



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA

Unidad Azcapotzalco

Posgrado en Ciencias e Ingeniería de Materiales

IDÓNEA COMUNICACIÓN DE RESULTADOS

“ADSORCIÓN DE SULFATOS EN MEDIOS ACUOSOS USANDO ADSORBENTES BIODEGRADABLES DE QUITOSANO-ALGINATO DOPADOS CON COBRE (II)”

Para obtener el grado de

Maestro en Ciencias e Ingeniería de Materiales

Presenta:

I.Q. Germán Gustavo García Camacho

Director:

Dr. Gerardo Chávez Esquivel

Azcapotzalco, Ciudad de México a 09 de marzo de 2026



AGRADECIMIENTOS

Deseo expresar mi más sincero agradecimiento al Dr. Gerardo Chávez Esquivel por su orientación, apoyo y acompañamiento a lo largo del desarrollo de esta investigación. Sus conocimientos, consejos y disposición fueron fundamentales para la realización y culminación de este trabajo, además de fortalecer mi motivación e interés por la investigación científica.

De igual manera, extiendo un especial reconocimiento al Dr. Jesús Andrés Tavizón Pozos por su constante motivación, sus valiosos consejos y las enriquecedoras conversaciones que contribuyeron significativamente a mi formación durante este proceso. Su apoyo y amistad hicieron de esta etapa académica una experiencia aún más significativa.

Expreso también mi gratitud a la Universidad Autónoma Metropolitana, Unidad Azcapotzalco, por la formación académica brindada durante mis estudios de posgrado, y al Laboratorio de Síntesis Orgánica, donde se desarrolló esta investigación. Agradezco igualmente a la Secretaría de Ciencia, Humanidades, Tecnología e Innovación (SECIHTI) por el apoyo económico otorgado mediante la beca de posgrado, que hizo posible la realización de mis estudios.

Agradezco al Instituto de Catálisis y Petroleoquímica (ICP) por brindarme la oportunidad de realizar una estancia de investigación, experiencia que enriqueció significativamente el desarrollo de este proyecto. De manera especial, reconozco a las Dras. María Consuelo Álvarez Galván y Ana María Serrano Lotina por su amable recibimiento, apoyo y disposición durante mi estancia. También agradezco a la Dra. Marisol Faraldos Izquierdo por su apoyo en la caracterización mediante espectroscopía FTIR; a la Dra. Raquel Sáinz Vaque por su enseñanza y orientación en la interpretación y análisis de los resultados de espectroscopía XPS; y a Flavio Jesús Romero Vásquez por su colaboración en la realización y análisis de las mediciones de potencial zeta.

Finalmente, agradezco a mis sinodales, la Dra. Mirella Gutiérrez Arzaluz, el Dr. Jorge Luis Flores Moreno y el Dr. Julio César García Martínez, por el tiempo dedicado a la revisión de este trabajo y por sus valiosos comentarios y observaciones, los cuales contribuyeron a mejorar esta investigación.



RESUMEN

La contaminación de los cuerpos de agua por sulfatos supone un asunto medioambiental importante, a causa de su gran estabilidad química y la capacidad que tienen para moverse en medios acuosos. En este contexto, la adsorción constituye una alternativa eficiente y ambientalmente amigable, especialmente cuando se emplean materiales sostenibles. Por lo tanto, en este estudio se sintetizaron pellets biodegradables para eliminar iones sulfatos, utilizando una matriz polimérica híbrida de quitosano (Q) y alginato (A), a la que se le denominó QA. Luego, se le agregaron iones cobre para conseguir el material QA-Cu y mejorar su afinidad con especies aniónicas como los iones sulfato.

Adicionalmente, los pellets QA y QA-Cu fueron caracterizados fisicoquímicamente antes y después del proceso de adsorción mediante difracción de rayos X, espectroscopía de infrarrojo por Transformada de Fourier (FTIR), espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X, microscopía electrónica de barrido con espectroscopia de rayos X por dispersión de energía, porosimetría por intrusión de mercurio, análisis termogravimétrico acoplado a FTIR, determinación del pH punto de carga cero, potencial zeta, factor de hinchamiento, y espectroscopia de emisión óptica con plasma acoplado inductivamente. El análisis posterior a la adsorción mostró cambios en la química superficial y en el potencial zeta, confirmando la participación de interacciones electrostáticas y mecanismos de complejación metal–anión.

La evaluación adsorptiva tuvo lugar a 23 °C; en este caso, el modelo de Langmuir describió mejor los datos de equilibrio, lo que sugiere que la adsorción ocurre en monocapa sobre ubicaciones homogéneas. Por otro lado, la cinética se ajustó al modelo de pseudo-segundo orden. Los pellets QA-Cu alcanzaron una capacidad máxima de adsorción de 236.4 mg de sulfato/ g de adsorbente en 48 h a 1000 ppm de sulfatos, mostrando concordancia entre la capacidad experimental y la teórica del modelo. Asimismo, en el estudio de la regeneración de los pellets de QA-Cu se obtuvo un porcentaje de remoción de sulfatos de un 38% a 48 h, manteniendo su desempeño hasta el cuarto ciclo de reutilización, lo que evidencia una adecuada estabilidad estructural y funcional.

En conjunto, los resultados demuestran que los pellets QA-Cu constituyen un bioadsorbente prometedor para la remoción de sulfatos en medios acuosos, combinando sostenibilidad, estabilidad y eficiencia adsorptiva.



ÍNDICE

AGRADECIMIENTOS.....	2
RESUMEN	3
ÍNDICE	4
ÍNDICE DE FIGURAS	7
ÍNDICE DE TABLAS.....	9
1. INTRODUCCIÓN.....	10
1.1 Contaminación por sulfatos: origen y relevancia ambiental.....	11
1.2 Propiedades y comportamiento del ion sulfato	12
1.3 Principales fuentes de sulfatos	14
1.4 Impacto ambiental y sanitario.....	16
1.5 Normatividad y límites permisibles.....	17
2. ANTECEDENTES.....	18
2.1 Métodos actuales de remoción de sulfatos	18
2.2 Adsorción	20
2.2.1 Principio de adsorción	20
2.2.2 Tipos de adsorción.....	21
2.2.3 Isotermas de adsorción.....	23
2.2.4 Cinética de adsorción.....	25
2.2.5 Factores que afectan la adsorción	27
2.2.6 Selectividad en la adsorción de sulfatos	28
2.2.7 Ventajas y desventajas del proceso de adsorción	30
2.3 Materiales adsorbentes.....	31
2.3.1 Bioadsorbentes	32
2.3.2 Adsorción de sulfatos sobre bioadsorbentes	33
2.3.3 Quitosano.....	34
2.3.4 Alginato de sodio	35
2.3.5 Compuestos híbridos quitosano-alginato	37



2.3.6	Funcionalización metálica de sistemas quitosano–alginato.....	39
3.	JUSTIFICACIÓN.....	41
4.	HIPÓTESIS	41
5.	OBJETIVOS	42
5.1	Objetivo general	42
5.2	Objetivos específicos	42
6.	MATERIALES Y MÉTODOS.....	43
6.1	Materiales y reactivos empleados	43
6.2	Preparación de los adsorbentes	43
6.2.1	Síntesis de pellets de QA	43
6.2.2	Síntesis de pellets de QA-Cu	43
6.3	Caracterización fisicoquímica.....	44
6.3.1	Difracción de rayos X (XRD).....	44
6.3.2	Espectroscopía de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR)	44
6.3.3	Espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS).....	44
6.3.4	Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) con Espectroscopia de rayos X por dispersión de energía (EDX).....	45
6.3.5	Porosimetría por intrusión de mercurio	45
6.3.6	Análisis Termogravimétrico acoplado a espectroscopía FTIR (TGA-FTIR).....	45
6.3.7	Determinación del pH punto de carga cero (pH_{pZC}).....	46
6.3.8	Potencial Zeta.....	46
6.3.9	Factor de hinchamiento en agua	46
6.3.10	Determinación de cobre por espectroscopia de emisión óptica con plasma acoplado inductivamente (ICP-OES).....	47
6.4	Experimentos de adsorción de sulfatos	48
6.4.1	Preparación de soluciones para la determinación de sulfatos	48
6.4.2	Determinación de sulfatos por método turbidimétrico	48
6.4.3	Experimentos de adsorción en sistema por lotes	48



6.4.4	Regeneración	49
7.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	50
7.1	Caracterización fisicoquímica	50
7.1.1	XRD	50
7.1.2	FTIR.....	52
7.1.3	XPS.....	54
7.1.4	SEM-EDX.....	62
7.1.5	Porosimetría por intrusión de mercurio	64
7.1.6	TGA-FTIR.....	66
7.1.7	pH _{PZC}	69
7.1.8	Potencial Zeta.....	71
7.1.9	Factor de hinchamiento en agua	72
7.1.10	Determinación de cobre por ICP-OES	74
7.2	Experimentos de adsorción	75
7.2.1	Capacidad de adsorción	75
7.2.2	Isotermas de adsorción.....	75
7.2.3	Cinética de adsorción.....	77
7.2.4	Regeneración	78
7.2.5	Comparación con adsorbentes reportados en la literatura	80
7.2.6	Modelo de adsorción propuesto.....	81
8.	CONCLUSIONES	84
9.	REFERENCIAS.....	86
10.	APÉNDICES	99
A.	Curva de calibración.....	99
B.	Fundamento del parámetro de Auger modificado	101



ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Esquema de las principales fuentes de sulfatos en la naturaleza.....	15
Figura 2. Esquema de los principales métodos de remoción de sulfatos.....	18
Figura 3. Esquema del proceso de adsorción y desorción en la interfase adsorbente–adsorbato.....	20
Figura 4. Comparación esquemática entre fisisorción y quimisorción.....	22
Figura 5. Esquema de la serie de Hofmeister para cationes y aniones.....	28
Figura 6. Esquema de la clasificación de los principales adsorbentes.....	31
Figura 7. Estructura química de la quitina y quitosano y sus principales fuentes de obtención.....	34
Figura 8. Estructura química del alginato de sodio y sus principales fuentes de obtención	36
Figura 9. Esquema de la estructura de la matriz QA.....	38
Figura 10. Esquema de la síntesis de los pellets de QA.....	43
Figura 11. Esquema del dopaje de los pellets de QA con Cu(II).....	44
Figura 12. Esquema del proceso cíclico de adsorción–desorción de sulfato sobre pellets QA-Cu.....	50
Figura 13. Difractogramas del a) Q, b) A, c) QA y d) QA-Cu.....	51
Figura 14. Espectros FTIR del a) Q, b) A, c) QA y d) QA-Cu.....	53
Figura 15. Espectro de barrido XPS del pellet de QA	55
Figura 16. Espectros de alta resolución XPS de C 1s, N 1s, O 1s y Cl 2p del pellet QA	56
Figura 17. Espectro de barrido XPS del pellet QA-Cu	57
Figura 18. Espectros de alta resolución XPS de C 1s, N 1s, O 1s, Cu 2p y Cl 2p del pellet QA-Cu.....	58
Figura 19. Espectro de barrido XPS del pellet de QA-Cu después de la adsorción de sulfatos	59
Figura 20. Espectros de alta resolución XPS del pellet QA-Cu después de la adsorción de sulfatos ...	60
Figura 21. a) Micrografía SEM y b) análisis EDX del pellet QA-Cu antes de la adsorción de sulfatos ...	62
Figura 22. Mapeo químico del pellet de QA-Cu (antes de la adsorción de sulfatos).....	63
Figura 23. a) Micrografía SEM y b) análisis EDX del pellet QA-Cu después de la adsorción de sulfatos	63
Figura 24. Mapeo químico del pellet de QA-Cu (después de la adsorción de sulfatos).....	64
Figura 25. Distribución de tamaño de poro y volumen acumulado por porosimetría de intrusión de mercurio del pellet de a) QA y b) QA-Cu.....	66
Figura 26. Espectro FTIR del a) Q, b) A y c) QA durante el TGA.....	67
Figura 27. Análisis TGA-DTG del a) Q, b) A y c) QA	67
Figura 28. Espectro FTIR del pellet a) QA-Cu antes y b) después de la adsorción de sulfatos	68
Figura 29. Análisis TGA-DTG del pellet a) QA-Cu antes y b) después de la adsorción de sulfatos	69
Figura 30. Punto de carga cero para los pellets de QA y QA-Cu	70
Figura 31. Distribución en función del potencial Zeta para los pellets QA y QA-Cu.....	71



Figura 32. Variación del grado de hinchamiento (g agua/g polímero) del pellet de QA–Cu en función del tiempo	73
Figura 33. Isotherma de adsorción de sulfatos, a) Modelo de Langmuir y b) Modelo de Freundlich.....	76
Figura 34. Ajuste de los modelos cinéticos de a) pseudo–primer orden y b) pseudo–segundo orden para la adsorción de sulfatos en pellets QA–Cu	78
Figura 35. Representación esquemática propuesta de las interacciones químicas entre el pellet QA–Cu y los aniones sulfato	81
Figura 36. Esquema de los mecanismos propuestos en la adsorción de sulfatos en los pellets QA–Cu	82
Figura 37. Curva de calibración para la cuantificación de sulfatos.....	100
Figura 38. Espectro Auger Cu LMM de alta resolución para el pellet QA–Cu antes y después de la adsorción de sulfatos	102



ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Características químicas y estructurales del ion sulfato	12
Tabla 2. Parámetros ácido-base del sistema $H_2SO_4 / HSO_4^- / SO_4^{2-}$	13
Tabla 3. Principales minerales sulfatados	14
Tabla 4. Comparación de límites y criterios aplicables a sulfatos en agua destinada al consumo humano.....	17
Tabla 5. Métodos actuales para la remoción de contaminantes en soluciones acuosas.....	19
Tabla 6. Clasificación de poros según la IUPAC	21
Tabla 7. Principales diferencias entre fisisorción y quimisorción.....	23
Tabla 8. Factores que afectan la capacidad de adsorción y sus efectos.....	27
Tabla 9. Tendencias fisicoquímicas relevantes para la selectividad del sulfato.....	29
Tabla 10. Principales ventajas y desventajas del proceso de adsorción para la remoción de contaminantes en solución acuosa	30
Tabla 11. Capacidades de adsorción de diferentes bioadsorbentes para el ion sulfato.....	33
Tabla 12. Compósitos híbridos QA empleados como adsorbentes en remediación acuosa.....	39
Tabla 13. Ejemplos de biopolímeros funcionalizados con iones metálicos	40
Tabla 14. Composición elemental de los pellets antes y después de la adsorción de sulfatos	61
Tabla 15. Energía de enlace (BE) y porcentaje de abundancia (%Ab.) para los pellets de QA y QA-Cu ..	61
Tabla 16. Resultados de porosimetría por intrusión de mercurio de los pellets de QA y QA-Cu.....	65
Tabla 17. Cuantificación de Cu en los pellets de QA-Cu.....	74
Tabla 18. Porcentajes de remoción de sulfato usando el pellet de QA-Cu	75
Tabla 19. Parámetros de isotermas de adsorción de sulfatos	76
Tabla 20. Parámetros cinéticos de adsorción de sulfatos	77
Tabla 21. Desempeño de los pellets QA-Cu durante ciclos de reusabilidad	79
Tabla 22. Comparación de la capacidad de adsorción experimental de sulfato con diferentes adsorbente reportados en la literatura	80
Tabla 23. Mecanismos propuestos para la adsorción de sulfatos en pellets de QA-Cu	83
Tabla 24. Preparación de la curva de calibración de sulfatos	99
Tabla 25. Correlación de datos de concentración-absorbancia de sulfatos	100
Tabla 26. Energías características de Cu(I) y Cu(II) determinadas por XPS y parámetro Auger	103



1. INTRODUCCIÓN

La falta de agua es uno de los desafíos más importantes del siglo XXI y es un problema mundial que impacta a millones de personas alrededor del planeta. En las últimas décadas, la preocupación por garantizar el acceso al agua potable segura se ha intensificado debido al aumento del estrés hídrico y al deterioro progresivo de la calidad del agua, fenómenos estrechamente asociados con el crecimiento de la industrialización, la urbanización y otras actividades antropogénicas [1]. De acuerdo con la Organización Mundial de la Salud (OMS), aproximadamente 1.6 mil millones de personas a nivel mundial enfrentan condiciones de estrés hídrico, y millones de muertes anuales están relacionadas con la degradación de la calidad del agua destinada a consumo humano [2].

La contaminación de aguas superficiales y subterráneas ha dado lugar a la presencia de una amplia variedad de contaminantes orgánicos, microbiológicos e inorgánicos, entre los que destacan arsénico, nitratos, fluoruros, fosfatos, cloruros y sulfatos, lo que incrementa la complejidad del tratamiento del agua. Esta situación es especialmente crítica en países de bajos ingresos, donde la limitada capacidad para el monitoreo y gestión de la calidad del agua dificulta la detección oportuna de contaminantes químicos, generando impactos significativos en la salud pública y el bienestar social. A ellos se suma que, pese al uso de más de 60 000 sustancias químicas a nivel industrial, solo una fracción cuenta con valores guía establecidos por la OMS, lo que evidencia importantes vacíos en la regulación y control del agua potable [1].

En México, la situación hídrica representa un desafío influido por el cambio climático, la sobreexplotación de acuíferos, la contaminación de fuentes de agua y una gestión deficiente de los servicios hídricos. De acuerdo con datos del Instituto Nacional de Estadística y Geografía (INEGI), el 63.3% de los municipios representa algún nivel de carencia de agua, afectando tanto el suministro doméstico como las actividades agrícolas e industriales [3], [4]. Asimismo, se estima que solo el 52.3% de la población urbana cuenta con un suministro continuo de agua potable, y únicamente alrededor del 20.9% confía en que el agua que recibe puede consumirse directamente sin tratamiento adicional, lo que evidencia deficiencias de continuidad y calidad del servicio [5]. Aunque datos de la Comisión Nacional del Agua indican que el 96.1% de la población tiene acceso básico a agua potable y el 93.8% a drenaje, estas cifras no garantizan la potabilidad ni la regularidad del recurso, particularmente en regiones con altos niveles de estrés hídrico [6].



1.1 Contaminación por sulfatos: origen y relevancia ambiental

Los iones sulfato (SO_4^{2-}) se encuentran ampliamente distribuidos en sistemas naturales y son introducidos o movilizados adicionalmente por diversas actividades antropogénicas, debido a su elevada estabilidad química, alta solubilidad y movilidad en medios acuosos [7]. Las concentraciones altas en cuerpos de agua ya sean superficiales o subterráneos, pueden cambiar las características fisicoquímicas del agua, propiciar la salinización, alterar ciclos biogeoquímicos y disminuir la diversidad biológica acuática [8]. Aunque no se consideran altamente tóxicos, niveles elevados de sulfato pueden provocar efectos gastrointestinales como diarrea, deshidratación e irritación intestinal, especialmente en presencia de cationes como sodio o magnesio [9], [10]. Además, los sulfatos pueden modificar el comportamiento de otros contaminantes, en particular metales pesados, lo que complica los procesos de tratamiento y potabilización del agua [11].

Las acciones de los seres humanos han contribuido a que las concentraciones de sulfato en el medio ambiente incrementen significativamente, desde el punto de vista antropogénico. A escala global, las fuentes de origen antrópico han llegado a aportar entre el 20 y el 90% de la carga total de sulfatos presente en aguas superficiales [12]. Entre estas actividades, destaca la quema de combustibles fósiles con alto contenido en azufre para la generación de energía, la cual incrementa las emisiones de dióxido de azufre (SO_2). Este gas, tras sufrir procesos de oxidación en la atmósfera, se transforma en ácido sulfúrico (H_2SO_4), que posteriormente, se deposita en suelos y cuerpos de agua mediante deposición húmeda y seca [13].

La presencia elevada de sulfatos en el agua influye además, en diversos procesos fisicoquímicos, como la solubilidad y movilidad de metales, la formación de incrustaciones y la corrosión de infraestructuras, afectando tanto la eficiencia de los sistemas de distribución como la vida útil de los materiales. En ecosistemas acuáticos el incremento de la concentración de sulfato puede alterar la composición iónica del medio, generando estrés osmótico en organismos sensibles y afectando procesos metabólicos, de crecimiento y reproducción [12].

En zonas industriales, agrícolas y mineras, la acumulación de sulfatos en suelos y acuíferos constituye un problema ambiental relevante, ya que puede provocar la degradación de la calidad del recurso hídrico, la pérdida de la productividad agrícola y la afectación de ecosistemas dependientes de aguas subterráneas. Adicionalmente, bajo condiciones reductoras como las que se presentan en sedimentos anóxicos o acuíferos profundos, el sulfato puede ser reducido microbiológicamente a sulfuro de hidrógeno, un gas altamente tóxico y corrosivo. La presencia de sulfuro de hidrógeno (H_2S) no solo



deteriora infraestructuras metálicas y genera olores desagradables, sino que también compromete de manera severa la calidad del agua y representa un riesgo tanto ambiental como sanitario [14].

Un ejemplo representativo de contaminación hídrica asociada a actividades extractivas en México es el derrame de una solución de sulfato de cobre acidulado ocurrido en agosto de 2014 en el complejo minero Buenavista del Cobre, en el estado de Sonora. Este evento liberó aproximadamente 40 000 m³ de solución contaminante al arroyo Tinajas y posteriormente, a los ríos Bacanuchi y Sonora, siendo considerado como uno de los desastres ambientales más graves relacionados con la minería del país. De acuerdo con el dictamen de diagnóstico ambiental del Río Sonora emitido por la SEMARNAT, el derrame ocasionó una alteración significativa en la calidad del agua, los suelos y los sedimentos, caracterizada por la presencia de metales pesados y altas concentraciones de sales solubles, particularmente sulfatos, cuya persistencia en el medio dificulta los procesos de remediación y restauración ambiental [15].

1.2 Propiedades y comportamiento del ion sulfato

El ion sulfato corresponde al estado de oxidación más alto y termodinámicamente estable del azufre (+6), lo que explica su presencia en sistemas naturales y su elevada estabilidad química [14]. Estructuralmente, presenta una geometría tetraédrica, en la cual la carga negativa global (-2) se encuentra deslocalizada sobre los cuatro átomos de oxígeno mediante estructuras de resonancia equivalentes. Esta configuración, junto con la elevada simetría y polarización de los enlaces S-O, le confiere una notable estabilidad estructural y una baja tendencia a participar en procesos redox bajo condiciones ambientales ordinarias [16]. Las principales características químicas y estructurales del ion sulfato se resumen en la Tabla 1.

Tabla 1. Características químicas y estructurales del ion sulfato

Propiedad	Valor	Estructura
Fórmula química	SO ₄ ²⁻	
Estado de oxidación (S)	+6	
Carga formal global	-2	
Masa molar	96.06 g/mol	
Geometría molecular	Tetraédrica	
Radio iónico efectivo	0.258 nm	



Especiación y comportamiento ácido-base en solución acuosa

El comportamiento del sulfato en solución acuosa está determinado por el equilibrio de disociación del H_2SO_4 , del cual deriva como base conjugada final [17]. La ionización ocurre en dos etapas consecutivas:

1. Primera disociación: $\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{H}^+ + \text{HSO}_4^-$

2. Segunda disociación: $\text{HSO}_4^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-}$

La primera etapa corresponde a un ácido fuerte ($\text{pK}_{a1} \approx -3$), mientras que la segunda presenta una constante de disociación menor ($\text{pK}_{a2} \approx 1.99$) [18]. En consecuencia, la distribución relativa de las especies H_2SO_4 , HSO_4^- y SO_4^{2-} depende principalmente del pH del medio [19].

Aunque el proceso global de ionización puede representarse estequiométricamente como la liberación de dos protones por molécula de H_2SO_4 , la segunda disociación es parcial. Por ello, las especies H_2SO_4 , HSO_4^- y SO_4^{2-} coexisten simultáneamente en solución, estableciendo un equilibrio dinámico dependiente del pH y de la concentración [20]. Esta especiación influye directamente en la movilidad iónica del sulfato, sus interacciones electrostáticas y su capacidad de asociación con otras especies presentes en el medio, aspectos fundamentales para comprender su transporte, persistencia y comportamiento en cuerpos de agua naturales [21].

En la Tabla 2 se presenta un resumen de los parámetros ácido-base más relevantes y del comportamiento principal de la especie en relación con el pH.

Tabla 2. Parámetros ácido-base del sistema $\text{H}_2\text{SO}_4 / \text{HSO}_4^- / \text{SO}_4^{2-}$

Propiedad	Valor/Descripción	Referencia
Sistema ácido-base relacionado	$\text{H}_2\text{SO}_4 / \text{HSO}_4^- / \text{SO}_4^{2-}$	[17]
pK_{a1}	≈ -3	[18]
pK_{a2}	≈ 1.99	[18]
Especie predominante a $\text{pH} < 2$	HSO_4^-	[20]
Especie predominante entre $\text{pH} 2-6$	$\text{HSO}_4^- / \text{SO}_4^{2-}$	[21]
Naturaleza ácido-base del sulfato	Base conjugada del ion bisulfato	



1.3 Principales fuentes de sulfatos

Los sulfatos que se encuentran en el entorno tienen su origen en fuentes naturales y también de origen humano. Los procesos de meteorización y disolución de minerales sulfatados son una de las fuentes naturales más relevantes, ya que funcionan como importantes depósitos geológicos para este anión. La liberación gradual de sulfatos hacia cuerpos acuáticos superficiales y subterráneos se ve favorecida por la interacción prolongada de estos minerales con el agua, lo que hace que su presencia en los sistemas acuáticos naturales aumente continuamente. Estos procesos ocurren a distintas escalas temporales y están condicionados por factores como la composición mineralógica, la disponibilidad de agua y las condiciones fisicoquímicas del medio [2].

Entre los minerales sulfatados más representativos que constituyen fuentes naturales de sulfatos en sistemas geológicos y ambientales se encuentran los que se muestran en la Tabla 3.

Tabla 3. Principales minerales sulfatados

Mineral	Formula química
Alabastro	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Selenita	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Calcantita	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
Epsomita	$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
Anhidrita	CaSO_4
Baritina	BaSO_4
Celestina	SrSO_4
Anglesita	PbSO_4

La liberación de sulfatos de estos minerales está fuertemente vinculada con procesos geológicos y diagenéticos, que son transformaciones bioquímicas, físicas y químicas que alteran los sedimentos (ver Figura 1). La precipitación de sales sulfatadas se ve favorecida por la evaporación del agua tanto en áreas continentales como marinas. Por otro lado, durante el enterramiento somero o la diagénesis temprana, es posible que minerales como el yeso se conviertan en anhidrita debido a la deshidratación. Estos procedimientos regulan la manera en que los sulfatos se distribuyen y se mueven en acuíferos y sedimentos, lo cual afecta su incorporación a sistemas acuáticos por medio de recirculación y disolución [22].



Desde una perspectiva geoquímica, la presencia de sulfatos también está relacionada al ciclo biogeoquímico del azufre. El SO_2 emitido tanto por fuentes naturales como antropogénicas, puede oxidarse en la atmósfera en presencia de oxígeno y humedad, dando lugar a especies sulfatadas, que representan el estado de oxidación más estable del azufre. Estas especies se incorporan a los cuerpos de agua mediante deposición húmeda o seca, incrementando las concentraciones de sulfato [11]. En condiciones oxidantes, el sulfato predomina como especie estable, sin embargo, en ambientes anóxicos puede reducirse a sulfuros o azufre elemental, afectando la movilidad de otros iones y metales presentes en solución [9].

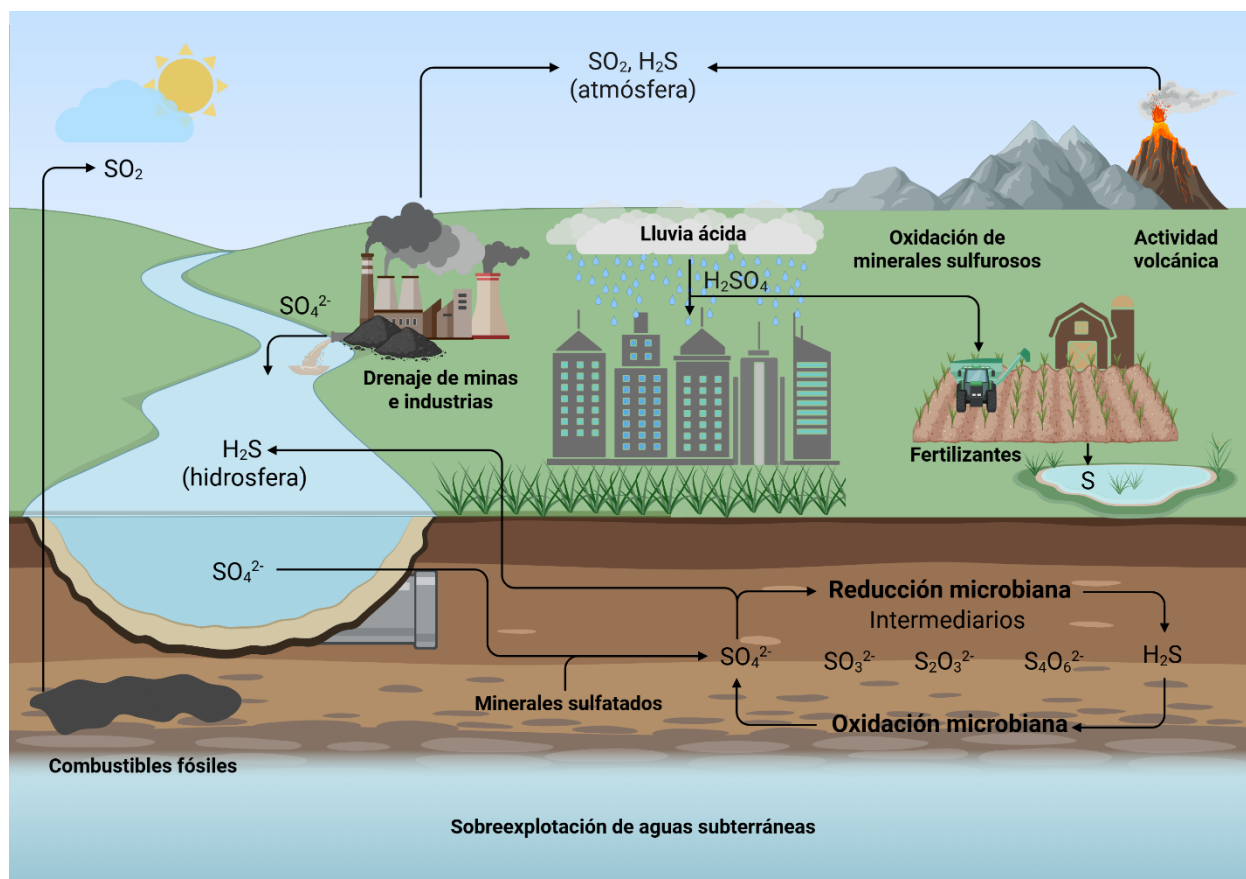


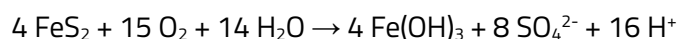
Figura 1. Esquema de las principales fuentes de sulfatos en la naturaleza

En contraste, las fuentes antropogénicas constituyen actualmente una de las principales causas de incremento de sulfatos en el medio ambiente. El procesamiento de minerales, la producción de plásticos, pigmentos y fertilizantes, el refinado del petróleo y la minería son actividades que producen una gran cantidad de compuestos sulfatados en el agua y el suelo. Entre estas actividades, el drenaje ácido de minas (DAM) representa una fuente crítica, ya que se origina por la oxidación de minerales sulfatados, particularmente la piritita (FeS_2) en presencia de oxígeno y agua [11], [23].



Este procedimiento resulta en la formación de H_2SO_4 y en la emisión de grandes volúmenes de sulfato, lo que da como resultado efluentes extremadamente ácidos con concentraciones superiores a 10 000 mg/L en áreas mineras [24].

La reacción general puede describirse como:



La acidez generada favorece la solubilización de metales y amplifica el impacto ambiental, afectando la biodiversidad y promoviendo condiciones de toxicidad crónica en los organismos expuestos [2]. En ambientes anaerobios como sedimentos marinos, suelos pantanosos o sistemas de tratamiento biológico, ciertas bacterias reductoras de sulfato pertenecientes a géneros como *Bacillaceae*, *Clostridiaceae*, *Heliobacteriaceae* y *Pseudomonadaceae* pueden transformar los sulfatos en sulfuros [25]. Aunque este proceso puede reducir parcialmente la concentración de sulfato, también genera efectos indeseables como corrosión de tuberías, liberación de olores desagradables y deterioro de las propiedades organolépticas del agua [26].

1.4 Impacto ambiental y sanitario

La presencia de sulfatos en concentraciones elevadas puede alterar significativamente los ecosistemas acuáticos al influir en los ciclos biogeoquímicos del carbono, nitrógeno y fósforo. En sistemas de agua dulce, su incremento puede modificar el equilibrio redox, favoreciendo condiciones reductoras que estimulan la reducción microbiana de sulfato a sulfuro. Este proceso afecta la disponibilidad de nutrientes, la degradación de materia orgánica y la estructura microbiana, alterando la dinámica trófica del ecosistema [12].

Desde el punto de vista ecotoxicológico, el ion sulfato es considerado uno de los aniones mayoritarios con menor toxicidad directa. No obstante, sus efectos adversos sobre los organismos acuáticos están estrechamente relacionados con el estrés osmótico y con la toxicidad indirecta derivada de sus productos de transformación, especialmente el sulfuro. Diversos estudios han reportado que concentraciones elevadas de SO_4^{2-} afectan la osmorregulación de invertebrados acuáticos, reducen las tasas de alimentación, crecimiento y metabolismo en organismos filtradores, y alteran parámetros fisiológicos y fotosintéticos en plantas y algas acuáticas, comprometiendo la productividad primaria del ecosistema [27].

En términos sanitarios, el consumo de agua con altas concentraciones de sulfatos generalmente no produce efectos tóxicos severos; sin embargo, se asocia a trastornos gastrointestinales como diarrea,



deshidratación y molestias intestinales, particularmente en poblaciones vulnerables como lactantes, niños y adultos mayores [14]. Adicionalmente, los sulfatos deterioran las propiedades organolépticas del agua, principalmente el sabor, lo que limita su aceptación para consumo humano y restringe su uso en aplicaciones domésticas e industriales.

