Resolución 0631 del 2015. En Argentina, cada provincia tiene su ente regulador y la autonomía de establecer los LMP de los vertimientos de agua residual. En particular, en la ciudad de Santa Fe, los efluentes industriales son vertidos en la red de alcantarillado, donde solo se controla el plomo mediante la Ley 11220 mediante el ente Regulador de Servicios Sanitarios (EnReSS), el cual permite valores máximos de 5,0 mg Pb²⁺/L.

1.2.2. Contaminantes de preocupación Emergentes

En las últimas dos décadas, ha surgido en el ámbito de la gestión ambiental un grupo de compuestos clasificados para los sistemas acuáticos como contaminantes de preocupación emergente (en adelante, contaminantes emergentes o CE) [30], [31], [32]. Si bien su denominación contemporánea es reciente, su problemática comenzó a visibilizarse mucho antes. Un caso paradigmático en la identificación temprana de lo que hoy se reconoce como contaminantes emergentes se documenta en la obra de Rachel Carson, *Primavera Silenciosa*, publicada en 1962. En este libro, Carson evidenció de manera rigurosa que el uso masivo del pesticida dicloro-difenil-tricloroetano (DDT) para el control de insectos vectores de enfermedades y plagas agrícolas había provocado efectos ecotóxicos severos, incluyendo la drástica disminución de poblaciones de aves. Pese a enfrentar una intensa oposición por parte de sectores industriales y gubernamentales —debido a los beneficios económicos y sociales atribuidos al uso de pesticidas, y en particular al DDT— el tiempo y la evidencia científica respaldaron sus advertencias, derivando en la eventual prohibición de este compuesto en varios países. Este episodio constituye un ejemplo ilustrativo de cómo las primeras alertas de una ecologista, inicialmente promovidas desde la divulgación ambientalista, pueden catalizar agendas de investigación académica y generar evidencia empírica que confirma riesgos previamente desestimados. Cabe recordar que el DDT había sido sintetizado décadas antes y utilizado extensivamente durante y después de la Segunda Guerra Mundial, sin una adecuada evaluación de sus impactos ambientales y toxicológicos [33]. En este contexto histórico, y considerando el uso progresivo de pesticidas, agroquímicos, fármacos y otros

compuestos, es crucial reflexionar sobre estos contaminantes y preguntarse: *¿Qué se define como CE? ¿Cuál es el estado normativo actual respecto a ellos?*

Las organizaciones y regulaciones internacionales han dedicado considerables esfuerzos a la definición y caracterización de los CE. El término "emergente" se refiere a nuevos contaminantes identificados en medios y organismos acuáticos, o a compuestos que han estado presentes durante mucho tiempo en el ambiente y cuya presencia comienza a revelarse gracias a los avances en tecnologías analíticas que permiten su detección y cuantificación. Estos contaminantes, generalmente de uso rutinario, no se percibían debido a que a menudo se encuentran en bajas concentraciones. Sin embargo, actualmente han ganado relevancia en el ámbito de la contaminación del agua y están siendo estudiados para determinar su impacto y riesgos de exposición sobre la salud del ecosistema, ya sea por su concentración en el ambiente o por su persistencia en los cuerpos de agua [34], [35]. *Norman Network* en 2016 definió los CE como sustancias detectadas en el ambiente que no están incluidas en los programas de monitoreo ambiental de rutina y que pueden ser consideradas en futuras legislaciones. Más de 1000 sustancias, agrupadas en 16 clases, se clasifican como CE, abordando sus efectos ambientales y de salud, así como algunas de sus fuentes. Estas clases incluyen toxinas de algas, agentes antiespumantes y complejantes, antioxidantes, colorantes, detergentes, desinfectantes, plastificantes, retardantes de llama, fragancias, aditivos de gasolina, nanopartículas, sustancias perfluoroalquiladas, productos para el cuidado personal, productos farmacéuticos, pesticidas y anticorrosivos [36], [37].

Los tintes son compuestos orgánicos aromáticos que absorben la luz y reflejan color en la región del espectro visible (400 nm – 700 nm). En términos fisicoquímicos, el color se puede definir a partir de las transiciones electrónicas que ocurren a través de los átomos, permitiendo simultáneamente los fenómenos de absorción y emisión de radiación en el espectro visible, perceptible por el ojo humano. Los colorantes se pueden clasificar de acuerdo a su origen como naturales, aquellos extraídos de plantas o animales, y artificiales, los que se extraen de minerales y son procesados en el laboratorio. En cuanto a su estructura química, estos están constituidos por un grupo funcional cromóforo (insaturaciones, anillo aromático, grupo carbonilo, imino, diazo, nitro) que imparten color y un auxocromo (metilo, halógeno, hidroxilo, amino) que contribuye en la intensidad y la adhesión del color a las superficies. Los colorantes también pueden ser clasificados de acuerdo a la carga superficial en medio acuoso, como básicos (carga positiva) o ácidos (carga negativa) [38], [39].

Se han reportado más de 100.000 tintes comerciales en todo el mundo, que suman aproximadamente $7 \times 10^8 - 1 \times 10^9$ kg/año. Estos se aplican a sustratos para darles un color permanente, que puede resistir la decoloración por exposición al agua, la luz, agentes oxidantes, sudor y ataque microbiano. Por lo tanto, se utilizan varios tintes en diferentes industrias como textiles, alimentos, caucho, impresión, cosméticos, medicina, plástico, hormigón y la industria del papel. Debido a su uso extensivo, estas industrias generan una enorme cantidad de aguas residuales que contienen estas sustancias que resultan cancerígenas y tóxicas, que contaminan el recurso, volviéndolos no aptos para el consumo humano [40], [41].

El azul de metileno (AM) (**Figura 1.4**), es un colorante catiónico sintetizado por primera vez en 1876 por el químico alemán Heinrich Caro, surgió en la industria textil de los tintes y con el paso del tiempo ha encontrado aplicaciones diversas en campos como la acuicultura y la medicina. Es un polvo sólido, color verde en su estado oxidado e incoloro en la forma reducida, inodoro, soluble en alcohol (metanol,

etanol, 2-propanol), acetona, acetato de etilo, agua (solubilidad 43,6 g/L a 25 °C) y presenta un pKa de 3,8 [40], [42].

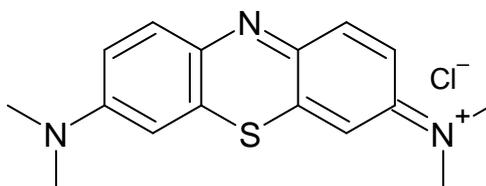


Figura 1.4. Estructura química del azul de metileno.

En medicina, el AM ha sido utilizado durante más de un siglo para tratar diversas condiciones. Una de sus aplicaciones más antiguas es en el tratamiento de la malaria, donde actúa como agente antipalúdico. En la actualidad, se utiliza para tratar la metahemoglobinemia, una condición en la que la hemoglobina se oxida y no puede transportar oxígeno eficientemente. También se usa en cirugías como marcador y en tratamientos de cistitis intersticial, entre otros usos menos efectivos se ha puesto a prueba en el tratamiento de enfermedades como el Alzheimer y el Parkinson. En acuicultura, es ampliamente utilizado por sus propiedades antimicrobianas y antifúngicas. Se emplea para tratar infecciones bacterianas y fúngicas en peces y otros organismos acuáticos. Además, es útil en la prevención y tratamiento de infecciones en huevos de peces, mejorando la tasa de supervivencia de las crías. La capacidad del AM para actuar como un agente de desinfección lo convierte en una herramienta valiosa para mantener la salud y la calidad de los cultivos acuáticos. Sin embargo, produce contraindicaciones por encima de concentraciones de 5 mg/Kg, como las arritmias cardíacas, vasoconstricción coronaria, formación de cuerpos de Heinz, ictericia, disminución del gasto cardíaco, del flujo sanguíneo renal y del flujo sanguíneo mesentérico; aumento de la presión y de la resistencia vascular pulmonar y deterioro del intercambio gaseoso. También produce una coloración azul verdosa de la orina y una coloración azulada de la piel y las mucosas (cianosis), que es autolimitada. Además, con respecto a las plantas, la presencia de AM se ha convertido en un desafío importante, como la inhibición del crecimiento, la reducción del pigmento y el contenido de proteínas de las microalgas *Chlorella vulgaris* y *Spirulina platensis* [43], [44], [45].

Los factores de contaminación mencionados, concatenado con riesgos adicionales como la contaminación del aire, el deterioro del suelo, y la deforestación, contribuyen a problemas serios como el cambio climático, que impactan directamente sobre el ciclo hidrológico. Esto genera cambios estacionales, modificación en las intensidades y ciclos de los fenómenos climáticos ENSO (*El Niño* y *La Niña*), que producen contracción de los glaciales, cambios en las capas de nieve, sequías, etc., que resultan en la reducción de los niveles de los cuerpos de agua (incrementado la concentración de sales) o su desaparición, degradación del permafrost, mientras que en zonas continentalmente opuestas se producen precipitaciones torrenciales, inundaciones, deslizamientos de tierra, entre otras consecuencias [46], [47], [48].

Los problemas de escasez de agua conllevan a la construcción de embalses, lagos artificiales, la modificación de los encauses de los ríos y la sobrepesca entrando en un círculo vicioso que finalmente

termina afectando la salud de los seres vivos, el equilibrio de los ecosistemas, la sostenibilidad de los recursos naturales, el ambiente y la economía [49], [50]. Según la OMS, más del 25 % de la población mundial se ve afectada por la escasez de recursos hídricos, lo que equivale a 2 mil millones de personas que tienen poco o ningún acceso a agua limpia (**Figura 1.5**) [51].

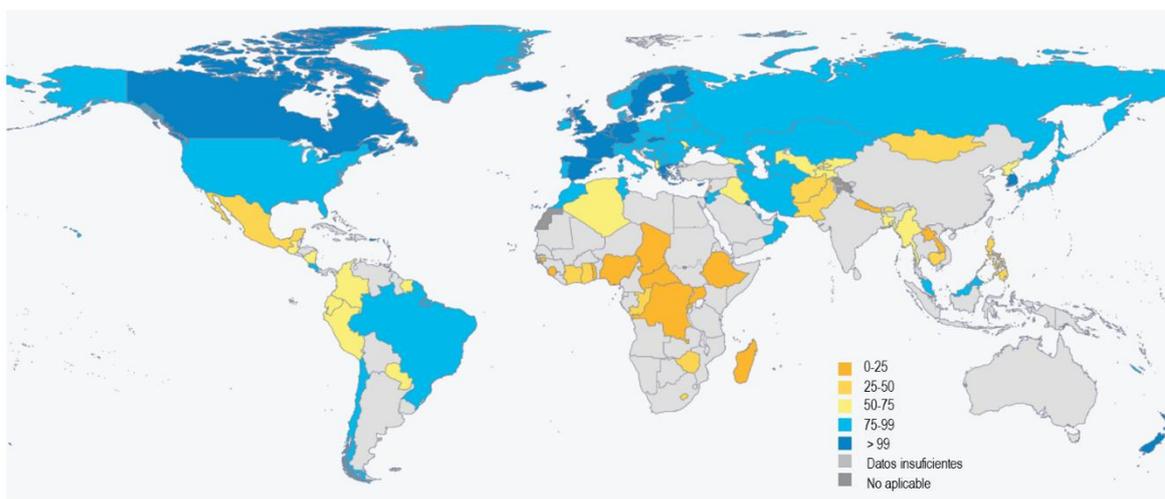


Figura 1.5. Proporción de la población que utiliza servicios de agua potable gestionados de manera segura en 2020, (%). Solo 138 países contaban con datos suficientes (sobre accesibilidad, disponibilidad y calidad del agua potable) para elaborar una estimación nacional del indicador ODS 6.1.1 para el año 2020, [51].

Por ende, varios países aprobaron leyes para el uso responsable del agua, para el control de vertimientos y para establecer los criterios de la calidad del agua potable con la finalidad de proteger las fuentes hídricas, contemplando las actividades de monitoreo de la calidad de los reservorios de agua dulce como una actividad rutinaria, para asegurar el cumplimiento de los niveles de contaminación permisibles e imponiendo sanciones para entidades que incumplan la normativa. Por lo tanto, es necesario tratar las aguas residuales contaminadas antes de su descarga a los cuerpos de agua [17], [22].

Argentina cuenta con un capital hídrico importante, dentro de los cuales se puede mencionar afluentes que provienen desde el exterior a través del río Paraná (alrededor de 700 Km³/año desde Paraguay, Uruguay y Brasil), otra parte se destina al río de La Plata (800 Km³/año), cuenta con la tercera reserva acuífera más grande del mundo compartida entre Paraguay, Uruguay y Brasil (Sistema Acuífero Gurarní, 45000 Km³) y el Sistema Acuífero Yrendá-Toba-Tarijeño compartido con Bolivia y Paraguay. Los principales beneficios económicos del agua provienen de su uso doméstico y productivo, el saneamiento, el riego, la energía hidroeléctrica, la navegación fluvial y el turismo. Sus costos principales están asociados con sequías, inundaciones, mala calidad del agua y, especialmente, el suministro y saneamiento inadecuados.

La estructura económica del país es diversificada entre el sector manufacturero con la mayor participación en el PBI (30 %), seguido por el transporte y las comunicaciones, el comercio y el sector inmobiliario (**Figura 1.6 a**).

Aunque el sector agrícola contribuye con un 6 % del Producto Bruto Interno (PBI), las cadenas de valor derivadas de la agricultura alimentaria aportan el 57 % de las exportaciones. Por lo tanto, la agricultura es fundamental para la estabilidad macroeconómica de Argentina debido a su importancia en el ingreso de divisas. La contribución del sector agrícola al PBI se eleva al 10 % cuando se incluyen las cadenas agroalimentarias. Más del 70 % de la demanda industrial de agua se satisface en la cuenca del Plata, y más del 50 % de esta demanda proviene de los sectores de alimentos, bebidas y productos químicos (Figura 1.6 b). Aunque los grandes caudales de los ríos de la cuenca aseguran la disponibilidad de agua para la industria, la discontinuidad del servicio puede ser perjudicial, ya que el 44 % del agua que utiliza la industria proviene de la red [52].

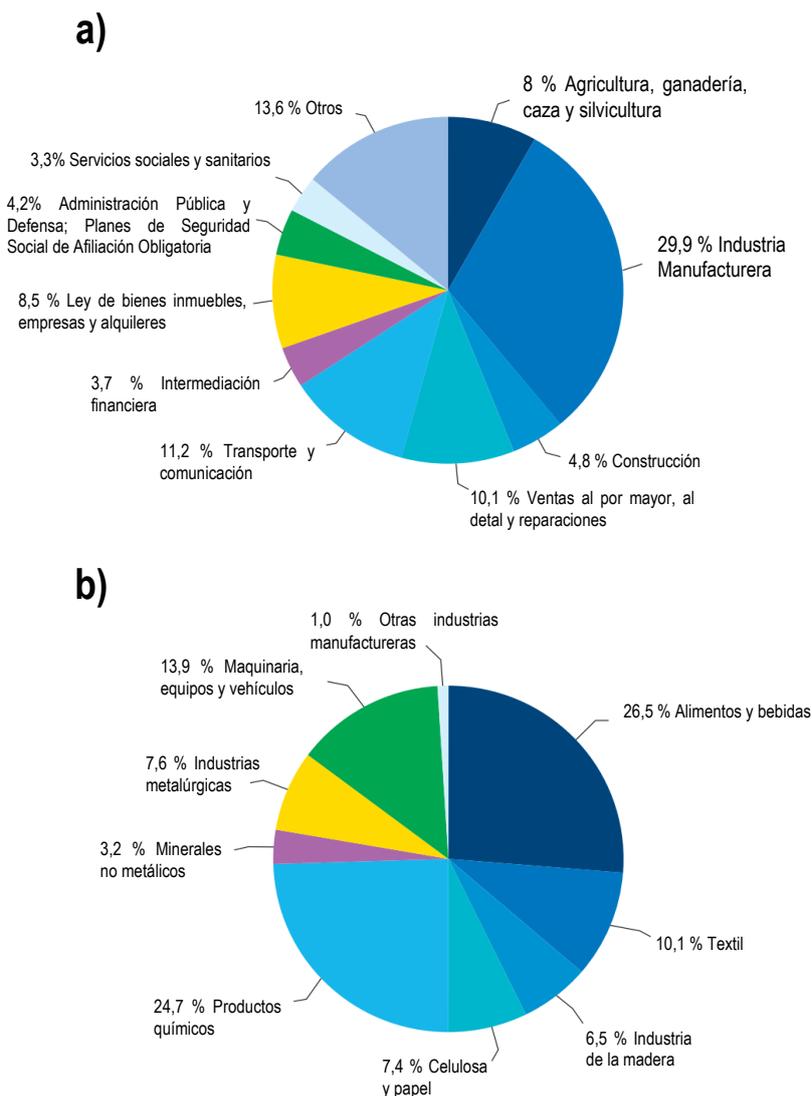


Figura 1.6. Indicadores económicos de Argentina: a) Distribución del PBI 2018/2019, b) uso del agua industrial, excluida la energía, [52].

Muchos ríos urbanos y periurbanos están contaminados por efluentes domésticos e industriales no tratados. Alrededor de 1,700 millones de metros cúbicos de efluentes domésticos se vierten a la red

cloacal cada año. Solo una parte de estos efluentes recibe un tratamiento adecuado, mientras que el resto va directamente al ambiente. Además, aproximadamente 1,100 millones de metros cúbicos de efluentes domésticos anuales no tienen conexión a la red cloacal. La carga orgánica vertida directamente al ambiente representa 280,000 toneladas de demanda bioquímica de oxígeno (DBO), un indicador de la calidad general del agua, cada año.

Los vertidos industriales agravan el problema al aportar otros contaminantes como metales pesados y contaminantes orgánicos persistentes (COP). Esto es evidente en el Área Metropolitana de Buenos Aires (AMBA), donde los principales ríos, como el Luján, Reconquista y Matanza-Riachuelo, presentan altos niveles de contaminación. Este fenómeno también ocurre en ríos de otros grandes centros urbanos. Las ciudades que vierten al río Paraná se benefician de la alta capacidad del río para diluir los efluentes. Sin embargo, los vertidos del área metropolitana en las cercanías de la desembocadura del río aún generan importantes daños al Río de la Plata.

Durante el año 2018, la calidad del agua cercana a la desembocadura de este río mostró que no era apta para uso recreativo. Los parámetros más alejados del valor de referencia fueron los bacteriológicos, utilizados como indicadores de contaminación fecal, cuyos niveles registrados muestran la presencia de efluentes cloacales sin tratamiento adecuado. En la actualidad, se estima que la proporción de cuerpos de agua con buena calidad ambiental en Argentina ronda el 62 % (Figura 1.7) [51], [52].

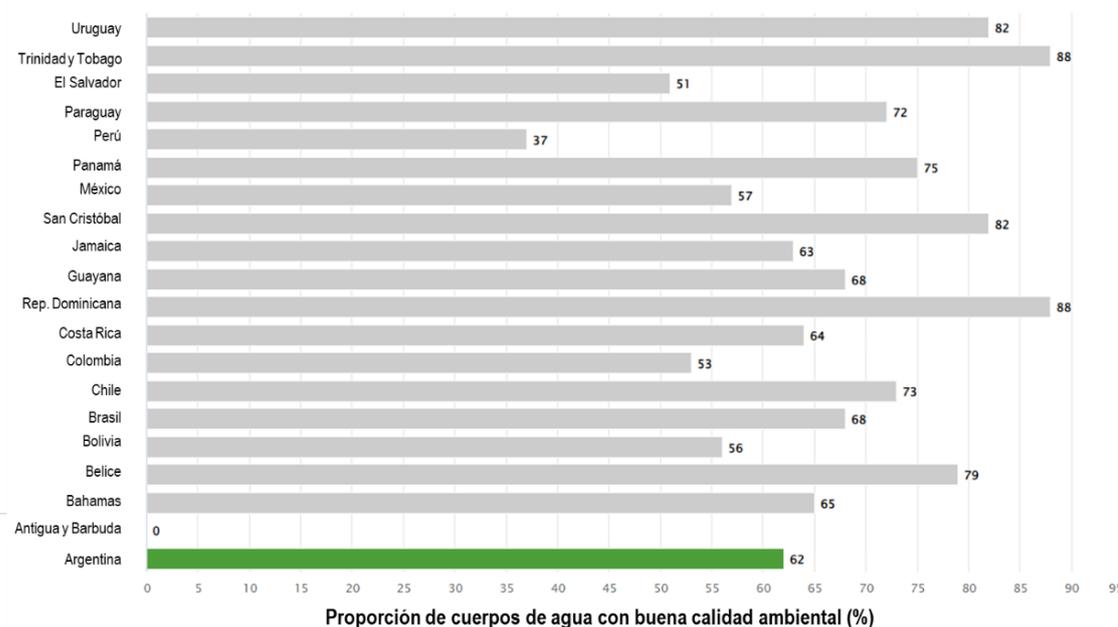


Figura 1.7. Proporción de cuerpos de agua con buena calidad ambiental del agua en Argentina (2023), en comparación con otros países (y áreas) de la región, [54].

En Argentina, la accesibilidad y la calidad del agua potable, así como la disponibilidad de servicios de saneamiento, han mejorado considerablemente en las últimas décadas, pero todavía presentan

desafíos importantes, especialmente en áreas rurales y de bajos ingresos. Actualmente, más del 85 % de la población argentina tiene acceso a agua potable y un 58 % a saneamiento. Las estadísticas son más preocupantes si segregamos por nivel socioeconómico, en los barrios populares, el acceso formal a servicios de agua y cloacas alcanza sólo al 11,6 % y al 2,5 % de los habitantes, respectivamente. La meta para el 2024 es alcanzar un 88 % de acceso a agua potable y un 66 % de acceso a saneamiento en toda la Argentina. Los datos recopilados revelan que solo el 36 % de las aguas residuales domésticas reciben tratamiento seguro. En Buenos Aires, el consumo de agua per cápita es de unos 500 litros diarios, uno de los más altos del mundo, comparado con un promedio mundial de 157 litros. La calidad del agua varía, con algunas áreas urbanas disfrutando de agua potable de alta calidad gracias a regulaciones y mejoras en infraestructuras. Sin embargo, en zonas rurales y marginales, el agua puede estar contaminada debido a prácticas como el fracking, erosión de material rocoso (contaminación geológica – en particular con arsénico) y la falta de infraestructura adecuada para tratamiento de agua [52], [53], [54].

1.3. Procesos para el tratamiento de agua contaminada

Las plantas de tratamiento de aguas residuales (PTAR) o estaciones depuradoras de aguas residuales (EDAR) son las principales barreras para contrarrestar la liberación de contaminantes y patógenos en el agua. Sin embargo, estas plantas se enfrentan a desafíos significativos relacionados con la optimización de tecnologías para evitar problemas de salud humana y asegurar la sustentabilidad ambiental [55], [56]. Estos desafíos se correlacionan directamente con varios factores:

- (i) Crecimiento de la población: el aumento continuo de la población incrementa la demanda de agua y la cantidad de aguas residuales generadas, lo cual requiere la necesidad de contar con capacidades de tratamiento adecuadas y eficientes.
- (ii) Menor disponibilidad de fuentes de agua: la escasez de agua dulce subraya la importancia de implementar tratamientos eficientes y la reutilización de aguas residuales tratadas, especialmente en regiones con estrés hídrico.
- (iii) Uso de técnicas obsoletas: muchas plantas aún operan con tecnologías anticuadas y poco eficientes, que no pueden hacer frente a los contaminantes emergentes ni las mayores cargas de aguas residuales actuales.
- (iv) Detección de nuevas fuentes de contaminación: la continua identificación de nuevos contaminantes emergentes (CE) en las aguas residuales demanda tecnologías avanzadas de tratamiento y monitoreo para gestionar estos nuevos desafíos.
- (v) Deterioro por uso de suelo y cambios climáticos: la degradación del suelo y los efectos del cambio climático alteran las características hidrológicas y la calidad del agua, complicando los procesos de tratamiento.
- (vi) Hidrología y cambios en la calidad del agua: las variaciones en los patrones de precipitación y la calidad de las fuentes de agua afectan la efectividad de las PTAR y requieren ajustes tecnológicos continuos

Para abordar estos problemas, se debe llevar a cabo el rediseño de las PTAR con base a otros instrumentos [57], [58]. Este proceso incluye:

- Capacidad instalada y actualización tecnológica: sostener la modernización de las unidades de tratamiento y la implementación de sistemas de tratamiento y sensores avanzados para mejorar la eficiencia y la capacidad de respuesta
- Desarrollo de técnicas analíticas sensibles: contar con técnicas analíticas con límites de cuantificación y detección bajos es esencial para identificar y controlar contaminantes en concentraciones mínimas, así como para evaluar efectos toxicológicos, estrogénicos y mutagénicos.
- Concientización y gestión de residuos: concientizar a los actores de las industrias y a la población sobre la gestión adecuada de residuos para reducir la carga de contaminantes en las aguas residuales y el uso controlado de este recurso.

Actualmente, no solo se busca la depuración y sostenibilidad del recurso hídrico, sino también contribuir a la economía circular mediante el aprovechamiento de residuos captados en las PTAR, e implementar tratamientos “in situ” en las instalaciones generadoras de residuo [59]. En correspondencia con los ítems anteriores, los avances tecnológicos junto con la concientización sobre los riesgos de la salud ambiental permiten establecer límites permisibles de contaminantes conocidos, en concentraciones cada vez menores en cuerpos de agua. Además, se espera que los gobiernos empiecen a regular la presencia de CE's y sostengan un monitoreo constante de la composición del agua para identificar nuevas especies contaminantes, imponiendo sanciones a los usuarios que los liberen [33], [60].

Es evidente que cada etapa de un sistema de tratamiento de aguas residuales (primario, secundario y terciario) aplicando métodos físicos, químicos y/o biológicos permite la remoción de diferentes familias de contaminantes. El tratamiento terciario es el más avanzado y completo, destinado a eliminar contaminantes que no son removidos en las etapas anteriores. Este incluye la eliminación de nutrientes como fósforo y nitrógeno, así como metales pesados y otros compuestos difíciles de eliminar. El principal desafío de este tipo de tratamiento es su alto costo, tanto en términos de implementación como de operación. Además, los métodos convencionales pueden no ser completamente efectivos en la eliminación de todos los contaminantes emergentes y otros compuestos persistentes, lo que requiere el desarrollo e implementación de tecnologías más avanzadas y específicas, o un conjunto de ellas para la eliminación de cada tipo de contaminante [61].

Para ser más específicos en la **Tabla 1.2**, se expone una comparación entre diferentes sistemas de tratamiento: ósmosis inversa, intercambio iónico, electrodiálisis, electrólisis y adsorción. Se observa que las ventajas de estas son buenas. Los costos que involucran estas tecnologías oscilan entre 10 y 450 dólares por metro cúbico de agua tratada, siendo la adsorción la más favorable en términos de costos (5 a 200 USD/m³), naturaleza universal, facilidad de operación y alta eficiencia (remoción de hasta el 99,9 %) frente a contaminantes orgánicos e inorgánicos solubles e insolubles en agua [62]. También es importante advertir que no hay un adsorbente universal para todos los contaminantes, por lo cual deben ser probados y optimizados frente a cada condición.

Tabla 1.2. Comparativa de sistema de tratamiento terciario.

| Sistema de Tratamiento | Ventajas | Desventajas |
|--|---|--|
| Precipitación química [63] | Eficaz en la eliminación de metales pesados y fosfatos, puede implementarse fácilmente con infraestructura existente. | Generación de lodos químicos que requieren manejo y disposición, costos adicionales de productos químicos, y puede requerir ajustes continuos de pH. |
| Filtración por membranas (Ósmosis inversa y Nanofiltración) [64] | Alta eficacia en la eliminación de contaminantes incluyendo sales y microorganismos, produce agua de alta calidad. | Alto costo operativo y de mantenimiento, la membrana puede ensuciarse rápidamente y requiere reemplazo frecuente. |
| Intercambio iónico [65] | Alta selectividad y capacidad de eliminación de iones específicos, regeneración posible del material de intercambio. | Alto costo de las resinas de intercambio, generación de residuos de regeneración, y requiere manejo cuidadoso de productos químicos. |
| Procesos de oxidación avanzada (AOPs) [66] | Capacidad para degradar compuestos orgánicos persistentes y eliminar microorganismos, no deja residuos tóxicos. | Alto costo energético, requiere manejo cuidadoso de productos químicos reactivos, y puede generar subproductos no deseados. |
| Tratamiento biológico avanzado (Biofiltros y Reactores de Biomasa Adherida) [67] | Eficaz en la eliminación de compuestos orgánicos, bajos costos operativos en comparación con procesos físicos-químicos. | Sensible a cambios en las condiciones del agua residual, puede requerir grandes áreas de terreno, y tiempos de tratamiento más largos. |
| Desinfección UV [68] | Eficaz en la inactivación de microorganismos sin generar subproductos de desinfección, operación y mantenimiento sencillos. | No elimina compuestos químicos, puede ser ineficaz en aguas con alta turbidez, y requiere mantenimiento regular de las lámparas UV. |
| Adsorción [69] | Alta eficacia en la eliminación de una amplia gama de contaminantes, flexibilidad en el uso de diferentes adsorbentes, simplicidad operativa, y bajo costo inicial. | Requiere regeneración o reemplazo del adsorbente, la disposición del adsorbente usado puede generar residuos sólidos. |

1.4. Adsorción

Aunque ciertos fenómenos asociados con la adsorción eran conocidos en la antigüedad, las primeras observaciones cuantitativas fueron realizadas por *Scheele* en 1773 y *Fontana* en 1777, quienes informaron sobre algunos experimentos de adsorción de gases sobre carbón y arcillas. El concepto actual de adsorción está relacionado con la observación de *Lowitz*, quien utilizó carbón vegetal para decolorar soluciones de ácido tartárico como resultado de la adsorción de impurezas orgánicas. Los estudios sistemáticos sobre esta tecnología que datan de los trabajos de *Saussure*, comenzaron en 1814, concluyendo que todos los tipos de gases son adsorbidos por sustancias porosas (espuma de mar, corcho, carbón vegetal, asbesto), y este proceso va acompañado de desprendimiento de calor. Así, descubrió el carácter exotérmico de los procesos de adsorción y fue el primero en prestar atención a los factores que caracterizan a este fenómeno. *Chappuis* midió la adsorción de amoníaco en carbón y asbesto a temperatura constante, y también descubrió que el carbón vegetal absorbe dióxido de azufre, dióxido de carbono y aire dependiendo de la presión del gas. El término "adsorción" fue propuesto por *Du Bois-Reymond*, pero fue introducida en la literatura por el físico alemán *Heinrich*

Kayser en 1881. Según la IUPAC (1997), "la adsorción es un proceso fisicoquímico que refleja el incremento en la concentración de una sustancia en la interfaz de una capa condensada y otra capa líquida o gaseosa debido a la acción de las fuerzas de superficie". En términos más simples, el proceso de adsorción se basa en la acumulación o adherencia de una sustancia (líquido, sólido o gas) en una superficie o interfaz de otro material (sólido o líquido). Aclarando que el término interfaz se refiere a la región tridimensional en contacto entre dos fases α y β , en esta fase intermedia las propiedades varían respecto al volumen (*bulk*) de las fases α y β . Se trata específicamente de una región no homogénea de tan solo unos pocos diámetros moleculares (**Figura 1.8 a**) [70], [71].

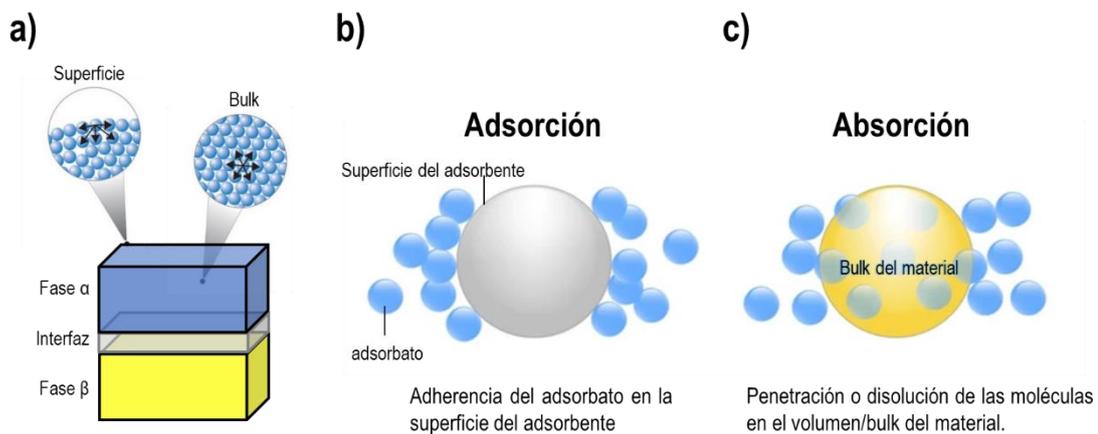


Figura 1.8. Esquema de los fenómenos de adsorción y absorción.

En el contexto de los sistemas de tratamiento de aguas, la adsorción se utiliza como un proceso de separación de contaminantes que ocurre en una interfaz generada entre un sólido y la fase acuosa. El contaminante disuelto en el agua que se adsorbe en la fase sólida se denomina *adsorbato*, y la fase en la que se deposita el contaminante se llama *adsorbente*. Es importante destacar que el adsorbato se deposita en una zona específica del volumen del material y se considera un proceso superficial (**Figura 1.8 b**). Esto difiere de la *absorción*, donde las moléculas absorbidas no solo permanecen en la superficie, sino que también penetran en la fase masiva, permitiendo que el adsorbato se mueva a lo largo del bulk del adsorbente (**Figura 1.8 b**). Cuando los procesos de adsorción y absorción no pueden ser diferenciados y ocurren simultáneamente, el proceso se conoce como *sorción*, que inclusive puede involucrar también procesos de precipitación química. El proceso inverso a la sorción se conoce como *desorción* [62], [72], [73].

Para que el proceso de adsorción sea efectivo, debe existir una gran afinidad entre los grupos funcionales del material y el contaminante, ya que el adsorbato debe vincularse a la superficie del sólido mediante diferentes mecanismos posibles. Los pasos principales de la adsorción sobre un adsorbente sólido involucran: el transporte del contaminante a la superficie del adsorbente desde la solución acuosa, la retención sobre la superficie sólida y el transporte dentro de la partícula del adsorbente. Los contaminantes cargados eléctricamente tienden a adsorberse en materiales con carga opuesta a través de fuerzas de atracción electrostática, formando enlaces iónicos o covalentes (quimisorción); en otras

operaciones, es válida la formación de dipolos inducidos, permanentes o transitorios, en los que predominan las fuerzas de Van der Waals (fisisorción). La adsorción física es un proceso reversible (debido a la baja energía que requiere el proceso) pero menos específico, mientras que la quimisorción es irreversible pero más específica [74]. Por ejemplo, los metales pesados muestran una fuerte afinidad por los grupos funcionales superficiales como hidroxilo, carbonilo, carboxilo y amino. Hay varios factores operativos que influyen en la eficiencia del adsorbente, incluidos la temperatura, el pH, la duración de la agitación y la concentración inicial del contaminante. Las herramientas que brindan los avances científicos, permiten la búsqueda de condiciones adecuadas de desorción para obtener múltiples usos del adsorbente, lo que convierte este proceso en una solución rentable y de alta eficiencia para producir materiales de alta calidad [25].

La separación por adsorción se realiza al poner en contacto la solución a tratar con el adsorbente específico. Existen diversas formas de establecer el contacto entre el fluido y el sólido. A continuación, se presenta una breve descripción de los principales modos de operación, ilustrados en la **Figura 1.9**:

- a. *Adsorción en recipientes agitados.* La adsorción por lotes en recipientes agitados representa quizás la forma más sencilla de lograr el contacto fluido/adsorbente. Se añade una cantidad fija de adsorbente de un estado conocido a un volumen de solución de una concentración de soluto conocida en un recipiente cerrado. La agitación se realiza mediante agitadores giratorios para asegurar que las partículas de adsorbente estén completamente suspendidas y que la concentración de adsorbato se mantenga uniforme en toda la solución. Los datos recopilados son la evolución temporal de la concentración de soluto de la solución. Si bien la operación por lotes no es adecuada para tratar grandes volúmenes de solución (como suministros de agua), en general, los datos de pruebas de adsorción por lotes se utilizan a menudo para caracterizar y modelar nuevos adsorbentes. **(Figura 1.9 a)**
- b. *Adsorción en lecho fijo.* La adsorción en lecho fijo consiste en hacer pasar una solución a través de una columna llena de adsorbentes y se aplica comúnmente para eliminar trazas de contaminantes de una solución líquida o vapores tóxicos y volátiles de corrientes de gas. La adsorción en lecho fijo, por naturaleza, es un proceso discontinuo. A partir de un estado fresco o recién regenerado, los adsorbentes en operaciones de lecho fijo se saturan cada vez más con el adsorbato hasta un punto en que se cesa la operación y se hace necesaria la reactivación (desorción). Sin embargo, al emplear varias columnas idénticas y organizar la secuencia de adsorción/reactivación de manera adecuada, se puede establecer una operación continua. Este, de hecho, es el principio para el desarrollo de los procesos de oscilación de presión y oscilación térmica para la separación de gases. **(Figura 1.9 b)**
- c. *Adsorción en tanques de flujo continuo.* Este tipo de operación se utiliza a menudo en el tratamiento de aguas residuales. Los adsorbentes en forma de polvo, como el carbón activado, se añaden directamente en una etapa particular del proceso (biológico o fisicoquímico) con el fin de eliminar una especie contaminante específica. **(Figura 1.9 c)**
- d. *Adsorción en lecho móvil.* A diferencia de la adsorción en lecho fijo, la adsorción en lecho móvil se lleva a cabo con fases sólidas (adsorbentes) y fluidas en movimiento. Los movimientos de ambas

fases pueden ser paralelos, a contracorriente o perpendiculares (flujo cruzado); aunque en la práctica se utiliza el patrón de contracorriente. (Figura 1.9 d-f)

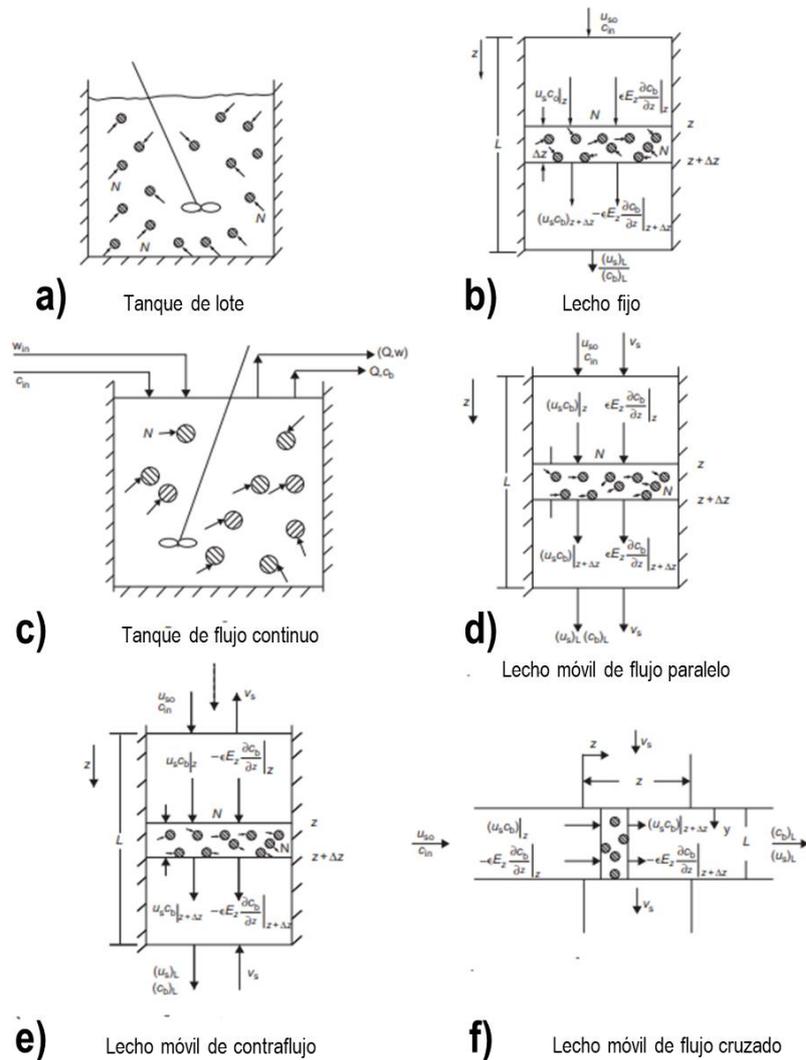


Figura 1.9. Diferentes configuraciones de los procesos de adsorción, [75].

La adsorción en lecho móvil a contracorriente es similar a la absorción de gases en lechos empacados. Es un proceso de estado estable y tiene la ventaja de un aprovechamiento más favorable de la fuerza impulsora disponible de transferencia de masa. Sin embargo, mantener una circulación en flujo estable de grandes cantidades de sólidos plantea problemas de diseño, operación y mantenimiento. Para superar esta dificultad, se desarrolló un diseño basado en el uso de una válvula de rotación para dirigir y cambiar el flujo de fluido y la adición de solución de desorción, que permite la imitación del comportamiento de lecho móvil de la adsorción en lecho fijo. Este concepto de lecho móvil simulado (SMB) proporciona la base para el desarrollo de los procesos SORBEX para la separación de isómeros aromáticos [75].

En términos generales, tanto la adsorción en lecho móvil como la de lecho móvil simulado son más costosas en cuanto a desarrollo, construcción y mantenimiento que la adsorción en lecho fijo, pero ofrecen una separación más eficiente. En consecuencia, se aplican principalmente a sistemas de separación particularmente complejos y difíciles de separar. Por lo tanto, las tecnologías más aplicadas para la adsorción en fase líquido-sólido son las de lecho fijo y la de tanques por lotes [75].

Considerando que la naturaleza del material adsorbente es el crucial para capturar y retener diferentes moléculas o iones en su superficie, cabe cuestionar: *¿Qué propiedades o características hacen que un material sea un buen adsorbente?*

Las características principales de un material para su uso como adsorbente son: la capacidad de adsorción, la selectividad hacia determinados adsorbatos, la química de superficie y composición del material, estabilidad, la compatibilidad con la totalidad de los componentes de la corriente, la facilidad de regeneración, sus propiedades mecánicas, su coste y la cinética de adsorción.

La *capacidad de adsorción* (q_e) es una de las características más importantes de un adsorbente. Se define como la cantidad de adsorbato que puede retenerse en el adsorbente por unidad de masa o volumen (equilibrio sólido-líquido). La capacidad de adsorción se relaciona directamente con la superficie específica y el volumen de poros, así como con el tamaño de poro promedio del material. Este parámetro establece el coste de la operación de adsorción, pues determina tanto la cantidad de adsorbente necesaria, y por tanto su costo, como el volumen del equipo o dispositivo de adsorción (columna o tanque). La capacidad de adsorción (q_t y q_e) y la eficiencia de remoción (R %) de los adsorbentes se calculan a través de las ecuaciones 1.1 – 1.3.

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t) V}{W} \quad (1.1)$$

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) V}{W} \quad (1.2)$$

$$R(\%) = \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} \times 100 \quad (1.3)$$

Donde C_0 (mg/L), C_t (mg/L) y C_e (mg/L) representan la concentración de adsorbato en el tiempo inicial, en el tiempo t y en el tiempo de equilibrio e , respectivamente; W (g) es la masa de adsorbente seco; V (L) es el volumen de la fase acuosa.

La *selectividad* se puede definir como la preferencia de adhesión de un adsorbente respecto a un adsorbato. La afinidad puede relacionarse con el tamaño, la forma, la polaridad o interacciones químicas (adsorbente-adsorbato), lo que permite que el adsorbente capture a compuestos específicos en una mezcla. La forma de calcularlo es establecer la relación entre la capacidad de adsorción de un componente y la correspondiente a otro presente en una misma mezcla. De esta forma, la selectividad representa la manera más simple de descripción de un equilibrio multicomponente. Desde un punto de vista práctico, la selectividad relativa de un compuesto i respecto de otro j , S_{ij} , se define como el cociente de sus relaciones molares en las fases adsorbida y fluida:

$$S_{ij} = \frac{x_i/x_j}{y_i/y_j} \quad (1.4)$$

Donde x es la fracción molar en la fase adsorbida e y es la fracción molar en la fase fluida.

Otra forma de evaluar la selectividad es la relación de las pendientes de las isothermas individuales para valores bajos de concentración, es decir se expresa mediante el cociente de las constantes de Henry para el equilibrio líquido-sólido:

$$S_{ij} = \frac{K_i}{K_j} \quad (1.5)$$

La *química de la superficie* del adsorbente desempeña un papel fundamental en la adsorción. La capacidad de adsorción y la selectividad dependen de la superficie específica y de la química superficial del material. Además, la composición química del adsorbente influye en su capacidad para interactuar con diferentes tipos de moléculas. Los grupos funcionales en la superficie del adsorbente pueden formar interacciones específicas, como enlaces de hidrógeno, fuerzas de van der Waals o interacciones electrostáticas, con las moléculas del adsorbato.

La *estabilidad térmica y química* de los adsorbentes son también factores a considerar, ya que estos deben ser estables en las condiciones del proceso, incluyendo la temperatura, fuerza iónica, el pH y la exposición a diferentes sustancias químicas. La estabilidad garantiza que el adsorbente mantenga sus propiedades de adsorción a lo largo del tiempo.

La *regenerabilidad* de un adsorbente definida como la capacidad de mantener sus propiedades texturales y adsorbentes después de un número finito de ciclos de utilización, es un parámetro importante a la hora de evaluar los rendimientos del proceso. La regeneración de un adsorbente puede realizarse mediante la elución con un disolvente que posea mayor afinidad por el adsorbato que el propio adsorbente; este procedimiento se denomina regeneración química.

La *rentabilidad*, esto es, el costo del material adsorbente, es un factor importante en el balance económico del proceso de adsorción. La viabilidad económica define la posibilidad del escalado del sistema.

Respecto de las *propiedades mecánicas*, un buen material adsorbente debe presentar una adecuada resistencia mecánica, si este se va a utilizar en un lecho fijo, y una buena resistencia a la abrasión, en el caso de adsorbentes para lechos móviles, fluidizados o tanques agitados [76], [77], [78].

1.4.1. Cinética e isothermas de adsorción

La cinética de reacción desempeña un papel esencial en la evaluación de los adsorbentes y en la comprensión de los procesos de adsorción sólido-líquido. Proporciona información sobre la velocidad

de remoción o transferencia de masa de uno o más adsorbatos desde la fase fluida al adsorbente, permite detectar el tiempo necesario para la saturación de la superficie y analizar los mecanismos de control de la adsorción a través de las interacciones entre el adsorbato y el adsorbente. Además, entender la cinética es fundamental a escala industrial para optimizar los parámetros de diseño del reactor, incluido el tiempo de residencia necesario para alcanzar la concentración deseada del adsorbato, lo que influye en el rendimiento de los sistemas de adsorción continua y por lotes [79].

Se han propuesto diversos modelos matemáticos para describir las operaciones de adsorción, los cuales se clasifican en modelos difusionales y modelos basados en la reacción de adsorción. Aunque ambos se emplean para caracterizar las particularidades cinéticas de los procesos de adsorción, difieren significativamente en su enfoque y fundamentos.

Los modelos de difusionales de adsorción se construyen con base a tres pasos sucesivos: (i) transferencia masiva de contaminantes desde la solución a granel a la superficie externa del adsorbente, (ii) difusión de contaminantes desde la superficie a través de los poros hasta los sitios activos del adsorbente, y (iii) interacción entre los contaminantes y los sitios activos del adsorbente.

Por otro lado, los modelos de reacción, se originan a partir de la cinética de reacciones químicas, y consideran todo el proceso de adsorción, sin tener en cuenta los pasos de difusión de adsorción. Comúnmente, los modelos de reacción de adsorción para la eliminación de contaminantes de las aguas residuales podrían modelarse mediante: el modelo cinético de pseudo-primero orden (PFO) (Ecuación 1.6), modelo cinético de pseudo-segundo orden (PSO) (ecuación 1.7), el modelo cinético de Weber y Morris (ecuación 1.8) y el modelo cinético de Elovich (ecuación 1.9).

$$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t}) \quad (1.6)$$

$$q_t = \frac{k_2 q_e^2 t}{(1 + k_2 q_e t)} \quad (1.7)$$

$$q_t = k_i t^{0.5} + C \quad (1.8)$$

$$q_t = \frac{\text{Ln}(\alpha\beta)}{\beta} + \frac{\text{Ln}(t)}{\beta} \quad (1.9)$$

Donde q_t (mg/g) y q_e (mg/g) son la capacidad de adsorción en el tiempo t (min) y en el tiempo de equilibrio (min), respectivamente; k_1 (1/min) y k_2 (g/mg min) y k_i (mg/g min^{1/2}) son las constantes de velocidad de los modelos PFO, PSO y de difusión intrapartícula, respectivamente; C (mg/g) denota la intersección influenciada por el espesor de la capa límite; α (mg/g min) y β (g/mg) representan la constante de velocidad de quimisorción y la constante de la cobertura, respectivamente.

La elección entre estas ecuaciones se basa frecuentemente en la calidad de ajuste, juzgada por el coeficiente de determinación (R^2) [78], [80].

Como se mencionó anteriormente, cuando en un sistema sólido-líquido existe una afinidad del adsorbente por el adsorbato, éste último es atraído hacia el sólido y enlazado por diferentes mecanismos, continuando el proceso hasta que se establece el equilibrio entre el adsorbato disuelto y el adsorbato enlazado al sólido a una determinada concentración final o residual en la fase líquida, es decir, el proceso de adsorción da como resultado la remoción de un soluto de una solución y su concentración en la superficie de un sólido, por lo que la cantidad de soluto remanente en la solución, se encuentra en equilibrio dinámico con la cantidad que se concentra en dicha superficie. En este punto de equilibrio, existe una distribución definida del soluto entre las fases sólida y líquida. La forma más usual de representar esta distribución es expresando la cantidad de soluto adsorbido por unidad de peso del adsorbente (q_e), como función de la concentración de soluto remanente en la solución en el equilibrio (C_e), a una temperatura (T) y pH fijo. Esto se conoce como *isoterma de adsorción* [81], [82].

Tabla 1. 3. Modelos más frecuentemente empleados en estudios de procesos de adsorción de elementos [86].

| Modelo de isoterma | Ecuación | Parámetro | Medida |
|----------------------|--|---|---|
| Langmuir | $q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e}$ (1.10) | q_m (mg/g) | Capacidad máxima de adsorción en monocapa |
| | $R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0}$ (1.11) | K_L (L/g) | Constante relacionada con la adsorción de energía libre. |
| | | R_L | Factor de separación |
| Freundlich | $q_e = K_F C_e^{1/n_F}$ (1.12) | K_F (mg ^{1-n_F}) | Constante de Freundlich indicativa de la capacidad relativa de sorción. |
| | | n_F | Factor indicativo de la intensidad de la adsorción y heterogeneidad superficial |
| Dubinin-Radushkevich | $q_e = q_{DR} \exp(-K_{DR} \varepsilon^2)$ (1.13) | q_{DR} (mg/g) | Capacidad máxima de adsorción |
| | $\varepsilon = RT \ln \left[1 + \frac{1}{C_e} \right]$ (1.14) | ε (J/mol) | Constante de potencial de Polanyi |
| Temkin | $q_e = B_T \ln(A_T C_e)$ (1.15) | A_T (L/mg) | Constante de enlace de equilibrio de Temkin. |
| | $B_T = \frac{RT}{b_T}$ (1.16) | B_T (g J/ mol mg) | Constante relacionada con el calor de sorción. |
| Redlich-Peterson | $q_e = \frac{K_{RP} C_e}{1 + a_{RP} C_e^g}$ (1.17) | K_{RP} (L/g) | Constante de la isoterma. |
| | | a_{RP} (L ^g /mg ^g) | Constante de la isoterma. |
| | | g | Exponente de la isoterma. |

La isoterma proporciona información sobre la distribución del adsorbato entre las fases sólida y líquida en el equilibrio para diferentes concentraciones iniciales. En general, describe la forma de adsorción (monocapa o multicapa) y la naturaleza de la superficie del adsorbente (homogénea o heterogénea) y permite la distinción entre fisisorción y quimisorción. Los datos experimentales obtenidos a partir de la distribución de equilibrio del adsorbato son específicos y dan características individuales para cada sistema. Por lo tanto, el modelado de isotermas de adsorción es importante para evaluar la aplicabilidad práctica de los adsorbentes y diseñar el sistema adsorbente-adsorbato adecuado. Los dos modelos empíricos que se utilizan con más frecuencia para describir el proceso de adsorción de metales pesados a una temperatura determinada y en diferentes bioadsorbentes son las isotermas de Freundlich y Langmuir. Además, las isotermas de Temkin, Dubinin–Radushkevich, Redlich–Peterson, Koble–Corrigan y Toth, se utilizan para describir cómo los contaminantes interactúan con los materiales adsorbentes. Las expresiones matemáticas se representan en la **Tabla 1.3** [83].

Los modelos de isotermas y los modelos cinéticos contribuyen a comprender el proceso de adsorción, basándose en varios factores, incluyendo la estructura del adsorbente y las características físicas y químicas del soluto [84].

Tomando como base la información descripta, resulta importante el desarrollo de los procesos de adsorción especialmente en lo que se refiere a la síntesis de materiales que conduzcan a altos rendimientos de remoción de metales como el cobre y el plomo, y de contaminantes emergentes como el azul de metileno, bajo protocolos asociados a la química verde, con bajos costos y mínimo impacto ambiental.

1.5. Materiales adsorbentes

Los materiales adsorbentes pueden ser de origen mineral, orgánico o biológico: carbones activados [85], [86], [87], zeolitas [88], [89], arcillas [90], [91], sílice [92], desechos agrícolas [93], [94], biomasa [95] y materiales poliméricos como resinas poliméricas orgánicas [96], polímeros macroporosos [97], etc. Cada uno de ellos encierra características especiales que les confieren la capacidad de adsorber especies particulares [98].

Actualmente, el carbón activado es el adsorbente más utilizado para la purificación de efluentes debido a su alta área superficial, adecuado volumen de poro, distribución de porosidad, numerosos métodos de activación y la amplia variedad de materiales de partida para sintetizarlo. Sin embargo, su uso generalizado a veces se restringe debido al alto costo de mantenimiento de la tecnología, que incluye las etapas de regeneración y reutilización, además de otros problemas como su baja densidad y alta volatilidad, lo que conduce a dificultades en su transporte [99].

En general, el rendimiento de los materiales adsorbentes se mide por la eficiencia de remoción, por la viabilidad económica asociada a materiales de elaboración accesibles y abundantes en la naturaleza (preferiblemente recurso renovable) y a la regeneración y reutilización del material. Además, un aspecto relevante a tener en cuenta para elegir un adsorbente apropiado es que resulte robusto y estable frente a los entornos complejos de las aguas residuales (pH extremo, temperatura, presencia de

contaminantes mixtos, etc.) que podrían impedir la eficiencia del tratamiento y afectar su regeneración [78].

Recientemente, se han estudiado numerosos enfoques para el desarrollo de adsorbentes más económicos y efectivos que contienen polímeros naturales. Entre estos, los polisacáridos, que son una amplia clase de polímeros derivados de organismos vivos como plantas, algas, animales, hongos, bacterias y/u otras fuentes biológicas, resultando renovables, sostenibles y ecológicos. Propiedades como la biodegradabilidad, la biocompatibilidad, la alta biodisponibilidad, la gran variedad de grupos funcionales en sus estructuras, la facilidad de funcionalización, la rentabilidad, la baja o nula toxicidad los transforman en materiales interesantes y atractivos para su uso como adsorbentes para el tratamiento de aguas residuales. Sin embargo, los polisacáridos tienen algunas desventajas inherentes a su naturaleza, por ejemplo, la mayoría son hidrófilos y no son adecuados para uso en su forma prístina como adsorbentes debido a su baja área superficial, dificultad de regeneración y reutilización; y además las propiedades mecánicas de la matriz de polisacáridos son generalmente débiles y requieren el complemento de otras matrices para contrarrestar dichas propiedades [100], [101].

Los polisacáridos, como la goma guar, el alginato de sodio, la pectina y el quitosano, al ser modificados adecuadamente, forman hidrogeles que han revolucionado diversos campos de la ciencia y la tecnología. Estos hidrogeles son redes poliméricas tridimensionales capaces de absorber y retener grandes cantidades de agua, lo que les otorga propiedades únicas como la biocompatibilidad, biodegradabilidad y capacidad de respuesta a estímulos externos. Utilizados ampliamente en la industria farmacéutica, alimentaria, agrícola y ambiental, los hidrogeles basados en polisacáridos no solo ofrecen soluciones innovadoras para la liberación controlada de fármacos y la encapsulación de células, sino que también son fundamentales en el desarrollo de nuevos envases alimentarios y la mejora de la calidad de los productos. Además, la posibilidad de modificar químicamente estas estructuras permite optimizar sus propiedades mecánicas, mejorar su resistencia al almacenamiento y potenciar su acción antimicrobiana, haciendo de los hidrogeles una herramienta clave en la lucha contra la resistencia microbiana y en el monitoreo de la seguridad alimentaria [102].

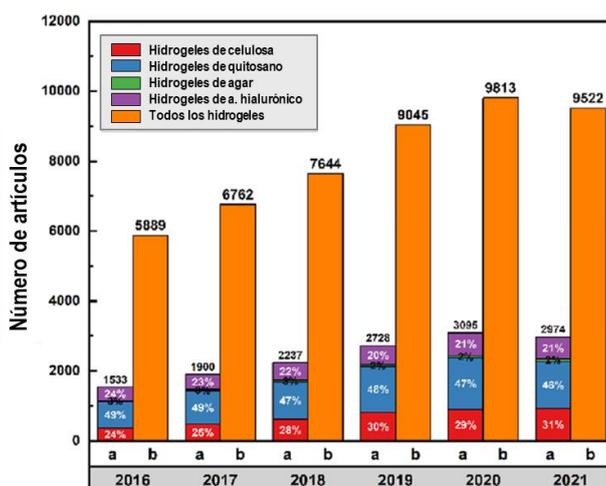


Figura 1.10. Tendencia en el número de artículos publicados entre 2016 – 2022 sobre: a) hidrogeles a base de polisacáridos, b) todo tipo de hidrogeles (Web of Science) [103].

En la **Figura 1.10**, se muestra la tendencia de crecimiento de los artículos publicados sobre hidrogeles de distintos materiales en contraste con hidrogeles a base de polisacáridos entre 2016 y 2021. Los hidrogeles a base de polisacáridos como categoría principal representaron alrededor del 30 % del número total de artículos publicados sobre el tema, destacándose entre ellos los hidrogeles derivados de quitosano como los más investigados. Este interés se debe a su notable versatilidad y a sus propiedades únicas. Los hidrogeles de polisacáridos presentan una estabilidad química y física sobresaliente, son capaces de formar superficies homogéneas, y poseen una flexibilidad considerable en comparación con otros polímeros, además de tener altas tasas de reutilización y son factibles de alcanzar multifuncionalidad [103].

A continuación, se hará una breve descripción y revisión bibliográfica de los trabajos más relevantes para los siguientes polisacáridos naturales: quitina, quitosano, alginato y celulosa.

1.5.1. Quitina

A principios del siglo XIX, la quitina marca su existencia en Francia por obra de un químico conocido como *Henri Braconnot*. El término “*fongine*” se había dado a un residuo remanente luego de la extracción de hongos superiores (fungi). En 1823 Auguste Odier aisló un residuo insoluble de soluciones de KOH del élitro de un escarabajo y le dio el nombre de “*quitina*” (del griego *khitōn* que significa “túnica” o “envoltura”). Probablemente, en 1799 *Charles Hatchett* fue quien descubrió la quitina en las valvas o caparazones de especies marinas. La quitina (CT) es un polímero semicristalino de *N*-acetil-*D*-glucosamina (2-acetamido-2-desoxi- β -*D*-glucopiranosas) con residuos de 2-*D*-glucosamina (2-amino-2-desoxi- β -*D*-glucopiranosas) unidos por enlace glucosídico β (1 \rightarrow 4) y orientada como una matriz lineal con un peso molecular entre 2-3 millones de Daltons (**Figura 1.11**) [104]. Es considerado como el segundo biopolímero natural más abundante después de la celulosa [105], con la cual presenta una estructura análoga, solo que intercambia un grupo acetil-amina (-NHCOCH₃) en C-2 por un grupo hidroxilo (**Figura 1.11 a**) [106]. El grado de acetilación (DA) se refiere a la cantidad de grupos acetilo que están unidos a las unidades repetitivas de β -[1,4]-*D*-glucosamina en un biopolímero, como el quitosano. Estas unidades acetiladas forman parte de la estructura del polisacárido. Por otro lado, el grado de desacetilación (DD) indica el porcentaje de unidades de β -[1,4]-*D*-glucosamina que han perdido estos grupos acetilo, es decir, cuántas de estas unidades están “desacetiladas”. Por lo tanto, DA y DD son medidas opuestas: a mayor DA, menor DD, y viceversa (**Figura 1.12**).

La CT puede presentarse en tres arreglos diferentes: α (alfa), β (beta) e γ (gama), de acuerdo con las alineaciones antiparalelas, paralelas y alternas de las cadenas poliméricas (**Figura 1.11 b**). La α -CT es la forma más abundante de este biopolímero, está presente en varias fuentes como el krill, la langosta, el cangrejo y la cutícula de los insectos, sus aplicaciones se enfocan en el desarrollo de compuestos para la cicatrización de heridas. En este caso las cadenas del polímero se encuentran en forma antiparalela lo que favorece la formación de numerosos puentes de hidrógeno resultando en un empaquetamiento más denso del compuesto. La β -CT se puede convertir a la forma α -CT, y se encuentra en la pluma o valva interna del calamar y en *Aphrodite chaetae*. La tercera forma, γ -CT, está presente en hongos, levaduras, en el calamar *Loligo* y escarabajos *Ptinus*. La α -CT tiene unidades ortorrómbicas que están dispuestas en pilas u hojas antiparalelas; β -CT muestra una unidad

monoclónica en orden paralelo; mientras que la γ -CT muestra una celda unitaria que tiene cadenas aleatorias principalmente en el orden de una hacia abajo y dos hacia arriba [107].

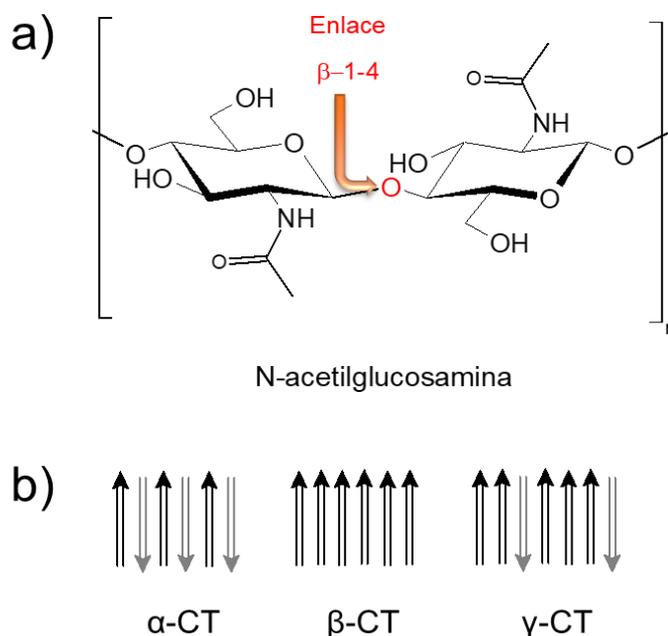


Figura 1.11. Quitina (CT): a) Estructura, b) arreglos de cadena polimérica: α -quitina, β -quitina y γ -quitina [107].

El grado de *N*-acetilación (DA) tiene un efecto considerable sobre la solubilidad de la quitina y limita sus propiedades de hinchamiento en agua, debido a la estructura compacta del estado sólido. La fuerte red de enlaces de hidrógeno (*intra*- e *inter*molecular) en la CT lo hace insoluble en solventes orgánicos e inorgánicos comunes. Esto limita extremadamente la aplicación práctica del biopolímero. Su alta hidrofobicidad hace que solo sea soluble en dimetilformamida / cloruro de litio, hexafluoro-isopropanol / 1,2-cloroetanol, ácidos inorgánicos de alta concentración (ácido clorhídrico, ácido sulfúrico, ácido fosfórico) y en álcali / urea (NaOH / urea, LiOH / urea y KOH / urea con concentraciones de base entre 8 y 20 %p/p) [108], [109].

Las industrias pesqueras producen un gran volumen de caparazones de crustáceos, lo que resulta en una enorme fuente de residuos con alto impacto de contaminación y elevados costos de disposición. Se calcula que estos desechos contienen entre un 13 % y un 15 % de su peso seco en quitina (CT). Este biopolímero se produce comercialmente en países como India, Japón, Polonia, Noruega y Australia, con una producción anual estimada entre 1×10^{10} y 1×10^{12} toneladas. Por lo tanto, estos desechos constituyen una fuente barata y fácilmente disponible de quitina. En 2015, la producción mundial de moluscos y crustáceos fue de 24 millones de toneladas, generando alrededor de 8,5 millones de toneladas de desechos, de los cuales 100.000 toneladas provinieron solo del procesamiento de camarones [110].

A pesar de que la CT se encuentra disponible en una cantidad considerable, el aprovechamiento de este recurso es limitado, pudiendo convertir productos de desecho (como se consideran en la

actualidad) en productos de alto valor. Con el avance de la tecnología y una mejor comprensión de sus propiedades fisiológicas y biológicas, la CT ha ganado terreno en diferentes campos como las industrias biomédica, farmacéutica, alimentaria y cosmética [52, 55]. La mayor utilidad de CT es su derivado desacetilado, el quitosano (CS). El mercado global de derivados CT y CS fue valorado en US\$ 2900 millones para el año 2017, esta cifra aumenta a una Tasa de Crecimiento Anual Compuesta (CAGR) del 14,8 % y se espera que alcance los US\$ 63 mil millones para 2024 [107]. Por ende, muchos países han considerado el procesamiento de la biomasa correspondiente a residuos de la industria pesquera para la producción de un producto beneficioso como el quitosano, a través de una baja inversión en recursos, generando beneficios ambientales y obteniendo alto rédito económico [111].

1.5.2. Quitosano

En 1859, C. Rouget sometió por primera vez a la quitina a un tratamiento alcalino (potasa cáustica concentrada) que la hizo soluble en solventes orgánicos, proponiendo el término “modificado de quitina”. En 1894, Felix Hoppe-Seiler, llevó a cabo un experimento con el derivado soluble en ácido de CT presente en los caparazones de escorpiones, arañas y cangrejos, refiriéndolo por primera vez al quitosano [104]. El quitosano (CS) es un heteropolímero de 2-D-glucosamina (2-acetamido-2-desoxi-β-D-glucopiranososa) y N-acetilglucosamina (2-amino-2-desoxi-β-D-glucopiranososa) unidos por enlaces β (1 → 4) glucosídicos (**Figura 1.12**). Generalmente, CS se caracteriza en términos de grado de desacetilación (DD), grado de cristalinidad y su distribución de peso molecular promedio (Mw o Mv) [112], sin embargo, el parámetro más importante es el DD, ya que este influye en propiedades electrostáticas, ácido-base, capacidad de adsorción, biodegradación, auto-agregación, solubilidad, etc. El DD representa el contenido de grupos amino libres (**Figura 1.12**, sacárido m) en el polímero, determina su carácter catiónico en medio ácido y se puede utilizar para distinguir CT y CS.

