

## Remoción de ácido 2,4-diclorofenoxiacético en solución acuosa mediante biomateriales a base de quitosano y residuos de naranja

## Removal of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid in aqueous solution by chitosan-based biomaterials and orange waste

Alfredo I. Flores-Rojas<sup>1,\*</sup>, Paola E. Díaz-Flores<sup>2,\*</sup>, Nahum A. Medellín-Castillo<sup>1</sup>, María S. Berber-Mendoza<sup>1</sup>, Hilda G. Cisneros-Ontiveros<sup>3</sup>, Amado E. Navarro-Frómata<sup>4</sup>

(1) Centro de Investigación y Estudios de Posgrado, Facultad de Ingeniería, Universidad Autónoma de San Luis Potosí, Av. Manuel Nava No. 8, Zona Universitaria, 78290 San Luis Potosí, México

(2) Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Autónoma de San Luis Potosí, Av. Manuel Nava No. 6, Zona Universitaria, 78290 San Luis Potosí, México

(3) Programa Multidisciplinario de Posgrado en Ciencias Ambientales, Universidad Autónoma de San Luis Potosí, Av. Dr. Manuel Nava 201, Zona Universitaria, 78210 San Luis Potosí, S.L.P., México

(4) Departamento de Tecnología Alimentaria y Ambiental, Universidad Tecnológica de Izúcar de Matamoros, De Reforma 168, Campestre La Paz, Izúcar de Matamoros, 74420, México

\*autor de correspondencia ([paola.diaz@uaslp.mx](mailto:paola.diaz@uaslp.mx); [alfredo.rojas@uaslp.mx](mailto:alfredo.rojas@uaslp.mx))

Recibido 02/02/2025

Evaluated 12/03/2024

Aceptado 22/03/2024

<https://doi.org/10.65093/aci.v16.n2.2025.26>

### RESUMEN

Entre los contaminantes más comunes en suelos y cuerpos de agua se encuentran los derivados de actividades agrícolas. El ácido 2,4-diclorofenoxiacético (2,4-D) es un compuesto perteneciente al grupo de los fenoxis y se utiliza ampliamente como herbicida selectivo. Debido a su naturaleza ionizable, puede migrar fácilmente hacia los cuerpos de agua, representando un riesgo ambiental. Una alternativa viable y económica para su remoción es la adsorción mediante biomateriales, que combinan propiedades fisicoquímicas de sus componentes para obtener características estructurales y funcionales mejoradas. En este estudio, se sintetizaron biomateriales basados en quitosano y cáscara de naranja mediante reticulación iónica. Los experimentos de adsorción de 2,4-D se realizaron a valores de pH de 3 y 5, a 25 °C y se obtuvo una capacidad máxima de adsorción de 8.3 mg g<sup>-1</sup> a pH 3. Los biomateriales se caracterizaron mediante diversas técnicas para analizar sus propiedades estructurales y los posibles mecanismos de interacción.

Palabras clave: adsorción, herbicida, biopolímero, cáscara de cítricos

### ABSTRACT

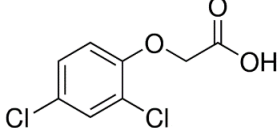
The most common pollutants in soil and water bodies include those derived from agricultural activities. 2,4-dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D) is a compound belonging to the phenoxy group and is widely used as a selective herbicide. Due to its ionizable nature, it can easily migrate into water bodies, posing an environmental risk. A viable and economical alternative for its removal is adsorption using biomaterials, which combine the physicochemical properties of their components to obtain improved structural and functional characteristics. In this study, biomaterials based on chitosan and orange peel were synthesized by ionic cross-linking. The 2,4-D adsorption experiments were carried out at pH values of 3 and 5, at 25 °C. A maximum adsorption capacity of 8.3 mg g<sup>-1</sup> was obtained at pH 3. The biomaterials were characterized by using various techniques to analyze their structural properties and possible interaction mechanisms.