1.5 Normatividad y límites permisibles

Si bien el sulfato no se clasifica como un contaminante de alta toxicidad aguda, su presencia en concentraciones elevadas puede representar un problema sanitario, ambiental y operativo. En agua destinada al consumo humano, puede provocar efectos gastrointestinales y alterar las propiedades organolépticas, particularmente el sabor. Asimismo, en sistemas naturales y redes de distribución, puede favorecer procesos de corrosión y transformaciones biogeoquímicas que afectan la calidad del agua [22]. Por esta razón, diversas entidades regulatorias han establecido valores guía y límites permisibles (Tabla 4) con el objetivo de preservar la calidad del agua y proteger la salud de la población.

Tabla 4. Comparación de límites y criterios aplicables a sulfatos en agua destinada al consumo humano

País/Organismo	Norma	Criterio	SO ₄ ²⁻ (mg/L)	Referencia
México	NOM-127-SSA1-2021	Normativo (calidad del agua)	400	[28]
Estados Unidos	EPA-Secondary Drinking Water Standards (SMCL)	Organoléptico	250	[29]
Canadá	Guidelines for Canadian Drinking Water Quality	Estético	500	[30]
Unión Europea	Directive (EU) 2020/2184	Organoléptico	250	[31]

La Organización Mundial de la Salud (OMS) no ha establecido un valor guía basado estrictamente en criterios sanitarios para el sulfato, sin embargo, recomienda notificar a las autoridades competentes cuando las concentraciones superen los 500 mg/L, debido a posibles efectos laxantes y a la disminución de la aceptabilidad del agua potable [32]. De manera similar, la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (EPA) establece un límite secundario de 250 mg/L, fundamentado en criterios organolépticos más que en riesgos directos para la salud.

En México, la Norma Oficial Mexicana NOM-127-SSA1-2021 fija un límite permisible de 400 mg/L de sulfatos destinada al consumo humano, reflejando un enfoque normativo orientado tanto a la



protección de la salud como a la calidad del agua. Por su parte, otras entidades regulatorias, como Canadá y a la Unión Europea, establecen valores máximos de 500 mg/L y 250 mg/L, respectivamente, asociados principalmente a criterios estéticos u organolépticos.

La comparación de estos valores evidencia que, aunque el sulfato no representa un riesgo sanitario significativo a concentraciones moderadas, su presencia en niveles elevados puede comprometer la aceptabilidad del agua y, en determinados contextos, potenciar efectos adversos cuando coexiste con otros contaminantes o bajo condiciones fisicoquímicas específicas.

2. ANTECEDENTES

2.1 Métodos actuales de remoción de sulfatos

Los sistemas de tratamiento enfrentan un reto importante por la presencia de sulfatos en efluentes industriales y cuerpos acuáticos, debido a su gran estabilidad química y solubilidad. Por esta razón, se han creado y puesto en práctica varias tecnologías a nivel municipal e industrial para eliminar este anión; entre ellas se encuentran la electrocoagulación, los procesos de membrana, el intercambio iónico y la adsorción (ver Figura 2). Cada uno de estos procedimientos tiene características específicas en cuanto a costos relacionados, eficiencia y complejidad operativa.



Figura 2. Esquema de los principales métodos de remoción de sulfatos



En la Tabla 5 se presenta una comparación de los métodos de tratamiento más utilizados para la eliminación de diversos contaminantes, incluidos metales pesados y compuestos inorgánicos en medios acuosos, resaltando sus principales ventajas y limitaciones. Esta comparación permite identificar que, si bien tecnologías como la ósmosis inversa y los sistemas de membrana ofrecen altas eficiencias de remoción, su aplicación puede verse limitada por costos operativos elevados y la generación de corrientes concentradas de rechazo.

Tabla 5. Métodos actuales para la remoción de contaminantes en soluciones acuosas

Método	Ventajas	Desventajas	Referencia
Adsorción	Alta eficiencia, operación simple, adaptable a distintos materiales adsorbentes	Necesidad de regeneración, eficiencia depende del adsorbente	[33]
Intercambio iónico	Alta selectividad aniónica, efluentes de buena calidad	Saturación de resinas, costos de regeneración	[34]
Electrocoagulación	Operación simple, reducción en generación de lodos, eliminación eficiente sin adición de reactivos químicos	Alto consumo energético, desgaste de electrodos, alto costo del tratamiento de lodos	[35]
Membranas	Alta eficiencia de separación, diseño compacto y presión baja	Incrustación (<i>fouling</i>), costos elevados, alto consumo energético	[36]
Ósmosis inversa	Alta selectividad y eficiencia, obtención de permeados de calidad, recuperación de metales	Generación de salmuera, alto costo de operación y mantenimiento, necesidad de pretratamiento	[37]



2.2 Adsorción

2.2.1 Principio de adsorción

La adsorción es un proceso de separación basado en la acumulación de especies contaminantes presentes en solución acuosa sobre la superficie de un material sólido. Esta retención ocurre como resultado de interacciones fisicoquímicas entre el adsorbato y el adsorbente (Figura 3), las cuales pueden incluir fuerzas intermoleculares, interacciones electrostáticas, puentes de hidrógeno o enlaces químicos, dependiendo de las características del sistema [38].

En contraste con otros procedimientos de eliminación, la adsorción no necesita una transformación química total del contaminante [39]; en cambio, se basa en la afinidad entre la superficie del sólido y las especies que se encuentran en el medio líquido. Por eso, la eficacia de este proceso está íntimamente vinculada a las características del adsorbente y a las condiciones experimentales en las que se desarrolla.

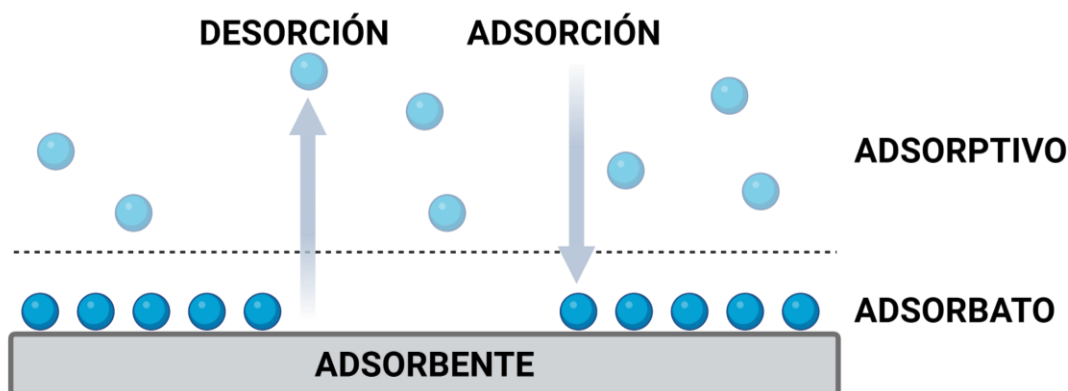


Figura 3. Esquema del proceso de adsorción y desorción en la interfase adsorbente–adsorbato

Un material adsorbente adecuado debe presentar una elevada área superficial, estructura porosa accesible, estabilidad química y mecánica, así como disponibilidad de grupos funcionales capaces de interactuar con el adsorbato [40]. Estas características, combinadas con un control adecuado de los parámetros operativos, hacen de la adsorción una tecnología versátil y ampliamente empleada con el tratamiento de aguas, la remediación ambiental y de diversos procesos industriales.

Entre las características deseables en un material adsorbente destacan su disponibilidad, viabilidad económica, capacidad de regeneración, carácter ambientalmente amigable y origen sostenible, ya que estos factores determinan no solo su eficiencia técnica, sino también la factibilidad de su implementación [41].



Además del área superficial total, el tamaño y la distribución de poro influyen directamente en la eficiencia del adsorbente. El diámetro de poro (llamado también ancho en el caso de los poros cilíndricos) determina si las moléculas del adsorbato pueden acceder a los lugares activos que se encuentran dentro de la estructura. Los poros pueden tener varias formas, como cuellos de botellas, embudos, cilindros o tipo rendija. Asimismo, pueden clasificarse como abiertos o cerrados. Los poros abiertos comunican con la parte externa del sólido, lo que facilita el transporte de masa y la interacción con el adsorbato. Por el contrario, los poros cerrados no intervienen directamente en la adsorción, pero sí influyen en las características macroscópicas del material, como la conductividad térmica, la resistencia mecánica o la densidad [42].

De acuerdo con la clasificación recomendada por la IUPAC, los poros se dividen en tres categorías principales [43].

Tabla 6. Clasificación de poros según la IUPAC

Tipo de poro	Ancho de poro
Microporos	≤ 2 nm
Mesoporos	2-50 nm
Macroporos	≥ 50 nm

Los microporos y mesoporos son particularmente relevantes en procesos de adsorción, ya que determinan la capacidad de adsorción y la cinética del proceso. En materiales avanzados, cuando el tamaño de partícula se encuentra en un intervalo de 1 a 100 nm, estos pueden denominarse nanoadsorbentes, debido a su elevada relación área-volumen y comportamiento superficial dominante [43].

2.2.2 Tipos de adsorción

La adsorción es un proceso que tiene lugar en la interfase entre dos fases, en el cual una especie química, denominada adsorbato, se concentra en la superficie de un material sólido conocido como adsorbente. Este fenómeno puede presentarse tanto en sistemas gas-sólido como líquido-sólido, y su comportamiento está determinado por la naturaleza de las interacciones que se establecen entre el adsorbato y la superficie del sólido.

De acuerdo con el tipo de fuerzas involucradas en estas interacciones, la adsorción se clasifica principalmente en adsorción física (fisisorción) y adsorción química (quimisorción) (Figura 4). Esta



Tabla 7. Principales diferencias entre fisisorción y quimisorción

Propiedad	Fisisorción	Quimisorción
Tipo de interacción	Fuerzas físicas débiles (van der Waals, electrostáticas)	Enlaces químicos (covalentes o iónicos)
Calor de adsorción	Bajo (5-50 kJ·mol ⁻¹)	Alto (20-400 kJ·mol ⁻¹)
Cambio químico del adsorbato	No ocurre modificación química	Ocurre formación de especies químicas superficiales
Reversibilidad	Generalmente reversible	Poco reversible o irreversible
Energía de activación	No requerida o muy baja	Requerida
Tipo de capa formada	Multicapa	Limitada a monocapa

2.2.3 Isotermas de adsorción

Las isotermas de adsorción describen la relación entre la cantidad de adsorbato retenida por unidad de masa de adsorbente y la concentración del adsorbato en solución en condiciones de equilibrio a temperatura constante. Estas relaciones permiten evaluar la capacidad de adsorción del material y proporcionar información sobre la naturaleza de las interacciones entre el adsorbato y la superficie del adsorbente, por lo que constituyen una herramienta fundamental en el análisis y diseño de procesos de tratamiento de agua [46].

En estudios de adsorción en fase líquida, la capacidad de adsorción en el equilibrio, q_e (mg/g) se calcula a partir de la diferencia entre la concentración inicial y la concentración en el equilibrio del adsorbato en solución, de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$q_e = \frac{(C_o - C_e)V}{m} \quad (1)$$

donde C_o es la concentración inicial del adsorbato en solución (mg/L), C_e es la concentración de sulfatos en el equilibrio (mg/L), V es el volumen de la solución (L) y m es la masa del adsorbente utilizada (g) [46].

Asimismo, la eficiencia de remoción (%R) se determinó mediante la siguiente ecuación:

$$\%R = \frac{C_o - C_e}{C_o} \times 100\% \quad (2)$$



donde C_0 es la concentración inicial del adsorbato en solución (mg/L) y C_e es la concentración del adsorbato en el equilibrio (mg/L).

Para describir el comportamiento experimental de los datos de equilibrio se emplearon los modelos de Langmuir y Freundlich, ampliamente utilizados para evaluar la capacidad máxima de adsorción y la heterogeneidad de la superficie del adsorbente.

Modelo de Langmuir

El modelo de Langmuir asume que la adsorción ocurre sobre una superficie homogénea con un número finito de sitios equivalente energéticamente, donde cada sitio puede retener una sola especie adsorbida, formando una monocapa sin interacciones laterales entre moléculas adsorbidas. Aunque originalmente fue desarrollado para adsorción de gases, su aplicación en sistemas líquido-líquido es ampliamente aceptada [43] [46].

La expresión matemática del modelo es:

$$q_e = \frac{q_{max} b C_e}{1 + b C_e} \quad (3)$$

donde q_{max} (mg de soluto/g de adsorbente) representa la capacidad máxima de adsorción correspondiente a la formación de una monocapa completa, y b (L/mg) es la constante asociada a la afinidad entre el adsorbato y el adsorbente.

Los parámetros q_{max} y b se determinaron a partir de la forma lineal del modelo, obtenidos de la pendiente y el intercepto de la recta correspondiente [47].

Su forma linealizada es:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_{max}} C_e + \frac{1}{q_{e,max} b} \quad (4)$$

Modelo de Freundlich

El modelo de Freundlich es de naturaleza empírica y se utiliza para describir procesos de adsorción en superficies heterogéneas, donde existen sitios con diferentes energías de adsorción. A diferencia del modelo de Langmuir, este modelo no restringe la formación a una monocapa y permite describir fenómenos de adsorción en multicapa [43] [46].

La ecuación del modelo se expresa como:



$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (5)$$

Su forma linealizada es:

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (6)$$

donde K_F es la constante de Freundlich, relacionada con la capacidad de adsorción del adsorbente, y n es el parámetro asociado a la intensidad del proceso de adsorción. Generalmente, valores de $n > 1$ indican una adsorción favorable, mientras que valores de $n < 1$ sugiere una menor afinidad entre el adsorbato y la superficie del adsorbente [47].

Los parámetros K_F y n se determinan a partir del intercepto y la pendiente, respectivamente, de la forma lineal del modelo de Freundlich.

2.2.4 Cinética de adsorción

El estudio cinético permite describir la velocidad a la cual los iones sulfato son transferidos desde la fase líquida hacia la superficie del adsorbente y posteriormente hacia el interior de su estructura porosa. La cinética proporciona información esencial sobre la duración requerida para lograr el equilibrio y las fases que regulan el proceso global de adsorción [43].

La velocidad de adsorción en sistemas sólido-líquido puede verse afectada por diversas fases:

1. Transferencia de masa desde el seno de la solución hasta la superficie externa del adsorbente.
2. Adsorción en los sitios activos superficiales.
3. Difusión intraparticular dentro de la estructura del material.

Para analizar los datos experimentales obtenidos en la remoción de sulfatos, se aplicaron los modelos cinéticos de pseudo-primer orden y pseudo-segundo orden, ampliamente utilizados por su simplicidad y buena correlación con datos experimentales [47].

Modelo de pseudo-primer orden

El modelo de pseudo-primer orden, propuesto por Lagergren, asume que la velocidad de adsorción es proporcional al número de sitios disponibles en la superficie del adsorbente. Este modelo suele asociarse a procesos dominados por interacciones físicas o por etapas iniciales de adsorción [43].



La expresión diferencial del modelo es:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (7)$$

donde k_1 (min^{-1}) es la constante cinética de pseudo-primer orden, q_e es la capacidad de adsorción en el equilibrio (mg de soluto/g de adsorbente) y q_t es la capacidad de adsorción al tiempo t [48].

La expresión integrada no lineal puede expresarse como:

$$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t}) \quad (8)$$

La forma linealizada del modelo es:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln(q_e) - k_1 t \quad (9)$$

La constante cinética k_1 y el valor teórico de q_e se determinaron a partir de la pendiente y el intercepto de la gráfica lineal de $\ln(q_e - q_t)$ en función del tiempo.

Modelo de pseudo-segundo orden

El modelo de pseudo-segundo orden, desarrollado por Ho y McKay, supone que la velocidad de adsorción depende tanto de la cantidad de adsorbato en solución como de la disponibilidad de sitios activos, y se ha asociado frecuentemente con mecanismos de quimisorción [48].

La expresión diferencial del modelo es:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (10)$$

donde k_2 (g/mg min) es la constante cinética de pseudo-segundo orden.

Forma integrada no lineal:

$$q_t = \frac{q_e^2 k_2 t}{1 + q_e k_2 t} \quad (11)$$

La forma linealizada se expresa como:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (12)$$



2.2.5 Factores que afectan la adsorción

El proceso de adsorción en sistemas acuosos depende de diversos factores fisicoquímicos y operativos que influyen en la eficiencia de remoción y en el comportamiento del adsorbente. El análisis de estas variables permite comprender las condiciones de equilibrio y facilitar la interpretación de los resultados experimentales. Los principales factores que afectan el proceso se presentan en la Tabla 8.

Tabla 8. Factores que afectan la capacidad de adsorción y sus efectos

Factor	Efecto	Referencia
pH	Controla la carga superficial del adsorbente y la ionización del adsorbato según el pH_{PZC} , modificando las interacciones electrostáticas y la afinidad por la adsorción.	[43]
Concentración inicial	Un aumento de la concentración inicial incrementa la capacidad de adsorción al aumentar el gradiente de concentración y la ocupación de sitios activos hasta alcanzar el equilibrio.	[49]
Temperatura	El incremento de la temperatura puede favorecer la adsorción al disminuir el tiempo para alcanzar el equilibrio al mejorar la difusión, indicando un proceso endotérmico.	[50]
Tiempo de contacto	Determina el avance del sistema hacia el equilibrio de adsorción y refleja la interacción entre adsorbente y adsorbato.	[51]
Grupos funcionales superficiales	Los grupos funcionales controlan la reactividad superficial y permiten interacciones específicas como complejación y atracción electrostática, mejorando la capacidad y selectividad de adsorción.	[52]
Tamaño de partícula	Partículas más pequeñas presentar mayor área superficial específica y contacto con el contaminante, aumentando la capacidad de adsorción.	[53]
Agitación	Incrementa la transferencia de masa externa y reduce la resistencia de la capa límite, favoreciendo la velocidad de adsorción hasta eliminar limitaciones difusionales.	[54]
Iones coexistentes	La presencia de iones competidores puede ocupar sitios activos y disminuir la eficiencia de adsorción mediante competencia por adsorción.	[43]



2.2.6 Selectividad en la adsorción de sulfatos

La selectividad hacia un ion en particular en sistemas acuosos multicomponentes está determinada por principios fisicoquímicos que dictaminan la competencia entre las diversas especies iónicas que se encuentran en la solución, además de los factores operativos tradicionales que tienen un impacto sobre los procesos de adsorción, como son el pH, la concentración inicial del adsorbato y la dosis del adsorbente. Esta habilidad es especialmente importante en el tratamiento de aguas residuales, donde coexisten numerosos aniones con diversas propiedades energéticas y químicas.

En el caso del ión sulfato, la selectividad resulta particularmente compleja debido a su alta solvatación y carácter kosmotrópico, lo cual implica fuertes interacciones con las moléculas de agua que lo rodean y una rápida estabilización en la solución. En la serie de Hofmeister (Figura 5), una clasificación de iones basada en su efecto sobre propiedades como la solubilidad, la tensión superficial o la competencia por superficies, el sulfato se ubica entre los aniones más fuertemente hidratados y kosmotrópicos, superando en esta propiedad a aniones monovalentes como nitrato y cloruro [55].

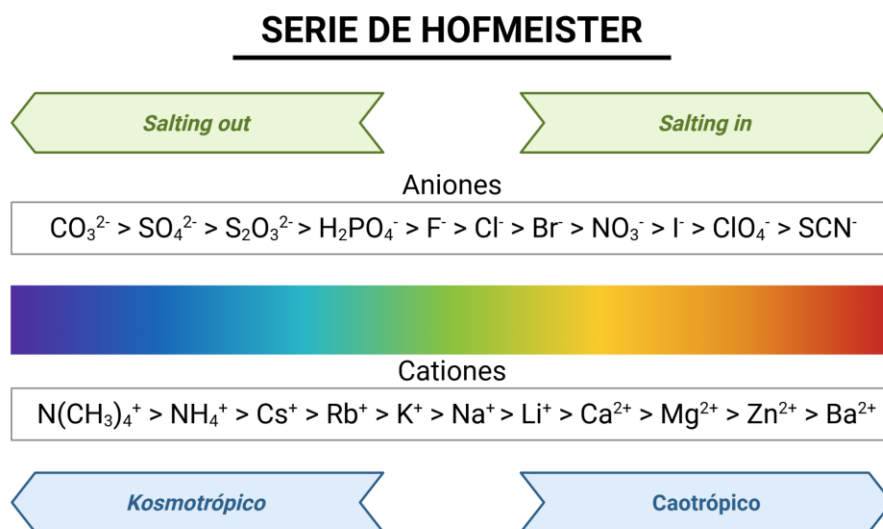


Figura 5. Esquema de la serie de Hofmeister para cationes y aniones

Desde una perspectiva química, el principio ácido-base duro y blando de Pearson (HSAB) permite clasificar el sulfato como una base de dureza intermedia dentro del grupo de los oxianiones. Bajo este enfoque, su afinidad por superficies o centros activos depende de la naturaleza ácido-base de los sitios de adsorción disponibles. En presencia de centros metálicos altamente ácidos o sitios de coordinación específicos, oxianiones más duros, como el fosfato, pueden mostrar afinidad similar o superior, pero el



sulfato presenta una ventaja competitiva frente a aniones monovalentes cuando predominan interacciones electrostáticas [56].

Adicionalmente, la elevada energía de hidratación del sulfato al encontrarse fuertemente hidratado en medio acuoso conlleva una penalización energética para su desolvatación previa a la adsorción sobre superficies sólidas, lo que explica la necesidad de superficies hidrofílicas y densamente cargadas positivamente para una retención eficiente de este anión. Estos fenómenos están relacionados con la misma base fisicoquímica que rige la serie de Hofmeister, donde iones fuertemente hidratados (kosmotrópicos) muestran un comportamiento distinto frente a iones menos hidratados (caotrópicos), lo cual impacta directamente la selectividad de adsorción en sistemas competitivos [55], [57].

La combinación de la naturaleza divalente del sulfato y su elevada densidad de carga favorece mecanismos de adsorción dominados por interacciones electrostáticas e intercambio iónico, particularmente bajo condiciones de pH ácido o cuando el adsorbente presenta grupos funcionales susceptibles a protonación. En estos sistemas, la selectividad hacia el sulfato no es absoluta, sino preferencial, y se manifiesta como el resultado de un equilibrio entre afinidad química, energía de hidratación y condiciones del medio [58].

Las principales tendencias fisicoquímicas que gobiernan la competencia y selectividad del sulfato frente a otros aniones comúnmente presentes en aguas reales se resumen en la Tabla 9.

Tabla 9. Tendencias fisicoquímicas relevantes para la selectividad del sulfato

Criterio	Tendencia general	Implicación para el sulfato
Dureza química	$PO_4^{3-} > CO_3^{2-} > SO_4^{2-} > NO_3^- > Cl^-$	Afinidad intermedia, compite con oxianiones más duros, pero supera a aniones monovalentes
Energía de ionización	$SO_4^{2-} > PO_4^{3-} > NO_3^- > CO_3^{2-} > ClO_4^-$	Alta solvatación, requiere superficies hidrofílicas para su adsorción
Densidad de carga	$SO_4^{2-} > NO_3^- > CO_3^{2-}$	Favorece interacciones electrostáticas con superficies cargadas positivamente
Serie de Hofmeister	$CO_3^{2-} > SO_4^{2-} > PO_4^{3-} > Cl^- > NO_3^-$	Comportamiento kosmotrópico, fuerte interacción con el solvente
Mecanismo dominante	Electrostático/Intercambio iónico	Adsorción dependiente del pH y de la carga superficial del adsorbente



2.2.7 Ventajas y desventajas del proceso de adsorción

El proceso de adsorción favorece varias ventajas en el tratamiento de aguas, entre ellas una alta eficiencia de remoción incluso a bajas concentraciones de contaminantes, operación simple sin necesidad de equipos complejos y la posibilidad de utilizar o desarrollar adsorbentes de bajo costo. Además, los adsorbentes pueden ser regenerados y reutilizados, lo que contribuye a reducir residuos y el impacto ambiental del proceso. Sin embargo, este método presenta limitaciones importantes, tales como la saturación de los sitios de adsorción con el tiempo, la competencia entre diferentes contaminantes por los mismos sitios activos y la disminución de eficiencia tras múltiples ciclos de uso [59]. En la Tabla 10 se resume las principales ventajas y desventajas del proceso de adsorción aplicado a la remoción de contaminantes en sistemas acuosos.

Tabla 10. Principales ventajas y desventajas del proceso de adsorción para la remoción de contaminantes en solución acuosa

Aspecto	Ventajas	Desventajas	Referencia
Eficiencia de remoción	Alta eficiencia incluso a bajas concentraciones del contaminante.	La competencia de otros contaminantes por los sitios activos de adsorción o la saturación del adsorbente puede restringir la eficacia.	[60],[61],[62]
Condiciones de operación	No requiere equipo sofisticado, presenta fácil regulación y operación sencilla.	Sensible a variaciones de pH, temperatura, tiempo de contacto y composición del medio.	[63],[64]
Selectividad	Posibilidad de funcionalizar el adsorbente para aumentar la selectividad hacia contaminantes específicos.	Una alta selectividad puede reducir la capacidad de adsorción frente a otros contaminantes presentes simultáneamente.	[2],[65]
Costo	Uso de adsorbentes de bajo costo o derivados de residuos agroindustriales.	Costos asociados a la regeneración, reemplazo y disposición final del adsorbente saturado.	[63],[66]



Impacto ambiental	Tecnología considerada ambientalmente amigable, sin generación de subproductos altamente tóxicos.	Riesgo de contaminación secundaria si el adsorbente no se maneja adecuadamente tras su uso.	[60]
Regeneración y reutilización	Posibilidad de regenerar y reutilizar el adsorbente en múltiples ciclos.	La regeneración puede ser incompleta, provocando una pérdida progresiva de la capacidad de adsorción.	[2]

2.3 Materiales adsorbentes

Los materiales adsorbentes pueden clasificarse atendiendo a su origen y naturaleza química, distinguiéndose principalmente entre adsorbentes naturales y sintéticos [22]. Esta clasificación permite establecer relaciones claras entre el grado de procesamiento del material, sus propiedades fisicoquímicas y su desempeño en procesos de remediación ambiental (ver Figura 6).

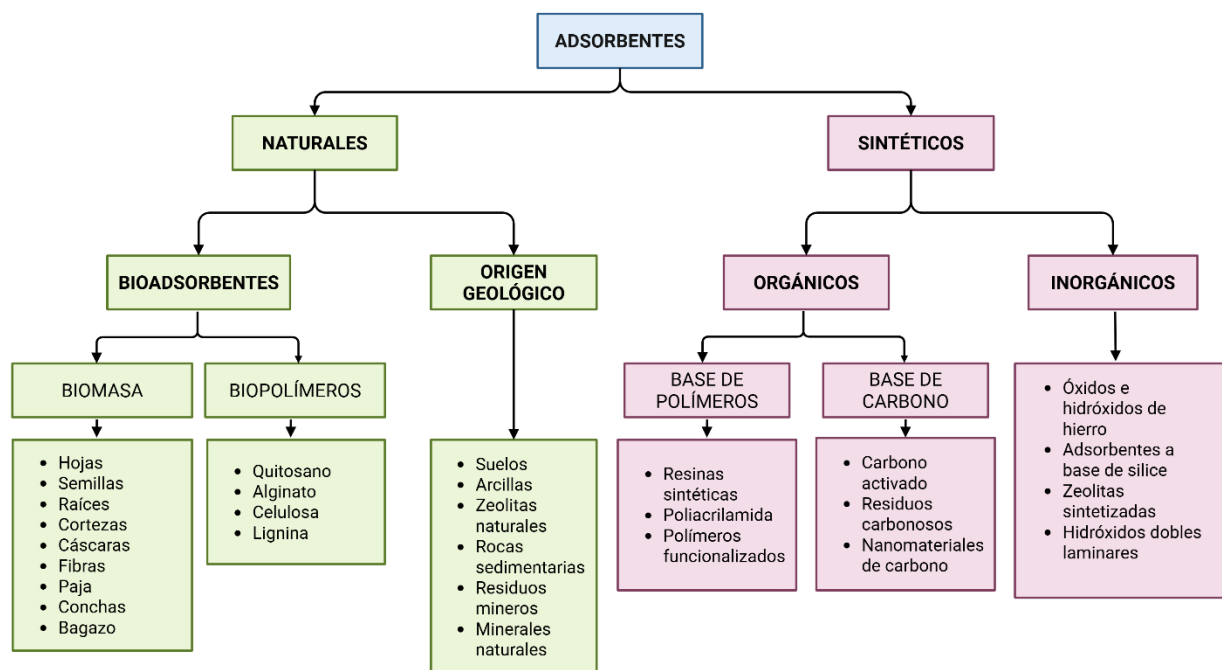


Figura 6. Esquema de la clasificación de los principales adsorbentes

Los adsorbentes naturales incluyen materiales de origen geológico, como suelos, arcillas y zeolitas naturales, así como adsorbentes de origen biológico, comúnmente denominados bioadsorbentes.



Estos últimos pueden subdividirse en biomasa utilizada de manera directa y biopolímeros naturales tales como celulosa, quitosano, alginato y lignina, los cuales presentan una estructura química definida y una elevada densidad de grupos funcionales activos [62].

Por otro lado, los adsorbentes sintéticos comprenden materiales orgánicos e inorgánicos diseñados o modificados de forma intencional para optimizar su capacidad y selectividad de adsorción. En esta categoría se incluyen los polímeros sintéticos y funcionalizados, los materiales carbonáceos (carbón activado y nanomateriales de carbono), así como óxidos metálicos, zeolitas sintetizadas e hidróxidos dobles laminares [2]. Si bien estos materiales suelen presentar un desempeño superior, su aplicación puede verse limitada por costos de producción, procesos de síntesis complejos o consideraciones ambientales.

2.3.1 Bioadsorbentes

Los bioadsorbentes han surgido como una alternativa sostenible a los materiales convencionales en el tratamiento de aguas residuales, al combinar bajo impacto ambiental, amplia disponibilidad y facilidad de modificación. Los bioadsorbentes son materiales de origen natural derivados de biomasa vegetal, animal o microbiana, que se emplean debido a su bajo costo y a la presencia de grupos funcionales activos en su estructura [67]. Entre ellos se incluyen algas, residuos agrícolas y agroindustriales, biomasa bacteriana, subproductos industriales y biopolímeros naturales, los cuales pueden utilizarse en su forma nativa o tras tratamientos fisicoquímicos sencillos para mejorar su desempeño adsorbente [64].

El método por el que los bioadsorbentes capturan contaminantes en su superficie se denomina bioadsorción. Este proceso se lleva a cabo a través de mecanismos fisicoquímicos, entre los que se incluyen la complejación superficial, el intercambio iónico y la atracción electrostática. A diferencia de la bioacumulación, no necesita biomasa viva ni suministro de energía, lo que hace que sea una opción eficaz para el tratamiento de aguas residuales [68]. El rendimiento de este material se basa fundamentalmente en su composición química y en la existencia de grupos funcionales activos, como amino, carboxilo, fosfato e hidroxilo. Estos facilitan la interacción con contaminantes orgánicos e inorgánicos, incluyendo sulfato y metales pesados.

Una ventaja de los bioadsorbentes es su carácter sostenible, ya que provienen de fuentes renovables, aprovechan materiales residuales que de otro modo representarían un problema ambiental y suelen requerir bajos consumos energéticos durante su separación. Además, estos materiales pueden someterse a tratamientos de activación o funcionalización de bajo costo para incrementar su capacidad



y selectividad, así como regenerarse para ciclos sucesivos de adsorción, lo que contribuye a reducir el costo global del proceso [2].

Dentro de los bioadsorbentes, los biopolímeros naturales como la celulosa, lignina, quitosano y alginato han sido ampliamente estudiados debido a su abundancia, biodegradabilidad y a la elevada densidad de grupos funcionales reactivos presentes en su estructura. En particular, estos materiales han mostrado un comportamiento favorable en la remoción de especies aniónicas cuando sus superficies se encuentran protonadas o cuando han sido modificados mediante la incorporación de grupos funcionales específicos o iones metálicos que actúan como centros de coordinación [46].

2.3.2 Adsorción de sulfatos sobre bioadsorbentes

Los bioadsorbentes que provienen de polímeros naturales son una opción eficaz y sostenible para eliminar sulfatos en ambientes acuosos, gracias a su coste reducido, disponibilidad y afinidad química. Su desempeño depende tanto de las propiedades del material como de variables operativas como el pH, la concentración inicial y el tiempo de contacto, siendo los materiales modificados o híbridos los que generalmente presentan mayores capacidades de adsorción (ver Tabla 11).

Tabla 11. Capacidades de adsorción de diferentes bioadsorbentes para el ion sulfato

Fuente	Adsorbente	q_{\max} (mg/g)	Condiciones	Ref.
Semillas de dátil	Semillas crudas de palmera datilera	3.19	pH: 3.5 Co: 50 mg/L t: 2 h	[69]
Tallos de maíz (<i>Zea mays</i>)	Celulosa modificada con cloruro de cetiltrimetilamonio (CTAC)	7.4	pH: 4.0 Co: 100 mg/L t: 24 h	[70]
Bentonita natural y quitosano	Compósito de bentonita/quitosano	100	pH: 2.0 Co: 1000 mg/L	[71]
Poli (m-fenilendiamina)	Micro partículas de poli (m-fenilendiamina)	101.7	Co: 3000 mg/L	[72]
Cáscara de algodón	Biocarbón de cáscara de algodón	153.85	pH: 9.8 Co: 1000 mg/L t: 1.5 h	[73]



2.3.3 Quitosano

El quitosano es un biopolímero ampliamente estudiado debido a su abundancia, bajo costo, biodegradabilidad, biocompatibilidad y elevada capacidad de adsorción, características que han despertado un notable interés para diversas aplicaciones ambientales e industriales [74], [75]. Este material se obtiene mediante la desacetilación parcial de la quitina, un aminopolisacárido natural presente principalmente en el exoesqueleto de crustáceos como cangrejos, camarones y langostas, así como en ostras, conchas de mejillones, calamares y huesos de pez. Además, la quitina también se encuentra en insectos como cucarachas, escorpiones, gusanos de seda, escarabajos, moscas domésticas y moscas soldado negras, así como en las paredes celulares de algunos hongos [76].