El aumento del DD indica mayor presencia de grupos amino que pueden ser protonados (con ácido monopróticos), aumentando la solubilidad de CS por debajo de pH 6,5. En condiciones ácidas, cuando los grupos amino se protonan a grupos de amonio (-NH₃⁺), el quitosano se convierte en un poli-catión soluble, es decir, un polielectrolito catiónico (pKa: 6,3 – 6,5). El CS soluble se adhiere fácilmente a superficies cargadas negativamente, se agrega con compuestos poli-aniónicos y quela iones de metales pesados [113]. En la literatura el quitosano con DD más bajo presenta un rango entre 40 - 60 %, la mayoría de las muestras comerciales y usadas en el ámbito científico presentan valores promedio de DD entre 70 % - 90 %, un contenido de nitrógeno superior al 7 % y pesos moleculares (Mw) entre 200 – 1000 KDa [107], [114]. Debido a las propiedades únicas del CS, como su baja toxicidad, actividad antibacteriana, biodegradabilidad, capacidad de sorción, reactividad química, polifuncionalidad y versatilidad en diversos campos, el interés científico y comercial de este polímero ha ido en aumento [115]. A su vez, se lo considera un material biocompatible, ya que, se descompone lentamente en productos inofensivos (amino-azúcares) que se absorben completamente en el cuerpo. Se ha encontrado que el quitosano tiene una dosis letal media (DL₅₀) mayor de 16 g/día/kg de peso corporal en ratones. Se ha calculado que la DL₅₀ relativa en humanos es de 1,33 g/día/kg de peso corporal y se ha demostrado clínicamente que el uso de 3 a 6 g por día de quitosano no tiene efectos adversos [110].

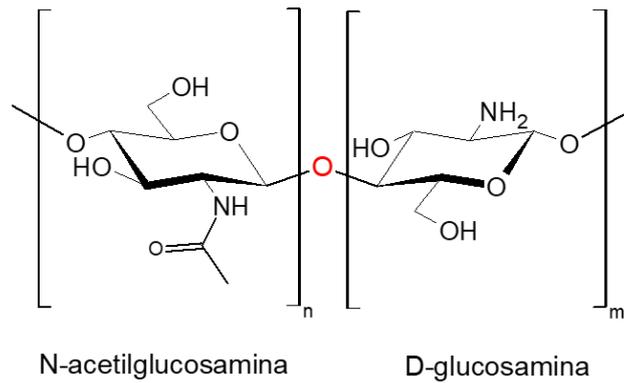


Figura 1.12. Estructura de Quitosano (CS), copolímero 2-acetamido-2-desoxi- β -D-glucopiranososa (n) y 2-amino-2-desoxi- β -D-glucopiranososa (m), [108].

El CS es muy provechoso debido a que puede ser sometido a modificaciones de tipo estructural para obtener hidrogeles, aerogeles, membranas, micropartículas, nanopartículas, nanofibras mediante diversas técnicas como: moldeado por congelación (freeze casting), criogelación, electro-pulverizado (electro-spraying), descarga electrostática (ESD, Electrostatic Discharge), electro-hilado (electro-spinning) e hilado húmedo (wet-spinning), y/o puede modificarse mediante reacciones químicas de entrecruzamiento (cross-linking), injerto (grafting), carboxi-alkilación, acilación, sulfatación, sustitución enzimática, cianoetilación, nitración, fosforilación y combinación con otros adsorbentes [116]. Dicha reactividad y versatilidad ha permitido su uso en aplicaciones específicas en diversos campos, como la industria alimentaria [117], la medicina [118], la industria farmacéutica [119], la biotecnológica [120], la ciencia de los materiales, agronomía [121], área textil [122] y el sector ambiental [123]. El creciente número de publicaciones reportadas en ScienceDirect entre el período 2013-2024 (117.423 publicaciones) refleja el interés cada vez mayor en el uso de este material en las mencionadas áreas.

No obstante, muchas investigaciones demuestran que el uso del CS como adsorbente en su forma nativa, presenta desventajas tales como baja resistencia mecánica, alta cristalinidad, baja área superficial, baja porosidad e inestabilidad a pH ácido [123]. Consecuentemente, para superar estas complejidades el material debe ser modificado químicamente o funcionalizado [124]. Por ejemplo, *Wan et al.* sintetizó perlas de quitosano (Chitosan) y quitosano reticulado con glutaraldehído (Chitosan-GLA), epiclorohidrina (Chitosan-ECH) y etilen-glicol-diglicidil-eter (Chitosan-EGDE) para la captura de cobre, obteniendo capacidades de adsorción (q_e) 80,7 mg/g, 59,7 mg/g, 62,5 mg/g y 45,9 mg/g, respectivamente. A pesar de la mejor q_e de las perlas de quitosano, estas se solubilizan en medio ácido, a diferencia de las perlas reticuladas, donde el quitosano pierde sitios activos, pero se preserva la estabilidad del material tanto en medio básico, como ácido [125].

Por otra parte, *Zu et al.* pusieron a prueba la capacidad de adsorción de quitosano magnético con xantato (XMCS) frente a iones de plomo, cobre y zinc, obteniendo valores de 76,9 mg/g, 34,5 mg/g y 20,8 mg/g, respectivamente. La isoterma de Langmuir se ajustó bien a los datos obtenidos con plomo y cobre, mientras que los de zinc se correlacionaron bien con el modelo de Freundlich [126].

Otros autores siguiendo protocolos tipo sol-gel prepararon el compuesto de sílice/quitosano (SiCS), usando glutaraldehído como agente reticulante. Se encontraron las condiciones adecuadas de

adsorción a pH 5 con un tiempo de contacto de 15 minutos, frente a soluciones de cobre y plomo entre 200–1000 mg/L, obteniendo capacidades de adsorción de 870 mg Cu²⁺/L y 316 mg Pb²⁺/L. Se analizó también la influencia de la presencia de cloruro, nitrato y calcio como co-iones interferentes en el medio de adsorción, concluyendo que estos no tenían efecto significativo sobre la capacidad de adsorción del composito SiCS. Por el contrario, en soluciones compuestas por co-iones de cobre y plomo, la capacidad de adsorción decrece [127].

Para la remoción de compuestos fenólicos, se sintetizaron perlas de quitosano injertadas con resinas magnéticas porosas, R-g-CS (resina resorcinol-melanina-formaldehído y material magnético Fe₃O₄), logrando valores de q_e de 188,6 mg/g para fenol y 99 mg/g para 4-clorofenol. En este sistema, se observó que a pH 9, con una dosis de adsorbente de 5 g/L, una concentración inicial de 50 mg/L y una temperatura de 298 K, se alcanzaban los máximos de adsorción. Los datos cinéticos y termodinámicos confirmaron que el proceso de adsorción está controlado por la cinética de pseudo-segundo orden en un mecanismo exotérmico [128].

Fatombi et al. analizaron la adsorción del colorante índigo carmín sobre carbón activado (AC), quitosano (CS) y la combinación de ambos materiales (CS/AC) y en el primer ciclo de adsorción a pH = 3, alcanzaron q_e de 82,6 mg/g, 96,1 mg/g y 208,3 mg/g y porcentajes de recuperación (R, %) del orden del 92, 94 y 99 %, con un corto tiempo de contacto (30 min). Después de tres ciclos, q_e se redujo a 64,1 %, 93,8 % y 94,3 %, respectivamente. Los resultados mostraron una disminución no significativa en la eficiencia de eliminación de CS y el compuesto CS/AC, y los autores justifican este comportamiento con interacciones más débiles y reversibles entre el adsorbato y el adsorbente [129].

El estudio de adsorción de *Zango et al.* para la eliminación de azul de metileno de un medio acuoso demostraron la eficiencia de los nanocompuestos ZnO-quitosano a pH = 8, con dosis de adsorbente de 6 g/L y con tiempo de contacto de 160 min. Los q_e obtenidos fueron 83,8, 93,8 y 97,9 mg/g para el CS, ZnO-CS 5 % p/p y ZnO-CS 10 % p/p, respectivamente. Los estudios de regeneración y reutilización reportan que la eficiencia de adsorción de CS disminuyó del 84,5 % al 50,9 %, mientras que, las eficiencias del material de ZnO-CS 5 % p/p y ZnO-CS 10 % p/p, reportaron un comportamiento similar con valores del 93,4 % al 54,0 % y del 99,9 % al 59,0 %, de acuerdo al primer y el sexto ciclo, respectivamente [130].

1.5.3. Alginato

El alginato es extraído de las algas por tratamiento en medio alcalino y fue estudiado por primera vez a finales del siglo XIX por el químico *E.C. Stanford*, que lo llamó "*algin*". Este término todavía se utiliza en algunos casos en el comercio para designar al alginato sódico (SA). La producción comercial de alginato comenzó a fines de la década de 1920 y finalmente se apoderó del mercado de ingredientes alimentarios a mediados del siglo XX [131]. El alginato es un sacárido poliurónico no ramificado compuesto por dos residuos de isómeros conformacionales: ácido β-D-manurónico (ManA) y ácido α-L-gulurónico (GulA) (**Figura 1.13 a**). ManA y GulA están dispuestos aleatoriamente y unidos por enlaces glucosídicos (1 → 4), lo que da lugar a la formación de tres tipos de bloques de alginato: poliM, poliG y heteropolímero poli-MG [132]. Si bien es posible obtener alginatos de fuentes tanto de algas como de bacterias, los alginatos disponibles comercialmente actualmente provienen solo de algas. La

composición, la secuencia y los pesos moleculares del co-polímero varían con la fuente y las especies que lo producen. Las algas pardas como *Laminaria Hyperborea*, *Laminaria Digitata*, *Macrocystis Pyrifera*, *Ascophyllum Nodosum*, *Eclonia Maxima*, *Laminaria Japonica*, *Lessonia Nigrescens*, *Durvillea Antarctica*, y *Sargassum spp.* son reconocidas como las principales fuentes comerciales de alginato [133].

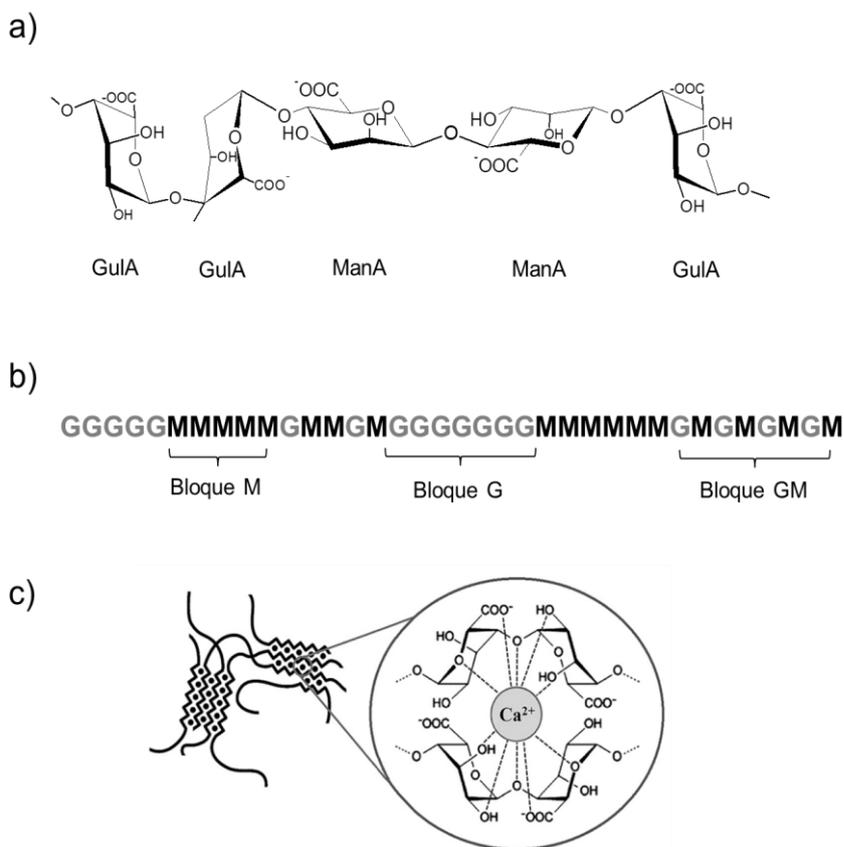


Figura 1.13. Estructura de alginato de sodio (SA), a) Conformación de cadena (ácido gulurónico (GulA) y manurónico (ManA)), b) distribución de bloques G y M, c) modelo de gelación de caja de huevo, [132].

Los niveles más altos de alginato se encuentran en *D. potatorum* y *M. pyrifera* (55 % y 45 % del peso seco, respectivamente), mientras que el alginato de *Lessonia trabeculata* y *L. hyperborea* contienen la mayor fracción de ácido gulurónico (relación M/G menor a 1) [131]. El porcentaje de unidades GulA y ManA y su distribución (**Figura 1.13 b**) varían entre las especies de algas marinas.

La abundancia relativa y la distribución, así como la combinación química de las unidades GulA y ManA, pueden influir significativamente en las propiedades fisicoquímicas del alginato. Por ejemplo, el alginato enriquecido con bloques G, que presentan enlaces axiales-axiales, muestra una estructura molecular rígida, mientras que una mayor abundancia de bloques M, enlazados de forma di-ecuatorial, confiere una estructura más flexible [132].

El alginato tiene la capacidad de formar geles uniformes, transparentes, insolubles en agua y termo-irreversibles a temperatura ambiente, mediante la reticulación con iones divalentes o trivalentes [134]. Está bien establecido que los bloques G de más de 6 a 10 residuos cada uno forman uniones reticuladas estables (y geles) con contraiones divalentes (Ca^{2+} , Ba^{2+} , Sr^{2+} , etc.) como se describe en el modelo de caja de huevo (**Figura 1.13 c**). Se ha demostrado que la fuerza del gel aumenta para una estructura molar dada cuando el peso molecular aumenta hasta un límite alrededor de un peso molecular promedio en peso (M_w) de 3×10^5 g/mol [135].

Aunque el alginato se ha utilizado principalmente como agente de inmovilización, juega un papel predominante en la sorción de metales y se ha informado que tiene una excelente capacidad de sorción de varios iones de metales pesados. Para mejorar la capacidad de adsorción de SA, *Hu et al.* prepararon una serie de perlas SA@PF de alginato con diferentes cantidades de un formador de poros como el carbonato de calcio, observando un incremento en la capacidad de adsorción de 13,7 mg/g para SA@PF-0 a 33,9 mg/g para SA@PF-2 para la remoción de cobre [136].

Por otro lado, *Dezze et al.* prepararon aerogeles porosos (área BET 419 m^2/g) de alginato de calcio con buenas capacidades de adsorción frente a iones cobre (126,8 mg/g) y cadmio (244,5 mg/g) con tiempos de contacto entre 600 y 800 min [137]. *Zou et al.* mezclaron atapulgita magnética carboxil-funcionalizada con alginato de sodio (McAPT@Alg) para la eliminación de iones Pb^{2+} obteniendo una capacidad de 471,2 mg/g. Además, la propiedad paramagnética del mineral modificado ofreció una fácil separación después de la adsorción [138]. Se investigaron las perlas de alginato de calcio por su rendimiento de bio-sorción en la eliminación de oro y plata de soluciones acuosas, se encontró que las capacidades de absorción se vieron significativamente afectadas por el pH de la solución, con valores de pH óptimos de 2,0 y 4,0 para oro y plata, respectivamente. Las capacidades máximas de absorción fueron 290 mg/g para Au^{3+} y 52 mg/g para Ag^+ [139]. *Jeon* y colaboradores prepararon perlas de hidrogel de alginato/poliaspartano biodegradables e investigó el comportamiento de adsorción colorantes básicos como el azul de metileno y el verde de malaquita presentando q_e entre 300-700 mg/g [140].

El alginato y sus derivados (incluidos los oligosacáridos de alginato) alcanzaron en el mercado mundial en el año 2020 un valor de mercado mundial de 442,6 millones de dólares estadounidenses, y se espera que alcance los 547,2 millones de la misma moneda en 2027 [141].

1.5.4. Celulosa

Todas las células vegetales y algunas bacterias están rodeadas por una pared celular que proporciona cohesión, protección y un medio de crecimiento direccional para las plantas. Las microfibrillas de celulosa (CEL) constituyen el principal andamiaje biomecánico de la mayoría de estas paredes. La biosíntesis de la celulosa, que normalmente es el componente más destacado de la pared celular se reconoce como el biopolímero renovable más abundante de la Tierra [142].

El descubrimiento de este biopolímero se debe al científico francés *Anselme Payen*, quien en 1838 publicó que la celulosa formaba parte de todos los tejidos vegetales (células, fibras y vasos). *Payen* observó que la celulosa estaba combinada con material nitrogenado y sílice, formando la epidermis de tallos y hojas, y que estaba solidificada por una materia orgánica más rica en carbono, a la que llamó

sustancia incrustante (hoy conocida como lignina). Además, aisló las fibras de los árboles y determinó la fórmula química de la celulosa [143]. En la actualidad, la celulosa se reconoce como un homopolisacárido lineal con una estructura muy ordenada de unidades repetidas de β -D-glucopiranosas, que se unen entre sí a través de un enlace covalente (β -1,4) y están acompañadas de un gran número de grupos hidroxilo (**Figura 1.14**).

Esta fascinante estructura molecular dota a la CEL de excelentes propiedades, como la hidrofilia, degradabilidad, flexibilidad, resistencia mecánica y amplia actividad química debido a la alta reactividad donante de los grupos OH⁻. Las extensas redes de enlaces de hidrógeno de la CEL establecen una morfología fibrosa jerárquica bien definida junto con propiedades de cristalización parcial [144].

La CEL por sí misma no puede aplicarse satisfactoriamente para adsorber contaminantes y, por lo tanto, se han hecho muchos intentos para utilizarla como adsorbente a través de modificaciones químicas y físicas. Las modificaciones directas de celulosa en la preparación de materiales adsorbentes pueden ser esterificación, eterificación, halogenación, oxidación, tratamiento alcalino y silinación [145], [146], [147].

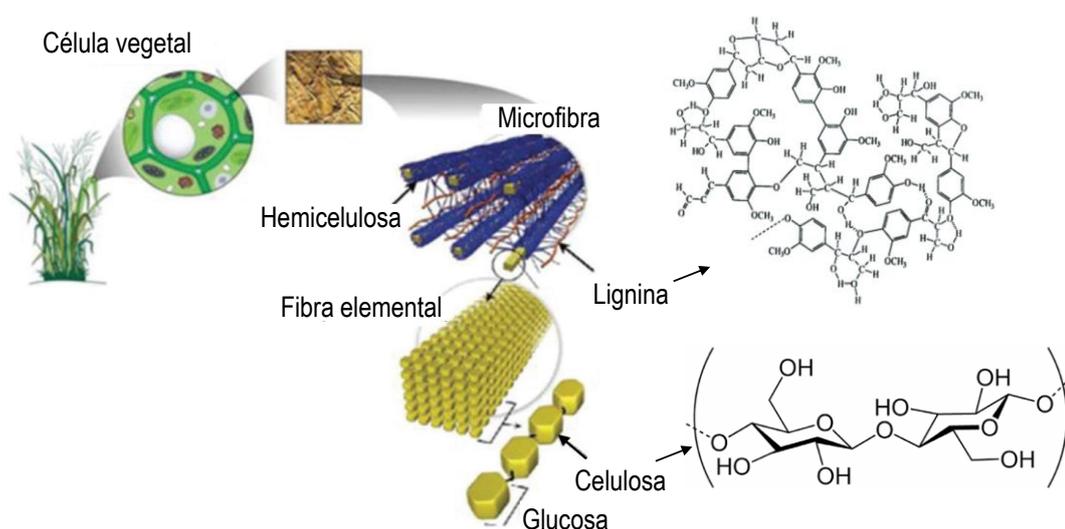


Figura 1.14. Estructura de la pared vegetal, estructura química de la lignina y la celulosa (CEL), imagen adaptada de Suarez et. al. [148].

1.6. Enfoque de la propuesta de investigación

La preparación de materiales para adsorber metales pesados y sustancias orgánicas disueltas en agua es crucial para la protección del ecosistema. Los adsorbentes deben ser eficientes en la remoción de contaminantes, y contar con procesos de síntesis económicos. Además, deben ser robustos frente a los entornos complejos de las aguas residuales, regenerables y reutilizables, y obtenidos mediante métodos simples y con reactivos amigables con el ambiente, siguiendo los principios de la química verde. Es esencial que estos adsorbentes sean fabricados a partir de precursores naturales, abundantes y de fácil acceso.

En este contexto, resulta prometedor el uso de biopolímeros como el quitosano (CS), el alginato (SA) y la celulosa (CEL) como materiales de partida para la obtención de adsorbentes. La modificación superficial de estos compuestos, mediante reacciones de funcionalización o la combinación estratégica entre ellos, puede potenciar la sinergia entre adsorbente y adsorbato. La estrategia incluye el uso de reactivos respetuosos con el ambiente, a través de un proceso biodegradable, sostenible y altamente eficaz. De esta manera, no solo se contribuye a la sostenibilidad ambiental, sino que también se proporcionan soluciones prácticas y útiles para la sociedad, alineándose con los objetivos de desarrollo sostenible.

La interacción del adsorbato y el adsorbente aprovechando la mayor proporción de sitios disponibles de adsorción, es clave en el proceso, por lo cual se requiere conseguir una porosidad y superficie específica apropiada, junto con la posibilidad de una separación eficaz de la fase sólida/líquida para la recuperación del adsorbente y el adsorbato.

La caracterización exhaustiva de los materiales es esencial para entender cómo las propiedades y parámetros de síntesis afectan su capacidad de adsorción y su respuesta ante diferentes condiciones ambientales. Un análisis sistemático de los parámetros de síntesis para la producción de materiales con una fuente de naturaleza orgánica abre nuevas posibilidades de investigación y colabora al desarrollo de nuevos materiales adsorbentes con altos rendimientos medidos no solo en términos de capacidad de adsorción, sino también en términos económicos y ambientales.

La importancia de la recuperación de contaminantes no degradables, como los metales, mediante la adsorción radica en que, al ser concentrados en la superficie del adsorbente y luego liberados con la ayuda de soluciones de regeneración, estas especies pueden ser reutilizadas. Entre los metales en foco se encuentran el cobre y el plomo. En cuanto a la remoción de contaminantes emergentes, algunos de los cuales podrían degradarse o recuperarse, los colorantes se plantean como un objetivo prioritario. El azul de metileno, como molécula modelo, presenta el desafío de comprender la interacción de la superficie de los materiales preparados con compuestos orgánicos, proporcionando información valiosa para el diseño de adsorbentes versátiles y eficientes.

Aunque hay investigaciones que han estudiado la capacidad de adsorción de cada uno de estos materiales de forma individual, a la fecha de inicio de esta Tesis existen pocos antecedentes que hayan abordado la combinación y funcionalización de estos tres biopolímeros para la adsorción de contaminantes en agua. El complemento clave de las propiedades de un biopolímero catiónico, uno aniónico y otro con gran resistencia mecánica a través de un método asertivo puede ofrecer ventajas significativas en términos de: a) eficiencia de adsorción en presencia de diferentes contaminantes debido a la variedad de grupos funcionales disponibles, b) disminución de los tiempos del proceso de adsorción, c) resistencia y estabilidad frente a condiciones drásticas de aguas residuales como el pH y la temperatura y d) regeneración del material.

En concordancia con el análisis realizado del estado del arte, sobre el desarrollo y aplicación de bioadsorbentes para la remoción de contaminantes evidencia que esta temática se encuentra actualmente en una fase de creciente interés científico y expansión investigativa. Este escenario ha motivado el planteamiento y desarrollo del presente trabajo de investigación. En esta Tesis se abordan

diversos aspectos fundamentales relacionados con esta línea temática, los cuales se sintetizan a continuación:

- (i) Estudiar el comportamiento de cada biopolímero y optimizar las mejores condiciones de síntesis y operación para maximizar las propiedades de adsorción de los materiales obtenidos. Esto incluye la investigación de protocolos de síntesis que sean de bajo costo, sencillos, y que utilicen precursores y reactivos alineados con la química verde, con el fin de lograr el mejor ensamblaje posible de un biopolímero catiónico (CS) y uno aniónico (SA). Para ello, se investigarán parámetros previos a la síntesis, como la solubilidad de los reactivos, las proporciones y la mezcla de precursores, además del ajuste de condiciones de síntesis, lo que abarca el establecimiento de medios de gelificación, condiciones de secado, temperatura, tamaño de partícula, porosidad del material, la importancia del pH en la mezcla de biopolímeros, tiempos de síntesis, y la influencia de agentes de reticulación, entre otros.
- (ii) Evaluar exhaustivamente la capacidad de adsorción de los materiales sintetizados y caracterizarlos física y químicamente. Los experimentos de adsorción permitirán analizar la influencia de las variables operativas, con el objetivo de maximizar la capacidad de adsorción (q_e) de los adsorbentes y recopilar datos para optimizar las condiciones de reacción. Esto permitirá identificar las mejores condiciones de operación y seleccionar los materiales que ofrezcan los resultados más prometedores. Para alcanzar este objetivo, las variables operativas a controlar incluyen: el pH del medio de adsorción, la temperatura del reactor, el tiempo de contacto entre el adsorbente y el adsorbato, así como la dosis óptima de adsorbente. El enfoque experimental consistirá en fijar estas variables a medida que se establezcan las condiciones óptimas.
 - *Evaluación de las propiedades adsorbentes.* En este aspecto se propone estudiar los procesos de adsorción-desorción de contaminantes en el agua (Cu^{2+} , Pb^{2+} y azul de metileno). Estas pruebas serán realizadas en sistemas *batch*, sobre el cual se extraen muestras monitoreadas mediante espectroscopia UV-Vis o ICP en un tiempo de contacto con el adsorbente de hasta 24 h.
 - *Caracterización del adsorbente.* Se emplearán un conjunto de técnicas para estudiar la calidad de los biopolímeros precursores, el seguimiento de la síntesis, los grupos funcionales responsables de la adsorción, la composición y la cristalinidad del adsorbente, la carga superficial, la textura y la superficie del material, la distribución y tamaño de poro, etc. Mediante distintas espectroscopias y microscopías se analizará la naturaleza de las diversas especies presentes y las características del sólido.
 - Mediante las mediciones cinéticas y termodinámicas en conjunto con los datos de la caracterización del material, se establecen los mecanismos de adsorción del bioadsorbente
- (iii) La última etapa comprende el uso de las mejores condiciones obtenidas en la combinación de CS/SA y funcionalizar el compuesto con fibras derivatizadas de celulosa (CD). Combinación quitosano/alginato/celulosa (CSA/CD).

En resumen, el uso de celulosa, quitosano y alginato modificados y/o combinados como materiales adsorbentes puede ser altamente viable y sostenible para la eliminación de metales pesados y sustancias orgánicas disueltas en agua. El desarrollo de la investigación sobre la temática ambiental

de la combinación de estos materiales, da lugar a nuevos desafíos y preguntas que pueden llevar a la síntesis de potenciales materiales adsorbentes con altos rendimientos y sostenibilidad ambiental y económica.

1.7. Objetivos de la Tesis

Dada la amplia utilización de los procesos de adsorción en la actualidad, pero reconociendo las oportunidades de mejora en los materiales utilizados en términos de eficacia para la remoción de contaminantes a bajas concentraciones, costos de regeneración y problemas asociados con la disposición final del adsorbente saturado, se plantean los siguientes objetivos para esta Tesis.

1.7.1. Objetivo general

El objetivo general de esta Tesis es obtener nuevos biomateriales adsorbentes que sean eficientes para la remoción de metales pesados como Cu^{2+} , y Pb^{2+} y contaminantes emergentes como el azul de metileno. Estos biomateriales deben ser reutilizables, robustos frente a las condiciones drásticas que pueden presentarse en aguas residuales, obtenidos a partir de precursores amigables con el ambiente y mediante procesos de síntesis simples y económicos.

1.7.2. Objetivos específicos

1. Estudiar, desarrollar y optimizar protocolos de preparación de biomateriales a base de quitosano, alginato y celulosa para su uso como adsorbentes.
2. Determinar la influencia de variables operativas en el proceso de preparación de los biomateriales, con el objetivo de obtener el mejor desempeño de los bioadsorbentes en términos de capacidad de adsorción y estabilidad.
3. Evaluar la capacidad de adsorción de los biomateriales hacia los contaminantes seleccionados, investigando la cinética y la termodinámica de adsorción, así como la regeneración y los ciclos de reutilización de los materiales con mejor rendimiento.
4. Realizar la caracterización detallada de los biomateriales obtenidos, analizando sus propiedades físicas, químicas y estructurales, y correlacionar los resultados obtenidos con su capacidad de adsorción.
5. Funcionalizar los biomateriales de quitosano-alginato con agentes reticulantes, formadores de poros y celulosa derivatizada, con el fin de mejorar sus propiedades adsorbentes. Estudiar la respuesta de adsorción de los materiales funcionalizados, realizando una caracterización exhaustiva y llevando a cabo estudios cinéticos y termodinámicos para comprender mejor su comportamiento en la adsorción de los contaminantes.

1.8. Bibliografia

- [1] J. Berking, Water Management in Ancient Civilizations. *Topoi Excellence Cluster*, 2018. <https://doi.org/10.17171/3-53-1>.
- [2] M. Ashraful, A. Nima, M. Begum, and M. Hossain, Physico-chemical and biological properties of water from the river Meghna, Bangladesh, *Int J Fish Aquat Stud*, 4 (2016) 161-165.
- [3] D. Eisenberg and W. Kauzmann, The Structure and Properties of Water, *OUP Oxford*, 2007. <https://doi.org/10.1093/acprof:oso/9780198570264.001.0001>.
- [4] G. Kontogeorgis *et al.*, Water structure, properties and some applications – A review, *Chemical Thermodynamics and Thermal Analysis*, 6 (2022) 100053. <https://doi.org/10.1016/j.ctta.2022.100053>.
- [5] A. Buchs, I. Calvo-Mendieta, O. Petit, and P. Roman, Challenging the ecological economics of water: Social and political perspectives, *Ecological economics*, 190 (2021) 107176. <https://doi.org/10.1016/j.ecolecon.2021.107176>.
- [6] I. C. Karagiannis and P. G. Soldatos, Water desalination cost literature: review and assessment, *Desalination*, 223 (2008) 448-456. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2007.02.071>.
- [7] M. Abu, W. Wu, D. Proverbs, and E. Mavritsaki, Effective communication for water resilient communities: A conceptual framework, *Water (Switzerland)*, 13 (2021) 1-17, <https://doi.org/10.3390/w13202880>.
- [8] W. Zhang *et al.*, Community-Based Conservation of Freshwater Resources: Learning from a Critical Review of the Literature and Case Studies, *Soc Nat Resour*, 36 (2023) 733-754. <https://doi.org/10.1080/08941920.2023.2191228>.
- [9] R. Gusmão, W. Leal, O. Gonçalves, D. de Mattos, and L. Veigas, A literature-based review on potentials and constraints in the implementation of the sustainable development goals, 198 (2018) 1276-1288. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.07.102>.
- [10] J. Luh and J. Bartram, Challenges to Achieving the Sustainable Development Goals: Water Treatment, *Chemistry and Water*, (2017) 597-621. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-809330-6.00018-0>.
- [11] J. Cai, D. Zhao, and O. Varis, Match words with deeds: Curbing water risk with the Sustainable Development Goal 6 index, *J Clean Prod*, 318 (2021) 128509. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.128509>.
- [12] J. Olomukoro, N. Obi-Obueze, R. Eko-Imiranye, O. Anani, and V. Obot, Water quality evaluation using physicochemical and biological indices to characterize the integrity of the Orogon River in sub-Saharan Africa, *Frontiers in Environmental Chemistry*, 3 (2022) 1-12, <https://doi.org/10.3389/fenvc.2022.961369>.
- [13] M. Xaaceph Khan and A. Butt, Evaluation of Water Quality Using Physicochemical Parameters and Aquatic Insects Diversity, *River Basin Management - Under a Changing Climate*, (2023) 1-17. <https://doi.org/10.5772/intechopen.108423>.
- [14] R. Hannigan, D. Genest, and W. Robinson, Chemistry of Natural Waters, *Green Chemistry: An Inclusive Approach*, (2018) 235-239. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-809270-5.00010-8>.
- [15] K. Abramovitch, H. Robert, B. Van Den, "Irrigation, drainage and salinity. International source book Hutchison/Fao/Unesco,

- [16] K. Quiton, M. Lu, and Y. Huang, Synthesis and catalytic utilization of bimetallic systems for wastewater remediation: A review, 262 (2021) 123871. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.128371>.
- [17] X. Wan *et al.*, A novel comprehensive model of set pair analysis with extenics for river health evaluation and prediction of semi-arid basin - A case study of Wei River Basin, China, *Science of the Total Environment*, 775 (2021) 145845, <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.145845>.
- [18] J. Huang, G. Zeng, Y. Fang, Y. Qu, and X. Li, Removal of cadmium ions using micellar-enhanced ultrafiltration with mixed anionic-nonionic surfactants, *J Memb Sci*, 326 (2009) 303-309. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2008.10.013>.
- [19] A. Cundy, L. Hopkinson, and R. Whitby, Use of iron-based technologies in contaminated land and groundwater remediation: A review, *Science of the Total Environment*, 400 (2008) 42-51. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2008.07.002>.
- [20] G. Vadakkekara, S. Thomas, and C. Nair, Maleic acid modified cellulose for scavenging lead from water, *Int J Biol Macromol*, 129 (2019) 293-304. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2019.02.037>.
- [21] L. Zhang *et al.*, Adsorption of dyes brilliant blue, sunset yellow and tartrazine from aqueous solution on chitosan: Analytical interpretation via multilayer statistical physics model, *Chemical Engineering Journal*, 382 (2020) 122952. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.122952>.
- [22] A. E. Burakov *et al.*, Adsorption of heavy metals on conventional and nanostructured materials for wastewater treatment purposes: A review, 148 (2018) 702-712. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2017.11.034>.
- [23] M. Syeed, M. Hossain, M. Karim, M. Uddin, M. Hasan, and R. Khan, Surface water quality profiling using the water quality index, pollution index and statistical methods: A critical review, 18 (2023) 100247. <https://doi.org/10.1016/j.indic.2023.100247>.
- [24] P. Sharma, D. Dutta, A. Udayan, and S. Kumar, Industrial wastewater purification through metal pollution reduction employing microbes and magnetic nanocomposites, *J Environ Chem Eng*, 9 (2021) 106673. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.106673>.
- [25] W. S. Chai *et al.*, A review on conventional and novel materials towards heavy metal adsorption in wastewater treatment application, 296 (2021) 126589. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.126589>.
- [26] T. Kekes, C. Tzia, and G. Koliopoulos, Drinking and Natural Mineral Water: Treatment and Quality–Safety Assurance, *Water*, 15 (2023) 1-39. <https://doi.org/10.3390/w15132325>.
- [27] L. Fewtrell, D. Kay, F. Jones, A. Baker, and A. Mowat, Copper in drinking water - An investigation into possible health effects, *Public Health*, 110 (1996) 175-177. [https://doi.org/10.1016/S0033-3506\(96\)80072-2](https://doi.org/10.1016/S0033-3506(96)80072-2).
- [28] A. L. Wani, A. Ara, and J. A. Usmani, Lead toxicity: A review, 8 (2015) 55-64. <https://doi.org/10.1515/intox-2015-0009>.
- [29] E. Rossi, Polímeros Modificados Químicamente Como Agentes de Captura de Metales en Agua, Instituto Tecnológico de Buenos Aires, (2020). Disponible (Online): <https://ri.itba.edu.ar/bitstreams/1812190c-0898-4004-ba07-36496da52b33/download>.
- [30] M. Syafrudin *et al.*, Pesticides in drinking water-a review, 18 (2021) 1-15. <https://doi.org/10.3390/ijerph18020468>.

- [31] N. Taoufik, W. Boumya, F. Janani, A. Elhalil, F. Mahjoubi, and N. Barka, Removal of emerging pharmaceutical pollutants: A systematic mapping study review, *J Environ Chem Eng*, 8 (2020) 104251. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104251>.
- [32] K. Pavithra, S. Kumar, V. Jaikumar, and P. Rajan, Removal of colorants from wastewater: A review on sources and treatment strategies, 75 (2019) 1-19. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2019.02.011>.
- [33] S. Sauvé and M. Desrosiers, A review of what is an emerging contaminant, *Chemistry central journal*, 8 (2014) 1-7. <https://doi.org/10.1186/1752-153X-8-15>.
- [34] C. G. Daughton, Non-regulated water contaminants: Emerging research, *Environ Impact Assess Rev*, 24 (2004) 711-732. <https://doi.org/10.1016/j.eiar.2004.06.003>.
- [35] V. Parida, D. Saidulu, A. Majumder, A. Srivastava, B. Gupta, and A. Gupta, Emerging contaminants in wastewater: A critical review on occurrence, existing legislations, risk assessment, and sustainable treatment alternatives, 9 (2021) 105966. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.105966>.
- [36] C. Teodosiu, A. Gilca, G. Barjoveanu, and S. Fiore, Emerging pollutants removal through advanced drinking water treatment: A review on processes and environmental performances assessment, 197 (2018) 1210-1221. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.06.247>.
- [37] V. Geissen *et al.*, Emerging pollutants in the environment: A challenge for water resource management, *International Soil and Water Conservation Research*, 3 (2015) 57-65. <https://doi.org/10.1016/j.iswcr.2015.03.002>.
- [38] A. El Sikaily, A. Khaled, and A. El Nemr, Textile dyes xenobiotic and their harmful effect, *Nova science publishers*, 2012.
- [39] L. C. Lozano, Principios físicoquímicos de los colorantes utilizados en microbiología Physicochemical principles of dyes used in microbiology, *Nova*, 18 (2020) 73-100. <https://doi.org/10.22490/24629448.3701>.
- [40] I. Khan *et al.*, Review on Methylene Blue: Its Properties, Uses, Toxicity and Photodegradation, *Water*, 14 (2022) 1-30. <https://doi.org/10.3390/w14020242>.
- [41] P. Zawadzki, Visible Light–Driven Advanced Oxidation Processes to Remove Emerging Contaminants from Water and Wastewater: a Review, *Water air soil pollut*, 233 (2022) 1-38. <https://doi.org/10.1007/s11270-022-05831-2>.
- [42] Abdul Haleem *et al.*, In-Depth Photocatalytic Degradation Mechanism of the Extensively Used Dyes Malachite Green, Methylene Blue, Congo Red, and Rhodamine B via Covalent Organic Framework-Based Photocatalysts, *Water*, 16 (2024) 1-35. <https://doi.org/https://doi.org/10.3390/w16111588>.
- [43] M. A. Howland, Methylene blue, *History of Modern Clinical Toxicology*, (2021) 231-241. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-822218-8.00052-1>.
- [44] M. Wainwright, Methylene blue derivatives - Suitable photoantimicrobials for blood product disinfection?, *International Journal of Antimicrobial Agents*, 16 (2000) 381-394. [https://doi.org/10.1016/S0924-8579\(00\)00207-7](https://doi.org/10.1016/S0924-8579(00)00207-7).
- [45] P. Oladoye, T. Ajiboye, E. Omotola, and O. Oyewola, Methylene blue dye: Toxicity and potential elimination technology from wastewater, 16 (2022) 100678. <https://doi.org/10.1016/j.rineng.2022.100678>.
- [46] F. Drenkhan, C. Huggel, N. Hoyos, and C. Scott, Hydrology, water resources availability and management in the Andes under climate change and human impacts, *Journal of Hydrology: Regional Studies*, 49 (2023) 101519. <https://doi.org/10.1016/j.ejrh.2023.101519>.

- [47] J. V. Balakrishnan, R. T. Bailey, J. Jeong, S. Park, and T. Abitew, Quantifying climate change impacts on future water resources and salinity transport in a high semi-arid watershed, *J Contam Hydrol*, 261 (2024) 104289, <https://doi.org/10.1016/j.jconhyd.2023.104289>.
- [48] S. M. Hartinger *et al.*, The 2023 Latin America report of the Lancet Countdown on health and climate change: the imperative for health-centred climate-resilient development, *The Lancet Regional Health - Americas*, 33 (2024) 1-35, <https://doi.org/10.1016/j.lana.2024.100746>.
- [49] N. Bond, R. Burrows, M. Kennard, and S. Bunn, Water scarcity as a driver of multiple stressor effects, *Multiple Stressors in River Ecosystems: Status, Impacts and Prospects for the Future*, (2018) 111-129. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-811713-2.00006-6>.
- [50] L. Ho and P. Goethals, Opportunities and challenges for the sustainability of lakes and reservoirs in relation to the Sustainable Development Goals (SDGs), *Water*, 11 (2019) 1-19. <https://doi.org/10.3390/w11071462>.
- [51] United Nation, Summary Progress Update 2021 : SDG 6 — water and sanitation for all, *UN-Water integrated monitoring initiative*, 2021. Disponible (online): https://www.unwater.org/sites/default/files/app/uploads/2021/07/SDG-6-Summary-Progress-Update-2021_Version-July-2021.pdf.
- [52] World Bank Group, Argentina Valuing Water, 2021. Disponible (online): <https://documents1.worldbank.org/curated/en/492451629179850822/pdf/Argentina-Valuing-Water.pdf>.
- [53] G. Concha, K. Broberg, M. Grandér, A. Cardozo, B. Palm, and M. Vahter, High-level exposure to lithium, boron, cesium, and arsenic via drinking water in the Andes of Northern Argentina, *Environ Sci Technol*, 44 (2010) 6875-6880. <https://doi.org/10.1021/es1010384>.
- [54] United Nation, (July 31, 2024) SDG 6 snapshot in Argentina. Disponible (online): <https://www.sdg6data.org/en/country-or-area/Argentina>.
- [55] P. Roccaro, Treatment processes for municipal wastewater reclamation: The challenges of emerging contaminants and direct potable reuse, *Environmental Science & Health*, 2 (2018) 46-54. <https://doi.org/10.1016/j.coesh.2018.02.003>.
- [56] B. J. Singh, A. Chakraborty, and R. Sehgal, A systematic review of industrial wastewater management: Evaluating challenges and enablers, *Journal of Environmental Management*, 348 (2023) 119230. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2023.119230>.
- [57] T. Alvarino, S. Suarez, J. Lema, and F. Omil, Understanding the sorption and biotransformation of organic micropollutants in innovative biological wastewater treatment technologies, *Science of the Total Environment*, 615 (2018) 297–306. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.09.278>.
- [58] K. Noguera and D. Aga, Lessons learned from more than two decades of research on emerging contaminants in the environment, *Journal of Hazardous Materials*, 316 (2016) 242–251. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2016.04.058>.
- [59] J. Silva, Wastewater Treatment and Reuse for Sustainable Water Resources Management: A Systematic Literature Review, *Sustainability*, 15 (2023) 1-31. <https://doi.org/10.3390/su151410940>.
- [60] S. Hube and B. Wu, Mitigation of emerging pollutants and pathogens in decentralized wastewater treatment processes: A review, *Science of the Total Environment* 779 (2021) 146545. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.146545>.

- [61] P. Rajasulochana and V. Preethy, Comparison on efficiency of various techniques in treatment of waste and sewage water – A comprehensive review, *Resource-Efficient Technologies*, 2 (2016) 175-184. <https://doi.org/10.1016/j.reffit.2016.09.004>.
- [62] I. Ali, M. Asim, and T. A. Khan, Low cost adsorbents for the removal of organic pollutants from wastewater, *Journal of Environmental Management*, 113 (2012) 170e183. 2012. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2012.08.028>.
- [63] M. Yadav, G. Singh, and R. N. Jadeja, Physical and Chemical Methods for Heavy Metal Removal, *Pollutants and Water Management: Resources, Strategies and Scarcity*, 15 (2021) 377-397. <https://doi.org/10.1002/9781119693635.ch15>.
- [64] E. O. Ezugbe and S. Rathilal, Membrane technologies in wastewater treatment: A review, *Membranes*, 10 (2020) 1-28. <https://doi.org/10.3390/membranes10050089>.
- [65] C. Cobzaru and V. Inglezakis, Chapter Ten - Ion Exchange, *Progress in Filtration and Separation*, (2015) 428-498. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-384746-1.00010-0>.
- [66] M. Priyadarshini, I. Das, M. Ghangrekar, and L. Blaney, Advanced oxidation processes: Performance, advantages, and scale-up of emerging technologies, *Journal of Environmental Management*, 316 (2022) 115295. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2022.115295>.
- [67] S. Murshid, A. J. Antonysamy, G. Dhakshinamoorthy, A. Jayaseelan, and A. Pugazhendhi, A review on biofilm-based reactors for wastewater treatment: Recent advancements in biofilm carriers, kinetics, reactors, economics, and future perspectives, *Science of the Total Environment*, 892 (2023) 164796. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2023.164796>.
- [68] M. Collivignarelli, A. Abbà, I. Benigna, S. Sorlini, and V. Torretta, Overview of the main disinfection processes for wastewater and drinking water treatment plants, *Sustainability (Switzerland)*, 10 (2018) 1-21. <https://doi.org/10.3390/su10010086>.
- [69] N. Singh, G. Nagpal, S. Agrawal, and Rachna, Water purification by using Adsorbents: A Review, *Environmental Technology & Innovation*, 11 (2018) 187–240. <https://doi.org/10.1016/j.eti.2018.05.006>.
- [70] A. Dąbrowski, Adsorption - From theory to practice, *Advances in Colloid and Interface Science*, 93 (2001) 135-224. [https://doi.org/10.1016/S0001-8686\(00\)00082-8](https://doi.org/10.1016/S0001-8686(00)00082-8).
- [71] M. Alaqarbeh, P. Al, and H. Bin Abdullah, Adsorption Phenomena: Definition, Mechanisms, and Adsorption Types: Short Review, *RHAZES: Green and Applied Chemistry*, 13 (2021) 43-51. <https://doi.org/10.48419/IMIST.PRSM/rhazes-v13.28283>.
- [72] S. S. Ray, R. Gusain, and N. Kumar, Adsorption in the context of water purification, *Carbon Nanomaterial-Based Adsorbents for Water Purification*, (2020) 67-100. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-821959-1.00004-0>.
- [73] O. Pourret, J. Bollinger, A. Hursthouse, and E. Van Hullebusch, Sorption vs adsorption: The words they are a-changin', not the phenomena, *Science of the Total Environment*, 838 (2022) 156545. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.156545>.
- [74] Z. Raji, A. Karim, A. Karam, and S. Khalloufi, Adsorption of Heavy Metals: Mechanisms, Kinetics, and Applications of Various Adsorbents in Wastewater Remediation—A Review, *Waste*, 1 (2023) 775-805, <https://doi.org/10.3390/waste1030046>.
- [75] C. Tien, Chapter 1: Introduction in Introduction to Adsorption: Basics, Analysis, and Applications. *Elsevier*, (2018) 1-6. <https://doi.org/10.1016/C2018-0-00297-2>.

- [76] W. Li, B. Mu, and Y. Yang, Feasibility of industrial-scale treatment of dye wastewater via bio-adsorption technology, *Bioresource Technology*, 277 (2019) 157-170. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2019.01.002>.
- [77] P. Kumar, L. Korving, M. Van Loosdrecht, and G. Witkamp, Adsorption as a technology to achieve ultra-low concentrations of phosphate: Research gaps and economic analysis, *Water Research X* 4 (2019) 100029. <https://doi.org/10.1016/j.wroa.2019.100029>.
- [78] X. Qi, X. Tong, W. Pan, Q. Zeng, S. You, and J. Shen, Recent advances in polysaccharide-based adsorbents for wastewater treatment, *Journal of Cleaner Production*, 315 (2021) 128221. 2021. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.128221>.
- [79] M. Musah, Y. Azeh, J. Mathew, M. Umar, Z. Abdulhamid, and A. Muhammad, Adsorption Kinetics and Isotherm Models: A Review, *Caliphate Journal of Science and Technology*, 4 (2022) 20-26. <https://doi.org/10.4314/cajost.v4i1.3>.
- [80] G. Dotto, N. Gonçalves, J. Piccin, T. Sant'Anna, and L. Almeida, Adsorption kinetics in liquid phase: Modeling for discontinuous and continuous systems, *Adsorption Processes for Water Treatment and Purification*, (2017) 53-76. https://doi.org/10.1007/978-3-319-58136-1_3.
- [81] K. Foo and B. Hameed, Insights into the modeling of adsorption isotherm systems, *Chemical Engineering Journal*, 156 (2010) 2–10. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2009.09.013>.
- [82] V. Krstić, Role of zeolite adsorbent in water treatment, *Handbook of Nanomaterials for Wastewater Treatment: Fundamentals and Scale up Issues*, (2021) 417-481. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-821496-1.00024-6>.
- [83] L. Molina-Calderón, C. Basualto-Flores, V. Paredes-García, and D. Venegas-Yazigi, Advances of magnetic nanohydrometallurgy using superparamagnetic nanomaterials as rare earth ions adsorbents: A grand opportunity for sustainable rare earth recovery, *Separation and Purification Technology*, 299 (2022) 121708. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2022.121708>.
- [84] E. Lima, M. Adebayo, and F. Machado, Chapter 3 - Kinetic and Equilibrium Models of Adsorption, *Carbon Nanomaterials as Adsorbents for Environmental and Biological Applications*, (2015) 33-69. https://doi.org/10.1007/978-3-319-18875-1_3.
- [85] J. M. Chern and Y. W. Chien, Competitive adsorption of benzoic acid and p -nitrophenol onto activated carbon: Isotherm and breakthrough curves, *Water Res*, 37 (2003) 2347-2356. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(03\)00038-1](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(03)00038-1).
- [86] X. Lu, J. Jiang, K. Sun, J. Wang, and Y. Zhang, Influence of the pore structure and surface chemical properties of activated carbon on the adsorption of mercury from aqueous solutions, *Mar Pollut Bull*, 78 (2014) 69-76. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2013.11.007>.
- [87] S. Pap *et al.*, Evaluation of the adsorption potential of eco-friendly activated carbon prepared from cherry kernels for the removal of Pb²⁺, Cd²⁺ and Ni²⁺ from aqueous wastes, *J Environ Manage*, 184 (2016) 297-306. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2016.09.089>.
- [88] S. Gao and Y. Liu, Potassium-assisted synthesis of SUZ-4 zeolite as an efficient adsorbent for Pb²⁺-removal from wastewater, *Sep Purif Technol*, 286 (2022) 120438. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2021.120438>.
- [89] M. Bayat, V. Javanbakht, and J. Esmaili, Synthesis of zeolite/nickel ferrite/sodium alginate bionanocomposite via a co-precipitation technique for efficient removal of water-soluble methylene blue dye, *Int J Biol Macromol*, 116 (2018) 607-619. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2018.05.012>.

- [90] M. Avila, I. Lick, N. Comelli, and M. Ruiz, Adsorption of an anionic dye from aqueous solution on a treated clay, *Groundw Sustain Dev*, 15 (2021) 100688. <https://doi.org/10.1016/j.gsd.2021.100688>.
- [91] O. Abollino, M. Aceto, M. Malandrino, C. Sarzanini, and E. Mentasti, Adsorption of heavy metals on Na-montmorillonite. Effect of pH and organic substances, *Water Res*, 37 (2003) 1619-1627. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(02\)00524-9](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(02)00524-9).
- [92] N. Bensacia, I. Fechete, S. Moulay, O. Hulea, A. Boos, and F. Garin, Kinetic and equilibrium studies of lead(II) adsorption from aqueous media by KIT-6 mesoporous silica functionalized with -COOH, *C. R. Chimie*, 17 (2014) 869-880. <https://doi.org/10.1016/j.crci.2014.03.007>.
- [93] D. Ding *et al.*, Adsorption of cesium from aqueous solution using agricultural residue - Walnut shell: Equilibrium, kinetic and thermodynamic modeling studies, *Water Res*, 47 (2013) 2563-2571. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2013.02.014>.
- [94] T. Robinson, B. Chandran, and P. Nigam, Studies on desorption of individual textile dyes and a synthetic dye effluent from dye-adsorbed agricultural residues using solvents, *Bioresour Technol*, 84 (2002) 299-301. [https://doi.org/10.1016/S0960-8524\(02\)00039-1](https://doi.org/10.1016/S0960-8524(02)00039-1).
- [95] D. B. Pal, R. Saini, N. Srivastava, I. Ahmad, M. Y. Alshahrani, and V. K. Gupta, Waste biomass based potential bioadsorbent for lead removal from simulated wastewater, *Bioresour Technol*, 349, (2022) 126843. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2022.126843>.
- [96] A. Zhang, T. Asakura, and G. Uchiyama, The adsorption mechanism of uranium(VI) from seawater on a macroporous fibrous polymeric adsorbent containing amidoxime chelating functional group, *React Funct Polym*, 57 (2003) 67-76. <https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2003.07.005>.
- [97] B. C. Pan, Y. Xiong, Q. Su, A. M. Li, J. L. Chen, and Q. X. Zhang, Role of amination of a polymeric adsorbent on phenol adsorption from aqueous solution, *Chemosphere*, 51 (2003) 953-962. [https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(03\)00038-9](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(03)00038-9).
- [98] G. Crini, Recent developments in polysaccharide-based materials used as adsorbents in wastewater treatment, *Prog. Polym. Sci.* 30 (2005) 38–70. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2004.11.002>.
- [99] M. Mariana *et al.*, Recent advances in activated carbon modification techniques for enhanced heavy metal adsorption, *Journal of Water Process Engineering*, 43 (2021) 102221. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2021.102221>.
- [100] T. Su *et al.*, Pullulan-derived nanocomposite hydrogels for wastewater remediation: Synthesis and characterization, *J Colloid Interface Sci*, 542 (2019) 253-262. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2019.02.025>.
- [101] M. Nasrollahzadeh, M. Sajjadi, Z. Nezafat, and N. Shafiei, Polysaccharide biopolymer chemistry, *Biopolymer-Based Metal Nanoparticle Chemistry for Sustainable Applications: Volume 1: Classification, Properties and Synthesis*, (2021) 45-89. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-822108-2.00019-3>.
- [102] A. Manzoor *et al.*, Recent insights into polysaccharide-based hydrogels and their potential applications in food sector: A review, *Int J Biol Macromol.* 213 (2022) 987-1006. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2022.06.044>.
- [103] Chenxi Zhao *et al.*, Polysaccharide-based biopolymer hydrogels for heavy metal detection and adsorption, *J Adv Res*, 44 (2023) 53-70. <https://doi.org/10.1016/j.jare.2022.04.005>.
- [104] A. Ahmad *et al.*, Recent advancement and development of chitin and chitosan-based nanocomposite for drug delivery: Critical approach to clinical research, *Arabian Journal of Chemistry*, 13 (2020) 8935–8964. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2020.10.019>.

- [105] K. Kurita, Chemistry and application of chitin and chitosan, *Polym Degrad Stab*, 59 (1998) 117-120. [https://doi.org/10.1016/S0141-3910\(97\)00160-2](https://doi.org/10.1016/S0141-3910(97)00160-2).
- [106] K. Kurita, Chitin and chitosan: Functional biopolymers from marine crustaceans, *Mar Biotechnol*, 8 (2006) 203-226. <https://doi.org/10.1007/s10126-005-0097-5>.
- [107] S. Joseph, S. Krishnamoorthy, R. Paranthaman, J. Moses, and C. Anandharamakrishnan, A review on source-specific chemistry, functionality, and applications of chitin and chitosan, *Carbohydr. Polym. Technol. Appl.* 2 (2021) 100036. <https://doi.org/10.1016/j.carpta.2021.100036>.
- [108] M. Pakizeh, A. Moradi, and T. Ghassemi, Chemical extraction and modification of chitin and chitosan from shrimp shells, *European Polymer Journal*, 159 (2021) 110709. 2021. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2021.110709>.
- [109] F. Li *et al.*, Homogeneous deacetylation and degradation of chitin in NaOH/urea dissolution system, *Int J Biol Macromol*, 189 (2021) 391-397. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2021.08.126>.
- [110] P. S. Bakshi, D. Selvakumar, K. Kadirvelu, and N. S. Kumar, Chitosan as an environment friendly biomaterial – a review on recent modifications and applications, *Int J Biol Macromol*, 150 (2020) 1072-1083. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2019.10.113>.
- [111] M. Rinaudo, Chitin and chitosan: Properties and applications, *Prog. Polym. Sci.* 31 (2006) 603–632. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2006.06.001>.
- [112] C. Peniche and W. Argüelles-Monal, Overview on structural characterization of chitosan molecules in relation with their behavior in solution, *Macromol. Symposia.* 168 (2001) 1-20. [https://doi.org/10.1002/1521-3900\(200103\)168:1<1::AID-MASY1>3.0.CO;2-W](https://doi.org/10.1002/1521-3900(200103)168:1<1::AID-MASY1>3.0.CO;2-W).
- [113] J. Weißpflog *et al.*, Characterization of chitosan with different degree of deacetylation and equal viscosity in dissolved and solid state – Insights by various complimentary methods, *Int J Biol Macromol*, 171 (2021) 242-261. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2021.01.010>.
- [114] N. Mati-Baouche, P. H. Elchinger, H. De Baynast, G. Pierre, C. Delattre, and P. Michaud, Chitosan as an adhesive, *European Polymer Journal*, 60 (2014) 198–212. 2014. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2014.09.008>.
- [115] C. Jiménez-Gómez and J. Cecilia, Chitosan: A Natural Biopolymer with a Wide and Varied Range of Applications, *Molecules*, 25 (2020) 1-43. <https://doi.org/10.3390/molecules25173981>.
- [116] U. Upadhyay, I. Sreedhar, S. A. Singh, C. M. Patel, and K. L. Anitha, Recent advances in heavy metal removal by chitosan based adsorbents, *Carbohydr. Polym.* 251 (2021) 117000. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2020.117000>.
- [117] R. Apjok *et al.*, Active packaging based on cellulose-chitosan-Ag/TiO₂ nanocomposite for storage of clarified butter, *Cellulose*, 26 (2019) 1923-1946. <https://doi.org/10.1007/s10570-018-02226-7>.
- [118] S. Ding, Y. Wang, J. Li, and S. Chen, Progress and prospects in chitosan derivatives: Modification strategies and medical applications, *Journal of Materials Science & Technology*, 89 (2021) 209-224. <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2020.12.008>.
- [119] Z. Shariatinia, Pharmaceutical applications of chitosan, *Adv. Colloid Interface Sci.* 263 (2019) 131–194. 2019. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2018.11.008>.
- [120] Y. Gao and Y. Wu, Recent advances of chitosan-based nanoparticles for biomedical and biotechnological applications, *Int J Biol Macromol*, 203 (2022) 379-388. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2022.01.162>.

- [121] B. Qu and Y. Luo, Chitosan-based hydrogel beads: Preparations, modifications and applications in food and agriculture sectors – A review, *Int J Biol Macromol*, 152 (2020) 437-448. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.02.240>.
- [122] K. Zhu, Y. Wang, A. Lu, Q. Fu, J. Hu, and L. Zhang, Cellulose/Chitosan Composite Multifilament Fibers with Two-Switch Shape Memory Performance, *ACS Sustain Chem Eng*, 7 (2019) 6981-6990. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.8b06691>.
- [123] A. M. Omer, R. Dey, A. S. Eltaweil, E. M. Abd El-Monaem, and Z. M. Ziora, Insights into recent advances of chitosan-based adsorbents for sustainable removal of heavy metals and anions, *Arabian Journal of Chemistry*, 15 (2022) 103543. 2022. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2021.103543>.
- [124] M. A. Diab, A. Z. El-Sonbati, I. M. El-dien, and D. M. D. Bader, Thermal stability and degradation of chitosan modified with phenylacetic acid, *Korean Journal of Chemical Engineering*, 30 (2013) 1966-1971. <https://doi.org/10.1007/s11814-013-0134-4>.
- [125] W. S. Wan Ngah, C. S. Endud, and R. Mayanar, Removal of copper(II) ions from aqueous solution onto chitosan and cross-linked chitosan beads, *React Funct Polym*, 50 (2002) 181-190. [https://doi.org/10.1016/S1381-5148\(01\)00113-4](https://doi.org/10.1016/S1381-5148(01)00113-4).
- [126] Y. Zhu, J. Hu, and J. Wang, Competitive adsorption of Pb(II), Cu(II) and Zn(II) onto xanthate-modified magnetic chitosan, *J Hazard Mater*, 221–222 (2012) 155-161. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2012.04.026>.
- [127] M. Rajiv Gandhi and S. Meenakshi, Preparation and characterization of silica gel/chitosan composite for the removal of Cu(II) and Pb(II), *Int J Biol Macromol*, 50 (2012) 650-657. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2012.01.012>.
- [128] J. Heydaripour, M. Gazi, A. A. Oladipo, and H. O. Gulcan, Porous magnetic resin-g-chitosan beads for adsorptive removal of phenolic compounds, *Int J Biol Macromol*, 123 (2019) 1125-1131. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2018.11.168>.
- [129] J. K. Fatombi *et al.*, Adsorption of Indigo Carmine from Aqueous Solution by Chitosan and Chitosan/Activated Carbon Composite: Kinetics, Isotherms and Thermodynamics Studies, *Fibers and Polymers*, 20 (2019) 1820-1832. <https://doi.org/10.1007/s12221-019-1107-y>.
- [130] Z. U. Zango *et al.*, Effective Removal of Methylene Blue from Simulated Wastewater Using ZnO-Chitosan Nanocomposites: Optimization, Kinetics, and Isotherm Studies, *Molecules*, 27 (2022) 1-15. <https://doi.org/10.3390/molecules27154746>.
- [131] U. Mrudulakumari Vasudevan, O. K. Lee, and E. Y. Lee, Alginate derived functional oligosaccharides: Recent developments, barriers, and future outlooks, *Carbohydr. Polym.* 267 (2021) 118158. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2021.118158>.
- [132] L. Cao, W. Lu, A. Mata, K. Nishinari, and Y. Fang, Egg-box model-based gelation of alginate and pectin: A review, *Carbohydr. Polym.* 242 (2020) 116389. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2020.116389>.
- [133] I. P. S. Fernando, W. W. Lee, E. J. Han, and G. Ahn, Alginate-based nanomaterials: Fabrication techniques, properties, and applications, *Chemical Engineering Journal*, 391 (2020) 123823. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.123823>.
- [134] J. Comaposada, P. Gou, B. Marcos, and J. Arnau, Physical properties of sodium alginate solutions and edible wet calcium alginate coatings, *LWT*, 64 (2015) 212-219. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2015.05.043>.

- [135] H. Andriamanantoanina and M. Rinaudo, Relationship between the molecular structure of alginates and their gelation in acidic conditions, *Polym Int*, 59 (2010) 1531-1541. <https://doi.org/10.1002/pi.2943>.
- [136] X. Hu, L. Long, T. Gong, J. Zhang, J. Yan, and Y. Xue, Enhanced alginate-based microsphere with the pore-forming agent for efficient removal of Cu(II), *Chemosphere*, 240 (2020) 124860. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.124860>.
- [137] E. G. Deze, S. K. Papageorgiou, E. P. Favvas, and F. K. Katsaros, Porous alginate aerogel beads for effective and rapid heavy metal sorption from aqueous solutions: Effect of porosity in Cu²⁺ and Cd²⁺ ion sorption, *Chemical Engineering Journal*, 209 (2012) 537-546. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.07.133>.
- [138] M. feng Zou *et al.*, Fabrication of magnetic carboxyl-functionalized attapulgite/calcium alginate beads for lead ion removal from aqueous solutions, *Int J Biol Macromol*, 120 (2018) 789-800. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2018.08.144>.
- [139] E. Torres, Y. N. Mata, M. L. Blázquez, J. A. Muñoz, F. González, and A. Ballester, Gold and silver uptake and nanoprecipitation on calcium alginate beads, *Langmuir*, 21 (2005) 7951-7958. <https://doi.org/10.1021/la046852k>.
- [140] Y. S. Jeon, J. Lei, and J. H. Kim, Dye adsorption characteristics of alginate/polyaspartate hydrogels, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 14 (2008) 726-731. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2008.07.007>.
- [141] S. Lu, K. Na, J. Wei, L. Zhang, and X. Guo, Alginate oligosaccharides: The structure-function relationships and the directional preparation for application, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2022.119225>.
- [142] P. Gustav B., B. Leonard, F. Kristian E.H., N. Lise C., and P. Staffan, Cellulose synthesis in land plants, *Molecular Plat*, 16, (2023) 206–231. <https://doi.org/10.1016/j.molp.2022.12.015>.
- [143] J. Wisniak, Anselme Payen, *Educación Química*, 16 (2018) 1795-1871. <https://doi.org/10.22201/fq.18708404e.2005.4.66095>.
- [144] S. Li, D. Qi, and J. Huang, Natural cellulose based self-assembly towards designed functionalities, *COCIS*, 35 (2018) 1-8. <https://doi.org/10.1016/j.cocis.2017.12.008>.
- [145] D. W. O'Connell, C. Birkinshaw, and T. F. O'Dwyer, Heavy metal adsorbents prepared from the modification of cellulose: A review, *Bioresour. Technol.* 99 (2008) 6709-6724. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2008.01.036>.
- [146] S. Hokkanen, A. Bhatnagar, and M. Sillanpää, A review on modification methods to cellulose-based adsorbents to improve adsorption capacity, *Water Res.* 91 (2016) 156-173. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2016.01.008>.
- [147] G. Biliuta and S. Coseri, Cellulose: A ubiquitous platform for ecofriendly metal nanoparticles preparation, *Coord. Chem. Rev.* 383 (2019) 155-173. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2019.01.007>.
- [148] S. J. Suárez Forero, A. M. Candela Soto, J. A. Henao Martínez, and O. L. Bayona Ayala, Evaluación del desempeño del pretratamiento con peróxido de hidrógeno sobre bagazo de caña de azúcar para remoción de lignina, *ITECKNE*, 16 (2019) 21-28. <https://doi.org/10.15332/.v16i1.2158>

2. Capítulo 2: Procedimientos experimentales

La etapa experimental de esta Tesis se divide en cuatro secciones principales. En la primera sección, se realizan experimentos orientados a identificar las mejores condiciones para la preparación de bioadsorbentes a base de quitosano y alginato. Se exploran diversos parámetros de síntesis y operativas que podrían influir en la capacidad de adsorción de los materiales. En una segunda parte, luego de seleccionar la ruta de síntesis que arrojará el mejor rendimiento de adsorción, se llevan a cabo modificaciones con agentes funcionalizantes. Estos agentes se evalúan como potenciales sitios activos de adsorción y como formadores de poros en la estructura del material. La tercera etapa se enfoca en la introducción de agentes reticulantes, tanto físicos como químicos, con el objetivo de mejorar la resistencia química y mecánica del material, así como el ordenamiento de su porosidad. El último segmento involucra la incorporación de celulosa derivatizada en el material que ha demostrado el mejor desempeño. Cada una de estas etapas experimentales se complementa con pruebas de adsorción y caracterizaciones fisicoquímicas de los adsorbentes, lo que permite verificar el alcance de los objetivos propuestos.

A continuación, se detallan los dispositivos, precursores, reactivos y solventes utilizados, así como las metodologías, condiciones específicas empleadas para la síntesis y funcionalización de los biomateriales. También se describen los equipos de evaluación y las condiciones bajo las cuales se realizaron los ensayos de adsorción. Finalmente, se presentan las técnicas de caracterización utilizadas, ofreciendo una breve descripción de sus principios de operación y señalando aspectos particulares relevantes para el análisis de las muestras estudiadas.

2.1. Dispositivos para síntesis

Se presentan en orden alfabético, los dispositivos experimentales que se emplearon en esta Tesis para desarrollar la síntesis y caracterización de los biomateriales, describiendo las principales características de dichos instrumentos.

Balanza analítica: utilizada para pesaje rutinario de reactivos, marca OHAUS Pioneer PA114 (**Figura 2.1 a**), cuenta con resolución de 0,0001 g y capacidad máxima de 110 g, acondicionada en mesa anti-vibratoria, aislada de corrientes de aire y temperatura de funcionamiento a 25 °C.

Horno de vacío: utilizado para secado a temperatura y presión controladas al vacío, se utilizó horno marca TMAX Battery Equipments modelo dfz-6050 (**Figura 2.1 b**), con controlador de temperatura

electrónico digital, temperatura máxima de 250 °C con precisión de $\pm 0,1$ °C, que alcanza un grado máximo de vacío de 110 Pa. El horno se encuentra conectado a bomba de vacío rotativa a paletas en baño de aceite de dos etapas, marca Dosivac modelo DVR-2 de 130 L/min (**Figura 2.1 c**).