Keywords: adsorption, herbicides, biopolymers, citrus peel

## INTRODUCCIÓN

La agricultura industrializada que se practica en la actualidad ha incrementado la demanda de agroquímicos, como fertilizantes, herbicidas, fungicidas y plaguicidas, con el propósito de mejorar los rendimientos de los cultivos. El uso de estos productos, en ocasiones en exceso o aplicado de manera inadecuada, puede generar efectos negativos en el ambiente (Jaafarzadeh *et al.*, 2017). Dentro de los agroquímicos más comunes encontrados en suelos y recursos hídricos se encuentran los residuos de agroquímicos como los herbicidas (Binh & Nguyen, 2020). El ácido diclorofenoxiacético (2,4-D) es un compuesto químico del grupo de los fenoxi, de bajo costo, utilizado como herbicida selectivo en la agricultura (Trivedi *et al.*, 2016). Al ser un herbicida ionizable, los residuos excesivos de 2,4-D pueden desplazarse fácilmente hacia cuerpos de agua en ambientes naturales, debido a su bajo pKa de 2.73 (Wu *et al.*, 2020). En la Tabla 1 se presentan las principales características fisicoquímicas del 2,4-D.

Tabla 1: Propiedades químicas del ácido 2,4 diclorofenoxiacético.

| Nombre genérico                        | 2,4-D                                                            | Estructura química                                                                  |
|----------------------------------------|------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|
| Formula química                        | $\text{Cl}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{OCH}_2\text{CO}_2\text{H}$ |  |
| Peso molecular ( $\text{g mol}^{-1}$ ) | 221.04                                                           |                                                                                     |
| pKa                                    | 2.73                                                             |                                                                                     |
| $\lambda_{\text{max}}$ (nm)            | 283                                                              |                                                                                     |

El 2,4-D presenta baja biodegradabilidad y, con frecuencia, se ha detectado en altas concentraciones en cuerpos de agua en diversas regiones del mundo (Trivedi *et al.*, 2019). Su presencia en el ambiente constituye un riesgo tanto para los organismos acuáticos como para la salud humana (Kuśmierrek *et al.*, 2016), dado que la exposición a este compuesto puede ocasionar efectos tóxicos, cancerígenos y mutagénicos (Salman & Al-Saad, 2012). La Organización Mundial de la Salud establece un límite máximo permisible de  $30 \mu\text{g L}^{-1}$  en agua destinada al consumo humano (OMS, 2022). En México, la Norma Oficial Mexicana NOM-127-SSA1-2021 establece el mismo valor como límite máximo permisible para agua potable. Diversos estudios reportan niveles de 2,4-D superiores a este límite; Islam *et al.* (2018), documentaron concentraciones de  $0.46 \mu\text{g L}^{-1}$  en aguas suburbanas de Massachusetts (EE. UU.), mientras que en la escorrentía urbana de áreas residenciales del norte y sur de California se registraron valores de  $10.5$  a  $11.5 \mu\text{g L}^{-1}$ , y en México en el Lago de Chapala se detectaron  $0.05 \mu\text{g L}^{-1}$  (Guerrero-Estévez & López-López, 2016).

Los compuestos contaminantes, como el 2,4-D, pueden ser removidos del agua mediante diversos métodos, tales como fotodegradación (Fiorenza *et al.*, 2019), procesos avanzados de oxidación (Jaafarzadeh *et al.*, 2017), biodegradación (Chen *et al.*, 2024), ozonización (Bradú *et al.*, 2017), floculación (Isaeva *et al.*, 2019) y adsorción (Binh & Nguyen, 2020). Entre estos métodos, la adsorción se considera uno de los más viables debido a su bajo costo, facilidad de operación, flexibilidad y alta eficiencia para la remoción de contaminantes presentes en soluciones acuosas (Kırbyık *et al.*, 2017; Otalvaro *et al.*, 2019; Zhang *et al.*, 2018).