En la Figura 7 se muestra la estructura del quitosano constituido por unidades repetitivas de β -(1 \rightarrow 4)-2-amino-2-desoxi-D-glucosa (unidad desacetilada) y β -(1 \rightarrow 4)-2-acetamido-D-glucosa (unidad acetilada) [77]. Esta estructura le confiere una elevada densidad de grupos funcionales amino ($-\text{NH}_2$) e hidroxilo ($-\text{OH}$), los cuales actúan como sitios activos para la interacción con diversas especies químicas [78]. Gracias a la presencia de estos grupos funcionales, el quitosano presenta una notable capacidad de adsorción, lo que ha motivado su aplicación en procesos de tratamiento de aguas residuales y potables. Diversos estudios han reportado su eficacia en la remoción de contaminantes tales como tintes, fenoles, metales, iones, fármacos, herbicidas y pesticidas [79].

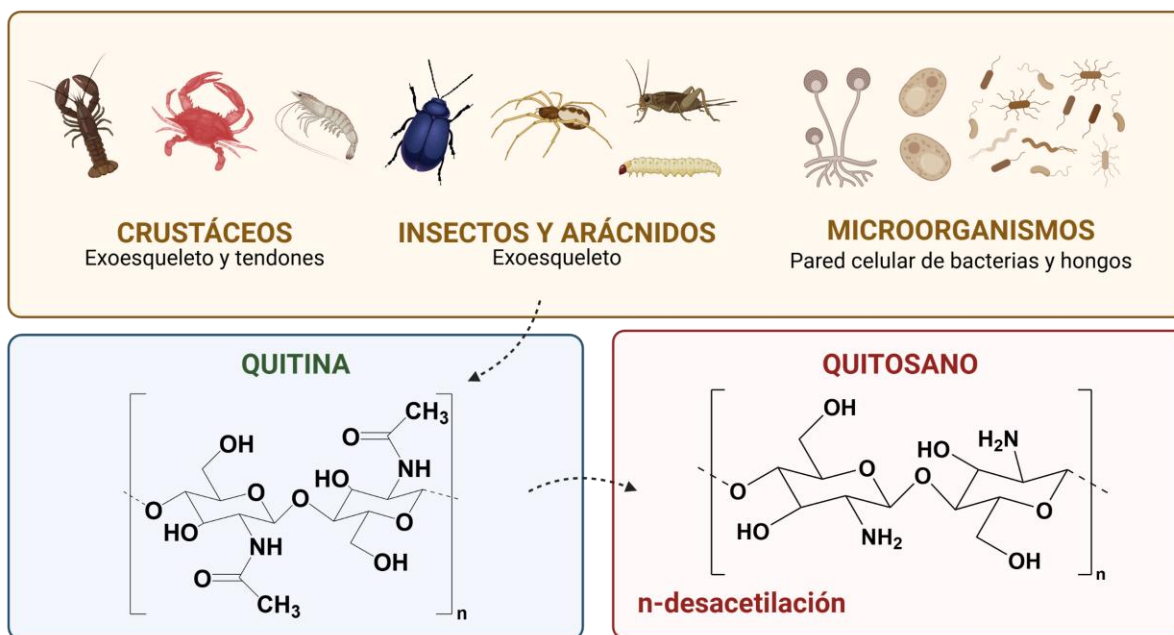


Figura 7. Estructura química de la quitina y quitosano y sus principales fuentes de obtención



En particular, el quitosano muestra una elevada afinidad por cationes metálicos, atribuida principalmente a los grupos amino, los cuales funcionan como sitios de coordinación para metales como Cu(II), Ni(II), Zn(II), Cd(II), Hg(II), Cr(III), V(IV) y U(VI). Adicionalmente, los grupos hidroxilo, especialmente aquellos ubicados en la posición C-3 de la cadena polimérica, también pueden participar en los procesos de interacción [79].

El mecanismo de adsorción del quitosano depende del pH del medio. A pH bajos, la protonación de los grupos amino favorece interacciones electrostáticas con especies aniónicas, mientras que a pH elevados predomina la coordinación o quelación con cationes metálicos [80].

En general, el proceso de adsorción mediante quitosano puede implicar diversos mecanismos, como la formación de enlaces de hidrógeno, las fuerzas de van der Waals y las interacciones electrostáticas e hidrofóbicas. También puede incluir el intercambio iónico y la coordinación o quelación para retener iones metálicos. La adsorción, en la mayor parte de los casos, es el resultado de la acción conjunta de diversos mecanismos. El grado en que cada uno contribuye depende tanto del tipo de adsorbato como del estado del medio (por ejemplo, el pH y la composición de la solución) [78].

2.3.4 Alginato de sodio

El alginato de sodio es un polisacárido aniónico de origen natural, extraído principalmente de las paredes celulares de algas pardas pertenecientes a la clase *Phaeophyceae*, como *Laminaria hyperborea*, *Laminaria digitata*, *Laminaria japonica*, *Macrocystis pyrifera* y *Ascophyllum nodosum* [81]. Su obtención se lleva a cabo comúnmente mediante tratamientos alcalinos, generalmente con hidróxido de sodio seguidos de procesos de purificación y precipitación con sales como CaCl₂ y NaCl [81]. Debido a su disponibilidad, bajo costo, biodegradabilidad, biocompatibilidad y carácter no tóxico, el alginato de sodio ha despertado un creciente interés para aplicaciones ambientales, particularmente en el tratamiento de aguas contaminadas [82]

En la Figura 8 se muestra la estructura del alginato de sodio constituido por residuos de ácido β-D-manurónico (M) y su epímero α-L-gulurónico (G), unidos mediante enlaces glucosídicos β(1→4) [83].

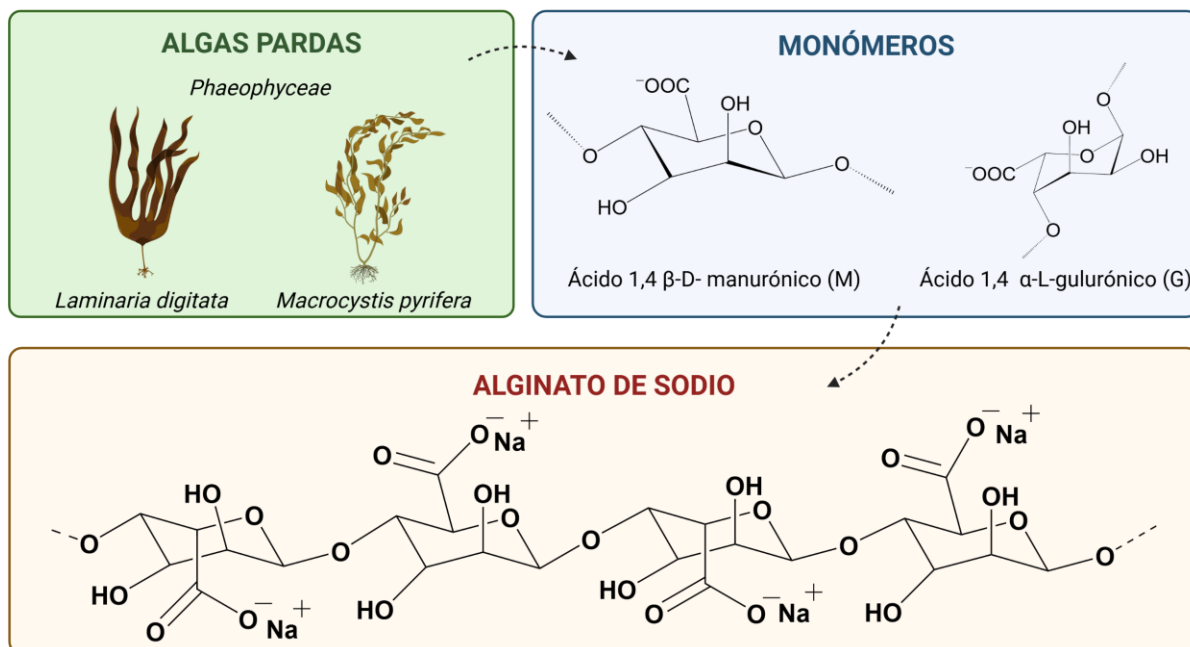


Figura 8. Estructura química del alginato de sodio y sus principales fuentes de obtención

Estos monómeros se distribuyen a lo largo de la cadena en bloque homopoliméricos MM y GG, así como en bloques heteropoliméricos MG o GM, cuya proporción depende de la especie de alga, las condiciones de crecimiento y el método de extracción. La relación M/G y la secuencia de estos bloques influyen de manera decisiva en las propiedades fisicoquímicas finales del material, especialmente en su gelificación y propiedades mecánicas. En general, un mayor contenido de bloques G favorece la formación de geles más fuertes y rígidos, mientras que una mayor proporción de bloques M produce estructuras más suaves y elásticas [84].

Una de las características más relevantes del alginato de sodio es su capacidad para formar hidrogeles tridimensionales mediante reticulación iónica en presencia de cationes divalentes como el Ba^{2+} , Sr^{2+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} y Ca^{2+} . Entre estos, Ca^{2+} y Ba^{2+} son los más utilizados, ambos forman estructuras de caja de huevo (*egg-box*) que estabilizan la red de gel a través de la quelación con residuos de ácido gulurónico [85]. Estos hidrogeles presentan una elevada capacidad de retención de agua porosa que facilita la difusión de solutos, características favorables para aplicaciones de adsorción en medios acuosos.

En solución acuosa, el estado de ionización del alginato de sodio está predominado por el pH del medio en relación con el pKa de sus grupos carboxílicos. En valores de pH superiores al pKa, los grupos carboxilo se encuentran predominantemente desprotonados ($-\text{COO}^-$), confiriendo carga negativa a la cadena polimérica [86]. Estos grupos, junto con los grupos hidroxilo presentes en la estructura del



polímero, constituyen los principales sitios activos responsables de su capacidad adsorbente. Debido a la elevada densidad de grupos funcionales oxigenados, el alginato de sodio presenta una alta afinidad por cationes metálicos, lo que ha motivado su uso en la remoción de metales pesados como Fe^{3+} , As^{3+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} y Cr^{6+} [87], [88], [89].

Los mecanismos de remoción de iones metálicos por alginato de sodio incluyen intercambio iónico, adsorción electrostática y formación de complejos superficiales. En el intercambio iónico, los iones Na^+ de la matriz son sustituidos por cationes metálicos, mientras que los grupos carboxilo e hidroxilo favorecen su retención mediante interacciones electrostáticas y coordinación. En algunos casos se ha observado reducción química de especies metálicas; sin embargo, este mecanismo no es deseable, ya que consume irreversiblemente los sitios activos y limita la regeneración del adsorbente [90].

Sin embargo, el alginato de sodio presenta limitaciones cuando se emplea directamente como adsorbente, como baja resistencia mecánica, escasa estabilidad química y térmica, y alta solubilidad en medios acuosos. No obstante, materiales con grupos funcionales ricos en oxígeno, nitrógeno y azufre muestran alta afinidad por iones metálicos [90]. Estas limitaciones han impulsado el desarrollo de estrategias de modificación física y química, como la reticulación, el injerto superficial y la formación de materiales compuestos, las cuales mejoran la estabilidad, capacidad de adsorción y selectividad del material.

2.3.5 Compuestos híbridos quitosano-alginato

El alginato de sodio presenta limitaciones como baja resistencia mecánica, escasa estabilidad química y alta solubilidad, lo que ha impulsado el desarrollo de estrategias de modificación para mejorar su desempeño adsorbente [91]. Entre ellas, la combinación con otros biopolímeros, como el quitosano, ha surgido como una alternativa prometedora, al aprovechar la complementariedad entre la naturaleza aniónica del alginato y la naturaleza catiónica del quitosano, incrementando su estabilidad, capacidad de adsorción y selectividad del material. Desde el punto de vista químico, el quitosano se comporta como un polisacárido catiónico en medio ácido, debido a la protonación de sus grupos amino ($-\text{NH}_3^+$), mientras que el alginato de sodio es un polisacárido aniónico cuya carga negativa se origina por la desprotonación de los grupos carboxilo ($-\text{COO}^-$) [92].

La combinación de ambos biopolímeros da lugar a materiales híbridos QA (Figura 9), estabilizados principalmente por interacciones electrostáticas entre el $-\text{NH}_3^+$ y el $-\text{COO}^-$, así como por enlaces de hidrógeno entre grupos polares adyacentes [93]. Estas interacciones permiten la formación de redes



poliméricas interpenetradas, confiriendo mayor estabilidad estructural sin necesidad de agentes reticulantes químicos adicionales.

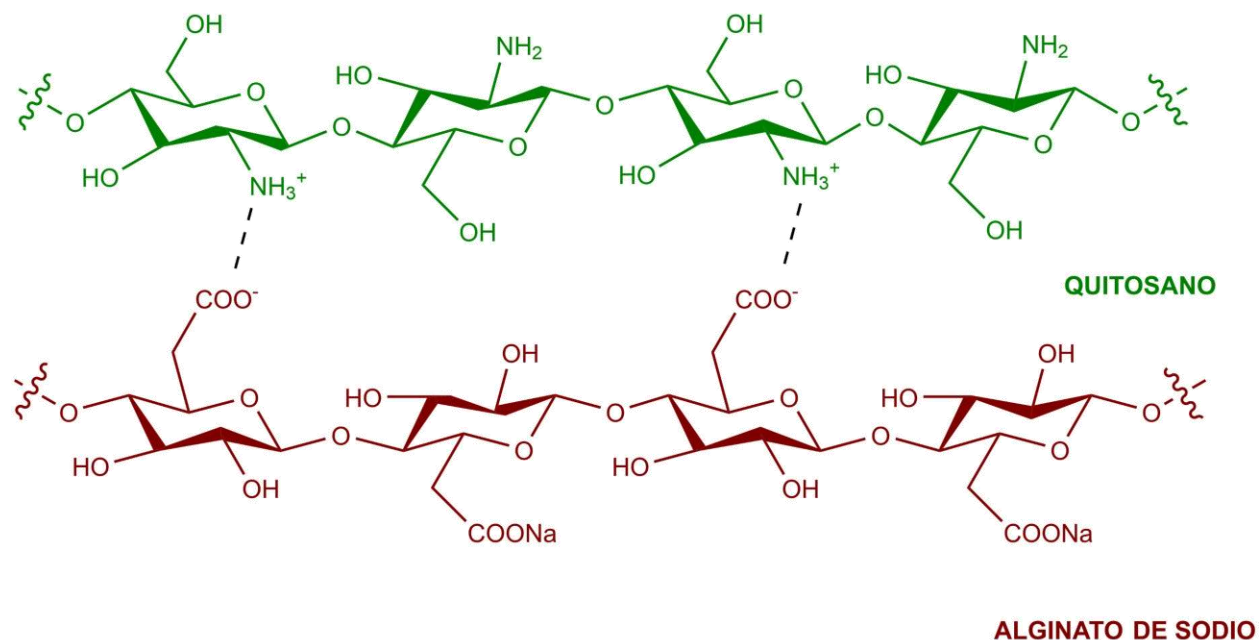


Figura 9. Esquema de la estructura de la matriz QA

Las matrices híbridas QA permiten superar limitaciones individuales de cada polímero, reduciendo solubilidad e hinchamiento, mejorando la resistencia mecánica y estabilidad química. Su carácter anfótero, derivado de grupos cargados positiva y negativamente, mejoran la remoción de diversos contaminantes, como metales pesados, colorantes y compuestos orgánicos [79].

La sinergia que existe entre los grupos amino del quitosano y los grupos carboxilato del alginato, que funcionan como lugares de unión a través de mecanismos de intercambio iónico, atracción electrostática y coordinación superficial, es lo que hace que los materiales QA sean eficientes para eliminar contaminantes orgánicos recalcitrantes (2,4-diclorofenol, 2,4,6-triclorofenol y pentaclorofenol) [94] y metales pesados (As^{+3} , Cd^{+2} , Cr^{+3} , Cr^{+6} , Pb^{+2} y Cu^{+2}) [93], [95], [96].

La Tabla 12 muestra resultados de compósitos a base de QA empleados en remediación de contaminantes específicos.



Tabla 12. Compósitos híbridos QA empleados como adsorbentes en remediación acuosa

Adsorbente	Contaminante	Forma del adsorbente	Mecanismo dominante	Ref.
QA reticulado por microemulsión	Malatión	Sólido particulado	Interacciones electrostáticas y afinidad superficial	[97]
QA magnético con lodos férricos	As(V)	Perlas porosas magnéticas	Intercambio ligando-metal y atracción electrostática	[98]
Aerogel de QA	SDBS (surfactante aniónico)	Aerogel macroporoso	Adsorción física	[99]
Espuma fibrosa de QA	Acid Black 172 y azul de metileno	Espuma fibrosa porosa	Quimisorción	[100]
Quitosano inmovilizado en alginato	Cu ²⁺ y Cd ²⁺	Matriz híbrida inmovilizada	Adsorción multisitio	[101]

2.3.6 Funcionalización metálica de sistemas quitosano–alginato

La funcionalización de sistemas QA con iones metálicos tiene como objetivo optimizar sus propiedades fisicoquímicas, estructurales y adsorbentes. Esta estrategia permite incorporar centros metálicos activos sin afectar la integridad del soporte polimérico, modificar la carga superficial, disminuir el hinchamiento, aumentar la estabilidad estructural y generar nuevos sitios activos que favorecen la interacción con diversos contaminantes. La funcionalización metálica induce cambios en la estructura electrónica y superficial del adsorbente, incrementando la densidad de carga positiva y favoreciendo la interacción con especies aniónicas mediante mecanismos de atracción electrostática y coordinación metal-ligando (Cu-O y Cu-N). Este enfoque ha sido ampliamente explorado con cationes como As(III), Pb(II), Cd(II) y Cu(II), los cuales interactúan principalmente con los grupos amino, carboxilato e hidroxilo, dando lugar a materiales con mayor capacidad, selectividad y estabilidad frente a variaciones de pH y temperatura (Tabla 13).

Entre los distintos cationes descritos, el Cu(II) destaca por su elevada capacidad de coordinación, su afinidad por ligandos oxigenados, nitrogenados, y su estabilidad en medios acuosos. Estas propiedades



hacen del Cu(II) un candidato particularmente adecuado para la funcionalización de sistemas QA orientados a la remoción de aniones como el sulfato.

Tabla 13. Ejemplos de biopolímeros funcionalizados con iones metálicos

Sistema	Ion metálico incorporado	Grupos funcionales involucrados	Efecto principal de la modificación	Referencia
Quitosano	As(III), As(V), Cu(II), Cr(VI), Pb(II), Cd(II)	-NH ₂ , -OH	Incremento de capacidad y estabilidad del adsorbente	[102]
Alginato	Pb(II), Cd(II), Cu(II)	-COO ⁻ , -OH	Formación de redes reticuladas y mayor afinidad iónica	[103]
Alginato modificado	As(III), Pb(II), Zn(II)	-COO ⁻ , -OH	Mejora selectividad, Resistencia al pH y a la temperatura	[104]
Quitosano-alginato	Cd(II), Pb(II)	-NH ₃ ⁺ , -COO ⁻	Menor hinchamiento y una adsorción rápida	[105]

En este contexto, el presente trabajo tuvo como objetivo desarrollar y evaluar pellets compuestos de quitosano y alginato dopados con cobre (II) para la remoción de iones sulfato en soluciones acuosas. Para ello, se realizó la síntesis de pellets con tamaños definidos, su caracterización mediante técnicas fisicoquímicas y la evaluación de su desempeño bajo condiciones controladas. Los resultados obtenidos buscan contribuir al desarrollo de alternativas sostenibles y eficientes para el tratamiento de aguas contaminadas por especies inorgánicas persistentes.



3. JUSTIFICACIÓN

El sector minero-metalúrgico representa una actividad económica relevante en México, al contribuir con el 2.05 % del Producto Interno Bruto nacional, de acuerdo con datos de la Secretaría de Economía. No obstante, la extracción de minerales sulfurados, como la pirita, puede incrementar significativamente los niveles de sulfato en cuerpos de agua, como resultado de procesos de oxidación y drenajes asociados a la actividad minera. Esta forma de contaminación constituye una amenaza para los ecosistemas y la salud humana, ya que el consumo de agua con elevadas concentraciones de sulfatos se ha asociado con diversos efectos adversos, particularmente trastornos gastrointestinales. Como respuesta a la creciente problemática de la contaminación del agua, se propone el desarrollo de materiales adsorbentes biodegradables y amigables con el ambiente a base de quitosano–alginato de sodio dopados con Cu(II) como una alternativa prometedora en la remoción de iones sulfato en medios acuosos para mitigar la contaminación hídrica.

4. HIPÓTESIS

El quitosano hidrolizado es un biopolímero policatiónico con grupos funcionales terminales con alta afinidad hacia compuestos de carga negativa como los iones sulfatos. En este sentido, la modificación del quitosano con alginato de sodio permite ajustar sus propiedades iónicas, así como incrementar su área superficial, porosidad, y su posible potencial de capacidad de adsorción en la remoción de sulfatos en medios acuosos. Asimismo, los adsorbentes biodegradables dopados con cobre (II) pueden actuar como materiales de intercambio iónico, mejorando la eficiencia en la captura de otros contaminantes.



5. OBJETIVOS

5.1 Objetivo general

Sintetizar y caracterizar pellets biodegradables a base de quitosano y alginato de sodio dopados con Cu(II), y evaluar su desempeño como adsorbentes en la remoción de sulfatos en medios acuosos.

5.2 Objetivos específicos

- Sintetizar pellets biodegradables a base de quitosano-alginato de sodio (QA) y QA dopado con cloruro de cobre (QA-Cu).
- Caracterizar las propiedades fisicoquímicas de los pellets mediante técnicas como difracción de rayos X, espectroscopía de infrarrojo por Transformada de Fourier (FTIR), espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X, microscopía electrónica de barrido con espectroscopia de rayos X por dispersión de energía, porosimetría por intrusión de mercurio, análisis termogravimétrico acoplado a FTIR, determinación del pH punto de carga cero, potencial zeta, factor de hinchamiento, y espectroscopia de emisión óptica con plasma acoplado inductivamente.
- Determinar las condiciones operativas óptimas para el proceso de adsorción de sulfatos, considerando variables como el tamaño de pellet.
- Evaluar la capacidad máxima de adsorción de sulfatos y ajustar los datos experimentales con los modelos de isotermas de Langmuir y Freundlich.
- Determinar los parámetros cinéticos del proceso de adsorción de sulfatos.
- Evaluar la reusabilidad de los pellets.



6. MATERIALES Y MÉTODOS

6.1 Materiales y reactivos empleados

En este trabajo se utilizó alginato de sodio $[(C_6H_7O_6)_n]$, 95–98 %, 100–300 kDa, Mi granero® ALDAY INGREDIENTES S.A. DE C.V. Puebla, México], quitosano de grado alimenticio $[C_6H_{11}NO_4]$, 250–300 kDa, 90% desacetilación, Encapsuladoras México®, Chihuahua, México], ácido clorhídrico $[HCl]$, 36–38%, J.T. Baker™], cloruro de cobre (II) anhidro $[CuCl_2 \geq 99.0 \%$, Sigma-Aldrich], ácido acético $[CH_3COOH]$, $\geq 99.7\%$, Sigma Aldrich®, USA], hidróxido de sodio $[NaOH]$, 1 N solución, J. T. Baker, México] y agua destilada en todos los experimentos.

6.2 Preparación de los adsorbentes

6.2.1 Síntesis de pellets de QA

Los pellets de QA se sintetizaron mezclando en un mortero 2.5 g de Q y 2.5 g de A en 15 mL de ácido acético 0.2 M hasta producir una pasta homogénea. Posteriormente, la pasta fue comprimida en una jeringa de vidrio sin aguja con un diámetro interno de 0.4 cm para obtener tiras cilíndricas. Cada tira fue cortada en trozos de 0.5 cm de largo, denominados pellets (ver Figura 10). Finalmente, estos pellets fueron secados durante 24 h a temperatura ambiente.

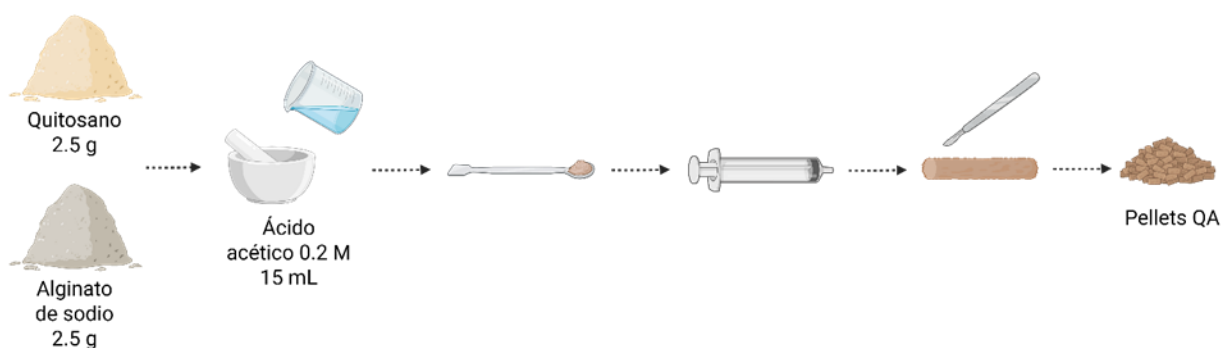


Figura 10. Esquema de la síntesis de los pellets de QA

6.2.2 Síntesis de pellets de QA-Cu

Los pellets de QA fueron mezclados en 30 mL de una disolución de $CuCl_2$ 0.25 M durante 12 h (ver Figura 11). Posteriormente, los pellets fueron lavados excesivamente con agua desionizada para quitar excesos de iones de cobre que puedan quedar en la superficie.

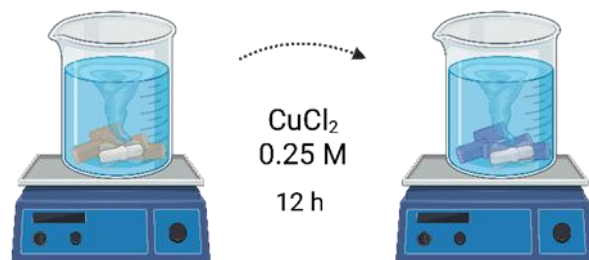


Figura 11. Esquema del dopaje de los pellets de QA con Cu(II)

La presencia de Cu^{2+} en la solución permitió su incorporación a la matriz polimérica mediante interacciones con los grupos funcionales del quitosano y alginato, principalmente los grupos amino y carboxilato. Los pellets mostraron una coloración azulada, característica de la formación de complejos entre el cobre y los biopolímeros.

6.3 Caracterización fisicoquímica

6.3.1 Difracción de rayos X (XRD)

Los análisis de XRD se realizaron en un difractor X'Pert Pro PANalytical (configuración θ - θ), con radiación $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$) a 45 kV y 40 mA. Los difractogramas se registraron entre 4° y 90° (2θ), con 20 s por punto.

6.3.2 Espectroscopía de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR)

Los análisis FTIR se realizaron a temperatura ambiente utilizando un espectrómetro Jasco FT/IR-4700, equipado con un detector MCT (mercurio-cadmio-telurio) y operado con una resolución espectral de 4 cm^{-1} . Durante el análisis, se empleó nitrógeno líquido para enfriar el detector MCT, lo cual permite reducir el ruido térmico y mejorar la sensibilidad del equipo.

6.3.3 Espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS)

Los espectros XPS, tanto del barrido amplio como de alta resolución, fueron adquiridos utilizando un sistema de espectroscopía electrónica SPECS GmbH, equipado con un sistema de ultra alto vacío, con una presión base aproximada de 10^{-10} mbar. Se empleó un analizador de energía hemisférico PHOIBOS 150 9MCD y una fuente de rayos X de ánodo de Al (no monocromático), operado a 200 W y 12 kV. Para la adquisición de los espectros de barrido amplio se utilizó una energía de paso de 50 eV, mientras que para los espectros de alta resolución se utilizó un valor de 20 eV.



6.3.4 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) con Espectroscopia de rayos X por dispersión de energía (EDX)

Las observaciones morfológicas y el análisis elemental se llevaron a cabo en un microscopio electrónico de barrido de emisión de campo (FE-SEM), modelo FEI Nova NanoSEM 230. Este equipo incorpora una fuente de emisión de campo tipo Schottky (Field Emission Gun, FEG), que proporciona un haz de electrones altamente colimado, ideal para obtener imágenes de alta resolución con bajos voltajes de aceleración. La instrumentación incluye un sistema de lentes electrostáticas optimizadas, así como detectores especiales Helix y vCD, que permiten trabajar a baja energía sin necesidad de recubrimiento metálico en materiales no conductores. Sin embargo, para asegurar una adecuada conducción y evitar una acumulación de carga, las muestras analizadas en este estudio fueron previamente recubiertas con una fina capa de oro (Au) mediante pulverización catódica.

Se analizaron los pellets de QA, QA-Cu antes y después del proceso de adsorción de sulfatos. Las muestras fueron montadas en soportes de aluminio utilizando cinta conductora de carbono. Las imágenes SEM se adquirieron a diferentes aumentos, empleando voltajes de aceleración entre 5 y 15 kV. Paralelamente, se realizó la cuantificación de elementos químicos por EDX, incluyendo mapeo elemental para observar la distribución espacial de los elementos característicos, como C, O, Cu, Cl, Na, y S.

6.3.5 Porosimetría por intrusión de mercurio

El volumen total de poro, el área superficial específica, el diámetro medio de poro ($4V/A$) y el porcentaje de porosidad de los pellets de QA y QA-Cu a temperatura ambiente utilizando un porosímetro AutoPore IV 9510 (Micromeritics), el cual permite evaluar diámetros de poro en un rango de 4 hasta 360 μm (3.6×10^5 nm). Esta técnica se basa en la ecuación de Washburn, que relaciona la presión aplicada con el radio de poro, considerando la tensión superficial del mercurio y su ángulo de contacto con la muestra.

6.3.6 Análisis Termogravimétrico acoplado a espectroscopía FTIR (TGA-FTIR)

Los análisis TGA se realizaron en un equipo PerkinElmer STA6000, en un rango de temperatura de 30°C a 700°C, con una velocidad de calentamiento de 10°C/min. Para identificar los productos volátiles generados durante la descomposición térmica, el sistema estuvo acoplado a un espectrómetro infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR) PerkinElmer Frontier, lo que permitió obtener los espectros de los gases emitidos en tiempo real durante el proceso de degradación térmica.



6.3.7 Determinación del pH punto de carga cero (pH_{PZC})

El pH_{PZC} corresponde al valor de pH en el que la superficie del adsorbente no presenta carga neta. Por debajo del pH_{PZC} , la superficie tiende a estar cargada positivamente, mientras que por encima se encuentra cargada negativamente. Este parámetro es esencial para predecir la afinidad del adsorbente por especies aniónicas o catiónicas en la solución [99].

El pH_{PZC} de los pellets se determinó mediante el método de desplazamiento de pH, utilizando soluciones electrolíticas de NaNO_3 como medio de soporte. Se prepararon alícuotas individuales de 40 mL de NaNO_3 0.1 M, cada una ajustada a un valor específico de pH en el rango de 2 a 12, mediante la adición de soluciones de HCl o NaOH 0.1 M. A cada alícuota, correspondiente a un pH determinado, se le añadió la cantidad de tres pellets. Las muestras se mantuvieron bajo agitación constante a 23 °C durante 48 h. Al finalizar el periodo de equilibrio, se midió el pH final de cada solución. El pH_{PZC} se determinó como el pH en el cual no se observó una diferencia significativa entre el pH inicial y el pH final.

6.3.8 Potencial Zeta

El potencial Zeta (ζ) se determinó por medio de un equipo Zetasizer Pro (Malvern Panalytical), el cual utiliza la técnica de Electrophoretic Light Scattering (ELS, *por sus siglas en inglés*) en combinación con Dispersión de Luz Dinámica (DLS, *por sus siglas en inglés*), operando con una fuente láser de 633 nm y detección en ángulo trasero (173 °). El equipo estuvo acoplado a una unidad de titulación automática MPT-3, permitiendo realizar curvas de potencial zeta en función del pH de forma automatizada y controlada.

6.3.9 Factor de hinchamiento en agua

El análisis de hinchamiento es una técnica que permite evaluar la capacidad de absorción de agua y la estabilidad estructural de materiales poliméricos en medios acuosos. Este parámetro es relevante para determinar la integridad física de los pellets QA y QA-Cu durante su aplicación en procesos de adsorción.

Los experimentos se realizaron sumergiendo los pellets previamente secos en agua destilada a temperatura ambiente (23°C). A intervalos de tiempo preestablecidos, los pellets fueron retirados, secados superficialmente con papel absorbente para eliminar exceso de agua y pesados en una balanza analítica. El factor de hinchamiento (FH) se expresó como porcentaje de incremento de masa en función del tiempo, de acuerdo con la siguiente ecuación:



$$FH = \frac{m_t - m_0}{m_0} \times 100 \quad (13)$$

Donde m_0 corresponde a la masa inicial del pellet seco y m_t a la masa del pellet hidratado en el tiempo t .

El factor de hinchamiento del pellet de QA-Cu se determinó utilizando un pellet individual con una masa inicial de 0.1288 g. Aunque en los experimentos de adsorción se emplea 1.0 g de adsorbente (equivalentes a aproximadamente ocho pellets), el hinchamiento se expresa por pellet y se normaliza por masa con el fin de obtener un parámetro intrínseco del material, independientemente del número de unidades empleadas. Esta normalización permite evaluar únicamente el comportamiento propio de la matriz polimérica frente al agua.