Liofilizador: equipo utilizado para secado por liofilizado o deshidratación por congelación de los biopolímeros, marca Flexi-Dry modelo FD-3-85A-MP con temperatura de condensador de -90°C y capacidad de condensador de 4 Kg (**Figura 2.1 d**).

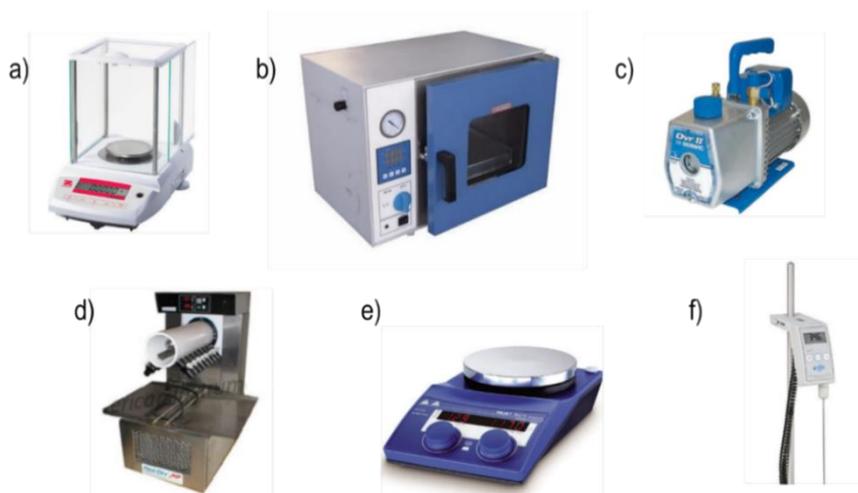


Figura 2.1. Dispositivos para síntesis de biomateriales de CS/SA/CD. a) balanza analítica, b) horno de secado, c) bomba de vacío, d) liofilizador, e) placa de agitación y calentamiento, f) termocupla.

Plancha de agitación magnética: este equipo se utilizó en la preparación de los biomateriales y de las disoluciones empleadas en las diferentes etapas de síntesis. Todo proceso químico implica el contacto entre los reactivos y solventes, lo cual, en general, se realiza creando un medio homogéneo en fase líquida mediante una adecuada disolución de los componentes, manteniendo la homogeneidad de la solución resultante con agitación. Para ello, se dispone dentro del recipiente de mezclado una varilla imantada (buzo magnético) recubierta de teflón, con diferentes medidas y formas para adaptarse a todas las necesidades de agitación, geometría del recipiente, viscosidades de las soluciones, etc. El sistema también cuenta con una resistencia para el calentamiento de la solución que se desea homogenizar. Este equipo también cuenta con una resistencia para el calentamiento térmico de la solución que se desea homogenizar. Se utilizó un agitador magnético marca IKA modelo RCT basic S000, motor con rango de velocidad de 50-1500 rpm (potencia calefactora de 600 W) (**Figura 2.1 e**).

Termocupla: dispositivo utilizado para censar, controlar y regular la temperatura del recipiente de preparación del material. Ajusta automáticamente la termostatación a diferentes factores como potencia, carga y dispersión térmica. Se utilizó Termostador digital Velp Scientica F208B0063 VTF, el cual cuenta con una precisión de $\pm 0,5$ °C y resolución de 0,2 °C (**Figura 2.1 f**).

pH metro: instrumento científico que mide la actividad del ión hidronio (H_3O^+) en soluciones acuosas, indicando su grado de acidez o alcalinidad expresada como pH. El equipo está conformado por un electrodo de membrana (sensor o sonda) y por un dispositivo para medir el potencial. El sensor de pH

está conformado por un electrodo de referencia (Ag/AgCl) y un electrodo indicador de vidrio (sensible al pH con solución interna de KCl 0,1M). Se utilizó instrumento Bante instrument PHS-25CW, el cual permite medir en el rango de 0 – 14 unidades de pH (UpH) en un rango de temperatura de 0 – 100 °C. Cuenta con una precisión de $\pm 0,05$ UpH y permite calibración en 2 puntos con buffer de pH certificados. Este dispositivo se utilizó para controlar el pH de las soluciones acuosas en la preparación del material y en los experimentos de adsorción.

2.2. Reactivos, precursores y solventes

Los reactivos y precursores se usaron sin tratamientos previos, tal como los provee el fabricante. Quitosano (CS): $M_w = 50\text{--}150$ kDa, grado de desacetilación ≥ 85 %, Sigma-Aldrich. Alginato de sodio (SA): ácido manurónico / ácido gulurónico, relación (M / G) = 1:1, Sigma-Aldrich. Ácido acético glacial, Cicarelli p.a. Cloruro de calcio ($\text{Cl}_2\text{Ca}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 99 %, Biopack. Tripolifosfato de sodio 86 % (TPP), Sigma Aldrich. Glutaraldehído 50 % en agua (GLA), Sigma Aldrich. Hidróxido de sodio 98 %, Merck p.a. Ácido clorhídrico 37 %, Cicarelli. Sulfato de cobre ($\text{CuSO}_4\cdot 5\text{H}_2\text{O}$), JT Baker. Ácido etilendiaminotetraacético tetrasódico 98 %, Merck. Agua destilada (< 10 $\mu\text{mho/cm}$ a 25 °C).

2.3. Preparación de bioadsorbentes de quitosano y alginato

Para la preparación de los materiales de base biopolimérica (CS y SA), se propuso una metodología sistemática donde se investigó la influencia de varios parámetros de síntesis sobre el rendimiento de adsorción. Para evaluar el impacto de cada factor, se midió q_e en cada etapa utilizando soluciones de cobre como contaminante modelo. La **Figura 2.2**, ilustra las etapas del proceso experimental. Las etapas de adecuación de síntesis se realizaron bajo la valoración de la adsorción de cobre, para luego continuar con la evaluación de otros sorbatos.

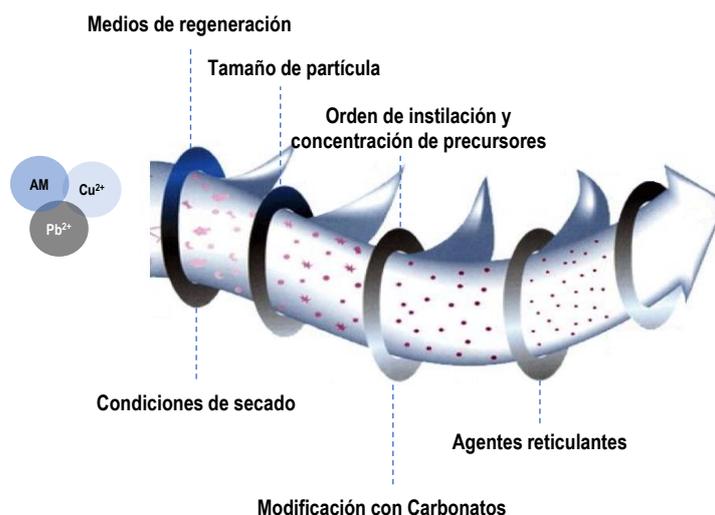


Figura 2.2. Esquema del desarrollo del proceso experimental para la obtención de bioadsorbentes eficientes en la remoción de contaminantes en fase acuosa.

2.3.1. Ensayos de medios de regeneración – Etapa I

Los protocolos de síntesis propuestos por Kuczajowska-Zadrożna *et al.* [1] y Mokhtari *et al.* [2] se tomaron como referencia para la obtención de los materiales adsorbentes. El procedimiento elegido fue el siguiente: 1) Se dispersó SA (0,5 g) en 80 mL de agua destilada con agitación magnética durante 2 h a temperatura $T_0 = 25\text{ }^\circ\text{C}$ para obtener una solución homogénea; 2) CS (0,5 g) se dispersó en 30 mL de una solución acuosa de ácido acético (CH_3COOH) al 2,0 % v/v, también con agitación magnética durante 2 h a T_0 ; 3) La solución de CS se añadió gota a gota a la solución de SA a 0,5 mL/min, con agitación continua (250 rpm) durante 24 h a T_0 (**Figura 2.3 a**); y 4) La suspensión coloidal resultante de la mezcla CSA (relación másica 1:1) [3], se dividió en tres porciones para probar tres rutas de gelificación distintas (R1, R2 y R3). El uso de CaCl_2 y NaOH en todos los medios de regeneración tiene como objetivo aprovechar las propiedades gelificantes del alginato frente a metales como el calcio y la insolubilidad del quitosano en medios neutros y alcalinos (**Figuras 2.3 b-d** y 2.5 – Etapa I).

Ruta 1 (R1): La mezcla de CSA se instiló en una solución de CaCl_2 0,1 M bajo agitación continua durante 24 h. El hidrogel obtenido se filtró, se lavó con agua desionizada (3 veces con 50 mL de agua) y se secó a $60\text{ }^\circ\text{C}$ durante 5 h (C, secado convencional). La muestra fue designada como CSAR1-C.

Ruta 2 (R2): La mezcla de CSA se añadió gota a gota a una solución de CaCl_2 0,1 M y se agitó durante 24 h. Luego la suspensión se filtró, se lavó y el gel se añadió a NaOH al 1 % p/v manteniendo la agitación magnética durante 24 h. El material resultante se neutralizó con HCl 1 % v/v. El gel obtenido se filtró, se lavó con agua destilada (3 veces con 50 mL) y se secó en estufa (convencional) a $60\text{ }^\circ\text{C}$ durante 5 h. La muestra se nombró CSAR2-C.

Ruta 3 (R3): La mezcla de CSA se incorporó en una solución de CaCl_2 0,1 M agitada durante 2 h, luego se añadió NaOH concentrado (50 % p/v) a la solución de CaCl_2 0,1 M hasta obtener una concentración final de NaOH al 1 % p/v y la agitación se mantuvo constante durante 24 h (*vía one-pot*). Las partículas resultantes fueron neutralizadas con HCl 1 % v/v, filtradas, lavadas con agua desionizada (3 veces con 50 mL) y secadas por método convencional a $60\text{ }^\circ\text{C}$ durante 5 h. La muestra se rotuló CSAR3-C.

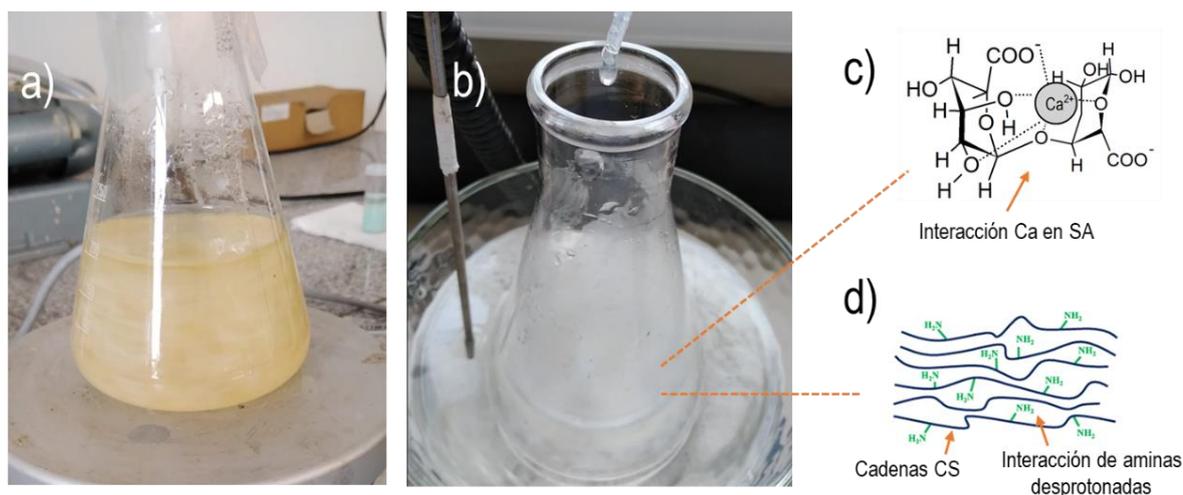


Figura 2.3. Ensayos de medios de gelificación: a) mezcla CSA, b) medio de regeneración R3, c) interacciones de SA-Calcio, d) Cadenas de CS en medio neutro y básico.

2.3.2. Rutas de secado – Etapa II

Luego del análisis del comportamiento de adsorción de cobre (según el procedimiento descrito en el ítem 2.6) en todos los materiales preparados (CSAR1-C, CSAR2-C y CSAR3-C) de la Etapa I, se seleccionó el biomaterial con mejor rendimiento en la adsorción de Cu^{2+} para investigar el efecto del proceso de secado sobre las características funcionales y morfológicas de los adsorbentes, y sobre el rendimiento de adsorción.

Se propusieron dos métodos de secado (S) adicionales aparte del secado convencional (C): (i) secado al vacío (V) a 0,6 bar y 60 °C durante 6 h, y (ii) liofilización (L) a -90 °C y condiciones de vacío ≤ 150 mTorr durante 24 h (**Figura 2.4 a-b**). Los materiales finales se nombraron CSARi-S, donde Ri: R1, R2 o R3, y S: C, V o L (**Figura 2.5 – Etapa II**).

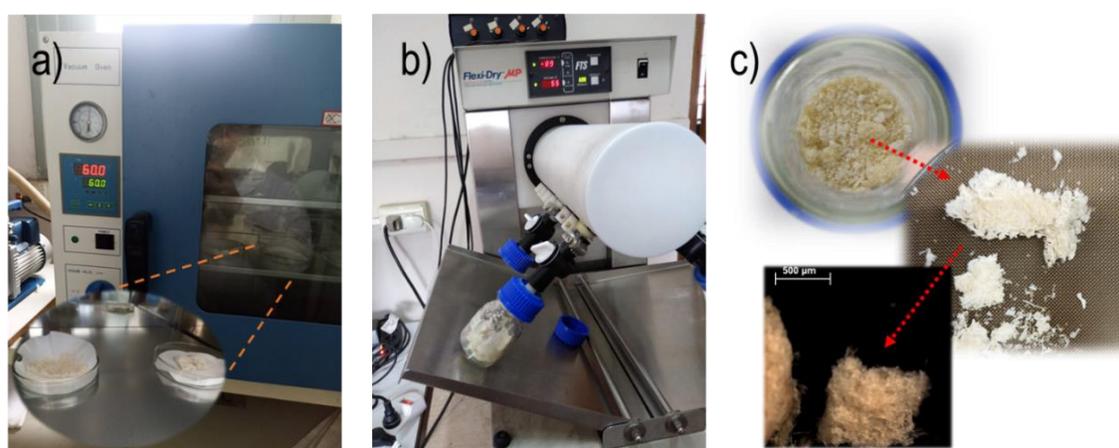


Figura 2.4. Variación en las condiciones de secado y tamaño de partícula: a) secado al vacío, b) liofilizado, c) tamizado de muestra.

2.3.3. Tamaño de partícula – Etapa III

Para examinar la influencia del tamaño de partícula del adsorbente en el rendimiento de remoción de cobre, el material con mejor rendimiento de adsorción derivado de la Etapa II se dividió en cuatro fracciones granulométricas utilizando tamices: T-100, T-70, T-40 y T-20. Las distribuciones finales de tamaño de partículas resultaron: 150-210 μm , 210-420 μm , 420-840 μm y > 840 μm , respectivamente (**Figura 2.4.c**). Posteriormente, se evaluaron los materiales para determinar la remoción de cobre.

2.3.4. Preparación de blancos de alginato y quitosano

Se sintetizaron y regeneraron separadamente SA y CS, utilizando los métodos Ri y las condiciones de secado (S) propuestas, para tener como referencia el comportamiento de los promotores (Bk: blancos). Se evaluó la capacidad de adsorción de cobre de estos materiales tanto de forma individual como en mezcla mecánica, seleccionando los tamaños de partícula que arrojaron mejores resultados. Los materiales resultantes se denominaron Bk-SARiS y Bk-CSRiS (donde Ri: R1, R2 o R3 y S: C, V o L).

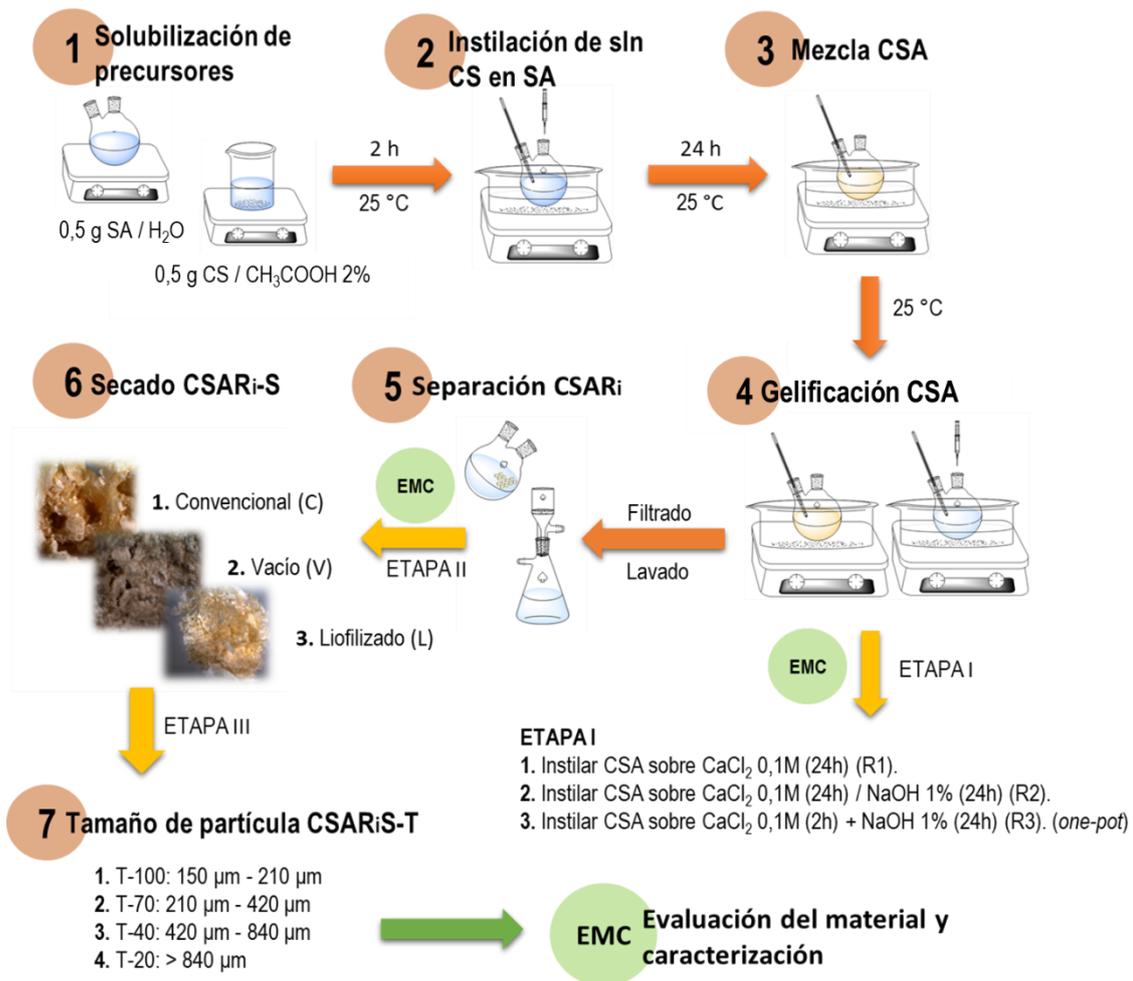


Figura 2.5. Esquema de síntesis de compuestos a base de quitosano y alginato. Ri: rutas de gelificación (R1, R2 o R3); S: secado (C, V, L); T-j: rango de tamaño de partícula (j: 100, 70, 40 o 20). SA: Alginato de Sodio; CS: quitosano; sln: solución; EMC: Evaluación y caracterización de materiales.

2.4. Funcionalización de biomateriales de quitosano y alginato con carbonato

Se prepararon biocompuestos a base de quitosano y alginato de sodio (CSA) utilizando carbonato de sodio con dos propósitos específicos: (i) la generación *in situ* de carbonato de calcio como centro activo de adsorción (CSAS_{Ca} – Etapa IV) y (ii) la formación de material poroso (CSASP_{Ca} – Etapa V). Los materiales se sintetizaron siguiendo los procedimientos que mostraron mejor rendimiento según los ítems del punto 2.3, utilizando el carbonato de sodio como precursor [4], [5]. No obstante, se propusieron algunos ajustes sobre la ruta base para mejorar la viscosidad y la compatibilidad de los precursores, entre estos, igualar los volúmenes de disolución de CS y SA (0,5 % p/v), incrementar las temperaturas de solubilización y mezcla de CSA a 40 °C, y ajustar el pH de los precursores CS y SA a 4,7 antes de la mezcla.

Se exploraron otras condiciones de secado (S) en combinación con metanol para desplazar el agua de la estructura del material, con el objetivo de emplear condiciones de secado suaves que preserven la

integridad estructural de los compuestos y optimizar los requisitos operativos en la preparación del material. Se probaron tres métodos de secado (S): liofilización (L), secado al vacío con metanol (M), y una combinación de liofilización seguida de secado al vacío con metanol (LM). Estos enfoques buscan obtener características estructurales y superficiales adecuadas para mejorar la capacidad de adsorción. Las muestras obtenidas fueron designadas de la siguiente manera: CSAL_Ca, CSAM_Ca y CSALM_Ca, donde CS: quitosano, A: alginato, L: liofilizado, M: metanol y Ca: centros activos de carbonato de calcio.

En la etapa V, correspondiente a la formación de poros (P) -utilizando los carbonatos de calcio producidos de forma “*in situ*”, se evaluó el impacto del orden de combinación de los precursores (CSA o ACS) y la influencia de la concentración inicial de CS y SA (0,25 %; 0,5 %; 1,0 % p/v). Estos materiales fueron evaluados frente a la captura de iones cobre y plomo.

2.4.1. Preparación de CSAL_Ca – Etapa IV

En dos matraces de fondo redondo, se disolvieron los siguientes reactivos bajo agitación vigorosa a 40 °C: 0,5 g de SA en 100 mL de agua y 0,5 g de CS en 100 mL de solución acuosa de ácido acético (CH₃COOH) al 2,0 % v/v. Para formar la mezcla de CSA, la solución de CS se añadió a una velocidad de 0,5 mL/min en la solución de SA, registrando un pH final aproximado de 3,3. Luego de 24 h de agitación continua, el gel CSA se introdujo gota a gota en una solución de CaCl₂ 0,1 M, manteniendo una proporción 1:1,5, respectivamente, controlando la temperatura T₀ del sistema durante 2 horas. Posteriormente, la mezcla se neutralizó a un pH de 6 usando NaOH al 1 %, seguido de la adición de 0,5 g de Na₂CO₃, después de 1 h de agitación, se agregó NaOH al 1 % de forma gradual hasta alcanzar pH de 10, siendo este paso clave para la generación “*in situ*” de carbonatos (GIC) superficiales. Luego de 24 horas, el sólido resultante se filtró, se lavó con agua destilada, y fue sometido a liofilización durante 24 horas a -90 °C y vacío ≤ 150 mTorr. Por último, el material obtenido se suspendió en 100 mL de agua, se neutralizó a pH 7 con HCl 1 M, se filtró, se enjuagó minuciosamente con agua desionizada y se secó a 60 °C y 0,5 bar durante seis horas. El tamaño de las partículas se controló cuidadosamente dentro del rango de 420-840 μm mediante tamizado (**Figura 2.6**).

2.4.2. Preparación de CSAM_Ca – Etapa IV

El proceso de preparación de CSAM_Ca resultó similar al de CSAL_Ca, siendo la principal diferencia la sustitución de la liofilización por un secado al vacío a 60 °C y 0,5 bar durante 24 horas. Antes de este paso, el material fue minuciosamente enjuagado con abundante agua y 50 mL de metanol. A continuación, el compuesto se lavó, se neutralizó a pH 7 con HCl y se sometió nuevamente a un lavado adicional con agua y 50 mL de metanol. Finalmente, CSAM_Ca se secó a 60 °C y 0,5 bar durante 6 horas, asegurando el control del tamaño de partícula dentro del rango de 420-840 μm (**Figura 2.6**).

2.4.3. Preparación de CSALM_Ca – Etapa IV

El proceso de preparación del material CSALM_Ca es similar al de la síntesis de CSAL_Ca. En este caso, la modificación se lleva a cabo antes de realizar el secado al vacío, donde se proporcionan enjuagues adicionales utilizando 50 mL de metanol (**Figura 2.6**).

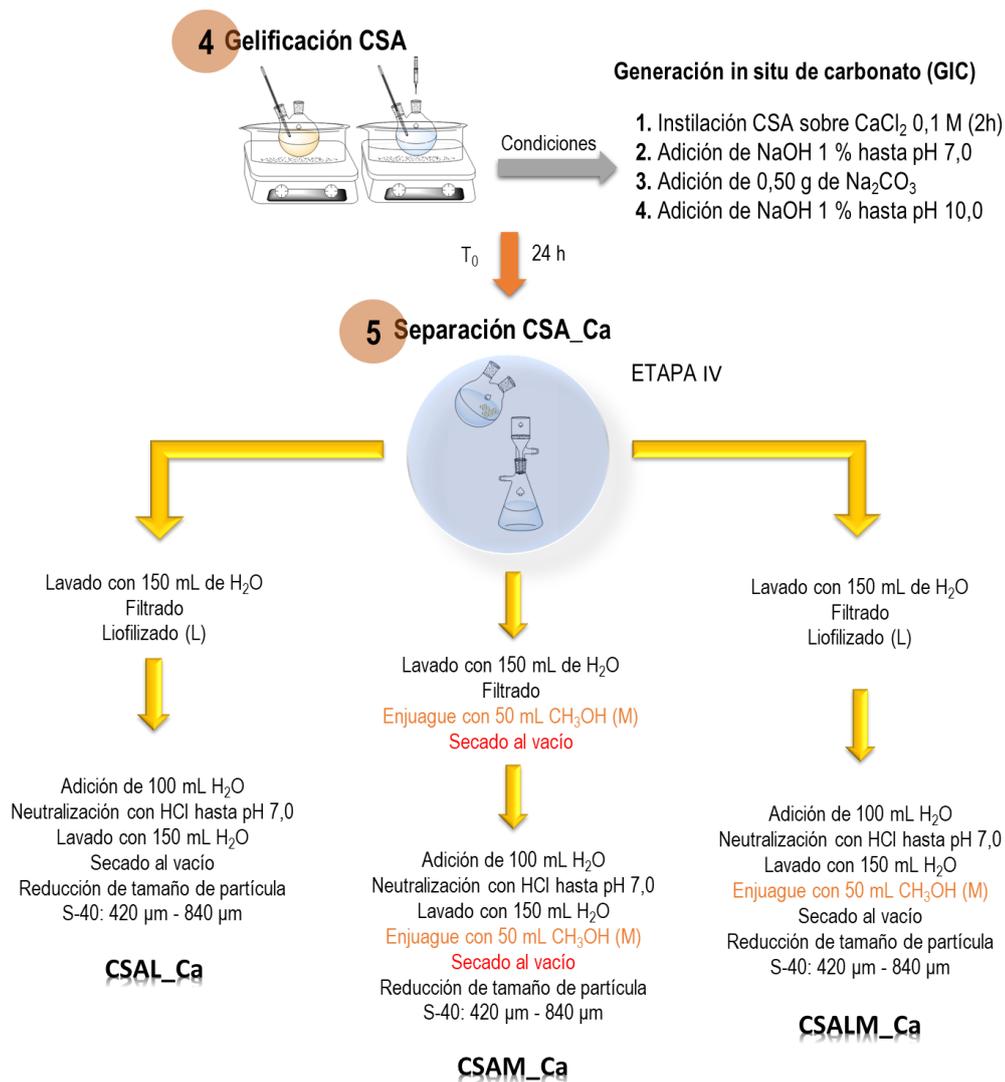


Figura 2.6. Esquema de síntesis de compuestos en base a quitosano (CS), alginato (A) y carbonato de calcio (Ca). L: liofilizado, M: metanol.

2.4.4. Preparación de CSALPM_Ca – Etapa V

En dos matraces de fondo redondo individuales se disolvieron los siguientes reactivos a 40 °C con agitación vigorosa, controlando el pH en 4,8: 0,5 g de SA en 100 mL de agua y 0,5 g de CS en 100 mL de solución acuosa de ácido acético (CH_3COOH) 2,0 % v/v. Para formar la mezcla de CSA, la solución de CS se agregó a una velocidad de 0,5 mL/min en la solución de SA, monitoreando la estabilidad del pH. Después de 24 h de agitación continua, el gel CSA se instiló gota a gota en una solución de CaCl_2 0,1 M, manteniendo una relación 1:1,5, controlando la T_0 del sistema y con agitación constante durante 2 horas. Posteriormente, la mezcla se neutralizó a pH de 6,0 usando NaOH al 1 % y se añadieron 0,5 g de Na_2CO_3 , después de 1 h de agitación se agregó NaOH al 1 % de forma gradual hasta que el pH alcanzó un valor de 10. Luego de 24 horas, el sólido resultante se filtró, se lavó con agua desionizada, y se sometió a liofilización durante 24 horas a -90 °C y condición de vacío ≤ 150 mTorr, (**Figura 2.7**).

Posteriormente, el material obtenido se suspendió en 100 mL de EDTA- Na_4 0,1 M por 2 h con agitación constante, se enjuagó minuciosamente con agua desionizada y se introdujo nuevamente en CaCl_2 , agregando Na_2CO_3 y ajustando el pH a 10 con NaOH al 1 %. Finalmente, la suspensión se filtró, y el filtrado se lavó con agua destilada, se enjuagó con metanol, y fue secado a 60 °C y 0,5 bar durante seis horas. El tamaño de las partículas del material se controló cuidadosamente dentro del rango de 420-840 μm mediante tamizado.

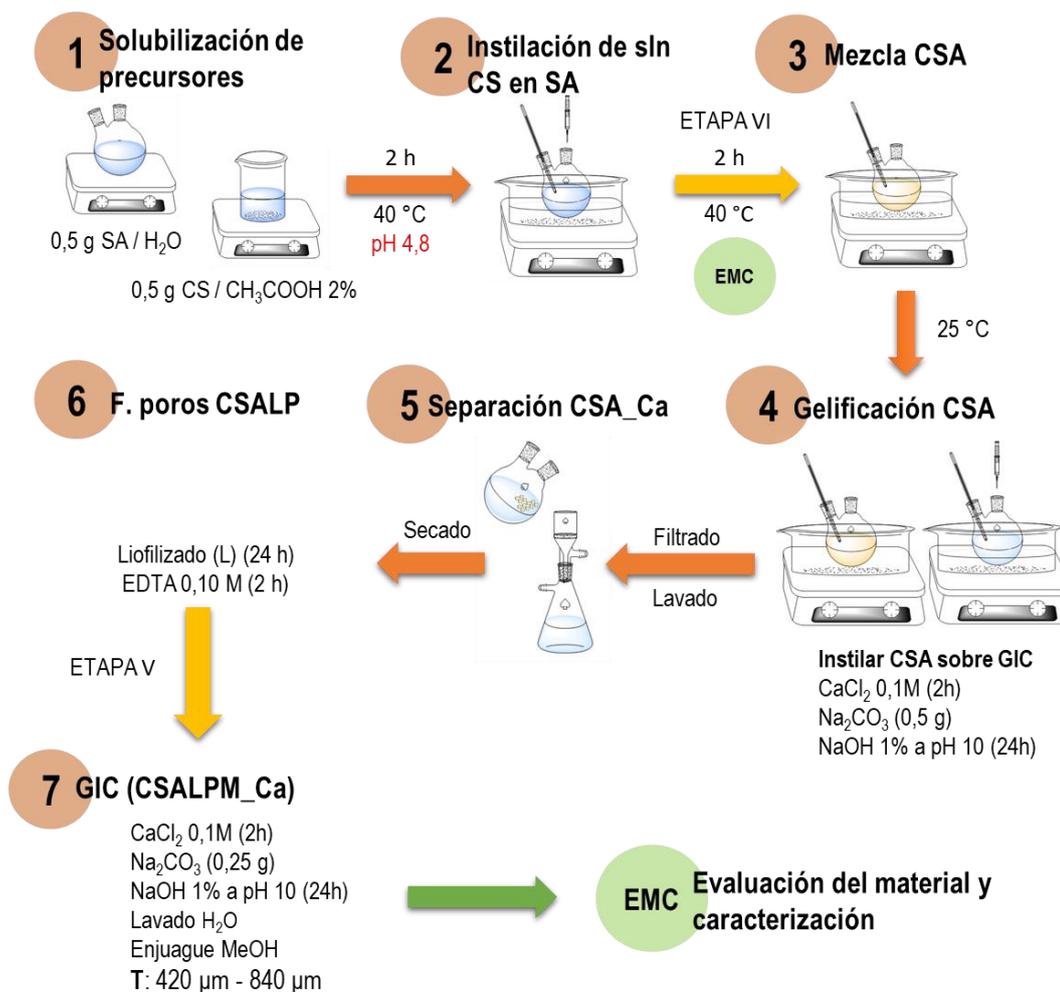


Figura 2.7. Esquema de síntesis para la obtención de material compuesto de quitosano (CS), alginato (A) y carbonato para formación de centros activos (Ca) y de poros (P). GIC: Generación in situ de Carbonato.

2.4.5. Preparación de ACSLPM_Ca – Etapa VI

El proceso de preparación de ACSLPM_Ca fue similar al de CSALPM_Ca, siendo la principal variación el instilado de SA sobre CS, para formar la mezcla ACS (**Figura 2.8**). En este ítem también se evaluó la influencia de la concentración inicial de los precursores CS y SA, disolviendo tres cantidades distintas de cada uno (0,25 g, 0,5 g y 1,0 g) en 100 mL de los correspondientes disolventes.

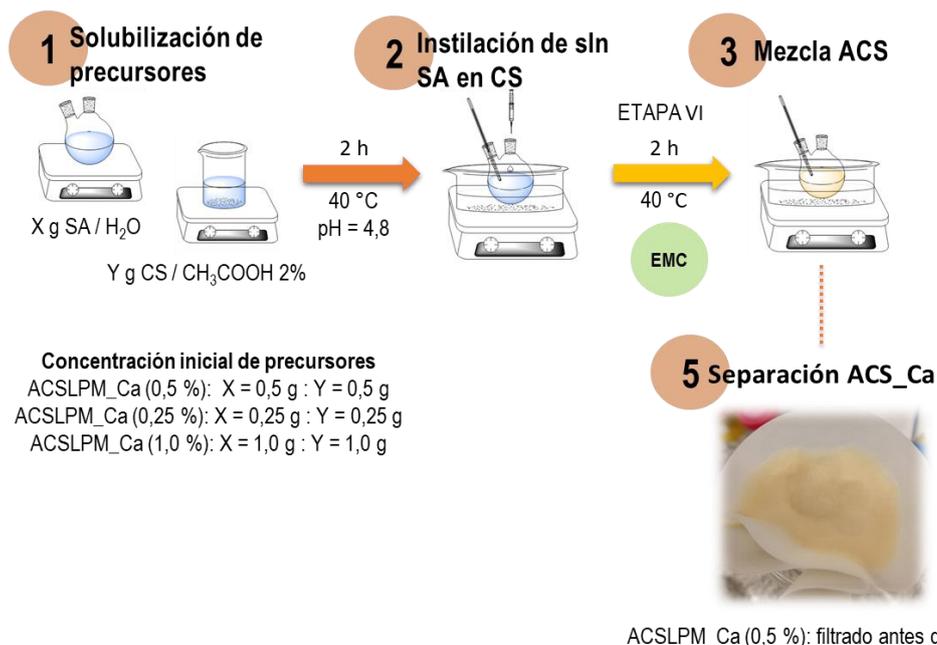


Figura 2 8. Esquema de síntesis para la obtención de ACSLPM_Ca con distintos niveles de concentración inicial de precursores (0,25 %, 0,5 % y 1,0 %).

El estudio del efecto del orden de instilación de los precursores, junto con su concentración inicial, tiene como objetivo optimizar la compatibilidad en el medio de síntesis y lograr una distribución homogénea de CS y SA, con el fin de mantener o mejorar la capacidad de adsorción obtenida mediante el protocolo 2.4.4.

2.5. Reticulación de compuestos de quitosano y alginato

La reticulación de biopolímeros como el quitosano y el alginato se realiza con el objetivo de mejorar varias propiedades fundamentales, tales como la resistencia mecánica, la estabilidad química, la integridad estructural en diferentes medios acuosos y la porosidad de los materiales [6], [7], [8].

En esta sección se prepararon biocompuestos de triple red [9], utilizando precursores como quitosano, alginato de sodio (ACS) y carbonato de sodio, reticulantes (E) mediante dos enfoques: (i) reticulación iónica con tripolifosfato (T) [10] (ii) reticulación covalente con glutaraldehído (G), (**Figura 2.9**) [11].

2.5.1. Preparación de ACSTLPM_Ca – Etapa VII

En dos matraces de fondo redondo individuales se disolvieron los siguientes reactivos a 40 °C con agitación vigorosa y control de pH en 4,8: 0,5 g de SA en 100 mL de agua y 0,5 g de CS en 100 mL de solución acuosa de ácido acético (CH₃COOH) al 2,0 % v/v. Para formar la mezcla de ACS, la solución de SA se agregó a una velocidad de 0,5 mL/min en la solución de CS, monitoreando la estabilidad del pH. Después de 24 h de agitación continua, el gel ACS se agregó gota a gota en una solución de CaCl₂ 0,1 M / TPP 0,25 %, manteniendo la relación 1:1,5, controlando la T₀ del sistema y agitación constante durante 2 horas. Posteriormente, la mezcla se neutralizó a pH de 6,0 usando NaOH al 1 % y se añadieron 0,5 g de Na₂CO₃, luego de 1 h de agitación se agregó NaOH al 1 % de forma gradual hasta

que el pH alcanzó un valor de 10. Luego de 24 horas, el sólido resultante se filtró, se lavó con agua destilada, y se sometió a liofilización durante 24 horas a $-90\text{ }^{\circ}\text{C}$ y condición de vacío $\leq 150\text{ mTorr}$.

Posteriormente, el material obtenido se suspendió en 100 mL de EDTA- Na_4 0,1 M por 2 h con agitación constante, se enjuagó minuciosamente con agua desionizada y se introdujo nuevamente en CaCl_2 , agregando Na_2CO_3 y ajustando el pH a 10 con NaOH al 1 %. Finalmente, la suspensión se filtró después de 2h de agitación, y el filtrado se lavó con agua destilada, se enjuagó con metanol, y se secó al vacío a $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ y 0,5 bar durante 6 horas. El tamaño de las partículas del material se controló cuidadosamente dentro del rango de $420\text{--}840\text{ }\mu\text{m}$ mediante tamizado, (**Figura 2.9**).

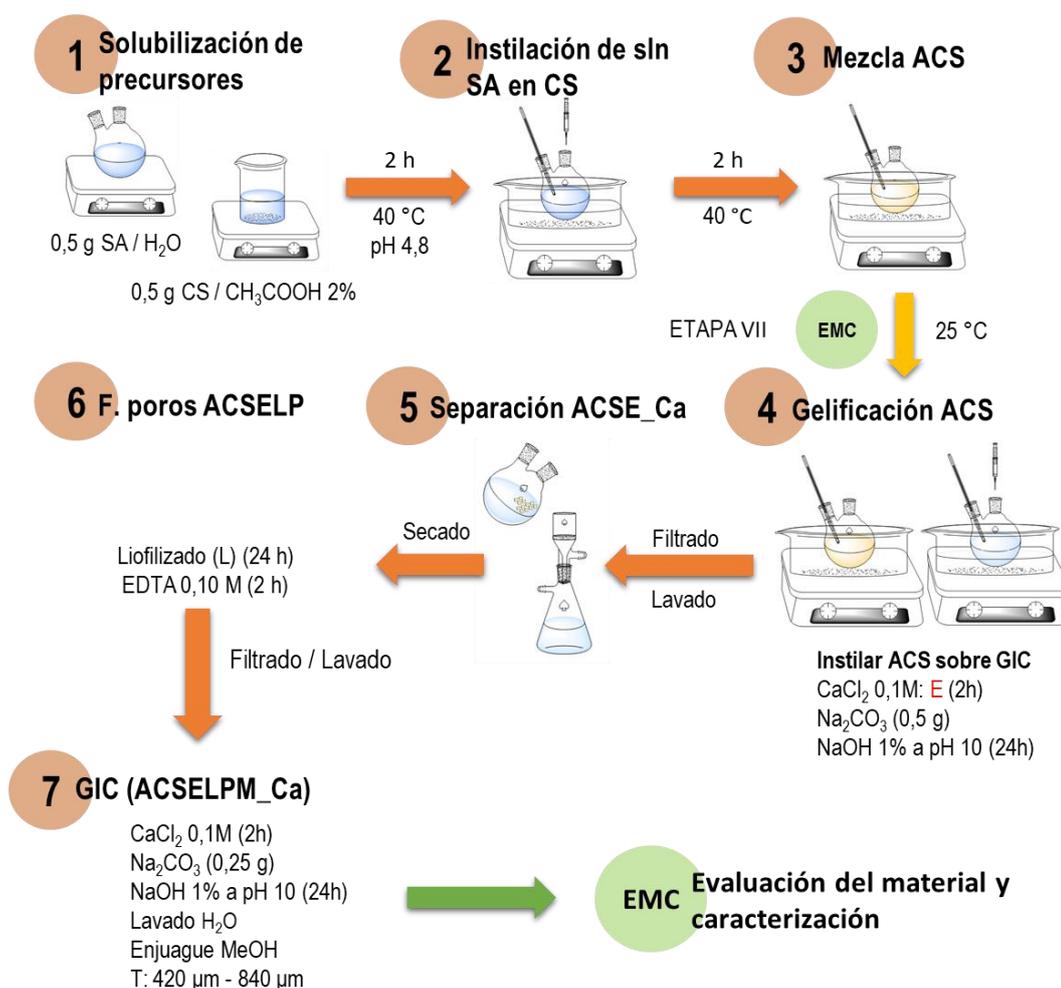


Figura 2.9. Esquema de síntesis para la obtención de compuestos reticulados ACSELPM_Ca (E: T y G).

2.5.2. Preparación de ACSGLPM_Ca – Etapa VII

El proceso de preparación de ACSGLPM_Ca resultó similar al de ACSTLPM_Ca, siendo la principal diferencia el agregado de glutaraldehído 10 % (G) en reemplazo de TPP (**Figura 2.9**). Para efectos comparativos, se sintetizó el material sin formación de poros con carbonato ACSGLM_Ca.

2.5.3. Preparación de FACM-ACSLG – Etapa VIII

Como fuente de celulosa se utilizó como materia prima la pulpa para disolver comercial Austrocel® producida a partir de madera de abeto proporcionado por Hallein (Austria). La funcionalización que implica reemplazar los grupos -OH en las unidades de glucosa anhidra (AGU) por grupos carboxilo, se realizó con monocloracetato de sodio. El grado de sustitución y el contenido de grupos carboxilos de la fibra carboximetilada (FACM), resultó 0,11 y 21,2 (meq/100g) respectivamente. Estas determinaciones han sido desarrolladas de forma previa por investigadores asociados a INCAPE.

Se pesaron 0,25 g de FACM y se impregnaron con 50 mL de solución ACS (1:1) por 24 h. Posteriormente la fibra impregnada se depositó en solución reticulante de CaCl_2 0.1M/glutaraldehído 10 %, después de un tiempo de contacto de 2h el pH se ajustó a 10 y después de 24 h de agitación la muestra fue filtrada, lavada y congelada. Por último, el material fue liofilizado en las mismas condiciones preestablecidas en la investigación.

2.6. Análisis de adsorción

Se investigó de manera exhaustiva la capacidad de adsorción de los bioadsorbentes preparados frente a soluciones de adsorbatos como el cobre, el plomo y el azul de metileno, evaluando el impacto de la modificación del protocolo de síntesis. Estos análisis se realizaron en modo discontinuo con agitación magnética a 150 rpm, utilizando 50 mL de soluciones de adsorbato con concentraciones que oscilaron entre 10 - 1000 mg/L. Antes de evaluar el proceso de adsorción, los adsorbentes se activaron mediante inmersión en agua desionizada a la temperatura experimental durante 30 minutos.

Para verificar los parámetros de síntesis (pH, temperatura, tiempo de contacto, etc.) sobre la capacidad de adsorción de los biomateriales, se propusieron modificaciones en un rango competitivo respecto a los adsorbentes convencionales de acuerdo a la variable de interés. El efecto del pH se controló cuidadosamente dentro del intervalo de 2 a 6, ajustándolo con NaOH 0,1 M o HCl 0,1 M, las dosis de adsorbente (DAd) variaron entre 0,25 y 1,0 g/L, con un tiempo máximo de contacto (Θ_c) de hasta 24 h (1440 min). Además, se evaluó el efecto de la variación de la temperatura sobre la capacidad de adsorción (q_e), desarrollando experimentos en un rango entre 20 a 35 °C [2], [12], [13].



Figura 2.10. Sistema de adsorción y cuantificación de adsorbatos.

La concentración de cobre se cuantificó utilizando el método de Neocuproína (SM 3500-Cu B) monitoreando la absorbancia a 457 nm en un espectrofotómetro UV-Vis (Varian Cary 50) (**Figura 2.10**).

Para las concentraciones de plomo y calcio, se empleó el método SM 3120-B mediante espectroscopía emisión atómica con plasma de acoplamiento inductivo (ICP-OES AVIO 200) [14]. La determinación de azul de metileno se desarrolló utilizando UV-Vis [15].

La capacidad de adsorción de contaminantes se determinó mediante las ecuaciones (2.1 – 2.2), mientras que el porcentaje de eliminación (R %) de adsorbato se calculó a partir de la ecuación (2.3).

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t) V}{W} \quad (2.1)$$

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) V}{W} \quad (2.2)$$

$$R(\%) = \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} \times 100 \quad (2.3)$$

En la **Figura 2.10**, se ilustra a que corresponde cada variable de las ecuaciones mencionadas.

2.6.1. Experimentos de cinética isoterma de adsorción

Como se mencionó en el ítem 1.4.1, la finalidad de medir la cinética de adsorción es describir la velocidad de retención y los tiempos de residencia del adsorbato en el seno de la fase sólido-líquido. Este análisis también complementa la información obtenida de las técnicas de caracterización del material, permitiendo explicar mecanismos de reacción química, difusión, y/o transferencia de materia, que pueden dominar, competir o cooperar durante el proceso de adsorción [16], [17], [18]. Por lo tanto, el objetivo del estudio cinético se basa en identificar el modelo que mejor representa los datos experimentales, para ello en este trabajo se proponen los modelos cinéticos empíricos de pseudo primer orden (2.4) propuesto por Lagergren [19] y de pseudo segundo orden (2.5) propuesto por Ho y McKay [20].

$$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t}) \quad (2.4)$$

$$q_t = \frac{k_2 q_e^2 t}{(1 + k_2 q_e t)} \quad (2.5)$$

Para evaluar los modelos cinéticos implicados en el proceso de adsorción, se tomaron muestras en diferentes intervalos de tiempo para cada sistema siguiendo las instrucciones del punto 2.6. Las concentraciones iniciales utilizadas se fijaron en el intervalo de 100 - 200 mg/L. Antes de la medición de la concentración C_t en el sistema mediante el método de cuantificación seleccionado, las muestras

fueron centrifugadas a 1500 rpm durante 5 minutos para identificar y asegurar la eliminación de posible material en suspensión. En los casos necesarios, se realizaron diluciones de la muestra para garantizar la medición dentro del rango lineal del método de cuantificación. Como control de calidad, se incluyó un blanco reactivo y un estándar de control entre el lote de muestras a analizar. Todas las pruebas se realizaron por triplicado, asegurando que los errores fueran aceptables, manteniéndose por debajo del 10 %.

Una vez determinadas las condiciones y el tiempo de equilibrio de los sistemas de adsorción, es esencial determinar el comportamiento en el estado de equilibrio bajo distintos niveles de concentración [21], [22]. La distribución del soluto en equilibrio entre la fase sólido-líquido a una temperatura fija se representa mediante isothermas que permiten visualizar cómo la capacidad de adsorción (q_e), varía con la concentración inicial del adsorbato en la solución. Generalmente la capacidad de adsorción aumenta al incrementar la concentración de adsorbente, aunque este incremento no siempre es proporcional. Diversos modelos teóricos se han propuesto para describir los procesos de adsorción, abarcando desde la adsorción en monocapa y multicapa hasta fenómenos de desorción [23]

El modelo de Freundlich es una expresión empírica que describe la adsorción en superficies heterogéneas, donde los sitios de adsorción tienen energías variadas y distribuidas exponencialmente en función de sus afinidades. Este modelo asume que el proceso de adsorción ocurre predominantemente por fisorción [24], y se expresa matemáticamente como:

$$q_e = K_F C_e^{1/n_F} \quad (2.6)$$

Por otro lado, la isoterma de adsorción de Langmuir es una de las más utilizadas para describir la adsorción de sustancias disueltas en soluciones acuosas [25]. Este modelo se basa en el supuesto de que la superficie del adsorbente posee un número finito de sitios activos, todos ellos con la misma energía de adsorción, donde solo una molécula del adsorbato puede ser adsorbida en cada sitio, describiendo así un proceso de adsorción en monocapa. La ecuación correspondiente a la isoterma de Langmuir se expresa de la siguiente manera:

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (2.7)$$

En la tabla 1.3 del numeral 1.4.1, se definen las variables de las ecuaciones 2.6 y 2.7.

Para determinar las isothermas de adsorción, se trabajó con alícuotas de 50 mL de soluciones de adsorbato (cobre, plomo o azul de metileno) en concentraciones de 10, 20, 50, 100, 200, 400, 500 y 1000 mg/L. Estas soluciones se dispusieron en una serie de reactores de 100 mL y se sometieron a condiciones óptimas previamente establecidas, incluyendo dosis de adsorbente, pH, tiempo de contacto, y temperatura. Los modelos de isoterma de Freundlich (Ec. 2.6) y Langmuir (Ec. 2.7) se aplicaron para evaluar la termodinámica del proceso de adsorción de los contaminantes en el adsorbente, para analizar la distribución de los solutos entre las fases sólido-líquido en equilibrio.

2.6.2. Experimentos de desorción

Para investigar la desorción de los bioadsorbentes se escogieron dosis de adsorbentes de 1 g/L. La muestra con contaminante adsorbido se filtró y enjuagó con abundante agua destilada (100 mL), posteriormente, sobre la muestra se probaron agentes desorbentes (50 mL) que incluían EDTA-Na₄ 0,1 M o HCl 0.1M. A continuación, se agitaron las soluciones desorbentes a 150 rpm durante 2 h y la cantidad de contaminante se determinó en la solución final. Para investigar la reutilización de los bioadsorbentes, las muestras resultantes se lavaron con agua destilada, se secaron al vacío a peso constante y se determinó la pérdida de masa durante el proceso. Los bioadsorbentes, fueron sometidos a soluciones de regeneración y reutilizados para los estudios de adsorción posteriores (dosis de adsorbente = 1 g/L y C₀ = 200 mg/L). Este ciclo de adsorción-desorción se realizó consecutivamente tres veces más sobre el mismo adsorbente.

2.7. Técnicas de caracterización

Para realizar un seguimiento exhaustivo de las etapas de síntesis propuestas, comprender los factores que afectan el desempeño de los adsorbentes y evaluar los procesos de adsorción, es fundamental analizar las propiedades fisicoquímicas, estructurales y texturales de los materiales. A continuación, se presentan las técnicas de caracterización empleadas para el estudio de los precursores, la preparación de muestras y las etapas de síntesis, con el fin de correlacionar las características funcionales y morfológicas de los materiales con sus rendimientos de adsorción, junto con una breve descripción de cada una.

2.7.1. Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR)

La espectroscopia infrarroja (IR) o vibracional es una técnica que proporciona información sobre los enlaces químicos y la estructura molecular de un material mediante la interacción de la radiación con la materia a través de fenómenos como la absorción, emisión o reflexión. La región del espectro electromagnético correspondiente a la radiación IR abarca las longitudes de onda entre 0,7 y 1.000 μm , que a su vez se dividen en rangos conocidos como: infrarrojos cercanos, medios y lejanos, en función de su relación con el espectro visible. Las unidades típicas en los espectros de infrarrojos se reportan en términos de frecuencia (números de onda, con el símbolo cm^{-1}). De tal manera, la porción del espectro que corresponde al IR cercano es aproximadamente de 14.000–4.000 cm^{-1} (0,7–2,5 μm de longitud de onda), esta radiación de mayor energía se asocia con la excitación de modos de vibraciones moleculares armónicos o combinados. El IR medio, establecido en el rango de 4.000–400 cm^{-1} (2,5–25 μm) se utiliza principalmente para estudiar las vibraciones fundamentales y la estructura rotacional-vibratoria asociada. El IR lejano, aproximadamente 400–10 cm^{-1} (25–1.000 μm) tiene baja energía y se usa en espectroscopía rotacional y vibraciones de baja frecuencia [26], [27].

El principio básico de la técnica FTIR involucra el uso de un espectrómetro equipado con un interferómetro de *Michelson*, el cual permite registrar el espectro IR de una muestra. La fuente del espectrómetro emite un haz de radiación infrarroja que pasa a través del interferómetro, donde se divide en dos haces por un divisor de haz. Estos haces se recombinan tras recorrer diferentes caminos ópticos y se dirigen hacia la muestra. La señal resultante, captada por un detector, se convierte en un espectro

mediante la transformada de Fourier (FT), obteniendo un gráfico de transmitancia o absorbancia frente a la frecuencia (número de onda) (**Figura 2.11**).

La técnica se basa en que las moléculas absorben energía a frecuencias características cuando se exponen a radiación infrarroja. Esta absorción está asociada con vibraciones típicas de los enlaces moleculares que desarrollan cambios en el momento dipolar. Es importante señalar que por FTIR no es posible detectar vibraciones en moléculas con momento dipolar neto igual a cero, como O₂, H₂, o N₂. Hay diferentes modos normales de vibración en las moléculas que llevan asociado un movimiento característico de los átomos. Las vibracionales fundamentales se clasifican en: estiramientos (*stretching*) de tensión, donde cambia la posición relativa de los átomos con respecto al eje del enlace original; y deformación (*bending*) por torsión o flexión, donde cambia la posición relativa de los átomos con respecto al eje del enlace original. Cada frecuencia es específica de un modo vibracional o rotacional de un enlace o grupo funcional y son observadas en los espectros FTIR como bandas de vibración, lo que permite discriminar las especies presentes en el material analizado [26].

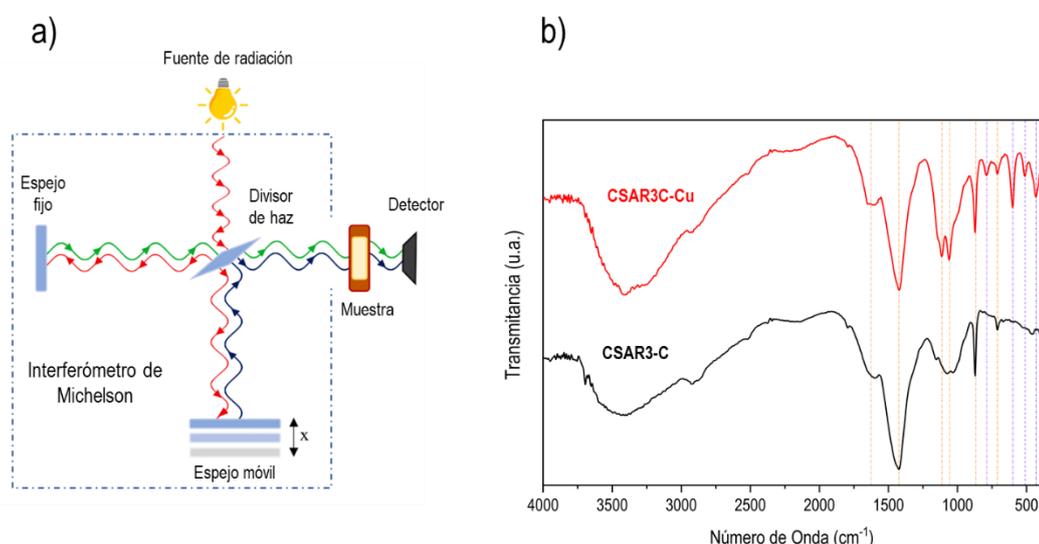


Figura 2.11. Técnica FTIR, a) Ilustración esquemática del principio de funcionamiento de la técnica, b) ilustración de espectro FTIR [28].

En esta Tesis esta técnica se utilizó para identificar las señales características de los precursores biopoliméricos y los adsorbentes obtenidos, así como para detectar modificaciones en los enlaces moleculares después de someter las muestras a pruebas de adsorción bajo diversas condiciones de reacción.

Los espectros se obtuvieron en un equipo FTIR Shimadzu modelo IRPrestige-21 con transformada de Fourier y detector DTGS, registrando la transmitancia de las señales en función de la longitud de onda, en el rango desde 400 a 4.000 cm⁻¹, con una resolución de 4 cm⁻¹ y 40 escaneos. Las muestras se prepararon mezclando el material con KBr (Sigma Aldrich, calidad espectroscópica) en una proporción 1:10 sobre una masa total de 100 mg, moliendo la mezcla en un mortero de ágata para homogeneizarla y luego comprimiendo la mezcla en pastillas auto-soportadas usando una prensa con una fuerza de 4

TN cm^{-2} durante 30 segundos. Esto permitió obtener pastillas delgadas con espesores consistentes entre las distintas muestras.

2.7.2. Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS)

La espectroscopia fotoelectrónica de rayos X consiste básicamente en la excitación, mediante un haz de rayos X, de los niveles internos de los átomos, provocando la emisión de fotoelectrones de la superficie, los cuales tienen energías características de los tipos de átomos presentes en la superficie. La profundidad de penetración de los rayos X es de 1-5 nm, por lo que es considerada una técnica de análisis superficial. La diferencia entre la energía del haz emitido ($h\nu$) y la energía cinética (EC) con la que el fotoelectrón sale luego de interactuar con la muestra, permite determinar la energía de enlace (EE) de los átomos de la muestra en estudio. La expresión que se asocia a este fenómeno es $EE = h\nu - EC$, donde h es la constante de Planck y ν la frecuencia de la onda. Cuando se emite un fotoelectrón, un electrón del nivel energético superior cae a la vacante del orbital interno, provocando un exceso de energía que da lugar a la emisión de un segundo electrón (Auger) (**Figura 2.12**) [29].

Esta técnica permitió investigar la composición química superficial de los biopolímeros preparados y modificado con especies metálicas posterior a los procesos de adsorción, también permitió verificar el estado de oxidación de los elementos. Para esto se adquirieron espectros de barrido amplio y espectros de alta resolución de regiones específicas XPS de C 1s, O 1s, N 1s, Na 1s, Cl 2p, S 2p, Ca 2p, Cu 2p y Pb 4f. Se empleó como referencia interna el pico de C 1s a 284,6 eV. El procesamiento de los datos y la deconvolución de las señales se realizaron utilizando el software Casa XPS. Los picos se ajustaron mediante una forma de onda Gaussiana-Lorentziana (70:30) después de restar una base de tipo Shirley tras lo cual también se determinó el área por integración.

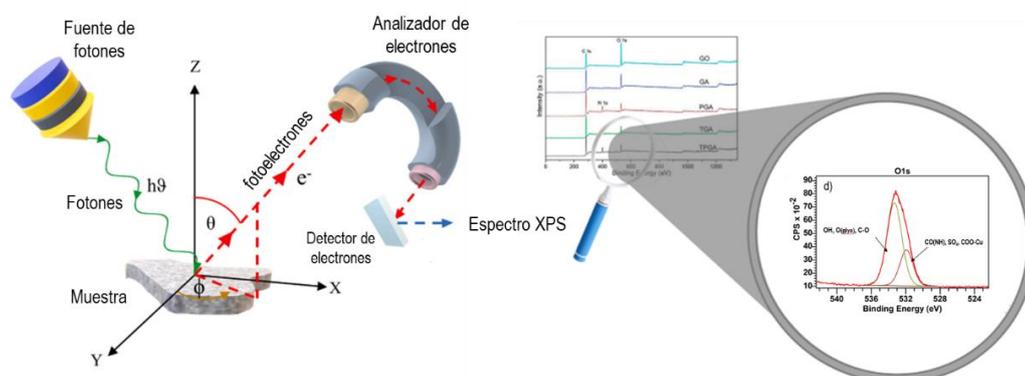


Figura 2.12. Ilustración esquemática del principio de funcionamiento de la técnica XPS y representación de un espectro resultante [28].

Los análisis de XPS se realizaron en un equipo Multitécnica Specs equipado con una fuente de rayos X dual Mg/Al y un analizador hemisférico PHOIBOS 150 en el modo transmisión analizador fijo (FAT). Los espectros se obtuvieron con una energía de paso de 30 eV y un ánodo de Mg y Al operado a 200 W. La presión durante la medida fue menor a $2 \cdot 10^{-9}$ mbar. La muestra fue prensada, soportada sobre porta muestras del instrumento y sometida a una evacuación en vacío de 10^{-3} mbar durante 15 minutos

a 120 °C en la cámara de carga. Luego fue evacuada durante 2 h en ultra alto vacío antes de las lecturas.

2.7.3. Potencial Z

Este parámetro es fundamental en los sistemas coloidales y también se utiliza en los procesos de adsorción para estimar la carga superficial de los adsorbentes y sus posibles interacciones con los adsorbatos. Las partículas sólidas dispersas en líquidos presentan en su superficie una doble capa eléctrica formada por iones, que comprende una capa de iones con carga opuesta fuertemente unidos a la superficie de la partícula (capa de Stern) y, más externamente, una capa de iones de distribución variable débilmente asociado que comprende la capa difusa. El movimiento de la partícula conduce a una disimilitud distintiva entre los iones en la capa difusa que se mueve junto con ella y los iones asociados con la fase dispersante a granel. El potencial electrostático en este límite depende de la carga superficial de la partícula y se conoce como el potencial zeta (**Figura 2.13 b**). Su valor varía en función de la superficie de la partícula, el pH y la fuerza iónica del medio. Generalmente, las partículas con valores de potencial zeta que oscilan entre -10 a $+10$ mV se consideran que tienen superficies neutras, mientras que aquellas con valores absolutos mayores de 30 mV (+/-) se consideran fuertemente catiónicas o aniónicas. Esta importancia de la medición radica en el hecho de que la carga superficial de las partículas individuales afecta la interacción entre partículas, lo que afecta su estabilidad en solución.

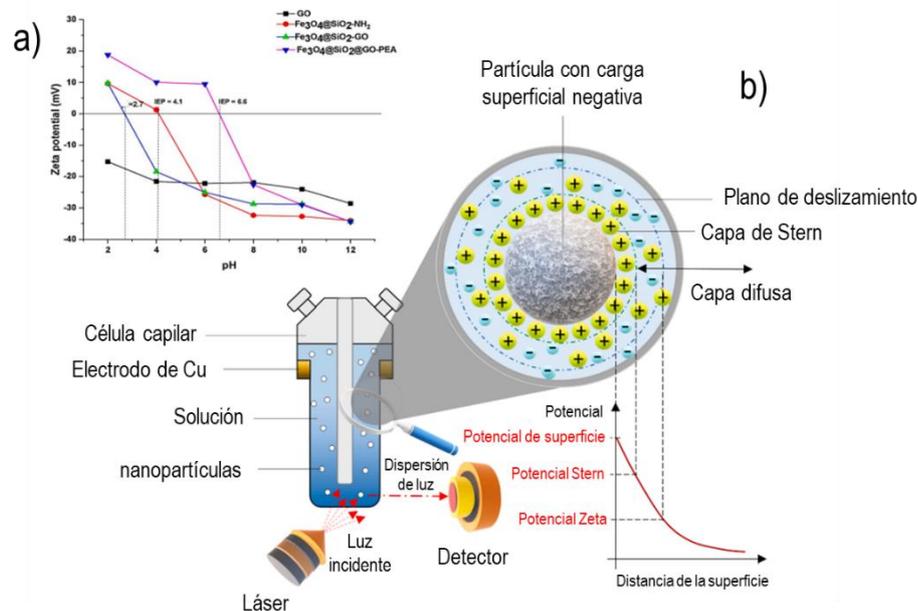


Figura 2.13. Potencial Z. a) perfiles de potencial z de varios materiales, b) Ilustración esquemática del principio de funcionamiento de la técnica potencial z [28].

Una de las formas de calcular el potencial zeta es a través de una combinación de la movilidad electroforética y la medición de la velocidad de las partículas en respuesta al campo eléctrico (velocimetría láser Doppler), esta técnica específicamente se conoce como M3-PALS (Phase Analysis

Light Scattering). El método consiste en aplicar un campo eléctrico en la suspensión, que induce el movimiento de las partículas a una velocidad proporcional a su carga superficial. Simultáneamente, se emite un haz láser a través de la muestra y se dispersa proporcionalmente a la velocidad de movimiento de las partículas. El cambio de frecuencia (desplazamiento Doppler) de la luz dispersada, proporcional a la velocidad de las partículas, se mide. A partir de la velocidad electroforética obtenida y conociendo la viscosidad y constante dieléctrica del medio, se calcula el potencial zeta mediante la ecuación de Smoluchowski (para medios acuosos diluidos) (**Figura 2.13**).

La variación del pH de una solución provoca en muchas ocasiones cambios en la carga y la magnitud del potencial Zeta o neutralización de la carga en la superficie de las partículas. Una medida sencilla y frecuentemente aplicada en material adsorbente es el punto de carga cero (PZC), que identifica el valor de pH en el cual el potencial zeta es cero (pH_{PZC}). Por debajo de este pH, la superficie se encuentra protonada (carga positiva) y por encima de ese pH, la superficie del adsorbente se desprotona adquiriendo carga negativa. El método consiste en añadir el adsorbente a soluciones dentro de un rango de valores de pH durante un tiempo de equilibrio determinado (por ejemplo 24 h) a temperatura constante, para identificar el punto (valor de pH) en el que no hay cambio en el pH de la solución causado por el material. La medición también se puede desarrollar mediante la determinación de la movilidad electroforética, midiendo la velocidad de las partículas y aplicando la ecuación de Henry. La presencia de grupos funcionales en el adsorbente que pueden ser protonados y desprotonados en función del pH, como el carboxilo y la amina, pueden jugar un rol importante en la carga superficial del material, en el caso en el que las cargas se anulan (carga superficial neta cero) se conoce como punto isoeléctrico (pI) proporcionando una movilidad electroforética igual a cero y un potencial Zeta nulo. Conocer estos parámetros permite variar las cargas de los adsorbentes para que sean más afines con los contaminantes.

Los análisis de potencial Z y pI se realizaron en un equipo Malvern, Zetasizer Nano ZS90 modelo ZEN 3690, equipado con un láser rojo (*Laser doppler velocimetry* - LDV) de 4 mW que opera a 632,8 nm y con ángulos ópticos de detección de 90° y celdas de potencial Z DTS1070. Los experimentos se desarrollaron con tamaños de partícula alrededor de 100 μm en solución acuosa y usando el modelo de Smoluchowski [30].

2.7.4. Difracción de rayos X (DRX)

La difracción de rayos X (DRX) es una técnica fundamental para la determinación de la estructura cristalina de los materiales. Los sólidos, a diferencia de los líquidos y gases, presentan fuerzas de cohesión que mantienen las partículas en posiciones fijas, conservando así la forma y el volumen del material. A nivel atómico, los sólidos pueden ser clasificados en dos categorías principales: amorfos y cristalinos. En los sólidos amorfos, los átomos, moléculas o iones se distribuyen de manera aleatoria, sin un orden específico en el volumen del material. En contraste, los materiales cristalinos se caracterizan por la organización periódica y repetitiva de sus componentes atómicos en las tres dimensiones del espacio, formando lo que se conoce como una red cristalina. Esta red está compuesta por una serie de puntos o nodos que representan las posiciones ocupadas por los átomos, iones o moléculas en el material. Cada material cristalino tiene parámetros característicos, como la disposición regular y ordenada en el espacio de sus elementos constituyentes que pueden ser identificados y analizados mediante la técnica de DRX. De esta manera, es posible obtener información detallada sobre la estructura interna del material, incluyendo el tamaño y la forma de las celdas unitarias, la disposición de los átomos en el espacio y los defectos cristalinos presentes [31].