La búsqueda de nuevos materiales adsorbentes para la remediación de la contaminación del agua se ha intensificado en los últimos años. El quitosano, un biopolímero con alta densidad de grupos hidroxilo ( $-\text{OH}$ ) y aminas primarias ( $-\text{NH}_2$ ), ha demostrado ser un adsorbente eficiente (da Silva Alves *et al.*, 2021). Sin embargo, su limitada estabilidad mecánica requiere su combinación con materiales que proporcionen soporte estructural, como zeolitas, arcillas o biomásas (Arcibar-Orozco *et al.*, 2020; de Souza *et al.*, 2019; García-Arriaga *et al.*, 2023). Los residuos de frutos cítricos, como la cáscara de naranja, son una biomasa alternativa viable, pues además de ser desechos sin valor, contienen celulosa, pectina, hemicelulosa, lignina y grupos funcionales polares ( $-\text{OH}$ ,  $-\text{COOH}$ ,  $-\text{NH}$ , fenólico) que favorecen la adsorción (Espinosa-Martínez *et al.*, 2024). Los biomateriales o biocompositos, obtenidos al dispersar componentes naturales en matrices poliméricas, permiten generar materiales híbridos con nuevas propiedades estructurales y funcionales (Balasubramanian, 2014; Viswanathan & Meenakshi, 2010). Además, la síntesis de biomateriales mediante métodos sencillos, como la reticulación iónica, ofrece un valor agregado, ya que no genera subproductos químicos secundarios, no requiere cantidades excesivas de agua y no demanda consumo adicional de energía (García-Arriaga *et al.*, 2023).

El objetivo del presente estudio fue evaluar la capacidad de adsorción del 2,4-D en solución acuosa utilizando un biomaterial sintetizado a partir de quitosano y cáscara de naranja mediante reticulación iónica. Además, se llevó a cabo la caracterización de sus propiedades fisicoquímicas con el fin de comprender sus propiedades y determinar su interacción en el proceso de adsorción.

## METODOLOGÍA

### Síntesis de biomateriales

Las cáscaras de naranja se recolectaron en mercados locales de la ciudad de San Luis Potosí, México. Para su preparación, se retiró la pulpa y las cáscaras se lavaron con agua corriente y una solución de HCl 0.01 N con el fin de eliminar impurezas. Posteriormente, las cáscaras se secaron en una estufa a 70 °C durante 48 h. Tras el secado, se molieron y tamizaron para obtener material con tamaño de partícula entre 260 y 600 µm. Después, se preparó una solución de quitosano (3% p/v), disolviendo 1.5 g de quitosano en 50 mL de solución de ácido acético al 5% (v/v). Se pesaron 4.2 g de cáscara de naranja, los cuales se incorporaron a la solución de quitosano y se mantuvieron en agitación durante 30 min. La síntesis del biomaterial se llevó a cabo mediante reticulación iónica, la cual consistió en gotear la mezcla de quitosano y cáscara de naranja en una solución de tripolifosfato de sodio (TPP, Na<sub>5</sub>P<sub>3</sub>O<sub>10</sub>, 85%, Sigma Aldrich) al 1% (p/v). Las esferas resultantes se mantuvieron en la solución de TPP durante 2 h a temperatura ambiente. Finalmente, el biomaterial se retiró de la solución, se lavó con agua destilada para eliminar el exceso de TPP y se secó en estufa a 40 °C durante 24 h.

### Experimentos de adsorción

La solución patrón de 2,4-D (C<sub>8</sub>H<sub>6</sub>Cl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ≥95%, Sigma Aldrich) se preparó a una concentración de 500 mg L<sup>-1</sup> y posteriormente se realizaron soluciones de 50 mL a concentraciones entre 10 - 100 mg L<sup>-1</sup>. Mediante un sistema en lote se colocaron 40 mL de cada solución en tubos de polipropileno para centrifugación, adicionando 0.1 g de biomaterial en cada uno. Posteriormente, el sistema se mantuvo a 25 °C hasta alcanzar el equilibrio. El pH se ajustó a 3 y 5 cada 24 h añadiendo NaOH o HCl 0.1 N (JT Baker). La concentración de 2,4-D se determinó mediante espectrofotometría UV-Vis a una longitud de onda de 283 nm con un espectrofotómetro GENESYS 10 (Thermo Scientific), y la capacidad de adsorción se calculó utilizando la Ec. 1.

$$q = \frac{V(C_0 - C_e)}{m} \quad (1)$$

donde,  $q$  es la masa adsorbida de 2, 4-D en el equilibrio (mg g<sup>-1</sup>),  $C_0$  y  $C_e$  son la concentración inicial y final (mg L<sup>-1</sup>),  $V$  es el volumen de la solución (L) y  $m$  es la masa de biomaterial adsorbente (g).