Para el pellet QA-Cu de 0.5 cm, se hicieron tres experimentos. Con los datos recolectados se generaron curvas de porcentaje de hinchamiento en función del tiempo, con la finalidad de establecer el hinchamiento máximo en equilibrio y la estabilidad de los pellets durante la inmersión.

6.3.10 Determinación de cobre por espectroscopia de emisión óptica con plasma acoplado inductivamente (ICP-OES)

Para determinar el contenido de cobre en los pellets de QA-Cu, se empleó un procedimiento integrado que consistió en la digestión ácida asistida por microondas y la posterior cuantificación mediante ICP-OES.

Previamente, para cada tamaño de pellet (0.5, 1.0 y 1.5 cm) fue colocado en una estufa a 110 °C durante 8 h, con el fin de eliminar el agua fisisorbida. El pellet seco se pesó y se transfirió a un vial de digestión, al cual se añadieron 12 mL de HNO₃ concentrado. El vial se cerró y se colocó en un sistema de digestión Anton Paar Multiwave 7000, operado a una temperatura máxima de 270 °C y una presión de 20 bar. Una vez completado el programa de digestión, los extractos se dejaron enfriar y posteriormente, se aforaron con agua desionizada ultrapura hasta un volumen final de 25 mL.

Las soluciones resultantes se analizaron en un equipo ICP-OES Avio 220 Max (PerkinElmer), operado en modo axial. Para la cuantificación, se emplearon soluciones patrón de cobre para la elaboración de la curva de calibración, utilizando el método Cu 2ppm y estándares de verificación con una tolerancia del 10%. La determinación se llevó a cabo a una longitud de onda de 323.393 nm, seleccionada por su alta sensibilidad y mínima interferencia espectral. Debido a la saturación inicial de la señal, las muestras



fueron diluidas en una proporción 1:100. Como blanco se utilizó agua desionizada. Los resultados se expresaron en miligramos de cobre por gramo de pellet seco.

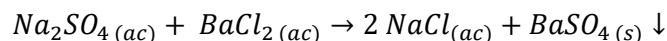
6.4 Experimentos de adsorción de sulfatos

6.4.1 Preparación de soluciones para la determinación de sulfatos

Para la evaluación de la capacidad de adsorción, se preparó una solución madre de sulfatos a una concentración de 1000 mg/L, disolviendo 0.1479 g de Na_2SO_4 anhidro en agua desionizada y aforando a 1 L. A partir de esta solución madre se prepararon soluciones de trabajo con concentraciones de 100, 250, 500 y 750 mg/L, utilizadas en los experimentos de adsorción y estudios de equilibrio.

6.4.2 Determinación de sulfatos por método turbidimétrico

La cuantificación de sulfatos se realizó mediante el método turbidimétrico, basado en la formación de sulfato de bario (BaSO_4) al reaccionar con cloruro de bario (BaCl_2) en medio ácido:



La absorbancia se midió a 420 nm en un espectrofotómetro UV-Vis Shimadzu UV-1280.

Se construyó una curva de calibración empleando soluciones patrón en el rango de concentración de 0 a 40 mg/L, de acuerdo con la NOM-127-SSA1-2021 (ver Apéndice A). Todas las mediciones se realizaron por triplicado.

La solución acondicionadora se preparó adicionando 300 mL de agua desionizada, 30 mL de HCl, 100 mL de alcohol isopropílico y 75 g de NaCl. Posteriormente, se añadieron 50 mL de glicerol y la mezcla se aforó a 500 mL. La solución de BaCl_2 se preparó al 5% p/v disolviendo 5 g de $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ en 100 mL de agua desionizada.

6.4.3 Experimentos de adsorción en sistema por lotes

Los experimentos se realizaron en sistema por lotes a 23 °C. En cada experimento se colocaron 1.0 g de pellets de QA-Cu de 0.5 cm, 100 mL de la solución de sulfatos a la concentración deseada, la velocidad de agitación magnética fue de 150 rpm. El pH se ajustó a 4.0 utilizando soluciones 0.1 M de HCl o NaOH y se verificó periódicamente durante el experimento.

Para los estudios cinéticos, se tomaron alícuotas de 0.5 mL en tiempos de 1, 2, 3, 4, 5, 6, 24 y 48 h. Cada alícuota fue disuelta en 24.5 mL de agua desionizada y se le añadió 2.5 mL de solución



acondicionadora y 2.5 mL de la solución de BaCl_2 al 5 % p/v. Después, para evitar la sedimentación, se midió la absorbancia a 420 nm durante los cinco minutos iniciales. Todos los experimentos se llevaron a cabo por triplicado.

6.4.4 Regeneración

Con el objetivo de evaluar la capacidad de regeneración y reutilización de los pellets QA-Cu, se llevaron a cabo estudios de adsorción-desorción en múltiples ciclos consecutivos. Estos experimentos permiten analizar la estabilidad estructural del adsorbente y la posible pérdida de eficiencia asociada a la ocupación irreversible de sitios activos o a la lixiviación del cobre dopante.

Los experimentos de reusabilidad se encuentran esquematizados en la Figura 12, empleando pellets de QA-Cu con una masa de 1.0 g, en 100 mL de solución de 1000 ppm, manteniendo las mismas condiciones para los experimentos de adsorción.

Cada ciclo consistió en dos etapas:

Etapas de adsorción

Los pellets fueron puestos en contacto con la solución de sulfato durante un tiempo suficiente para alcanzar el equilibrio de adsorción. Al finalizar esta etapa, la concentración residual de sulfato fue determinada por el método turbidimétrico, y se calculó el porcentaje de remoción.

Etapas de desorción

Posteriormente, los pellets saturados fueron separados de la solución y sometidos a un proceso de regeneración utilizando una solución acuosa de NaCl 2.0 M, seleccionada por su elevada fuerza iónica, la cual favorece el intercambio de aniones y la liberación de los sulfatos adsorbidos. La desorción se llevó a cabo durante 1 h, bajo agitación constante, hasta que la concentración de sulfatos en la solución alcanzara niveles cercanos a cero, indicando la finalización del proceso [106].

Tras cada etapa de desorción, los pellets fueron lavados con agua desionizada para eliminar restos de la solución regenerante y posteriormente secados a temperatura ambiente durante 12 h antes de iniciar el siguiente ciclo de adsorción.

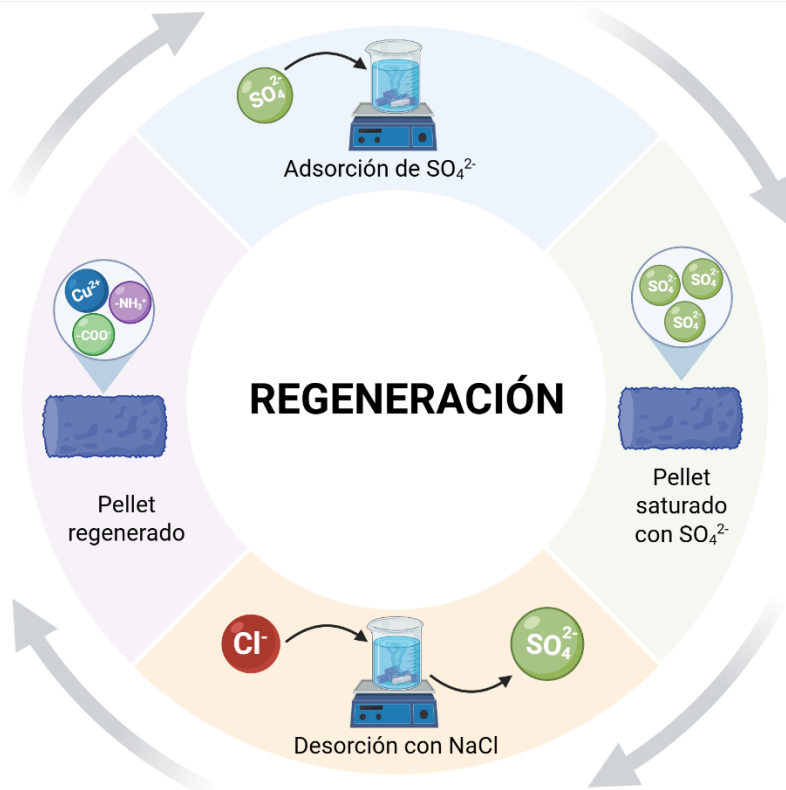


Figura 12. Esquema del proceso cíclico de adsorción–desorción de sulfato sobre pellets QA-Cu

7. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

7.1 Caracterización fisicoquímica

7.1.1 XRD

La Figura 13 presenta los difractogramas de rayos X correspondientes al Q, A y a los pellets QA y QA-Cu. El análisis por XRD permitió evaluar los cambios estructurales inducidos tras la formación de la matriz híbrida y el dopado con cobre.

La Figura 13 (a) muestra el difractograma del quitosano. Se observa una reflexión amplia centrada en $2\theta=20^\circ$, característica de la naturaleza semicristalina de este biopolímero. Esta reflexión se asocia a un ordenamiento de corto alcance en las cadenas poliméricas, relacionado con la formación de enlaces de hidrógeno intermoleculares entre los grupos amino e hidroxilo. La relativa amplitud de la señal indica la coexistencia de dominios particularmente ordenados con regiones amorfas, comportamiento típico



de quitosanos con grados de desacetilación y pesos moleculares similares a los empleados en este trabajo [107].

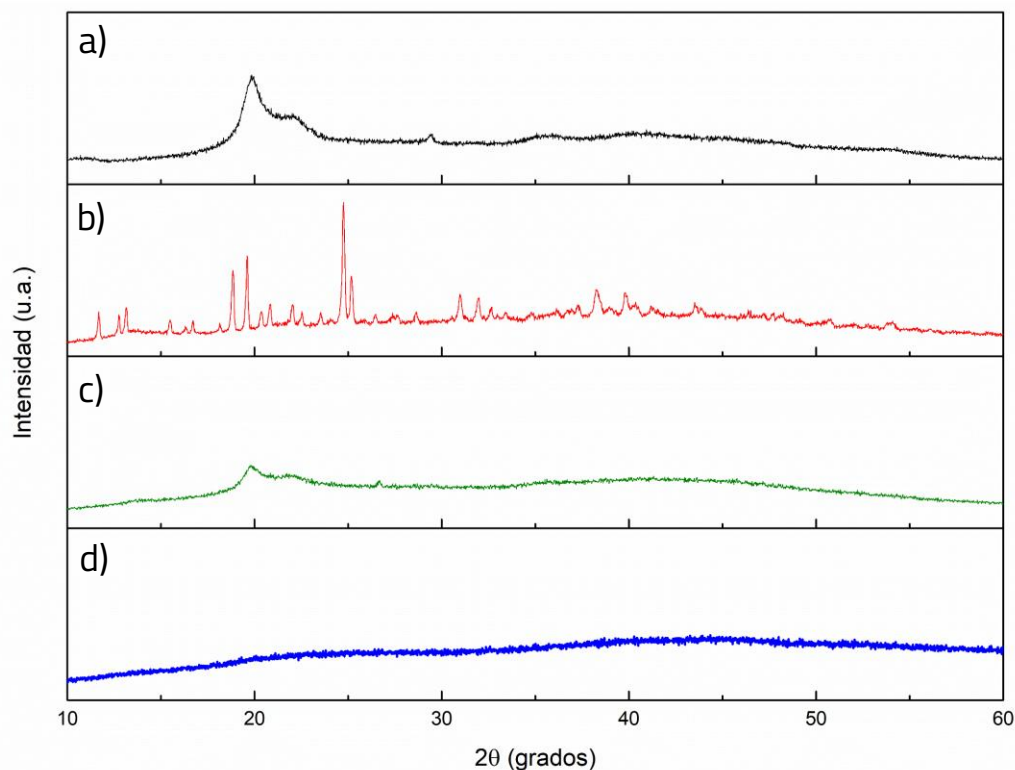


Figura 13. Difractogramas del a) Q, b) A, c) QA y d) QA-Cu

La Figura 13 (b) corresponde al difractograma del alginato de sodio, donde se identifican diversas reflexiones asociadas a la organización estructural de los bloques de ácido polimanurónico (M) y ácido poligulurónico (G). Las reflexiones atribuidas al ácido polimanurónico han sido reportadas como pertenecientes a una celda unitaria ortorrómbica de dos cadenas, con parámetros de red $a = 0.76$ nm, $b = 0.86$ nm y $c = 1.07$ nm, siendo el eje de la cadena aproximadamente 0.87 nm, en el grupo espacial $P2_12_12_1$ [108]. Estas reflexiones reflejan un cierto grado de orden estructural en el alginato previo a su procesamiento.

Las Figuras 13 (c) y (d) muestran los difractogramas correspondientes a los pellets QA y QA-Cu, respectivamente. En ambos materiales se observa una marcada disminución en la intensidad y definición de las reflexiones características de los precursores, evidenciando una pérdida significativa del orden cristalino original. La reflexión del quitosano en $2\theta \approx 20^\circ$ aparece atenuada o parcialmente enmascarada, lo que sugiere una alteración en el ordenamiento intermolecular tras los procesos de disolución, mezcla y reticulación iónica.



Este comportamiento puede atribuirse a la formación de nuevas interacciones entre los grupos funcionales del quitosano y el alginato, así como a posibles coordinaciones con las especies de cobre en el caso del pellet QA-Cu. Estas interacciones favorecen una reorganización supramolecular de las cadenas poliméricas y un incremento del desorden estructural, resultando en un material predominantemente amorfo.

Asimismo, no se detectaron reflexiones atribuibles a fases cristalinas de compuestos de cobre, lo que sugiere que el metal se encuentra altamente disperso o coordinado dentro de la matriz polimérica, sin formar dominios cristalinos detectables bajo las condiciones experimentales empleadas [109]. Es importante destacar que la pérdida de orden cristalino de largo alcance evidenciada por XRD no implica necesariamente una degradación química de los grupos funcionales constitutivos de la matriz, sino una modificación en el empaquetamiento y organización estructural de las cadenas.

7.1.2 FTIR

Con el objetivo de identificar los grupos funcionales presentes en los materiales y evaluar posibles interacciones químicas tras la formación de la matriz híbrida y el dopado metálico, se realizó el análisis por espectroscopía FTIR. La Figura 14 se presentan los espectros FTIR correspondiente al Q, A y a los pellets QA y QA-Cu.

En todos los espectros se observa una banda ancha en la región $3600-3300\text{ cm}^{-1}$, atribuida a las vibraciones de estiramiento de los grupos O-H y N-H, asociadas a los grupos hidroxilo y amina primaria del quitosano, así como de los grupos hidroxilo del alginato. Esta banda es característica de polisacáridos y se relaciona con la formación de puentes de hidrógeno intra e intermoleculares [110], [111], [112]. Asimismo, la señal en la región $2940-2870\text{ cm}^{-1}$ se asigna a las vibraciones de estiramiento C-H de los grupos alifáticos -CH y -CH₂ presentes en ambas estructuras poliméricas [110], [113].

En el espectro del Q se identifica una banda alrededor de 1645 cm^{-1} , correspondiente a la amida I, asociada principalmente al estiramiento del enlace C=O del grupo NHCOCH₃ [114]. La señal ubicada en 1586 cm^{-1} se atribuye a la vibración de flexión N-H de las aminas primarias, con contribución de la amida II [110], [111]. Las bandas en 1375 cm^{-1} y 1320 cm^{-1} se asignan a la deformación simétrica del grupo -CH₃ y al estiramiento C-N, respectivamente. Por su parte, las señales en 1148 cm^{-1} y 1024 cm^{-1} corresponden a vibraciones del enlace C-O-C y a la vibración esquelética de la cadena polisacárida [110], [111].

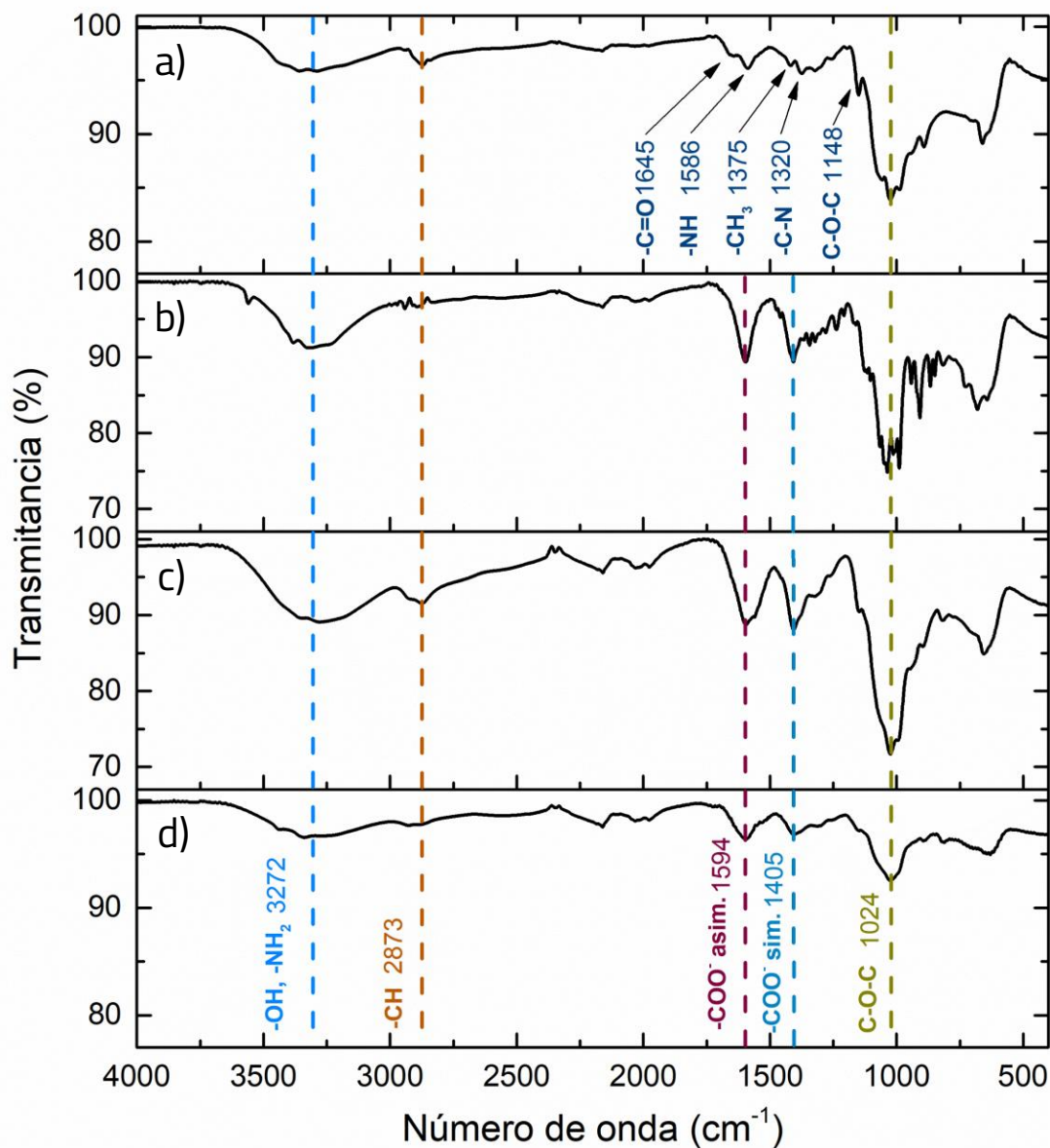


Figura 14. Espectros FTIR del a) Q, b) A, c) QA y d) QA-Cu

En el caso del A, se observan bandas características del grupo carboxilato. Las señales en 1594 cm⁻¹ y 1405 cm⁻¹ se asignan a las vibraciones de estiramiento asimétrico y simétrico del grupo -COO⁻, confirmando la presencia de residuos de ácido urónico en la estructura del polímero [82], [112], [113]. Adicionalmente, las bandas en la región 1102-1032 cm⁻¹ se asocian a vibraciones C-O-C del esqueleto polisacárido, mientras que las señales entre 950-880 cm⁻¹ se relacionan con vibraciones C-H de las unidades manurónicas [112].



En los espectros FTIR de los pellets QA y QA-Cu se conservan las bandas características del quitosano y el alginato, lo que indica que los grupos funcionales principales de ambos biopolímeros permanecen tras los procesos de mezcla, reticulación e incorporación de cobre. No obstante, se observan ligeras variaciones en la intensidad y pequeños desplazamientos en bandas asociadas a grupos amino y carboxilato, lo que sugiere la participación de estos grupos en interacciones electrostáticas y posibles coordinaciones con las especies metálicas.

En conjunto con el análisis estructural, estos resultados indican que la disminución del orden cristalino observada no implica una degradación química de los polímeros. Por el contrario, los cambios estructurales se asocian a una reorganización supramolecular de las cadenas inducida por la reticulación y la incorporación del cobre, conservándose la identidad química local del material.

7.1.3 XPS

La caracterización superficial por XPS de los pellets QA y QA-Cu, antes y después de la adsorción de sulfatos, permitió identificar los elementos presentes en la superficie de los materiales, así como analizar su abundancia química, la presencia de especies sulfatadas y el estado de oxidación del cobre y del azufre mediante espectros de alta resolución.

En la Figura 15 se muestra el espectro de barrido amplio del pellet QA. En este espectro se identificaron señales características del carbono (C 1s), oxígeno (O 1s) y nitrógeno (N 1s), localizadas en energías de enlace de 284.8, 531.3 y 399.3 eV, respectivamente [99]. La señal de nitrógeno se atribuye a los grupos amino y N-acetil presentes en la estructura del quitosano, confirmando la contribución de este biopolímero en la superficie del pellet.

Asimismo, se detectaron señales correspondientes a sodio (Na 1s, 1071.8 eV) y cloro (Cl 2p, 198.0 eV), asociadas al alginato de sodio. La presencia de sodio es consistente con la naturaleza del alginato en su forma sódica. En el caso del cloro, su detección puede atribuirse a trazas residuales del proceso industrial de obtención del alginato, el cual comúnmente incluye etapas de acidificación con HCl y posterior neutralización para la formación del alginato de sodio [115]. Considerando la alta sensibilidad superficial de la técnica XPS, es posible detectar pequeñas cantidades de iones cloruro adsorbidos o retenidos superficialmente en la matriz polimérica. La baja intensidad de esta señal sugiere que se trata de una especie residual que no forma parte de la estructura química principal del biopolímero.

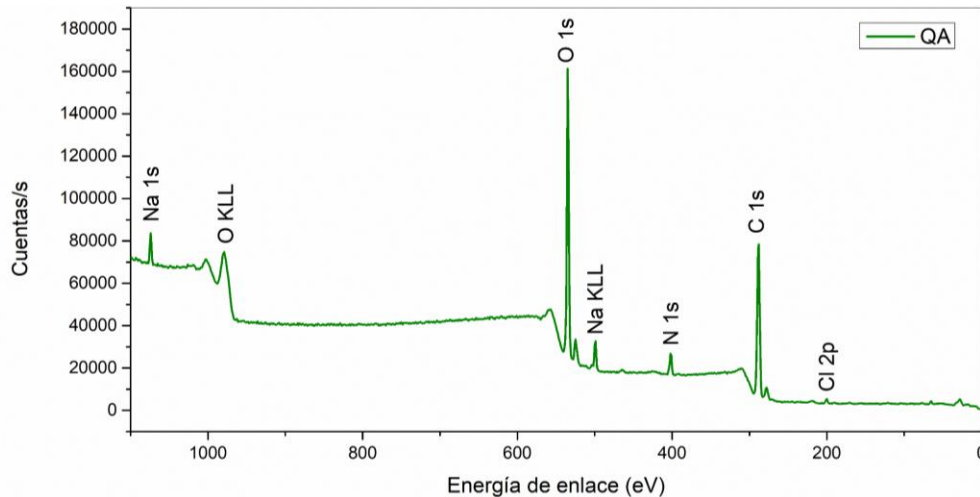


Figura 15. Espectro de barrido XPS del pellet de QA

En la Figura 16 se presentan los espectros de alta resolución correspondientes a las regiones C 1s, N 1s, O 1s y Cl 2p del pellet QA. La región C 1s puede descomponerse en tres contribuciones principales: a 284.8 eV, asociadas a enlaces C-C/C-H característicos de las cadenas alifáticas de los polisacáridos, a 286.2 eV, correspondiente a enlaces C-O-C provenientes de los enlaces glucosídicos presentes tanto en el quitosano como en el alginato y a 288.1 eV, atribuida a enlaces N-C=O y C=O relacionados con grupos amino acetil y carbonilo, respectivamente.

En la región O 1s se identifican tres contribuciones principales. La señal más intensa, localizada a 532.8 eV, corresponde a enlaces C-O-C propios de las unidades glucosídicas. A 531.3 eV se observa una señal asociada a oxígenos tipo O=C-N provenientes de grupos amino acetil, mientras que a 535.0 eV se detectó una contribución atribuida a enlaces O-C-O de los anillos D-glucosamina y/o N-acetil-D-glucosamina. En la región N 1s se observa una contribución principal a 399.6 eV atribuida a aminas libres (-NH₂) y otra a mayor energía de enlace (401.2 eV) asociada a especies amino protonadas (-NH₃⁺), reflejando el carácter policatiónico del quitosano en medio ácido. La región Cl 2p presenta un doblete característico de Cl⁻ con picos centrados en 197.7 eV y 199.4 eV.

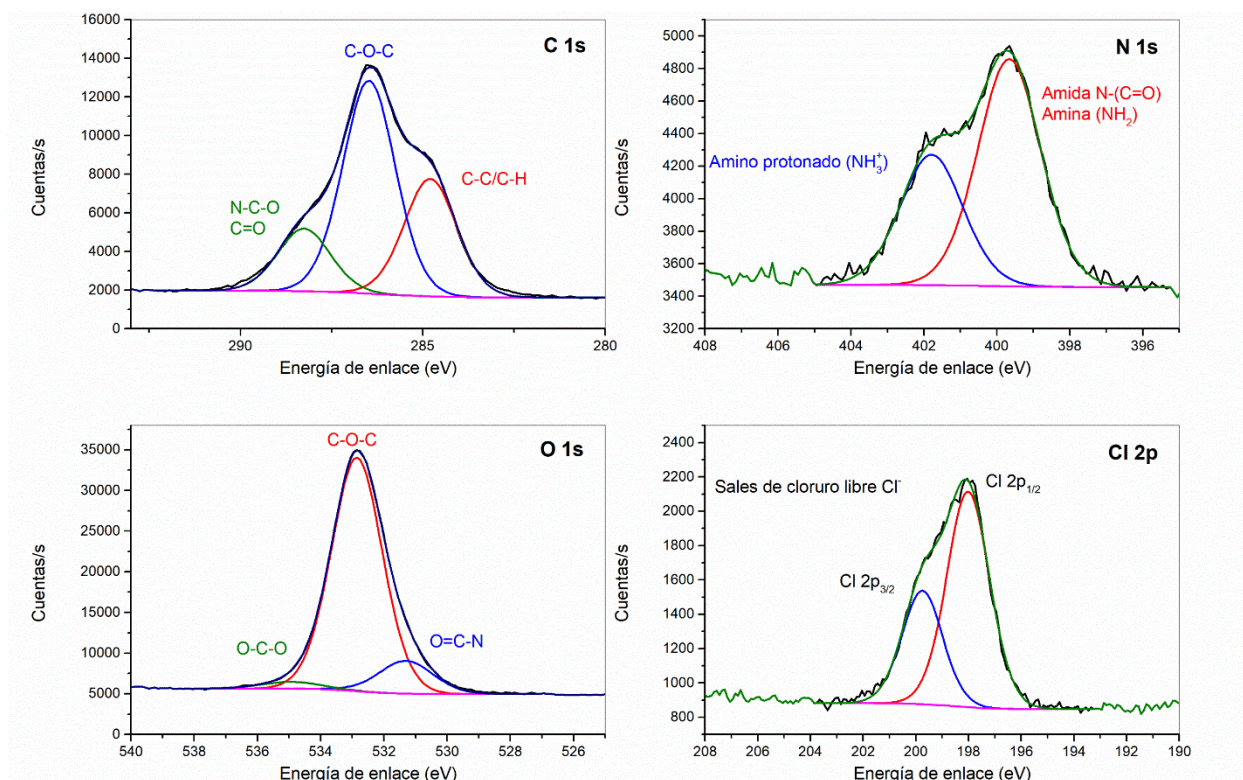


Figura 16. Espectros de alta resolución XPS de C 1s, N 1s, O 1s y Cl 2p del pellet QA

La Figura 17 muestra el espectro de barrido amplio del pellet QA-Cu antes del proceso de adsorción. En comparación con el pellet QA, se observa la aparición de nuevas señales en la región Cu 2p, localizadas aproximadamente entre 932 y 955 eV, lo que confirma la incorporación exitosa del cobre en la superficie de la matriz polimérica. La detección de estas señales indica que el dopaje genera especies metálicas accesibles superficialmente, capaces de participar directamente en procesos de interacción adsorbato-adsorbente.

Además, se identifican las regiones características de C 1s, N 1s, O 1s y Cl 2p asociadas a la estructura del sistema quitosano-alginato, lo que evidencia que la incorporación del metal no altera la composición elemental global del biopolímero. La señal de Cl 2p se atribuye tanto a residuos del alginato como al precursor empleado durante el dopaje (CuCl_2). En contraste, la intensidad relativa de la señal asociada al sodio disminuye respecto al pellet QA, sugiriendo un reemplazo parcial de cationes Na^+ del alginato por especies de cobre durante el proceso de incorporación metálica. En conjunto, el espectro confirma la modificación química superficial del material manteniendo la matriz orgánica original e incorporando centros metálicos activos.

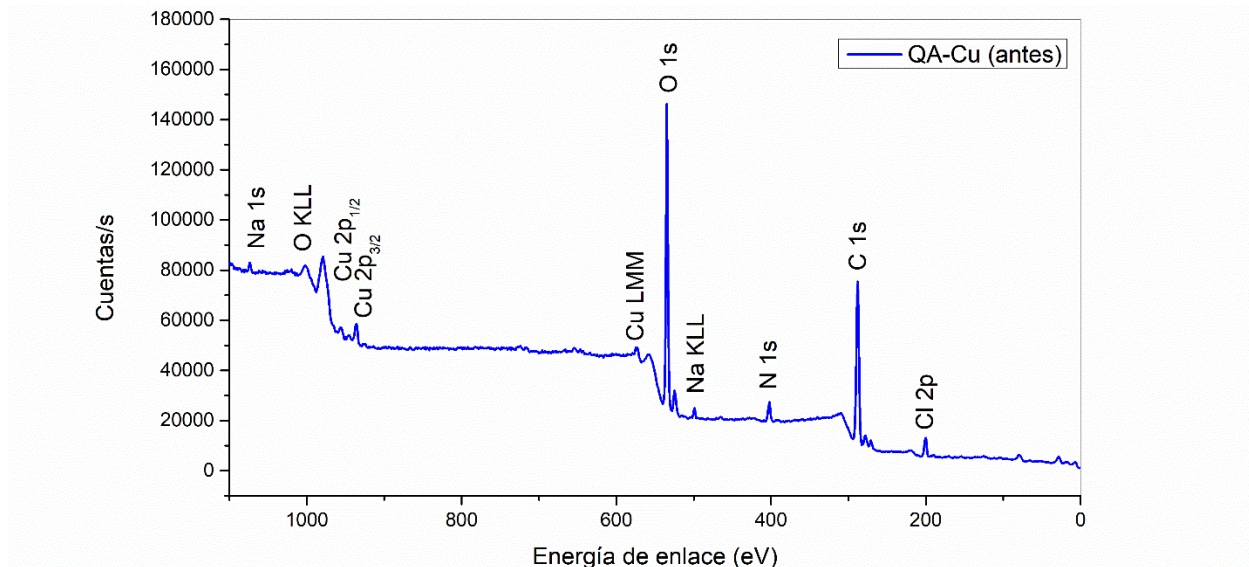


Figura 17. Espectro de barrido XPS del pellet QA-Cu

En la Figura 18 se muestran los espectros de alta resolución de las regiones C 1s y O 1s del pellet QA-Cu, los cuales presentan deconvoluciones similares a las observadas en el pellet QA, con señales asociadas a enlaces C–C/C–H, C–O–C, N–C=O y O–C=O. Estos resultados indican que la estructura química del biopolímero se conserva tras el dopaje con cobre, sin modificaciones significativas en los principales grupos funcionales.

En la región O 1s se distinguen tres contribuciones principales: la señal más intensa (~532.8 eV) atribuida a enlaces C–O–C; una contribución alrededor de 531.3 eV asociada a oxígenos tipo O=C–N y O–C=O, la cual puede incluir aportes de enlaces O–Cu derivados de la coordinación del metal con grupos oxigenados de la matriz [116]; y una señal a mayor energía (~534.9 eV) atribuida a enlaces O–C–O.

En la región N 1s se distinguen señales asociadas a aminas libres (–NH₂) centradas en 399.6 eV y especies amino protonadas (–NH₃⁺) alrededor de 401.2 eV, sugiriendo la participación de los grupos amino del quitosano en la coordinación del ion metálico y su posible protonación durante la síntesis [111]. La región Cl 2p presenta un doblete característico de Cl[–] localizado en 198.1 eV y 199.7 eV, atribuible tanto a residuos del alginato como al precursor CuCl₂.

En la región Cu 2p se identifican dos señales principales correspondientes a las transiciones Cu 2p_{3/2} y Cu 2p_{1/2}. La señal centrada en 934.6 eV se asigna a especies Cu(II), mientras que una contribución a menor energía (~932.5 eV) se atribuye a especies Cu(I), evidenciando la coexistencia de distintos estados de oxidación del cobre en la superficie del pellet.

La presencia simultánea de Cu(II) y Cu(I) sugiere procesos de reducción parcial del Cu(II) inducidos por grupos funcionales donadores de electrones presentes en la matriz polimérica, tales como hidroxilos y grupos amino, comportamiento consistente con sistemas basados en biopolímeros [117].

El análisis del parámetro Auger modificado (α), calculado a partir de la energía de enlace del Cu $2p_{3/2}$ y la energía cinética de la transición Cu LMM, arrojó un valor aproximado de 1849.3 eV (Ver apéndice B), característico de especies Cu(I) coordinadas a oxígeno.