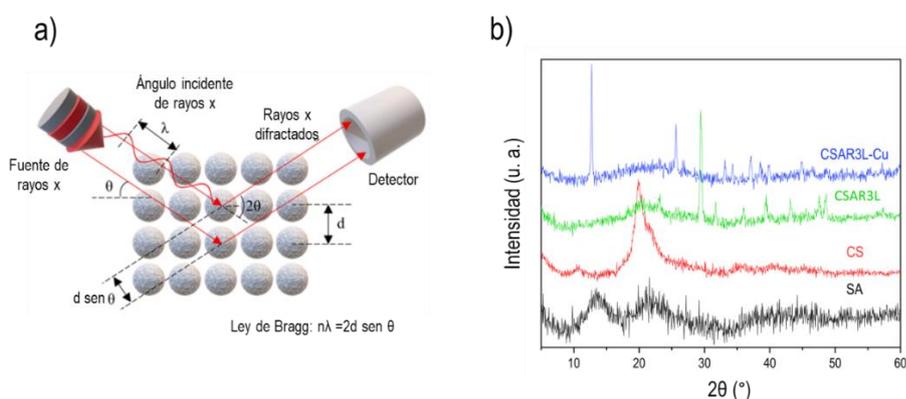


Figura 2.14. Difracción de rayos X. a) Esquema básico del principio de funcionamiento de la técnica DRX, b) espectros DRX de distintos materiales cristalinos y amorfos [28].

Para que se produzca la difracción de rayos X, deben cumplirse los siguientes requisitos: (i) El espaciado entre las capas de átomos o los planos del cristal “d” debe ser de una magnitud comparable a la longitud de onda de la radiación incidente “λ”, y (ii) Los planos del cristal o centros de dispersión deben estar distribuidos de manera muy regular en el espacio. Esta capacidad de difracción permite analizar la estructura interna de los cristales. [26]. Los materiales cristalinos tienen picos de difracción distintivos en ángulos específicos. Los picos anchos de DRX indican una estructura amorfa, mientras que los picos agudos evidencian una disposición cristalina. Las modificaciones químicas a menudo cambian la estructura del material, lo que se puede observar por el cambio en la intensidad, la amplitud y el cambio de ángulo de los picos, así como por la aparición de nuevos picos de DRX (**Figura 2.14 b**).

$$\sin \theta = \frac{n\lambda}{2d} \quad (2.8)$$

Donde θ representa el ángulo entre los rayos de incidencia y los planos de dispersión, n es un número entero (orden de difracción), λ es la longitud de onda de los rayos x, y d es la distancia entre los planos de la red cristalina.

Esta técnica se utilizó para identificar las fases cristalinas y amorfas de los adsorbentes. Se identifican los espectros de los precursores, las especies incorporadas en el proceso de síntesis y los cambios obtenidos en la cristalinidad del material después de los procesos de adsorción.

Equipo utilizado fue un difractómetro de rayos X marca Panalytical Empeyan. La fuente es un tubo de rayos X con ánodo de cobre con un rango de voltaje del generador dentro del tubo (aceleración de electrones hacia el ánodo de cobre del cual se desprenden rayos X primarios) de 20 a 60 kV. Posee un rango de corriente de la lámpara dentro del tubo (la cual proporciona los electrones que son acelerados hacia el ánodo) de 5 a 100 mA. El rango angular de trabajo del goniómetro (tipo horizontal) de 5° a 160°. El rango de banda de radiación es seleccionado por un filtro de Níquel. Dispone de sistemas de 3 ranuras intercambiables (slits): de divergencia (2°), de dispersión (2°), de recepción (0,6°). Detector: contador por centelleo (centellador de NaI). Las condiciones de operación fueron: voltaje: 40 kV,

corriente: 45 mA, rango de trabajo (2θ): $5^\circ - 80^\circ$, velocidad de barrido: $2^\circ/\text{min}$ en modo continuo. La muestra (polvo previamente homogenizado) se colocó en una placa de vidrio provisto de un porta-muestra con un diámetro de 2,5 cm aprox., en el cual se dispersó y se compactó el polvo en estudio, y este conjunto se incorporó a la cámara de análisis. La asignación de las señales DRX de los difractogramas experimentales se efectuaron comparando con fichas JCPDS de base de datos con el software LOGIC® para el caso de las fases cristalinas obtenidas o mediante comparación con base de datos (Cambridge Crystallographic Data Center) y patrones experimentales reportados para el caso del biopolímero.

2.7.5. Microscopía electrónica de barrido (SEM) y espectroscopia de rayos X dispersiva en energía (EDS)

La microscopía electrónica de barrido (Scanning Electronic Microscopy - SEM) es una técnica que permite obtener imágenes de alta resolución de la superficie de una muestra mediante la interacción entre electrones y materia. El microscopio electrónico enfoca un haz de electrones de alta energía sobre una zona específica de la muestra. Estos electrones pueden transferir parte de su energía al espécimen, lo que provoca una serie de fenómenos de transiciones energéticas en el material, como la emisión de rayos X característicos de dispersión en energía. Cuando un análisis SEM se acopla a un sistema de espectroscopia de rayos X dispersiva en energía (EDS), se puede obtener información cualitativa y semicuantitativa sobre la composición química del material. Esto es especialmente útil para estudiar la composición de biopolímeros y la distribución/incorporación de materiales en la superficie de las muestras (**Figura 2.15 a**).

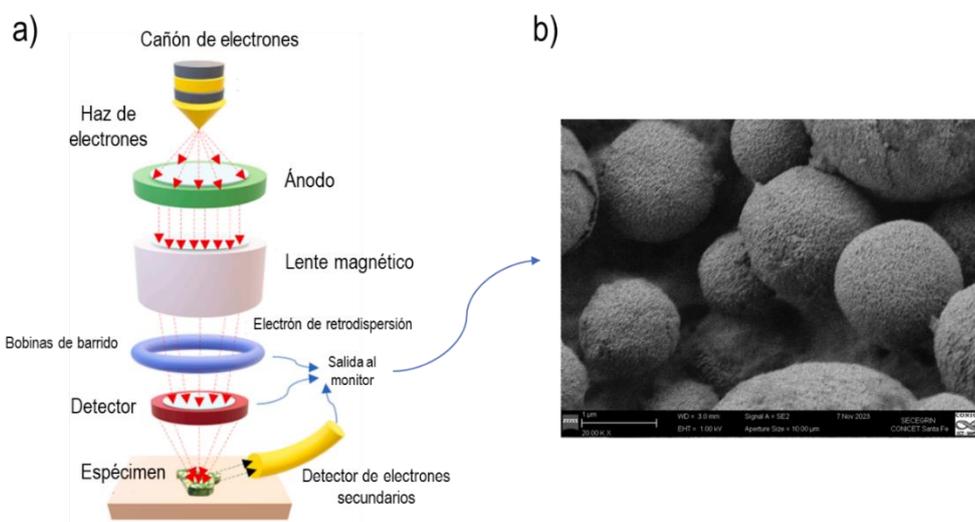


Figura 2.15. Análisis SEM / FE-SEM. a) Esquema básico del principio de funcionamiento de la técnica SEM / FE-SEM, b) micrografía SEM de biopolímero de CS y SA con carbonato de calcio superficial, magnificación 20 KX [28].

Las micrografías obtenidas mediante SEM son ampliamente utilizadas para observar cambios en la morfología de los materiales, que pueden ocurrir como resultado de tratamientos térmicos o químicos durante procesos como la conversión de materias primas en adsorbentes [29]. La microscopía óptica posee limitaciones en cuanto al alcance de su resolución cercano a los 200 nm, debido a la longitud de

onda de la luz visible (400 - 760 nm). En contraste, la microscopía electrónica de barrido, que emplea un haz de electrones acelerado a energías que varían entre 20 y 1.500 kV, puede alcanzar resoluciones de hasta 0,16 Å. Esto permite el análisis de materiales en escalas micro y nanométricas, lo que es crucial para estudios detallados de la estructura y composición de los materiales (**Figura 2.15 b**) [32].

Los equipos de microscopía electrónica emplean una microsonda de electrones que estimula la emisión de rayos X al enfocar un haz estrecho de electrones, acelerados a energías entre 2 y 10 kV, sobre la superficie de la muestra. Cuando este haz de electrones impacta en la muestra, provoca una serie de transiciones electrónicas entre diferentes niveles de energía en los átomos del material.

El principio de funcionamiento involucra a un haz de electrones que colisiona con la muestra sobre la que se producen colisiones elásticas e inelásticas. Los electrones retro-dispersados (backscattered electrons) son captados por un detector situado sobre la muestra. Al escanear la superficie del material con el haz de electrones, se genera una imagen que revela la morfología y composición de la superficie. Los equipos de microscopía electrónica emplean una microsonda de electrones que estimula la emisión de rayos X al enfocar un haz estrecho de electrones, acelerados a energías entre 2 y 10 kV, sobre la superficie de la muestra. Cuando este haz de electrones impacta en la muestra, provoca una serie de transiciones electrónicas entre diferentes niveles de energía en los átomos del material. Durante este proceso, un ion excitado en la muestra se relaja a su estado inicial mediante la transferencia de un electrón de un orbital externo a una capa interna, lo que resulta en la emisión de rayos X. Cada elemento tiene un espectro de emisión de rayos X característico, compuesto por una serie de picos definidos, cada uno correspondiente a una transición electrónica desde un orbital de alta energía a uno de baja energía. Este espectro es único para cada elemento, lo que permite realizar un análisis químico elemental cualitativo y semi-cuantitativo a escala micrométrica [26].

Se la microscopía electrónica de barrido utilizó como herramienta para la identificación de la superficie y la morfología de los biocompuestos obtenidos, además para detectar modificaciones de las propiedades texturales del material luego de someter la muestra a diferentes pruebas de adsorción en condiciones de reacción variable

Las microscopías se obtuvieron en un equipo marca ZEISS, acoplado al Dual Beam modelo Crosbeam 350. El software del sistema EDAX permite el cálculo semicuantitativo de los elementos, empleando el método SEMIQ, que no requiere el empleo de estándares. Los patrones de rayos X se obtuvieron con una tensión de aceleración de 2 kV. No se realizó recubrimiento de las muestras. Con este se efectuó análisis elemental relativo mediante un espectrómetro de Rayos X dispersivo en energía (EDS) conteniendo un detector SDD, empleando el software del instrumento Pro Suite para realizar la detección de elementos y el análisis semi-cuantitativo por el método ZAF.

2.7.6. Adsorción de nitrógeno

La caracterización de las propiedades texturales de los materiales porosos es fundamental para interpretar y derivar correctamente los mecanismos de adsorción de contaminantes. Se ha observado que un diseño adecuado de los poros, junto con la obtención de grandes áreas superficiales, mejora significativamente el rendimiento de remoción de los adsorbentes. Para evaluar estas propiedades texturales, se utiliza ampliamente la técnica de adsorción física de nitrógeno, también conocida como isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno. Este método es particularmente valorado porque proporciona información detallada sobre el área superficial, el tamaño y la distribución de poros en

materiales porosos. Entre los diversos métodos disponibles en la actualidad, la fisisorción de gas se mantiene como la técnica más popular y establecida, ya que es relativamente económica, fácil de usar y cubre una amplia gama de tamaños de poro, desde aproximadamente 0,35 nm hasta 100 nm. Este rango de medición permite caracterizar micro, meso y macroporos, lo que la convierte en una técnica versátil y confiable para estudiar materiales porosos. El análisis de las isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno permite obtener información sobre la distribución de tamaño de poro (PSD), el volumen total de poros (V_p), y el área superficial específica de los materiales, factores que influyen directamente en su capacidad de adsorción. Estos parámetros son esenciales para optimizar el diseño de adsorbentes con el fin de maximizar su rendimiento en la remoción de contaminantes.

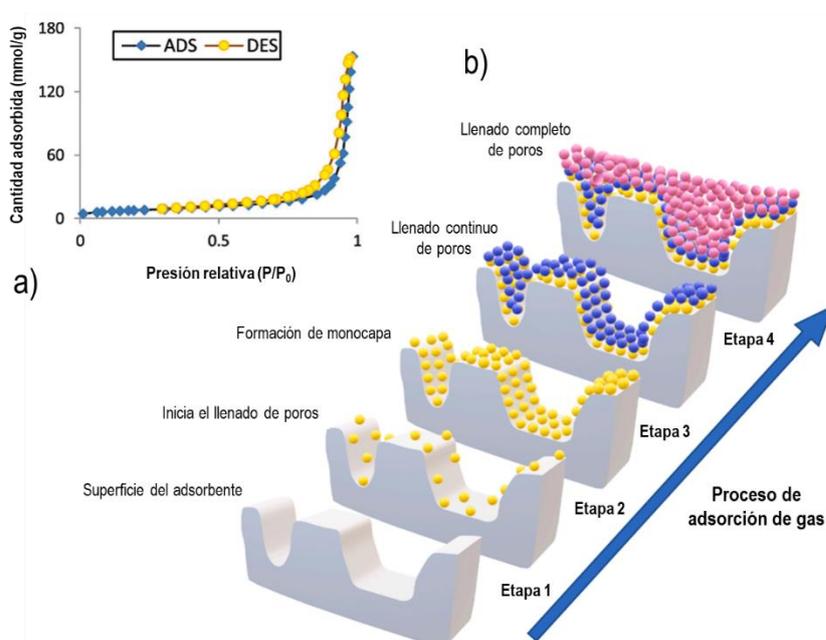


Figura 2.16. Análisis de adsorción de nitrógeno. a) perfil de adsorción y desorción de nitrógeno en función de la presión relativa, técnica BET, b) Esquema básico del principio de funcionamiento de la técnica de adsorción de nitrógeno para el análisis de propiedades texturales [28].

Para el cálculo del área superficial, la teoría BET, desarrollada por *Brunauer, Emmett y Teller*, es el método más popular. El análisis comienza con la desgasificación de la muestra y su colocación al vacío. Luego se expone a un gas inerte, típicamente nitrógeno, a temperatura constante (77 K para el nitrógeno) y presión relativa creciente, de 0 a 1. Las moléculas de gas son adsorbidas por el material y cubren primero los microporos (0 - 2 nm), luego los mesoporos (2 - 50 nm) y macroporos (> 50 nm), y finalmente, forman una monocapa de moléculas sobre toda el área de la muestra. Además, se pueden formar más capas de moléculas, a medida que aumenta la presión del gas. La cantidad de gas adsorbido en función de la presión, así como el proceso inverso (desorción), se pueden medir (**Figura 2.16 a-b**). Con estos datos, el modelo BET, así como otros modelos derivados como los modelos *Barrett-Joyner-Halenda* (BJH) y *Dollimore-Heal* (DH) son capaces de estimar el área superficial específica, el volumen y el área de poro, así como la distribución del tamaño de poro del material. Además, basándose en las isothermas de adsorción y desorción de gases, la *Unión Internacional de Química Pura y Aplicada* (IUPAC) clasifica los materiales en seis grupos: Isotherma tipo I: mayoritariamente microporos (< ~2,5 nm); Isotherma tipo II: ausencia de microporos; Isotherma tipo III:

interacciones débiles adsorbente-adsorbato; Isotherma tipo IV: mesoporos (2 – 50 nm)/condensación capilar; Isotherma tipo V: interacciones débiles adsorbente-adsorbato/condensación capilar; Isotherma tipo VI: formación de capas sobre una superficie uniforme y no porosa (**Figura 2.17 a**) [33], [34].

La IUPAC también ha clasificado cinco tipos de bucles de histéresis: H1 a H5 (**Figura 2.17 b**), cuyas formas se han identificado con estructuras porosas específicas. El tipo H1 se asocia con materiales porosos que consisten en aglomerados o compactos de forma regular y distribución de tamaño de poros estrecha. El tipo H2 está dado por estructuras de poros más complejas en las que los efectos de red son importantes, y se subdivide en dos tipos. La histéresis H2 (a), puede atribuirse al bloqueo/percolación de poros en un rango estrecho de cuellos de poros o a la evaporación inducida por cavitación. La histéresis tipo H2 (b) está asociado con el bloqueo de poros, pero la distribución del ancho de cuellos es mayor. El tipo H3, que no exhibe adsorción limitada a presión relativa alta se observa con agregados de partículas laminares dando lugar a poros laminares que a menudo abarcan el rango de los macroporos. El tipo H4 suele asociarse histéresis formadas en las isothermas de materiales con agregados de cristales, como las zeolitas. La histéresis tipo H5 es inusual, tiene una forma distintiva asociada con ciertas estructuras de poros que contienen mesoporos abiertos y parcialmente bloqueados [35].

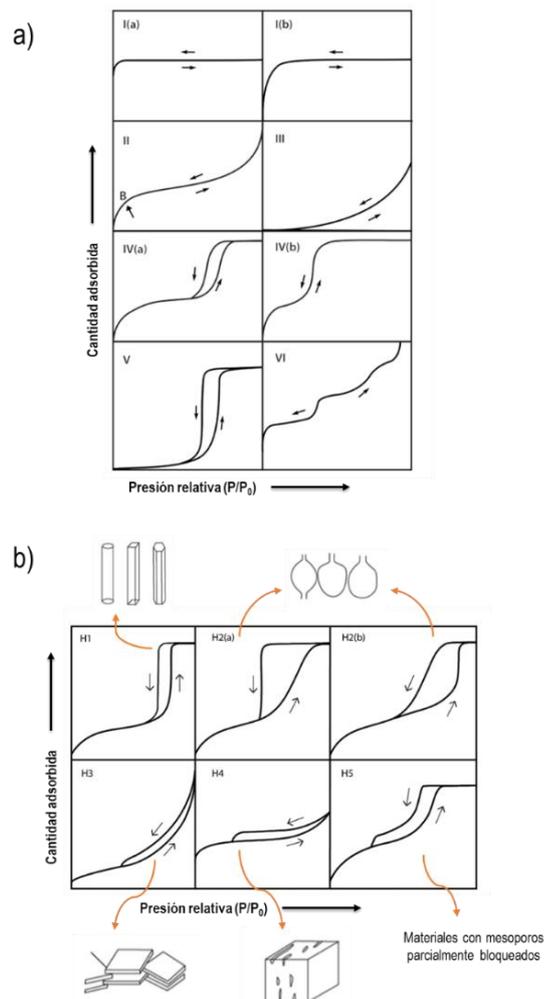


Figura 2 17. Isothermas de adsorción. a) clasificación de isothermas (IUPAC 2015), b) clasificación de bucles de histéresis (IUPAC 1985) [36], [37].

El área superficial específica está directamente relacionada con las propiedades físicas fundamentales del tamaño de las partículas, la porosidad, la energía superficial y la uniformidad del material. Dado que el área superficial y la porosidad influyen en gran medida en la capacidad de adsorción, los adsorbentes porosos, como los materiales carbonosos, los minerales porosos y los polímeros, suelen caracterizarse mediante análisis BET.

Los análisis de las propiedades texturales de los adsorbentes sintetizados se obtuvieron de Sortómetro Micromeritics ASAP 2000 a 77 K, las muestras fueron previamente desgasificadas por 12 h a 60 °C y condiciones de vacío de $1,33 \times 10^{-8}$ Pa.

2.7.7. Análisis termogravimétrico y térmico diferencial (TGA/SDTA)

El análisis termogravimétrico consiste en el estudio de la variación de masa con la temperatura durante un programa de temperatura controlada (isotérmico o con rampa de calentamiento) y en una atmósfera de gas definida. La curva resultante de cambio de masa versus la temperatura o el tiempo, brinda información acerca de la estabilidad térmica y composición de materiales de partida, productos intermedios y residuos. Por otro lado, en el análisis térmico diferencial (SDTA), se miden los cambios de temperatura de una muestra con respecto a una temperatura de referencia, también durante un programa de temperatura controlada y en una atmósfera de gas definida. Esta información permite identificar cambios de entalpía endotérmicos o exotérmicos causadas por las diferentes etapas que atraviesa la durante su descomposición (**Figura 2.18**) [26].

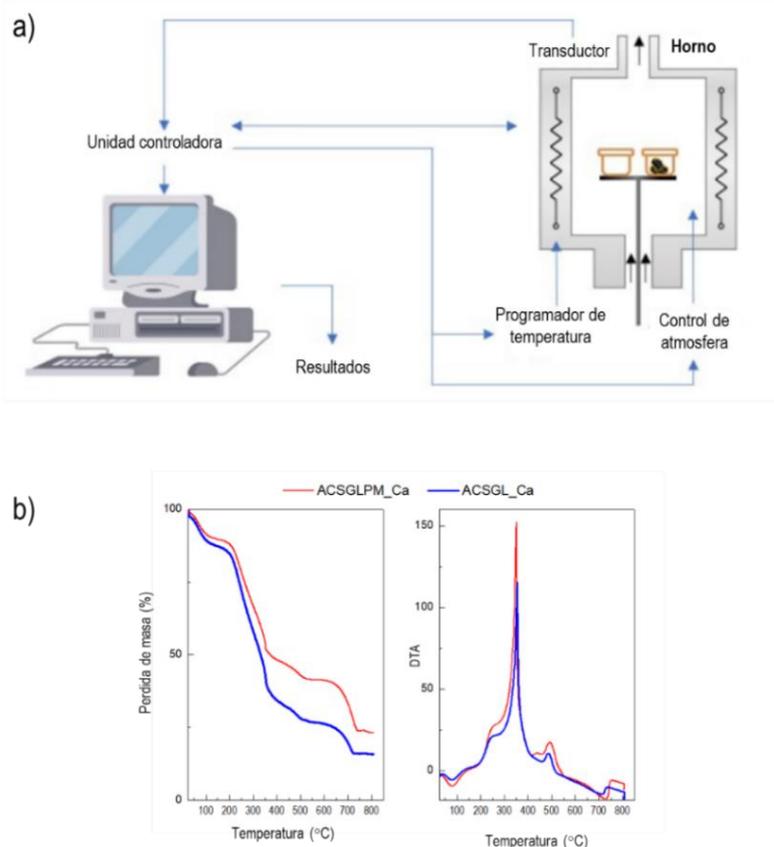


Figura 2.18. Análisis térmico. a) Esquema básico del principio de funcionamiento de la técnica de análisis termo analítico, b) gráficos que representan análisis de TGA (izquierda) y DTA (derecha) [28].

Esta técnica se empleó como herramienta para caracterizar la estabilidad térmica de los biopolímeros y de los precursores en atmósfera de aire y nitrógeno. También se realizaron ensayos sobre las muestras tratadas con soluciones adsorbentes y se determinó la cantidad de materia residual obtenida después del análisis.

Para ambas técnicas (TGA/SDTA) se utilizó un equipo marca Mettler Toledo TGA/SDTA851. Se emplearon cantidades de muestra de 10 mg que se colocaron en crisoles de alúmina sinterizada (ALSINT 99,7 %, volumen = 50 μ L) y se calentaron desde 25 hasta 800 °C a una velocidad de 10 °C/min. Como gases se utilizó un inerte (N_2) o aire y en todos los casos el caudal del gas reactivo fue de 50 mL/min.

2.8. Bibliografía

- [1] M. Kuczajowska-Zadrożna, U. Filipkowska, and T. Józwiak, Adsorption of Cu (II) and Cd (II) from aqueous solutions by chitosan immobilized in alginate beads, *J Environ Chem Eng.* 8 (2020) 103878. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.103878>.
- [2] A. Mokhtari, M. Sabzi, and H. Azimi, 3D porous bioadsorbents based on chitosan/alginate/cellulose nanofibers as efficient and recyclable adsorbents of anionic dye, *Carbohydr Polym.* 265 (2021) 118075. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2021.118075>.
- [3] Y. Xu, C. Zhan, L. Fan, L. Wang, and H. Zheng, Preparation of dual crosslinked alginate-chitosan blend gel beads and in vitro controlled release in oral site-specific drug delivery system, *Int J Pharm.* 336 (2007) 329-337. <https://doi.org/10.1016/j.ijpharm.2006.12.019>.
- [4] H. Zeng, F. Wang, K. Xu, J. Zhang, and D. Li, Optimization and regeneration of chitosan-alginate hybrid adsorbent embedding iron-manganese sludge for arsenic removal, *Colloids Surf A Physicochem Eng Asp.* 607 (2020) 125500. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2020.125500>.
- [5] S. Zhang and K. E. Gonsalves, Chitosan-calcium carbonate composites by a biomimetic process, *Materials Science and Engineering C.* 3 (1995) 117-124. [https://doi.org/10.1016/0928-4931\(95\)00111-5](https://doi.org/10.1016/0928-4931(95)00111-5).
- [6] H. Zeng *et al.*, Highly efficient and selective removal of mercury ions using hyperbranched polyethylenimine functionalized carboxymethyl chitosan composite adsorbent, *Chemical Engineering Journal.* 358 (2019) 253-263. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.10.001>.
- [7] L. Sellaoui *et al.*, Equilibrium study of single and binary adsorption of lead and mercury on bentonite-alginate composite: Experiments and application of two theoretical approaches, *J Mol Liq.* 253 (2018) 160-168. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.01.056>.
- [8] J. Berger, M. Reist, J. M. Mayer, O. Felt, N. A. Peppas, and R. Gurny, Structure and interactions in covalently and ionically crosslinked chitosan hydrogels for biomedical applications, *Eur. J. Pharm. Biopharm.* 57 (2004) 19-34. [https://doi.org/10.1016/S0939-6411\(03\)00161-9](https://doi.org/10.1016/S0939-6411(03)00161-9).
- [9] Y. Li *et al.*, A tough chitosan-alginate porous hydrogel prepared by simple foaming method, *J Solid State Chem.* 294 (2021) 121797. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2020.121797>.
- [10] N. A. Medellín-Castillo *et al.*, Formaldehyde and tripolyphosphate crosslinked chitosan hydrogels: Synthesis, characterization and modeling, *Int J Biol Macromol.* 183 (2021) 2293-2304. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2021.06.020>.
- [11] M. A. Khapre, S. Pandey, and R. M. Jugade, Glutaraldehyde-cross-linked chitosan–alginate composite for organic dyes removal from aqueous solutions, *Int J Biol Macromol.* 190 (2021) 862-875. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2021.09.026>.
- [12] T. M. Budnyak, I. V. Pylypchuk, V. A. Tertykh, E. S. Yanovska, and D. Kolodynska, Synthesis and adsorption properties of chitosan-silica nanocomposite prepared by sol-gel method, *Nanoscale Res Lett.* 10 (2015) 1-10. <https://doi.org/10.1186/s11671-014-0722-1>.
- [13] Y. Yang, L. Zeng, Z. Lin, H. Jiang, and A. Zhang, Adsorption of Pb²⁺, Cu²⁺ and Cd²⁺ by sulfhydryl modified chitosan beads, *Carbohydr Polym.* 274 (2021) 118622. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2021.118622>.

- [14] R. B. Brandi, A. D. Eaton, and E. W. Rice, Standard Methods for the examination of water and wastewater, Ed. American Public Health Association, Washington DC, 2017, pp. 3–76 (ISBN: 9780875532875).
- [15] Y. İ. Coşkun, Adsorptive methylene blue removal using modified agricultural wastes, *Desalination Water Treat.* 315 (2023) 49-61. <https://doi.org/10.5004/dwt.2023.30095>.
- [16] M. Allaoui, M. Berradi, J. Bensalah, H. Es-Sahbany, O. Dagdag, and S. Ibn Ahmed, Study of the adsorption of nickel ions on the sea shells of Mehdia: Kinetic and thermodynamic study and mathematical modelling of experimental data, *Materials Today: Proceedings.* 45 (2021) 7494-7500. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2021.02.234>.
- [17] N. K. Lazaridis, T. D. Karapantsios, and D. Georgantas, Kinetic analysis for the removal of a reactive dye from aqueous solution onto hydrotalcite by adsorption, *Water Res.* 37 (2003) 3023-3033. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(03\)00121-0](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(03)00121-0).
- [18] O. O. Rukayat, M. F. Usman, O. M. Elizabeth, O. O. Abosede, and I. U. Faith, Kinetic Adsorption of Heavy Metal (Copper) On Rubber (Hevea Brasiliensis) Leaf Powder, *S Afr J Chem Eng.* 37 (2021) 74-80. <https://doi.org/10.1016/j.saice.2021.04.004>.
- [19] R. L. Tseng, F. C. Wu, and R. S. Juang, Characteristics and applications of the Lagergren's first-order equation for adsorption kinetics, *J Taiwan Inst Chem Eng.* 41 (2010) 661-669. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2010.01.014>.
- [20] Y. S. Ho and G. McKay, Pseudo-second order model for sorption processes, *Process Biochemistry.* 34 (1999) 451-465. [https://doi.org/10.1016/S0032-9592\(98\)00112-5](https://doi.org/10.1016/S0032-9592(98)00112-5).
- [21] H. Gupta and S. Singh, Kinetics and thermodynamics of phenanthrene adsorption from water on orange rind activated carbon, *Environ Technol Innov.* 10 (2018) 208-214. <https://doi.org/10.1016/j.eti.2018.03.001>.
- [22] M. Sarkar, P. K. Acharya, and B. Bhattacharya, Modeling the adsorption kinetics of some priority organic pollutants in water from diffusion and activation energy parameters, *J Colloid Interface Sci.* 266 (2003) 28-32. [https://doi.org/10.1016/S0021-9797\(03\)00551-4](https://doi.org/10.1016/S0021-9797(03)00551-4).
- [23] M. Mozaffari Majd, V. Kordzadeh-Kermani, V. Ghalandari, A. Askari, and M. Sillanpää, Adsorption isotherm models: A comprehensive and systematic review (2010–2020), *Sci Total Environ.* 812 (2022) 151334. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.151334>.
- [24] Q. Chen, J. Zheng, L. Wen, C. Yang, and L. Zhang, A multi-functional-group modified cellulose for enhanced heavy metal cadmium adsorption: Performance and quantum chemical mechanism, *Chemosphere.* 224 (2019) 509-518. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.02.138>.
- [25] L. Darmayanti, G. T. M. Kadja, S. Notodarmojo, E. Damanhuri, and R. R. Mukti, Structural alteration within fly ash-based geopolymers governing the adsorption of Cu²⁺ from aqueous environment: Effect of alkali activation, *J Hazard Mater.* 377 (2019) 305-314. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.05.086>.
- [26] M. Faraldos and C. Goberna, Técnicas de análisis y caracterización de materiales, *2da Edición: Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC)*, Madrid, España (2002) 1024.
- [27] N. M. Ghazali, N. F. Mazuki, and A. S. Samsudin, Characterization of Biopolymer Blend-based on Alginate and Poly (vinyl Alcohol) as an Application for Polymer Host in Polymer Electrolyte, *IOP Conf Ser Mater Sci Eng.* 1092 (2021) 849-853. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2021.02.401>.

- [28] L. Pellenz *et al.*, A comprehensive guide for characterization of adsorbent materials, *Sep. Purif. Technol.* 305 (2023) 122435. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2022.122435>.
- [29] S. Rawat and A. Maiti, Facile preparation of iron oxyhydroxide–biopolymer (Chitosan/Alginate) beads and their comparative insights into arsenic removal, *Sep Purif Technol.* 272 (2021) 118983. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2021.118983>.
- [30] Malvern Instruments, *Zetasizer Nano User Manual*, Worcestershire, United Kingdom, 4 (2013) 13-1 – 13-11.
- [31] B. Abubakar Abdulkadir, J. Ojur Dennis, A. Abdullahi Adam, Y. Mudassir Hassan, N. Asyiqin Shamsuri, and M. F. Shukur, Preparation and characterization of solid biopolymer electrolytes based on polyvinyl alcohol/cellulose acetate blend doped with potassium carbonate (K₂CO₃) salt, *Journal of Electroanalytical Chemistry.* 919 (2022) 116539. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2022.116539>.
- [32] K. Mitsuhashi *et al.*, Synthesis of microtubes with a surface of ‘house of cards’ structure via needlelike particles and control of their pore size, *Langmuir.* 21 (2005) 3659-3663. <https://doi.org/10.1021/la047580o>.
- [33] P. González-García, Activated carbon from lignocellulosics precursors: A review of the synthesis methods, characterization techniques and applications, *Renew Sustain Energy Rev.* 82 (2018) 1393-1414. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.04.117>.
- [34] T. Zelenka, T. Horikawa, and D. D. Do, Artifacts and misinterpretations in gas physisorption measurements and characterization of porous solids, *Adv Colloid Interface Sci.* 311 (2023) 102931. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2022.102831>.
- [35] M. Thommes *et al.*, Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report), *Pure and Applied Chemistry.* 87 (2015) 1059-1069. <https://doi.org/10.1515/pac-2014-1117>.
- [36] K. Chen, T. Zhang, X. Chen, Y. He, and X. Liang, Model construction of micro-pores in shale: A case study of Silurian Longmaxi Formation shale in Dianqianbei area, SW China, *Petroleum Exploration and Development.* 45 (2018) 412-421. [https://doi.org/10.1016/S1876-3804\(18\)30046-6](https://doi.org/10.1016/S1876-3804(18)30046-6).
- [37] Z. Wang, Y. Cheng, G. Wang, G. Ni, and L. Wang, Comparative analysis of pore structure parameters of coal by using low pressure argon and nitrogen adsorption, *Fuel.* 309 (2022) 122120. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2021.122120>.

3. Capítulo 3: Preparación de biomateriales de quitosano y alginato

Como se describe en el capítulo 1, los adsorbentes basados en polímeros naturales han mostrado un gran potencial para la adsorción de iones metálicos y moléculas orgánicas debido a su alta disponibilidad, biocompatibilidad y propiedades funcionales. Entre ellos, la combinación de biopolímeros, como el quitosano (CS) y el alginato de sodio (SA), para formar biocompuestos, se presentan como una estrategia prometedora para mejorar la eficacia de estos materiales en aplicaciones de adsorción. En este capítulo, se presenta la preparación de una serie de bioadsorbentes basados en una proporción 1:1 peso/peso de quitosano (CS) y alginato (SA), con el objetivo de estudiar la influencia de condiciones de síntesis, como el medio de gelificación y los métodos de secado, sobre la capacidad de adsorción de cobre disuelto en agua (**Figura 3.1**).

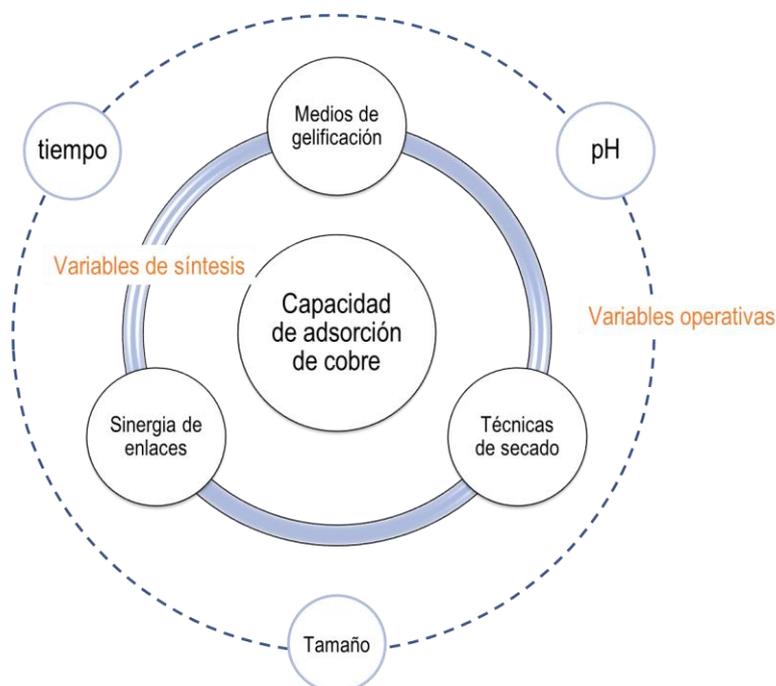


Figura 3.1. Variables de síntesis que afectan la capacidad de adsorción de cobre en bioadsorbentes CSA.

Además, se estudiaron parámetros operativos clave, como el tiempo de contacto, el tamaño de partícula del adsorbente y el pH de la solución, para evaluar su influencia en la eficiencia de adsorción. Por otro lado, con el objetivo de identificar la capacidad de adsorción de cada componente polimérico, se sintetizaron “blancos” de los precursores (CS y SA) utilizando las mismas rutas de reacción, lo que permitió comparar el rendimiento individual de cada precursor y detectar la influencia de una mezcla mecánica de blancos respecto a los biocompuestos preparados por las diferentes rutas. Este enfoque no solo facilitó el análisis del comportamiento independiente de cada biopolímero, sino que también permitió identificar los beneficios de la interacción de los biopolímeros en la mejora de la capacidad de adsorción.

Para comprender de manera integral las propiedades estructurales y químicas de los materiales obtenidos, se aplicaron diversas técnicas de caracterización como FTIR, DRX, DLS, XPS, microscopía óptica, EDS-SEM, adsorción de nitrógeno, análisis químico elemental y TGA-DTG. Estas técnicas permitieron analizar la composición química, la estructura cristalina, la distribución de tamaños de partícula, la estabilidad térmica, así como las propiedades morfológicas y superficiales de los bioadsorbentes. Los resultados de estas caracterizaciones proporcionan una visión más detallada de las interacciones entre los biopolímeros y las modificaciones estructurales que resultan de las variaciones en las condiciones de síntesis, permitiendo así correlacionar dichos cambios con la capacidad de adsorción de cobre sobre los materiales sintetizados.

3.1. Efecto de los medios de gelificación de los adsorbente sobre la capacidad de adsorción de cobre

Entre las observaciones destacadas en el proceso de la primera síntesis de bioadsorbentes, se detectó que, a medida que se instila la solución de CS en la solución de SA, se produce un cambio significativo en la viscosidad de la mezcla CSA. Tras la incorporación de aproximadamente el 50 % de la solución de CS sobre la solución de SA, se formaron algunos coágulos de gel en la mezcla (**Anexo 1 – Figura A1.1 c**). Sin embargo, no se identificaron limitaciones significativas para la incorporación de la mezcla CSA al medio de regeneración

Como se mencionó en el punto 2.3.1, el empleo de soluciones de CaCl_2 y NaOH se asocia al aprovechamiento de las propiedades gelificantes del SA frente a metales como el Ca^{2+} (**Figura 3.3 d**) y la insolubilidad del CS en suspensiones neutras o básicas [1], [2].

3.1.1. Análisis de adsorción de cobre – Etapa I.

Con el objetivo de determinar las condiciones de síntesis más favorables para la adsorción de cobre, se realizó una evaluación preliminar de las rutas de obtención de los bioadsorbentes denominados CSAR1-C, CSAR2-C y CSAR3-C, respectivamente (**Figura 3.2**) derivados de los medios de gelificación R1, R2 y R3, según lo detallado en el punto 2.6.

Las condiciones de análisis planteadas en los primeros ensayos fueron las siguientes: dosis de adsorbente (DAd) de 1,0 g/L, temperatura (T) de 25 °C, y agitación constante por un tiempo de contacto $\Theta_c = 24$ h. Los adsorbentes se pusieron a prueba en dos niveles de concentración inicial (C_i): 50 y 100 $\text{mgCu}^{2+}/\text{L}$. La variable pH del sistema se midió sin realizar ningún ajuste. El valor informado en los

análisis respecto a los niveles de concentración inicial corresponde a la dilución de la solución madre de cobre (CuSO_4) de 1000 mg/L, la cual se conservó inicialmente en un medio ácido. Por esta razón, en los análisis de adsorción con 50 y 100 mg/L, se observaron pH 6 y 4 respectivamente.

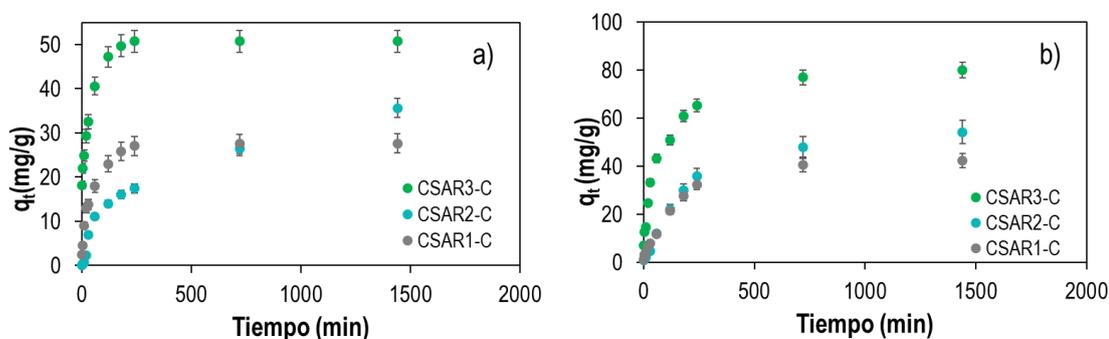


Figura 3.2. Capacidad de adsorción de bioadsorbentes. Condiciones de análisis: DAd: 1,0 g/l, T: 25 °C, Θ_c : 1440 min; a) Ci: 50 mg Cu^{2+} /L y pH = 6, b) Ci: 100 mg Cu^{2+} /L y pH = 4.

El sólido CSAR3-C exhibió la mayor eficiencia de adsorción (q_e), con tiempos de equilibrio alrededor de los 720 min. Se logró un rendimiento máximo del 100 % de cobre adsorbido en condiciones de concentración inicial (Ci) de 50 mg Cu^{2+} /L y pH = 6 (**Figura 3.2 a**). Mientras que, en el caso de Ci: 100 mg Cu^{2+} /L y pH = 4, se retuvo el 80% de los cationes de cobre (**Figura 3.2 b**). Además, se observó que CSAR3-C alcanzó la condición de equilibrio más rápidamente que CSAR1-C y CSAR2-C, incluso dentro de un tiempo de contacto máximo de 24 h (1440 minutos).

3.1.2. Caracterización de los adsorbentes

3.1.2.1. Evaluación óptica de texturas

La **Figura 3.3 a-c**, muestra las características macroscópicas de la superficie de los materiales CSAR1-C, CSAR2-C y CSAR3-C frescos.

Mediante la Ruta 1 (R1), se identificó un material fibroso, rígido y ligero. La tonalidad de los precursores, con el quitosano (CS) en ocre y el alginato (SA) en blanco (**Anexo 1 – Figura A1.1 a-b**), sugiere una mayor cantidad de alginato en el sólido CSAR1-C (**Figura 3.3 a**). Por otro lado, el sólido CSAR2-C resultó en un material aglomerado, compacto y rígido (**Figura 3.3 b**). En contraste, el adsorbente CSAR3-C presentó un material duro con islas de alginato dispersas en la superficie del quitosano (**Figura 3.3 c**). Esta dispersión distintiva de alginato en la muestra CSAR3-C podría ser la responsable de potencializar la capacidad de adsorción del material.

3.1.2.2. Espectroscopia FTIR.

Se obtuvieron los espectros de los adsorbentes preparados mediante las diferentes rutas de gelificación secados de manera convencional. Con fines comparativos, se incluyeron los espectros de los precursores puros (SA y CS). El espectro FTIR del alginato de sodio (SA) mostró una banda ancha en el rango de $3650\text{-}3044\text{ cm}^{-1}$, asociada a la vibración de estiramiento de los grupos hidroxilo (R-O-H).

La banda observada entre 2920 y 2870 cm^{-1} se atribuyó a la vibración de estiramiento simétrica y asimétrica de los enlaces C-H. Otras bandas características de este compuesto se presentan en 1605 y 1415 cm^{-1} , relacionadas con vibraciones de estiramiento asimétricas y simétricas del grupo COO^- , respectivamente (con un $\Delta\nu = 190 \text{ cm}^{-1}$) [3]. Las señales en 1304, 943 y 891 cm^{-1} se deben a la flexión del carboxilato, incluida la fracción O-Na del grupo carboxilato de sodio [4], [5]. En el rango de 1168-1022 cm^{-1} , se pueden observar bandas relacionadas con la estructura de los sacáridos (C-O, C-O-C y C-C-O) (Figura 3.3 e-f).

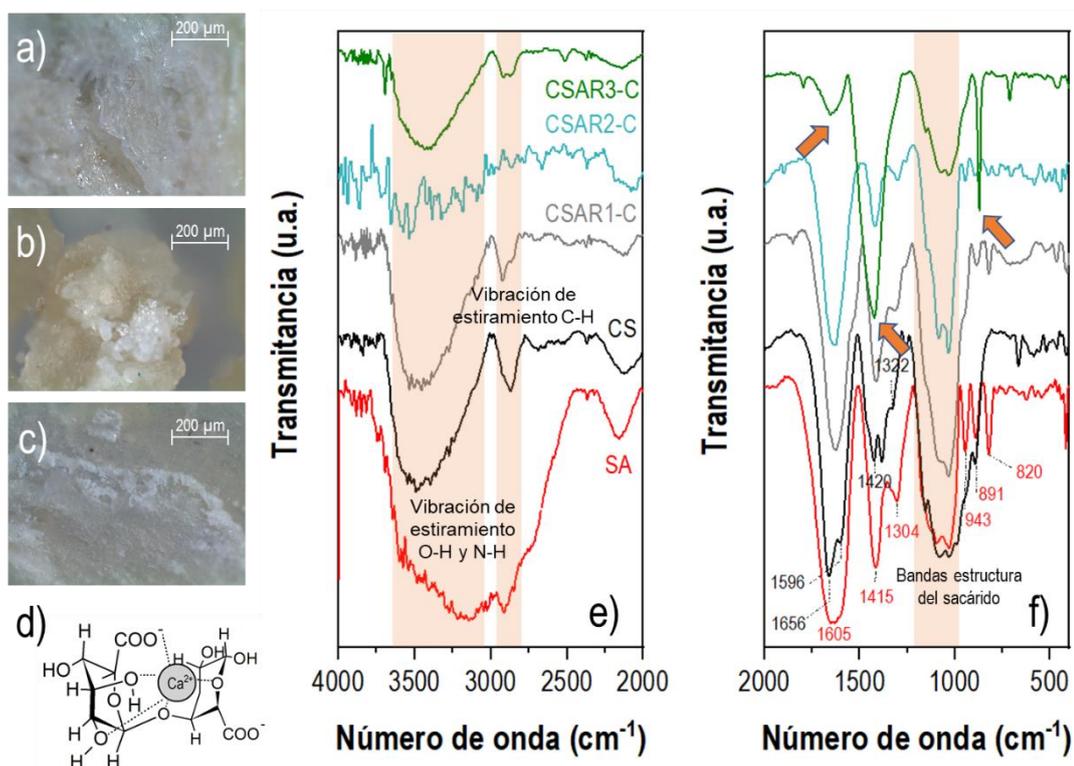


Figura 3.3. Caracterización preliminar Etapa I. Imágenes de microscopio óptico, aumento 8.0 x: a) CSAR1-C, b) CSAR2-C, y c) CSAR3-C. d) Interacción de alginato y calcio. Espectros FTIR: precursores SA, CS y compuestos CSAR1-C, CSAR2-C y CSAR3-C e) Rango de baja frecuencia (4000-2000 cm^{-1}), f) Rango de alta frecuencia (2000-400 cm^{-1}).

Se observaron señales típicas de vibraciones IR de quitosano (CS) a 1656, 1596, 1420 y 1322 cm^{-1} , asignadas a vibraciones de enlaces carbonilo (C=O) en el grupo amida II, flexión en el plano y flexión fuera del plano de aminas I (N-H) y flexión del enlace de amidas III (C-N), respectivamente (Figura 3.3 f) [2]. Los espectros de CS, CSAR1-C, CSAR2-C y CSAR3-C en la región 4000-2000 cm^{-1} resultaron similares a los de SA. Sin embargo, se observan algunas diferencias en el rango de 1700-700 cm^{-1} cuando se compararon los espectros de precursores puros con los compuestos sintetizados (CSA) y se explican a continuación.

En el espectro FTIR de CSAR1-C se observaron bandas anchas centradas en 1620 cm^{-1} y 1415 cm^{-1} atribuibles a la vibración superpuesta del estiramiento C=O del grupo carboxilato (ν_{sim} y ν_{asim}) y a la

interacción de grupos con iones calcio (**Figura 3.3 d**) [3]. Las señales a 948, 890 y 820 cm^{-1} reflejan el predominio del alginato en el material. Por otro lado, el espectro de CSAR2-C presentó bandas similares a las descritas anteriormente.

Por otro lado, en la comparación del espectro de CSAR3-C con los demás materiales, se observó un cambio significativo en las intensidades relativas de las bandas centradas alrededor de 1650 cm^{-1} y 1420 cm^{-1} . Específicamente, al contrastar las bandas 1656 cm^{-1} y 1596 cm^{-1} en CS y 1605 cm^{-1} en SA, se detectó un acoplamiento o desplazamiento de las señales hacia 1650 cm^{-1} . De la misma manera, las bandas en 1420 cm^{-1} y 1384 cm^{-1} en CS y 1415 cm^{-1} en SA, se acoplaron en 1420 cm^{-1} en CSAR3-C. Una posible causa de la presencia de la banda ancha en 1650 cm^{-1} podría estar relacionada a la interacción del grupo COO^- con el calcio, formando una disposición de "pseudo puente", en la que uno de los átomos de oxígeno del carboxilato interactúa con iones Ca^{2+} , mientras que el otro forma un enlace de hidrógeno con un grupo hidroxilo adyacente [5]. Asimismo, la señal principal en 1420 cm^{-1} podría estar vinculada a diversas vibraciones: i) la formación de un complejo polielectrolítico entre el grupo $-\text{NH}_2^+$ del quitosano y el grupo COO^- del alginato, como sugiere Simsek-Ege *et al.* [6], ii) la interacción del COO^- del alginato con los iones Ca^{2+} presentes en el medio de regeneración de alginato (**Figura 3.3 d**), y iii) la presencia de CaCO_3 en esta muestra. Este último compuesto también se confirma mediante señales típicas a 870 y 712 cm^{-1} [7]. Cabe destacar que la banda a 891 cm^{-1} , asociada a la interacción del carboxilato con el sodio (OC-O-M) en el espectro del compuesto nativo de SA, se desplazó a 870 cm^{-1} y aumentó en intensidad en CSAR3-C, lo que indica una posible interacción adicional del calcio residual debido a los pasos de gelificación, a pesar de los lavados posteriores (**Figura 3.3 f**).

La presencia de CaCO_3 podría ser el resultado de la reacción entre los iones Ca^{2+} (provenientes de CaCl_2) y el carbonato (formado a partir del Na_2CO_3 presente en el hidróxido de sodio) disociado en el medio de gelificación de la ruta R3 [8]. Otra hipótesis factible es que se forme Na_2CO_3 debido a la captura de CO_2 atmosférico en el reactivo NaOH utilizado en la preparación de la solución madre alcalina [9]. Esta discusión se retoma en el análisis de los espectros de DRX.

Es probable que durante la ruta R1 solo se haya impregnado una pequeña cantidad de quitosano (CS) en el material, debido a que no se ajustó el pH al rango 7-14 en el medio de gelificación, condición en la cual el CS es insoluble (**Anexo 1 – Figura A1.1 d**). De manera similar, en la ruta R2, se produjo una pérdida de CS durante la operación de filtrado, específicamente entre el tratamiento con CaCl_2 (donde se gelifica el alginato de sodio, SA) y la posterior deposición de las partículas en la solución de NaOH (**Anexo 1 – Figura A1.1 e**). Como resultado, los espectros FTIR de estos compuestos (CSAR1-C y CSAR2-C) presentaron señales similares a las del alginato.

Sin embargo, al emplear CaCl_2 y NaOH en un solo paso, a través de una ruta "one-pot", sería más factible lograr una gelificación efectiva del alginato (SA) bien distribuido en la matriz de CS. Esta hipótesis se sustenta en los valores de adsorción (q_e) obtenidos para el material, así como en la caracterización preliminar. Por esta razón, se eligió la ruta de gelificación R3 para los siguientes estudios.

3.2. Efecto del proceso de secado sobre la capacidad de adsorción de CSAR3-D.

Es de pleno conocimiento que la textura, la morfología de la superficie y la porosidad del material dependen directamente del método de eliminación del disolvente presente en el sólido [10]. En consecuencia, es imperativo evitar el colapso de la estructura durante el proceso de secado para obtener un adsorbente de buen rendimiento.

En este contexto, además del protocolo convencional (es decir, con calentamiento a 60 °C, 5 h), se propusieron dos procesos de secado diferentes (ver experimental 2.3.2): (i) secado al vacío (CSAR3-V) y (ii) liofilización (CSAR3-L).

3.2.1. Análisis de sorción de cobre - Etapa II.

Se estudiaron los rendimientos para la adsorción de cobre de los tres adsorbentes, CSAR3-C, CSAR3-V y CSAR3-L. En este sentido, se consideró que el pH, el tiempo de contacto y el tamaño de partícula influyen en el proceso de adsorción. Finalmente, para evaluar el grado de interacción entre alginato y quitosano, se evaluó la capacidad de adsorción de la mezcla mecánica y se comparó con los adsorbentes CSAR3-D. Se preparó una mezcla mecánica 1:1 (peso/peso) entre ambos blancos precursores (Bk) procesados por separado (Bk-SAR3D + Bk-CSR3D). Inicialmente, las condiciones de medición para la segunda generación de adsorbentes se establecieron de la siguiente manera: DAd: 1,0 g/L, T: 25,0 °C, Ci: 100 mg/L y Θ_c :1440 min, variando el pH entre 2 - 6. Los resultados se muestran en la **Figura 3.4**.

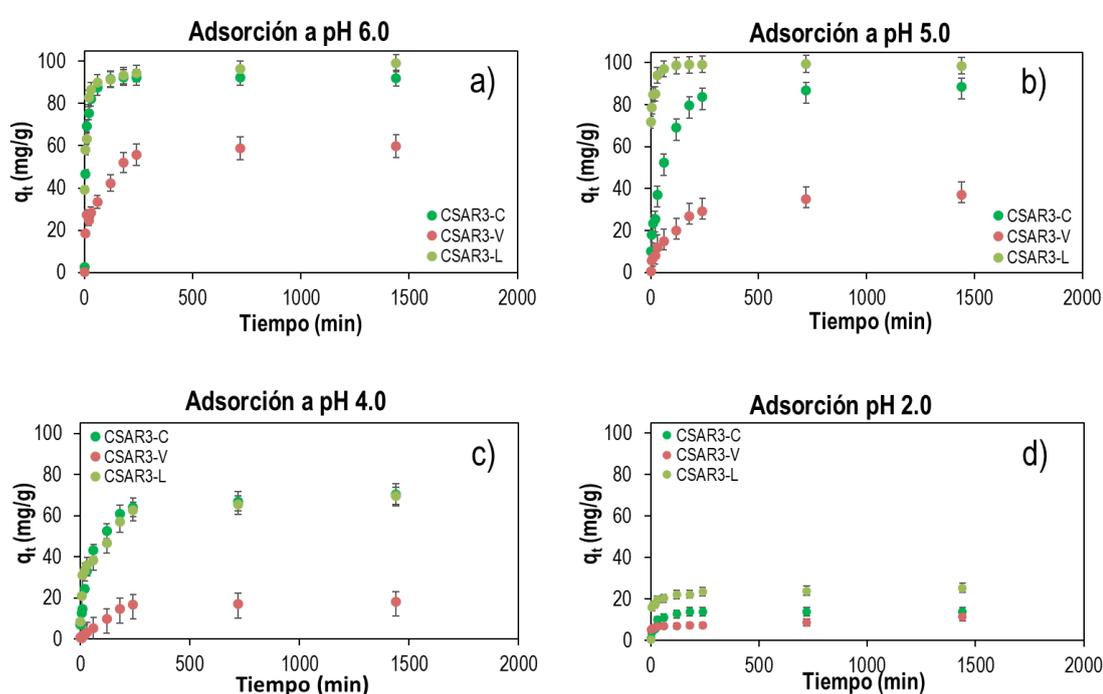


Figura 3.4. El efecto del pH sobre la capacidad de adsorción de CSAR3-C, CSAR3-V y CSAR3-L. Condiciones de análisis: DAd= 1,0 g/L, T = 25 °C, C_i = 100 mg Cu^{2+} /L. a) pH = 6,0, b) pH = 5,0, c) pH = 4,0, d) pH = 2,0.

En términos generales, el adsorbente CSAR3-C arrojó valores de q_e ligeramente inferiores respecto al material CSAR3-L, mientras que la adsorción de Cu^{2+} en CSAR3-V resultó en un rendimiento bajo.

CSAR3-L mostró una mayor capacidad de adsorción de cobre (q_e) durante 1440 min en todos los valores de pH establecidos: 99,1, 98,6, 69,8 y 25,3 mg Cu^{2+}/g a pH 6, 5, 4 y 2, respectivamente. Aunque la respuesta de CSAR3-C resultó similar a la de CSAR3-L, en el rango de pH = 6 - 4, es relevante la mayor velocidad de adsorción de CSAR3-L, por ejemplo, a pH 6 y 5, se registraron valores q_t de 39,3 y 71,8 mg Cu^{2+}/g respectivamente, después de un tiempo de contacto de 30 segundos. Mientras, el compuesto CSAR3-C muestra valores q_t de 2,7 y 10,1 mg Cu^{2+}/g respectivamente, bajo las mismas condiciones.

Es posible que en los materiales CSAR3-C y CSAR3-V se presenten problemas de difusión durante la adsorción de cobre. Esta hipótesis se fundamenta en el análisis de las secciones transversales de los materiales después del proceso de adsorción (CSAR3C-Cu y CSAR3V-Cu), donde se observó un núcleo blanco rodeado por una capa superficial azulada de cobre. Los métodos de secado, tanto convencional como al vacío, generaron sólidos muy compactos, lo que limitó la interacción entre la solución de cobre y el interior del material. Este efecto es especialmente notable en el caso de CSAR3-V, sobre el cual el valor de q_e fue inferior.

a) Efecto del pH sobre el proceso de sorción de CSAR3-D.

La comparación de los valores de q_e obtenidos para los adsorbentes CSAR3-D (D: C, V y L) y los correspondientes valores de pH se presentan en la **Figura 3.5 a**. Todos los adsorbentes mostraron un q_e máximo en el rango de pH entre 6 y 5. Además, se observó una reducción significativa en q_e al disminuir el valor del pH en el reactor. Los tiempos necesarios para alcanzar el estado estacionario variaron entre 240 y 720 minutos. Es importante destacar una tendencia al aumento del pH durante el proceso de adsorción, lo cual sugiere una atracción de protones desde el medio de adsorción hacia la superficie del material.

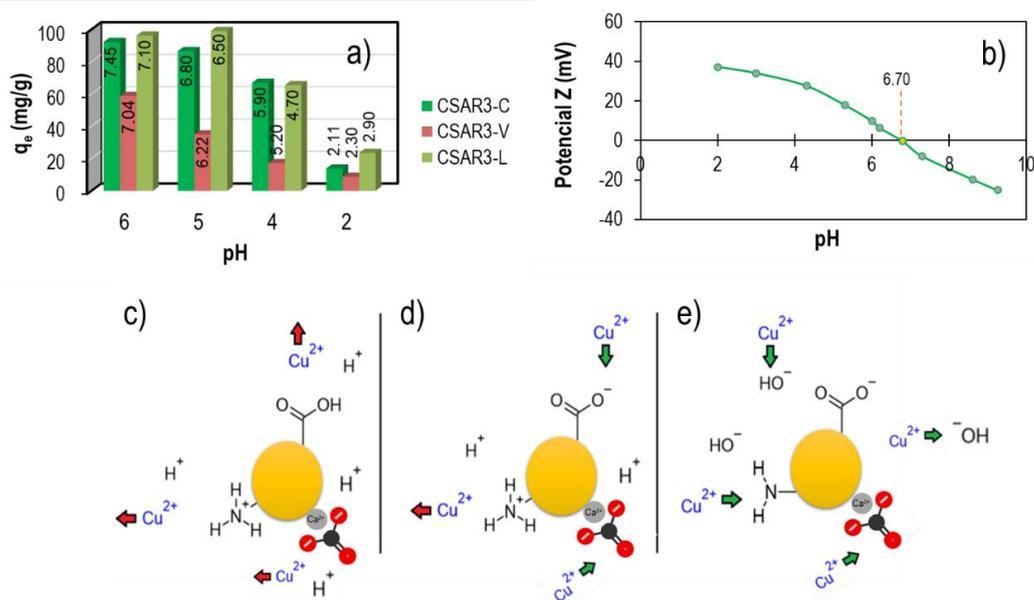


Figura 3.5. a) Capacidad de adsorción versus comportamiento del pH de CSAR3-C, CSAR3-V y CSAR3-L. DAAd: 1,0 g/L, T: 25 °C, Ci: 100 mg Cu^{2+}/L , Θ_c : 360 min. Dentro de cada barra se indica el pH medido en el tiempo de contacto final de cada proceso de adsorción. b) Potencial Z CSAR3-L. Modelo de la polaridad de los grupos funcionales a: c) pH < pI d) pH = pI e) pH > pI.

El control del pH de la solución resultó en el principal parámetro que afectó las propiedades superficiales del material, así como la asociación/disociación de las moléculas de adsorbato [11]. Para explicar esta afirmación, se determinó el potencial Z en CSAR3-L (**Figura 3.5 b**).

El punto isoeléctrico (pI) del material se obtuvo a un pH de 6,7. Los grupos funcionales amina, carbonato y carboxilo determinan la carga superficial de los compuestos; es decir, los grupos COO^- permanecen protonados a valores de pH inferiores al pI y el pKa del SA (3,2 y 4,4). A medida que el pH disminuye por debajo de pI, se produce una protonación gradual de los grupos amino (en CS pKa = 6,3 - 6,5) y carbonato de calcio (pKa = 6,4, 10,2) se disuelve, lo que mantiene la superficie del material cargada positivamente. La magnitud de la carga superficial positiva aumenta notablemente por debajo de un pH = 4,4 (cerca de los valores de pKa de los bloques G y M en SA), donde la alta concentración de protones compite con los sitios activos de adsorción de cobre. Como consecuencia, la capacidad de adsorción en CSAR3-L disminuye (**Figura 3.5 c**). Sin embargo, cuando el pH se aproxima al valor de pI, los sitios activos de adsorción se encuentran más disponibles, favoreciendo el proceso de adsorción (**Figura 3.5 d**). Por el contrario, los grupos terminales del material sufren desprotonación cuando el pH es superior al punto isoeléctrico (pI), lo que resulta en una superficie cargada negativamente. Teóricamente, esto debería aumentar la atracción entre los iones de cobre y la superficie del adsorbente. No obstante, a valores de pH superiores a 6, se forma el complejo hidroxilado del ion metálico ($\text{Cu}(\text{OH})_2$), lo que provoca la precipitación de esta especie en el medio de análisis [12]. Esta precipitación interfiere con la medición precisa del rendimiento del proceso y afecta la calidad del análisis.

Dado el pKa del quitosano (CS) y del alginato de sodio (SA), se esperaría un valor de pI más bajo. Sin embargo, la presencia de carbonato de calcio en la superficie del material aumenta el valor de este parámetro [2], [13], [14], [15].

b) Tiempo de contacto en el proceso de sorción.

Con base en los resultados anteriormente mencionados, se llevaron a cabo estudios adicionales utilizando el material CSAR3-L. Las condiciones experimentales incluyeron una dosis de adsorbente (DAd) de 1 g/L, un pH de 6,0, una temperatura de 25 °C, una concentración inicial de cobre (C_i) de 250 mg/L, y un tiempo de contacto (Θ_c) de 1440 minutos (24 horas) (**Figura 3.6**). Se observó que el punto de equilibrio se alcanzó a los 360 minutos (6 horas), con un valor de capacidad de adsorción (q_e) de 194,0 mg Cu^{2+} /g. Al final del tiempo de contacto de 1440 minutos, se detectó un valor de q_e de 196,6 mg Cu^{2+} /g.

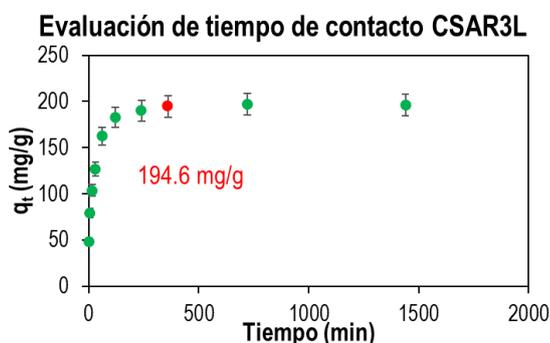


Figura 3.6. Capacidad de adsorción CSAR3-L. Condiciones de análisis: DAd = 1 g/L, T = 25°C, C_i = 250 mg Cu^{2+} /L, pH = 6, Θ_c = 1440 min.

Se observó que el tiempo de contacto para alcanzar el equilibrio de adsorción, es una variable sensible que debe determinarse sistemáticamente para cada condición de análisis, ya que varía con la composición o el tratamiento del material, la concentración inicial del analito y el pH. En particular, el compuesto CSAR3-L logró alcanzar rápidamente el equilibrio (en 360 minutos) dentro del rango óptimo de pH de adsorción, que se sitúa entre 6,0 y 5,0.

3.3. Efecto del tamaño de partícula – Etapa III.

La capacidad de adsorción de cobre (q_e) para las distribuciones de tamaño de partículas obtenidas a través de tamices de malla T-100, T-70, T-40 y T-20 resultó en valores de: 180,1, 198,0, 288,0 y 187,0 mg Cu^{2+}/g , respectivamente (**Tabla 3.1**), en las siguientes condiciones de reacción: concentración inicial $C_i = 250$ mg Cu^{2+}/L , pH = 6,0, temperatura $T = 25$ °C y dosis de adsorbente $D_{Ad} = 0,5$ g/L. La D_{Ad} se disminuye a 0,5 g/L ya que el sistema remueve el 100 % en $D_{Ad} = 1,0$ g/L

Los resultados óptimos se observaron con distribuciones de tamaño de partículas que oscilaron entre 420 y 840 μm , logradas mediante un tamizado de malla 40 y retenidas en malla 70, alcanzando un valor de $q_e = 288$ mg Cu^{2+}/g .

Tabla 3.1. Efecto del tamaño de partícula sobre la capacidad de adsorción de CSAR3-L*.

| Parámetro | CSAR3L-S | | | |
|---------------------------------------|-----------|-----------|------------------|-------|
| | T-100 | T-70 | T-40 | T-20 |
| Tamiz (mesh) | T-100 | T-70 | T-40 | T-20 |
| Tamaño de partícula (μm) | 150 - 210 | 210 - 420 | 420 - 840 | > 840 |
| q_e (mg/g) | 180,1 | 219,1 | 288,0 | 196,3 |

(*) $C_i = 250$ mg Cu^{2+}/L , pH = 6, $T = 25$ °C.

Es importante destacar un desafío práctico encontrado al trabajar con tamaños de partículas inferiores a 420 μm . Durante el proceso de muestreo para las mediciones de concentración de cobre, las partículas más pequeñas dificultan la toma de muestras, ya que permanecen en suspensión y se observan sólidos luego de la centrifugación, convirtiendo al adsorbente en suspensión en un potencial contaminante. Sin embargo, es relevante señalar que las partículas más pequeñas presentan una mayor tasa de adsorción. En contraste, se puede sugerir que los tamaños de partículas superiores a 840 μm resultan en una menor retención de cobre, debido a problemas relacionados con la difusión.

3.4. Estudio del efecto de la interacción alginato y quitosano - Análisis de los precursores puros (blancos)

Para evaluar la influencia de las interacciones internas de los precursores (CS-AS) en la capacidad de adsorción, se llevaron a cabo mediciones con sendos materiales adsorbentes sin combinar. Estos blancos (Bk) representaron los precursores puros sintetizados mediante la ruta R3 y secados de forma individual utilizando el método convencional, secado al vacío y liofilización. Se identificaron como Bk-

CSR3C, Bk-CSR3V, Bk-CSR3L, Bk-SAR3C, Bk-SAR3V y Bk-SAR3L. Los resultados y las condiciones experimentales se detallan en la **Figura 3.7**.