### Caracterización

La superficie y morfología del biomaterial se analizaron mediante microscopía electrónica de barrido (MEB) con un equipo FEI-ESEM QUANTA-250 equipado con espectroscopía de dispersión de rayos X (EDS). Los grupos funcionales orgánicos presentes en la superficie de los materiales precursores y del biomaterial se identificaron mediante espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR) con un equipo Thermo Scientific iS10. La estabilidad térmica se evaluó mediante análisis termogravimétrico (TGA) utilizando un analizador Thermo Cahn Versa Therm High Sensitivity, con una rampa de calentamiento de 5 °C min<sup>-1</sup> hasta 600 °C.

El punto de carga cero (pH<sub>PCC</sub>) de los materiales precursores y del biomaterial se determinó mediante el método potenciométrico, colocando 0.1 g del material correspondiente en tubos de centrifuga de 15 mL y adicionando 5 mL de una solución de NaCl 0.01 N. Las suspensiones se mantuvieron a 25 °C con un tiempo de contacto de 5 días. Transcurrido este periodo, se midió el pH de las muestras, correspondiente al pH<sub>PCC</sub>, definido como el valor de pH en el cual la carga neta de la superficie es igual a cero, es decir, las concentraciones de H<sup>+</sup> y OH<sup>-</sup> adsorbidas son equivalentes y, por lo tanto, la superficie es neutra. A valores de pH inferiores al pH<sub>PCC</sub>, la superficie adquiere

carga positiva, mientras que a valores superiores presenta carga negativa. Los sitios totales se determinaron mediante un método de titulación potenciométrica de acuerdo con lo descrito por García-Arriaga *et al.* (2023).

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### Morfología del biomaterial

Las imágenes obtenidas mediante MEB muestran la estructura del biomaterial. A 50× (Fig. 1a) se observa una morfología esférica con una superficie irregular. En la Fig. 1b se presenta la micrografía a 1000×, la cual revela con mayor detalle que el quitosano recubrió la cáscara de naranja, que actuó como soporte mecánico del biomaterial. Asimismo, se observó que la superficie carece de porosidad. Estos resultados coinciden con diversos estudios en los que se han sintetizado materiales basados en matrices poliméricas, como quitosano, alginato, almidón y celulosa, en los cuales se señala que las características superficiales están influenciadas por la relación entre la matriz polimérica y el soporte mecánico o por los demás componentes del material sintetizado (Arcibar-Orozco *et al.*, 2020). La Fig. 1c muestra el espectro EDS del biomaterial, en el cual se detectaron los elementos C (30.0 %), N (6.6 %), O (48.5 %) y P (12.2 %) en los valores de 0.26, 0.37, 0.52 y 2.01 keV, respectivamente. Estos resultados coinciden con lo reportado por de Pinho Neves *et al.* (2014), quienes observaron picos característicos de C, N, O y P en 0.22, 0.39, 0.52 y 2.12 keV. Por su parte, Shenvi *et al.* (2014), reportaron que, al sintetizar una membrana de quitosano soportada sobre poli(1,4-fenilenéter-sulfona) y reticulada con TPP, el análisis MEB-EDS evidenció que, además de los picos correspondientes a C, N y O del quitosano, la aparición de un pico de P confirmó la incorporación del TPP como agente reticulante en la superficie de la capa exterior del biomaterial.