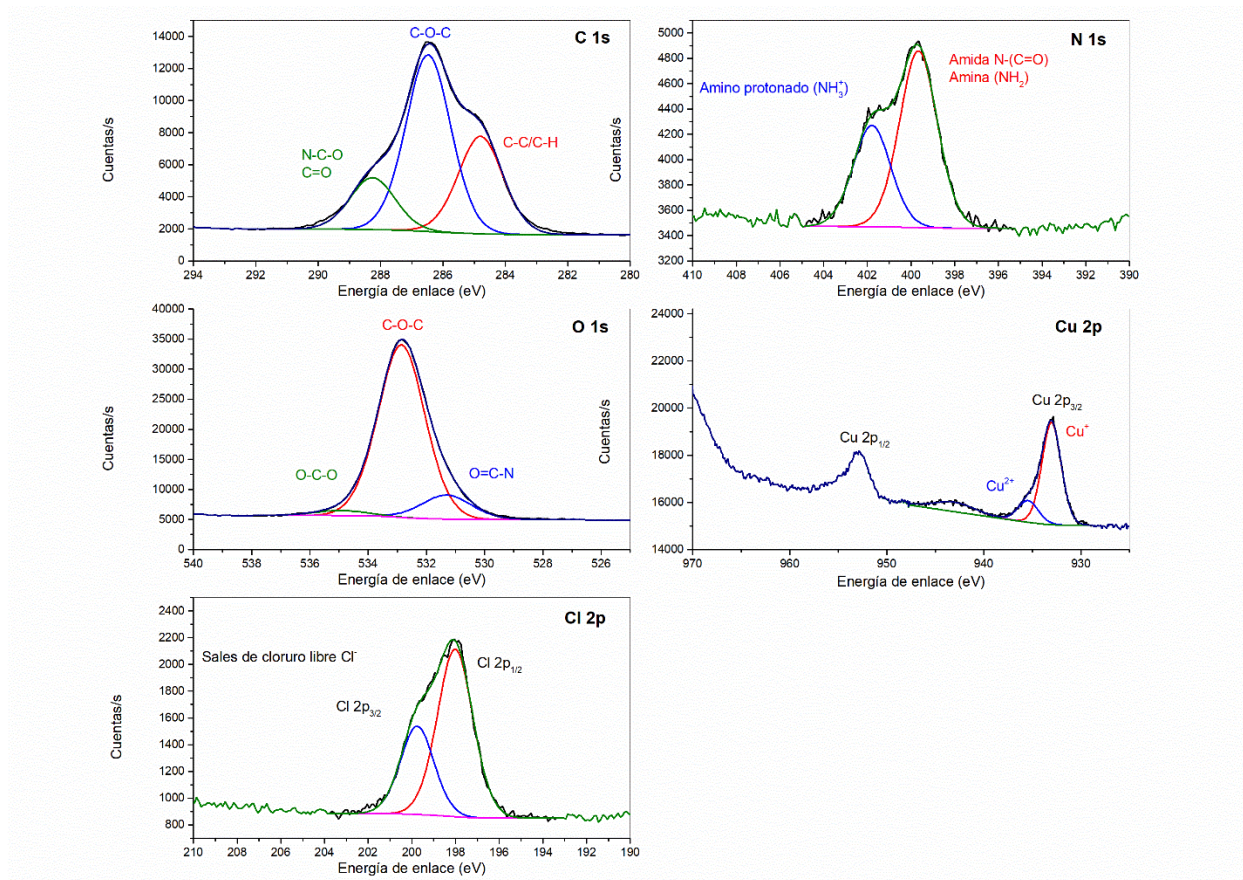


Figura 18. Espectros de alta resolución XPS de C 1s, N 1s, O 1s, Cu 2p y Cl 2p del pellet QA-Cu

Tras el proceso de adsorción, la Figura 19 muestra el espectro de barrido amplio del pellet QA-Cu, donde aparece una nueva señal correspondiente al azufre en la región S 2p (168.9 eV), característica de especies sulfatadas, confirmado la adsorción de iones sulfato en la superficie del material. Simultáneamente, desaparecen las señales correspondientes al sodio (Na 1s), lo que sugiere un



proceso de intercambio iónico entre los cationes Na^+ del alginato y los aniones sulfato presentes en la solución.

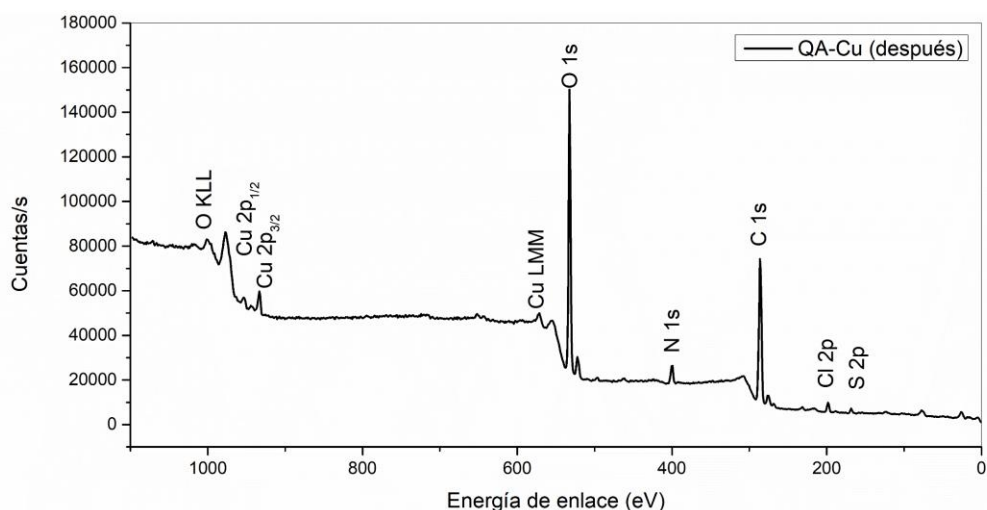


Figura 19. Espectro de barrido XPS del pellet de QA-Cu después de la adsorción de sulfatos

Los espectros de alta resolución (Figura 20) evidencian cambios químicos inducidos por la adsorción de sulfatos en la superficie del pellet QA-Cu. En la región N 1s se distinguen señales asociadas a aminas libres (399.6 eV) y a especies amino protonadas (401.3 eV) [118]. La presencia simultánea de ambas contribuciones indica una protonación parcial de los grupos amino del quitosano bajo las condiciones de evaluación (pH 4.0), lo cual genera centros con carga positiva ($-\text{NH}_3^+$) capaces de establecer interacciones electrostáticas con los aniones sulfato. Esta conducta es coherente con la naturaleza policationica del quitosano en medio ácido y apoya el papel de los grupos nitrogenados como lugares activos principales en el proceso de adsorción.

En la región S 2p de alta resolución se confirma la aparición de una señal centrada en el intervalo 168.1–168.9 eV, característica de especies sulfatadas (SO_4^{2-}) adsorbidas en la superficie del material. La posición energética de esta señal corresponde a azufre en su estado de oxidación +6, típico de sulfatos, y no muestra desplazamientos significativos que sugieran transformación química del anión. Asimismo, no se detectan señales en el intervalo 161–163 eV, rango asociado a sulfuros metálicos, lo que permite descartar la formación de Cu_2S o especies reducidas de azufre. En consecuencia, el cobre previamente identificado permanece estabilizado principalmente como especies Cu–O, tales como Cu(I) coordinado o Cu_2O , sin participación en procesos de reducción del sulfato [119].



Estos resultados indican que la adsorción ocurre mediante un mecanismo predominantemente no redox, en el cual el sulfato se fija en la superficie a través de interacciones electrostáticas con grupos amino protonados, posibles interacciones de coordinación superficial con centros Cu(I)/Cu(II), y procesos de intercambio iónico, sin alteración del estado de oxidación del anión.

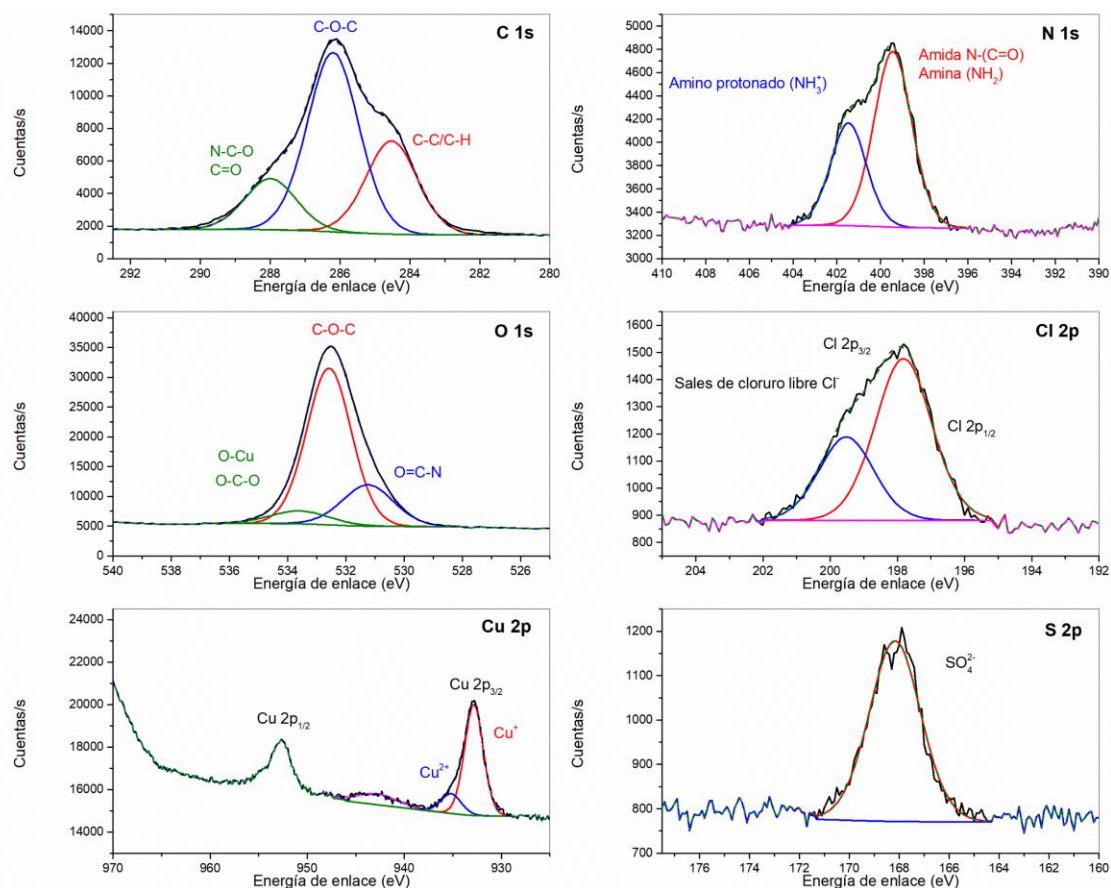


Figura 20. Espectros de alta resolución XPS del pellet QA-Cu después de la adsorción de sulfatos

Estos resultados indican que la adsorción de sulfatos en el pellet QA-Cu ocurre mediante un mecanismo combinado que involucra interacciones electrostáticas con grupos amino protonados del quitosano, intercambio iónico con cationes de sodio del alginato y la participación de centros metálicos de cobre en la superficie del material, sin que se produzcan procesos de reducción del sulfato. En la Tabla 14 se resumen los porcentajes atómicos (%At.) de los elementos detectados en cada pellet.



Tabla 14. Composición elemental de los pellets antes y después de la adsorción de sulfatos

Adsorbente	C	O	N	Na	Cl	Cu	S
	%At.	%At.	%At.	%At.	%At.	%At.	%At.
QA	60.80	32.84	4.28	1.42	0.66	-	-
QA-Cu (antes)	59.80	31.99	3.94	0.50	2.69	1.08	-
QA-Cu (después)	59.70	33.33	3.94	-	1.47	0.49	1.07

La Tabla 15 muestra la región, asignación, Energía de enlace (eV) y porcentaje de abundancia (%Ab) de cada especie reportada para los pellets QA, QA-Cu antes y después de la adsorción de sulfatos.

Tabla 15. Energía de enlace (BE) y porcentaje de abundancia (%Ab.) para los pellets de QA y QA-Cu

Region	QA		QA-Cu (antes)		QA-Cu (después)		Asignación
	BE (eV)	%Ab.	BE (eV)	%Ab.	BE (eV)	%Ab.	
C 1s	284.8	28.72	284.8	29.90	284.5	28.82	C-C / C-H
	286.4	54.90	286.4	54.16	286.2	55.34	N-C-O / C=O
	288.1	16.38	288.2	15.94	287.9	15.84	C-O-C
O 1s	531.3	14.81	531.3	12.56	531.2	21.58	O=C-N
	532.8	80.09	532.8	84.55	532.5	70.66	C-O-C
	535.0	5.10	534.9	2.89	533.5	7.76	O-C-O
N 1s	399.3	77.36	399.6	63.65	399.4	64.39	N-(C=O) / -NH ₂
	401.4	24.64	401.7	36.35	401.4	35.61	-NH ₃ ⁺
Na 1s	1071.8	100	1071.8	100	-	-	NaCl
Cl 2p	198.0	66.68	197.7	66.68	197.8	66.68	NaCl
	199.7	33.32	199.4	33.32	199.5	33.32	CuCl ₂
Cu 2p	-	-	933.0	81.45	932.8	83.65	Cu ⁺
	-	-	935.4	18.55	935.1	16.35	Cu ²⁺
S 2p	-	-	-	-	168.1	100	SO ₄ ²⁻

7.1.4 SEM-EDX

Las micrografías obtenidas de los pellets de QA-Cu antes de la adsorción de sulfatos (Figura 21 a) muestran una superficie relativamente compacta, con zonas irregulares y presencia de láminas o escamas superpuestas. Esta morfología es característica de materiales poliméricos reticulados, donde se observa una estructura heterogénea con regiones densas y áreas más rugosas, lo cual puede favorecer la retención de especies iónicas al incrementar el área superficial efectiva.

El análisis elemental previo a la adsorción (Figura 21 b) confirma la presencia mayoritaria de carbono y oxígeno, asociados a la matriz polimérica del quitosano y alginato. Asimismo, se detecta una cantidad significativa de cobre, atribuida a la incorporación del CuCl_2 durante el dopaje de los pellets.

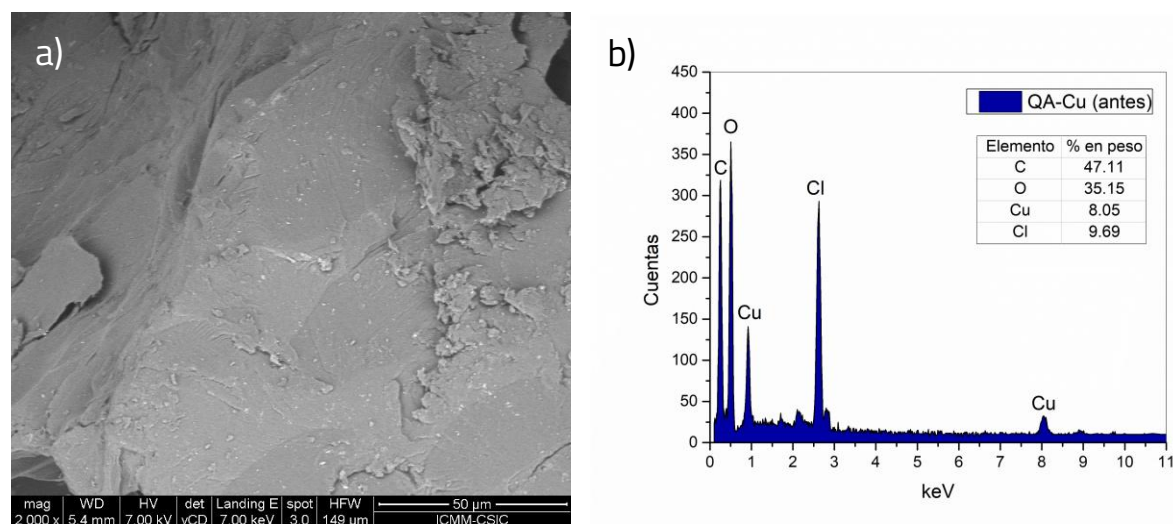


Figura 21. a) Micrografía SEM y b) análisis EDX del pellet QA-Cu antes de la adsorción de sulfatos

El mapeo químico (Figura 22) muestra una distribución homogénea del carbono y oxígeno a lo largo de la superficie analizada, confirmando la uniformidad de la matriz polimérica. Por su parte, el cobre presenta una dispersión relativamente uniforme, sin formación de aglomerados evidentes, lo que sugiere que el metal se encuentra bien disperso dentro de la superficie del pellet. El cloro también muestra una distribución consistente con la del cobre derivada del precursor de dopaje.

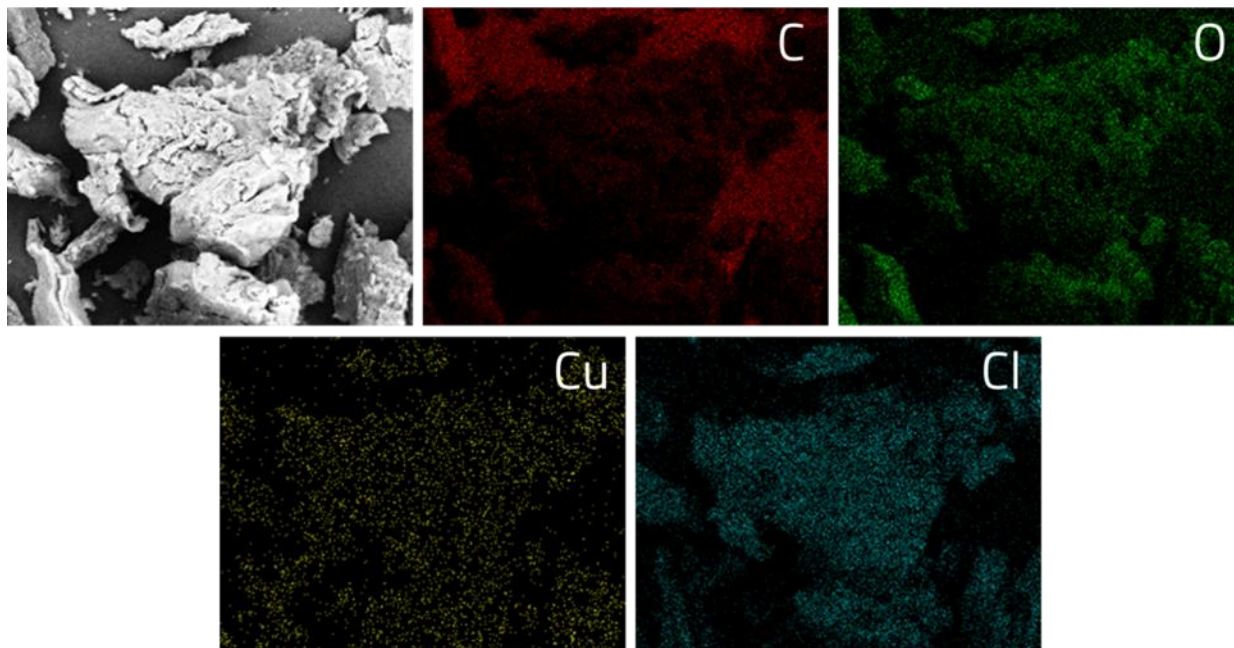


Figura 22. Mapeo químico del pellet de QA-Cu (antes de la adsorción de sulfatos)

Después de la adsorción de sulfatos, la micrografía (Figura 23 a) evidencia cambios en la morfología superficial del pellet, observándose una superficie más rugosa y con mayor presencia de fragmentación y depósitos irregulares. Estos cambios pueden asociarse a la interacción del material con la solución acuosa y a la fijación de los iones sulfato sobre los sitios activos del adsorbente.

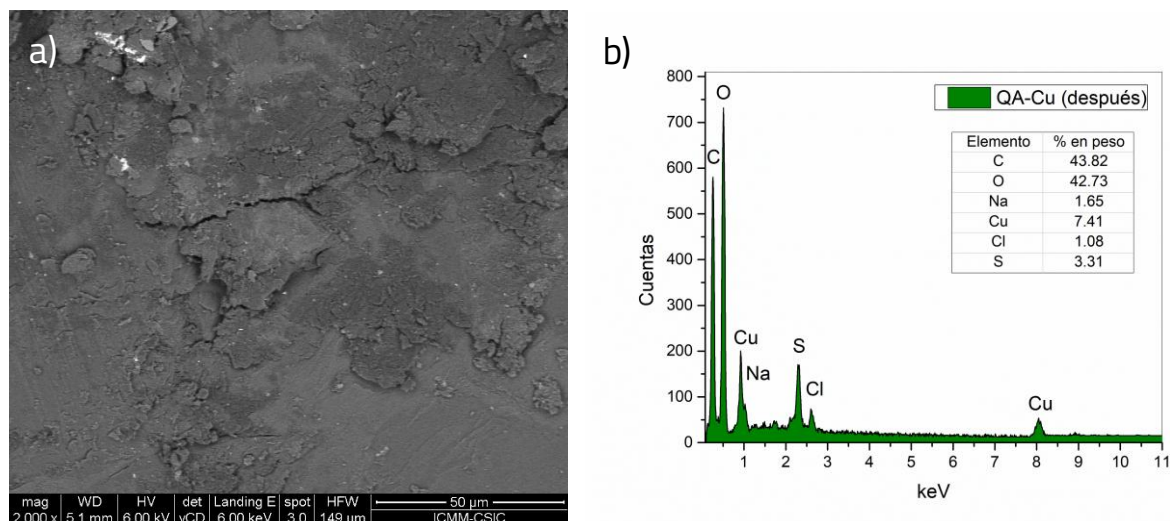


Figura 23. a) Micrografía SEM y b) análisis EDX del pellet QA-Cu después de la adsorción de sulfatos

El espectro EDX posterior a la adsorción posterior a la adsorción (Figura 23 b) revela la aparición de una señal correspondiente al azufre, con un contenido aproximado de 3.31 % m/m, confirmando la retención

de sulfatos en el material. De la misma manera, se observa una disminución significativa del contenido de cloro de alrededor del 1.08 % m/m, lo que sugiere un posible mecanismo de intercambio iónico entre los aniones de cloruro inicialmente asociados al cobre y los iones sulfato presentes en la solución. El contenido de cobre se mantiene relativamente constante (alrededor del 7.41 %), indicando que el cobre permanece en la matriz polimérica durante el proceso de adsorción.

Los mapeos elementales (Figura 24) posteriores a la adsorción mostraron que el azufre se distribuyó homogéneamente sobre la superficie del pellet, lo cual indica que la adsorción de sulfatos no se limita a zonas localizadas, sino que ocurre a lo largo del material. Además, la coincidencia espacial entre las señales de cobre y azufre sugiere que el cobre juega un papel clave como sitio activo en la interacción con los iones sulfato, posiblemente mediante mecanismos de complejación o atracción electrostática.

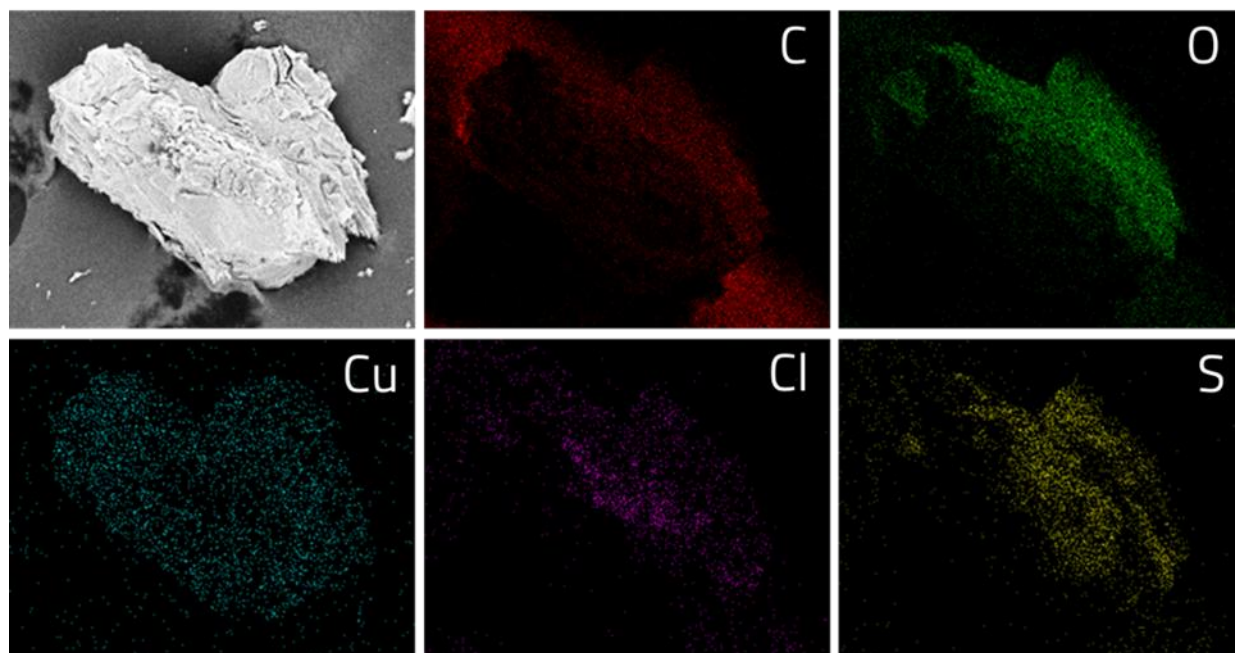


Figura 24. Mapeo químico del pellet de QA-Cu (después de la adsorción de sulfatos)

7.1.5 Porosimetría por intrusión de mercurio

La porosimetría por intrusión de mercurio se empleó para evaluar las propiedades texturales y estructurales de los pellets QA y QA-Cu, permitiendo determinar parámetros como volumen total de poro, área superficial, distribución de tamaño de poro y densidad aparente. Esta técnica se fundamenta en la introducción forzada de mercurio en una estructura porosa bajo una presión controlada.

Los resultados obtenidos se presentan en la Tabla 16. El volumen total de poro del pellet QA-Cu disminuyó aproximadamente un 10 % respecto al pellet QA, lo que sugiere un bloqueo parcial de los



poros debido a la incorporación de iones Cu^{2+} dentro de la red polimérica. De manera consistente, el área superficial accesible al mercurio del pellet QA-Cu fue aproximadamente 3.4 veces menor que la del pellet QA- lo cual puede atribuirse a la reducción del número de poros pequeños y al recubrimiento parcial de la superficie interna por especies de cobre.

Tabla 16. Resultados de porosimetría por intrusión de mercurio de los pellets de QA y QA-Cu

Datos de intrusión	QA	QA-Cu
Volumen total intruido (mL/g)	0.480	0.431
Área superficial específica (m ² /g)	2.971	0.864
Diámetro medio de poro (volumen) (μm)	90.429	96.400
Diámetro medio de poro (área) (μm)	858	606
Diámetro de poro medio (4V/A) (nm)	647	1997
Densidad (g/mL)	0.851	0.927
Porosidad (%)	40.890	40.017

Considerando que la porosimetría por intrusión es especialmente sensible a poros macroscópicos, esta disminución refleja cambios reales en la accesibilidad estructural del material. La distribución de tamaño de poro fue unimodal para ambos pellets, indicando una estructura porosa relativamente homogénea (Figura 25). Sin embargo, el diámetro promedio de poro calculado mediante el parámetro 4V/A para el pellet QA-Cu fue aproximadamente 3.1 veces mayor que el del pellet QA, lo que sugiere que la incorporación de cobre favorece la desaparición o bloqueo de poros de menor tamaño y el predominio de poros de mayor diámetro. En cuanto a las propiedades de densidad, el pellet QA-Cu presentó una densidad aparente 8.9 % mayor en comparación con el pellet QA, lo cual se asocia con una estructura más compacta y un menor volumen de poro accesible, mientras que la porosidad total permaneció similar en ambos materiales.

Los pellets mostraron características típicas de materiales macroporosos. La incorporación de iones de cobre en la matriz QA generó una reducción del volumen total de poro y del área superficial accesible, junto con un incremento del diámetro medio de poro, evidenciando una reorganización estructural de la red polimérica. Estas modificaciones texturales pueden influir directamente en el comportamiento

de adsorción de sulfatos, al modificar la accesibilidad y la naturaleza de los sitios activos disponibles para la interacción adsorbato–adsorbente.

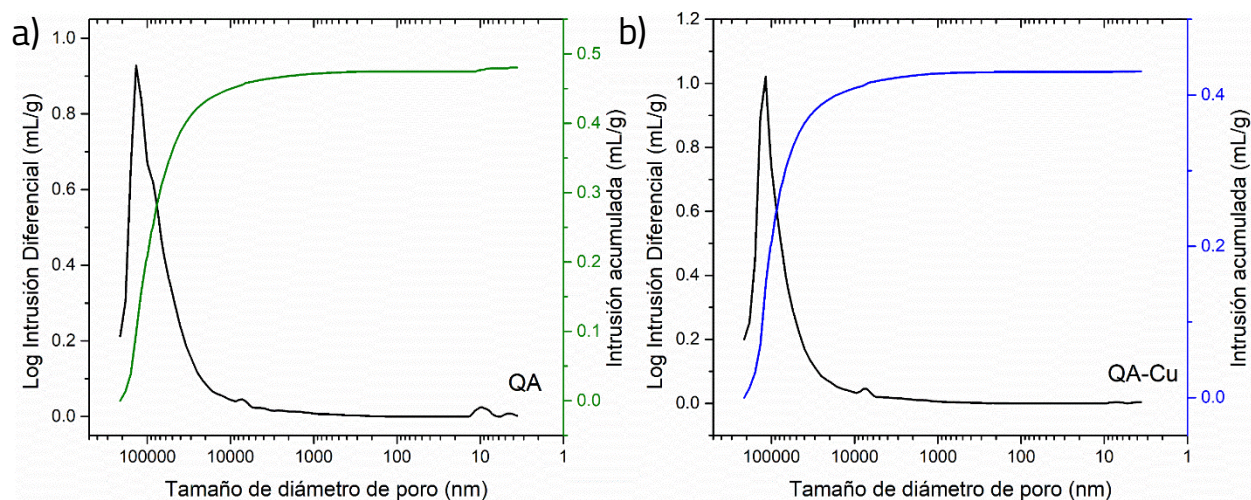


Figura 25. Distribución de tamaño de poro y volumen acumulado por porosimetría de intrusión de mercurio del pellet de a) QA y b) QA-Cu

7.1.6 TGA-FTIR

El análisis termogravimétrico del quitosano, alginato y de los pellets de QA y QA-Cu, complementando con la identificación de los gases desprendidos a través de espectroscopía FTIR permitieron caracterizar las etapas de degradación térmica como función de la temperatura.

Los espectros FTIR de los gases liberados por Q, A y QA a temperaturas cercanas a ~ 97 °C, 240–315 °C y 350–450 °C (Figura 26) mostraron bandas localizadas en la región $3750\text{--}3500\text{ cm}^{-1}$, asociadas a vibraciones de estiramiento de grupos –OH.

A bajas temperaturas (~ 97 °C), estas señales se atribuyen principalmente a la liberación de agua fisorbida. En contraste, a temperaturas superiores (240–450 °C), las bandas se relacionan con la formación de vapor de agua generado durante procesos de deshidratación química y degradación térmica de las cadenas poliméricas, más que con la desorción de humedad previamente adsorbida [120]. La banda observada en alrededor de 2350 cm^{-1} y 660 cm^{-1} se atribuye a las vibraciones de estiramiento asimétrico del CO_2 (ν_3), lo que indica procesos de descarboxilación y ruptura de la cadena polisacárida. Asimismo, la señal en 2180 cm^{-1} y 2106 cm^{-1} corresponde a vibraciones de estiramiento de enlaces C=O y C=C, respectivamente, provenientes de la presencia de monóxido de carbono [121].

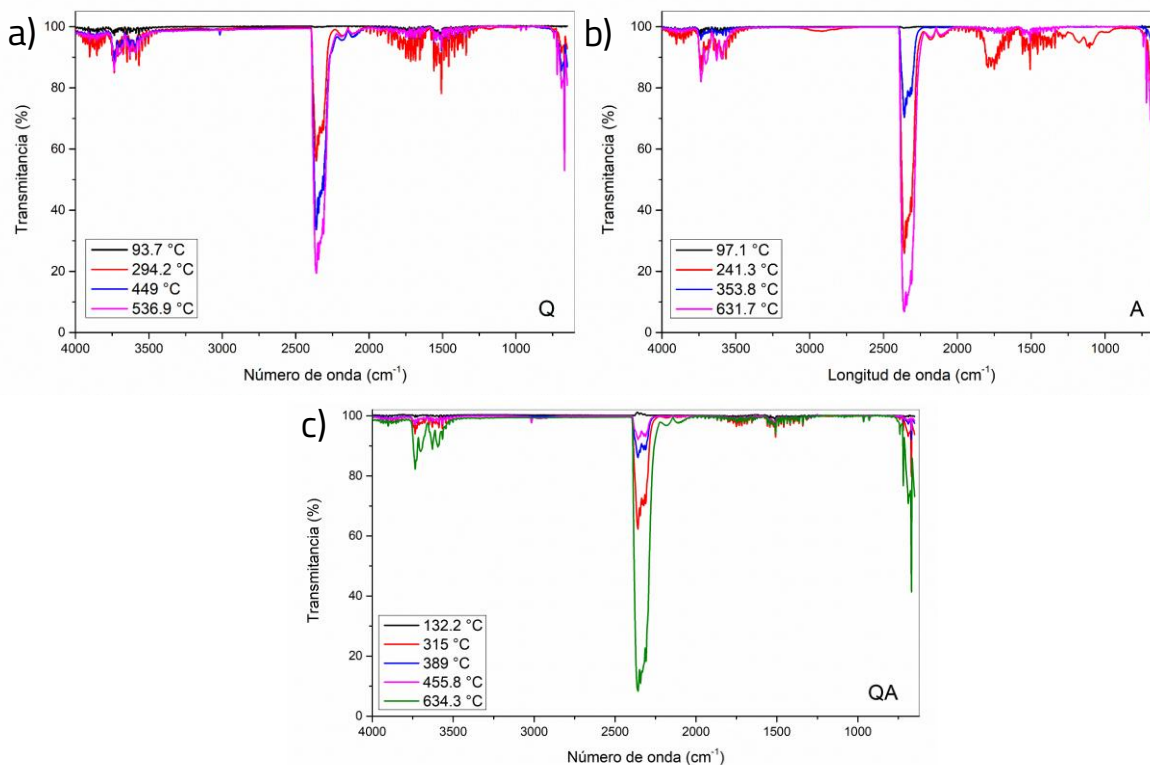


Figura 26. Espectro FTIR del a) Q, b) A y c) QA durante el TGA

Los perfiles de descomposición térmica del quitosano, alginato de sodio y del pellet pulverizado QA se muestran en la Figura 27. En todos los casos se identifican al menos tres principales etapas principales de pérdida de masa, características de matrices polisacáridas.