Los blancos de quitosano mostraron una adsorción lineal durante el tiempo evaluado (360 min), lo que indica que no se observó saturación de los sitios de adsorción del material (**Figura 3.7 a**). La adsorción más alta se registró con Bk-CSR3L, alcanzando un valor de $q_e = 125,1 \text{ mg Cu}^{2+}/\text{g}$.

Por otro lado, los materiales de alginato reveló un comportamiento similar, independientemente del proceso de secado utilizado. Sin embargo, el secado por liofilización resultó en una ligera mejora en el valor de q_e , alcanzando un valor de $107,0 \text{ mg Cu}^{2+}/\text{g}$ para la muestra Bk-SAR3L (**Figura 3.7 b**).

Para verificar la presencia de efectos sinérgicos entre los biopolímeros CS-SA sobre la capacidad de adsorción de cobre, se llevaron a cabo experimentos para evaluar dicha adsorción en: (i) la mezcla mecánica Bk-SAR3L + Bk-CSR3L (relación en peso 1:1), (ii) los blancos liofilizados individuales, y (iii) el compuesto CSAR3-L, después de un tiempo de contacto $\theta_c = 1440 \text{ min}$ (**Figura 3.7.c**).

En primera instancia, al comparar la mezcla mecánica con los blancos individuales, se observó una mayor capacidad de sorción en la muestra Bk-CSR3L, que alcanzó $165,0 \text{ mg Cu}^{2+}/\text{g}$. Sin embargo, su cinética de adsorción fue más lenta que la de la mezcla mecánica. Por otro lado, Bk-SAR3L alcanzó el equilibrio de sorción a los 180 min, con un $q_e = 109,0 \text{ mg Cu}^{2+}/\text{g}$. La mezcla mecánica de Bk-SAR3L + Bk-CSR3L mostró un comportamiento intermedio, adsorbiendo $157,0 \text{ mg Cu}^{2+}/\text{g}$ en comparación con los precursores.

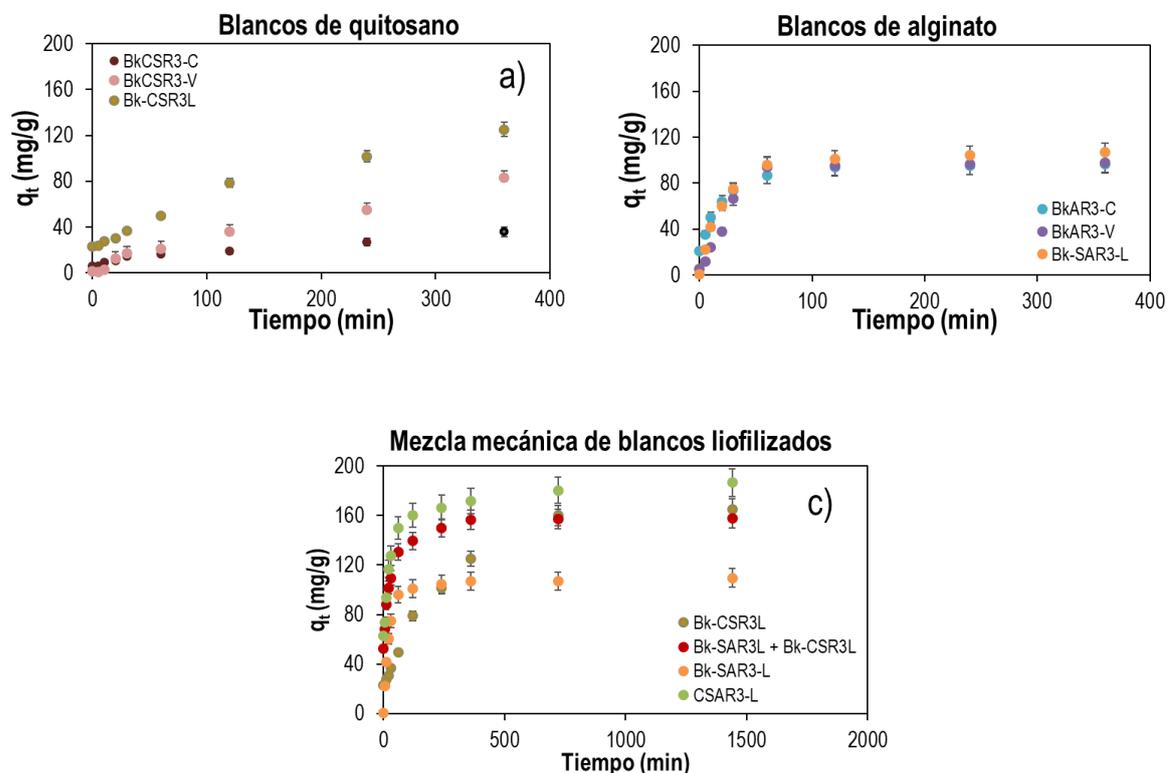


Figura 3.7. Resultados de capacidad de adsorción: a) blancos de quitosano, b) blancos de alginato, c) mezcla de relación en peso Bk-SAR3L, Bk-CSR3L, Bk-SAR3L + Bk-CSR3L (1:1) y CSAR3-L. Condición experimental: DAd = 0,5 g/L, pH = 6,0, T = 25 °C, $C_i = 100 \text{ mg Cu}^{2+}/\text{L}$, tamizado: T-40. $\theta_c = 360 \text{ a) y (b), 1440 min (c)}$.

En condiciones idénticas, se realizaron ensayos utilizando CSAR3-L, lo que resultó en un q_e de 186,6 mg Cu²⁺/g, lo que es equivalente a una remoción del 94 %. Al comparar este resultado con la mezcla mecánica de los precursores en blanco (Bk-SAR3L + Bk-CSR3L), se puede inferir que la ruta de síntesis 3 induce un efecto sinérgico entre los precursores. Además, la implementación de liofilización y el tamizado a malla T-40-70 mejoran los rendimientos de adsorción del catión. La combinación adecuada de quitosano (CS) con alginato de sodio (SA) proporciona importantes sitios de adsorción y optimiza la eficiencia del proceso en tiempos de operación reducidos.

3.5. Caracterización de adsorbentes

Para analizar las diferencias observadas en la capacidad de adsorción de los materiales previamente descritos, se emplearon diversas técnicas de caracterización.

3.5.1. Espectroscopia FTIR.

Para investigar las modificaciones estructurales inducidas por los diferentes métodos de secado, se analizaron los espectros FTIR de las muestras CSAR3-V y CSAR3-L (**Figuras 3.8 a-b**). Ambos espectros presentaron similitudes en las posiciones de las bandas previamente discutidas en la sección 3.1.2.2 para la muestra CSAR3-C. Para profundizar en los cambios estructurales ocurridos antes y después del proceso de adsorción, se obtuvieron espectros adicionales de las muestras impregnadas con cobre (CSAR3C-Cu, CSAR3V-Cu y CSAR3L-Cu). Con el objetivo de facilitar una comparación sistemática de estos espectros, se delimitaron regiones específicas para el análisis (**Figura 3.8**).

Región 1: Los diferentes métodos de secado no generaron cambios significativos en las posiciones de las bandas dentro de los rangos 3660-3060 cm⁻¹ (R-OH, R-NH), 2920-2870 cm⁻¹ (C-H) y 1160-1022 cm⁻¹ (sacárido C-O), de acuerdo con la descripción presentada en la sección 3.1.2.2 para el espectro de CSAR3-C (**Figuras 3.3 e-f**). Sin embargo, la presencia de cobre adsorbido en los materiales (CSAR3C-Cu, CSAR3V-Cu y CSAR3L-Cu) originó cambios en las bandas asociadas a -OH, -NH y C-O-C (3660-3060 cm⁻¹ y 1160-1022 cm⁻¹), lo que se tradujo en picos más estrechos y con mayores intensidades en comparación con los sólidos sin tratar.

Región 2: En el espectro de CSAR3-C, las bandas observadas en 1605 y 1420 cm⁻¹ se atribuyen a la superposición de señales provenientes de grupos amina y carboxilo, o a la presencia de especies carbonato en la superficie del material, como se discutió en la sección 3.1.2.2. Este efecto es más evidente en CSAR3-V, donde se observa una mayor superposición entre las bandas a 1605 y 1420 cm⁻¹. Por el contrario, el compuesto CSAR3-L muestra una mejor resolución de ambas bandas, con una mayor intensidad en la banda ubicada a 1420 cm⁻¹ (**Figura 3.8 b**). La resolución mejorada en CSAR3-L, en comparación con CSAR3-C y CSAR3-V, puede atribuirse a diferencias en la distribución de especies (carbonatos, carboxilatos y aminas) dentro del material, influenciadas por el método de secado térmico frente al liofilizado.

La presencia de cobre adsorbido en los materiales CS-SA generó cambios en las intensidades y posiciones de las señales a 1605 cm⁻¹ y 1420 cm⁻¹, como resultado de la interacción del metal con la estructura del material. En particular, estos cambios se tradujeron en señales más pronunciadas, intensas y con mayor resolución en la muestra CSAR3L-Cu en comparación con CSAR3-L. En esta última, las bandas a 1605 cm⁻¹ y 1420 cm⁻¹ se desplazaron a 1620 cm⁻¹ y 1415 cm⁻¹, respectivamente

[5]. Además, se observó una inversión en la relación de intensidades de estas bandas tras el proceso de adsorción.

Por otro lado, los aumentos en la intensidad de las bandas asociadas al estiramiento vibracional C-N (1314 cm^{-1}) y a la torsión de C-O (1252 cm^{-1}) también sugieren una interacción directa del cobre con especies presentes en la superficie, indicando que el metal se adsorbió en estos sitios activos.

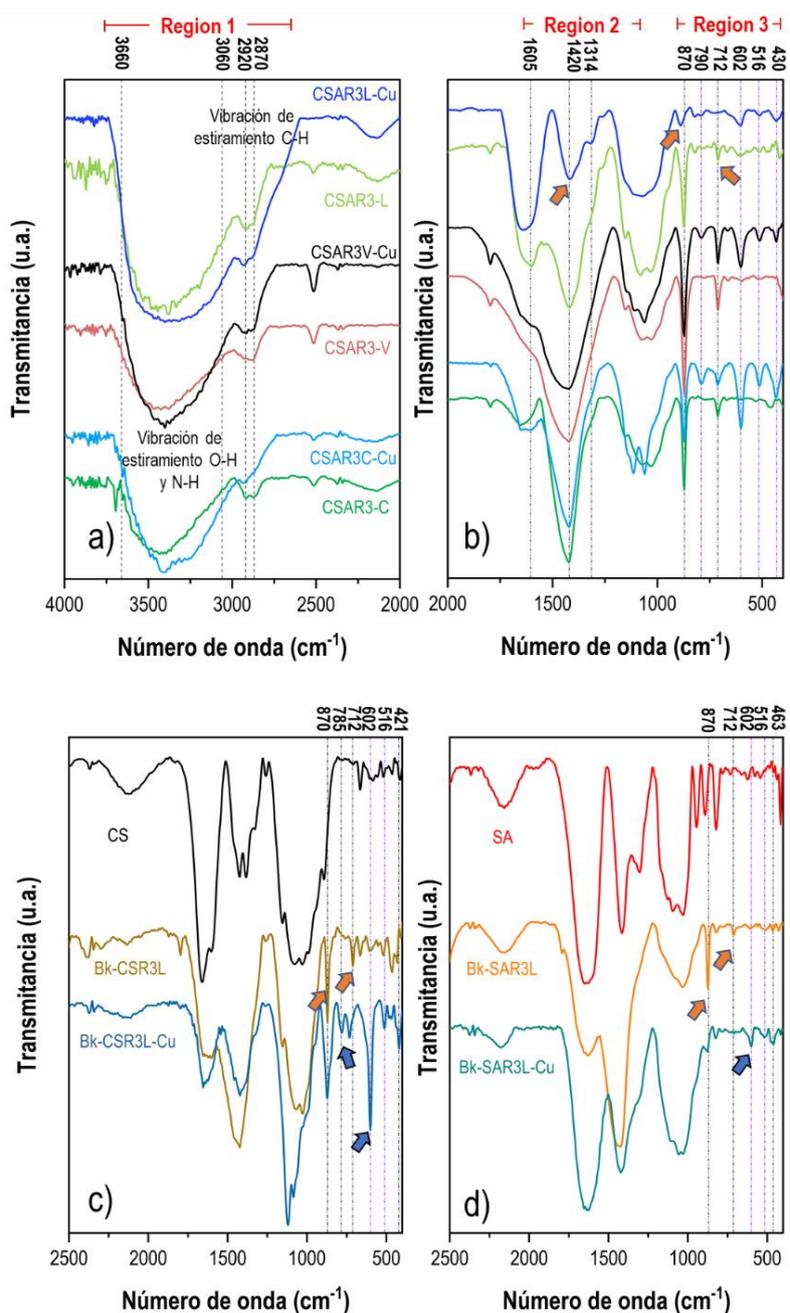


Figura 3.8. Espectros FTIR de los adsorbentes, antes y después de la adsorción de cobre. a) y b) CSAR3-D y CSAR3D-Cu, D: C, V, L); a) Rango de frecuencia: 4000-2000 cm^{-1} , b) Rango de frecuencia: 2000-400 cm^{-1} , c) compuestos a base CS: Bk-CSR3L, Bk-CSR3L-Cu, d) compuestos a base SA: Bk-SAR3L, Bk-SAR3L-Cu.

Región 3: En los materiales frescos (CSAR3-C, CSAR3-V y CSAR3-L), se observaron nuevamente bandas intensas a 870 cm^{-1} y 712 cm^{-1} , las cuales se atribuyen a las interacciones del ion calcio con grupos carboxílicos (C=O) y/o especies carbonato [16], [17]. Por otro lado, las bandas localizadas en 602 cm^{-1} y 516 cm^{-1} están asociadas con la presencia de especies Cu-O, mientras que las señales en 790 cm^{-1} y 430 cm^{-1} corresponden a entidades Cu-N [18] [19]

Es importante destacar que las intensidades de las bandas a 1420 , 870 y 712 cm^{-1} disminuyeron en comparación con las bandas ubicadas entre 1160 y 1022 cm^{-1} después de la adsorción de cobre. Este cambio fue especialmente evidente en los espectros de CSAR3L-Cu y CSAR3C-Cu.

En cuanto a los blancos (Bk) analizados, los espectros de las muestras frescas de ambos precursores (Bk-SAR3L y Bk-CSR3L), así como los espectros de los blancos sometidos al proceso de adsorción (BkSAR3L-Cu y BkCSR3L-Cu), se presentan en las **Figuras 3.8 c** y **3.8 d**. Para facilitar la comparación, también se incluyeron los espectros de los precursores puros.

Los resultados confirmaron que las señales a 870 cm^{-1} y 712 cm^{-1} corresponden a las interacciones del calcio con los grupos C=O de entidades amida, carboxílicas (Bk-SAR3L y Bk-CSR3L) o con la presencia de carbonatos. Estas interacciones pueden variar ligeramente dependiendo de la naturaleza metálica involucrada (en este caso, calcio, sodio o cobre). Además, se observó un efecto notable en las bandas entre 1700 y 1300 cm^{-1} cuando los precursores (CS y SA) interactuaron con diferentes cationes.

Por otro lado, las señales a 602 cm^{-1} y 516 cm^{-1} mostraron mayores intensidades en las muestras Bk-SAR3L-Cu y Bk-CSR3L-Cu, lo que sugiere una interacción más fuerte entre el cobre y estas especies. Finalmente, la contribución del cobre asociado con especies -C-N, detectada en las señales a 790 cm^{-1} y 430 cm^{-1} , solo se observó en la muestra tratada con quitosano.

3.5.2. Difracción de rayos X.

Para complementar el análisis estructural de los compuestos, se llevaron a cabo análisis de difracción de rayos X (DRX) en los precursores, así como en el compuesto CSAR3-L en estado fresco y después de la adsorción de cobre (**Figura 3.9**).

En el espectro de la muestra SA, se observaron picos amplios centrados en $2\theta = 13,5^\circ$ y $21,6^\circ$, los cuales son característicos de su naturaleza amorfa [20]. Por otro lado, el espectro de CS reveló la presencia de una fase semicristalina, evidenciada por picos a $2\theta = 10,5^\circ$ y $20,0^\circ$, correspondientes a los planos (010) y (020) de una estructura ortorrómbica [2].

En lo que corresponde al adsorbente CSAR3-L, exhibió un pico amplio resultado de la contribución de las fases amorfas de SA y CS a $2\theta = 20,0^\circ$ y $21,6^\circ$, respectivamente. Además, se reveló una fase cristalina mediante un pico estrecho a $2\theta = 29,4^\circ$, junto con señales de menor intensidad a $31,7^\circ$, $36,0^\circ$, $39,5^\circ$, $43,1^\circ$, $47,6^\circ$ y $48,6^\circ$. Estos hallazgos confirman la interacción del Ca^{2+} con los grupos CO_3^{2-} , como se describe en el análisis FTIR. Más concretamente, esto corresponde a la presencia de CaCO_3 , ya que la red cristalina está asociada a la calcita. Estos resultados se alinean estudios previamente reportados ([16], [21]).

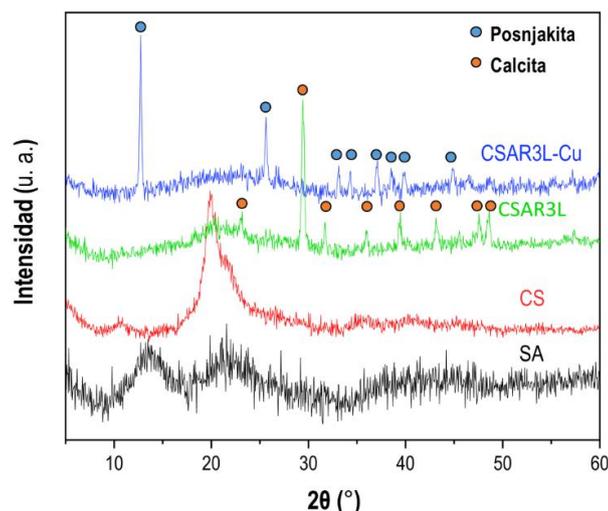


Figura 3.9. Patrón DRX de SA, CS, CSAR3-L y CSAR3L-Cu.

Respecto al adsorbente usado en la adsorción de cobre, CSAR3L-Cu, se observó una fase cristalina con picos mayores centrados en $2\theta = 12,7^\circ$, acompañado de señales de menor intensidad en $2\theta = 33,1^\circ, 34,3^\circ, 37,1^\circ, 38,6^\circ, 39,5^\circ, 39,9^\circ$ y $44,9^\circ$. Estos picos coinciden con el patrón posnjakita, $\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$, formado a partir de la reacción de carbonatos de calcio con sulfato de cobre como lo informó Zhang *et al.* [22]. También en CSAR3L-Cu fue evidente la presencia de la fase amorfa de quitosano y alginato. La ausencia de señales correspondientes al carbonato cálcico en CSAR3L-Cu apoya la hipótesis de que uno de los principales mecanismos de adsorción se produce a través del intercambio iónico de Ca^{2+} por Cu^{2+} , lo cual conduce a denominar el proceso como sorción.

3.5.3. Espectroscopía XPS.

Se llevaron a cabo estudios de espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS) para investigar la posible interacción entre el quitosano y el alginato en el biocompuesto obtenido, así como para confirmar el mecanismo de adsorción propuesto, previamente sugerido mediante caracterización FTIR y DRX. Los análisis XPS se realizaron en los precursores iniciales (CS y SA), así como en los compuestos CSAR3-L y CSAR3L-Cu. Se obtuvieron barridos amplios y espectros de alta resolución para los elementos C 1s, O 1s, N 1s, Na 1s, Ca 2p, Cu 2p, Cl 2p y S 2p. La **Tabla 3.2** resume las energías de enlace (BE), junto con las asignaciones de grupos funcionales correspondientes, el ancho a altura media de cada señal (FWHM) y la fracción atómica elemental (% AF) estimada a partir de las áreas de los picos.

Para agregar valor a la discusión de la interacción entre el quitosano y el alginato en el biosorbente, la **Tabla 3.2** muestra diferencias relevantes en las energías de enlace (BE) entre las señales de CSAR3-L y los precursores puros. Los valores más altos de BE de los picos C 1s y N 1s en CSAR3-L, correspondientes a los grupos amina y carboxilo, sugieren: (i) una posible formación de interacciones iónicas entre las especies características de cada precursor o (ii) una interacción sinérgica entre estas entidades. Además, la presencia de especies de carbonatos identificada en las señales de los elementos correspondientes, concuerda con los espectros discutidos de FTIR y DRX.

Tabla 3. 2. Asignación de picos, BE, FWHE y fracciones atómicas (AF, %) de C 1s, N 1s, O 1s, Ca 2p, Cu 2p para CS, SA, CSAR3-L y CSAR3L-Cu.

| Muestra | C (1s) | | | N (1s) | | | O (1s) | | | Ca (2p) | | | Cu (2p) | | | | |
|-----------|--------|------|------|-------------------------------|--------|------|--------|-------------------|--------|---------|------|---------------------------------|---------|--------|--------|-------|------|
| | BE | FWHM | AF% | Asignación | BE | FWHM | AF% | Asignación | BE | FWHM | AF% | Asignación | BE | FWHM | AF% | | |
| CS | 284.31 | 1.52 | 43.9 | CC, CN, COC | 398.9 | 1.62 | 88.8 | NH ₂ | 531.37 | 1.88 | 21.6 | (CO)NH, C-O | - | - | - | | |
| | 285.49 | 1.83 | 31.0 | C-OH | 400.0 | 1.60 | 11.2 | N _{perc} | 532.54 | 1.97 | 78.4 | OH y O-C-O | - | - | - | | |
| | 286.22 | 1.56 | 15.1 | OCO | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | | |
| | 287.77 | 1.80 | 10.1 | (CO)NH | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | | |
| SA | 284.52 | 1.43 | 55.1 | CC, CN, COC | 399.51 | 2.16 | 0.9 | N _{perc} | 531.52 | 1.79 | 37.0 | CO | - | - | - | | |
| | 286.28 | 1.84 | 32.2 | C-OH, OCO | - | - | - | - | 533.03 | 1.81 | 59.0 | OH y OCO | - | - | - | | |
| | 288.33 | 1.39 | 12.7 | COO- | - | - | - | - | 535.62 | 1.82 | 4.0 | COO- | - | - | - | | |
| | 284.49 | 1.66 | 31.1 | CC, CN, COC | 399.60 | 2.36 | 96.7 | NH ₂ | 531.81 | 2.32 | 21.4 | CO, CaCO ₃ , COO, Ca | 346.83 | 1.99 | 34.3 | | |
| CSAR3-L | 285.76 | 1.76 | 34.0 | C-OH, OCO | 402.29 | 2.02 | 3.3 | N _{perc} | 533.13 | 2.21 | 78.6 | OH, (CO)NH, COC | 350.33 | 1.99 | - | | |
| | 287.06 | 1.66 | 22.3 | (CO)NH | - | - | - | - | - | - | - | - | 348.28 | 1.94 | 65.7 | | |
| | 288.59 | 1.68 | 9.9 | COO- | - | - | - | - | - | - | - | - | 351.78 | 1.94 | - | | |
| | 290.48 | 1.66 | 2.6 | CO ₃ ²⁻ | - | - | - | - | - | - | - | - | - | 934.64 | 3.105 | 30.6 | |
| CSAR3L-Cu | 284.70 | 1.43 | 55.1 | CC, CN, COC | 396.82 | 1.83 | 5.2 | N-Cu | 531.91 | 1.81 | 28.1 | CO, SO ₄ , COO, Cu | - | - | 953.66 | 3.105 | |
| | 286.20 | 1.43 | 18.2 | C-OH, OCO | 400.15 | 2.45 | 83.6 | N _{perc} | 533.31 | 2.02 | 71.9 | OH, (CO)NH, COC | - | - | 936.29 | 3.672 | 69.4 |
| | 287.08 | 1.42 | 12.7 | (CO)NH | 403.53 | 2.88 | 19.7 | NO ₃ | - | - | - | - | - | - | 956.05 | 3.672 | |
| | 288.53 | 1.44 | 14.0 | COO- | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | |

En las **Figuras 3.10 a-b** se presenta el escaneo amplio de XPS del sorbente CSAR3-L. Se observó la señal correspondiente a la energía de unión de Ca 2p (~347 eV) en CSAR3-L, pero esta desapareció en el espectro de CSAR3L-Cu. En cambio, en el espectro de CSAR3L-Cu, las señales de cobre se identificaron en BE 935 eV. Esta observación respalda el intercambio iónico de metales en la superficie durante el proceso de sorción, como informaron Wen et al [19].

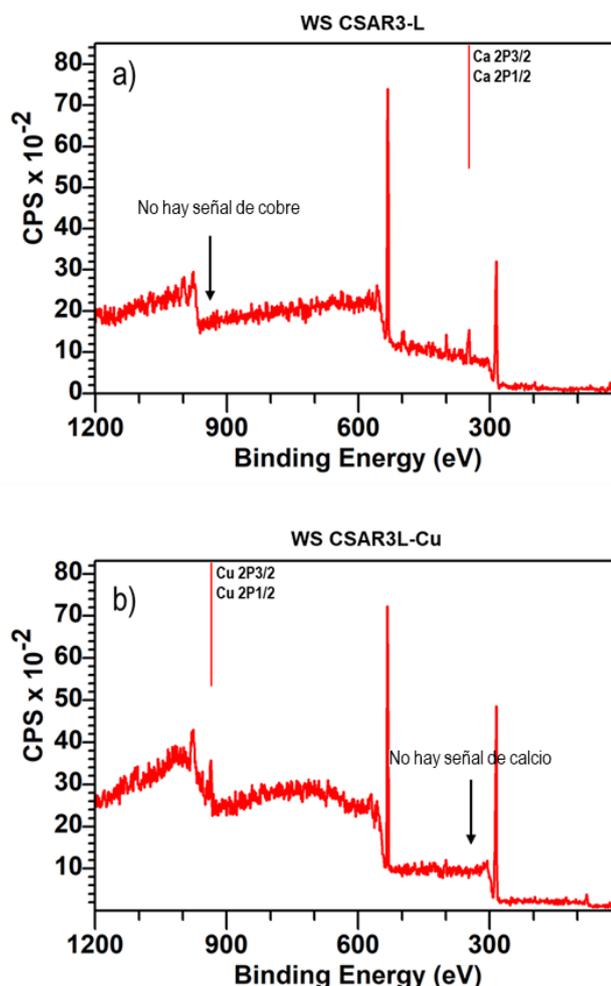


Figura 3.10. Barrido amplio de espectroscopía fotoelectrónica de rayos X: a) CSAR3-L y b) CSAR3L-Cu.

En los espectros C 1s de alta resolución de CSAR3-L y CSAR3L-Cu, los cambios más significativos y la deconvolución de la señal se asignaron a 5 y 4 picos individuales, respectivamente, que provienen de diferentes grupos funcionales superpuestos. Las asignaciones de BE observadas a nivel de átomo de carbono se presentan en la **Tabla 3.2** y se ilustran en la **Figura 3.11 a-b**. Se destacaron ligeros cambios en las señales asignadas a alcoholes y carboxilatos en CSAR3-L, con BE de 285,76 eV y 288,60 eV, respectivamente [23], [24]. Las señales correspondientes en CSAR3L-Cu, para los grupos funcionales mencionados, se identificaron en BE de 286,20 eV y 288,50 eV, debido a sus interacciones con el cobre.

Por otro lado, en CSAR3-L, el pico C 1s a 290,48 eV, fue asignado al carbonato de calcio, señal que no se detectó después de la adsorción de cobre [25], [26]. Además, se cuantificó un aumento en la fracción atómica asignada al carboxilato, que pasó del 9,9 % en CSAR3-L al 14 % en CSAR3L-Cu, lo cual se atribuye a la pérdida de carbonato en el material al formarse posnjakita.

La región O 1s de los espectros CSAR3-L y CSAR3L-Cu pudo resolverse con la contribución de dos señales, pero no se observaron cambios significativos entre ellas. La señal de 531,81 eV en CSAR3-L se asigna al oxígeno de la amida, el carbonato y el carboxilato en interacción con el calcio; Después del proceso de adsorción, la señal de 531,91 eV puede asignarse a la interacción oxígeno-sulfato (de posnjakita), oxígeno-carboxilato en interacción con cobre y grupo amida (**Figura 3.11 c-d**) [19]. Esta afirmación, con respecto al entorno químico de especies oxigenadas en CSAR3-L y CSAR3L-Cu, podría demostrarse comparándola con la señal del grupo carboxilato del precursor SA. Los cambios en la fracción atómica del oxígeno son consistentes con los resultados para los C 1s, para la asignación de grupos oxigenados en interacción con el cobre, demostrando la mayor afinidad por este metal.

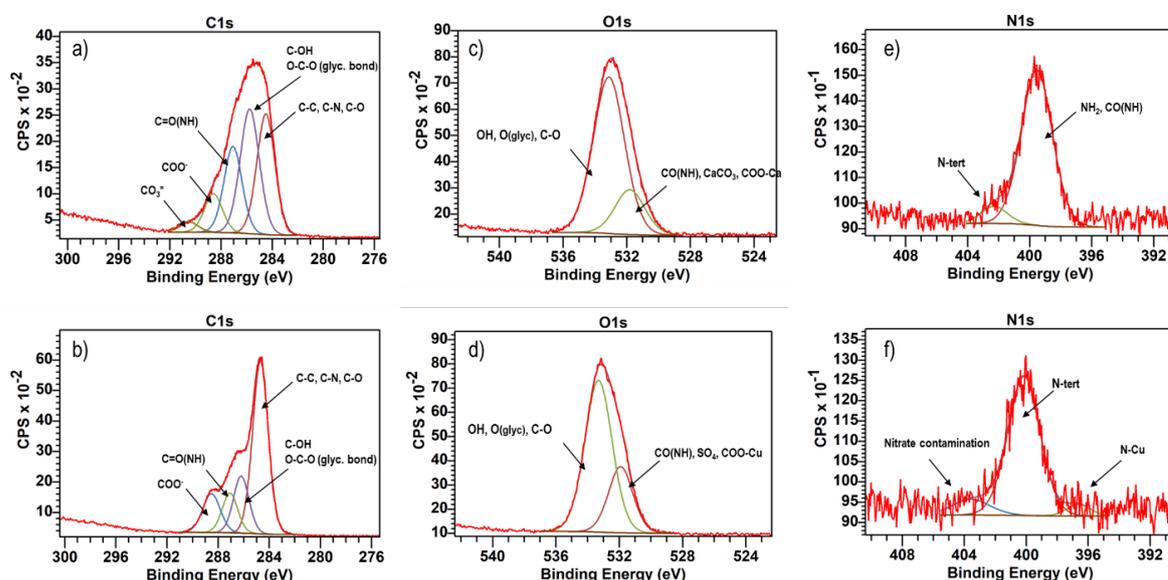


Figura 3.11. Espectro de alta resolución XPS de carbono, oxígeno y nitrógeno. CSAR3-L (a, c, e), CSAR3L-Cu (b, d, f).

La región XPS típica N 1s para la muestra CSAR3-L reveló dos señales de energía de unión (BE) a 399,6 eV y 402,29 eV, correspondientes a los grupos amina y amina terciaria, respectivamente. Cabe señalar que parte del calcio presente en la preparación de CSAR3-L, puede tener interacción con los grupos amida y amina del material. En efecto, después del proceso de adsorción las nuevas interacciones del material CSAR3L-Cu son con el cobre, exhibiendo bandas a 396,82 eV y 400,15 eV BE, como se muestra en la **Figuras 3.11.e-f** [27], [28]. También se detectaron especies de nitratos como rastros de contaminación, que podrían provenir de la solución de partida de sulfato de cobre, a la que se le añadió HNO_3 para su correcta conservación.

Se observaron señales de calcio en Ca 2p_{3/2} a 346,83 eV y 348,28 eV, lo que confirma la presencia de calcita, cloruro de calcio y la interacción COO-Ca del alginato en la superficie [29]. Por otro lado, el

Cu 2p_{3/2} BE observado a 934,64 eV y 936,29 eV está asociado con cobre coordinado con especies orgánicas y la especie posnjakita. La **Figura 3.12 a y c** se muestran los desdoblamientos de los picos y los picos de shake-up correspondientes a las especies Ca 2p y Cu 2p [30], [31].

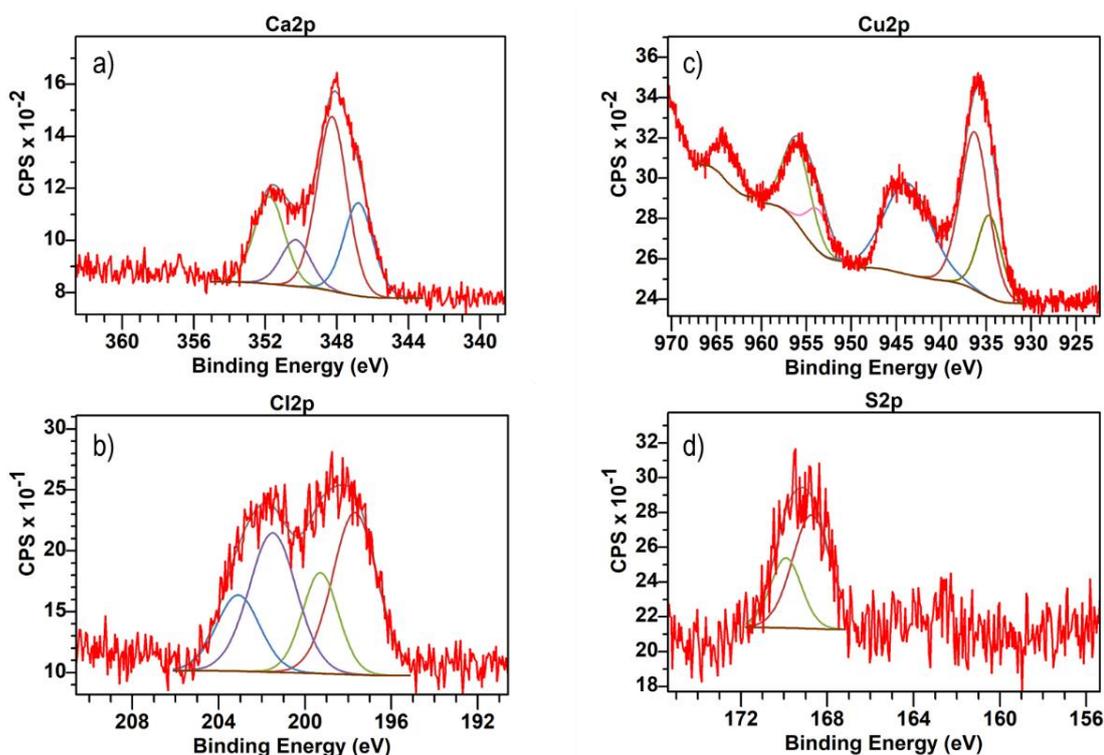


Figura 3.12. Espectros de alta resolución XPS de calcio, cloruro sobre CSAR3-L (a, b), cobre, azufre sobre CSAR3L-Cu (c, d).

En este contexto, el análisis comparativo de los espectros XPS para CS, SA y CSAR3-L revela un ajuste consistente, lo que indica la presencia de una interacción sinérgica entre CS y SA a través de sus grupos funcionales distintivos, lo que resulta en la formación del biocompuesto CSAR3-L. Además, el análisis de los espectros XPS de CSAR3-L y CSAR3L-Cu apoya la hipótesis de un mecanismo de intercambio iónico para la adsorción de cobre y la coordinación de metales con especies orgánicas.

3.5.1. Características texturales y superficiales.

Las características morfológicas del adsorbente fresco (CSAR3-L) y el usado (CSAR3L-Cu) se visualizaron mediante microscopía óptica. CSAR3-L presentó una apariencia de espuma ligera y resistente, con grandes cavidades y una superficie brillante en tonalidades ocre (**Figuras 3.13 a-b**).

Asimismo, las micrografías SEM mostraron áreas rugosas y poros entre 95 y 180 nm (**Figuras 3.13 c-d**), probablemente formados por la combinación de las fracciones orgánicas e inorgánicas presentes en el biocompuesto liofilizado [32], [33], [34], [35]. Se detectó una morfología variada en los compuestos a base de CSA, que podría atribuirse a las diferentes formas de cristalización del carbonato de calcio debido a las condiciones de temperatura y presión [36] (**Figuras 3.14 d.e.j.k**).

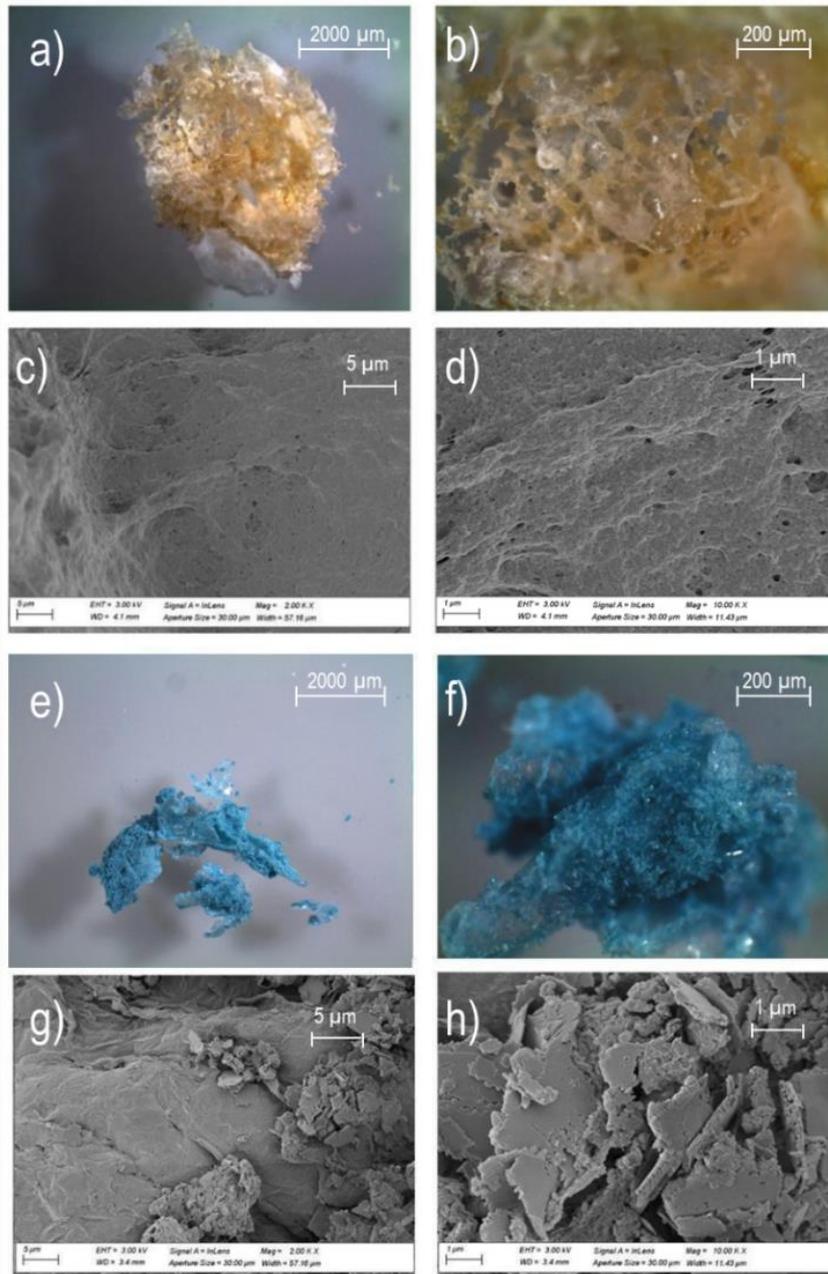


Figura 3.13. Microscopía óptica (a, b, e, f) y SEM (c, d, g, h) del adsorbente fresco y usado. CSAR3L: a) 2,0 X b) 8,0 X, c) 2,0 KX, d) 10,0 KX. CSAR3L-Cu: e) 2,0 X f) 8,0 X, g) 2,0 KX, h) 10,0 KX.

Luego del proceso de sorción con cobre, se observó en CSAR3L-Cu un cambio completo en su coloración (**Figura 3.13 e-f**) y en las micrografías SEM se evidenció la formación de placas con una superficie lisa (**Figura 3.13 g-h**) [71]. Estas modificaciones texturales también se observaron en CSAR3-C y CSAR3-V (**Figura 3.14 f,i**).

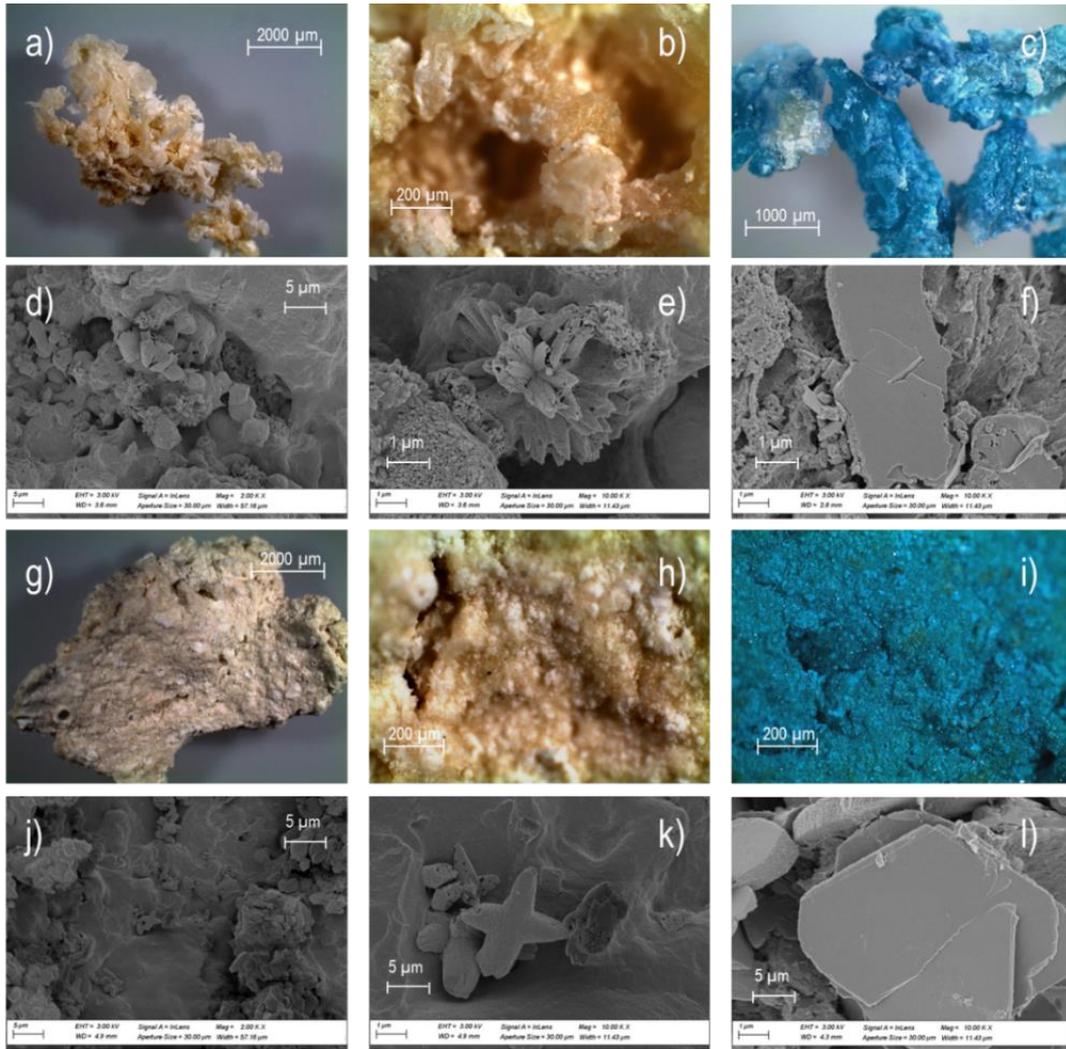


Figura 3.14. Microscopía óptica (a, b, c, g,h, i) y SEM (d, e, f, j, k, l) del adsorbente fresco y usado.

CSAR3-C: a) 2,0 X b) 8,0 X, d) 2,0 KX, e) 10,0 KX.

CSAR3-V: g) 2,0 X h) 8,0 X, j) 2,0 KX, k) 10,0 KX.

CSAR3C-Cu: c) 4,0 X f) 10,0 KX.

CSAR3V-Cu: i) 4,0 X l) 10,0 KX.

Por otro lado, las exploraciones EDS-SEM realizadas en la superficie de la muestra CSAR3-L mostraron un contenido de 49,6 % de calcio y 42,9 % de cloro (**Figura 3.15 a**). Este hallazgo es congruente con la presencia de carbonato de calcio en la superficie y las interacciones del calcio con los grupos carboxilato de SA. La presencia de cloruro se asocia con una cantidad no estequiométrica relacionada con el CaCl_2 utilizado como medio de regeneración durante la síntesis del adsorbente.

Los resultados de EDS-SEM de CSAR3L-Cu mostraron un aumento en la concentración de cobre y una disminución en la concentración de calcio, lo que sugiere la sustitución de un metal por otro en la matriz del material. La presencia de especies de azufre se debe al precursor de sulfato de cobre utilizado para preparar la solución de Cu^{2+} (**Figura 3.15 b**), que formó posnjakita al reaccionar con CaCO_3 en un medio acuoso.

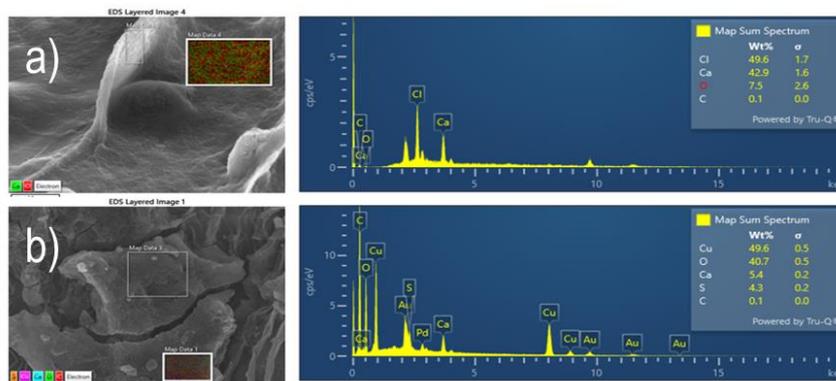


Figura 3.15. Análisis de superficies elementales EDS-SEM: a) CSAR3-L b) CSAR3L-Cu

3.5.2. Adsorción de nitrógeno.

Las propiedades texturales de los biosorbentes se evaluaron mediante isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno a 77 K. Debido al bajo volumen de nitrógeno adsorbido por los materiales, no fue posible calcular el área superficial específica, ya que no se cumplió con el criterio de aceptación del valor de la constante C del método BET en el rango de presiones relativas $p/p_0 = 0,05 - 0,35$. No obstante, a partir de la observación de las isothermas obtenidas, es posible realizar un análisis cualitativo de los resultados, manteniendo en perspectiva las limitaciones de los modelos relacionados con este método.

Los sólidos CSAR3-C y CSAR3-L presentaron isothermas de tipo II, características de materiales predominantemente macroporosos. Por otro lado, la isoterma de la muestra CSAR3-V se clasifica como tipo IV, mostrando un ciclo de histéresis que probablemente se asocia con la presencia de aglomerados o agregados cristalinos, los cuales generan espacios inter-partículas (**Anexo 1 – Figura A1.2**).

3.5.3. Análisis elemental.

Las composiciones elementales de CSAR3-L y los precursores puros (CS y SA) se muestran en la **Tabla 3.3**. El contenido de carbono, hidrógeno y nitrógeno tanto del alginato como del quitosano concuerda con datos reportados [37], [38]. La relación carbono/nitrógeno en CS permite calcular el grado de desacetilación (DD) mediante el método Kasaai (Ecuación 3.1) [39], donde W_C y W_N corresponden a los porcentajes de carbono y nitrógeno respectivamente.

En este caso se obtuvo un DD de 87,6 %, relacionado con la distribución de los picos $2\theta = 10,50^\circ$ y $20,00^\circ$ en DRX y la relación de señal 2920 cm^{-1} y 1656 cm^{-1} en el espectro FTIR.

$$DD = \left(1 - \frac{\frac{W_C}{W_N} - 5.145}{6,816 - 5.145} \right) * 100 \quad (3.1)$$

Tabla 3.3. Análisis elemental CS, SA y CSAR3-L*.

| Muestra | Composición | | | |
|---------|-------------|-------|------|---------------------|
| | % N | % C | % H | % Ca |
| SA | 0,25 | 33,11 | 4,99 | |
| CS | 8,34 | 44,64 | 6,67 | |
| CSAR3-L | 3,53 | 30,62 | 7,13 | 10,5 ⁽¹⁾ |

* Valores promedio de mediciones por duplicado.

⁽¹⁾ Obtenido por datos de termogravimetría, como CaCO₃.

Los bioadsorbentes combinados se prepararon usando una proporción 1:1 en peso de CS a SA, lo que indica un valor medio esperado entre las composiciones elementales de los precursores puros. Sin embargo, las composiciones de carbono (30,62 %) y nitrógeno (3,53 %) resultaron inferiores a los valores medios correspondientes de los precursores. Esto podría atribuirse a la presencia de calcio, cloruro y carbonato en la matriz. Por el contrario, la composición de hidrógeno (7,13 %) fue superior al valor medio de los precursores, lo que podría explicarse por la presencia de agua ambiental adsorbida en la superficie sólida higroscópica. La composición de calcio (como CaCO₃) determinada por análisis termogravimétrico resultó de 10,5 %.

3.5.4. Análisis Termogravimétrico (TGA-DTG).

Se realizó el análisis térmico (TGA, DTG) de CSAR3-L fresco y usado. También se obtuvieron los termogramas de Bk-SAR3L y Bk-CSR3L para comparar (**Figura 3.16**). Todos los perfiles mostraron cuatro etapas en el proceso de degradación.

Etapas 1 (30-145 °C), atribuida a la desorción de agua fisisorbida, con pérdidas de masa entre 8 y 14 % para los precursores en blanco, 7,7 % para CSAR3-L y 12,0 % para CSAR3L-Cu [40].

El segundo proceso en el rango 145 – 360 °C se asoció a la ruptura de enlaces glicosídicos, descarboxilación y apertura de anillos de polisacáridos con una pérdida de peso significativa de 34,9 %, 44,2 %, 36,1 % y 36,0 % para Bk-SAR3L, Bk-CSR3L, CSAR3-L y CSAR3L-Cu, respectivamente [39], [41].

En la tercera ventana de temperatura, 360 - 600 °C, se produjo la degradación de la materia orgánica por combustión. Sin embargo, se observaron algunas diferencias al comparar los precursores de Bk y el compuesto adsorbente fresco, lo que sugiere interacciones estructurales entre el alginato y el quitosano. En presencia de cobre, los procesos de degradación ocurren a temperaturas más bajas debido al efecto catalítico del metal. La **Tabla 3.4** muestra los datos obtenidos del análisis TGA y DTG.

Finalmente, en el rango de 600 °C a 800 °C, se formaron especies metálicas (hidróxidos carbonatos de calcio y/o óxidos de cobre), dando lugar a pesos de residuo de 16,3 %, 9,0 %, 10,5 % y 21,0 % para Bk-SAR3L, Bk-CSR3L, CSAR3-L y CSAR3L-Cu, respectivamente [42].

Tabla 3.4. Parámetros de degradación térmica de BkSAR3-L, BkCSR3-L, CSAR3-L, y CSAR3L-Cu.

| Compuesto | Etapa (Rango de T, °C) | Pérdida de masa (%) | T _{max} (°C) |
|-----------|---------------------------|------------------------|--------------------------|
| BkSAR3-L | 30 - 145 | 14,7 | 64 |
| | 145 - 380 | 34,9 | 236 - 268 |
| | 381 - 489 - 595 | 6,0 y 14,9 | 459 - 590 |
| | 595 - 800 | 13,0 | 676 |
| BkCSR3-L | 30 - 140 | 8,0 | 65 |
| | 145 - 380 | 44,2 | 280 |
| | 380 - 517 - 600 | 18,6 y 12,8 | 446 - 532 |
| | 600 - 800 | 7,4 | 667 |
| CSAR3-L | 30 - 143 | 7,7 | 57 |
| | 143 - 370 | 36,1 | 281 |
| | 370 - 593 | 32,3 | 510 - 540 |
| | 593 - 800 | 13,4 | 643 |
| CSAR3L-Cu | 30 - 140 | 12,0 | 78 |
| | 140 - 360 | 36,0 | 245 |
| | 30 - 415 - 550 | 17,0 y 9,0 | 389 - 503 |
| | 550 - 700 | 5,0 | 652 |

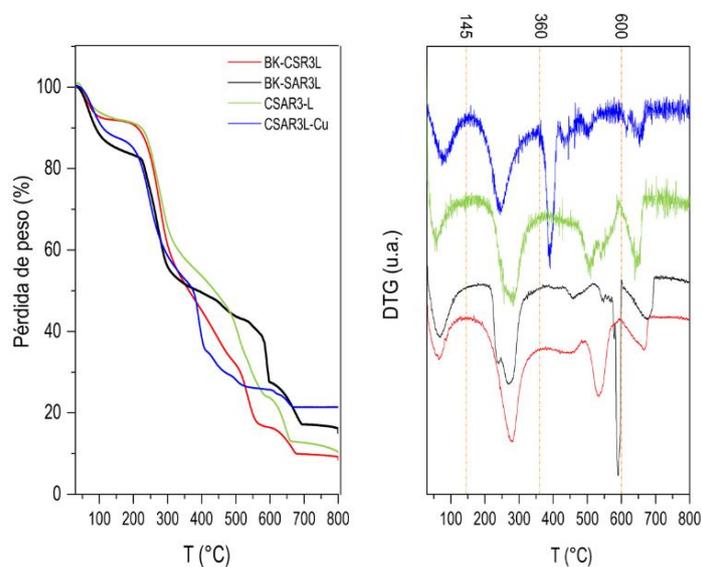


Figura 3.16. Análisis termogravimétrico de Bk-SAR3L, Bk-CSR3L, CSAR3-L y CSAR3L-Cu.

Es importante mencionar la influencia de los iones de calcio en los perfiles de TGA de los blancos de precursores (Bk-SAR3L, Bk-CSR3L). En ausencia de este elemento, la descomposición de SA y CS ocurre en dos etapas. Además, se destaca el efecto catalítico del cobre en el compuesto CSAR3L-Cu, donde se identificó una disminución significativa de T_{max} en las etapas 2 y 3 del proceso de degradación [43].

3.6. Cinética de adsorción

Para describir la cinética de adsorción de Cu^{2+} en el compuesto CSAR3-L (utilizando las condiciones establecidas en 3.3), con una distribución granulométrica T-40, se evaluaron los modelos cinéticos de pseudo primer orden (Ecuación 2.4) y de pseudo segundo orden (ecuación 2.5), de acuerdo con sus expresiones lineales.

La **Tabla 3.5** muestra los resultados obtenidos del modelado de los datos experimentales. Los valores del coeficiente de correlación (R^2) indican un buen ajuste de los datos al modelo de pseudo segundo orden. Además, el valor calculado de la capacidad de adsorción ($q_{e,cal}$), que fue de 284,9 mg Cu^{2+} /g, resultó ser cercano al valor obtenido experimentalmente (288,0 mg Cu^{2+} /g) (**Figura 3.17 a**).

Tabla 3.5. Parámetros cinéticos del biocompuesto CSAR3-L.

| Modelo | k | q_{eq} | R^2 |
|----------------------|---------|----------|--------|
| Pseudo primer-orden | 0.01117 | 169.55 | 0.9557 |
| Pseudo segundo-orden | 0.00017 | 284.88 | 0.9993 |

El valor constante de pseudo-segundo orden ($1,7 \times 10^{-4}$ g/mg min) sugiere una alta tasa de adsorción de cobre en CSAR3-L y los errores calculados muestran desviaciones inferiores al 10 %. Su expresión asume que la etapa limitante en un proceso de adsorción es la transferencia de masa del ion metálico desde el seno de la solución a la superficie del adsorbente, además de que la superficie tiene más de un sitio de sorción [44], [45], [46]. Esto es consistente con los grupos funcionales identificados en la etapa de caracterización.

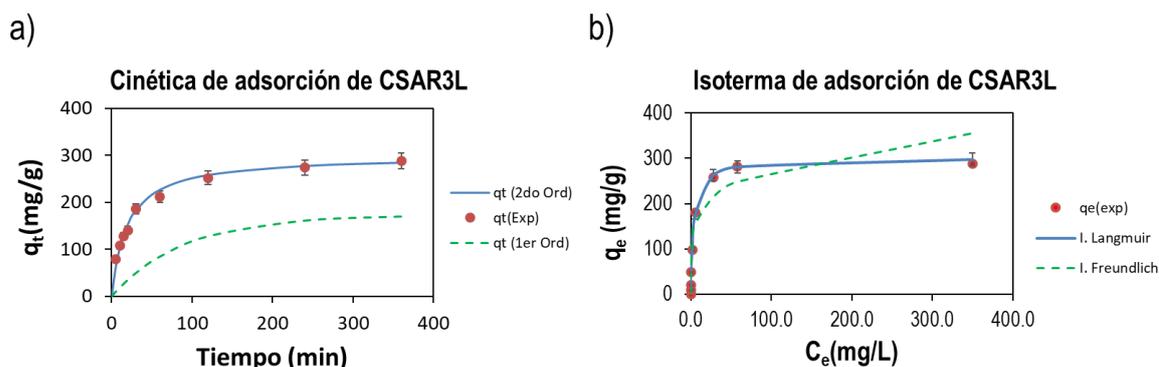


Figura 3.17. a) Evaluación de la cinética de la reacción CSAR3-L: modelos de pseudo primer- y pseudo segundo-orden vs datos experimentales. Condiciones de análisis: $D_{Ad} = 0,5$ g/L, $pH = 6,0$, $T = 25$ °C, $C_i = 250$ mg/L, tamiz: S-40. b) Evaluación de isoterma de adsorción de CSAR3-L mediante modelo de Langmuir y Freundlich. Condiciones de análisis: $D_{Ad} = 0,5$ g/L, $pH = 6,0$, $T = 25$ °C, $C_i = 10-500$ mg Cu^{2+} /L, tamiz: S-40 y $\Theta_e = 360$ min.

Para la aplicación de los modelos isotérmicos de Freundlich, (ecuación 2.6) y Langmuir, (ecuación 2.7), se realizaron experimentos discontinuos a $pH 6,0$, 25 °C, con una dosis de adsorbente de $0,5$ g/L,

distribuciones de tamaño de partículas que oscilaron entre 420 y 840 μm , tiempo de equilibrio Θ_e : 360 minutos y la concentración inicial de cobre se varió entre 10 - 500 mg Cu^{2+}/L . Los resultados se presentan en la **Figura 3.17 b**.

En el rango de concentración de 10 a 100 mg Cu^{2+}/L , se observó una remoción total del contaminante, mientras que en el rango de 100 a 500 mg Cu^{2+}/L , la eficiencia de remoción disminuyó gradualmente hasta alcanzar aproximadamente el 65 %.

En términos de capacidad de adsorción, se obtuvo un q_e experimental de 288,0 mg Cu^{2+}/g después de un tiempo de contacto de 360 minutos para el material CSAR3-L.

Los valores del coeficiente de determinación (R^2) para los modelos de Freundlich y Langmuir fueron 0,780 y 0,998, respectivamente, lo que indica que el material CSAR3-L se ajustó adecuadamente al modelo de Langmuir para describir la adsorción en equilibrio del cobre.

Además, para el proceso de adsorción en monocapa, se determinaron los parámetros del modelo de Langmuir: una constante de equilibrio de $K_L = 0,244 \text{ L}/\text{mg}$ y una capacidad máxima de adsorción de $q_{\text{max}} = 300,3 \text{ mg } \text{Cu}^{2+}/\text{g}$, lo que confirma que se trata de un proceso de adsorción de naturaleza química [47].

3.7. Conclusiones parciales

Este capítulo abordó el desarrollo de biocompuestos formados mediante la combinación de alginato (SA) y quitosano (CS) en una proporción 1:1 (peso/peso) para la adsorción de cobre en agua. Se exploraron varios factores que influyeron en las características del biosorbente y se examinaron las condiciones de sorción. Se propusieron tres medios de gelificación para el biosorbente, destacando las condiciones de la ruta R3 (*vía one-pot*), que utilizó solución de NaOH y CaCl_2 (CSAR3-L). A través de esta ruta se logró una buena dispersión de SA en CS. Además, se demostró que el secado por liofilización y una distribución del tamaño de partículas entre 420 μm y 840 μm mejoran la captura de iones de cobre en la superficie del material.

El estudio identificó el pH como una variable crucial en la captura de cobre (q_e), estableciendo un rango óptimo de sorción entre pH 5 y 6. Al controlar cuidadosamente los parámetros de reacción, el compuesto CSAR3-L alcanzó una capacidad de sorción máxima de 288,0 mg Cu^{2+}/g a 25 °C. Las condiciones óptimas para la adsorción incluyen una dosis de adsorbente de 0,5 g/L, un rango de pH de 5 a 6 y un tiempo de contacto de 360 minutos.

El análisis de los precursores (Bk-SAR3L y Bk-CSR3L) y de su mezcla mecánica (Bk-SAR3L + Bk-CSR3L) confirmó que la interacción entre CS y SA mejora tanto la capacidad de sorción como la tasa de eliminación de cobre. De esta manera se demuestra el efecto sinérgico en la eficiencia de remoción del material CSAR3-L.

Las técnicas de análisis DRX, FTIR, XPS y SEM-EDS permitieron identificar los grupos funcionales activos responsables de la eliminación del cobre, tales como carboxilatos, aminas, amidas y grupos hidroxilo. La formación de carbonato de calcio en la superficie del sorbente proporcionó sitios adicionales de sorción para CSAR3-L. Después del proceso de sorción, se detectó en CSAR3L-Cu una fase cristalina de sulfato de cobre hidroxilado (posnjakita). La desaparición de calcio en la superficie del

material sugiere un mecanismo de intercambio iónico durante el proceso. Además, se identificó la presencia de iones de cloruro adsorbidos durante la síntesis, los cuales son reemplazados por iones de sulfato durante la adsorción, tal como se evidenció mediante los análisis de XPS y EDS-SEM. Se considera que las especies catiónicas (Ca^{2+} y Cu^{2+}) están asociadas con los grupos amino y carboxílicos presentes en la estructura del biomaterial.

Los estudios termogravimétricos confirmaron la estabilidad térmica del material, influenciada por el método de regeneración, y resaltaron el efecto sinérgico de los precursores reticulados. Los resultados de XPS validaron la proporcionalidad atómica en el biocompuesto con respecto a los precursores de CS y SA, mientras que también sugirieron que el intercambio iónico y la coordinación de metales con especies orgánicas son los mecanismos predominantes en la adsorción de cobre.

La cinética y las isothermas de sorción se ajustaron adecuadamente a los modelos de pseudo segundo orden y Langmuir, lo que sugiere un proceso de quimisorción, con la formación de una monocapa y la presencia de múltiples sitios activos.

A través de micrografías y estudios de fisorción, se verificó que CSAR3-L presenta una textura macroporosa, lo que favorece la difusión del contaminante y como consecuencia las propiedades de sorción.

Estos resultados abren nuevas posibilidades para el uso de biocompuestos basados en alginato y quitosano, ofreciendo un enfoque novedoso, eficaz, de bajo costo y respetuoso con el medio ambiente, ampliando así su potencial de aplicaciones.

3.8. Bibliografía

- [1] I. P. S. Fernando, W. W. Lee, E. J. Han, and G. Ahn, Alginate-based nanomaterials: Fabrication techniques, properties, and applications. 391 (2020) 123823. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.123823>.
- [2] J. Weißpflog *et al.*, Characterization of chitosan with different degree of deacetylation and equal viscosity in dissolved and solid state – Insights by various complimentary methods, *Int J Biol Macromol.* 171 (2021) 242-261. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2021.01.010>.
- [3] L. Fuks, D. Filipiuk, and M. Majdan, Transition metal complexes with alginate biosorbent, *J Mol Struct.* 792–793 (2006) 104-109. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2005.12.053>.
- [4] I. Ali, C. Peng, I. Naz, D. Lin, D. P. Saroj, and M. Ali, Development and application of novel bio-magnetic membrane capsules for the removal of the cationic dye malachite green in wastewater treatment, *RSC Adv.* 9 (2019) 3625-3646. <https://doi.org/10.1039/c8ra09275c>.
- [5] S. K. Papageorgiou, E. P. Kouvelos, E. P. Favvas, A. A. Sapalidis, G. E. Romanos, and F. K. Katsaros, Metal-carboxylate interactions in metal-alginate complexes studied with FTIR spectroscopy, *Carbohydr Res.* 345 (2010) 469-473. <https://doi.org/10.1016/j.carres.2009.12.010>.
- [6] F. A. Simsek-Ege, G. M. Bond, and J. Stringer, Polyelectrolyte complex formation between alginate and Chitosan as a function of pH, *J Appl Polym Sci.* 88 (2003) 346-351. <https://doi.org/10.1002/app.11989>.
- [7] F. A. Miller and C. H. Wilkins, Infrared Spectra and Characteristic Frequencies of Inorganic Ions. Their use in qualitative analysis, *Anal Chem.* 24 (1952) 1253-1294.
- [8] Y. Dong, Y. Fu, X. Lin, and C. Xiao, Entrapment of carbon dioxide with chitosan-based core-shell particles containing changeable cores, *Int J Biol Macromol.* 89 (2016) 545-549. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2016.05.022>.
- [9] M. Kianpour, M. A. Sobati, and S. Shahhosseini, Experimental and modeling of CO₂ capture by dry sodium hydroxide carbonation, *Chemical Engineering Research and Design.* 90 (2012) 2041-2050. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2012.04.005>.
- [10] H. Ghaedi and M. Zhao, Review on Template Removal Techniques for Synthesis of Mesoporous Silica Materials, *Energy Fuels.* 36 (2022) 2424-2446. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.1c04435>.
- [11] K. Manzoor, M. Ahmad, S. Ahmad, and S. Ikram, Synthesis, Characterization, Kinetics, and Thermodynamics of EDTA-Modified Chitosan-Carboxymethyl Cellulose as Cu(II) Ion Adsorbent, *ACS Omega.* 4 (2019) 17425-17437. <https://doi.org/10.1021/acsomega.9b02214>.
- [12] B. Yang, X. Tong, Z. Deng, and X. Lv, The adsorption of Cu species onto pyrite surface and its effect on pyrite flotation, *J Chem.* 2016 (2016) 1-7. <https://doi.org/10.1155/2016/4627929>.
- [13] M. H. Karimi, G. R. Mahdavinia, B. Massoumi, A. Baghban, and M. Saraei, Ionically crosslinked magnetic chitosan/k-carrageenan bioadsorbents for removal of anionic eriochrome black-T, *Int J Biol Macromol.* 113 (2018) 361-375. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2018.02.102>.
- [14] L. A. Caetano, A. J. Almeida, and L. M. D. Gonçalves, Effect of experimental parameters on alginate/chitosan microparticles for BCG encapsulation, *Mar Drugs.* 14 (2016) 1-30. <https://doi.org/10.3390/md14050090>.

- [15] C. E. R. Barquilha, E. S. Cossich, C. R. G. Tavares, and E. A. Silva, Biosorption of nickel(II) and copper(II) ions by *Sargassum* sp. in nature and alginate extraction products, *Bioresour Technol Rep.* 5 (2019) 43-50. <https://doi.org/10.1016/j.biteb.2018.11.011>.
- [16] M. E. S. I. Saraya, Effect of L (+) ascorbic acid and monosodium glutamate concentration on the morphology of calcium carbonate, *J Solid State Chem.* 231 (2015) 114-122. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2015.08.020>.
- [17] T. Witoon, Characterization of calcium oxide derived from waste eggshell and its application as CO₂ sorbent, *Ceram Int.* 37 (2011) 3291-3298. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2011.05.125>.
- [18] K. Helios, R. Wysokiński, A. Pietraszko, and D. Michalska, Vibrational spectra and reinvestigation of the crystal structure of a polymeric copper(II)-orotate complex, [Cu(μ -HOr)(H₂O) 2]_n: The performance of new DFT methods, M06 and M05-2X, in theoretical studies, *Vib Spectrosc.* 55 (2011) 207-215. <https://doi.org/10.1016/j.vibspec.2010.11.008>.
- [19] T. Wen *et al.*, Effect of anions species on copper removal from wastewater by using mechanically activated calcium carbonate, *Chemosphere.* 230 (2019) 127-135. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.04.213>.
- [20] L. Fan, Y. Du, R. Huang, Q. Wang, X. Wang, and L. Zhang, Preparation and characterization of alginate/gelatin blend fibers, *J Appl Polym Sci.* 96 (2005) 1625-1629. <https://doi.org/10.1002/app.21610>.
- [21] W. Li, L. Liu, W. Chen, L. Yu, W. Li, and H. Yu, Calcium carbonate precipitation and crystal morphology induced by microbial carbonic anhydrase and other biological factors, *Process Biochemistry.* 45 (2010) 1017-1021. <https://doi.org/10.1016/j.procbio.2010.03.004>.
- [22] T. Zhang, T. Wen, Y. Zhao, H. Hu, B. Xiong, and Q. Zhang, Antibacterial activity of the sediment of copper removal from wastewater by using mechanically activated calcium carbonate, *J Clean Prod.* 203 (2018) 1019-1027. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.08.278>.
- [23] K. L. Kostov, E. Belamie, B. Alonso, and T. Mineva, Surface chemical states of cellulose, chitin and chitosan studied by density functional theory and high-resolution photoelectron spectroscopy, *Bulgarian Chemical Communications.* 50 (2018) 135-146.
- [24] S. F. Lim, Y. M. Zheng, S. W. Zou, and J. P. Chen, Characterization of copper adsorption onto an alginate encapsulated magnetic sorbent by a combined FT-IR, XPS, and mathematical modeling study, *Environ Sci Technol.* 42 (2008) 2551-2556. <https://doi.org/10.1021/es7021889>.
- [25] L. Huang, Q. Zeng, L. Hu, Y. Hu, H. Zhong, and Z. He, The contribution of long-terms static interactions between minerals and flotation reagents for the separation of fluorite and calcite, *Minerals.* 9 (2019) 1-16. <https://doi.org/10.3390/min9110699>.
- [26] D. Dou *et al.*, Adsorption of copper (II) and cadmium (II) ions by in situ doped nano-calcium carbonate high-intensity chitin hydrogels, *J Hazard Mater.* 423 (2022) 127137. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.127137>.
- [27] B. Jurado-López, R. S. Vieira, R. B. Rabelo, M. M. Beppu, J. Casado, and E. Rodríguez-Castellón, Formation of complexes between functionalized chitosan membranes and copper: A study by angle resolved XPS, *Mater Chem Phys.* 185 (2017) 152-161. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2016.10.018>.
- [28] P. C. Li *et al.*, Fabrication and Characterization of Chitosan Nanoparticle-Incorporated Quaternized Poly(Vinyl Alcohol) Composite Membranes as Solid Electrolytes for Direct Methanol Alkaline Fuel Cells, *Electrochim Acta.* 187 (2016) 616-628. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.11.117>.

- [29] E. Fiorito *et al.*, Calcium carbonate as sorbent for lead removal from wastewaters, *Chemosphere*. 296 (2022) 133897. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.133897>.
- [30] T. M. Ivanova *et al.*, XPS detection of unusual Cu(II) to Cu(I) transition on the surface of complexes with redox-active ligands, *J Electron Spectros Relat Phenomena*. 238 (2020) 146878. <https://doi.org/10.1016/j.elspec.2019.06.010>.
- [31] F. C. de Godoi, E. Rodriguez-Castellon, E. Guibal, and M. M. Beppu, An XPS study of chromate and vanadate sorption mechanism by chitosan membrane containing copper nanoparticles, *Chemical Engineering Journal*. 234 (2013) 423-429. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.09.006>.
- [32] M. M. Elnashar, M. A. Yassin, A. E. F. A. Moneim, and E. M. A. Bary, Investigating the unexpected behavior for the release kinetics of brilliant blue encapsulated into calcium alginate beads, *Eurasian Chemico-Technological Journal*. 12 (2010) 69-77. <https://doi.org/10.18321/ectj209>.
- [33] C. M. Simonescu *et al.*, Ultrasound assisted preparation of calcium alginate beads to improve absorption of Pb+2 from water, *Ultrason Sonochem*. 68 (2020) 105191. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2020.105191>.
- [34] E. A. Takara, J. Marchese, and N. A. Ochoa, NaOH treatment of chitosan films: Impact on macromolecular structure and film properties, *Carbohydr Polym*. 132 (2015) 25-30. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2015.05.077>.
- [35] R. Ševčík, P. Šašek, and A. Viani, Physical and nanomechanical properties of the synthetic anhydrous crystalline CaCO₃ polymorphs: vaterite, aragonite and calcite, *J Mater Sci*. 53 (2018) 4022-4033. <https://doi.org/10.1007/s10853-017-1884-x>.
- [36] A. M. Ferreira, A. S. Vikulina, and D. Volodkin, CaCO₃ crystals as versatile carriers for controlled delivery of antimicrobials, *Journal of Controlled Release*. 328 (2020) 470-489. <https://doi.org/10.1016/j.jconrel.2020.08.061>.
- [37] G. Cárdenas, P. Orlando, and T. Edelio, Synthesis and applications of chitosan mercaptanes as heavy metal retention agent, *Int J Biol Macromol*. 28 (2001) 167-174. [https://doi.org/10.1016/S0141-8130\(00\)00156-2](https://doi.org/10.1016/S0141-8130(00)00156-2).
- [38] J. S. Rowbotham, P. W. Dyer, H. C. Greenwell, D. Selby, and M. K. Theodorou, Copper(II)-mediated thermolysis of alginates: A model kinetic study on the influence of metal ions in the thermochemical processing of macroalgae, *Interface Focus*. 3 (2013) 30 1-16. <https://doi.org/10.1098/rsfs.2012.0046>.
- [39] M. R. Kasaai, J. Arul, and G. Charlet, Intrinsic viscosity-molecular weight relationship for chitosan," *J Polym Sci B Polym Phys*. 38 (2000) 2591-2598. [https://doi.org/10.1002/1099-0488\(20001001\)38:19<2591::AID-POLB110>3.0.CO;2-6](https://doi.org/10.1002/1099-0488(20001001)38:19<2591::AID-POLB110>3.0.CO;2-6).
- [40] I. Corazzari *et al.*, Advanced physico-chemical characterization of chitosan by means of TGA coupled on-line with FTIR and GCMS: Thermal degradation and water adsorption capacity, *Polym Degrad Stab*. 112 (2015) 1-9. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2014.12.006>.
- [41] T. M. Budnyak, I. V. Pylypchuk, V. A. Tertykh, E. S. Yanovska, and D. Kolodynska, Synthesis and adsorption properties of chitosan-silica nanocomposite prepared by sol-gel method, *Nanoscale Res Lett*. 10 (2015) 1-10. <https://doi.org/10.1186/s11671-014-0722-1>.
- [42] W. Zhao *et al.*, Morphology and thermal properties of calcium alginate/reduced graphene oxide composites, *Polymers (Basel)*. 10 (2018) 1-11. <https://doi.org/10.3390/polym10090990>.

- [43] J. Zhang, Q. Ji, F. Wang, L. Tan, and Y. Xia, Effects of divalent metal ions on the flame retardancy and pyrolysis products of alginate fibres, *Polym Degrad Stab.* 97 (2012) 1034-1041. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2012.03.004>.
- [44] D. G. Trikkaliotis, A. K. Christoforidis, A. C. Mitropoulos, and G. Z. Kyzas, Adsorption of copper ions onto chitosan/poly(vinyl alcohol) beads functionalized with poly(ethylene glycol), *Carbohydr Polym.* 234 (2020) 115890. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2020.115890>.
- [45] Y. S. Ho and G. McKay, Pseudo-second order model for sorption processes, *Process Biochemistry.* 34 (1999) 451-465. [https://doi.org/10.1016/S0032-9592\(98\)00112-5](https://doi.org/10.1016/S0032-9592(98)00112-5).
- [46] S. Daikh, D. Ouis, A. Benyoucef, and B. Mouffok, Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies for evaluation of adsorption capacity of a new potential hybrid adsorbent based on polyaniline and chitosan for Acetaminophen, *Chem Phys Lett.* 798 (2022) 139565. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2022.139565>.
- [47] A. R. P. Hidayat *et al.*, Linear and nonlinear isotherm, kinetic and thermodynamic behavior of methyl orange adsorption using modulated Al₂O₃@UiO-66 via acetic acid, *J Environ Chem Eng.* 9 (2021) 106675. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.106675>.

4. Capítulo 4: Funcionalización de biomateriales de quitosano y alginato con carbonato

En el capítulo anterior, se exploraron diversos factores de síntesis, como el medio de gelificación, las técnicas de secado y la interacción de los precursores CS-SA, junto con factores operativos en el proceso de adsorción, tales como el pH, el tiempo de contacto y el tamaño de partícula. Estos factores demostraron tener una influencia significativa en las propiedades de sorción de cobre en los compuestos basados en CSA, generando resultados alentadores que refuerzan el desafío de mejorar las propiedades del biomaterial. Uno de los hallazgos más relevantes fue la presencia de carbonatos en la superficie de CSAR3-L, cuya detección indicó una mayor eficiencia en el proceso de sorción. Este descubrimiento sugiere un potencial sinérgico entre los carbonatos y las propiedades de sorción del material, abriendo un camino prometedor para futuras investigaciones. En consecuencia, el presente capítulo se centra en la preparación de biocompuestos a base de quitosano y alginato de sodio (CSA) con la generación *in situ* de carbonato de calcio (CSA_S_Ca), mediante un procedimiento simple, directo, económico y ecológico, para la remoción de cobre y plomo **Figura 4.1**.

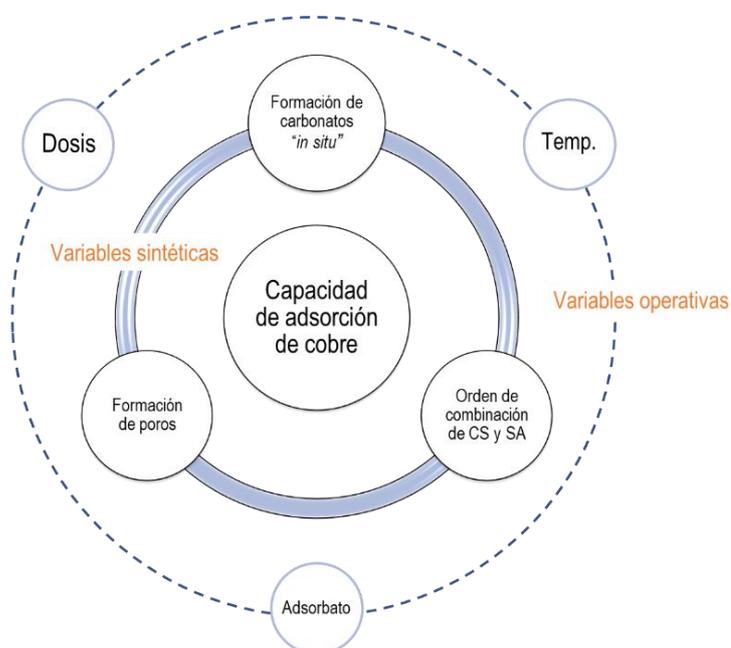


Figura 4.1. Variables estudiadas para bioadsorbentes CSA funcionalizados con carbonatos y su influencia sobre la capacidad de adsorción de cobre y plomo.

Asimismo, se aprovecharon las morfologías obtenidas con el carbonato de calcio para generar poros (P) en el material (CSASP_Ca), con el objetivo de mejorar el desempeño del biomaterial para la remoción de los metales mencionados.

Durante la formación de centros activos de sorción (o sitios de intercambio iónico) de carbonato de calcio (Ca), se evaluaron nuevas condiciones de secado (S) para lograr características estructurales y superficiales en el biosorbente, buscando promover la efectividad de remoción. Se probaron tres métodos: liofilizado (L), secado al vacío con metanol (M) y una combinación de ambos, liofilizado más secado al vacío con metanol (LM). Los biocompuestos preparados se designaron de la siguiente manera: CSAL_Ca, CSAM_Ca y CSALM_Ca, donde CS = Quitosano, A = Alginato, L = Liofilizado y M = Metanol. Se examinaron los efectos de la temperatura y la dosis de adsorbente sobre la capacidad de sorción de Cu^{2+} o Pb^{2+} , y las propiedades de desorción del material con mejor rendimiento.

En la cuarta generación de sorbentes, se utilizó el carbonato no solo para generar centros activos de sorción, sino también para formar poros. Además, se investigó la influencia de orden de combinación de los precursores para la obtención de compuestos CSALPM_Ca y ACSLPM_Ca. Para optimizar aún más el proceso, se variaron los niveles de concentración inicial de precursores, para obtener compuestos ACSLPM_Ca (0,25 %; 0,5 %; 1,0 % p/v). Se utilizaron las mismas herramientas termodinámicas, cinéticas y de caracterización para evaluar los resultados y comparar el desempeño de los biocompuestos.

4.1. Efecto del carbonato de calcio sobre la adsorción de Cu^{2+} y Pb^{2+}

El comportamiento de adsorción del compuesto CSAL_Ca se estudió bajo las siguientes condiciones de medición: $D_{Ad} = 0,5 \text{ g/L}$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 6$, $C_i = 200 \text{ mg Cu}^{2+}/\text{g}$ y tiempo de contacto $\theta_c = 1440 \text{ min}$. CSAL_Ca exhibió una capacidad de adsorción mejorada (q_e) de $360 \text{ mg Cu}^{2+}/\text{g}$ (R: 90 %), como se muestra en la **Figura 4.2 a**. Al comparar este comportamiento de sorción con el compuesto obtenido en el capítulo anterior (CSAR3-L), se observa un aumento de aproximadamente un 20 %, lo cual puede atribuirse al mayor nivel de dopaje del material en su preparación con carbonato de sodio.

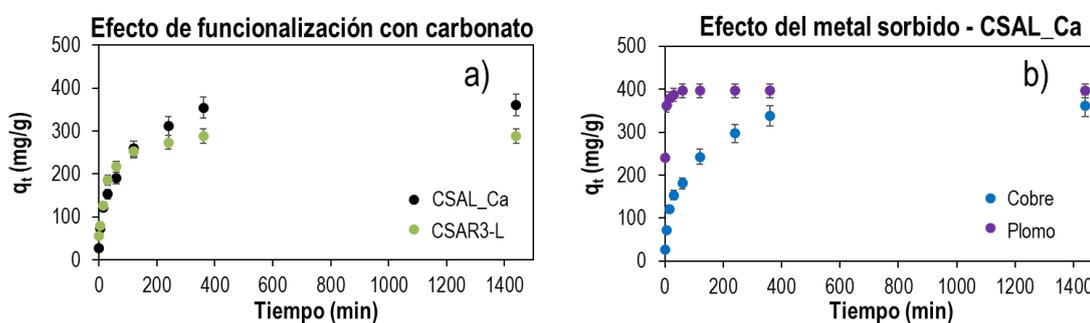


Figura 4.2. Comparación de capacidad de adsorción: a) CSAR3-L vs CSAL_Ca, para remoción de cobre, b) Respuesta de CSAL_Ca para adsorción de cobre y plomo. Condiciones de análisis: $D_{Ad} = 0,50 \text{ g/L}$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$, $C_i = 200 \text{ mg Cu}^{2+}/\text{L}$, $\text{pH} = 6$, $\theta_c = 1440 \text{ min}$, tamiz: T-40.

También se probó la capacidad de adsorción de CSAL_Ca contra soluciones de plomo, demostrando una eliminación del 100 % del metal después de un tiempo de contacto de 120 min, como se ilustra en la **Figura 4.2 b**, con un q_e de 396,3 mg Pb^{2+} /g. Esto indica la mayor afinidad de CSAL_Ca por el plomo en comparación con el cobre. En este sentido, Papageorgiou et al. asoció este comportamiento del material frente al plomo, con la fuerza de unión entre el metal y el oxígeno del carboxilato del alginato, estableciendo la siguiente escala: $Pb^{2+} > Cu^{2+} > Ca^{2+}$, y lo relacionó con el número atómico, la participación de orbitales internos, el enlace covalente y el número de coordinación de la especie [1]. Por otra parte, Deng et al, demostró la fortaleza que presentan los grupos nitrogenados en la formación de complejos con el plomo [2]. Respecto a la participación del carbonato en la sorción del material, la mayor afinidad del compuesto por el plomo se asoció al producto de solubilidad de la sal formada en la superficie del material [3].

4.1.1. Efecto de la temperatura sobre la capacidad de adsorción.

Se investigó el impacto de la temperatura sobre la capacidad de adsorción del material CSAL_Ca dentro del rango de temperatura de 20 °C a 35 °C. Para las pruebas de adsorción de plomo la dosis de adsorbente (DAd) se redujo a 0,25 g/L, debido a que se observó una eliminación completa en ensayos con dosis de 0,50 g/L (**Figura 4.3 b**). Las demás condiciones de análisis se mantuvieron como en experimentos anteriores.

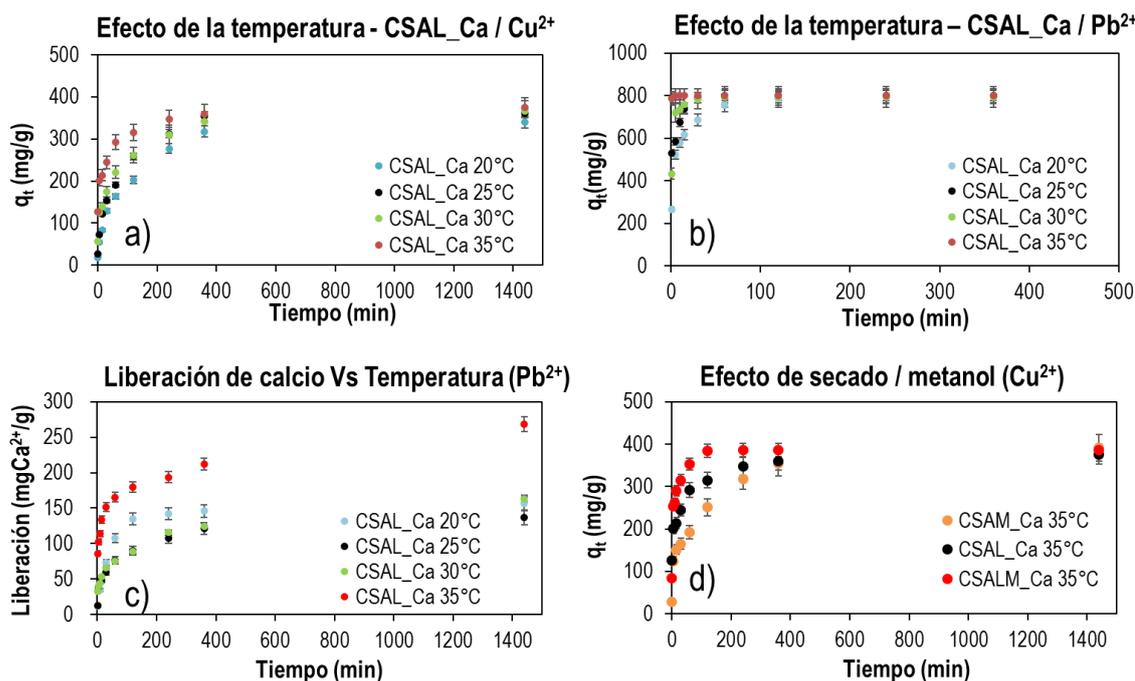


Figura 4.3. Efecto de la temperatura sobre la capacidad de sorción de CSAL_Ca: a) cobre, b) plomo. c) Efecto de la temperatura sobre la liberación de calcio CSAL_Ca durante la adsorción de Pb²⁺. d) Efecto del proceso de secado con metanol sobre la sorción de cobre a 35°C: CSAL_Ca, CSAM_Ca y CSALM_Ca.

Los resultados de sorción de cobre y plomo demostraron un incremento proporcional en la cinética del proceso con el aumento de la temperatura, alcanzando un máximo a 35 °C. Sin embargo, no hubo un aumento notable en la capacidad de sorción (q_e) de CSAL_Ca con respecto a las variaciones de temperatura, como se muestra en la **Figura 4.3 a-b**. El rango de temperatura se limitó en 35 °C, debido a que la temperatura de un vertimiento por encima de los 40 °C se considera una fuente de contaminación térmica, además que el incremento de la temperatura representa un mayor gasto energético en un sistema de tratamiento de aguas.

Para corroborar el mecanismo de intercambio iónico, se analizó la liberación de iones calcio durante el proceso de sorción de plomo sobre CSAL_Ca a las temperaturas analizadas. Los resultados sugieren que mientras el material adsorbe cationes de plomo, se produce la liberación de calcio, adicionalmente, en la medida que se aumenta la temperatura se proporciona una mayor liberación de cationes calcio (**Figura 4.3 c**).

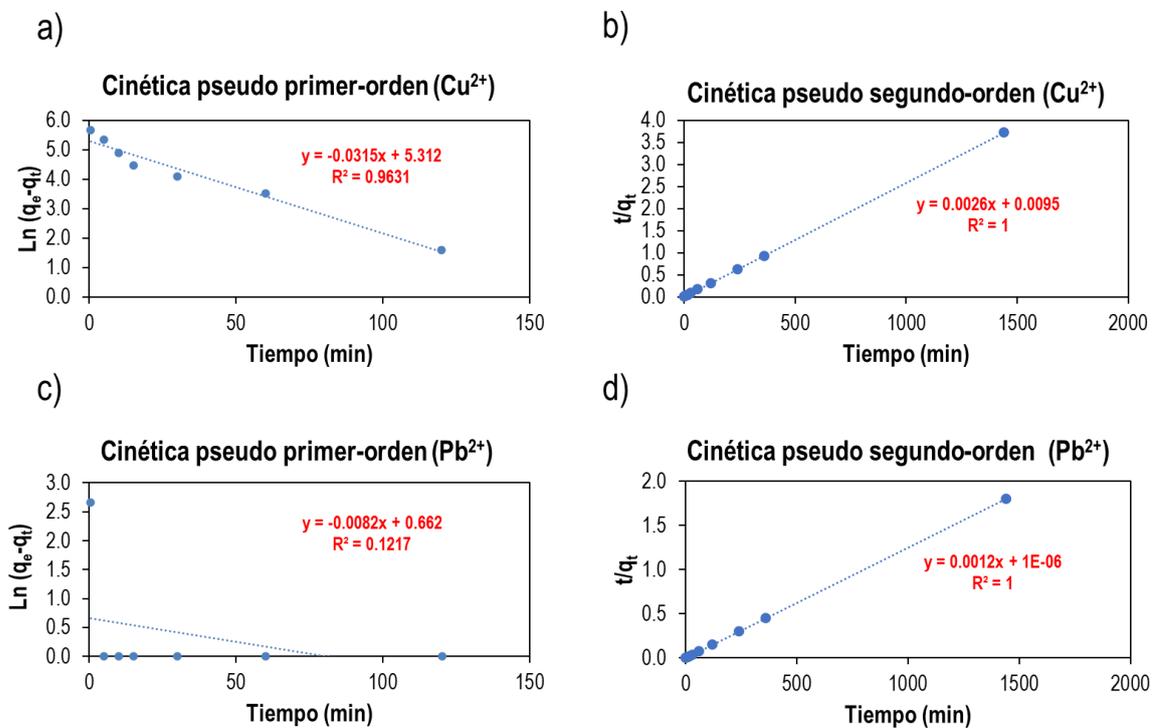


Figura 4.4. Análisis cinético de CSALM_Ca: pseudo primer orden: a) Cobre, c) Plomo, pseudo segundo orden, b) Cobre, d) Plomo.

Los datos experimentales para la adsorción de cobre y plomo se ajustan al modelo de pseudo segundo orden y las constantes de adsorción calculadas confirman el aumento en la tasa de sorción al aumentar la temperatura (**Figura 4.4, Tabla 4.1**).

Tabla 4. 1. Valores de constantes de velocidad de pseudo segundo-orden del compuesto CSALM_Ca para la adsorción de cobre y plomo.

| Temperatura (°C) | k_2 | |
|---------------------|-----------------------|-----------------------|
| | Cobre | Plomo |
| 20 | $1,61 \times 10^{-4}$ | $5,28 \times 10^{-4}$ |
| 25 | $2,14 \times 10^{-4}$ | $1,76 \times 10^{-3}$ |
| 30 | $3,95 \times 10^{-4}$ | $7,03 \times 10^{-3}$ |
| 35 | $7,00 \times 10^{-4}$ | 1,06 |

4.1.2. Efecto del proceso de secado y metanol sobre las propiedades adsorbentes

En este apartado, se presenta el estudio sobre los efectos del secado al vacío en presencia de metanol sobre la capacidad de sorción de cobre de CSAM_Ca y CSALM_Ca, respecto al material estudiado CSAL_Ca. $C_i = 200$ mg Cu^{2+}/L , $T = 35$ °C, $D_{Ad} = 0,50$ g/L, $\text{pH} = 6$ y $\Theta_c = 1440$ min, fueron las condiciones de prueba utilizadas.

Las capacidades de sorción de estos tres materiales resultaron relativamente cercanas: 376 mg Cu^{2+}/g para CSAL_Ca, 391 mg Cu^{2+}/g para CSAM_Ca y 386 mg Cu^{2+}/g para CSALM_Ca. Sin embargo, es importante mencionar que CSAM_Ca alcanzó el equilibrio de sorción a los 1440 min, mientras que CSAL_Ca alcanzó el equilibrio a los 360 min, y CSALM_Ca mostró una cinética de adsorción más alta, alcanzando el equilibrio a los 240 min. (Figura 4.3 d).

Las diferencias resultantes pueden ser atribuidas a las diferentes propiedades texturales de los biomateriales, asociadas a las condiciones de secado de cada biocompuesto.

4.1.3. Análisis de la dosis de sorbente

La Figura 4.5 a, presenta la respuesta de adsorción de cationes Cu^{2+} y Pb^{2+} en CSALM_Ca cuando se usaron diferentes dosis de sorbente. Para la sorción de cobre, se lograron capacidades de 386 mg Cu^{2+}/g , 393 mg Cu^{2+}/g y 370 mg Cu^{2+}/g en dosis (D_{Ad}) de 0,50 g/L, 0,25 g/L y 0,10 g/L, respectivamente. Es necesario aclarar que no se observó diferencia significativa entre dosis de 0,50 g/L y 0,25 g/L para el rango de concentración inicial de 200 mg Cu^{2+}/L . Sin embargo, vale la pena señalar que la dosis de 0,25 g/L dio como resultado un valor q_e ligeramente mayor.

La evaluación de la dosis de CSALM_Ca en presencia de soluciones de plomo mostró una eliminación completa del contaminante con las cargas de adsorbente más altas (0,50 g/L y 0,25 g/L), esto refleja el incremento de la capacidad de adsorción con la disminución de la dosis, comportamiento que se debe observar hasta el punto en el que el material se satura. Una dosis de 0,10 g/L dio como resultado un q_e de 1812 mg Pb^{2+}/g , lo que sugiere que a partir de una menor cantidad de adsorbente se logra obtener una eliminación eficaz del plomo (Figura 4.5 a).

4.2. Isotherma de adsorción de CSALM_Ca

Para describir el proceso de sorción en la interfaz de CSALM_Ca con iones cobre y plomo, se analizaron los modelos de Freundlich (ecuación 2.6) y Langmuir (ecuación 2.7) a través de sus ecuaciones lineales. Las condiciones iniciales para construir la isoterma de adsorción de cobre fueron las siguientes: temperatura $T = 35\text{ }^{\circ}\text{C}$, dosis de adsorbente $D_{ad} = 0,25\text{ g/L}$, $\text{pH} = 6,0$ y tiempo de contacto $\Theta_c = 360\text{ min}$.

En estas condiciones, se hicieron evidentes dos limitaciones. Primero, las tasas de eliminación dentro del rango de concentración de 10 a 100 $\text{mg Cu}^{2+}/\text{L}$ dieron como resultado menos del 77 % de eliminación de contaminantes, lo que resultó en una concentración de cobre residual relativamente alta en la solución. En segundo lugar, al ajustar el pH a 6 pruebas con concentraciones de cobre superiores a 300 mg/L produce turbidez en la solución. Este fenómeno se atribuyó a la priorización de la reacción de precipitación de cobre en presencia de NaOH, debido a la alta concentración de cobre en la solución, que compite con la reacción de neutralización de protones (**Figura 4.5 b**).

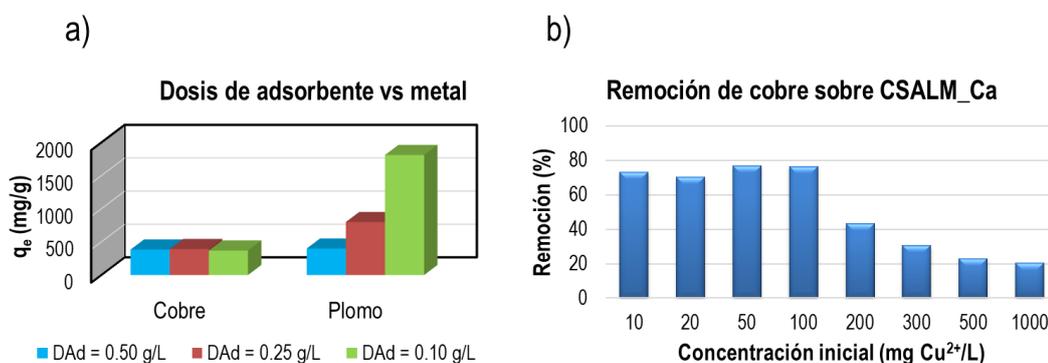


Figura 4.5. Efecto de la dosis de adsorbente sobre CSALM_Ca: a) capacidad de sorción de cobre y plomo, b) remoción de cobre, condiciones de análisis: $D_{ad} = 0,25\text{ g/L}$; $T = 35\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\text{pH} = 6$ y $\Theta_c = 360\text{ min}$.

Para abordar estas limitaciones y favorecer la sorción en lugar de la precipitación, en los ensayos con cobre la dosis de adsorbente se aumentó a 0,50 g/L y el pH se ajustó a 5. En estas condiciones, se lograron eficiencias de eliminación superiores al 90 % dentro del rango de concentración de 10 $\text{mg Cu}^{2+}/\text{L}$ a 100 $\text{mg Cu}^{2+}/\text{L}$. Para concentraciones iniciales más altas (100 $\text{mg Cu}^{2+}/\text{L}$ a 1000 $\text{mg Cu}^{2+}/\text{L}$), las eficiencias de eliminación disminuyeron del 83 % al 25 % (**Figura 4.6 a**).

Comparando los resultados a una concentración inicial de 200 $\text{mg Cu}^{2+}/\text{L}$ con pruebas previas que involucran el efecto de la dosificación de sorbente a pH 6 usando el material CSALM_Ca, se obtuvo un q_e de 386 $\text{mg Cu}^{2+}/\text{g}$ (**Figura 4.5 a**). Por otro lado, el q_e observado en la isoterma de adsorción a pH 5 se redujo a 319,7 $\text{mg Cu}^{2+}/\text{g}$, ya que el ajuste del pH evitó eventos de precipitación en el reactor. Los valores experimentales indicaron que a medida que aumentaba la concentración inicial del contaminante, también aumentaba la capacidad de adsorción del material hasta el punto de saturación del material, donde el q_e tiende a estabilizarse. Los valores de los parámetros para los modelos isotérmicos evaluados y su R^2 correspondiente se informan en la **Tabla 4.2**.

Los resultados sugieren que el modelo de Langmuir se ajusta mejor a los datos experimentales obtenidos, indicando un proceso de sorción en monocapa (**Figura 4.6 b**). La capacidad máxima de adsorción de CSALM_Ca, calculada con el modelo de Langmuir es de 429 mg Cu²⁺/g, mostrando una desviación del 5,1 % del valor experimental (451 mg Cu²⁺/g).

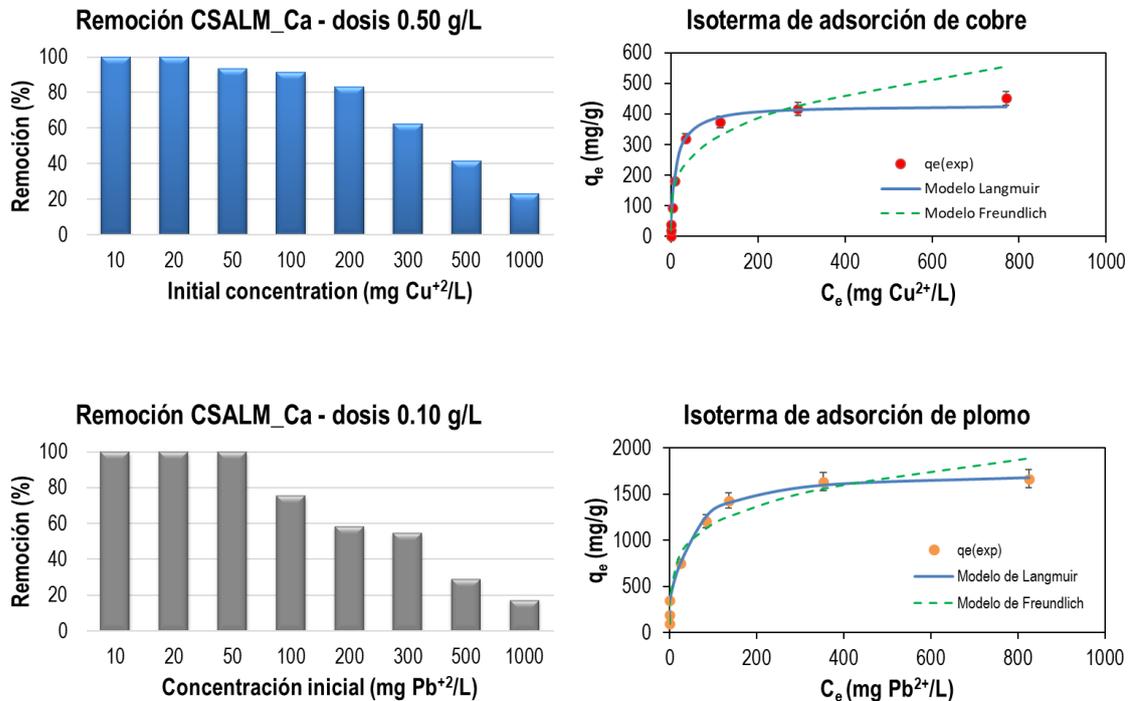


Figura 4.6. Capacidad de sorción de CSALM_Ca (T =35 °C, pH = 5, $\Theta_c = 360$ min): a) remoción de cobre vs concentración inicial, b) modelos isotérmicos de sorción de cobre. DAd = 0,50 g/L C_i = 10 - 1000 mgCu²⁺/L. c) remoción de plomo versus concentración inicial, d) modelos isotérmicos de adsorción de plomo DAd = 0,10 g/L, C_i = 10 - 1000 mgPb²⁺/L.

Tabla 4. 2. Parámetros isotérmicos de Langmuir y Freundlich del CSALM_Ca en la adsorción de cobre y plomo.

| Modelo | Metal | q _{e, max.} mg Me ⁽²⁺⁾ /g | k | R ² |
|------------|-------|--|--------|----------------|
| Langmuir | Cobre | 429,3 | 0,086 | 0,999 |
| | Plomo | 1742,7 | 0,031 | 0,996 |
| Freundlich | Cobre | - | 91,25 | 0,871 |
| | Plomo | - | 414,88 | 0,869 |

Me: Cu o Pb.

En el caso del plomo se observó un comportamiento similar a los datos de remoción de cobre, pero esta vez con una dosis menor de CSALM_Ca (0,1 g/L). La eliminación completa del contaminante se logró dentro del rango de concentración inicial de 10 mg Pb²⁺/L a 50 mg Pb²⁺/L. Sin embargo, para concentraciones iniciales más altas (100 mgPb²⁺/L a 1000 mgPb²⁺/L), la eficiencia de eliminación

disminuye del 75 % al 18 % (**Figura 4.6 c**). El mejor ajuste de los datos experimentales corresponde al modelo de Langmuir (**Figura 4.6 d**), arrojando un $q_{e,max}$ calculado de 1742 mg Pb²⁺/g. Este valor indica una desviación del 4 % de los resultados experimentales (1666 mgPb²⁺/g), como se observa en la **Tabla 4.2**.

4.3. Estudios de desorción y reutilización de CSALM_Ca

La regeneración y reutilización del adsorbente son aspectos esenciales no sólo para mitigar el impacto ambiental, sino también para garantizar la competitividad y viabilidad económica frente a los materiales adsorbentes empleados en la actualidad. La capacidad de regeneración ayuda a reducir costos operativos y facilita ciertas consideraciones prácticas en su implementación a gran escala.

Con este propósito, la desorción de Cu²⁺ y Pb²⁺ del adsorbente más eficaz, CSALM_Ca, se llevó a cabo empleando una solución de EDTA-Na₄ 0,10 M, como agente desorbente. Para el análisis de adsorción/desorción, se seleccionó una Ci: 200 mg/L y las dosis de adsorbente utilizadas fueron 1,0 g/L para eliminación de cationes cobre y 0,20 g/L para plomo.

La **Figura 4.7**, ilustra las eficiencias de CSALM_Ca en los ciclos de adsorción/desorción. Se puede observar que la adsorción disminuyó después de cada ciclo. Sin embargo, el adsorbente todavía retenía aproximadamente el 75 % de Cu²⁺ y el 62 % de Pb²⁺ después del tercer ciclo.

Después de cada ciclo, el tratamiento de CSALM_Ca con EDTA condujo a una desorción de aproximadamente el 92 % de los cationes. Esto podría atribuirse al cambio de pH de la solución (pH 10) y a la capacidad del EDTA-Na₄ para formar complejos de cationes metálicos.

La disminución de la capacidad de adsorción evidenciada después de cada ciclo podría atribuirse a la pérdida de masa durante los procesos de adsorción/desorción/regeneración/adsorción, que involucran cambios de pH, filtrado, lavado y secado.

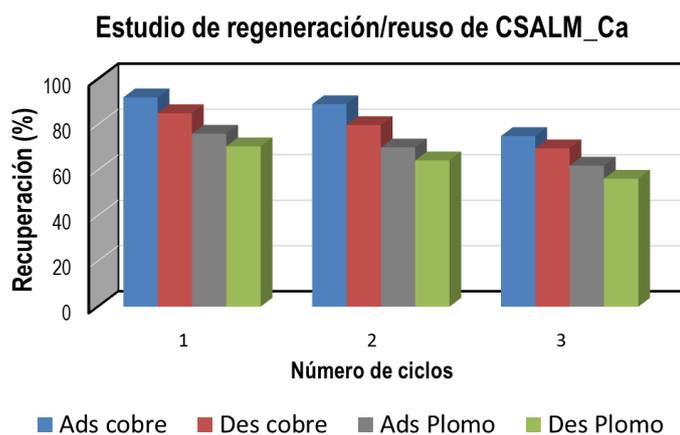


Figura 4.7. Estudio de regeneración/reutilización de CSALM_Ca para eliminación de agua de Cu²⁺ y Pb²⁺.

El estudio confirmó que el EDTA eliminó las especies formadas en la superficie después del proceso de adsorción (por ejemplo, posnjakita y carbonatos de plomo). Investigaciones adicionales demostraron que, durante el proceso de regeneración, el material recuperó la fase activa del carbonato de calcio. Se desarrollaron experimentos de desorción con HCl 0.10 M, sin embargo, se detectó que el medio ácido provoca daños en la estructura del material. Probablemente, se disuelve parte del quitosano en el medio ácido.

4.4. Caracterización de los adsorbentes

En lo que corresponde a la preparación de los materiales CSA-Carbonato, las modificaciones propuestas en la mezcla de los precursores CSA, como: igualar la concentración de las soluciones iniciales de CS y SA al 0,5 % p/v, e incrementar la temperatura de solubilización/combinación de los mismos a 40 °C, permitió mejorar la viscosidad y la aglomeración del gel CSA (**Anexo 1 – Figura A1.3 a-b**). Los compuestos de CSA-carbonato se obtuvieron en un medio de gelificación formado por cloruro de calcio/carbonato de sodio/hidróxido de sodio. Como se discutió en el capítulo anterior, a través de este medio de regeneración se aprovecha la interacción del Ca^{2+} principalmente con las cadenas de gulurinato (Gul) del alginato, y las propiedades de gelificación de CS en medio básico [4], [5]. Al ajustar el pH a 7 en el medio de gelificación, las cargas negativas del alginato (COO^-) y las cargas positivas del quitosano (NH_3^+) se atraen entre sí a través de interacciones electrostáticas, creando una estructura de gel estable (complejo polielectrolítico) [6]. Se utilizó el valor de pH previamente mencionado para incorporar el carbonato en la solución y evitar reacciones ácido-base, con el objetivo de favorecer interacciones entre los iones de calcio (residual de Ca^{2+} que no reacciona con Gul) y los grupos amino del biocompuesto [7]. El proceso de liofilización, a su vez, transforma los hidrogeles en criogeles macroporosos. Por otro lado, es bien sabido que el uso de disolventes de molécula pequeña, como el metanol, permite un desplazamiento eficiente del agua, lo que dio como resultado un secado al vacío más rápido en condiciones más suaves [8].

4.4.1. Espectroscopía FTIR

Se empleó espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR), realizada en modo de transmisión, para identificar grupos funcionales (GF) en los biocompuestos CSA-carbonato y dilucidar cambios en el patrón espectral resultantes de la interacción con analitos (Cu^{2+} y Pb^{2+}). La **Figura 4.8**, muestra la zona del espectro FTIR con las señales destacadas de los compuestos CSAL_Ca (a), CSAM_Ca (b) y CSALM_Ca (c). Se observaron patrones de señales similares entre los espectros FTIR de los nuevos biocompuestos. Como se discutió en el capítulo anterior, la presencia de carbonato en los materiales CSAL_Ca, CSAM_Ca y CSALM_Ca genera una banda ancha y pronunciada dentro del rango de 1700 cm^{-1} y 1300 cm^{-1} la cual se solapa con las señales de los grupos amina, amida y carboxilo de los biopolímeros CS y SA, respectivamente.

En la región de $1200 - 900\text{ cm}^{-1}$, se evidenciaron los picos asociados con los enlaces C-O de la estructura del sacárido [9], [10]. Es importante destacar que las señales a 874 , 745 y 712 cm^{-1} , pueden relacionarse con la formación de carbonato de calcio en el material. En los biosorbentes CSAL_Ca y CSALM_Ca, se identificaron señales de alta intensidad a 874 y 745 cm^{-1} , atribuidas principalmente a las vibraciones de flexión del CO, relacionadas con interacciones de carbonato y calcio. En contraste,

sobre el espectro CSAM_Ca las bandas distintivas de interacciones entre Ca^{2+} y CO_3^{2-} de carbonato de calcio se visualizaron a 874 y 712 cm^{-1} . Para complementar la discusión de las diferencias observadas anteriormente, se hace uso de la herramienta DRX [11], [12].

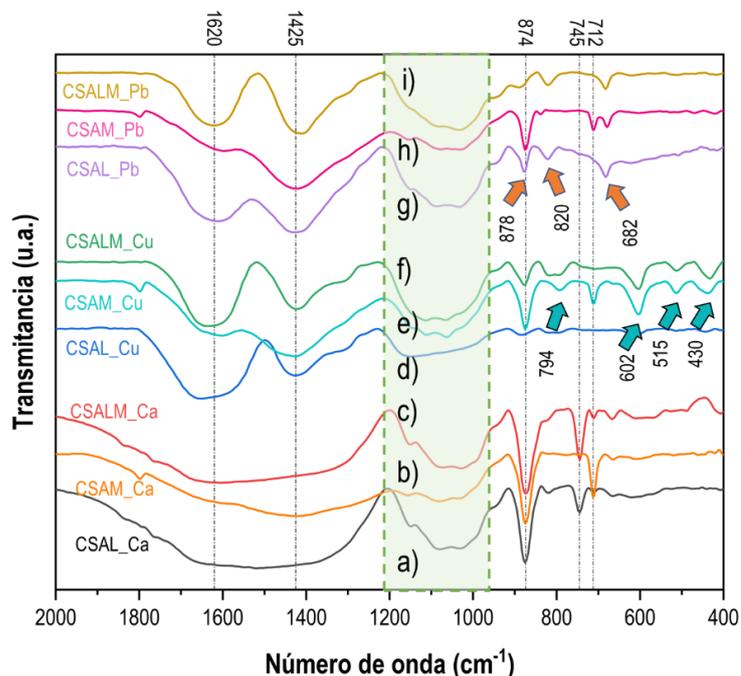


Figura 4.8. Espectros FTIR: a) CSAL_Ca, b) CSAM_Ca, c) CSALM_Ca, d) CSAL_Cu, e) CSAM_Cu, f) CSALM_Cu, g) CSAL_Pb, h) CSAM_Pb, i) CSALM_Pb.

Al comparar los espectros de las muestras frescas y usadas entre el rango de 1700 - 1300 cm^{-1} , se pudo observar una división en dos bandas a 1620 y 1425 cm^{-1} (**Figura 4.8 d-f**). Las señales que aparecen a 794, 602, 515 y 430 cm^{-1} , junto con las modificaciones espectrales en los rangos de 1200 y 950 cm^{-1} en los materiales usados (CSAL_Cu, CSAM_Cu y CSALM_Cu), confirmaron las interacciones de Cu-O y Cu-N asociadas con los grupos funcionales (GF) principales de CS, SA y carbonato [13], [14], [15]. Cabe mencionar el cambio de intensidad del pico a 874 cm^{-1} y la desaparición del pico a 745 cm^{-1} en los compuestos CSAL_Ca y CSALM_Ca luego del proceso de adsorción de cobre. Sin embargo, en el compuesto CSAM_Ca, persistieron las señales a 874 y 712 cm^{-1} , indicando que en CSAM_Ca, el carbonato de calcio no experimentó una reacción completa.

Un escenario similar surgió con el plomo después de su sorción en los materiales, las señales de carbonato de calcio en los compuestos CSAL_Ca y CSALM_Ca desaparecieron, mientras que las señales de carbonato persisten en CSAM_Ca. Los picos característicos de interacción del plomo con el adsorbente se observaron a 820 y 682 cm^{-1} [16], [17], [18].

4.4.2. Difracción de rayos X.

En la **Figura 4.9**, se observan los espectros DRX de las muestras antes y después de ser utilizadas en los procesos de adsorción de cobre y plomo. Los compuestos CSAL_Ca y CSALM_Ca exhibieron señales cristalinas correspondientes al patrón de difracción característico de CaCO_3 como fase vaterita, es decir, $2\theta = 24,8^\circ, 27,1^\circ, 32,7^\circ, 43,8^\circ, 49,1^\circ$ y $50,1^\circ$. Además, se pudieron observar señales de calcita con menor intensidad en $2\theta = 23,0^\circ, 29,4^\circ, 35,9^\circ$ y $43,1^\circ$. Por otro lado, CSAM_Ca solo exhibió la fase cristalina de calcita de acuerdo con los resultados de FTIR [19], [20]. Se podría inferir que al utilizar una relación alta de calcio/carbonato de aproximadamente 10:1 y al emplear la combinación de métodos de secado como liofilización y secado al vacío, se obtiene como resultado una mezcla polimórfica de calcita y vaterita. Sin embargo, cuando se emplea el secado al vacío con metanol para eliminar el agua, el polimorfo más estable es la calcita [21]. Las intensidades de las señales de las fases cristalinas atenuaron las señales correspondientes a la fase amorfa de CS y SA [22], [23].

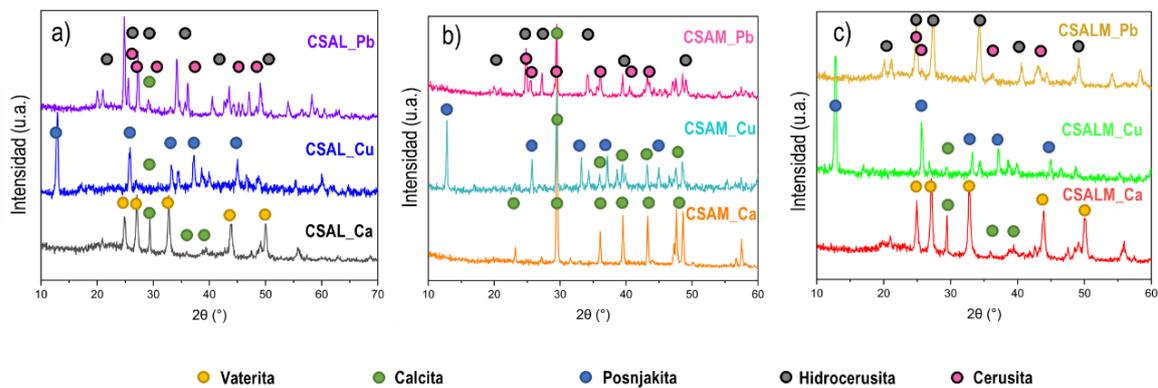


Figura 4.9. Espectros XRD de: a) CSAL_Ca, CSAL_Cu y CSAL_Pb, b) CSAM_Ca, CSAM_Cu y CSAM_Pb, y c) CSALM_Ca, CSALM_Cu y CSALM_Pb. Asignación de patrones de difracción de calcita (●), vaterita (●), posnjakita (●), cerusita (●) e hidrocerusita (●).

Todos los compuestos después de la sorción de cobre exhibieron la fase cristalina de posnjakita, mostrando picos de difracción en $2\theta = 12,8^\circ, 25,7^\circ, 33,2^\circ, 34,3^\circ, 37,1^\circ$ y $44,9^\circ$ [24], [25]. La muestra CSAM_Cu también mostró señales de calcita, de acuerdo con los resultados de FTIR (**Figura 4.9 b**). De manera similar, los bioadsorbentes utilizados en la sorción de plomo mostraron el patrón de difracción de los carbonatos de plomo, como la hidrocerusita, presentando señales en $2\theta = 19,9^\circ, 20,9^\circ, 24,8^\circ, 27,2^\circ, 34,1^\circ, 34,2^\circ, 40,5^\circ$ y $49,1^\circ$, junto con el patrón de cerusita en $2\theta = 24,8^\circ, 25,5^\circ, 29,1^\circ, 35,6^\circ, 43,5^\circ$ y $47,0^\circ$. En este caso, las señales de calcita también persistieron en CSAM_Pb [26].

4.4.3. Características texturales y superficiales.

Los biocompuestos CSAL_Ca y CSALM_Ca resultaron materiales esponjosos, brillantes, de apariencia vítrea, ligeros y de baja dureza. Antes de las pruebas de sorción, los sorbentes se molieron para controlar el tamaño de las partículas (**Figura 4.10 a, d, g**). Después de los procesos de sorción, los materiales mantuvieron su morfología aparente y retuvieron el tamaño de partícula, como en el material recién molido.

Después del proceso de sorción de cobre y plomo, se observó un notable cambio de color en todo el material. En particular, el material adquirió un tono azul tras la sorción de cobre y blanco tras la remoción de plomo (**Figura 4.10**). Por otro lado, la muestra secada al vacío (CSAM_Ca) presentó una apariencia rugosa y compacta, con un aspecto rocoso (**Figura 4.10 d**). Este tipo de textura podría haber afectado negativamente ciertos procesos de difusión superficial, una hipótesis que se respalda con la sección transversal incolora de CSAM_Ca tras la adsorción de cobre (**Figura 4.10 e**). Estas observaciones ofrecen una posible explicación para la persistencia de la señal de calcita en los espectros FTIR y XRD de CSAM_Cu y CSAM_Pb.

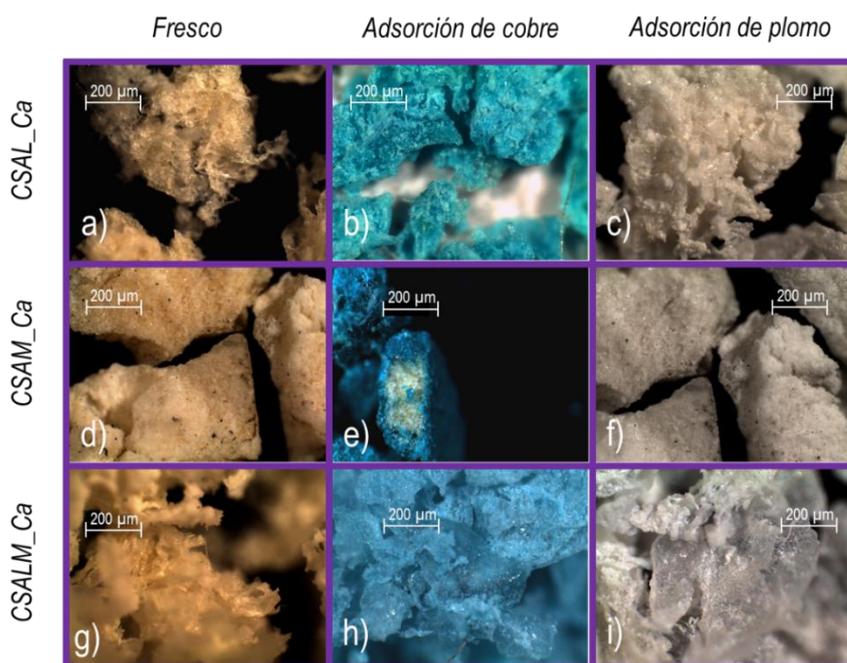


Figura 4.10. Microscopía óptica con aumento de 8.0 X de biocompuestos: CSAL_Ca, a) fresco, b) Cu, c) Pb; CSAM_Ca d) fresco, e) Cu, f) Pb; CSALM_Ca d) fresco, e) Cu, f) Pb.

La **Figura 4.11**, muestra las micrografías de los biosorbentes frescos y usados. CSAL_Ca presentó esferas con diámetros que oscilaban entre 1 y 4 μm . Estas esferas estarían situadas sobre la superficie del biocompuesto y, en algunas zonas, incrustadas en el volumen del material (**Figura 4.11 a**). En otras zonas de CSAL_Ca se observan superficies lisas y rugosas y la formación de poros con diámetros que oscilan entre 0,70 μm y 2,2 μm . (**Anexo 1 – Figura A1.4 a-c**).

La superficie del material CSAM_Ca (**Figura 4.11 d**) se mostró rugosa y agrietada, con aglomerados irregulares y partículas romboédricas. Por el contrario, CSALM_Ca (**Figura 4.11 g**) mostró una combinación de áreas lisas y rugosas que soportan partículas esféricas que varían en tamaño de 1,3 μm a 3,5 μm . Estas partículas esféricas resultaron más abundantes en CSALM_Ca en comparación con el compuesto CSAL_Ca, y las morfologías de prismas rectangulares eran menos prominentes (**Anexo 1 – Figura A1.4**). Las partículas esféricas y romboédricas corresponden a vaterita y calcita, respectivamente [21], [27]. La adsorción de cobre resultó en una modificación de la morfología de la superficie del material original, transformándola en placas planas irregulares de diferentes tamaños [28], [29]. Por el contrario, después de la adsorción de plomo, la superficie exhibió cristales

hexagonales, prismas rectangulares y microbarras. Específicamente, los materiales CSAL_Ca y CSALM_Ca arrojaron una mayor proporción de cristales hexagonales, mientras que el compuesto CSAM_Ca reveló prismas predominantemente rectangulares [30], [31].

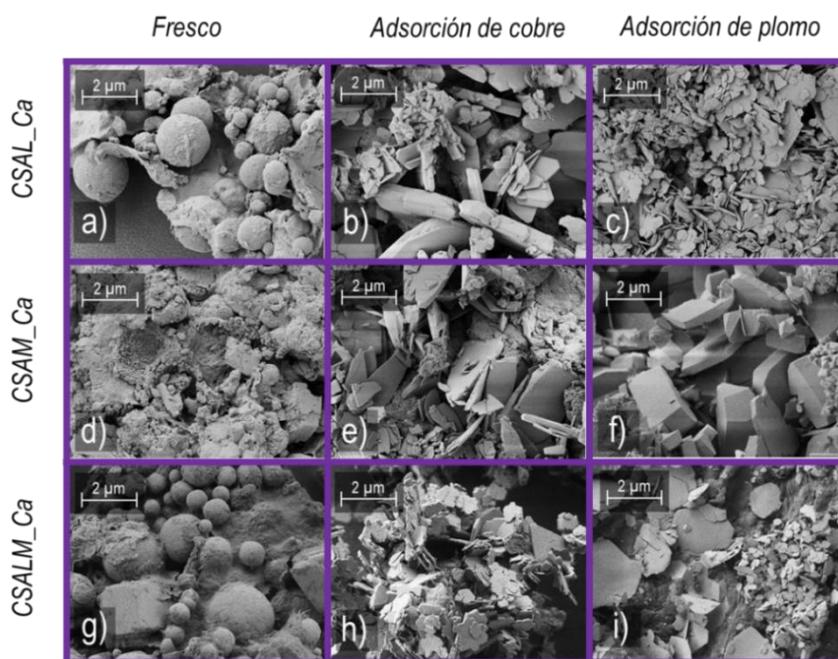


Figura 4.11. Microscopía SEM con aumento de 5,0 KX de bioadsorbentes: a) CSAL_Ca, b) CSAL_Cu, c) CSAL_Pb, d) CSAM_Ca, e) CSAM_Cu, f) CSAM_Pb, g) CSALM_Ca, h) CSALM_Cu, i) CSALM_Pb.

4.4.4. Análisis de superficie específica y volumen de poros

En referencia a las propiedades texturales obtenidas mediante adsorción de nitrógeno para los biocompuestos preparados, se obtuvieron isotermas que se califican como tipo II o tipo IV, con un pequeño bucle de histéresis que sugiere la presencia mesoporos en las muestras CSAL_Ca, CSAM_Ca y CSALM_Ca (**Figura 4.12**). Este comportamiento podría estar relacionado con la presencia de intersticios generados por partículas aglomeradas o agregados cristalinos (**Anexo 1 – Figura A1.5**). En la **Tabla 4.3** se reportan los valores de área superficial específica y los volúmenes de poro promedio, [8], [32], [33].

Aunque la adsorción de nitrógeno fue baja en estas muestras, a diferencia de las muestras CSAR3-C, CSAR3-L y CSAR3-V, se logró determinar un valor de área superficial específica, que ronda los 2 m²/g. El volumen total de poros, calculado mediante el método correspondiente, se presenta de manera informativa, considerando las limitaciones del método ante valores de adsorción tan reducidos.

Por lo tanto, se sugiere que la cantidad y calidad de los poros de los materiales no serían factores determinantes en la cinética de sorción del proceso de quimisorción de metales como cobre y plomo.

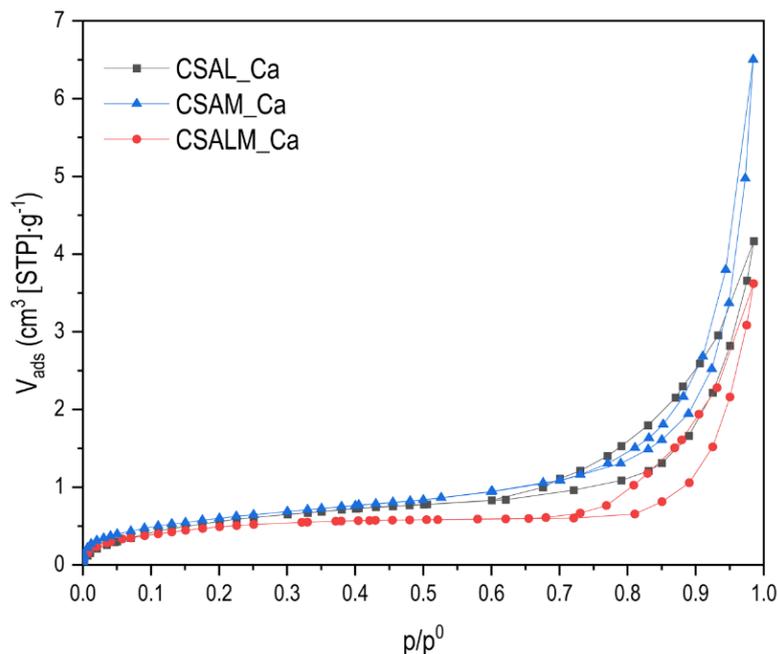


Figura 4.12. Adsorción de nitrógeno de biosorbentes CSAL_Ca, CSAM_Ca y CSALM_Ca.

Tabla 4. 3. Propiedades texturales obtenidas a partir de los datos de ads-des de N₂ a 77 K (SBET: Superficie específica, V_{μP}: Volumen de microporos¹, V_{MP}: Volumen de mesoporos, V_{TP} Volumen total de poros²).

| Material | S _{BET} (m ² /g) | V _{μP} ¹ (cm ³ /g) | V _{MP} ² (cm ³ /g) | V _{TP (0,98)} ³ (cm ³ /g) |
|----------|---|--|--|---|
| CSAL_Ca | 2,0 | 0 | 0,10 | 0,10 |
| CSAM_Ca | 2,2 | 0 | 0,11 | 0,11 |
| CSALM_Ca | 1,8 | 0 | 0,05 | 0,05 |

1. Obtenido mediante método de α-plot. 2. Obtenido por $V_{MP} = V_T - V_{\mu P}$. 3. Obtenido por regla de Gurvich a $P/P_0 = 0,98$

4.4.5. Análisis químico de superficies XPS.

Los espectros XPS de barrido amplio brindan una descripción general de los cambios químicos que ocurrieron en la superficie del material CSALM_Ca al entrar en contacto con soluciones de cobre y plomo, siendo una herramienta útil para la construcción de un posible mecanismo de sorción. En la **Figura 4.13 a**, se evidenció que la energía máxima de Ca 2p a 347 eV desapareció cuando se adsorbieron los metales, apareciendo las señales características del cobre y el plomo en cada caso (**Figura 4.13 b-c**). Esto sugiere que se produce un mecanismo de intercambio iónico entre el calcio y los metales pesados.

Los espectros de alta resolución CSALM_Ca revelaron la presencia de señales para C 1s, O 1s, N 1s y Ca 2p, desconvolucionadas en picos individuales que pueden representar grupos funcionales

específicos o señales superpuestas de grupos con energías de unión similares, los valores de las asignaciones se han organizado en el **Anexo 1 – Tabla A1.1**.

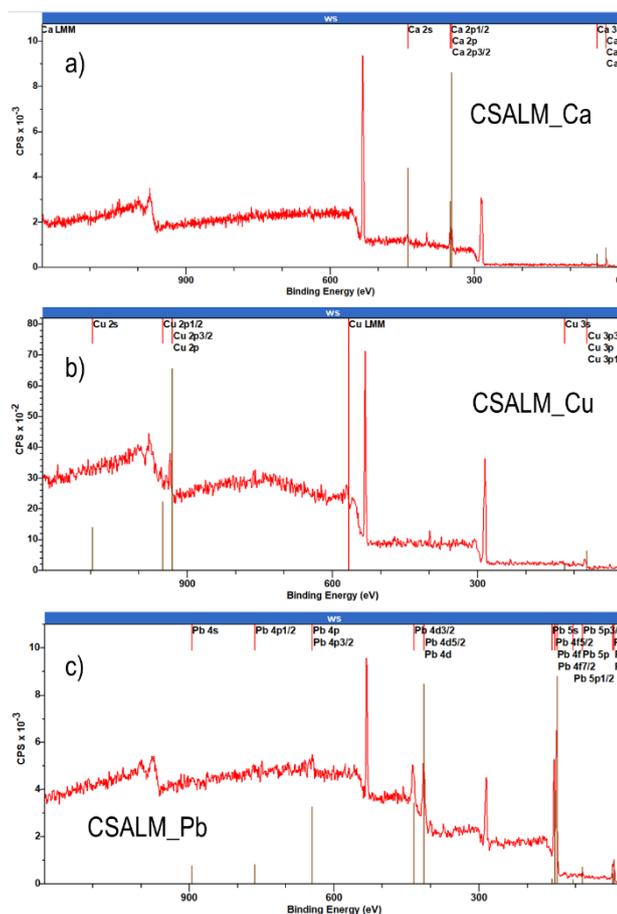


Figura 4.13. Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X de barrido amplio (XPS) de: a) CSALM_Ca, b) CSALM_Cu, y c) CSALM_Pb.

El espectro C 1s exhibió cinco señales en su envolvente, como se muestra en la **Figura 4.14 a**, con picos en energías de enlace (BE) de 283,97 eV, 285,35 eV, 286,35 eV, 287,97 eV y 290,16 eV, que se asignaron a (CC, CN), COH, (CO(NH), OCO), COO⁻ y CO₃²⁻, respectivamente [33]. El espectro de O 1s se deconvolucionó en tres señales: 530,99 eV, 531,80 eV y 532,86 eV, atribuidas a (CO₃²⁻), (COO⁻, CO(NH)) y (OH, OCO), como se muestra en la **Figura 4.14 b**. El espectro N 1s revela una señal a 399,06 eV, correspondiente a los grupos amina y amida. Finalmente, el espectro de Ca 2p presenta dos señales divididas, 346,43 eV y 347,59 eV, que se asignaron a Ca(COO)₂ y CaCO₃ [19], [34] (**Figura 4.15 a**).

En el compuesto con cobre adsorbido, CSALM_Cu, es relevante destacar que en el espectro C 1s se observó, un aumento moderado en las posiciones de los picos debido a la interacción del cobre con los grupos hidroxilo, amina, amida, éter y carboxilato [35].

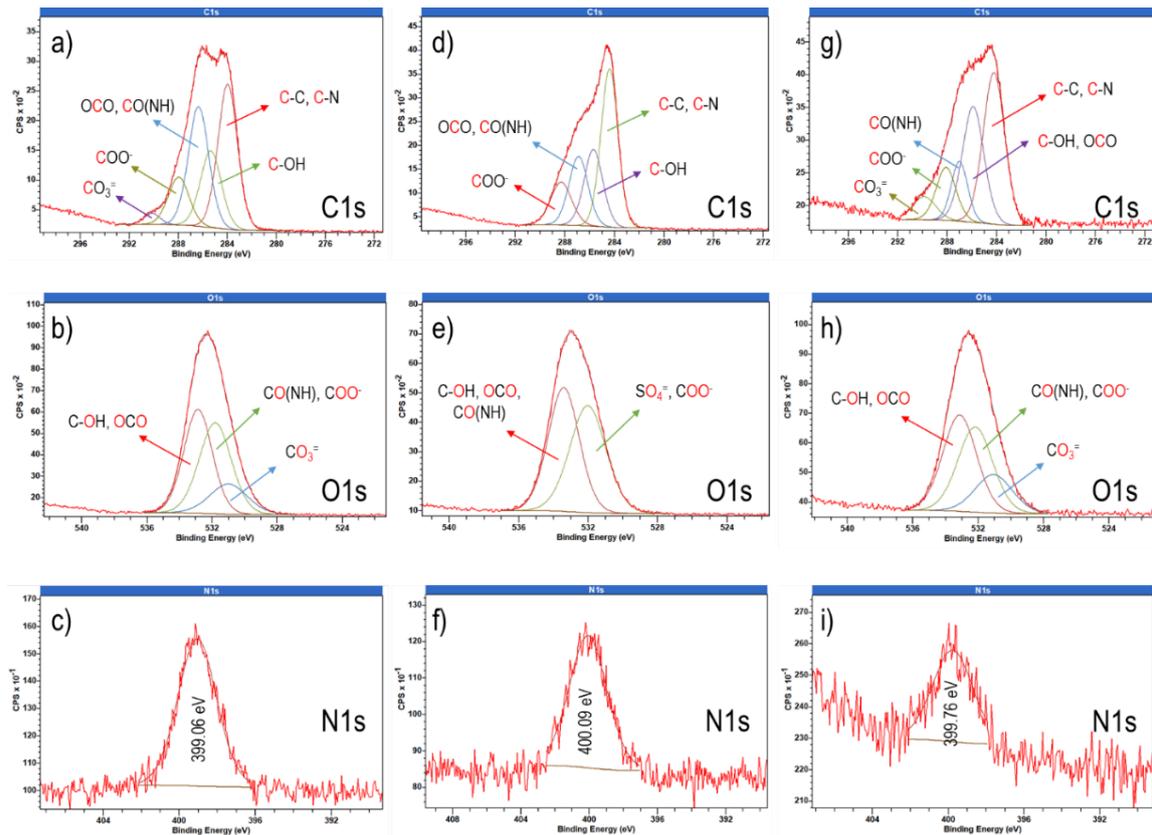


Figura 4.14. Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS) de alta resolución de carbono, oxígeno y nitrógeno: CSALM_Ca (a, b, c), CSALM_Cu (d, e, f) y CSALM_Pb (g, h, i).