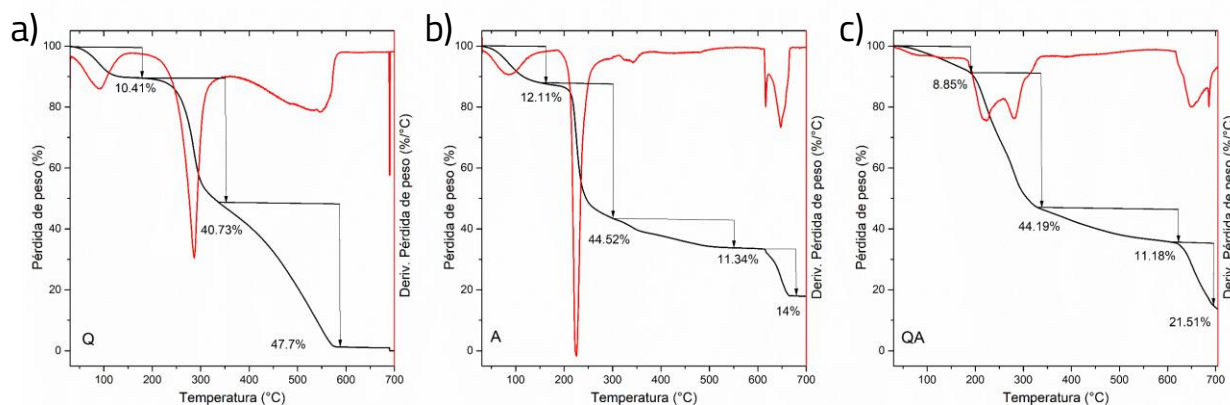


Figura 27. Análisis TGA-DTG del a) Q, b) A y c) QA

La primera etapa, observada entre 50 y 180 °C, se atribuye a la eliminación de agua fisiorbida y débilmente enlazada. En esta región, el Q y el A presentan pérdidas de masa de 10.41 % y 12.11 %, respectivamente, mientras que el pellet QA muestra una pérdida ligeramente menor (8.85 %), lo que

sugiere una mayor compactación e interacción intermolecular que dificulta la liberación de humedad [122]. La segunda etapa, que ocurre aproximadamente entre 180 y 400 °C, corresponde a la degradación térmica principal de las cadenas polisacáridas [122]. En esta región tiene lugar procesos como la degradación de la cadena principal del quitosano, la ruptura de enlaces glucosídicos, así como la conversión de monómeros y fragmentos del alginato en Na_2CO_3 [123], [124]. Finalmente, la tercera etapa, a temperaturas superiores a 400-700 °C, se asocia a la carbonización y descomposición progresiva de otros grupos en moléculas más pequeñas como agua, CO_2 y otros gases [125]. El porcentaje de residuo final sugiere diferencias en la estabilidad térmica y en el grado de entrecruzamiento de las matrices, siendo el pellet de QA el que presenta un comportamiento intermedio entre sus componentes individuales.

En la Figura 28 se presentan los espectros FTIR de los gases desprendidos durante la descomposición térmica del pellet QA-Cu antes y después del proceso de adsorción de sulfatos.

Se observan cambios relevantes en los perfiles espectrales, atribuibles tanto a la incorporación del ion Cu^{2+} en la matriz como a la interacción posterior con los aniones sulfato. Durante la región de degradación principal (~180-400 °C), el material después de la adsorción presenta una mayor intensidad de las bandas asociadas a CO_2 (~2400 cm^{-1}) y a especies oxigenadas volátiles, lo que sugiere rutas de degradación y rompimiento de los anillos glucosamina del quitosano, acompañado de la generación de CO_2 [126].

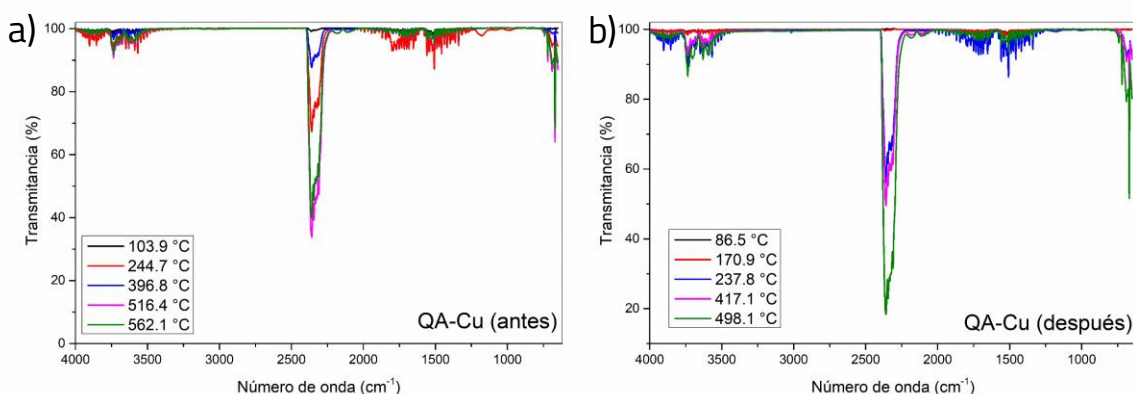


Figura 28. Espectro FTIR del pellet a) QA-Cu antes y b) después de la adsorción de sulfatos

El comportamiento termogravimétrico del pellet QA-Cu antes y después de la adsorción de sulfatos se muestra en la Figura 29. En ambos casos se identifican tres etapas principales de pérdida de masa.

La primera etapa, entre 50-180 °C, se socia a la eliminación de agua fisisorbida, sin embargo, el pellet después de la adsorción presenta una pérdida ligeramente menor, lo que indica una mayor retención

de humedad, posiblemente relacionada con interacciones electrostáticas adicionales entre los sulfatos adsorbidos y los grupos -NH_3^+ y -OH del quitosano y alginato.

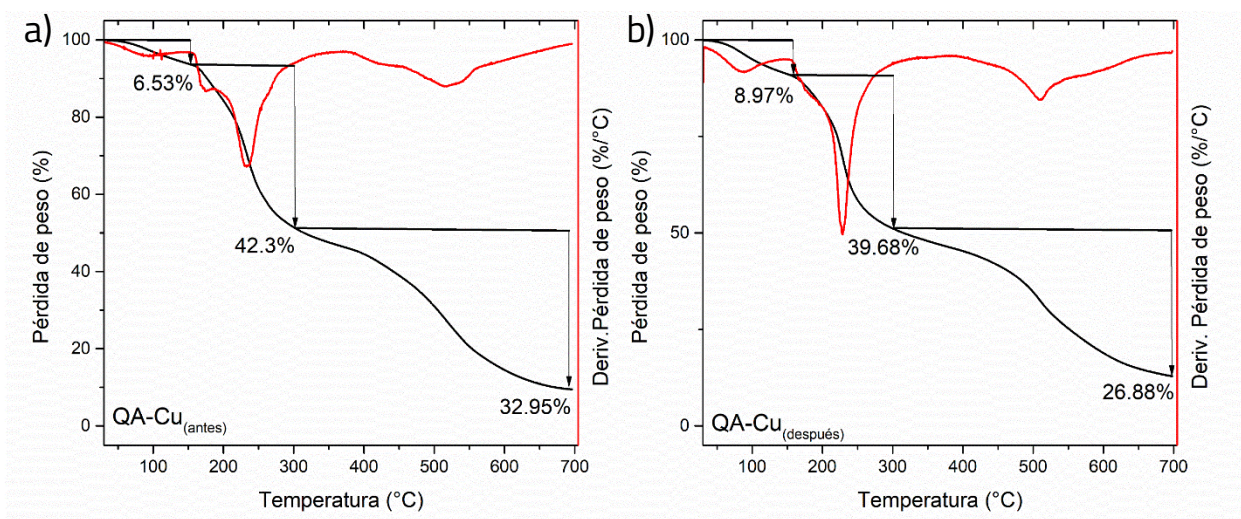


Figura 29. Análisis TGA-DTG del pellet a) QA-Cu antes y b) después de la adsorción de sulfatos

La segunda etapa, comprendida entre 180-400 °C, muestra diferencias claras entre ambos materiales. En el pellet QA-Cu previo a la adsorción, esta región está dominada por la ruptura de enlaces glucosídicos, la desacetilación residual del quitosano y la descomposición de los grupos carboxilato del alginato. Tras la adsorción de sulfatos, esta etapa se desplaza ligeramente hacia temperaturas mayores y presenta una menor velocidad de pérdida de masa, lo que indica un incremento en la estabilidad térmica de la matriz.

Finalmente, a temperaturas superiores a 400 °C, el pellet después de la adsorción muestra un mayor porcentaje de residuo sólido. Este aumento en la masa residual es consistente con la presencia de especies inorgánicas térmicamente estables, como sulfatos, cobre o sales mixtas formadas dentro de la matriz. La persistencia de este residuo a altas temperaturas sugiere que los sulfatos no solo se encuentran adsorbidos superficialmente, sino que podrían estar parcialmente incorporados en la estructura del pellet.

7.1.7 pH_{PZC}

El pH_{PZC} se obtuvo mediante el método de ajuste de pH, registrando la variación entre el pH inicial y el pH final de las suspensiones después del equilibrio. La intersección donde el $\Delta\text{pH}=0$ corresponde al pH_{PZC} de los pellets. La Figura 30 muestra los resultados obtenidos para los pellets de QA y QA-Cu.

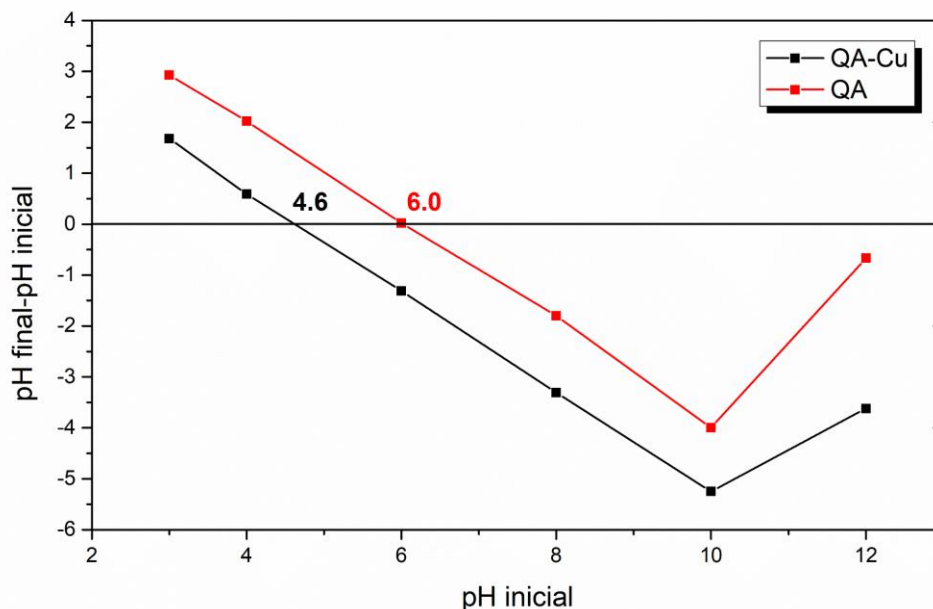


Figura 30. Punto de carga cero para los pellets de QA y QA-Cu

Los resultados indican que los pellets de QA presentan un pH_{PZC} de 6.0, mientras que los pellets QA-Cu muestran un valor de 4.6. Cuando el pH de la solución es menor que el pH_{PZC} , la superficie del adsorbente adquiere carga positiva, en cambio, a valores de pH superiores, la superficie se encuentra cargada negativamente [127]. La incorporación de cobre en los pellets de QA provoca un desplazamiento del pH_{PZC} hacia valores más ácidos, lo que sugiere un incremento en la acidez superficial del material. Este comportamiento puede atribuirse a la modificación de los grupos funcionales activos del quitosano y el alginato mediante interacciones de coordinación metal-ligando, tales como enlaces Cu-O y Cu-N, las cuales alteran la distribución de carga superficial del adsorbente. Estudios previos han reportado que la funcionalización de materiales adsorbentes con especies metálicas puede disminuir el valor del pH_{PZC} debido a la generación de nuevos sitios ácidos y a cambios en las propiedades electrónicas de la superficie [54], [128].

Considerando que la adsorción de aniones se favorece cuando el pH de la solución es menor que el pH_{PZC} , condición en la cual la superficie del adsorbente adquiere carga positiva por protonación de los grupos funcionales, se infiere que la adsorción del ion sulfato se optimiza a pH 4.0. Bajo estas condiciones electrostáticas favorables, se promueve la atracción entre la superficie protonada del material y las especies sulfato presentes en solución, fenómeno ampliamente reportado para la adsorción de aniones en materiales modificados superficialmente [127].

7.1.8 Potencial Zeta

Los valores promedio de potencial zeta obtenidos para los pellets fueron aproximadamente -54.05 mV, $+37.1$ mV y -24.72 mV para los materiales QA, QA-Cu antes de la adsorción y QA-Cu después de la adsorción de sulfatos, respectivamente. La distribución del potencial zeta para cada sistema se presenta en la Figura 31, donde se observa un desplazamiento progresivo de la carga superficial asociado tanto a la incorporación del cobre como al posterior proceso de adsorción.

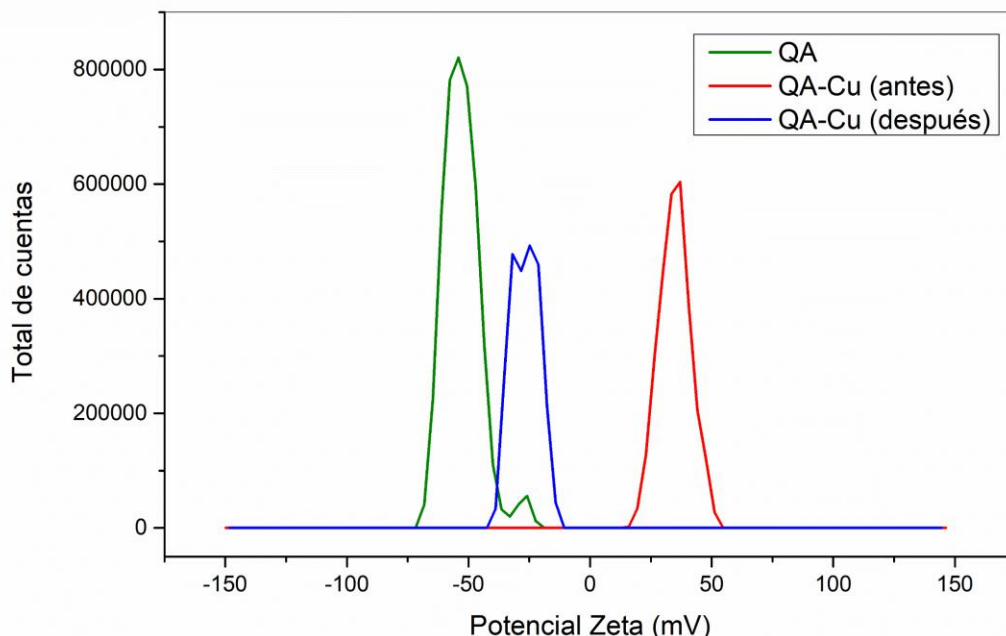


Figura 31. Distribución en función del potencial Zeta para los pellets QA y QA-Cu

El pellet QA presenta un potencial zeta altamente negativo, lo que indica que su superficie está dominada por grupos carboxilato ($-\text{COO}^-$) provenientes del alginato. En medio acuoso, estos grupos se encuentran desprotonados, generando una superficie cargada negativamente que controla el comportamiento electrocinético del biopolímero, tal como ha sido ampliamente reportado para materiales basados en alginato [81]. Desde el punto de vista de adsorción, esta condición implica una baja afinidad inicial hacia especies aniónicas como el sulfato, debido a la repulsión electrostática entre cargas del mismo signo.

Tras la incorporación del cobre, el potencial zeta se desplaza hacia valores positivos ($+37.1$ mV), evidenciando una modificación significativa de la química superficial del material. Este cambio puede atribuirse a la interacción de los iones Cu^{2+} con los grupos amino del quitosano y los grupos carboxilato del alginato mediante mecanismos de coordinación y neutralización de carga. La formación de



complejos metal-biopolímero reduce la contribución de cargas negativas libres y genera centros superficiales con carácter electropositivo. Este comportamiento ha sido reportado previamente en matrices de quitosano y quitosano-alginato dopadas con cationes metálicos, donde la inversión del potencial zeta incrementa la afinidad hacia oxoaniones en solución [80].

Adicionalmente, materiales basados en quitosano suelen presentar potenciales zeta positivos cuando los grupos amino se encuentran protonados, aumentando la densidad de carga superficial positiva y favoreciendo la adsorción de especies aniónicas. En este sentido, derivados de quitosano modificados con etilendiamina (EDA-CS) han mostrado incrementos en el potencial zeta asociados a una mayor cantidad de grupos amino disponibles, lo que conduce a un aumento en la adsorción de colorantes aniónicos debido al incremento de sitios activos electrostáticos [129]. Este antecedente respalda que el cambio hacia valores positivos observado en QA-Cu favorece la atracción electrostática de los aniones sulfato.

Posteriormente, después del proceso de adsorción, el potencial zeta del pellet QA-Cu se desplaza nuevamente hacia valores negativos (-24.72 mV). Este comportamiento se atribuye a la fijación de aniones sulfato sobre la superficie del adsorbente, los cuales disminuyen la carga positiva neta del material al incorporarse dentro de la doble capa eléctrica. La disminución del potencial zeta es una prueba directa de la interacción entre las especies aniónicas y el adsorbente, lo que sugiere que las interacciones electrostáticas tienen un rol significativo en el mecanismo de adsorción. Tendencias similares han sido observadas en adsorbentes biopoliméricos funcionalizados, donde el desplazamiento hacia valores más negativos después de la adsorción se asocia con la cobertura superficial por aniones y la neutralización progresiva de los sitios activos [130].

7.1.9 Factor de hinchamiento en agua

El comportamiento de hinchamiento del pellet QA-Cu (Figura 32) en agua muestra una cinética típica de materiales poliméricos reticulados. Durante las primeras horas se observa que una etapa de absorción rápida, en el cual el material incrementa significativamente su contenido de agua. Esta fase inicial se asocia con la difusión de solvente hacia los dominios hidrofílicos accesibles y con la hidratación de los grupos funcionales polares ($-OH$, $-NH_2$ y $-COO^-$), fenómeno común en hidrogeles y redes poliméricas con afinidad por el agua [131].

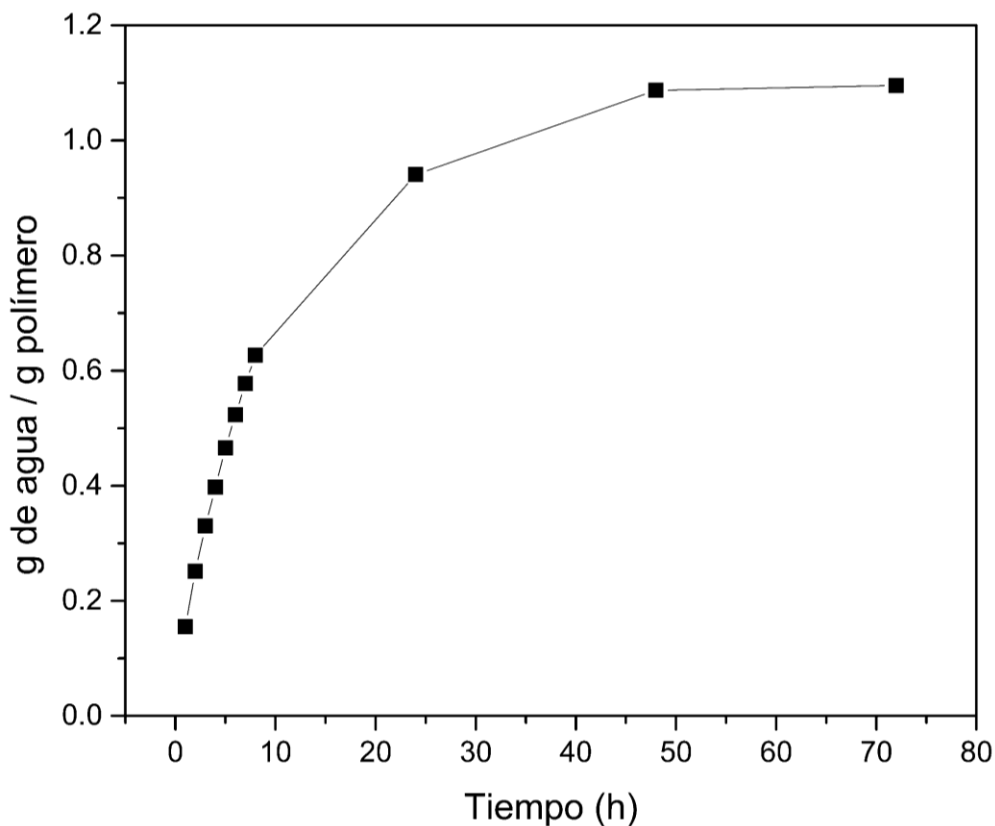


Figura 32. Variación del grado de hinchamiento (g agua/g polímero) del pellet de QA–Cu en función del tiempo

Posteriormente, la velocidad de absorción disminuye progresivamente hasta alcanzar un equilibrio alrededor de 48 h, indicando el establecimiento del equilibrio de hinchamiento. Esta desaceleración es característica de sistemas donde, tras la hidratación de las regiones más accesibles, el transporte de agua ocurre hacia zonas más restringidas de la red tridimensional, controlado por limitaciones difusionales y por la elasticidad de la matriz polimérica [132]. El valor de hinchamiento en equilibrio (≈ 1.10 g agua/g polímero) indica que el pellet es capaz de absorber una cantidad de agua ligeramente superior a su propia masa sin comprometer su integridad estructural.

Desde el punto de vista funcional, un hinchamiento moderado es favorable para aplicaciones de adsorción en fase acuosa, ya que facilita la difusión de especies iónicas hacia sitios activos sin generar una expansión excesiva que provoque debilitamiento mecánico o desintegración del material [132]. En este caso, la estabilidad observada sugiere que la reticulación iónica entre quitosano, alginato y Cu^{2+} proporciona un balance adecuado entre rigidez estructural e hidratabilidad.

El comportamiento de hinchamiento también está estrechamente relacionado con la naturaleza pH-dependiente de los biopolímeros constituyentes [131]. Tanto el quitosano como el alginato presentan



grupos ionizantes ($-\text{NH}_2$, $-\text{NH}_3^+$ y $-\text{COOH}/-\text{COO}^-$) cuyo grado de protonación depende del pH del medio. Cambios en la ionización modifican la presión osmótica interna y las fuerzas de repulsión electrostática dentro de la red polimérica, afectando directamente el grado de expansión o contracción del material [80]. Esto explica que, mientras en agua el pellet mantiene un hinchamiento controlado y estable, a pH 4.0 se observe su desintegración atribuida al aumento en la protonación del quitosano y a la consecuente pérdida de interacciones iónicas estabilizantes dentro de la red.

7.1.10 Determinación de cobre por ICP-OES

Los resultados de la cuantificación de cobre mediante ICP-OES mostraron que la cantidad total de cobre presente en cada pellet incrementa proporcionalmente con el tamaño de este, obteniéndose valores de 6.315 mg, 9.830 mg y 12.725 mg de Cu para pellets de 0.5, 1.0 y 1.5 cm, respectivamente. Este comportamiento es esperado, ya que pellets de mayor tamaño presentan mayor masa total y, por lo tanto, mayor cantidad absoluta de fase activa incorporada.

Sin embargo, al expresar el contenido de cobre como porcentaje en peso respecto a la masa seca del pellet (Tabla 17), se observa que el valor permanece prácticamente constante alrededor del 6%, con una ligera variación para el pellet de 1.0 cm (5.51%). Este resultado indica que el proceso de incorporación de cobre ocurre de manera homogénea dentro de la matriz quitosano-alginato, independientemente del tamaño del pellet. La constancia del porcentaje en peso sugiere que la difusión del precursor metálico durante la síntesis fue suficiente para alcanzar una distribución uniforme del metal en toda la estructura polimérica, evitando gradientes significativos de concentración entre superficie y núcleo.

Tabla 17. Cuantificación de Cu en los pellets de QA-Cu

Pellet	Tamaño	Masa del pellet (g)	mg Cu en el pellet	% Cu en peso
QA-Cu	0.5 cm	0.1016	6.315	6.22%
QA-Cu	1.0 cm	0.1782	9.830	5.51%
QA-Cu	1.5 cm	0.2045	12.725	6.22%

La similitud en el porcentaje de cobre confirma que el tamaño del pellet no afecta la eficiencia del dopaje metálico, sino únicamente la cantidad total de fase activa contenida en cada unidad sólida. Este comportamiento ha sido reportado en adsorbentes pelletizados, donde la impregnación metálica depende principalmente de la accesibilidad de la red porosa y no del tamaño macroscópico del pellet cuando la difusión del precursor es adecuada [133].



7.2 Experimentos de adsorción

7.2.1 Capacidad de adsorción

La evaluación de la capacidad de adsorción de sulfatos se llevó a cabo en soluciones acuosas con concentraciones iniciales (C_o) de 100, 250, 500, 750 y 1000 ppm, a un pH de 4.0, una velocidad de agitación de 150 rpm y una temperatura de 23 °C. La cuantificación del sulfato residual se realizó mediante espectrofotometría UV-Vis empleando el método turbidimétrico a una longitud de onda 420 nm. Los resultados obtenidos se presentan en la Tabla 18.

La capacidad de adsorción en equilibrio (q_e) se calculó a partir del balance de masa empleando la ecuación (1), mientras que el porcentaje de remoción (% R) se determinó para evaluar la eficiencia del proceso, de acuerdo con la ecuación (2). Bajo las condiciones experimentales evaluadas, la máxima capacidad de adsorción experimental alcanzada fue de 94.3 mg de sulfatos/ g de adsorbente, correspondiente a una concentración inicial de 1000 ppm.

Para el estudio cinético, los datos experimentales obtenidos a dicha concentración inicial fueron analizados mediante los modelos de pseudo-primer orden y pseudo-segundo orden, con el fin de describir matemáticamente la evolución temporal del proceso de adsorción.

Tabla 18. Porcentajes de remoción de sulfato usando el pellet de QA-Cu

Concentración inicial (ppm)	Tiempo de adsorción (h)	Concentración residual (ppm)	Adsorción [mg/g]	Remoción (%)
100	6	5	9.5	95 %
250	6	14	23.6	94.4 %
500	48	40	46.0	92 %
750	48	38	71.2	95%
1000	48	57	94.3	94.3%

7.2.2 Isotermas de adsorción

Los datos experimentales de adsorción de sulfatos en equilibrio (48 h) se ajustaron a los modelos de Langmuir y Freundlich empleando sus formas linealizadas, con el objetivo de describir el comportamiento del sistema dentro del intervalo de concentraciones evaluado (100-1000 ppm). Los parámetros obtenidos a partir de ambos modelos se presentan en la Tabla 19.



Tabla 19. Parámetros de isothermas de adsorción de sulfatos

Tipo de isoterma	Parámetro	
Langmuir	$q_{m\acute{a}x}$ (mg/g)	236.4
	K_L (L/mg)	0.0083
	R_L	0.11
	R^2	0.99
Freundlich	K_F	2.16
	$1/n$	1.10
	R^2	0.94

Los resultados mostrados en la Figura 33 mostraron que el modelo de Langmuir describe mejor el proceso de adsorción, presentando un coeficiente de correlación $R^2=0.9993$, superior al obtenido con el modelo de Freundlich ($R^2=0.94$). La capacidad máxima de adsorción estimada mediante Langmuir fue de $q_{max}=236.4$ mg de sulfato/g de adsorbente, mientras que la constante de Langmuir ($K_L=0.0083$ L/mg) sugiere una afinidad apreciable del adsorbente hacia los iones sulfato. El parámetro adimensional de separación R_L presentó valores menores a 1 ($R_L=0.11$), indicando que la adsorción es favorable dentro del intervalo de concentraciones estudiado.

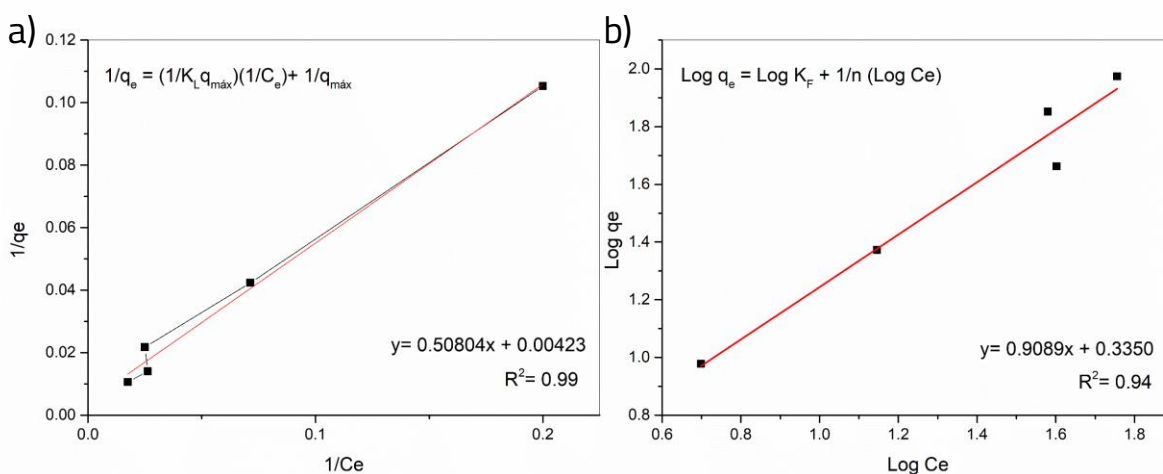


Figura 33. Isooterma de adsorción de sulfatos, a) Modelo de Langmuir y b) Modelo de Freundlich

Es importante señalar que el valor de q_{max} representa una capacidad máxima teórica asociada a la saturación ideal de los sitios activos del adsorbente y corresponde a una extrapolación del modelo matemático. Por lo tanto, este valor no necesariamente coincide con la capacidad experimental



alcanzada bajo las condiciones evaluadas, sino que describe el límite potencial del sistema según el ajuste del modelo a los datos experimentales.

Por su parte, el modelo de Freundlich, el cual se considera una superficie energéticamente heterogénea y posibles procesos de adsorción en multicapa, también mostró un ajuste aceptable. El valor de K_F fue de 2.16 y el parámetro $1/n$ se ubicó dentro del intervalo asociado a una adsorción favorable, sin embargo, su desempeño estadístico fue inferior al observado para el modelo de Langmuir.

conjunto, los resultados indican que el modelo de Langmuir proporciona la mejor descripción matemática del comportamiento experimental bajo las condiciones estudiadas. No obstante, debe enfatizarse que los modelos de isothermas constituyen aproximaciones fenomenológicas y no representan una descripción estructural directa de la superficie del adsorbente.

7.2.3 Cinética de adsorción

La cinética del proceso de adsorción de sulfatos se evaluó empleando los modelos de pseudo-primer orden (PPO) y pseudo-segundo orden (PSO), con el objetivo de describir el comportamiento temporal del sistema a una concentración inicial de 1000 ppm. Los parámetros cinéticos obtenidos se resumen en la Tabla 20.

Tabla 20. Parámetros cinéticos de adsorción de sulfatos

Parámetros cinéticos		
Pseudo-primer orden	q_e (mg/g)	33.83
	k_1 (min^{-1})	-5.034×10^{-7}
	R^2	0.6539
Pseudo-segundo orden	q_e (mg/g)	95.23
	k_2 ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$)	0.00017
	R^2	0.9994

Modelo de pseudo-primer orden

El modelo de pseudo-primer orden un ajuste limitado a los datos experimentales (Figura 34 a), con un coeficiente de correlación $R^2= 0.6539$. La capacidad de adsorción en equilibrio calculada fue $q_e= 33.83$ mg/g y la constante cinética $k_1= 5.03 \times 10^{-7} \text{ min}^{-1}$. La baja correlación obtenida y la diferencia significativa respecto al valor experimental indican que este modelo no describe adecuadamente el comportamiento cinético del sistema bajo las condiciones evaluadas.



Modelo de pseudo-segundo orden

En contraste, el modelo de pseudo-segundo orden presentó un ajuste significativamente superior ($R^2=0.9988$), mostrando una excelente concordancia entre los valores experimentales y los calculados (Figura 34b). El valor $q_e = 95.25$ mg/g, muy cercano al valor experimental (94.3 mg/g), con un valor de error relativo menor al 1%.