Adicionalmente, la señal de C 1s a 290,16 eV observada en CSALM_Ca desapareció debido a la reacción del carbonato de calcio con sulfato de cobre, dando lugar a la formación de posnjakita ($\text{Cu}_4(\text{SO}_4)(\text{OH})_6(\text{H}_2\text{O})$) (**Figura 4.14 d**). Un efecto similar se observó en el espectro de O 1s, donde la señal se deconvolucionó en dos picos: uno a 532,02 eV, asignado a interacciones de sulfato y carboxilato con cobre, y otro a 533,42 eV, atribuido a interacciones oxígeno-cobre de amida, grupos funcionales glicosídico-O y alcohol (**Figura 4.14 e**) [36]. El nitrógeno también mostró un cambio a 400,09 eV (**Figura 4.14 f**), mientras que el azufre apareció a 169,02 eV. Además, se observaron señales características del cobre relacionadas con posnjakita e interacciones con grupos carboxilato [28], [37], [38] (**Figura 4.15 b**).

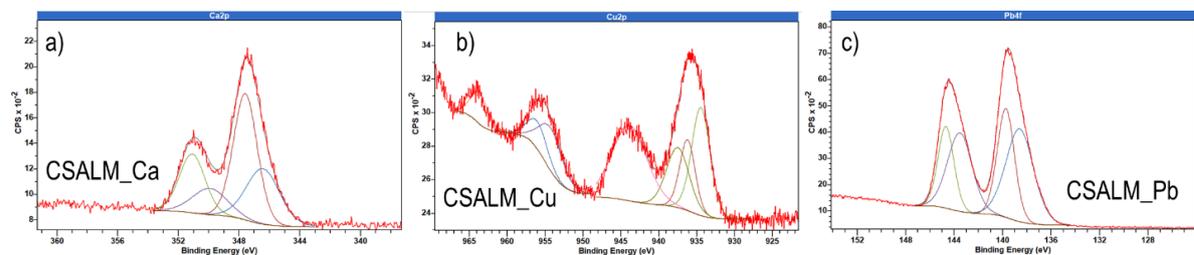


Figura 4.15. Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS) de alta resolución de: a) calcio (CSALM_Ca), b) cobre (CSALM_Cu) y c) plomo (CSALM_Pb).

Las señales C 1s en el compuesto CSALM_Pb se deconvolucionaron en cinco picos, marcando una diferencia respecto a CSALM_Cu. En este caso, la señal de carbonato (C1s) se retuvo, ya que se produjo la reacción de conversión de carbonato de calcio a carbonatos de plomo. En particular, no hubo un desplazamiento significativo en la señal de nitrógeno, lo que puede atribuirse a la mayor afinidad del plomo con el oxígeno. Finalmente, también se identificaron las señales de plomo en forma de cerusita e hidrocerusita [16], [39], [40] (**Figura 4.15 c**).

4.4.6. Desorción y reutilización de CSALM_Ca

Respecto al proceso de desorción y regeneración del compuesto CSALM_Ca se tomaron micrografías SEM, espectros de DRX y análisis de TGA. En la **Figura 4.16 a-b**, se observan las micrografías SEM del material CSALM_Ca DE, que representa el material resultante después del proceso de desorción de CSALM_Cu con EDTA 0,10 M. En las imágenes se puede observar macroporos que miden entre 0,28 – 4,1 μm , que corresponde a los espacios que han dejado las partículas de posnjakita que han sido removidas de CSALM_Cu.

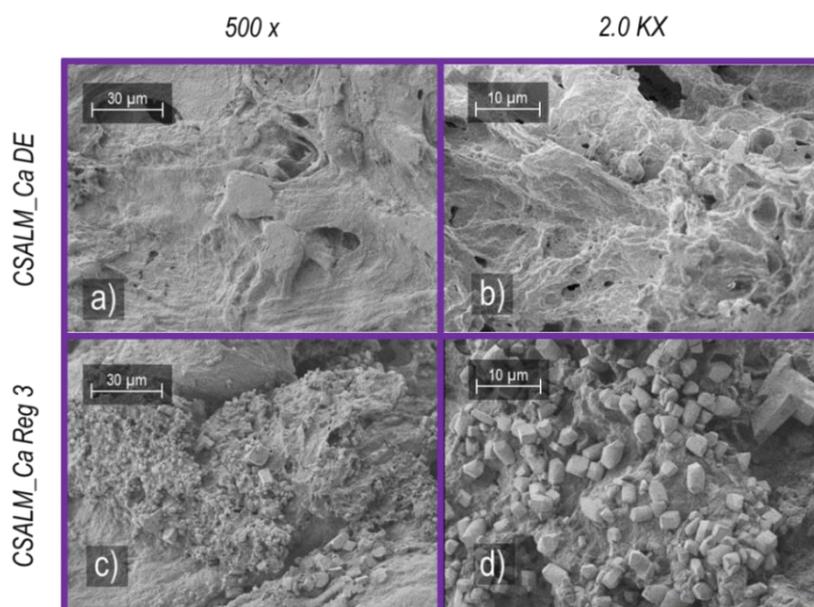


Figura 4.16. Microscopía SEM del proceso de desorción con EDTA- Na_4 (CSALM_Ca DE, DE: desorción con EDTA) del material CSALM_Ca después de adsorber cobre, con aumento de: a) 500 X y b) 2,0 KX. SEM del material CSALM_Ca regenerado en el tercer ciclo de sorción, con aumento de: c) 500 X y d) 2,0 KX.

De la misma manera, en la **Figura 4.16 c-d** se muestra la superficie del sorbente regenerado después de los 3 ciclos de reutilización (CSALM_Ca Reg 3). En este caso se visualizaron partículas romboédricas y poros en el material, lo que permitió explicar la recuperación de una de las fases activas del sorbente.

Los difractogramas de DRX corroboraron que la fase cristalina correspondiente a posnjakita fue removida por completo con EDTA (CSALM_Ca DE) y en el proceso de regeneración del material se forman nuevamente la fase cristalina de calcita (CSALM_Ca Reg 3) (**Figura 4.17 a**).

Mediante análisis de TGA se obtuvo un peso residual de 22 % para el biosorbente CSALM_Ca, lo cual está asociado al carbonato de calcio presente en el material (**Figura 4.17 b**).

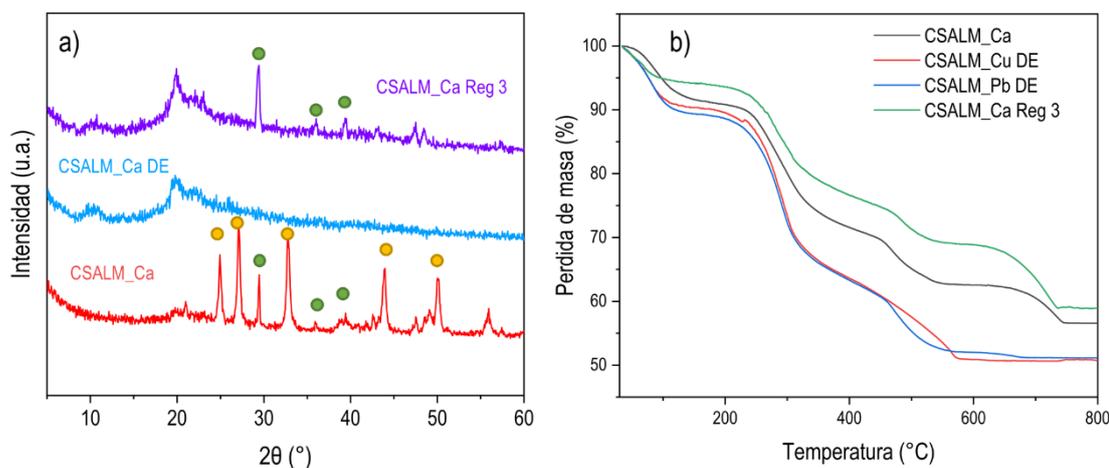


Figura 4.17. a) Espectros DRX de materiales CSALM_Ca, CSALM_Ca DE y CSALM_Ca Reg 3. b) Análisis termogravimétrico de materiales CSALM_Ca, CSALM_Cu DE, CSALM_Pb DE y CSALM_Ca Reg 3.

También se realizó el análisis termogravimétrico del sorbente CSALM_Cu y CSALM_Pb después de desorber el metal con EDTA, para los cuales se obtuvieron pesos residuos de 2.1 % y 4.2 %. Esto implica que gran parte de los metales fue removido, Por último, también se obtuvo el peso residuo del sorbente regenerado CSALM_Ca Reg 3, obteniendo un valor de 31 %, lo que significa que el material recupera la carga de carbonato (**Figura 4.17 a**).

Por otro lado, también se desarrollaron ensayos de regeneración del material CSALM_Cu en HCl 0,10M (CSALM_Ca DHCl), con alta eficiencia en la remoción del metal. Sin embargo, los espectros FTIR indicaron que tanto las señales correspondientes a las interacciones del metal con los centros activos de sorción, como las señales de CS desaparecen en el compuesto CSALM_Ca (**Anexo 1 – Figura A1.6**). Corroborando que en medio ácido se destruye la estructura del sorbente.

4.5. Formación de poros con carbonato

Debido a los hallazgos encontrados y presentados en la sección anterior respecto a la regeneración del material, donde se recupera la fase activa de carbonato de calcio, y a su vez, se generan poros en la superficie, resultó interesante la síntesis y la medición de actividad como sorbente de los compuestos CSALPM_Ca y ACSLPM_Ca de acuerdo a lo descrito en el numeral 2.4.4 y 2.4.5.

Para comparar el comportamiento de sorción de los biocompuestos CSALPM_Ca y ACSLPM_Ca respecto al sorbente CSALM_Ca previamente estudiado, se utilizaron las siguientes condiciones de análisis: DAd = 0,5 g/L, T = 35 °C, pH = 5, C_i = 200 mg Cu²⁺/g y tiempo de contacto Θ_c = 360 min. Se observó que la incorporación de macroporos sobre el material CSALPM_Ca, permite una mejora del 14

% en la capacidad de sorción respecto al material CSALM_Ca, como se muestra en la **Figura 4.18 a**, logrando obtener un q_e de 370,4 mgCu²⁺/g

Por otro lado, la variación en el orden de instilación de los precursores en la síntesis del biocompuesto ACSLPM_Ca, resultó en una remoción del 99 % y una capacidad de 394,5 mgCu²⁺/g, superando el rendimiento del material CSALPM_Ca (**Figura 4.18 a**).

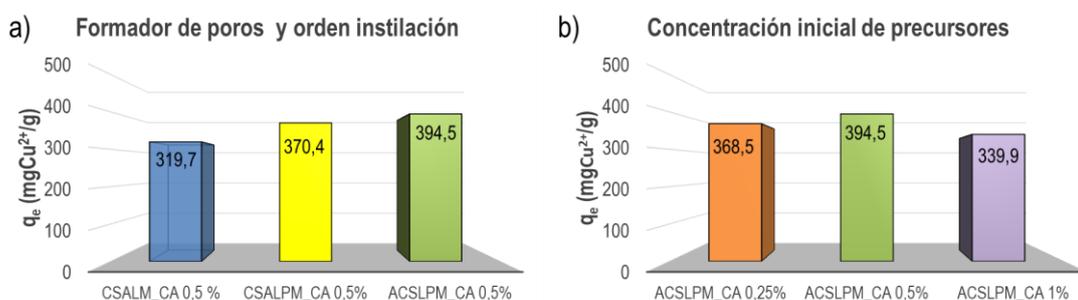


Figura 4.18. Capacidad de sorción de biosorbentes: a) efecto del orden de formador de poros y orden de instilación de precursores, b) efecto de la concentración peso/volumen de precursores. Condiciones de análisis: T = 35°C, pH 5 y Θ_c = 360 min.

Dado que el biosorbente ACSLPM_Ca mostró un desempeño superior en la remoción de cobre, se investigó la influencia de la concentración de las soluciones de precursores en el rango 0,25 – 1,0 % p/v (manteniendo la relación AS:CS = 1:1 p/p), para la preparación de la mezcla ACS. Los resultados indicaron que la mejor relación para la mezcla de precursores corresponde a una concentración inicial de 0,5 % p/v (**Figura 4.18 b**).

4.6. Isoterma de adsorción de ACSLPM_Ca

Para describir el proceso de sorción de los iones cobre y plomo en el sorbente ACSLPM_Ca, se continuaron usando los modelos de Freundlich (ecuación 2.6) y Langmuir (ecuación 2.7). Las condiciones iniciales para construir las isotermas de adsorción fueron las siguientes: temperatura T = 35 °C, dosis de sorbente DAd = 0,5 g/L (cobre) y 0,1 g/L (plomo), pH = 5,0 y tiempo de contacto Θ_c = 360 min.

Bajo estas condiciones, el sorbente ACSLPM_Ca alcanzó eficiencias de remoción superiores al 95 % dentro del rango de concentración de 10 mgCu²⁺/L a 200 mgCu²⁺/L. Para concentraciones iniciales más altas (300 mgCu²⁺/L a 1000 mgCu²⁺/L), las eficiencias de eliminación disminuyeron del 78 % al 28 % (**Figura 4.19 a**). Nuevamente los datos de la isoterma se ajustaron mejor al modelo de Langmuir, obteniendo una capacidad máxima de sorción de 538,9 mgCu²⁺/g, lo cual representó una desviación del 4,8 % en relación con el valor experimental (565 mgCu²⁺/g) (**Figura 4.19 b**).

El modelo Langmuir mostró un excelente ajuste de los datos experimentales, con un coeficiente de correlación $R^2 = 0.996$, que permitió calcular la constante de Langmuir $K_L = 0,373$ y el error máximo del

modelo respecto a los parámetros experimentales fue del 11,2 %, lo que respalda la idoneidad del modelo para describir el comportamiento de sorción de Cu^{2+} en el sorbente ACSLPM_Ca.

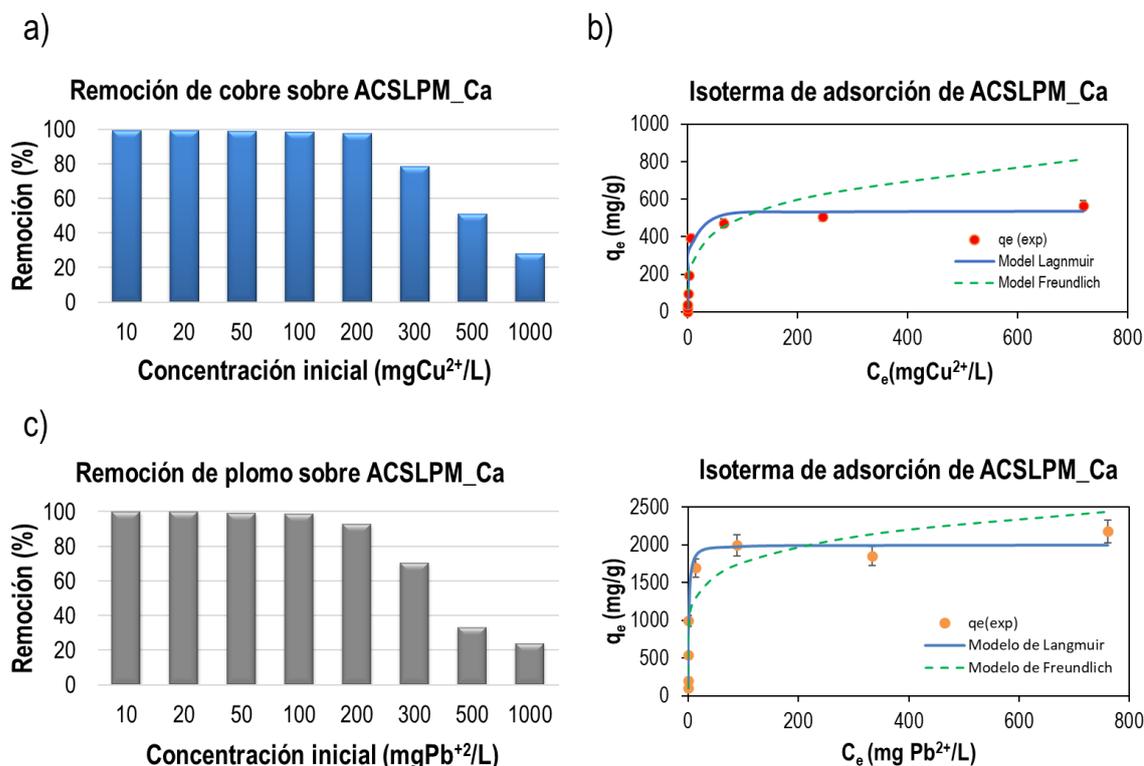


Figura 4.19. Capacidad de sorción de ACSLPM_Ca (T: 35 °C, pH: 5, Θ_c : 360 min): a) remoción de cobre vs concentración inicial, b) modelos isotérmicos de sorción de cobre. DAd: 0,50 g/L Ci: 10 - 1000 mg Cu^{2+}/L . c) remoción de plomo versus concentración inicial, d) modelos isotérmicos de adsorción de plomo DAd: 0,10 g/L, Ci: 10 - 1000 mg Pb^{2+}/L .

El comportamiento del sorbente ACSLPM_Ca en la remoción de plomo (Pb^{2+}), demostró eficiencias superiores al 93 % dentro del rango de concentración de 10 $\text{mgPb}^{2+}/\text{L}$ a 200 $\text{mgPb}^{2+}/\text{L}$ con una dosis de sorbente de 0,1 g/L. Como en los casos anteriores, en la medida que la concentración inicial se aumentó entre valores de 300 $\text{mgPb}^{2+}/\text{L}$ a 1000 $\text{mgPb}^{2+}/\text{L}$, la eficiencia de remoción disminuyó progresivamente del 70 % al 24 % (Figura 4.19 c). El modelo de Langmuir permitió estimar una capacidad máxima de sorción de 1998,9 $\text{mgPb}^{2+}/\text{g}$, con una desviación relativa del 8,4 % respecto al valor experimental obtenido de 2181,8 $\text{mgPb}^{2+}/\text{g}$ (Figura 4.19 d).

4.7. Estudios de desorción y reutilización de CSALM_Ca

Los estudios de desorción, regeneración y recuperación del biosorbente ACSLPM_Ca presentaron un comportamiento similar al material CSALM_Ca. La desorción con EDTA- Na_4 permitió remover hasta el 90 % de los cationes cobre y plomo (Figura 4.20).

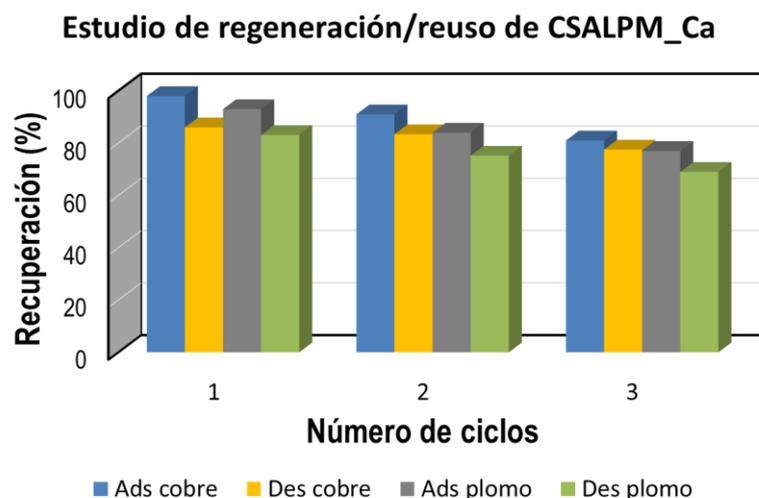


Figura 4.20. Estudio de regeneración/reutilización de ACSLPM_Ca para eliminación de agua de Cu^{2+} y Pb^{2+} .

En referencia a la reutilización del material, la eficiencia de remoción de cobre disminuye un 17 % tras el tercer ciclo de regeneración. En cuanto a la sorción de plomo se registró una pérdida en la eficiencia del 19 % en el tercer ciclo de uso.

Es necesario recalcar que persistieron las limitaciones del material al exponerse a soluciones ácidas, lo que evidencia su vulnerabilidad bajo estas condiciones. Este comportamiento sugirió que, aunque el ACSLPM_Ca demostró un buen rendimiento en aplicaciones iniciales, su estabilidad química frente a medios ácidos continúa siendo un desafío para su implementación en tratamientos de aguas residuales con características adversas. Estas observaciones destacan la necesidad de futuras investigaciones para mejorar la resistencia estructural y la eficacia en escenarios operativos reales.

4.8. Caracterización de ACSLPM_Ca

En esta sección, se discuten de manera inicial las modificaciones aplicadas en el proceso de preparación de los materiales de la etapa V y VI, las cuales se basan en las observaciones respecto a la mezcla de los precursores, haciendo foco en: (i) el control del pH en 4,8 durante la solubilización y combinación de los precursores CS y SA, (ii) la variación en el orden de mezcla de los precursores (CSA o ACS) y (iii) la concentración de la solución de los precursores (0,25 %; 0,5 %; 1,0 % p/v).

El ajuste del pH durante la preparación del compuesto CSALPM_Ca, mejoró la compatibilidad de la solución CSA al reducir la formación de aglomerados (**Anexo 1 – Figura A1.3 c**), sin embargo, el cambio en el orden de instilación (SA sobre CS) para la formación de la mezcla ACS a pH controlado 4,8 y con soluciones de precursores al 0,5 % p/v, generó la mezcla con mejor compatibilidad (**Anexo 1 – Figura A1.7 b**). Li et al. explicó este fenómeno en términos de la relación entre el pKa de los precursores y su solubilidad en medio acuoso. El CS es soluble a pH por debajo del valor de pKa (6,3), debido a la protonación de sus grupos amina primaria, mejorando su solubilidad con la disminución del pH al incrementar las repulsiones electrostáticas intermoleculares e intramoleculares. En contraste, el SA es un polielectrolito que se solubiliza en soluciones a pH superior de su pKa (3,4 - 3,7), por debajo

de este rango se forma un hidrogel de ácido algínico (**Anexo 1 – Figura A1.8**). Por tanto, la ventana de compatibilidad para obtener el complejo polielectrolítico (PEC) se estableció en el rango de pH 4 – 6. En un pH 4,8 la mayoría de los grupos COO^- en el SA permanecen desprotonados, mientras que la proporción de grupos NH_3^+ en el CS es elevada, facilitando interacciones Coulombianas e hidrofóbicas entre los grupos mencionados [41]. Yilmaz et al. encontraron que tanto la relación de carga como el orden de precursores, influyen en la formación del complejo entre alginato con quitosano. Sus experimentos mostraron mediante parámetros termodinámicos, que añadir SA sobre CS permite interacciones más fuertes en el PEC, resultando en la obtención de partículas de menor tamaño, en comparación con la adición inversa, es decir, el instilado de CS sobre el SA [42].

Respecto a la variación en la concentración inicial de precursores para la mezcla ACS, la concentración de 0,25 % p/v, promovió una alta compatibilidad entre los componentes. En contraposición, aumentar la concentración en la solución de precursores al 1,0 % p/v, generó aglomerados y un incremento en la viscosidad del gel (**Anexo 1 – Figura A1.7 a, c**). No obstante, como se discutió previamente, la concentración de 0,5 % p/v mostró los resultados más favorables en términos de capacidad de sorción (**Figura 4.18 b**).

En el **Anexo 1 – Figura A1.9 a**, se presentan los espectros de FTIR de los compuestos CSALPM_Ca y ACSLPM_Ca, los cuales confirmaron la formación de los centros activos de carbonato. Estos centros activos se evidencian mediante bandas características que corresponden a los grupos funcionales de carbonato, fundamentales en los procesos de adsorción de metales pesados. Como estudio complementario en el **Anexo 1 – Figura A1.9 b**, se identificaron cambios en las señales de FTIR, que demostraron la evolución en la saturación de los grupos funcionales de carbonato, después de estar en contacto con soluciones de distintos niveles de concentración de cobre (50 mg Cu^{2+}/L , 200 mg Cu^{2+}/L y 1000 mg Cu^{2+}/L).

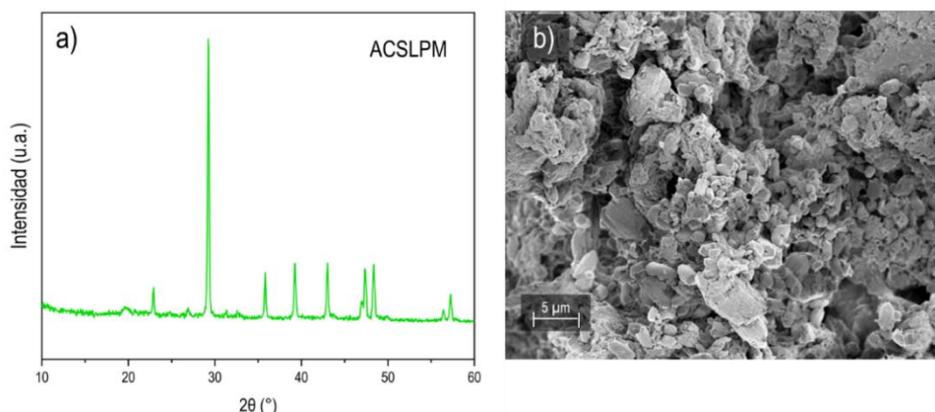


Figura 4.21. Caracterización de biosorbentes ACSLPM_Ca: a) espectro de DRX, b) Microscopía SEM con aumento de 5,0 KX.

Además, mediante análisis de difracción de rayos X y microscopía SEM se verificó la presencia de la fase activa de calcita, junto con la formación de poros e intersticios en la superficie del biosorbente ACSLPM_Ca, como se muestra en la **Figura 4.21 a-b**.

Los resultados obtenidos de la fisisorción de nitrógeno también indican la mesoporosidad en el material ACSLPM_Ca, reflejada en la superficie específica BET, que pasó a ser de 3 m²/g (**Anexo 1 – Figura A1.9. b**). Este leve incremento en el área superficial BET sugiere una mejor disposición de los sitios activos, lo cual contribuye positivamente a la eficiencia de adsorción del biosorbente.

Estas características morfológicas permiten resaltar las ventajas del bioadsorbente ACSLPM_Ca, debido a que se encuentran más expuestos todos los sitios de sorción gracias a la porosidad y el material cuenta con los centros activos de carbonato.

La capacidad máxima de adsorción ($q_{e,max}$) del compuesto ACSLPM_Ca, obtenida del modelo de Langmuir para la eliminación de iones de cobre y plomo, se compara con los valores reportados previamente en la literatura y resumidos en la **Tabla 4.4**.

Tabla 4.4. Comparación de la capacidad máxima de adsorción de iones metálicos en varios adsorbentes a base de quitosano/alginate/carbonato.

| Adsorbente | Adsorbato | pH | AdD (g/L) | Θe (min) | q _{e, max.} (mg/g) | Ref |
|---|------------------|-----|-----------|----------|-----------------------------|---------------------|
| CaCO ₃ /chitin hydrogel | Cu ²⁺ | 5,0 | 0,04 | 2880 | 195 | [33] |
| CS | Cu ²⁺ | 6,0 | 5,0 | 480 | 39,3 | [43] |
| CSH | Cu ²⁺ | 6,0 | 5,0 | 1500 | 81,0 | [43] |
| CPMB | Cu ²⁺ | 5,0 | 1,0 | 1440 | 96 | [2] |
| FPCC | Cu ²⁺ | 5,0 | 1,0 | 1440 | 155 | [44] |
| Calcium alginate | Cu ²⁺ | 2,0 | 3,0 | 420 | 238 | [45] |
| CS-TEPA/CoFe ₂ O ₄ | Cu ²⁺ | 5,0 | 1,0 | 50 | 168 | [46] |
| PEI-RCSA | Cu ²⁺ | 5,5 | 1,0 | 480 | 177 | [47] |
| ACSLPM_Ca | Cu ²⁺ | 5,0 | 0,5 | 240 | 539 | Este trabajo |
| alginate/graphitic carbon nitride (g-C ₃ N ₄ /SA) | Cu ²⁺ | 6 | 1 | 1440 | 168,2 | [48] |
| CPMB | Pb ²⁺ | 5,0 | 1 | 1440 | 14 | [2] |
| Cs@Epic/CaCO ₃ | Pb ²⁺ | 5 | 1 | 120 | 155 | [49] |
| FPCC | Pb ²⁺ | 5 | 1 | 1440 | 184 | [44] |
| Calcium alginate | Pb ²⁺ | 2 | 3 | 420 | 120 | [45] |
| CS-TEPA/CoFe ₂ O ₄ | Pb ²⁺ | 5 | 1 | 50 | 228 | [46] |
| PEI-RCSA | Pb ²⁺ | 5,5 | 1 | 480 | 234 | [47] |
| FGOCA | Pb ²⁺ | 7,0 | 125 | 360 | 602 | [50] |
| CM0.5AP0.75 Melamine/ | Pb ²⁺ | 5,0 | 1 | 1440 | 596,68 | [51] |

| | | | | | | |
|--|------------------|-----|-----|------|--------|-------------------------|
| Polyethyleneimine/SA | | | | | | |
| alginate/graphitic carbon nitride (g-C ₃ N ₄ /SA) | Pb ²⁺ | 6,0 | 1 | 1440 | 383,4 | [48] |
| alginate/melamine/chitosan | Pb ²⁺ | 5,5 | 1 | 500 | 1331,6 | [52] |
| ACSLPM_Ca | Pb ²⁺ | 5,0 | 0,5 | 120 | 1999 | Este trabajo |

La competitividad del material ACSLPM_Ca es evidente en términos de: 1) mayor capacidad de adsorción alcanzada, 2) menor dosis requerida de adsorbente y 3) cortos tiempos de contacto con iones metálicos. Estas propiedades de adsorción favorables se pueden atribuir a: 1) la distribución de especies de carbonato en la superficie y el material a granel, 2) la presencia de una variedad de grupos funcionales que interactúan a través de enlaces químicos y de coordinación, como resultado de un proceso de quimisorción monocapa, y 3) la generación de macro- y meso-poros en la superficie del material

4.9. Conclusiones parciales

Este capítulo se establecieron condiciones de síntesis adecuadas para la obtención de sorbentes a base de alginato y quitosano con la incorporación in situ de carbonato de calcio a través de un procedimiento simple, económico y ecológico. Para optimizar el protocolo de síntesis se propusieron modificaciones que impactan sobre la capacidad de sorción de los materiales tales como: (i) el mejoramiento en la compatibilidad de los precursores, (ii) el efecto del proceso de secado con solventes amigables para la estructura y la superficie del material, y (iii) el uso de carbonato para formar macroporos y centros activos de sorción.

La compatibilidad, la viscosidad y la formación de aglomerados en la mezcla de los precursores mejoró con la solubilización de los precursores a 40 °C, igualando la concentración de las soluciones de quitosano y alginato al 0,5 % p/v manteniendo la relación 1:1 p/p. Otro hallazgo importante para mejorar la compatibilidad de los materiales de partida fue controlar el pH en 4,8 e instilar la solución de alginato sobre la solución de quitosano, para la obtención de un polielectrolito con interacciones más fuertes y con partículas de menor tamaño.

La liofilización produjo criogeles macroporosos y la combinación con secado al vacío en presencia de metanol influyó en la formación de polimorfos del carbonato de calcio sobre la superficie de los biosorbentes. El secado al vacío con metanol promovió la formación de calcita y la combinación del secado al vacío con liofilización, generó cristales de vaterita y calcita. Estos agregados cristalinos generaron intersticios y cavidades que proporcionaron mesoporos en la superficie. Se comprobó que el secado al vacío con metanol (CSAM_Ca) sin liofilizar, proporcionó materiales compactos con problemas de difusión en la sorción de metales. Los centros activos de carbonato incrementaron la capacidad de sorción del material en CSAL_Ca, sin embargo, el uso combinado de los métodos de secado en CSALM_Ca mejoraron la cinética de sorción del material, superando los rendimientos de remoción en menores tiempo de contacto.

El incremento de la temperatura aumentó la velocidad de sorción del material, alcanzando un máximo a 35 °C (para el rango estudiado), y los datos obtenidos se adecuaron al modelo cinético de pseudo-segundo orden. Por otra parte, la dosis de sorbente es un parámetro que debe ser evaluado teniendo en cuenta la concentración de la solución de contaminante.

El compuesto CSALM_Ca exhibió excelentes propiedades de difusión y notables capacidades de eliminación en tiempos de contacto bajos, recuperando más del 90 % del plomo y el cobre dentro del rango de concentración inicial de iones de 10 a 100 mg/L (Figura 4.6. a, c). Esto refuerza la importancia de ajustar la dosis de adsorbente de acuerdo con la carga contaminante para garantizar la máxima eliminación de sorbato. Las isotermas de adsorción resultaron consistentes con el modelo de Langmuir, mostrando capacidades máximas de adsorción de 429 mg Cu²⁺/g y 1742 mg Pb²⁺/g, lo que sugirió un proceso de quimisorción en monocapa. Finalmente, el adsorbente CSALM_Ca pudo regenerarse efectivamente después de tres ciclos de reutilización, mostrando una recuperación final del 75 % y 62 % de Cu²⁺ y Pb²⁺ respectivamente.

La observación de poros y centro activos en el material regenerado CSALM_Ca Reg3, direccionó la síntesis de los materiales CSALPM_Ca y ACSLPM_Ca. El material ACSLPM_Ca superó la capacidad máxima de sorción del material CSALM_Ca, obteniendo $q_{e,max}$ de 538,9 mg Cu²⁺/g y 1998,9 mg Pb²⁺/g a través del modelo de Langmuir, con remociones superiores al 93 % para rangos de concentración inicial de 10 – 200 mg M²⁺/L. El comportamiento de desorción regeneración y reutilización de ACSLM_Ca, presenta un comportamiento similar a CSALM_Ca. Estos materiales presentan desventajas frente a soluciones con pH muy ácido.

La caracterización de los biosorbentes mediante técnicas como FTIR, DRX, SEM y EDS permitió identificar y confirmar los grupos funcionales responsables del proceso de sorción de metales pesados. Estas técnicas evidenciaron la presencia y relevancia de los polimorfos de carbonato de calcio, específicamente vaterita y calcita, los cuales juegan un papel fundamental en los mecanismos de sorción mediante la formación de complejos químicos e intercambio iónico. Además, estos métodos analíticos proporcionaron una visión integral de las diferencias estructurales y químicas entre los materiales evaluados, permitiendo destacar las ventajas competitivas de cada biosorbente en términos de eficacia para la remoción de cobre y plomo. Este enfoque detallado no solo resalta la importancia de los polimorfos de carbonato, sino que también subraya la necesidad de correlacionar las características estructurales con el rendimiento sorbente para optimizar su diseño y aplicación.

4.10. Bibliografia

- [1] S. Papageorgiou, E. Kouvelos, E. Favvas, A. Sapalidis, G. Romanos, and F. Katsaros, Metal-carboxylate interactions in metal-alginate complexes studied with FTIR spectroscopy, *Carbohydr Res.* 345 (2010) 469-473. <https://doi.org/10.1016/j.carres.2009.12.010>.
- [2] J. Deng *et al.*, Competitive adsorption of Pb(II), Cd(II) and Cu(II) onto chitosan-pyromellitic dianhydride modified biochar, *J Colloid Interface Sci.* 506 (2017) 355-364. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2017.07.069>.
- [3] S. Wierzba, J. Makuchowska-Fryc, A. Klos, Z. Ziembik, and W. Ochędzan-Siodłak, Role of calcium carbonate in the process of heavy metal biosorption from solutions: synergy of metal removal mechanisms, *Sci Rep.* 12 (2022) 1-13. <https://doi.org/10.1038/s41598-022-22603-4>.
- [4] J. Qian *et al.*, A novel complex of chitosan-sodium carbonate and its properties, *Mar Drugs.* 16 (2018) 1-12. <https://doi.org/10.3390/md16110416>.
- [5] Y. Fang *et al.*, Multiple steps and critical behaviors of the binding of calcium to alginate, *J Phys Chem B.* 111 (2007) 2456-2462. <https://doi.org/10.1021/jp0689870>.
- [6] M. Buriuli and D. Verma, Polyelectrolyte complexes (PECs) for biomedical applications, *Adv Struct Mat.* 66 (2017) 45-93. https://doi.org/10.1007/978-981-10-3328-5_2.
- [7] H. Zeng, F. Wang, K. Xu, J. Zhang, and D. Li, Optimization and regeneration of chitosan-alginate hybrid adsorbent embedding iron-manganese sludge for arsenic removal, *Colloids Surf A Physicochem Eng Asp.* 607 (2020) 125500, <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2020.125500>.
- [8] W. Li *et al.*, A mesoporous nanocellulose/sodium alginate/carboxymethyl-chitosan gel beads for efficient adsorption of Cu²⁺ and Pb²⁺, *Int J Biol Macromol.* 187 (2021) 922-930. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2021.07.181>.
- [9] F. A. Simsek-Ege, G. M. Bond, and J. Stringer, Polyelectrolyte complex formation between alginate and Chitosan as a function of pH, *J Appl Polym Sci.* 88 (2003) 346-351. <https://doi.org/10.1002/app.11989>.
- [10] M. Yousefi, E. Khanniri, M. Shadnough, N. Khorshidian, and A. M. Mortazavian, Development, characterization and in vitro antioxidant activity of chitosan-coated alginate microcapsules entrapping *Viola odorata* Linn. extract, *Int J Biol Macromol.* 163 (2020) 44-54. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.06.250>.
- [11] B. Myszka *et al.*, Phase-specific bioactivity and altered Ostwald ripening pathways of calcium carbonate polymorphs in simulated body fluid, *RSC Adv.* 9 (2019) 18232-18244. <https://doi.org/10.1039/c9ra01473j>.
- [12] D. Chakrabarty and S. Mahapatra, Aragonite crystals with unconventional morphologies, *J Mater Chem.* 9 (1999) 2953-2957. <https://doi.org/10.1039/a905407c>.
- [13] C. Zaffino, V. Guglielmi, S. Faraone, A. Vinaccia, and S. Bruni, Exploiting external reflection FTIR spectroscopy for the in-situ identification of pigments and binders in illuminated manuscripts. Brochantite and posnjakite as a case study, *Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc.* 136 (2015) 1076-1085. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2014.09.132>.
- [14] M. Usman, N. Ibrahim, K. Shameli, N. Zainuddin, and W. Yunus, Copper nanoparticles mediated by chitosan: Synthesis and characterization via chemical methods, *Molecules.* 17 (2012) 14928-14936. <https://doi.org/10.3390/molecules171214928>.

- [15] S. Mekahlia and B. Bouzid, Chitosan-Copper (II) complex as antibacterial agent: synthesis, characterization and coordinating bond- activity correlation study, *Phys Procedia*. 2 (2009) 1045-1053. <https://doi.org/10.1016/j.phpro.2009.11.061>.
- [16] E. Fiorito *et al.*, Calcium carbonate as sorbent for lead removal from wastewaters, *Chemosphere*. 296 (2022) 133897. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.133897>.
- [17] D. Dermatas, M. Dadachov, P. Dutko, N. Menounou, P. Arienti, and G. Shen, Weathering of lead in fort irwin firing range soils, *Global Nest Journal*. 6 (2004) 167-175. <https://doi.org/10.30955/gnj.000251>.
- [18] Y. Tian, J. Li, T. Whitcombe, W. McGill, and R. Thring, Application of oily sludge-derived char for lead and cadmium removal from aqueous solution, *Chemical Engineering Journal*. 384 (2020) 123386. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.123386>.
- [19] D. H. Chu *et al.*, CO₂ mineralization into different polymorphs of CaCO₃ using an aqueous-CO₂ system, *RSC Adv*. 3 (2013) 21722-21729. <https://doi.org/10.1039/c3ra44007a>.
- [20] N. Wada, N. Horiuchi, M. Nakamura, K. Nozaki, A. Nagai, and K. Yamashita, Controlled crystallization of calcium carbonate via cooperation of polyaspartic acid and polylysine under double-diffusion conditions in agar hydrogels, *ACS Omega*. 3 (2018) 16681-16692. <https://doi.org/10.1021/acsomega.8b02445>.
- [21] A. M. Ferreira, A. S. Vikulina, and D. Volodkin, CaCO₃ crystals as versatile carriers for controlled delivery of antimicrobials, *JCR*. 328 (2020) 470-489. <https://doi.org/10.1016/j.jconrel.2020.08.061>.
- [22] S. Kumar, P. K. Dutta, and J. Koh, A physico-chemical and biological study of novel chitosan-chloroquinoline derivative for biomedical applications, *Int J Biol Macromol*. 49 (2011) 356-361. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2011.05.017>.
- [23] A. Shameem *et al.*, Dielectric Investigation of NaLiS Nanoparticles Loaded on Alginate Polymer Matrix Synthesized by Single Pot Microwave Irradiation, *J Inorg Organomet Polym Mater*. 28 (2018) 1-8. <https://doi.org/10.1007/s10904-017-0710-x>.
- [24] H. Hu, X. Li, P. Huang, Q. Zhang, and W. Yuan, Efficient removal of copper from wastewater by using mechanically activated calcium carbonate, *J Environ Manage*. 203 (2017) 1-7. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2017.07.066>.
- [25] T. Wen *et al.*, Effect of anions species on copper removal from wastewater by using mechanically activated calcium carbonate, *Chemosphere*. 230 (2019) 127-135. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.04.213>.
- [26] P. De Velasco, V. Hernández-Montoya, A. Concheso, and M. Montes-Morán, Formation of cerussite and hydrocerussite during adsorption of lead from aqueous solution on oxidized carbons by cold oxygen plasma, *Appl Surf Sci*. 386 (2016) 381-388. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.06.025>.
- [27] J. Jiang *et al.*, A novel route to prepare the metastable vaterite phase of CaCO₃ from CaCl₂ ethanol solution and Na₂CO₃ aqueous solution, *Advanced Powder Technology*. 29 (2018) 2416-2422. <https://doi.org/10.1016/j.apt.2018.06.020>.
- [28] T. Wen *et al.*, Use of posnjakite containing sludge as catalyst for decoloring dye via photo-Fenton-like process, *J Clean Prod*. 293 (2021) 126184. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.126184>.
- [29] T. Zhang, T. Wen, Y. Zhao, H. Hu, B. Xiong, and Q. Zhang, Antibacterial activity of the sediment of copper removal from wastewater by using mechanically activated calcium carbonate, *J Clean Prod*. 203 (2018) 1019-1027. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.08.278>.

- [30] A. Sánchez-Navas, O. López-Cruz, N. Velilla, and I. Vidal, Crystal growth of lead carbonates: Influence of the medium and relationship between structure and habit, *J Cryst Growth*. 376 (2013) 1-10. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2013.04.007>.
- [31] A. A. Rouff, E. J. Elzinga, R. J. Reeder, and N. S. Fisher, The influence of pH on the kinetics, reversibility and mechanisms of Pb(II) sorption at the calcite-water interface, *Geochim Cosmochim Acta*. 69 (2005) 5173-5186. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2005.04.022>.
- [32] M. Robitzer *et al.*, Nitrogen sorption as a tool for the characterisation of polysaccharide aerogels, *Carbohydr Polym*. 85 (2011) 44-53. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2011.01.040>.
- [33] D. Dou *et al.*, Adsorption of copper (II) and cadmium (II) ions by in situ doped nano-calcium carbonate high-intensity chitin hydrogels, *J Hazard Mater*. 423 (2022) 127137. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.127137>.
- [34] M. Zhang, H. Lin, L. Shen, B. Q. Liao, X. Wu, and R. Li, Effect of calcium ions on fouling properties of alginate solution and its mechanisms, *J Memb Sci*. 525 (2017) 320-329. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2016.12.006>.
- [35] J. P. Chen, L. Hong, S. Wu, and L. Wang, Elucidation of interactions between metal ions and Ca alginate-based ion-exchange resin by spectroscopic analysis and modeling simulation, *Langmuir*. 18 (2002) 9413-9421. <https://doi.org/10.1021/la026060v>.
- [36] S. F. Lim, Y. M. Zheng, S. W. Zou, and J. P. Chen, Characterization of copper adsorption onto an alginate encapsulated magnetic sorbent by a combined FT-IR, XPS, and mathematical modeling study, *Environ Sci Technol*. 42 (2008) 2551-2556. <https://doi.org/10.1021/es7021889>.
- [37] T. Wen *et al.*, Selective recovery of heavy metals from wastewater by mechanically activated calcium carbonate: Inspiration from nature, *Chemosphere*. 246 (2020) 125842. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.125842>.
- [38] N. Yang *et al.*, The fabrication of calcium alginate beads as a green sorbent for selective recovery of Cu(II) from metal mixtures, *Crystals (Basel)*. 9 (2019) 1-14. <https://doi.org/10.3390/cryst9050255>.
- [39] Y. Gui and D. J. Blackwood, A systematic investigation on synergistic electroplating and capacitive removal of Pb²⁺ from artificial industrial waste water, *RSC Adv*. 11 (2021) 12877-12884. <https://doi.org/10.1039/d1ra01121a>.
- [40] C. Cozza, V. Di Castro, G. Polzonetti, and A. M. Marabini, An X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) study of the interaction of mercapto-benzo-thiazole with cerussite, *Int J Miner Process*. 34 (1992) 23-32. [https://doi.org/10.1016/0301-7516\(92\)90013-M](https://doi.org/10.1016/0301-7516(92)90013-M).
- [41] X. Li, H. Xie, J. Lin, W. Xie, and X. Ma, Characterization and biodegradation of chitosan-alginate polyelectrolyte complexes, *Polym Degrad Stab*. 94 (2009) 1-6. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2008.10.017>.
- [42] T. Yilmaz, L. Maldonado, H. Turasan, and J. Kokini, Thermodynamic mechanism of particulation of sodium alginate and chitosan polyelectrolyte complexes as a function of charge ratio and order of addition, *J Food Eng*. 254 (2019) 42-50. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2019.03.002>.
- [43] T. C. Coelho, R. Laus, A. S. Mangrich, V. T. de Fávère, and M. C. M. Laranjeira, Effect of heparin coating on epichlorohydrin cross-linked chitosan microspheres on the adsorption of copper (II) ions, *React Funct Polym*. 67 (2007) 468-475. <https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2007.02.009>.
- [44] M. Kumar, A. Tiwari, and J. K. Randhawa, Electrospun nanofibers of α -hematite/polyacrylonitrile/calcium carbonate/cellulose triacetate as a multifunctional platform in, wastewater treatment and remineralisation, *Desalination*. 541 (2022) 116030. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2022.116030>.
- [45] A. Pandey, D. Bera, A. Shukla, and L. Ray, Studies on Cr(VI), Pb(II) and Cu(II) adsorption-desorption using calcium alginate as biopolymer, *Chemical Speciation and Bioavailability*. 19 (2007) 17-24. <https://doi.org/10.3184/095422907X198031>.

- [46] C. Fan, K. Li, J. Li, D. Ying, Y. Wang, and J. Jia, Comparative and competitive adsorption of Pb(II) and Cu(II) using tetraethylenepentamine modified chitosan/CoFe₂O₄ particles, *J Hazard Mater.* 326 (2017) 211-220. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2016.12.036>.
- [47] W. Zhan, C. Xu, G. Qian, G. Huang, X. Tang, and B. Lin, Adsorption of Cu(II), Zn(II), and Pb(II) from aqueous single and binary metal solutions by regenerated cellulose and sodium alginate chemically modified with polyethyleneimine, *RSC Adv.* 8 (2018) 18723-18733. <https://doi.org/10.1039/c8ra02055h>.
- [48] W. Shen, Q. Da An, Z. Y. Xiao, S. R. Zhai, J. A. Hao, and Y. Tong, Alginate modified graphitic carbon nitride composite hydrogels for efficient removal of Pb(II), Ni(II) and Cu(II) from water, *Int J Biol Macromol.* 148 (2020) 1298-1306. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2019.10.105>.
- [49] R. El Kaim Billah *et al.*, Removal of lead (II) from aqueous solution using epichlorohydrin cross-linked shrimp waste-derived chitosan based @ calcium phosphates biocomposite: Experimental study and computational approach, *J Mol Liq.* 389 (2023) 122872. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2023.122872>.
- [50] F. Arshad, M. Selvaraj, J. Zain, F. Banat, and M. A. Haija, Polyethylenimine modified graphene oxide hydrogel composite as an efficient adsorbent for heavy metal ions, *Sep Purif Technol.* 209 (2019) 870-880. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2018.06.035>.
- [51] S. Bo *et al.*, Efficiently selective adsorption of Pb(II) with functionalized alginate-based adsorbent in batch/column systems: Mechanism and application simulation, *J Clean Prod.* 250 (2020) 119585. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.119585>.
- [52] C. Gao, X. L. Wang, Q. Da An, Z. Y. Xiao, and S. R. Zhai, Synergistic preparation of modified alginate aerogel with melamine/chitosan for efficiently selective adsorption of lead ions, *Carbohydr Polym.* 256 (2021) 117564. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2020.117564>.

5. Capítulo 5: Reticulación de compuestos de quitosano y alginato

Los sorbentes basados en ACS-carbonato han demostrado una notable eficacia en la remoción de metales pesados, destacándose por sus altos porcentajes de eliminación. Sin embargo, su estabilidad química e integridad estructural se vieron afectadas al exponer los materiales frente a soluciones ácidas, lo cual es una condición común en aguas residuales industriales. Esta limitación representa un desafío significativo para su aplicación práctica en entornos reales.

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos con los biopolímeros de triple red denominados ACSELPM_Ca, diseñados para abordar dichas limitaciones. Estos materiales se fabricaron mediante una combinación de reticulación iónica, empleando tripolifosfato de sodio (E = T), y mediante reticulación química, utilizando glutaraldehído (E = G). Este enfoque busca mejorar tanto la resistencia química como la estabilidad estructural de los sorbentes, ampliando su aplicabilidad en condiciones ambientales adversas (Figura 5.1).

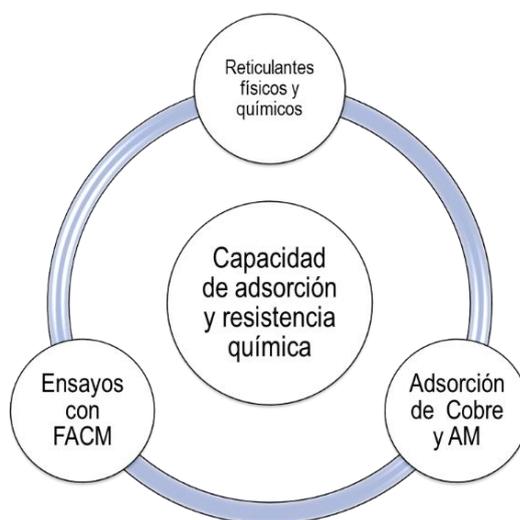


Figura 5.1. Variables estudiadas para bioadsorbentes ACS funcionalizados con carbonatos, agentes reticulantes, fibras de celulosa y su influencia sobre la capacidad de adsorción de cobre y azul de metileno.

Adicionalmente, se analiza la evolución de los materiales obtenidos a lo largo de la investigación, resaltando las mejoras en sus rendimientos y capacidad de adsorción para la remoción de cobre. Además, como parte de la evaluación de nuevas alternativas, se presenta como propuesta el uso de fibras de celulosa funcionalizadas (FACM) como adsorbente para dicho metal.

En línea con uno de los objetivos principales de esta tesis, enfocado en la adsorción de contaminantes emergentes (CE) en aguas residuales, se incluyen pruebas exploratorias orientadas a la remoción del colorante azul de metileno (AM). También se presentan los resultados de adsorción de esta molécula test sobre los biocomposito sintetizados en base a SA y CS más representativos.

Asimismo, se muestran los resultados preliminares de las pruebas realizadas con el material formado por alginato-quitosano reticulado con glutaraldehído, combinado con fibras de celulosa carboximetilada (FACM- ACSGL).

5.1. Efecto del tipo de reticulante sobre la adsorción de Cu^{2+}

El comportamiento de sorción del compuesto ACSTLPM_Ca se evaluó bajo las mejores condiciones operativas establecidas en esta investigación: $D_{Ad} = 0,5 \text{ g/L}$, $T = 35 \text{ }^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 5$, $C_i = 200 \text{ mg Cu}^{2+}/\text{L}$ y verificando su efectividad en un tiempo de contacto $\Theta_c = 360 \text{ min}$. ACSTLPM_Ca exhibió una capacidad de adsorción (q_e) de $312,5 \text{ mg Cu}^{2+}/\text{g}$ y una eficiencia de remoción del 79 %, como se muestra en la **Figura 5.2**.

Además, se analizaron los biosorbentes ACSGL_Ca y ACSGLPM_Ca bajo las mismas condiciones anteriormente mencionadas. El compuesto ACSGL_Ca exhibió una eficiencia de sorción del 38 % y un q_e de $151,9 \text{ mgCu}^{2+}/\text{g}$. Por otra parte, ACSGLPM_Ca presentó un comportamiento más favorable, logrando un q_e de $350,2 \text{ mgCu}^{2+}/\text{g}$ y una eficiencia de remoción del 87 % (**Figura 5.2**).

Al comparar los resultados obtenidos, se observó una disminución en la capacidad de sorción de los materiales en relación con el compuesto ACSLPM_Ca, previamente estudiado. Este comportamiento fue atribuido a la ocupación de sitios de adsorción claves, como los grupos amino del quitosano, que establecen interacciones iónicas con el tripolifosfato y forman bases de Schiff formadas con el glutaraldehído [1], [2].

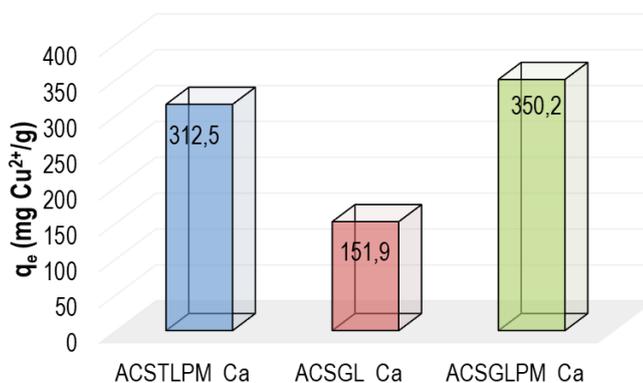


Figura 5.2. Efecto del agente reticulante sobre la capacidad de sorción de ACSTLPM_Ca, ACSGL_Ca y ACSGLPM_Ca. Condiciones de análisis: $C_i = 200 \text{ mg Cu}^{2+}/\text{L}$, $T = 35 \text{ }^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 5$ y $\Theta_c = 360 \text{ min}$.

Si bien estas interacciones químicas son esenciales para la estabilización estructural del material, también reducen la disponibilidad de sitios activos para la adsorción de iones metálicos. Sin embargo, estas modificaciones representaron un enfoque de compromiso, donde la protección de la estructura del material se prioriza parcialmente, buscando equilibrar la estabilidad química y mecánica con una capacidad de sorción adecuada. Este enfoque apuntó a optimizar el rendimiento global del biosorbente en aplicaciones prácticas, particularmente en condiciones ambientales adversas.

Asimismo, los ensayos resaltaron la importancia de la presencia de macroporos y centros activos de carbonato en la superficie del material. Esto se evidenció al comparar el desempeño entre ACSGL_Ca y ACSGLPM_Ca, donde se prevé que la generación de estas características sobre la superficie contribuyó significativamente a una mayor eficiencia de remoción.

5.2. Isotherma de adsorción de ACSGLPM_Ca

Para describir el proceso de sorción del material ACSGLPM_Ca con iones cobre, también se utilizaron los modelos de Freundlich (ecuación 2.6) y Langmuir (ecuación 2.7) en sus formas lineales. Las condiciones experimentales para construir las isotermas de adsorción fueron las siguientes: temperatura $T = 35\text{ }^{\circ}\text{C}$, dosis de adsorbente $D_{Ad} = 0,5\text{ g/L}$, $\text{pH} = 5,0$ y tiempo de contacto $\Theta_c = 360\text{ min}$.

Los resultados experimentales mostraron que ACSGLPM_Ca alcanzó eficiencias de remoción superiores al 90 % en el rango de concentraciones iniciales de $10\text{ mgCu}^{2+}/\text{L}$ a $100\text{ mgCu}^{2+}/\text{L}$. A concentraciones más altas ($200\text{ mgCu}^{2+}/\text{L}$ a $1000\text{ mgCu}^{2+}/\text{L}$), las eficiencias de eliminación disminuyeron progresivamente, desde el 87 % hasta el 24 %, como se observa en la **Figura 5.3. a**.

El análisis de los datos de adsorción indicó que el modelo de Langmuir arrojó mejor ajuste, con una capacidad máxima de adsorción teórica de $466,7\text{ mg Cu}^{2+}/\text{g}$, lo cual representó una desviación mínima del 4 % respecto al valor experimental ($486,3\text{ mg Cu}^{2+}/\text{g}$) (**Figura 5.3. b**). Este ajuste estuvo respaldado por un alto coeficiente de correlación ($R^2 = 0,998$), lo que valida la idoneidad del modelo para describir el comportamiento de sorción de Cu^{2+} en ACSGLPM_Ca.

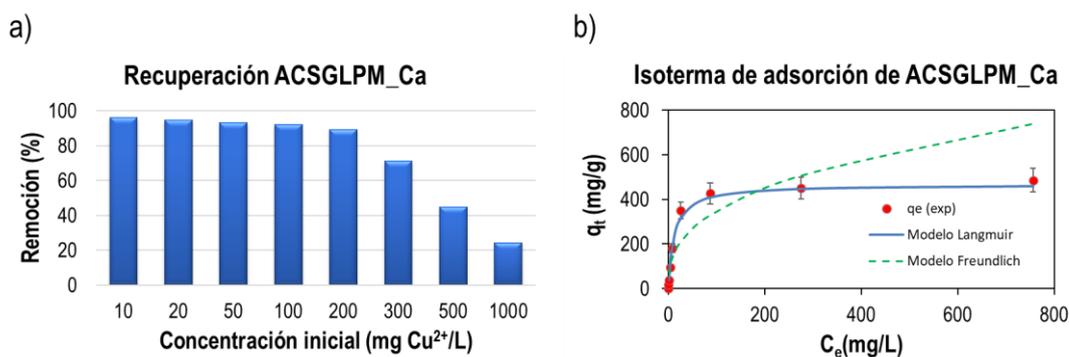


Figura 5.3. Capacidad de sorción de ACSGLPM_Ca ($T = 35\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\text{pH} = 5$, $\Theta_c = 360\text{ min}$): a) remoción de cobre vs concentración inicial, b) Isotermas de sorción de cobre. $D_{Ad} = 0,50\text{ g/L}$ $C_i = 10 - 1000\text{ mgCu}^{2+}/\text{L}$.

Además, se calculó la constante de Langmuir ($K_L = 0,082$), mientras que el error máximo entre el modelo y los datos experimentales fue del 10 %. Estos resultados confirmaron la naturaleza homogénea de los sitios activos del material y su afinidad por los iones metálicos.

Comparativamente, ACSGLPM_Ca mostró una reducción del 13 % en su capacidad de sorción en relación con ACSLPM_Ca. Este descenso en la eficacia puede atribuirse a diferencias en las propiedades estructurales y químicas del biosorbente, como la distribución y accesibilidad de los sitios activos [3], [4].

5.3. Estudios de desorción y reutilización de ACSGLPM_Ca

El estudio de desorción de iones Cu^{2+} y la reutilización del biosorbente reticulado ACSGLPM_Ca, se realizó empleando soluciones de EDTA- Na_4 y HCl (ambas a una concentración 0,10 M), como agentes de desorción. Las condiciones experimentales de adsorción/desorción/reutilización del biosorbente, incluyeron una C_i : 200 mg/L y una dosis de adsorbente de 1,0 g/L para eliminación de cationes cobre.

La **Figura 5.4**, muestra cierta estabilidad en la eficiencia de sorción de ACSGLPM_Ca, con una disminución en la remoción de cobre del 93 % al 83 % en el tercer ciclo de uso, lo que resulta en una pérdida de eficiencia del 9,7 %. En términos de desorción, el agente EDTA- Na_4 presentó eficiencias promedio de desorción del 78 %, mientras que la solución de HCl, presentó una mayor efectividad, con valores de eficiencia de remoción promedio del 84 %. Estos resultados demostraron la capacidad de regeneración del biosorbente en presencia de medios ácidos y complejantes.

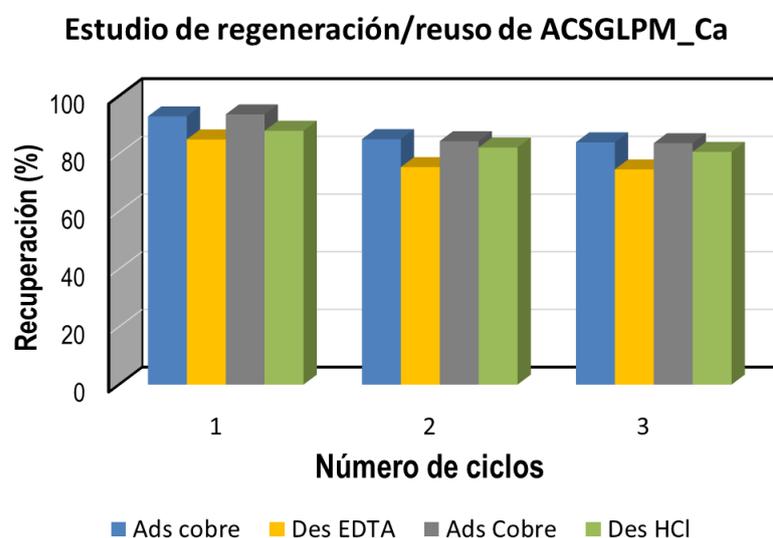


Figura 5.4. Estudio de regeneración/reutilización en EDTA y HCl del biosorbente ACSGLPM_Ca para la remoción de Cu^{2+} en agua.

La estabilidad de ACSGLPM_Ca frente a medios ácidos fue notable, con pérdidas de masa de solo 5 % tras varios ciclos de uso. Por el contrario, otros biosorbentes evaluados, como ACSLPM_Ca y ACSTLPM_Ca, mostraron pérdidas de masa significativamente mayores, alcanzando el 40 % y el 33 %, respectivamente. La mejor resistencia en el material ACSGLPM_Ca, podría atribuirse a la fortaleza de los enlaces covalentes generados por las bases de Schiff, formadas entre los grupos amino del quitosano y los grupos amino del glutaraldehído [5], [6]. Estos resultados destacaron la importancia de los mecanismos de reticulación en la estabilidad estructural del biosorbente, generando estructuras permanentes, irreversibles y estables, manteniendo un desempeño consistente en procesos cíclicos de adsorción-desorción [7], [8].

5.4. Caracterización de los biocompuestos.

Muchos investigadores han estudiado la notable capacidad de modificación de los polisacáridos con diversas moléculas a través de variaciones físicas de la estructura o mediante reacciones químicas específicas. En particular, el quitosano y el alginato presentan grupos funcionales como $-NH_2$, $-OH$ y $-COOH$ distribuidos a lo largo de sus cadenas principales, lo que les confiere un excelente potencial para ajustes químicos dirigidos. A través de estas modificaciones se buscó optimizar propiedades críticas como la resistencia química, mecánica y la porosidad de los biosorbente, sin comprometer la efectividad de remoción de los compuestos ACS-carbonato [9], [10]. La reticulación es el método de modificación más empleado en la preparación de adsorbentes a base de quitosano y alginato. Los reticulantes son puentes entre diferentes cadenas de polímeros (CS y SA) que se combinan con sus grupos funcionales; por lo tanto, un reticulante requiere al menos dos grupos funcionales por molécula [11].

En este contexto, el uso de los agentes reticulantes propuestos, tripolifosfato (T) y glutaraldehído (G), resultó fundamental en este estudio. Estos agentes se incorporaron al medio de regeneración de la mezcla ACS bajo condiciones controladas de pH, promoviendo interacciones iónicas entre los grupos amino del quitosano (CS) y los fosfatos del tripolifosfato, así como enlaces covalentes tipo base de Schiff entre los grupos amino del CS y los aldehídos del glutaraldehído. (**Anexo 1 – Figura A1.10**) [12].

4.1.1. Características estructurales y funcionales del biomaterial

En la **Figura 5.5. a**, se presentan los espectros FTIR de los compuestos reticulados ACSELPM_Ca respecto al material ACSLPM_Ca. Debido a que las señales principales asociadas a las interacciones de reticulación del quitosano (CS) con T y G se encuentran en números de onda similares a los correspondientes a los grupos funcionales del alginato de sodio (SA) y los carbonatos [13], [14], este análisis no permitió extraer información evidente. No obstante, en el espectro de ACSGLPM_Ca se observó una marcada reducción en la intensidad de la banda correspondiente al estiramiento de los grupos amina (N-H) en el rango de $3650-3044\text{ cm}^{-1}$, en comparación con la señal de estiramiento C-H a 2920 cm^{-1} .

Complementariamente, en los espectros de los compuestos reticulados se observó la división en dos bandas, a 1620 cm^{-1} y 1420 cm^{-1} , con un ensanchamiento más pronunciado en el espectro de ACSGLPM_Ca (**Figura 5.5. a**). Además, se destacó la aparición de señales características de los

carbonatos, ubicadas a 874 cm^{-1} y 712 cm^{-1} . Cabe mencionar que, mediante análisis por DRX, se confirmó la presencia de la fase cristalina de la calcita en los materiales reticulados (**Figura 5.5. b**).

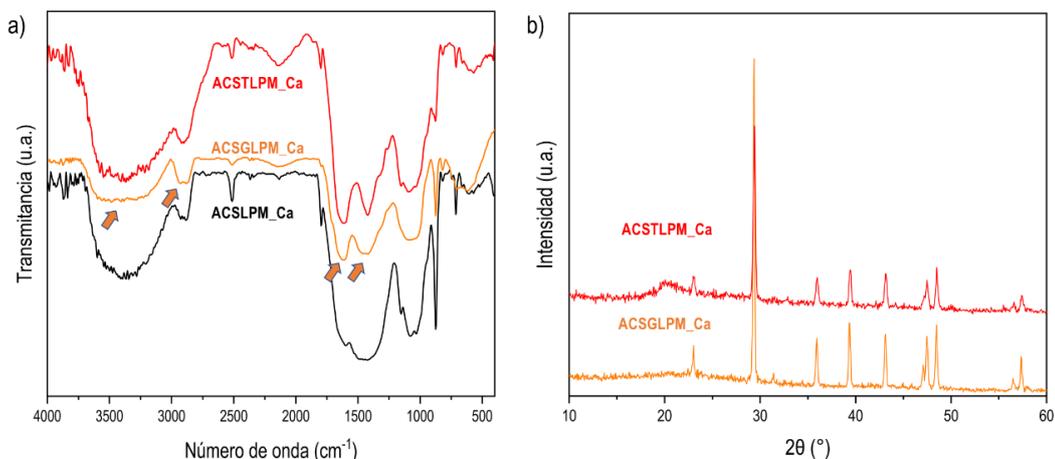


Figura 5.5. a) Espectros FTIR: ACSLPM_Ca, ACSGLPM_Ca, ACSTLPM_Ca. b) Espectros XRD: ACSGLPM_Ca y ACSTLPM_Ca.

5.4.1. Características texturales y superficiales.

Las micrografías SEM permitieron diferenciar la morfología de los materiales ACSTLPM_Ca y ACSGLPM_Ca. El biosorbente ACSTLPM_Ca, presentó una superficie plana con algunos desniveles y pocas partículas sobre su superficie (**Figura 5.6. a-b**). Por otro lado, en ACSGLPM_Ca se observó una morfología rugosa, con grandes cavidades y abundantes partículas en la superficie, las cuales fueron asociadas a la calcita corroborada por FTIR y DRX (**Figura 5.6. c-d**).

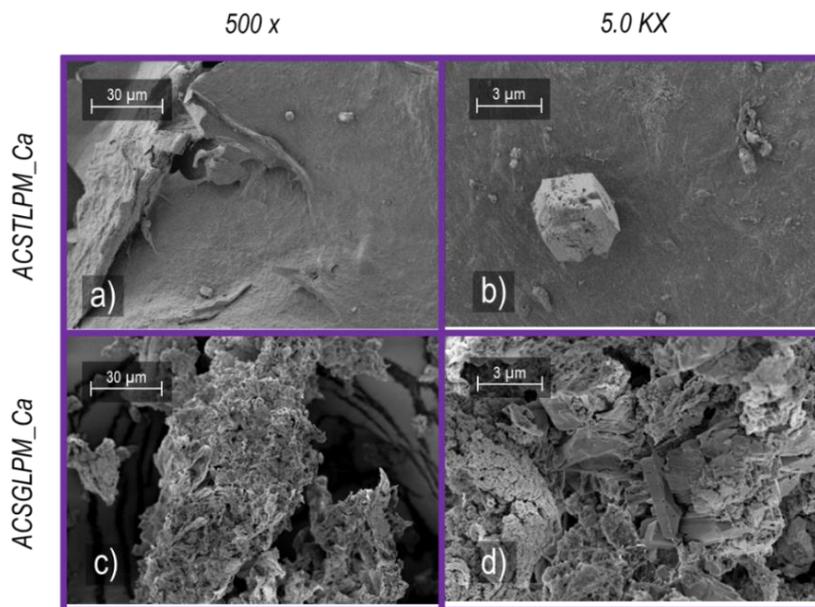


Figura 5.6. Microscopía SEM de bioadsorbentes: ACSTLPM_Ca con aumento: a) 500 X y b) 5,0 KX; ACSGLPM_Ca con aumento: c) 500 X y d) 5,0 KX.

En lo que se refiere a las propiedades texturales obtenidas por adsorción de nitrógeno para los biocompuestos reticulados con glutaraldehído, se obtuvieron isoterma que podrían clasificarse como tipo IV. Ambos casos, ACSGL_Ca y ACSGLPM_Ca, contarían con cierta estructura mesoporosa (Figura 5.7. a). La reticulación con G generó un área de superficie específica de 67 m²/g con volúmenes de mesoporo de 0,27 cm³/g sobre ACSGL_Ca y área de superficie específica 22 m²/g con volúmenes de mesoporo de 0,27 cm³/g sobre ACSGLPM_Ca.

En la Figura 5.7. b, se muestra la distribución de tamaño de poros (PSD, por sus siglas en inglés) de las dos muestras analizadas. La PSD se obtuvo mediante el método de NLDFT, usando los datos de la rama de adsorción y con un modelo de geometría cilíndrica, mediante el kernel: N₂ at 77 K. Mostrando una distribución de tamaños de poros similares entre los materiales comparados que van desde 10 nm hasta 30 nm. Teniendo en cuenta los resultados reportados en la Figura 5.1 y la relación área superficial de ACSGL_Ca y ACSGLPM_Ca, se deduce que la presencia de mesoporos no sería un factor relevante en la capacidad de sorción de los materiales.

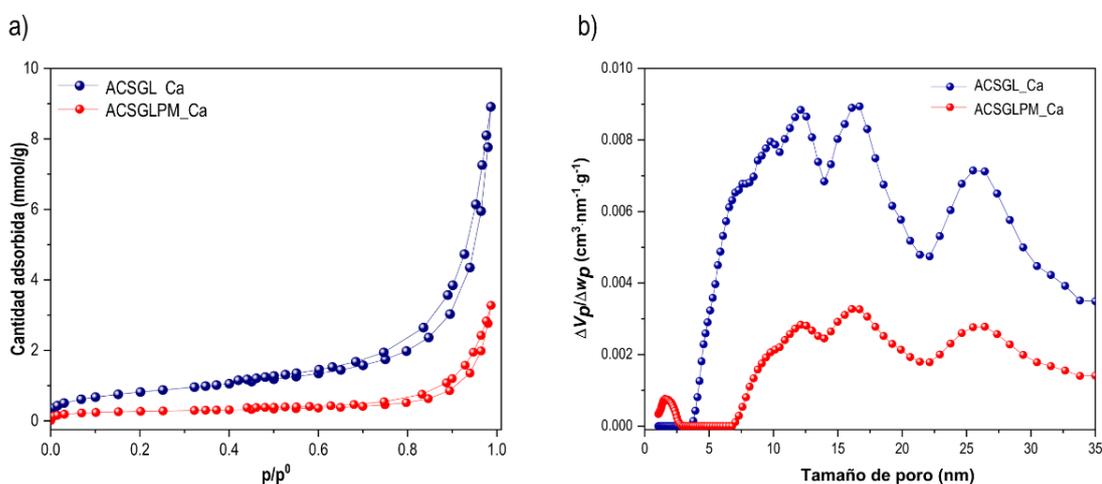


Figura 5.7. Adsorción de nitrógeno de ACSGL_Ca y ACSGLPM_Ca: a) isoterma de adsorción de nitrógeno, b) distribución de tamaño de poros.

5.5. Evolución de los materiales en la sorción de metales como el cobre

En la Figura 5.8, se presentan los materiales más destacados obtenidos en cada etapa de esta investigación, demostrando la evolución lograda en el desarrollo de adsorbentes a base de quitosano y alginato para la remoción de metales, particularmente el cobre. Estos materiales representan las mejoras obtenidas en los parámetros de síntesis y las condiciones operativas, lo cual terminó contribuyendo en el rendimiento de adsorción y la estabilidad química del bioadsorbente.

La gráfica sintetiza los avances alcanzados mediante la optimización de factores determinantes, como los medios de gelificación, las técnicas de secado, la generación de poros y centros activos de sorción, así como la compatibilización óptima entre los biopolímeros y los agentes reticulantes empleados.

- ✓ Métodos de gelificación (CSAR3-C)
- ✓ Técnicas de secado (CSAR3-L)
- ✓ Centros activos de adsorción (CSAL_Ca)
- ✓ Secado con solvente (CSALM_Ca)
- ✓ Generación de poros y orden de mezcla de los precursores (ACSLM_Ca)
- ✓ Agentes de reticulación (ACSGLM_Ca)

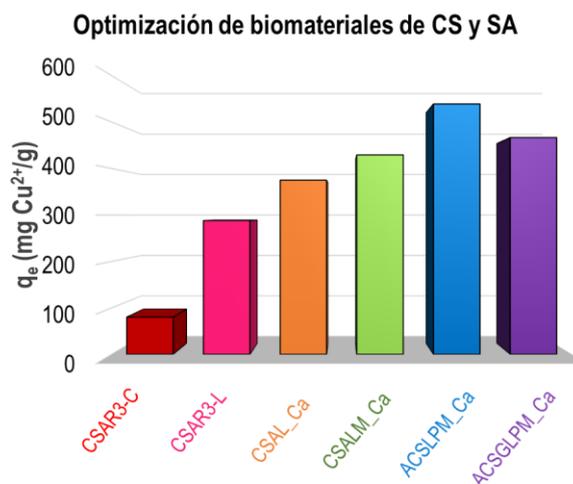


Figura 5.8. Optimización de materiales de quitosano y alginato en la sorción de cobre

En la búsqueda de materiales con potenciales propiedades de adsorción se desarrollaron ensayos preliminares con celulosa derivatizada con grupos carboximetilos (FACM) frente a soluciones de cobre bajo condiciones controladas: $D_{Ad} = 1,0 \text{ g/L}$, $T = 35 \text{ }^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 5$, $C_i = 100 \text{ mg Cu}^{2+}/\text{L}$, y $\Theta_c = 1440 \text{ min}$. Los resultados obtenidos destacaron una rápida cinética de sorción, alcanzando el equilibrio a los 180 minutos, con una remoción del 36 % y una capacidad de adsorción de $67 \text{ mgCu}^{2+}/\text{g}$ (Figura 5.9).

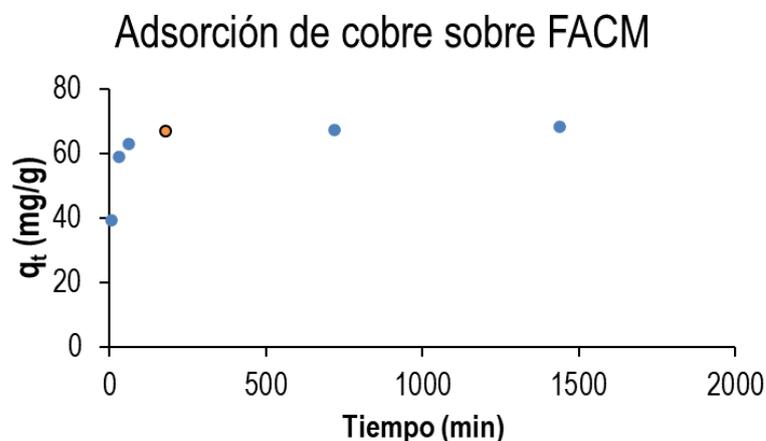


Figura 5.9. Capacidad de adsorción de FACM. Condiciones de análisis: $D_{Ad} = 1,0 \text{ g/l}$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$, $\Theta_c = 1440$, $C_i = 100 \text{ mg Cu}^{2+}/\text{L}$ y $\text{pH} = 5$.

Aunque los resultados mostraron una menor eficiencia relativa en comparación con los adsorbentes de base CS - SA anteriormente estudiados, es importante destacar la alta cinética de adsorción de la celulosa, sin embargo, se han utilizado las condiciones operativas estandarizadas logradas con los compuestos CS - SA reconociendo alguna similitud estructural entre estos biopolímeros, lo que evidentemente reflejó la necesidad de explorar las condiciones experimentales más adecuadas para

optimizar el desempeño adsorbente de la matriz celulósica. Por lo tanto, dado que este biopolímero se presentó como un adsorbente potencialmente viable, los datos obtenidos abren la puerta a nuevos desafíos orientados a incrementar su eficiencia de remoción y evaluar su aplicabilidad en matrices más complejas.

5.6. Adsorción de azul de metileno

Cumpliendo con otro de los objetivos de este trabajo, se analizó el comportamiento de los adsorbentes más activos dentro de las diferentes etapas desarrolladas con los bioadsorbentes CS - SA, sobre la remoción del colorante azul de metileno [15]. En este sentido, se estudió la serie de materiales indicados en la **Figura 5.8**.

Los ensayos se realizaron bajo las siguientes condiciones experimentales: $DAd = 1,0 \text{ g/L}$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 5$, $C_i = 200 \text{ mg AM/L}$ y $\Theta_c = 1440 \text{ min}$. Los resultados, presentados en la **Figura 5.10**, evidenciaron eficiencias de remoción de aproximadamente el 70 % para los compuestos reticulados, con capacidades de adsorción (q_e) de $138,0 \text{ mgAM/g}$ y $141,8 \text{ mgAM/g}$ para **ACSGLPM_Ca** y **ACSTLPM_Ca**, respectivamente.

El material **CSALM_Ca**, sin reticulantes y sin formador de poros mostró una menor capacidad de sorción de $135,63 \text{ mg AM/g}$ y remoción de 68 %. Mientras que los materiales con mayor carga orgánica **CSAR3-L** y **CSAR3-C** evidenciaron q_e de $172,4$ y $105,0 \text{ mgAM/g}$ con remociones del 86 % y 53 %.

Materiales reticulados presentan eficiencias alrededor del 70% (**ACSGLPM_Ca** y **ACSTLPM_Ca**).

Material con centros activos de sorción 68 % de eficiencia (**CSAL_Ca**).

Material con mayor carga orgánica eficiencias de 86% y 56% (**CSAR3-L** y **CSAR3-C**).

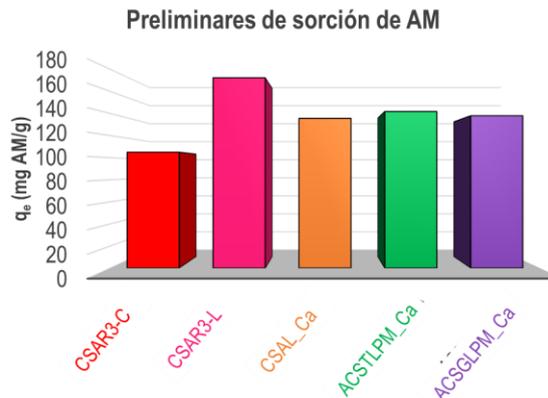


Figura 5.10. Optimización de materiales de quitosano y alginato en la sorción de cobre

El desempeño del compuesto **CSAR3-L** ha sugerido una buena actividad adsorbente atribuida a la composición orgánica, la presencia de grupos funcionales polares y menor presencia de cationes (carbonatos de calcio), lo que podría estar favoreciendo la interacción con contaminantes orgánicos como el azul de metileno. Aunque los centros activos de carbonato no parecen influir significativamente en este proceso, la porosidad generada mediante liofilización y la reticulación química podrían desempeñar un rol importante en la mejora de la capacidad de adsorción. Este comportamiento nuevamente destaca la necesidad de optimizar tanto la estructura como la funcionalidad superficial de

los biocompuestos y un estudio más profundo sobre las condiciones operativas para maximizar la eficacia frente a contaminantes orgánicos.

En este contexto, se evaluó el desempeño de un material con mayor carga orgánica, compuesto por celulosa derivatizada con alginato, quitosano y glutaraldehído (FACM-ACSGL) como adsorbente. Se observó que la presencia de celulosa en FACM-ACSGL no promueve la adsorción de AM en comparación con los materiales a base de CS y AS en las condiciones estudiadas (Figura 5.10). Este comportamiento demostró, en esta etapa inicial del estudio que se requiere una profundización de la investigación para la combinación efectiva de los tres biopolímeros. Es necesario ajustar tanto los parámetros experimentales de adsorción (DAd, pH, temperatura, Ci, Θ_c , etc.), como las estrategias de síntesis de estos complejos biopoliméricos. Dichos estudios deben centrarse en la optimización de las proporciones de los precursores, el control de los parámetros de reticulación y la modificación estructural. Sería relevante investigar cómo maximizar la accesibilidad de los grupos funcionales clave del quitosano, el alginato y la celulosa, así como promover interacciones más robustas entre el adsorbente y las moléculas del contaminante.

Es importante aclarar que los estudios de adsorción de azul de metileno con celulosa derivatizada están siendo desarrollados por miembros del grupo de investigación y en el presente trabajo se buscó funcionalizar el material FACM con quitosano y alginato [16].

5.6.1. Caracterizaciones previas de materiales con AM adsorbido

Con el objetivo de investigar las interacciones moleculares entre el azul de metileno (AM) y los adsorbentes, se obtuvieron espectros FTIR de los materiales frescos CSAR3-L y CSALM_Ca, y de los adsorbentes después de la adsorción de AM (CSAR3L-AM y CSALM-AM). Para efectos comparativos, también se incluyó el espectro del AM (Figura 5.11).

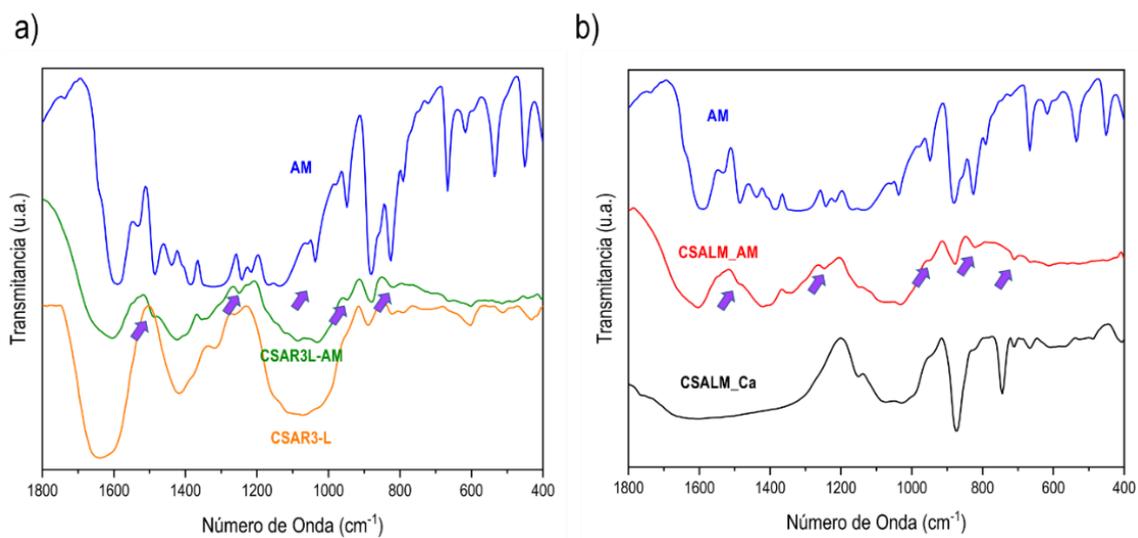


Figura 5.11. Espectro FTIR de materiales adsorbentes con azul de metileno: a) CSAR3-L, CSAR3L-AM y AM; b) CSALM_Ca, CSALM_AM y AM.

Aunque los espectros FTIR presentaron señales correspondientes a grupos funcionales similares, lo que generó vibraciones superpuestas, se identificaron cambios significativos en los compuestos tras la adsorción. En particular, se observó una disminución en la intensidad de las bandas a 1650 cm^{-1} y 870 cm^{-1} , atribuidas a la interacción de grupos carboxilato en los adsorbentes con los grupos nitrogenados y azufrados presentes en el AM.

Asimismo, en los materiales adsorbentes se identificaron picos característicos del AM. Entre ellos se destacaron las señales a 1486 , 1035 y 612 cm^{-1} , asociadas a vibraciones del enlace C-S, y bandas en 1386 y 1248 cm^{-1} , relacionadas con vibraciones $C_{Ar}-N$. Adicionalmente, se identificaron interacciones entre grupos heteroatómicos ($N_{Het}-OH$) en la región de 950 cm^{-1} , así como vibraciones fuera del plano de $C_{Ar}-H$, evidenciadas por señales a 880 y 820 cm^{-1} [17], [18], [19].

Estos hallazgos respaldaron la formación de interacciones específicas entre los grupos funcionales de los adsorbentes y las moléculas de azul de metileno, lo que refuerza la relevancia de los adsorbentes modificados para la captura efectiva de contaminantes orgánicos. La evidencia FTIR también sugiere que los compuestos CSAR3-L y CSALM_Ca aprovechan su composición estructural y química para establecer interacciones robustas con el AM.

5.7. Conclusiones parciales

En este capítulo se llevaron a cabo estudios preliminares de reticulación de los materiales basados en ACS-carbonato, empleando tripolifosfato para inducir reticulación física y glutaraldehído para fomentar reticulación química. Los resultados evidenciaron que ambos métodos de reticulación generaron interacciones con sitios clave de sorción en el material, lo que pudo afectar negativamente la eficacia de remoción de contaminantes como el ion cobre (Cu^{2+}). Sin embargo, estas modificaciones representaron un enfoque de compromiso, donde la protección de la estructura del material se priorizó parcialmente, buscando equilibrar la estabilidad química y mecánica con una capacidad de sorción adecuada.

El biosorbente ACSGLPM_Ca se destacó por su alto desempeño en la remoción de cobre, logrando eficiencias superiores al 90 % en un rango de concentraciones iniciales de 10 a $100\text{ mgCu}^{2+}/L$. La isoterma de adsorción de cobre obtenida se ajustó al modelo de Langmuir, lo que indicó un mecanismo de quimisorción en monocapa, con una capacidad máxima de adsorción de $466\text{ mgCu}^{2+}/g$.

En términos de desorción, el adsorbente ACSGLPM_Ca mostró eficiencias cercanas al 80 % tanto con $EDTA-Na_4$ como con $HCl\ 0,10\ M$ como agentes desorbentes. Además, la reticulación proporcionó una notable resistencia química frente a medios ácidos, con pérdidas mínimas de material (< 5 %) después de tres ciclos de reutilización. Estos hallazgos subrayan la robustez del material frente a condiciones adversas.

Conviene subrayar que aunque la reticulación química con glutaraldehído ha favorecido la formación de mesoporos, los resultados sugirieron que esta característica no desempeña un papel significativo en la capacidad de adsorción global de los materiales adsorbentes estudiados. Este aspecto merece un análisis más profundo para determinar la relevancia estructural y funcional de los mesoporos en el rendimiento de los biosorbentes.

Por otro lado, la fibra de celulosa derivatizada demostró un comportamiento cinético interesante en la adsorción de cobre. No obstante, para alcanzar niveles de competitividad comparables en términos de eficiencia de remoción, se requiere una optimización adicional. Del mismo modo, la funcionalización de biopolímeros basados en quitosano, alginato y celulosa para la adsorción de azul de metileno, han subrayado la importancia de investigar más a fondo respecto a las condiciones ideales de compatibilidad estructural, con el fin de maximizar la eficiencia frente a este contaminante.

En este contexto, el material CSAR3-L se destacó al lograr una remoción del 86 % de azul de metileno en soluciones concentradas, alcanzando una capacidad de adsorción (q_e) de 172,4 mgAM/g. Estos resultados evidenciaron un rendimiento prometedor, abriendo nuevas oportunidades para el desarrollo de biosorbentes más efectivos en la eliminación de contaminantes orgánicos.

5.8. Bibliografía

- [1] A. Babakhani and M. Sartaj, Removal of Cadmium (II) from aqueous solution using tripolyphosphate cross-linked chitosan, *J Environ Chem Eng.* 8 (2020) 103842. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.103842>.
- [2] İ. Sargin and G. Arslan, Effect of glutaraldehyde cross-linking degree of chitosan/sporopollenin microcapsules on removal of copper(II) from aqueous solution, *Desalination Water Treat.* 57 (2016) 10664-10676. <https://doi.org/10.1080/19443994.2015.1038738>.
- [3] M. K. Azeem *et al.*, In-house fabrication of macro-porous biopolymeric hydrogel and its deployment for adsorptive remediation of lead and cadmium from water matrices, *Environ Res.* 214 (2022) 113790. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2022.113790>.
- [4] N. S. Tadayoni, M. Dinari, A. Roy, and M. Karimi Abdolmaleki, Recent Advances in Porous Bio-Polymer Composites for the Remediation of Organic Pollutants, *polymers.* 16 (2024) 1-31. <https://doi.org/10.3390/polym16111543>.
- [5] Z. Lu, L. Zou, X. Zhou, D. Huang, and Y. Zhang, High strength chitosan hydrogels prepared from NaOH/urea aqueous solutions: the role of thermal gelling, *Carbohydr Polym.* 297 (2022) 120054. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2022.120054>.
- [6] N. Nematidil, M. Sadeghi, S. Nezami, and H. Sadeghi, Synthesis and characterization of Schiff-base based chitosan-g-glutaraldehyde/NaMMTNPs-APTES for removal Pb²⁺ and Hg²⁺ ions, *Carbohydr Polym.* 222 (2019) 114971. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2019.114971>.
- [7] T. H. Bui, W. Lee, S. B. Jeon, K. W. Kim, and Y. Lee, Enhanced Gold(III) adsorption using glutaraldehyde-crosslinked chitosan beads: Effect of crosslinking degree on adsorption selectivity, capacity, and mechanism, *Sep Purif Technol.* 248 (2020) 116989. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2020.116989>.
- [8] F. Hong *et al.*, Chitosan-based hydrogels: From preparation to applications, a review, *Food Chemistry: X21.* 21 (2024) 101095. <https://doi.org/10.1016/j.fochx.2023.101095>.
- [9] J. Wang and C. Chen, Chitosan-based biosorbents: Modification and application for biosorption of heavy metals and radionuclides, *Bioresour Technol.* 160 (2014) 129-141. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2013.12.110>.
- [10] S. M. Abegunde, K. S. Idowu, O. M. Adejuwon, and T. Adeyemi-Adejolu, A review on the influence of chemical modification on the performance of adsorbents, *Resour Environ Sustain.* 1 (2020) 100001. <https://doi.org/10.1016/j.resenv.2020.100001>.
- [11] A. Benettayeb *et al.*, Some Well-Known Alginate and Chitosan Modifications Used in Adsorption: A Review, *Water.* 14 (2022) 1-26. <https://doi.org/10.3390/w14091353>.
- [12] M. Gierszewska and J. Ostrowska-Czubenko, Equilibrium swelling study of crosslinked chitosan membranes in water, buffer and salt solutions, *Prog Chem Appl Chitin Deriv.* 21 (2016) 55-62. <https://doi.org/10.15259/PCACD.21.05>.
- [13] R. D. Bhumkar and V. B. Pokharkar, Studies on effect of pH on cross-linking of Chitosan with sodium tripolyphosphate: A technical note, *AAPS PharmSciTech.* 7 (2006) 1-6. <https://doi.org/10.1208/pt070250>.
- [14] J. Ostrowska-Czubenko, M. Gierszewska, and M. Pieróg, pH-responsive hydrogel membranes based on modified chitosan: water transport and kinetics of swelling, *Journal of Polymer Research.* 22 (2015) 1-12. <https://doi.org/10.1007/s10965-015-0786-3>.

- [15] T. K. Sen, Adsorptive Removal of Dye (Methylene Blue) Organic Pollutant from Water by Pine Tree Leaf Biomass Adsorbent, *Processes*. 11 (2023) 1-16. <https://doi.org/10.3390/pr11071877>.
- [16] E. Gioria, C. Signorini, M. C. Taleb, A. Thomas, M. R. Mihályi, and L. Gutierrez, Palladium nanoparticles on modified cellulose as a novel catalyst for low temperature gas reactions, *Cellulose*. 28 (2021) 1-13. <https://doi.org/10.1007/s10570-021-04118-9>.
- [17] O. V. Ovchinnikov, A. V. Evtukhova, T. S. Kondratenko, M. S. Smirnov, V. Y. Khokhlov, and O. V. Erina, Manifestation of intermolecular interactions in FTIR spectra of methylene blue molecules, *Vib Spectrosc*. 86 (2016) 181-189. <https://doi.org/10.1016/j.vibspec.2016.06.016>.
- [18] A. A. Alshehri and M. A. Malik, Biogenic fabrication of ZnO nanoparticles using *Trigonella foenum-graecum* (Fenugreek) for proficient photocatalytic degradation of methylene blue under UV irradiation, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. 30 (2019) 16156-16173. <https://doi.org/10.1007/s10854-019-01985-8>.
- [19] E. Hidayat, S. Yonemura, Y. Mitoma, and H. Harada, Methylene Blue Removal by Chitosan Cross-Linked Zeolite from Aqueous Solution and Other Ion Effects: Isotherm, Kinetic, and Desorption Studies, *Adsorption Science and Technology*. 2022 (2022) 1-10. <https://doi.org/10.1155/2022/1853758>.

6. Capítulo 6: Conclusiones finales y actividades futuras

En el marco de esta investigación, se desarrollaron con éxito biomateriales adsorbentes basados en quitosano (CS) y alginato de sodio (SA), dirigidos a la remoción eficiente de metales pesados, como Cu^{2+} y Pb^{2+} , en procesos de tratamiento de aguas residuales. Estos biocompuestos no solo exhibieron una alta capacidad de adsorción, sino que también demostraron ser regenerables y estables frente a las rigurosas condiciones operativas de los ensayos, lo que refuerza su potencial para aplicaciones industriales sostenibles.

Uno de los principales logros fue la optimización de las condiciones de síntesis y operación para maximizar el rendimiento de los bioadsorbentes. Se destacó la importancia del uso adecuado de soluciones gelificantes ($\text{CaCl}_2 + \text{NaOH}$) a través de la vía *one-pot*, así como el impacto positivo del secado por liofilización en la creación de macroporos, lo que aumentó la superficie activa del material. Además, el secado al vacío con metanol resultó ser un método eficaz para mejorar las propiedades de los biosorbentes, complementando la funcionalización del material con carbonato de calcio para la generación de poros y centros activos de adsorción, particularmente en forma de vaterita y calcita. El control del orden de mezcla de precursores mejoró la compatibilidad y dispersión de los componentes, maximizando la capacidad de sorción del biocompuesto.

Entre las variables operativas, el pH resultó un factor crítico sobre la capacidad de adsorción, con un rango óptimo entre 5 y 6. Se demostró que, para evitar fenómenos de precipitación a altas concentraciones de metales, es preferible trabajar alrededor de pH 5, donde se pueden medir las propiedades de adsorción del material sin formar precipitados en las soluciones metálicas. El tamaño de partícula influyó en la exposición de los sitios activos de sorción; sin embargo, partículas excesivamente pequeñas pueden generar problemas adicionales, como contribuir a la carga de contaminantes en el agua tratada. Asimismo, el aumento de la temperatura hasta $35\text{ }^\circ\text{C}$, favoreció la cinética de la adsorción. Parámetros como el tiempo de contacto y la dosis de adsorbente deben ser ajustados para cada caso específico según la carga contaminante y las condiciones del medio.

La caracterización detallada mediante técnicas avanzadas como FTIR, XRD, SEM-EDS y XPS permitió correlacionar las propiedades físico-químicas de los biocompuestos con su capacidad de sorción. En particular, la presencia de grupos funcionales como carboxilatos, aminas y grupos hidroxilo resultó crucial en los mecanismos de sorción de metales pesados, los cuales fueron predominantemente atribuibles a procesos de intercambio iónico y quimisorción. Los estudios cinéticos se ajustaron bien al modelo de pseudo-segundo orden, mientras que las isoterms de adsorción siguieron el modelo de Langmuir, lo que sugiere un proceso de adsorción en monocapa sobre múltiples sitios activos.

La capacidad de regeneración de los biosorbentes fue otro aspecto destacado en esta investigación, crucial para la viabilidad industrial de los materiales. El biocompuesto CSALM_Ca mostró una notable eficiencia en el proceso de regeneración y reutilización, conservando más del 75 % de su capacidad de adsorción después de tres ciclos de adsorción-desorción para Cu^{2+} y Pb^{2+} . No obstante, el material ACSLPM_Ca, que incorporó carbonato de calcio y presentó una estructura porosa más desarrollada, evidenció un rendimiento superior, reforzando el potencial de esta formulación para su aplicación en la remoción de contaminantes en aguas residuales. Sin embargo, los materiales anteriormente mencionados presentaron problemas de estabilidad química en medio ácido.

En el biosorbente ACSGLPM_Ca se utilizaron importantes sitios de sorción al ser reticulado para proteger la estructura del material en medio ácido, sin embargo, el material mantuvo una destacada capacidad máxima de adsorción de 466 $\text{mgCu}^{2+}/\text{g}$. En términos de desorción, ACSGLPM_Ca mostró eficiencias cercanas al 80 % tanto con EDTA- Na_4 como con HCl 0,10 M como agentes desorbentes. Además, la reticulación proporcionó una notable resistencia química frente a medios ácidos, con pérdidas mínimas de material (< 5 %) después de tres ciclos de reutilización. Estos hallazgos subrayan la robustez del material frente a condiciones ácidas.

Por otra parte, aunque la reticulación química con glutaraldehído favoreció la formación de mesoporos, se sugiere que esta característica no desempeña un papel significativo en la capacidad de adsorción global del material. Este aspecto merece un análisis más profundo para determinar la relevancia estructural y funcional de los mesoporos en el rendimiento de los biosorbentes.

El material CSAR3-L demostró resultados prometedores en la adsorción de azul de metileno, logrando eficiencias de remoción del 86 % y alcanzando una capacidad de adsorción (q_e) de 172,4 mgAM/g . Estos hallazgos permiten encaminar el diseño de materiales para favorecer la eliminación eficiente de contaminantes orgánicos.

En conclusión, los resultados obtenidos en esta tesis proponen una solución innovadora y sostenible para el tratamiento de aguas contaminadas, destacando la versatilidad y eficiencia de los biocompuestos basados en quitosano y alginato. Estos materiales no solo ofrecieron un elevado rendimiento en la adsorción de metales pesados y de contaminantes emergentes como el azul de metileno, sino que además presentaron un bajo costo de producción, con procesos sencillos y económicos de regeneración y reutilización, con un impacto ambiental reducido debido al origen biológico de los materiales de partida y los métodos de síntesis empleados. Estos hallazgos abren nuevas oportunidades para la mejora de tecnologías de tratamiento de aguas, contribuyendo significativamente a la mitigación de la contaminación y promoviendo un uso más eficiente de los recursos.

6.1. Actividades futuras

Entre las actividades futuras se plantea un estudio más detallado sobre la optimización del contenido del reticulante glutaraldehído, así como un análisis más profundo de la relación entre la estructura mesoporosa generada por los materiales y sus propiedades de sorción. También se pretende investigar otros reticulantes ecológicos que no comprometan la capacidad de sorción de los biosorbentes.

Se propone desarrollar un estudio sistemático de la selectividad de los bioadsorbentes en presencia de otros metales y contaminantes presentes en las aguas residuales. Además, de evaluar la eficiencia de los biosorbentes con mejor rendimiento utilizando muestras de agua real.

Será fundamental estudiar en detalle la compatibilidad de la celulosa derivatizada con los compuestos ACS y profundizar en la remoción de azul de metileno y otros contaminantes emergentes.

Finalmente, se planea trasladar los estudios realizados en sistemas por lotes a sistemas continuos, buscando acoplar los sorbentes que eliminan carga orgánica con aquellos más eficaces en la remoción de metales.

ANEXO 1

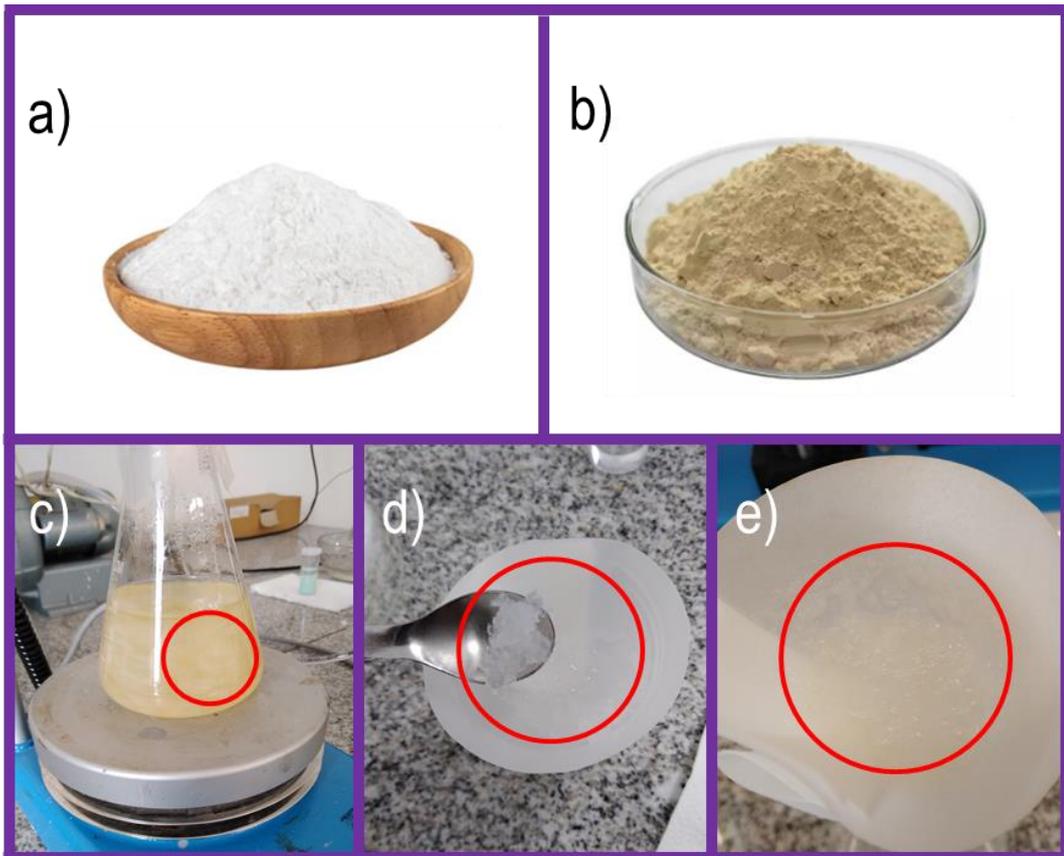


Figura A1.1. Resultados de ensayos preliminares, etapa I - medios de regeneración: a) alginato de sodio, b) quitosano, c) Mezcla CSA, d) gel CSAR1-C, e) filtrado de CSAR2-C en solución CaCl_2 0,1 M.

En la **Figura A1.1 a-b**, se observan las coloraciones y las características de los precursores SA y CS. Al realizar la mezcla de los precursores disueltos en la etapa I, se detectó un aumento progresivo en la viscosidad de CSA, visualizando la formación de gel y aglomerados en la solución (**Figura A1.1 c**). Por otra parte, en la síntesis del compuesto CSAR1-C, la mezcla CSA se adicionó en solución de CaCl_2 0,1M, obteniendo un gel color blanco (**Figura A1.1 d**) relacionado mayormente a la formación de alginato de calcio con base a espectros FTIR (**Figura 3.3**). Caso similar ocurre en la síntesis del compuesto CSAR2-C, donde la mezcla CSA es instilada en solución de CaCl_2 0,1M, filtrada y adicionada posteriormente en solución de NaOH 1 %. En la **Figura A1.1 d**, se observa el filtrado de CSAR2-C antes de adicionar el material en la solución de NaOH. Es factible que al agregar CSA en

CaCl₂ 0,1M y filtrar la solución, se produzca en mayor proporción la reticulación de la fracción de SA respecto a la fracción de CS.

En la **Figura A1.2. a-c**, se observan las isothermas obtenidas de los adsorbentes CSA de segunda generación (etapa II), confirmando la macroporosidad de los materiales CSAR3-C y CSAR3-L y su baja área superficial. Por otro lado, el material CSAR3-V evidenció una isoterma tipo IV. La isoterma obtenida por el material CSAR3-V, no permite el cálculo del área superficial, ya que no cumple con el criterio de aceptación para la constante C del método BET.

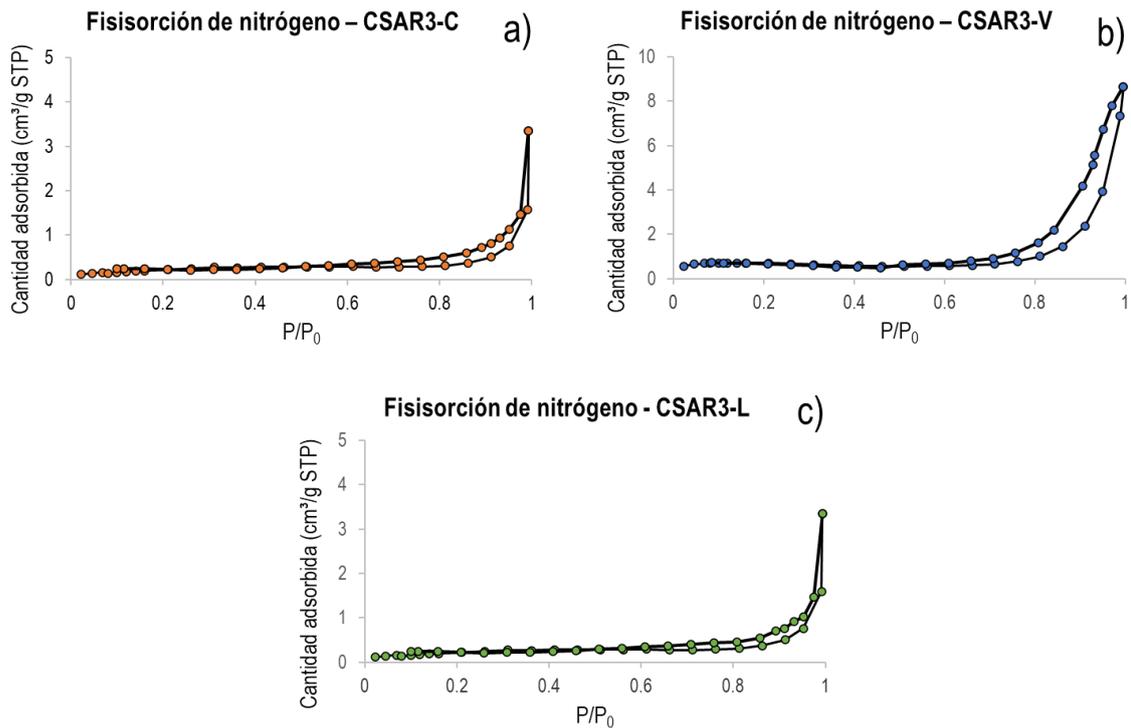


Figura A1. 2. Isothermas de fisorción de nitrógeno: a) CSAR3-C, b) CSAR3-V, c) CSAR3-L.

En la preparación de los compuestos CSA-carbonato (etapa IV: CSAL_Ca, CSAM_Ca y CSALM_Ca) la mayor dilución de los precursores en las soluciones iniciales (0.5 % p/v) de CS y SA, y su combinación 40°C, permitió mejorar la viscosidad y la aglomeración del gel CSA **Figura A1.3 a**, Sin embargo, una fracción de la mezcla CSA se aglomera **Figura A1.3 b**.

Por otro lado, el ajuste del pH en la preparación del compuesto CSALPM_Ca, siguió mejorando la compatibilidad de los precursores CS y SA. En esta oportunidad la fracción de aglomerados obtenidos es menor en comparación con la mezcla CSA de la etapa IV.

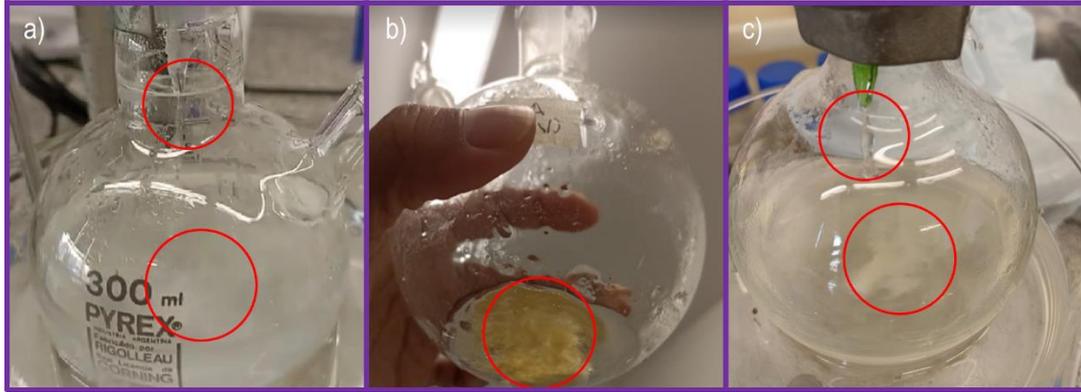


Figura A1.3. Resultados de ensayos etapa IV – formación de centros activos de carbonato: a) Mezcla CSA. Resultados de ensayos etapa V – formación de poros y centros activos de carbonato: b) Mezcla CSA con control de pH a 4,7.

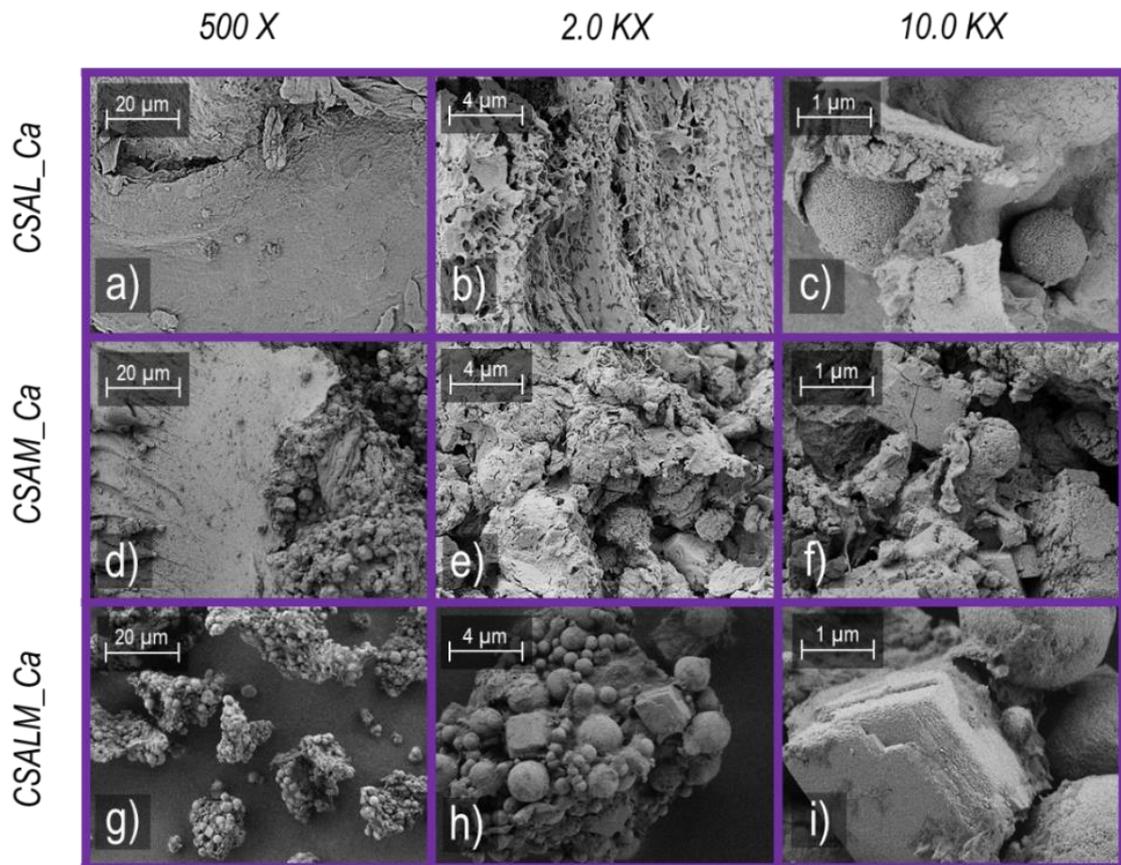


Figura A1.4. Microscopía SEM de bioadsorbentes: CSAL_Ca: a) 500 X, b) 2,0 KX, c) 10 KX, CSAM_Ca: d) 500 X, e) 2,0 KX, f) 10 KX, CSALM_Ca: g) 500 X, h) 2,0 KX, i) 10,0 KX.

En la **Figura A1.4**, se observan las micrografías obtenidas de los sorbentes CSA-carbonato, evidenciando la predominancia de partículas esféricas y romboédricas en los sorbentes CSAL_Ca y CSALM_Ca, por otra parte, sobre el material CSAM_Ca predomina la morfología romboédrica. Las partículas esféricas y romboédricas corresponden a vaterita y calcita, respectivamente.

Numerosos sólidos porosos están formados por aglomerados de partículas esféricas, el más simple es el que está constituido por esferas de igual radio en una configuración cúbica regular. La condensación comienza en los ángulos agudos de contacto entre dos esferas, formándose un toroide líquido que crece hacia adentro al aumentar la presión, hasta que se produce la coalescencia de toroides adyacentes. En ese momento, la cavidad de radio r_c se llena abruptamente a la presión relativa $(P/P_0)_1 = \exp(-2C/r_c)$. La evaporación se produce a través de un menisco esférico en la ventana de la cavidad, la que se vacía a la presión relativa $(P/P_0)_2 = \exp(-2C/r_v)$. Como $r_c > r_v$ hay histéresis. Con estos pocos ejemplos es suficiente para concluir que la geometría del poro es un parámetro que afecta notablemente la forma de la isoterma de adsorción, como así también la aparición o no del ciclo de histéresis (**Figura A1.5**) [1].

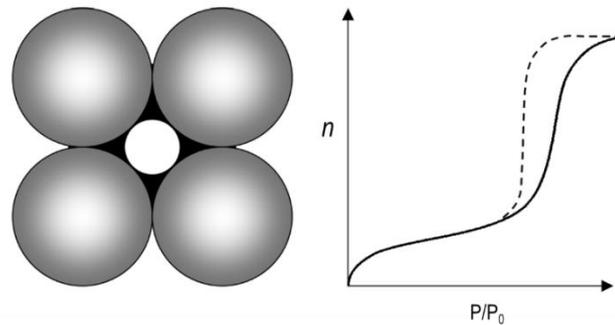


Figura A1. 5. Modelo de histéresis asociada con la forma del poro. Izquierda: aglomerado de partículas esféricas formando el espacio poroso. En negro la capa pre-adsorbida antes de la condensación. Derecha: Isoterma de adsorción teórica [1].

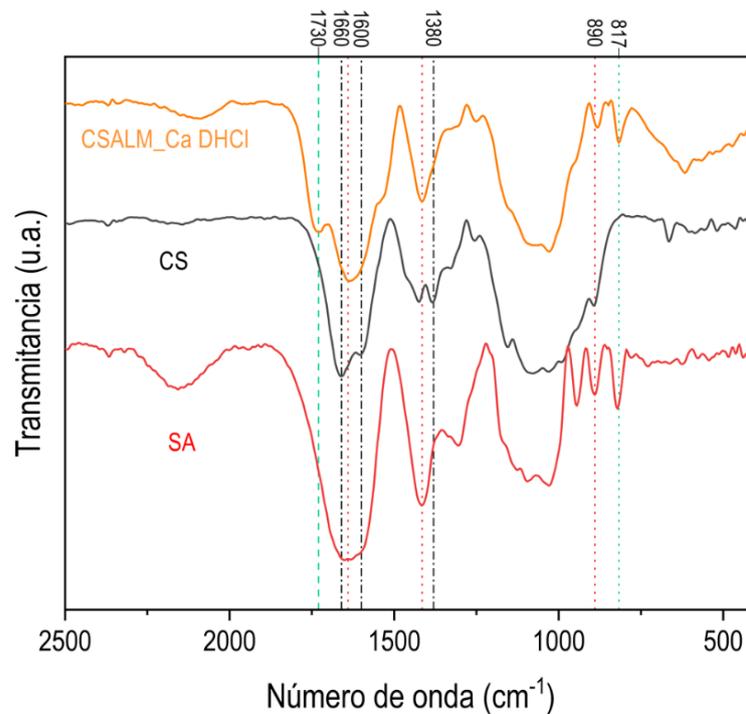


Figura A1.6. Regeneración de CSALM_Ca con ácido clorhídrico 0.1 M.

Se llevaron a cabo ensayos de desorción del compuesto CSALM_Ca con cobre adsorbido en su superficie (CSALM_Cu), utilizando HCl 0.10M como agente desorbente (**Figura A1.6**). Después de un tiempo de regeneración de 2h, el filtrado es analizado comprobando una eficiente remoción del metal sobre la superficie del material. Por otro lado, el filtrado se secó y pesó, detectando una pérdida de alrededor del 40 % del material (CSALM_Ca DHCl). Mediante análisis FTIR del material CSALM_Ca DHCl, se verificó que el medio ácido remueve el metal cobre y una fracción de CS presente en el sorbente, ya que las señales prominentes evidenciadas en el material corresponden a ácido algínico.

En la **Figura A1.7**, se muestran los resultados obtenidos en la preparación de la mezcla ACS utilizando tres niveles de concentración de precursores (etapa VI: 0,25 %; 0,50 %; 1,0 % p/v). Los resultados más destacables en términos de compatibilidad de los precursores y viscosidad de la muestra se obtuvieron en las concentraciones de 0,25 % y 0,50 % (**Figura A1.7 a y b**, respectivamente). El incremento en la concentración proporciona mayor nucleación y viscosidad en la mezcla ACS (**Figura A1.7 c**).

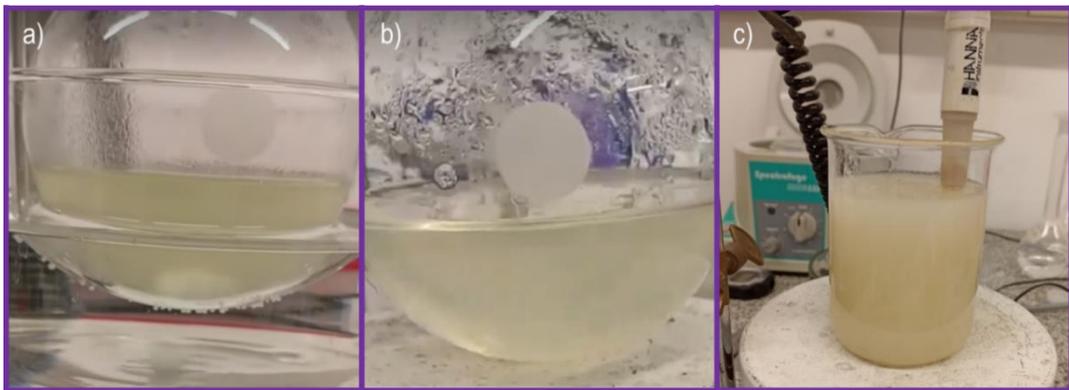


Figura A1.7. Resultados de ensayos etapa V – formación de poros y centros activos de carbonato en materiales ACSLPM_Ca: b) Mezcla ACS con control de pH a 4,7: a) 0,25 %, b) 0,50 % y c) 1,0 %.

La producción de complejos de polielectrolitos (PEC) depende de la diferencia de carga eléctrica entre dos polielectrolitos diferentes. La carga neta de cada polielectrolito depende del pH (**Figura A1.8**).

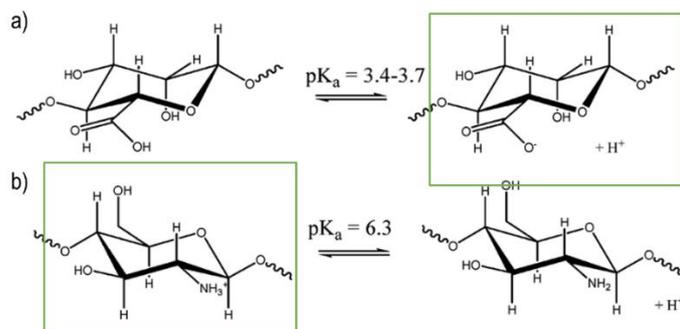


Figura A1.8. Ilustración de los estados de protonación de los biopolímeros: a) alginato, b) quitosano [2].

Es bien sabido que la formación de complejos entre los grupos amina del quitosano y los grupos carboxilo del alginato está influenciada por la variación del pH debido a su efecto sobre los grupos funcionales de polielectrolitos. Por lo tanto, es importante conocer el pKa de estos compuestos (**Figura A1.8 a, b**). Para mejorar las interacciones y la compatibilidad de las soluciones de los precursores se debe favorecer la formación de los compuestos encerrados en cuadro verde. Para dicha finalidad, el rango de pH se establece entre 4 – 6, seleccionando 4,8 como la mejor opción.

En la **Figura A1.9 a**, se observan los espectros FTIR del carbonato de sodio y de los biosorbentes CSALPM_Ca y ACSLPM_Ca. Entre los biosorbentes no se logró observar a través de FTIR una diferencia significativa, más que la predominancia de señales de calcita en ACSLPM_Ca, mientras que en el material CSALPM_Ca mostró las señales características de vaterita y calcita.

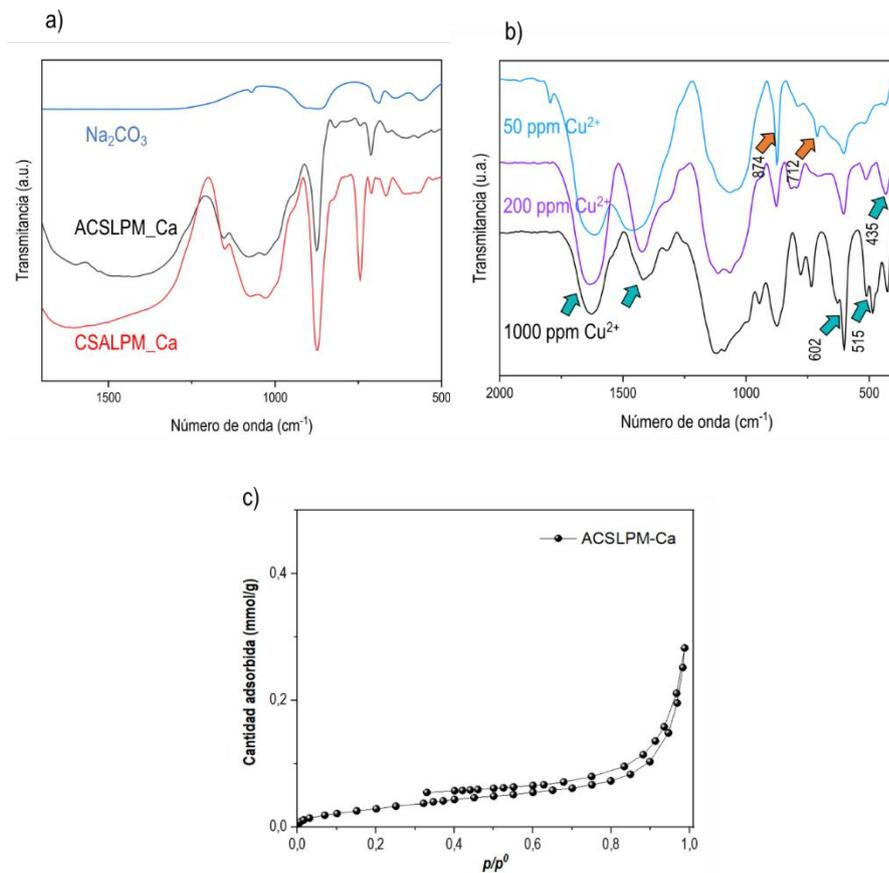


Figura A1.9. a) Espectro FTIR de carbonato de sodio, biosorbentes CSALPM_Ca y CSALPM_Ca. c) espectros FTIR del compuesto ACSLPM_Ca frente a distintos niveles de concentración de soluciones de cobre (ACSLPM_Cu: 50ppm, 200ppm, 1000ppm). b) Adsorción de nitrógeno del biosorbente ACSLPM_Ca.

Se tomaron espectros del biosorbente ACSLPM_Ca después de remover distintas concentraciones de cobre en solución acuosa. Se observó que en concentraciones bajas (50 $\text{mgCu}^{2+}/\text{L}$) todavía resulta evidente la presencia de sitio de sorción de carbonato en el material, a medida que la concentración de las soluciones a remover se incrementa (200 $\text{mgCu}^{2+}/\text{L}$) las señales de carbonato desaparecen y en concentraciones muy altas (1000 $\text{mgCu}^{2+}/\text{L}$) todos los sitios de sorción del material se encuentran saturado, siendo muy claras las interacciones entre el cobre y ACSLPM_Ca (**Figura A1.9. b**). En la

Figura A1.9. c, se observa el estudio de fisisorción, de nitrógeno para el material ACSLPM_Ca, que evidencia una isoterma tipo IV con un bucle histéresis, lo que indica la presencia de mesoporos en la estructura.

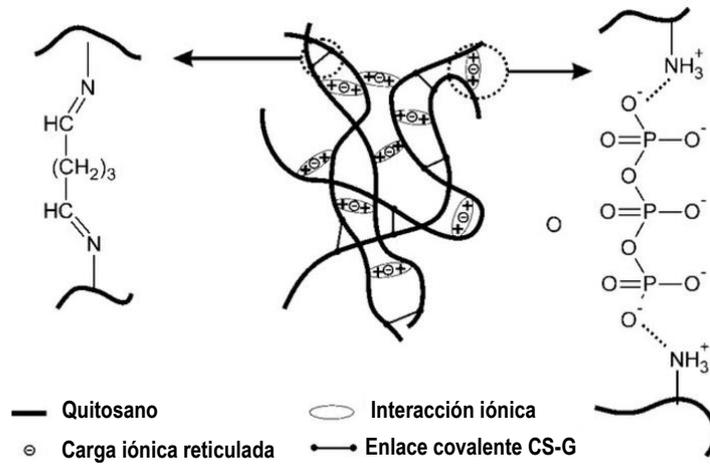


Figura A1.10. Representación esquemática del quitosano reticulado físicamente con tripolifosfato y químicamente con glutaraldehído, [3].

Tabla A1. 1. Asignación de picos, BE, FWHE y fracciones atómicas (AF, %) de C 1s, N 1s, O 1s, Ca 2p, Cu 2p para CSALM_Ca, CSALM_Cu y CSALM_Pb.

| Señal | CSALM_Ca | | | | Señal | CSALM_Cu | | | | Señal | CSALM_Pb | | | |
|-------|----------|-------|------|---------------|--------|----------|-------|------|-----------------|-------|----------|-------|------|--------------|
| | BE (eV) | FWHM | AF % | Asignación | | BE (eV) | FWHM | AF % | Asignación | | BE (eV) | FWHM | AF % | Asignación |
| C 1s | 283,97 | 1,880 | 21,1 | CC, CN | C 1s | 284,41 | 1,598 | 28,4 | CC, CN | C 1s | 284,22 | 2,034 | 24,3 | CC, CN |
| | 285,35 | 2,000 | 11,9 | COH | | 285,64 | 1,783 | 15,4 | COH | | 285,90 | 2,048 | 18,7 | COH, OCO |
| | 286,35 | 1,956 | 18,1 | CO(NH), OCO | | 286,90 | 1,798 | 14,0 | CO(NH), OCO | | 287,01 | 1,540 | 7,2 | CO(NH) |
| | 287,97 | 2,005 | 7,4 | COO- | | 288,30 | 2,004 | 9,6 | COO- | | 288,09 | 1,886 | 7,9 | COO- |
| | 290,16 | 1,570 | 1,4 | CO3 | | | | | | | 289,86 | 2,210 | 4,0 | CO3 |
| O 1s | 530,99 | 2,728 | 5,5 | CO3 | O 1s | 532,02 | 2,449 | 14,4 | COO-, SO4 | O 1s | 531,06 | 2,685 | 5,5 | CO3 |
| | 531,80 | 2,306 | 13,7 | COO-, (CO)NH | | 533,42 | 2,107 | 14,4 | COC, (CO)NH, OH | | 532,18 | 2,498 | 11,3 | COO-, (CO)NH |
| N 1s | 532,86 | 2,046 | 13,8 | OH, OCO | N 1s | 169,02 | 2,716 | 0,8 | SO4 | N 1s | 533,13 | 2,431 | 12,4 | COC, OH |
| | 399,06 | 2,397 | 3,1 | NH, (CO)NH | | 400,09 | 2,610 | 2,7 | N-Cu | | 399,76 | 2,526 | 2,0 | N-Pb |
| Ca 2p | 346,43 | 2,580 | 1,5 | COO-Ca, OH-Ca | Cu 2p | 934,43 | 2,878 | 0,6 | COO-Cu, OH-Cu | Pb 4f | 138,59 | 2,682 | 4,0 | PbCO3 |
| | 347,59 | 1,853 | 2,4 | CaCO3 | | 936,20 | 2,394 | 0,6 | Cu(SO4)(OH)6 | | 139,74 | 1,667 | 2,8 | |
| | 349,93 | 2,709 | | | | 937,43 | 3,535 | | | | 143,53 | 2,377 | | |
| | 351,09 | 1,989 | | | | 954,23 | 3,628 | | | | 144,68 | 1,538 | | |
| | | | | | 956,00 | 3,076 | | | | | | | | |

Bibliografía

- [1] Kaiser, McBain, IUPAC, Brunauer, S., Deming, L. S., Deming, W. S., & Teller, E. (n.d.). Adsorción en Sólidos Mesoporosos. <http://linux0.unsl.edu.ar/~rlopez/cap3new.pdf>.
- [2] G. Lawrie *et al.*, Interactions between alginate and chitosan biopolymers characterized using FTIR and XPS, *Biomacromolecules*. 8 (2007) 2533-2541. <https://doi.org/10.1021/bm070014y>.
- [3] M. Gierszewska-Drużyńska and J. Ostrowska-Czubenko, Structural and swelling properties of hydrogel membranes based on chitosan crosslinked with glutaraldehyde and sodium tripolyphosphate, *Prog Chem Appl Chitin Deriv*. 20 (2015) 43-53. <https://doi.org/10.15259/PCACD.20.04>.

ANEXO 2

Los resultados obtenidos durante el desarrollo de esta Tesis, fueron difundidos en publicaciones y presentaciones a eventos científicos-tecnológicos afines a la temática.

Publicaciones

- 1) J. D. Guerrero, E. Rada, L. B. Gutierrez, Enhancing Copper or Lead Adsorption in Water by In Situ Generation of Calcium Carbonate on Alginate/Chitosan Biocomposite Surfaces, *Int. J. Bio. Macromol.* 266 (2024) 131110. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2024.131110>.
- 2) J. D. Guerrero, F. A. Marchesini, M. A. Ulla, L. B. Gutierrez, Effect of biocomposite production factors on the development of an eco-friendly chitosan/alginate-based adsorbent with enhanced copper removal efficiency. *Int. J. Bio. Macromol.* 253 (2023) 126416. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2023.126416>.

Trabajos en eventos científicos-tecnológicos

- 1) XV Simposio Argentino de Polímeros - I Congreso Argentino de Materiales 2023, Bioadsorbente híbrido de quitosano/alginate/carbonato de calcio para la remoción de cobre y plomo en agua, J. D. Guerrero, L. B. Gutierrez. 5-7 de diciembre 2023. Mar del Plata, Bs. As. Presentación oral.
- 2) XV Simposio Argentino de Polímeros - I Congreso Argentino de Materiales 2023, Factores que afectan la capacidad adsorción de biocompuestos en base a quitosano y alginate, J. D. Guerrero, L. B. Gutierrez. 5-7 de diciembre 2023. Mar del Plata, Bs. As. Presentación póster.
- 3) V Congreso Nacional de Ciencia Tecnología Argentina Ambiente y 4° Simposio Iberoamericano de adsorción, Influencia de carbonato de sodio sobre bioadsorbente de quitosano y alginate para la remoción de cobre y plomo. J. D. Guerrero, M. López, L. B. Gutierrez. 3-5 de mayo 2023. Potrero de los Funes, San Luis. Presentación póster.
- 4) French Argentinean Workshop on Heterogeneous Catalysis. Eco-friendly chitosan/alginate/carbonate adsorbent for copper and lead removal in water. J. D. Guerrero, M. López, L. B. Gutierrez. 11-13 de abril 2023. National University of the Littoral, Santa Fe. Presentación flash póster.
- 5) Congreso Ibero-Americano de catálisis (28° CICAT-2022). Bioadsorbente ecoamigable de quitosano y alginate para la remoción de cobre en agua. J. D. Guerrero, F. A. Marchesini, L. B. Gutierrez. 18-23 de septiembre 2022. Sociedade Brasileira de Catálise (SBCat), Universidad Federal de Rio Grande do Norte (UFRN). Presentación flash póster.

- 6) Congreso argentino de catálisis (XXII CAC-2021). Caracterización y optimización en la síntesis de compuestos de quitosano y alginato para la adsorción de cobre. J. D. Guerrero, F. A. Marchesini, L. B. Gutierrez. 16-18 de marzo 2022. Presentación póster.
- 7) Congreso argentino de la sociedad de toxicología y química ambiental (SETAC-2021). Remoción de cobre en agua mediante bioadsorbente de quitosano y alginato. J. D. Guerrero, F. A. Marchesini, L. B. Gutierrez. 7-11 de marzo 2022. Presentación flash póster.
- 8) Encuentro de Jóvenes Investigadores (EJI-2021). Síntesis y caracterización de bioadsorbente de quitosano y alginato para la adsorción de cobre. J. D. Guerrero, F. A. Marchesini, L. B. Gutierrez. 5-7 de octubre 2021. Presentación flash póster.