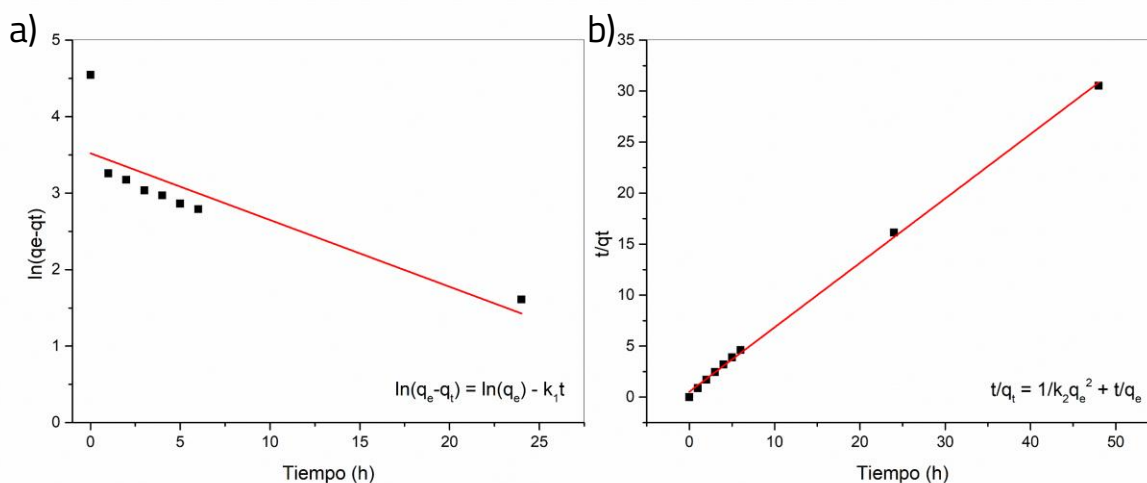


Figura 34. Ajuste de los modelos cinéticos de a) pseudo-primer orden y b) pseudo-segundo orden para la adsorción de sulfatos en pellets QA-Cu

Esta concordancia indica que el modelo de pseudo-primer orden describe adecuadamente la evolución temporal del proceso de adsorción. El buen ajuste sugiere que la velocidad global del proceso depende de la disponibilidad de sitios activos y de la interacción adsorbato-adsorbente. Sin embargo, es importante destacar que los modelos cinéticos representan ajustes matemáticos a los datos experimentales y no constituyen evidencia directa del mecanismo molecular de adsorción. En consecuencia, los resultados indican que la adsorción de sulfatos sobre los pellets QA-Cu sigue un comportamiento cinético consistente con el modelo de pseudo-segundo orden dentro del intervalo experimental evaluado.

7.2.4 Regeneración

La Tabla 21 muestra el desempeño de los pellets QA-Cu durante los ciclos consecutivos de adsorción-desorción de sulfatos. Durante el primer ciclo, el adsorbente tuvo una eliminación de SO_4^{2-} del 41.5 %, lo cual corrobora la eficacia de los sitios activos generados al añadir Cu(II) a la matriz QA.

En los ciclos subsiguientes, se observó una disminución gradual y moderada en la eficiencia de remoción, alcanzando valores de 40.2 % y 38.9 % en el segundo y tercer ciclo, respectivamente. Esta



reducción corresponde a una pérdida relativa acumulada inferior al 7 %, lo cual se encuentra dentro de los rangos aceptables para materiales poliméricos regenerables.

Tabla 21. Desempeño de los pellets QA-Cu durante ciclos de reusabilidad

Ciclo	Estado del pellet	Remoción de SO_4^{2-} (%)	Pérdida relativa de remoción (%)
1	Íntegro	41.5	0
2	Íntegro	40.2	3.1
3	Íntegro	38.9	6.3
4*	Inicio de la desintegración	35.0	15.7

**El cuarto ciclo se observó la desintegración parcial de algunos pellets, lo que ocasionó la pérdida de la integridad de estos, por ello, este ciclo no se consideró representativo del desempeño del pellet.*

La ligera disminución en el desempeño puede atribuirse principalmente a la ocupación residual de algunos sitios activos por iones sulfato que no fueron completamente liberados durante la etapa de desorción con NaCl, así como una posible lixiviación parcial de Cu(II), lo que reduce marginalmente la densidad de carga positiva en la superficie del adsorbente. No obstante, la integridad estructural de los pellets se mantuvo durante los tres primeros ciclos, evidenciando una adecuada estabilidad mecánica y química bajo las condiciones de evaluación evaluadas.

En contraste, durante el cuarto ciclo se observó el inicio de la desintegración parcial de los pellets, acompañándolo de una mayor variabilidad experimental y una caída más pronunciada en la remoción de sulfatos. Este comportamiento sugiere que, bajo ciclos sucesivos de regeneración, la estabilidad física del material se convierte en el factor limitante del proceso, estableciendo un límite práctico de tres ciclos efectivos sin comprometer el desempeño del adsorbente.

En general, estos resultados indican que los pellets QA-Cu pueden ser regenerados y reutilizados de manera eficiente hasta tres ciclos consecutivos, manteniendo una capacidad de remoción de sulfato relativamente constante. Esta característica refuerza el potencial del material para aplicaciones de tratamiento de agua, donde la reusabilidad y la estabilidad del adsorbente son criterios clave para su viabilidad técnica y económica.



7.2.5 Comparación con adsorbentes reportados en la literatura

Con el fin de contextualizar el desempeño adsorbente del material QA-Cu desarrollado en este trabajo, se realizó una comparación de la capacidad de adsorción con diversos adsorbentes empleados para la remoción de sulfatos en medios acuosos (Tabla 22).

Tabla 22. Comparación de la capacidad de adsorción experimental de sulfato con diferentes adsorbente reportados en la literatura

Adsorbente	Método de modificación	Condiciones	Capacidad de adsorción de sulfato (mg SO ₄ ²⁻ /g)	Referencia
Organo-nanoclay	CTAB (bromuro de cetiltrimetilamonio)	pH: 7.0 T: 40 °C C ₀ : 25-500 ppm	38.02	[134]
Carbón activado	Injerto con polipirrol	T: 20 ± 2 °C C ₀ : 400 ppm	48.0	[135]
Paja de arroz	NaOH + epiclorhidrina + trimetilamina	pH: 6.4 T: 25 °C C ₀ : 50-500 ppm	74.76	[136]
Geopolímero de escoria	BaCl ₂	pH: 7-8 T: 22-23 °C C ₀ : 10-1800 ppm	91.1	[137]
QA-Cu	Quitosano-alginato con Cu	pH: 4.0 T: 23 °C C ₀ : 100-1000 ppm	94.3	Este trabajo

Como se observa en la tabla anterior, el pellet QA-Cu desarrollado en este trabajo presenta una capacidad de adsorción experimental de 94.3 mg SO₄²⁻ / g de adsorbente, superior en algunas literaturas para adsorbentes como órgano-nanoclays, carbón activado modificado y biomasa funcionalizada. La capacidad de adsorción del pellet QA-Cu puede atribuirse a la combinación de propiedades del biopolímero y la presencia de centros metálicos de cobre, que favorecen múltiples mecanismos de interacción con los aniones sulfato, incluyendo atracción electrostática, intercambio iónico y complejación superficial.

7.2.6 Modelo de adsorción propuesto

El proceso de adsorción de sulfatos en los pellets QA-Cu puede explicarse mediante la contribución simultánea de distintos mecanismos fisicoquímicos, los cuales dependen tanto de la naturaleza del biopolímero como de la presencia de centros metálicos activos introducidos durante el dopaje con cobre.

Con base en los resultados de caracterización estructural, superficial y química del material, se propone un modelo conceptual que integra las principales interacciones responsables de la retención de sulfatos en la matriz polimérica. La Figura 35 muestra un esquema conceptual de los mecanismos de interacción que pueden ocurrir durante el proceso de adsorción, mientras que la Figura 36 presenta una representación estructural simplificada las posibles interacciones químicas entre los grupos funcionales del quitosano y alginato, los centros metálicos del cobre y los aniones sulfato presentes en la solución. Ambos esquemas permiten visualizar de forma integrada la participación de los diferentes sitios activos presentes en el pellet QA-Cu.

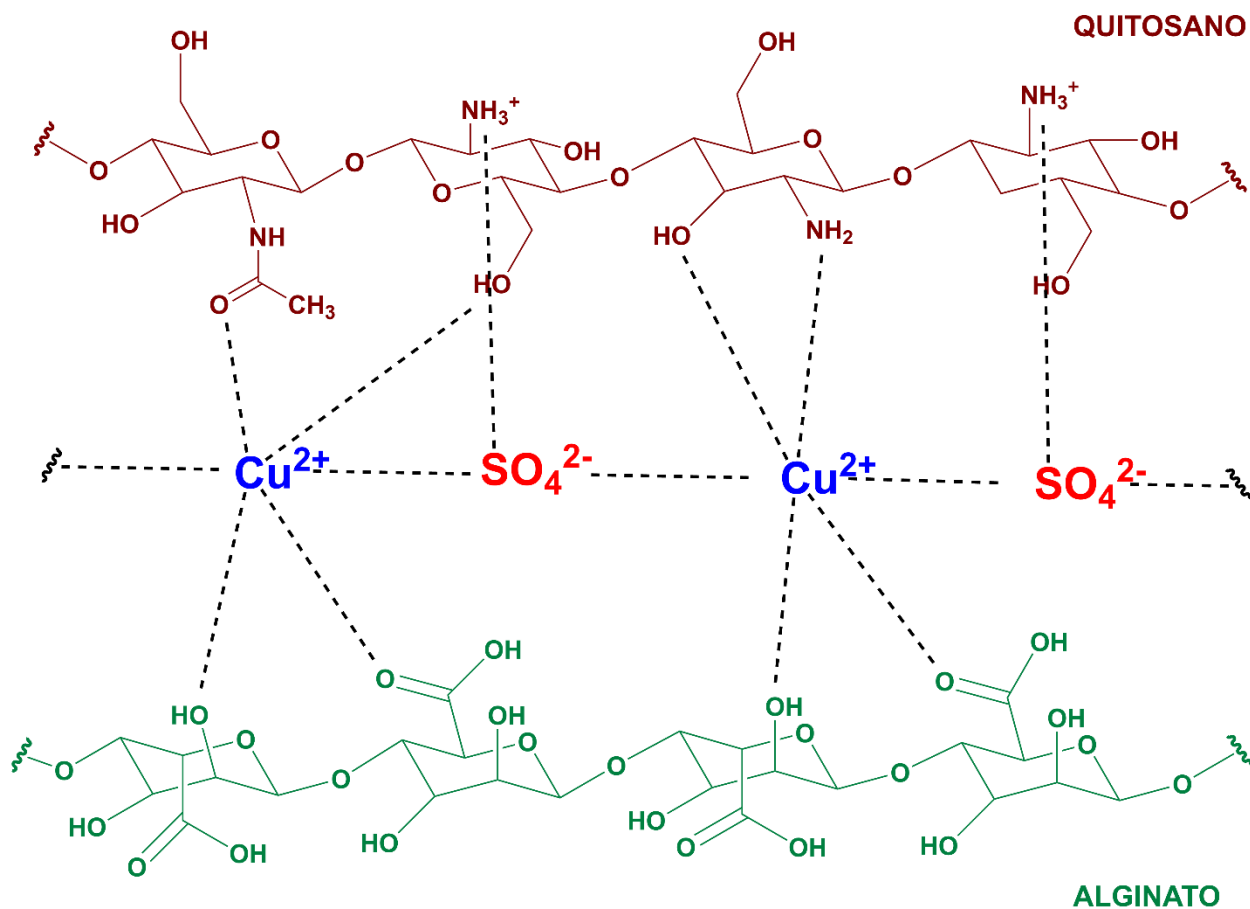


Figura 35. Representación esquemática propuesta de las interacciones químicas entre el pellet QA-Cu y los aniones sulfato

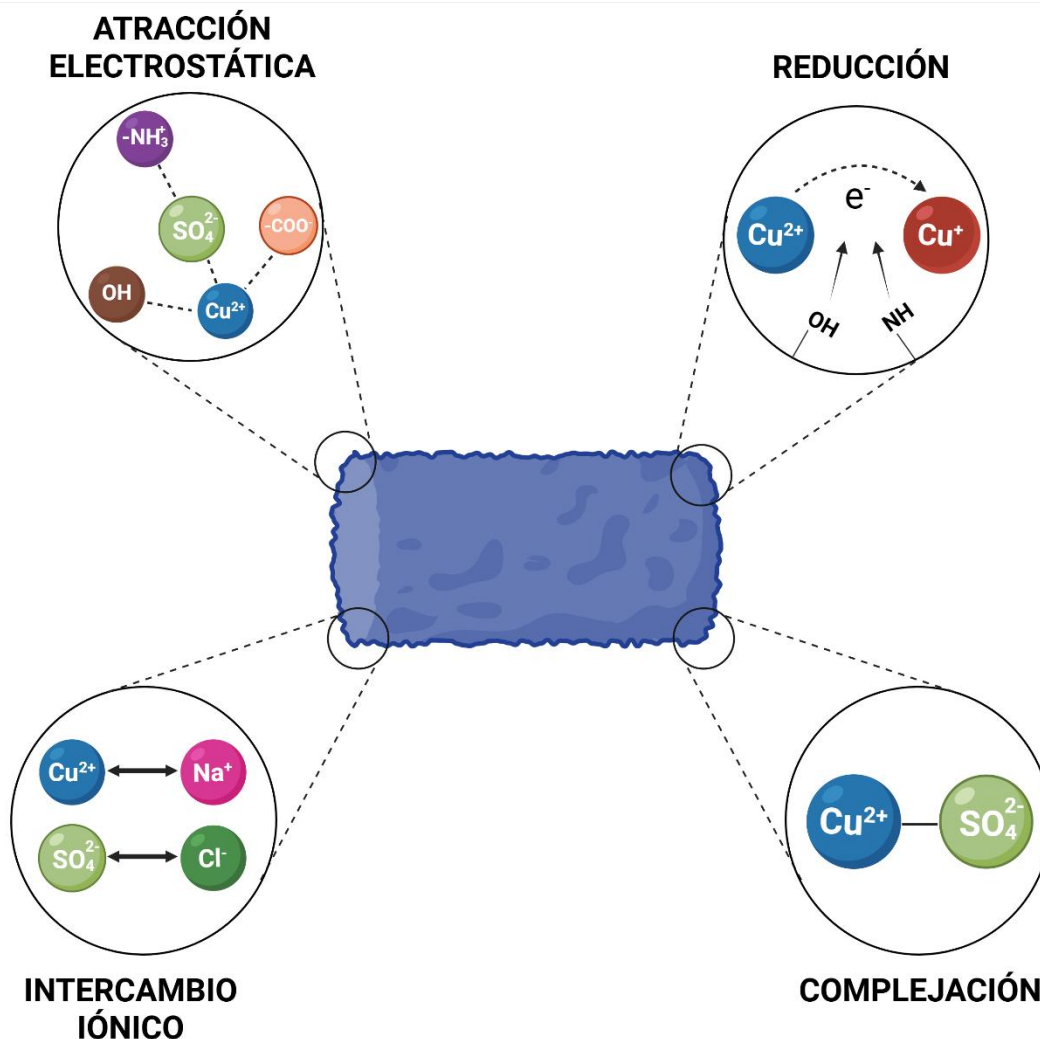


Figura 36. Esquema de los mecanismos propuestos en la adsorción de sulfatos en los pellets QA-Cu

En sistemas basados en biopolímeros funcionalizados, la remoción de aniones como el sulfato rara vez ocurre mediante un único mecanismo dominante; por el contrario, suele ser el resultado de efectos sinérgicos que involucran múltiples interacciones entre el adsorbato y la superficie del material. Entre estas interacciones se incluyen la atracción electrostática entre grupos funcionales protonados y especies aniónicas, procesos de intercambio iónico con contraiones presentes en la matriz polimérica, fenómenos de complejación superficial mediados por centros metálicos, así como posibles interacciones redox asociadas a especies metálicas activas [109]. La combinación de estos mecanismos contribuye a explicar la afinidad del adsorbente hacia los sulfatos y permite correlacionar las propiedades químicas y estructurales del material con su desempeño adsorptivo.

De acuerdo con la interpretación del modelo propuesto y con la evidencia experimental obtenida mediante las diferentes técnicas de caracterización, la Tabla 23 resume los mecanismos involucrados,



su asociación con las características estructurales del material QA-Cu y las referencias reportadas en la literatura para sistemas poliméricos o materiales funcionalizados con metales en la adsorción de sulfatos o aniones similares.

Tabla 23. Mecanismos propuestos para la adsorción de sulfatos en pellets de QA-Cu

Mecanismo	Asociación	Referencia
Complejación superficial	Los centros metálicos Cu^{2+} incorporados en la matriz QA pueden actuar como sitios de coordinación capaces de interactuar con aniones sulfato presentes en solución, formando asociaciones superficiales mediadas por oxígeno o complejos ternarios metal-sulfato en la interfaz sólido-solución, mecanismos que han sido reportados previamente en sistemas de adsorción y superficies minerales funcionalizadas con metales	[138], [139]
Intercambio iónico	Los aniones sulfato pueden sustituir contraiones débiles (Cl^- , Na^+ asociados electrostáticamente) presentes en la superficie del biopolímero, ocupando sitios activos disponibles del adsorbente.	[106]
Interacción redox superficiales	La presencia de Cu puede favorecer transferencias electrónicas locales o cambios en el estado químico superficial que modifican la afinidad del material hacia especies aniónicas, estabilizando su retención.	[117]
Atracción electrostática	A pH menor al pH_{PZC} , los grupos amino protonados ($-\text{NH}_3^+$) del quitosano generan carga superficial positiva que favorece la interacción electrostática con el anión SO_4^{2-} presente en solución acuosa.	[140]



8. CONCLUSIONES

Se sintetizaron pellets biodegradables de QA-Cu, los cuales mostraron estabilidad estructural y funcional durante el proceso de adsorción de sulfatos en medio acuoso.

La caracterización fisicoquímica evidenció que la incorporación de cobre modificó significativamente la estructura y química superficial del material. Los análisis texturales mostraron una disminución del volumen total de poro (11%) y del área superficial (3.4 veces), mientras que la difracción de rayos X indicó una reducción en el grado de cristalinidad respecto a los biopolímeros precursores, sin formación de fases cristalinas de óxidos o hidróxidos de cobre. Los espectros FTIR y XPS confirmaron la interacción del cobre con los grupos amino del quitosano y carboxilato del alginato, sugiriendo la formación de complejos metal-biopolímero. En particular, la disminución del 21% de la especie -NH_2 evidenció la participación directa de estos grupos en la coordinación con Cu^{2+} .

El análisis superficial posterior a la adsorción reveló la presencia de azufre y señales características en las regiones Cu 2p y S 2p, indicando que la remoción de sulfatos ocurre mediante un mecanismo combinado que involucra interacciones electrostáticas con grupos amino protonados, intercambio iónico con cationes sodio del alginato y la participación de centros metálicos de cobre, sin evidencias de procesos de reducción del sulfato. El mapeo elemental por SEM-EDX confirmó además una distribución homogénea del cobre y la posterior fijación del sulfato sobre la superficie del pellet.

Los análisis térmicos mostraron comportamientos de descomposición similares entre QA y QA-Cu, indicando que el dopaje metálico no comprometió la estabilidad térmica del material. El pH_{PZC} de 6.0 a 4.6 tras la incorporación de cobre, evidenciando un incremento en la acidez superficial. En concordancia, el potencial zeta cambió de -54.05 mV (QA) a $+37.1$ mV (QA-Cu), confirmando la generación de superficies electropositivas capaces de favorecer la adsorción de aniones sulfato; después de la adsorción, el desplazamiento hacia -24.72 mV corroboró la fijación de especies aniónicas sobre la superficie.

El pellet QA-Cu presentó un factor de hinchamiento de 1.095 g agua/g polímero y estabilidad física durante 72 h, a diferencia del pellet QA sin dopar, que mostró desintegración temprana. La cuantificación por ICP-OES indicó un contenido homogéneo de cobre cercano al 6.22% en masa, confirmando la eficiencia del proceso de dopaje.



Las pruebas de adsorción demostraron que la remoción de sulfatos es favorecida a pH 4.0. Los datos experimentales fueron descritos adecuadamente por el modelo de Langmuir, indicando adsorción en monocapa, con una capacidad máxima teórica de 236.4 mg de sulfato/g de adsorbente y una cinética de pseudo-segundo orden, lo que sugiere un proceso dominado por interacciones químicas específicas. Además, los pellets mantuvieron su desempeño hasta tres ciclos de reutilización con remociones superiores al 38%, mostrando ligera pérdida estructural en el cuarto ciclo.

La capacidad adsorptiva alcanzada, junto con la estabilidad estructural y la posibilidad de reutilización del material, demuestra que los pellets QA-Cu constituyen una alternativa viable como bioadsorbentes para la remoción de sulfatos en sistemas acuosos. Estos resultados evidencian que la modificación de matrices biopoliméricas mediante la incorporación de centros metálicos representa una estrategia efectiva para mejorar la afinidad hacia oxoaniones y ampliar el potencial de aplicación de materiales biodegradables en procesos de remediación ambiental.



9. REFERENCIAS

- [1] Y. Jurczynski, R. Passos, and L. C. Campos, "A review of the most concerning chemical contaminants in drinking water for human health," *Sustainability*, vol. 16, no. 16, p. 7107, 2024.
- [2] A. Chatla et al., "Sulphate removal from aqueous solutions: State-of-the-art technologies and future research trends," *Desalination*, vol. 558, p. 116615, 2023.
- [3] COMISIÓN NACIONAL DEL AGUA-METEOROLÓGICO NACIONAL, "Monitor de Sequía de México," Feb. 2024. Accessed: May 06, 2024. [Online]. Available: <https://smn.conagua.gob.mx/tools/DATA/Climatolog%C3%ADa/Sequ%C3%ADa/Monitor%20de%20sequ%C3%ADa%20en%20M%C3%A9xico/Seguimiento%20de%20Sequ%C3%ADa/MSM20240131.pdf>
- [4] CENTRO NACIONAL DE PREVENCIÓN DE DESASTRES, "¿Qué regiones del país son las más afectadas por las sequías?" Accessed: May 06, 2024. [Online]. Available: <https://www.gob.mx/cenapred/articulos/que-regiones-del-pais-son-las-mas-afectadas-por-las-sequias#:~:text=En%20general%20el%20norte%20y,los%20estragos%20de%20una%20sequ%C3%ADa.>
- [5] EFE; Yolaisi García, "INEGI: Solo el 52.3% de la población mexicana tiene acceso regular al agua potable," *El Imparcial*. Accessed: Dec. 17, 2025. [Online]. Available: <https://www.elimparcial.com/mexico/2024/03/21/inegi-solo-el-523-de-la-poblacion-mexicana-tiene-acceso-regular-al-agua-potable/>
- [6] Proyectos México, "Water-Proyectos México," *Proyectos México*. Accessed: Dec. 17, 2025. [Online]. Available: <https://www.proyectosmexico.gob.mx/en/how-mexican-infrastructure/investment-cycle/hydraulic/>
- [7] L. Wang, Q. Wang, W. Li, Y. Liu, and Q. Zhang, "A New Insight into Sulfate Contamination in Over-Exploited Groundwater Areas: Integrating Multivariate and Geostatistical Techniques," *Water (Basel)*, vol. 17, no. 10, p. 1530, 2025.
- [8] J. Karjalainen et al., "Sulfate sensitivity of aquatic organism in soft freshwaters explored by toxicity tests and species sensitivity distribution," *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, vol. 258, p. 114984, 2023.
- [9] M. K. Sharma and M. Kumar, "Sulphate contamination in groundwater and its remediation: an overview," *Environ. Monit. Assess.*, vol. 192, no. 2, p. 74, 2020.



- [10] H. Wang and Q. Zhang, "Research advances in identifying sulfate contamination sources of water environment by using stable isotopes," *Int. J. Environ. Res. Public Health*, vol. 16, no. 11, p. 1914, 2019.
- [11] W. A. M. Fernando, I. Ilankoon, T. H. Syed, and M. Yellishetty, "Challenges and opportunities in the removal of sulphate ions in contaminated mine water: A review," *Miner. Eng.*, vol. 117, pp. 74–90, 2018.
- [12] D. Zak et al., "Sulphate in freshwater ecosystems: A review of sources, biogeochemical cycles, ecotoxicological effects and bioremediation," *Earth. Sci. Rev.*, vol. 212, p. 103446, 2021, doi: <https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2020.103446>.
- [13] D. J. Eatough, F. M. Caka, and R. J. Farber, "The conversion of SO₂ to sulfate in the atmosphere," *Isr. J. Chem.*, vol. 34, no. 3-4, pp. 301–314, 1994.
- [14] Z. Miao, M. L. Brusseau, K. C. Carroll, C. Carreón-Diazconti, and B. Johnson, "Sulfate reduction in groundwater: characterization and applications for remediation," *Environ. Geochem. Health*, vol. 34, no. 4, pp. 539–550, 2012.
- [15] Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales (SEMARNAT), "Presenta SEMARNAT dictamen diagnóstico ambiental del Río Sonora." Accessed: Dec. 21, 2025. [Online]. Available: <https://www.gob.mx/semarnat/prensa/presenta-semarnat-dictamen-diagnostico-ambiental-del-rio-sonora>
- [16] T. Hao et al., "A review of biological sulfate conversions in wastewater treatment," *Water Res.*, vol. 65, pp. 1–21, 2014, doi: <https://doi.org/10.1016/j.watres.2014.06.043>.
- [17] J. K. Conrad, H. Arcis, J. P. Ferguson, and P. R. Tremaine, "Second ionization constant of sulfuric acid in H₂O and D₂O from 150 to 300° C at p= 11.5 MPa using flow AC conductivity," *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 25, no. 3, pp. 1659–1676, 2023.
- [18] S.-Q. Chen, W. Zhao, and B. Wu, "Separation of sulfate anion from aqueous solution governed by recognition chemistry: A minireview," *Front. Chem.*, vol. 10, p. 905563, 2022.
- [19] D. Fraenkel, "Structure and ionization of sulfuric acid in water," *New Journal of Chemistry*, vol. 39, no. 7, pp. 5124–5136, 2015, doi: 10.1039/C5NJ00167F.
- [20] D. Fraenkel, "Electrolytic Nature of Aqueous Sulfuric Acid. 1. Activity," *J. Phys. Chem. B*, vol. 116, no. 38, pp. 11662–11677, Sep. 2012, doi: 10.1021/jp3060334.
- [21] T. Vielma, L. Hnedkovsky, and G. Hefter, "Chemical speciation effects on the volumetric properties of aqueous sulfuric acid solutions," *J. Chem. Thermodyn.*, vol. 158, p. 106408, 2021, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jct.2021.106408>.



- [22] B. Sadeghalvad, N. Khorshidi, A. Azadmehr, and M. Sillanpää, "Sorption, mechanism, and behavior of sulfate on various adsorbents: A critical review," *Chemosphere*, vol. 263, p. 128064, 2021.
- [23] M. R. Asif, B. Ye, and C. Ye, "Acid sulfate soils: formation, identification, environmental impacts, and sustainable remediation practices," *Environ. Monit. Assess.*, vol. 197, no. 4, p. 484, 2025.
- [24] P. X. Pinto, S. R. Al-Abed, and J. McKernan, "Comparison of the efficiency of chitinous and ligneous substrates in metal and sulfate removal from mining-influenced water," *J. Environ. Manage.*, vol. 227, pp. 321–328, 2018.
- [25] D. E. Álvarez-Márquez, M. Bernal-González, and M. del C. Durán-Domínguez-de-Bazúa, "Principales microorganismos sulfato reductores (MSR) de reactores anaerobios alimentados con efluentes ácidos, una revisión bibliográfica," *Rev. Colomb. Biotecnol.*, vol. 24, no. 1, pp. 62–76, 2022.
- [26] F. M. B. A. P. C. S. V. M. I. E. R. H. M. de L. Almazán García, *Manual de agua potable, alcantarillado y saneamiento. Diseño de plantas potabilizadoras de tecnología simplificada*, 1st ed. Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales, 2015.
- [27] H. Gogoi, "Development of biosorbents for treatment of industrial effluents and urban runoffs," 2020.
- [28] S. D. E. A. Y. D. DE and I. P. D. MONTERREY, "NORMA Oficial Mexicana NOM-127-SSA1-2021, Agua para uso y consumo humano. Límites permisibles de la calidad del agua."
- [29] United States Environmental Protection Agency, "Secondary Drinking Water Standards: Guidance for Nuisance Chemicals," U.S. Environmental Protection Agency. Accessed: Aug. 16, 2025. [Online]. Available: <https://www.epa.gov/sdwa/secondary-drinking-water-standards-guidance-nuisance-chemicals>
- [30] Health Canada, "Guidelines for Canadian Drinking Water Quality: Operational Parameters," Health Canada. Accessed: Dec. 16, 2025. [Online]. Available: <https://www.canada.ca/en/health-canada/programs/guidelines-canadian-drinking-water-quality-operational-parameters.html>
- [31] European Union, "Directive (EU) 2020/2184 on the quality of water intended for human consumption." Accessed: Dec. 16, 2025. [Online]. Available: <https://eur-lex.europa.eu/eli/dir/2020/2184/oj/eng>
- [32] W. H. Organization, *Guidelines for drinking-water quality: incorporating the first and second addenda*. World Health Organization, 2022.



- [33] T. A. Saleh, M. Mustaqeem, and M. Khaled, "Water treatment technologies in removing heavy metal ions from wastewater: A review," *Environ. Nanotechnol. Monit. Manag.*, vol. 17, p. 100617, 2022.
- [34] S. R. Dhokpande, S. M. Deshmukh, A. Khandekar, and A. Sankhe, "A review outlook on methods for removal of heavy metal ions from wastewater," *Sep. Purif. Technol.*, vol. 350, p. 127868, 2024.
- [35] T. E. Oladimeji, M. Oyedemi, M. E. Emetere, O. Agboola, J. B. Adeoye, and O. A. Odunlami, "Review on the impact of heavy metals from industrial wastewater effluent and removal technologies," *Heliyon*, vol. 10, no. 23, 2024.
- [36] L. S. Azmi, "Membrane filtration technologies for sustainable industrial wastewater treatment: a review of heavy metal removal.," *Desalination Water Treat.*, p. 101321, 2025.
- [37] V. L. Kapepula and P. Luis, "Removal of heavy metals from wastewater using reverse osmosis," *Frontiers in Chemical Engineering*, vol. 6, p. 1334816, 2024.
- [38] K. Y. Foo and B. H. Hameed, "Insights into the modeling of adsorption isotherm systems," *Chemical Engineering Journal*, vol. 156, no. 1, pp. 2–10, 2010, doi: <https://doi.org/10.1016/j.ccej.2009.09.013>.
- [39] M. A. Al-Ghouti and D. A. Da'ana, "Guidelines for the use and interpretation of adsorption isotherm models: A review," *J. Hazard. Mater.*, vol. 393, p. 122383, 2020, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.122383>.
- [40] G. Crini, "Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: A review," *Bioresour. Technol.*, vol. 97, no. 9, pp. 1061–1085, 2006, doi: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2005.05.001>.
- [41] J. O. Ighalo, F. O. Omoarukhe, V. E. Ojukwu, K. O. Iwuozor, and C. A. Igwegbe, "Cost of adsorbent preparation and usage in wastewater treatment: A review," *Cleaner Chemical Engineering*, vol. 3, p. 100042, 2022, doi: <https://doi.org/10.1016/j.clce.2022.100042>.
- [42] E. G. Söğüt and M. Gülcan, "Adsorption: basics, properties, and classification," in *Adsorption through advanced nanoscale materials*, Elsevier, 2023, pp. 3–21.
- [43] F. Rouquerol, J. Rouquerol, and K. Sing, "CHAPTER 1 - Introduction," in *Adsorption by Powders and Porous Solids*, F. Rouquerol, J. Rouquerol, and K. Sing, Eds., London: Academic Press, 1999, pp. 1–26. doi: <https://doi.org/10.1016/B978-012598920-6/50002-6>.
- [44] E. Atangana, T. O. Ajiboye, A. A. Mafolasire, S. Ghosh, and B. Hakeem, "Adsorption of organic pollutants from wastewater using chitosan-based adsorbents," *Polymers (Basel)*, vol. 17, no. 4, p. 502, 2025.



- [45] M. Z. A. Zaimee, M. S. Sarjadi, and M. L. Rahman, "Heavy metals removal from water by efficient adsorbents," *Water (Basel)*, vol. 13, no. 19, p. 2659, 2021.
- [46] A. Alam, A. Hassan, Z. Sultana, and N. Das, "Natural polymer-based bioadsorbents for wastewater treatment," *RSC Sustainability*, 2025.
- [47] S. Castro et al., "Estudio del equilibrio y cinética de adsorción de Cd (II), Ni (II) y Cr (VI) usando Quitosano y Quitosano modificado con cobre," *Nexo revista científica*, vol. 26, no. 2, pp. 56–68, 2013.
- [48] C. Gerente, V. K. C. Lee, P. Le Cloirec, and G. McKay, "Application of chitosan for the removal of metals from wastewaters by adsorption—mechanisms and models review," *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.*, vol. 37, no. 1, pp. 41–127, 2007.
- [49] X. Liu, X. Zhao, Y. Liu, and T. Zhang, "Review on preparation and adsorption properties of chitosan and chitosan composites," *Polymer Bulletin*, vol. 79, no. 4, pp. 2633–2665, 2022.
- [50] R. Agarwala and L. Mulky, "Adsorption of dyes from wastewater: A comprehensive review," *ChemBioEng Reviews*, vol. 10, no. 3, pp. 326–335, 2023.
- [51] N. K. Soliman and A. F. Moustafa, "Industrial solid waste for heavy metals adsorption features and challenges; a review," *Journal of Materials Research and Technology*, vol. 9, no. 5, pp. 10235–10253, 2020.
- [52] Y. Mei, S. Zhuang, and J. Wang, "Adsorption of heavy metals by biochar in aqueous solution: A review," *Science of the Total Environment*, vol. 968, p. 178898, 2025.
- [53] M. Zhao et al., "Adsorption of different pollutants by using microplastic with different influencing factors and mechanisms in wastewater: a review," *Nanomaterials*, vol. 12, no. 13, p. 2256, 2022.
- [54] M. A. Darweesh, M. Y. Elgendy, M. I. Ayad, A. M. Ahmed, N. M. K. Elsayed, and W. A. Hammad, "Adsorption isotherm, kinetic, and optimization studies for copper (II) removal from aqueous solutions by banana leaves and derived activated carbon," *S. Afr. J. Chem. Eng.*, vol. 40, pp. 10–20, 2022, doi: <https://doi.org/10.1016/j.sajce.2022.01.002>.
- [55] B. Kang, H. Tang, Z. Zhao, and S. Song, "Hofmeister Series: Insights of Ion Specificity from Amphiphilic Assembly and Interface Property," *ACS Omega*, vol. 5, no. 12, pp. 6229–6239, Mar. 2020, doi: [10.1021/acsomega.0c00237](https://doi.org/10.1021/acsomega.0c00237).
- [56] A. Gogoi, D. Dutta, B. Gil-Hernández, and S. K. Dey, "Anion-exchange facilitated selective extraction of sulfate and phosphate by overcoming the Hofmeister bias," *RSC Adv.*, vol. 13, no. 24, pp. 16185–16195, 2023.



-
- [57] Y. F. Yano, Y. Kobayashi, T. Ina, K. Nitta, and T. Uruga, "Hofmeister Anion Effects on Protein Adsorption at an Air–Water Interface," *Langmuir*, vol. 32, no. 38, pp. 9892–9898, Sep. 2016, doi: 10.1021/acs.langmuir.6b02352.
- [58] P. Sun, K. Huang, and H. Liu, "In situ study of the competitive adsorption of ions at an organic-aqueous two-phase interface: the essential role of the Hofmeister effect," *Soft Matter*, vol. 15, no. 21, pp. 4346–4350, 2019, doi: 10.1039/C9SM00007K.
- [59] B. S. Rathi and P. S. Kumar, "Application of adsorption process for effective removal of emerging contaminants from water and wastewater," *Environmental Pollution*, vol. 280, p. 116995, 2021, doi: <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2021.116995>.
- [60] W. Wang and A. Wang, "Perspectives on green fabrication and sustainable utilization of adsorption materials for wastewater treatment," *Chemical Engineering Research and Design*, vol. 187, pp. 541–548, 2022, doi: <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2022.09.006>.
- [61] J. Vievard et al., "Bio-based adsorption as ecofriendly method for wastewater decontamination: a review," *Toxics*, vol. 11, no. 5, p. 404, 2023.
- [62] R. Rashid, I. Shafiq, P. Akhter, M. J. Iqbal, and M. Hussain, "A state-of-the-art review on wastewater treatment techniques: the effectiveness of adsorption method," *Environmental Science and Pollution Research*, vol. 28, no. 8, pp. 9050–9066, 2021.
- [63] Z. Tian, T. Feng, G. Yang, T. Zhao, and L. Wang, "Removal of sulfate from aqueous solution by magnetic chitosan microspheres," *Desalination Water Treat.*, vol. 161, pp. 293–303, 2019, doi: <https://doi.org/10.5004/dwt.2019.24308>.
- [64] R. Dhumal and P. Sadgir, "Bioadsorbents for the removal of salt ions from saline water: a comprehensive review," *Journal of Engineering and Applied Science*, vol. 70, no. 1, p. 80, 2023.
- [65] W. S. Chai et al., "A review on conventional and novel materials towards heavy metal adsorption in wastewater treatment application," *J. Clean. Prod.*, vol. 296, p. 126589, 2021.
- [66] H. Sukmana, N. Bellahsen, F. Pantoja, and C. Hodur, "Adsorption and coagulation in wastewater treatment–Review," *Progress in Agricultural Engineering Sciences*, vol. 17, no. 1, pp. 49–68, 2021.
- [67] R. Chakraborty, A. Asthana, A. K. Singh, B. Jain, and A. B. H. Susan, "Adsorption of heavy metal ions by various low-cost adsorbents: a review," *Int. J. Environ. Anal. Chem.*, vol. 102, no. 2, pp. 342–379, 2022.
- [68] J. Kaduková and E. Virčíková, "Comparison of differences between copper bioaccumulation and biosorption," *Environ. Int.*, vol. 31, no. 2, pp. 227–232, 2005.



- [69] S. Koumaiti, K. Riahi, F. Ounaies, and B. Ben Thayer, "Kinetic modelling of liquid-phase adsorption of sulfate onto raw date palm seeds," *J. Environ. Sci. Eng.*, vol. 5, no. 12, 2011.
- [70] C. Tejada-Tovar, Á. Villabona-Ortíz, A. D. Gonzalez-Delgado, A. Herrera, and A. Viera De la Voz, "Efficient sulfate adsorption on modified adsorbents prepared from *Zea mays* stems," *Applied Sciences*, vol. 11, no. 4, p. 1596, 2021.
- [71] S. Mbakop, N. H. Mthombeni, T. Y. Leswifi, and M. S. Onyango, "Evaluation of chitosan-bentonite composite performance towards remediation of sulphate containing effluent," in *Proceedings of the Sustainable Research and Innovation Conference, 2022*, pp. 65–70.
- [72] P. SANG, Y. WANG, L. ZHANG, L. CHAI, and H. WANG, "Effective adsorption of sulfate ions with poly(m-phenylenediamine) in aqueous solution and its adsorption mechanism," *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, vol. 23, no. 1, pp. 243–252, 2013, doi: [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(13\)62452-8](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(13)62452-8).
- [73] N. P. Rumjit et al., "Kinetic and isotherm studies on adsorptive removal of sulfates by cotton shell derived biochar: Recovery of sulfates from marcasite soil," *Sustain. Chem. Pharm.*, vol. 20, p. 100361, 2021.
- [74] L. Miao et al., "Epichlorohydrin cross-linked chitosan for adsorption of reactive red 2 dye: Optimization and adsorption mechanism," *Int. J. Biol. Macromol.*, vol. 320, p. 146202, 2025, doi: <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2025.146202>.
- [75] C. Cui, D. Li, and L.-J. Wang, "Biodegradable genipin cross-linked chitosan/pea protein isolate sponges for effective adsorption of methyl blue: Batch experiments and quantum chemical analysis," *Sep. Purif. Technol.*, vol. 358, p. 130425, 2025, doi: <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2024.130425>.
- [76] K. Mohan, D. K. Rajan, J. Rajarajeswaran, D. Divya, and A. R. Ganesan, "Recent trends on chitosan based hybrid materials for wastewater treatment: A review," *Curr. Opin. Environ. Sci. Health*, vol. 33, p. 100473, 2023.
- [77] I. O. Saheed, W. Da Oh, and F. B. M. Suah, "Chitosan modifications for adsorption of pollutants—A review," *J. Hazard. Mater.*, vol. 408, p. 124889, 2021.
- [78] P. K. Patel and R. V. S. Uppaluri, "Adsorption of emerging pollutants utilizing chitosan derivatives: Recent advances and future perspective," *Int. J. Biol. Macromol.*, vol. 299, p. 140203, 2025, doi: <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2025.140203>.
- [79] M. Mende, D. Schwarz, C. Steinbach, R. Boldt, and S. Schwarz, "Simultaneous adsorption of heavy metal ions and anions from aqueous solutions on chitosan—Investigated by



- spectrophotometry and SEM-EDX analysis," *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 510, pp. 275–282, 2016.
- [80] M. Rinaudo, "Chitin and chitosan: Properties and applications," *Prog. Polym. Sci.*, vol. 31, no. 7, pp. 603–632, 2006, doi: <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2006.06.001>.
- [81] K. Y. Lee and D. J. Mooney, "Alginate: properties and biomedical applications," *Prog. Polym. Sci.*, vol. 37, no. 1, pp. 106–126, 2012.
- [82] X. Yang et al., "Green crosslinking with oxidized sodium alginate for enhanced Mo (VI) adsorption in alginate-based membranes," *Int. J. Biol. Macromol.*, vol. 307, p. 142126, 2025.
- [83] S. N. Pawar and K. J. Edgar, "Alginate derivatization: A review of chemistry, properties and applications," *Biomaterials*, vol. 33, no. 11, pp. 3279–3305, 2012.
- [84] C. Hu, W. Lu, A. Mata, K. Nishinari, and Y. Fang, "Ions-induced gelation of alginate: Mechanisms and applications," *Int. J. Biol. Macromol.*, vol. 177, pp. 578–588, 2021.
- [85] Y. Wang et al., "Progress in research on metal ion crosslinking alginate-based gels," *Gels*, vol. 11, no. 1, p. 16, 2024.
- [86] K. Yu et al., "Copper ion adsorption by chitosan nanoparticles and alginate microparticles for water purification applications," *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 425, pp. 31–41, 2013.
- [87] W. X. Ling Felicia, K. Rovina, S. Supri, P. Matanjun, S. F. Mohd Amin, and M. N. Abdul Rahman, "Next-generation sodium alginate hydrogels for heavy metal ion removal: properties, dynamic adsorption–desorption mechanisms, and sustainable application potential," *Polymer Bulletin*, vol. 82, no. 16, pp. 10587–10637, 2025.
- [88] M. Esmat, A. A. Farghali, M. H. Khedr, and I. M. El-Sherbiny, "Alginate-based nanocomposites for efficient removal of heavy metal ions," *Int. J. Biol. Macromol.*, vol. 102, pp. 272–283, 2017, doi: <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2017.04.021>.
- [89] J. Qiao et al., "Sodium alginate-based nanocomposite hydrogel membrane for removal of heavy metal ions and dyes in water," *Int. J. Biol. Macromol.*, vol. 307, p. 142109, 2025.
- [90] X. Gao, C. Guo, J. Hao, Z. Zhao, H. Long, and M. Li, "Adsorption of heavy metal ions by sodium alginate based adsorbent-a review and new perspectives," *Int. J. Biol. Macromol.*, vol. 164, pp. 4423–4434, 2020.
- [91] J. Yang, T. Lou, and X. Wang, "Fabrication of millimetre-sized amphoteric chitosan/alginate hollow vesicles for the adsorption of anionic and cationic dyes," *Int. J. Biol. Macromol.*, p. 144132, 2025.



- [92] Z. Wen et al., "Chitosan-alginate sponge with multiple cross-linking networks for adsorption of anionic dyes: Preparation, property evaluation, mechanism exploration, and application," *J. Chromatogr. A*, vol. 1713, p. 464507, 2024, doi: <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2023.464507>.
- [93] A. M. Ahmed et al., "Surface charge modulation in metal-crosslinked sodium alginate-chitosan composite adsorbent: optimized anionic-to-cationic polysaccharide component ratio for cd and cr removal from water," *Carbohydrate Polymer Technologies and Applications*, p. 100964, 2025.
- [94] M. Thirumavalavan, "Functionalized chitosan and sodium alginate for the effective removal of recalcitrant organic pollutants," *Int. J. Biol. Macromol.*, vol. 243, p. 125276, 2023, doi: <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2023.125276>.
- [95] H. Zeng, F. Wang, K. Xu, J. Zhang, and D. Li, "Preparation of manganese sludge strengthened chitosan-alginate hybrid adsorbent and its potential for As (III) removal," *Int. J. Biol. Macromol.*, vol. 149, pp. 1222–1231, 2020.
- [96] J. Sun et al., "Chitosan Modified Diatomite Cross-Linked with Sodium Alginate and Polyethyleneimine Composite Gel Particles for Efficient Removal of Copper and Lead Ions," *J. Polym. Environ.*, vol. 33, no. 2, pp. 743–759, 2025.
- [97] N. Sabbagh, K. Tahvildari, and A. A. M. Sharif, "Application of chitosan-alginate bio composite for adsorption of malathion from wastewater: Characterization and response surface methodology," *J. Contam. Hydrol.*, vol. 242, p. 103868, 2021.
- [98] H. Zeng et al., "Adsorption of As (V) by magnetic alginate-chitosan porous beads based on iron sludge," *J. Clean. Prod.*, vol. 359, p. 132117, 2022.
- [99] Y. Zhu, T. Zhang, L. Lv, W. Tang, Y. Wang, and S. Tang, "Design and synthesis of a macro-porous chitosan-sodium alginate aerogel adsorbent for efficient adsorption of SDBS from aqueous solutions," *Sep. Purif. Technol.*, vol. 354, p. 129272, 2025, doi: <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2024.129272>.
- [100] X. Zhao, X. Wang, and T. Lou, "Preparation of fibrous chitosan/sodium alginate composite foams for the adsorption of cationic and anionic dyes," *J. Hazard. Mater.*, vol. 403, p. 124054, 2021.
- [101] 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.*, vol. 8, no. 4, p. 103878, 2020.
- [102] 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*, vol. 15, no. 2, p. 103543, 2022, doi: <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2021.103543>.



- [103] A. Benettayeb et al., "Some well-known alginate and chitosan modifications used in adsorption: a review," *Water (Basel)*, vol. 14, no. 9, p. 1353, 2022.
- [104] H. Li et al., "Adsorption of As (III), Pb (II), and Zn (II) from wastewater by sodium alginate modified materials," *J. Anal. Methods Chem.*, vol. 2021, no. 1, p. 7527848, 2021.
- [105] S. C. Moreno-Rivas, M. J. Ibarra-Gutiérrez, D. Fernández-Quiroz, A. Lucero-Acuña, A. J. Burgara-Estrella, and P. Zavala-Rivera, "pH-Responsive Alginate/Chitosan Gel Films: An Alternative for Removing Cadmium and Lead from Water," *Gels*, vol. 10, no. 10, p. 669, 2024.
- [106] M. Solgi, M. H. Mohamed, I. A. Udoetok, B. G. K. Steiger, and L. D. Wilson, "Evaluation of a granular Cu-modified chitosan biocomposite for sustainable sulfate removal from aqueous media: A batch and fixed-bed column study," *Int. J. Biol. Macromol.*, vol. 260, p. 129275, 2024.
- [107] M. Morsy, M. Khaled, heba amyn, A. El Ebissy, A. Salah, and M. Youssef, "Synthesis and Characterization of Freeze Dryer Chitosan Nano particles as Multi functional Eco-Friendly Finish for Fabricating Easy Care and Antibacterial Cotton Textiles," *Egypt. J. Chem.*, Feb. 2019, doi: 10.21608/ejchem.2019.6995.1583.
- [108] J. Fabia, C. Slusarczyk, A. Gawłowski, T. Graczyk, A. Wlochowicz, and J. Janicki, "Supermolecular structure of alginate fibres for medical applications studied by means of WAXS and SAXS methods," vol. 13, 2005.
- [109] M. M. Hassan, M. H. Mohamed, I. A. Udoetok, B. G. K. Steiger, and L. D. Wilson, "Sequestration of sulfate anions from groundwater by biopolymer-metal composite materials," *Polymers (Basel)*, vol. 12, no. 7, p. 1502, 2020.
- [110] A. Drabczyk et al., "Physicochemical investigations of chitosan-based hydrogels containing aloe vera designed for biomedical use," *Materials*, vol. 13, no. 14, p. 3073, 2020.
- [111] G. Lawrie et al., "Interactions between alginate and chitosan biopolymers characterized using FTIR and XPS," *Biomacromolecules*, vol. 8, no. 8, pp. 2533–2541, 2007.
- [112] Helmiyati and M. Aprilliza, "Characterization and properties of sodium alginate from brown algae used as an ecofriendly superabsorbent," *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.*, vol. 188, no. 1, p. 012019, 2017, doi: 10.1088/1757-899X/188/1/012019.
- [113] A. Rhimi, K. Zlaoui, K. Horchani-Naifer, and D. J. Ennigrou, "Characterization and extraction of sodium alginate from Tunisian algae: synthesizing a cross-linked ultrafiltration membrane," *Iranian Polymer Journal*, vol. 31, no. 3, pp. 367–382, 2022.
- [114] P. B. B. Frenchibai et al., "Chitosan from Shells of Crustaceans and its Application in the Synthesis of Biodegradable Polymers," *Biomedical Materials & Devices*, pp. 1–10, 2025.



- [115] D. K. Rajan, L. Zhang, H. Li, J. Li, X. Di, and S. Zhang, "Purification and characterization of alginate extracted from *Sargassum hemiphyllum* and its antioxidant and wound healing efficacy," *Food Biosci.*, vol. 62, p. 105228, 2024, doi: <https://doi.org/10.1016/j.fbio.2024.105228>.
- [116] I. A. Udoetok, A. H. Karoyo, M. H. Mohamed, and L. D. Wilson, "Chitosan biocomposites with variable cross-linking and copper-doping for enhanced phosphate removal," *Molecules*, vol. 29, no. 2, p. 445, 2024.
- [117] H. Wang et al., "Copper ions removal in water by sodium alginate/sludge-derived humic acid aerogel: Adsorption mechanism and removal effect," *J. Contam. Hydrol.*, p. 104648, 2025.
- [118] 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.*, vol. 185, pp. 152–161, 2017.
- [119] M. C. Biesinger, "Advanced analysis of copper X-ray photoelectron spectra," *Surface and Interface Analysis*, vol. 49, no. 13, pp. 1325–1334, 2017.
- [120] C. Guzmán-Pincheira, A. Moeini, P. E. Oliveira, D. Abril, Y. A. Paredes-Padilla, and S. Benavides-Valenzuela, "Development of alginate-chitosan bioactive films containing essential oils for use in food packaging," *Foods*, vol. 14, no. 2, p. 256, 2025.
- [121] Y. Liu et al., "Thermal degradation properties of biobased iron alginate film," *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 119, pp. 87–96, 2016, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2016.03.014>.
- [122] E. Ablouh, Z. Hanani, N. Eladlani, M. Rhazi, and M. Taourirte, "Chitosan microspheres/sodium alginate hybrid beads: an efficient green adsorbent for heavy metals removal from aqueous solutions," *Sustainable Environment Research*, vol. 29, no. 1, pp. 1–11, 2019.
- [123] N. Khan, I. Khan, N. Zada, M. Sadiq, and K. Saeed, "Utilization of cross-linked chitosan for cobalt adsorption and its reutilization as a photocatalyst for the photodegradation of methyl violet dye in aqueous medium," *Appl. Water Sci.*, vol. 12, no. 5, p. 107, 2022.
- [124] V. Ummat et al., "Ultrasound-assisted extraction of alginate from *Fucus vesiculosus* seaweed by-product post-fucoidan extraction," *Mar. Drugs*, vol. 22, no. 11, p. 516, 2024.
- [125] H. Budi, A. F. Arsyada, H. Saptono, K. Soerja, and K. Azlan, "Synthesis and characterization of chitosan-alginate hydrogel adsorbent for paracetamol removal from wastewater," *Trends in Sciences*, vol. 22, no. 12, p. 10767, 2025.
- [126] J. Zhang et al., "Well-Aligned Hierarchical Design of High Strength Anisotropic Chitosan Fibers by Electrostatic Regulation for Absorbable Sutures," *Adv. Healthc. Mater.*, Jan. 2026, doi: [10.1002/adhm.202504530](https://doi.org/10.1002/adhm.202504530).



- [127] S. M. Muscarella, L. Badalucco, V. A. Laudicina, and P. Conte, "Surface Charge and Phosphorus Retention in Metal-Activated Biochars from Different Pyrolysis Temperatures," *Applied Sciences*, vol. 15, no. 16, p. 8855, 2025.
- [128] D. Mustafa, B. Ibrahim, and A. Erten, "Adsorptive removal of anticarcinogen pazopanib from aqueous solutions using activated carbon: isotherm, kinetic and thermodynamic studies," *Sci. Rep.*, vol. 14, no. 1, p. 17765, 2024, doi: 10.1038/s41598-024-68666-3.
- [129] X.-Y. Huang, J.-P. Bin, H.-T. Bu, G.-B. Jiang, and M.-H. Zeng, "Removal of anionic dye eosin Y from aqueous solution using ethylenediamine modified chitosan," *Carbohydr. Polym.*, vol. 84, no. 4, pp. 1350–1356, 2011.
- [130] M. Vakili et al., "Application of chitosan and its derivatives as adsorbents for dye removal from water and wastewater: A review," *Carbohydr. Polym.*, vol. 113, pp. 115–130, 2014, doi: <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2014.07.007>.
- [131] S. Thakur, V. K. Thakur, and O. A. Arotiba, "History, classification, properties and application of hydrogels: An overview," *Hydrogels: Recent Advances*, pp. 29–50, 2018.
- [132] T. R. Hoare and D. S. Kohane, "Hydrogels in drug delivery: Progress and challenges," *Polymer (Guildf)*, vol. 49, no. 8, pp. 1993–2007, 2008, doi: <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2008.01.027>.
- [133] A. Elsayed, S. Mahmoud, R. Al-Dadah, J. Bowen, and W. Kaiyaly, "Experimental and Numerical Investigation of the Effect of Pellet Size on the Adsorption Characteristics of Activated Carbon/Ethanol," *Energy Procedia*, vol. 61, pp. 2327–2330, 2014, doi: <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2014.11.1195>.
- [134] W. Chen and H. Liu, "Adsorption of sulfate in aqueous solutions by organo-nano-clay: Adsorption equilibrium and kinetic studies," *J. Cent. South Univ.*, vol. 21, no. 5, pp. 1974–1981, 2014.
- [135] S. Hong, F. S. Cannon, P. Hou, T. Byrne, and C. Nieto-Delgado, "Sulfate removal from acid mine drainage using polypyrrole-grafted granular activated carbon," *Carbon N. Y.*, vol. 73, pp. 51–60, 2014.
- [136] W. Cao et al., "Removal of sulphate from aqueous solution using modified rice straw: Preparation, characterization and adsorption performance," *Carbohydr. Polym.*, vol. 85, no. 3, pp. 571–577, 2011, doi: <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2011.03.016>.
- [137] H. Runtti et al., "Sulphate removal over barium-modified blast-furnace-slag geopolymer," *J. Hazard. Mater.*, vol. 317, pp. 373–384, 2016, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2016.06.001>.



-
- [138] H. Qiu, S. Zhang, B. Pan, W. Zhang, and L. Lv, "Effect of sulfate on Cu(II) sorption to polymer-supported nano-iron oxides: Behavior and XPS study," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 366, no. 1, pp. 37–43, 2012, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2011.09.070>.
- [139] D. A. Beattie, J. K. Chapelet, M. Gräfe, W. M. Skinner, and E. Smith, "In Situ ATR FTIR Studies of SO₄ Adsorption on Goethite in the Presence of Copper Ions," *Environ. Sci. Technol.*, vol. 42, no. 24, pp. 9191–9196, Dec. 2008, doi: 10.1021/es801767b.
- [140] M. Solgi, M. H. Mohamed, I. A. Udoetok, B. G. K. Steiger, and L. D. Wilson, "A granular chitosan adsorbent modified with Cu(II) for effective sulfate groundwater remediation," *Environmental Surfaces and Interfaces*, vol. 3, pp. 265–274, 2025, doi: <https://doi.org/10.1016/j.esi.2025.09.005>.
- [141] R. S. Vieira, M. L. M. Oliveira, E. Guibal, E. Rodríguez-Castellón, and M. M. Beppu, "Copper, mercury and chromium adsorption on natural and crosslinked chitosan films: An XPS investigation of mechanism," *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 374, no. 1–3, pp. 108–114, 2011.



10. APÉNDICES

A. Curva de calibración

Para la cuantificación de sulfatos en soluciones acuosas se construyó una curva de calibración en un intervalo de concentración de 0 a 40 mg/L, siguiendo los lineamientos establecidos por la NOM-127-SSA1-2021 (Tabla 24). Las soluciones patrón se prepararon mediante diluciones sucesivas a partir de una disolución madre de 1000 mg/L, obteniéndose concentraciones conocidas dentro del intervalo de trabajo seleccionado.

Tabla 24. Preparación de la curva de calibración de sulfatos

Volumen de disolución patrón añadido (mL)	Masa de SO_4^{2-} en 100 mL (mg)	Concentración final de SO_4^{2-} (mg/L)
0	0	0
0.5	0.5	5
1.0	1.0	10
1.5	1.5	15
2.0	2.0	20
2.5	2.5	25
3.0	3.0	30
3.5	3.5	35
4.0	4.0	40

Para cada punto de calibración, se transfirieron 100 mL de la solución correspondiente a un matraz de 250 mL a los cuales se adicionaron 5 mL de solución acondicionadora y 5 mL de una disolución de BaCl_2 al 5% m/v. Posteriormente, la mezcla se agitó durante un minuto a velocidad constante y la medición de la turbidez se realizó a una longitud de onda de 420 nm en un tiempo menor a cinco minutos después de la adición de los reactivos, con el propósito de garantizar la estabilidad de la señal analítica.

Las mediciones de absorbancia obtenidas (Tabla 25) para cada concentración mostraron un incremento proporcional con respecto al contenido de sulfatos, evidenciando un comportamiento lineal dentro del intervalo evaluado. El ajuste lineal presentado en la Figura 37 mostró un coeficiente de correlación de $R^2=0.9925$, confirmado la adecuada linealidad del método y su aplicabilidad para la determinación cuantitativa de sulfatos en las muestras analizadas.



Tabla 25. Correlación de datos de concentración-absorbancia de sulfatos

Concentración	Absorbancia (420 nm)
5	0.0602
10	0.0822
15	0.1783
20	0.2266
30	0.3431
40	0.4685

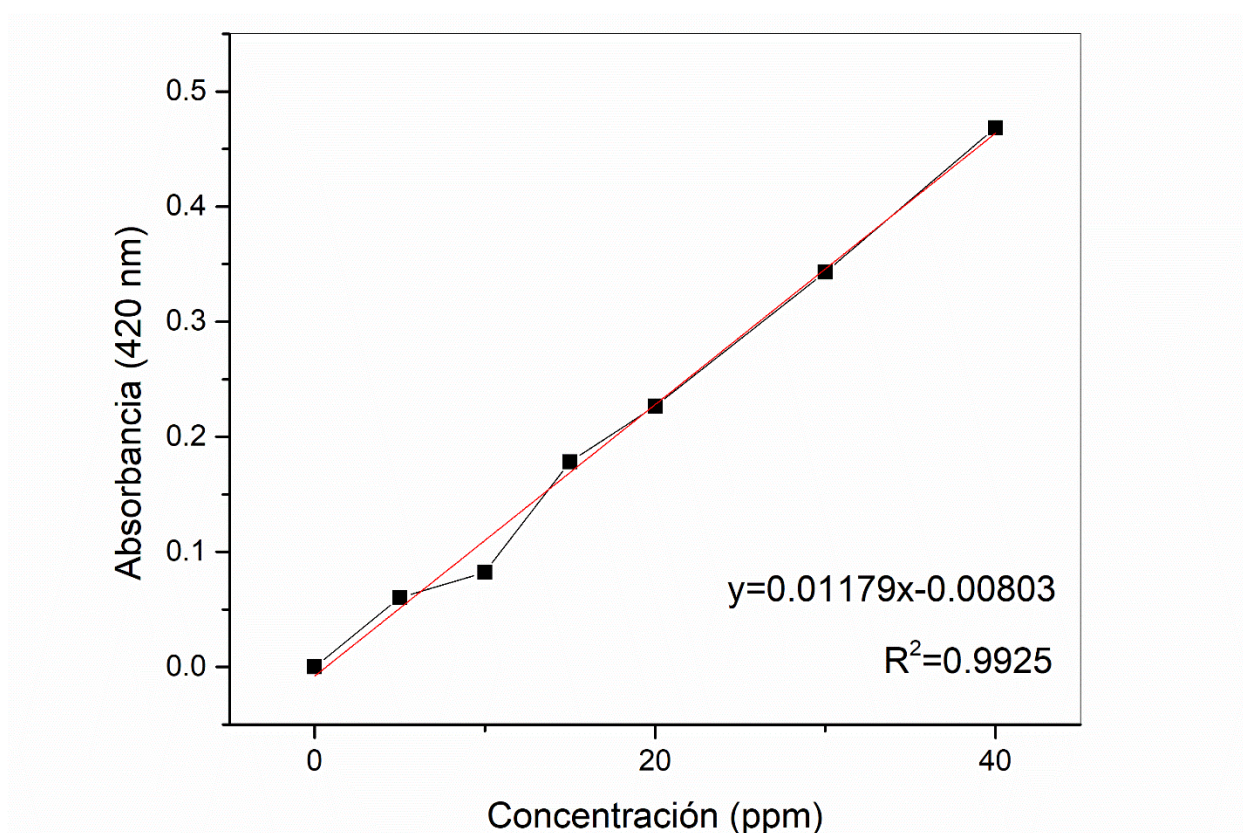


Figura 37. Curva de calibración para la cuantificación de sulfatos



B. Fundamento del parámetro de Auger modificado

En sistemas que contiene cobre, la diferenciación entre especies Cu(0), Cu(I) y Cu(II) mediante XPS puede resultar compleja debido a la superposición de energías de enlace en la región Cu 2p, particularmente entre Cu(0) y Cu(I). Para resolver esta ambigüedad, se emplea el parámetro Auger modificado (α), el cual combina información proveniente del nivel fotoelectrónico Cu 2p_{3/2} y la transición Cu LMM [141].

El parámetro Auger presenta la ventaja de ser independiente de efectos de carga superficial, ya que cualquier desplazamiento energético afecta de manera equivalente tanto a la energía de enlace como a la energía cinética, manteniendo constante su suma.

Definición del parámetro Auger

El parámetro Auger modificado (α) se define como:

$$\alpha = E_B(\text{Cu } 2p_{3/2}) + E_K(\text{Cu LMM}) \quad (14)$$

donde:

- $E_B(\text{Cu } 2p_{3/2})$ es la energía de enlace del nivel Cu 2p_{3/2} (eV).
- $E_K(\text{Cu LMM})$ es la energía cinética de la transición Auger Cu LMM (eV).

Análisis del espectro Cu LMM

El espectro Auger Cu LMM proporciona información adicional sobre el entorno químico del cobre. En el pellet QA-Cu se observa una señal Cu LMM centrada alrededor de 914 eV, cuya posición y forma son consistentes con especies Cu(I). La ausencia de contribuciones características de Cu(0) y la coexistencia con señales Cu(II) en la región Cu 2p confirman la presencia simultánea de distintos estados de oxidación del cobre en la superficie del material. En la Figura 38 se muestra el espectro de amplia resolución de la región Cu LMM del pellet antes y después de la adsorción de sulfatos.

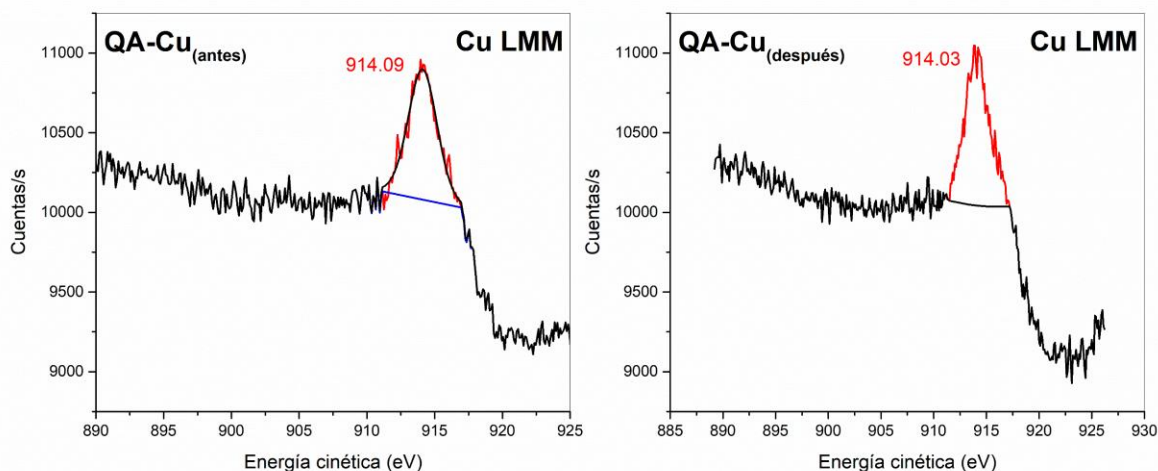


Figura 38. Espectro Auger Cu LMM de alta resolución para el pellet QA-Cu antes y después de la adsorción de sulfatos

La combinación del análisis Cu 2p y Cu LMM, mediante el parámetro Auger, permite distinguir de manera confiable entre Cu(I) y Cu(II), evitando ambigüedades asociadas únicamente al uso de energías de enlace.

Cálculo del parámetro Auger para el pellet QA-Cu

A partir de los espectros de alta resolución obtenidos para el pellet QA-Cu antes y después de la adsorción de sulfatos, se determinaron los siguientes valores experimentales (ver Tabla 26):

- Energía de enlace Cu 2p_{3/2}:
- Energía cinética de la transición Cu LMM:

Por lo tanto, el parámetro Auger modificado se calculó como:

$$\alpha = 935.2 + 914.03 = 1849.23 \text{ eV} \quad (15)$$

Este valor es característico de especies Cu(I), de acuerdo con valores reportados en la literatura para compuestos como Cu₂O y especies Cu(I) coordinadas a oxígeno.

El valor del parámetro Auger obtenido confirma la presencia de especies Cu(I) en el pellet QA-Cu, coexistiendo con Cu(II). La ausencia de señales de sulfuro en la región S 2p tras la adsorción de sulfatos descarta la formación de Cu₂S, indicando que el Cu(I) permanece estabilizado como especies (Cu-O), ya sea en forma de Cu₂O o como Cu(I) coordinado a grupos oxígeno del biopolímero.



Tabla 26. Energías características de Cu(I) y Cu(II) determinadas por XPS y parámetro Auger

Especie de Cu	Cu 2p _{3/2} (eV)	Satélites shake-up	Cu LMM (eV)	Parámetro Auger α (eV)	Asignación
Cu(II)	934.5-935.5	Presentes (941-945 eV)	916-918	1851-1853	Cu(II) coordinado
Cu(I)	932.0-932.8	Ausentes	913-915	1848.5-1849.5	Cu ₂ O Cu(I)-O
QA-Cu <i>(este trabajo)</i>	935.2/932.5	Débiles/ausentes	914.03	1849.23	Cu(I)-O

Este análisis complementa la interpretación del espectro Cu 2p y proporciona evidencia robusta del estado químico del cobre en la superficie del pellet.