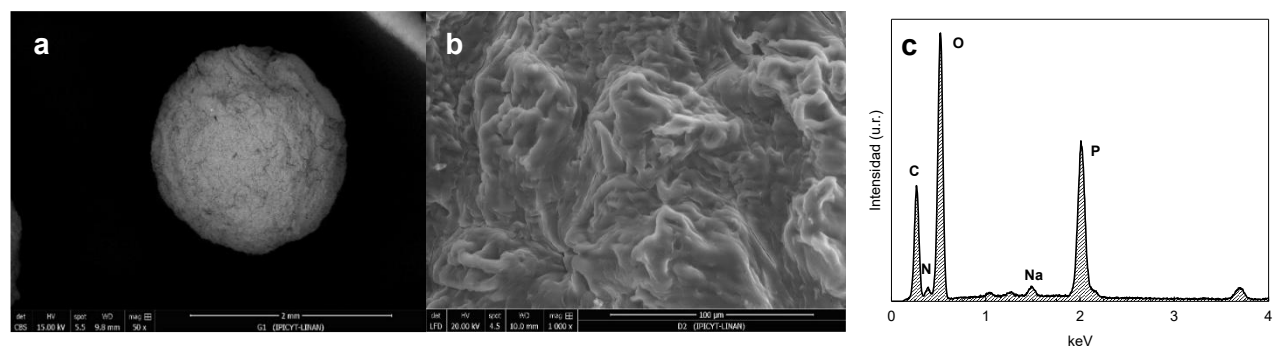


Fig. 1: Micrografías del biomaterial: a) 50×, b) 1000×. c) Espectro EDS del biomaterial.

### Identificación de grupos funcionales

Los espectros infrarrojos del quitosano, la cáscara de naranja y el biomaterial antes y después del proceso de adsorción de 2,4-D se presentan en la Fig. 2a. El espectro del quitosano muestra una banda a  $3321\text{ cm}^{-1}$ , atribuida al estiramiento del grupo -OH; en esta misma región se superponen las señales correspondientes a las vibraciones N-H de la amina primaria y de la amida tipo II (Hashad *et al.*, 2016). La banda a  $1650\text{ cm}^{-1}$  se asocia con la vibración de los enlaces C=O de las amidas primarias  $\text{NH}_2$  (da Rosa Schio *et al.*, 2019; Espinosa-Martínez *et al.*, 2024), mientras que las señales a  $1375$  y  $1081\text{ cm}^{-1}$  corresponden al estiramiento C-N y C-O, respectivamente, característicos de los polisacáridos (Flores-Rojas *et al.*, 2020). En el espectro de la cáscara de naranja se observan picos de absorción en  $3350\text{ cm}^{-1}$ , relacionados con las vibraciones de estiramiento O-H de los componentes hemicelulósicos. La presencia de bandas a  $1744$  y  $1649\text{ cm}^{-1}$  indica grupos C=O y COO- característicos de la pectina (Espinosa-Martínez *et al.*, 2024). En el espectro del biomaterial, los cambios observados en la intensidad de los picos se atribuyen a las interacciones entre los grupos funcionales de los materiales precursores y el agente reticulante (Amiri *et al.*, 2020). Después del proceso de adsorción, se evidencian cambios en la intensidad de las bandas a  $1726$  y  $1426\text{ cm}^{-1}$ , lo que sugiere la formación de enlaces

de hidrógeno entre el 2,4-D y los grupos O-C-O y C-O presentes en el biomaterial (Vieira *et al.*, 2021). Estos cambios se asocian con la adsorción del 2,4-D sobre la superficie del biomaterial (Zhang *et al.*, 2018).

### Comportamiento térmico del biomaterial

La Fig. 2b muestra las curvas TGA y DTG del quitosano y de la cáscara de naranja. El primer evento térmico, observado entre 20 y 100 °C en todas las muestras, corresponde a la pérdida de humedad (Ge & Wang, 2014). En el caso del quitosano, el intervalo de 140 a 200 °C se asocia con el inicio de su descomposición, seguido de una pérdida de peso más marcada entre 200 y 390 °C atribuida a un proceso complejo que incluye la deshidratación del anillo anhidro glucosídico, lo que provoca la ruptura de enlaces B-(1→4) y la degradación térmica de la cadena polimérica (Espinosa-Martínez *et al.*, 2024; Flores-Rojas *et al.*, 2020). Para la cáscara de naranja, los eventos térmicos observados entre 150 y 350 °C corresponden a la degradación de la hemicelulosa, mientras que entre 260 y 360 °C predomina la degradación de la celulosa. A partir de 350 °C se presenta una pérdida de peso prolongada atribuida a la última etapa de degradación de la lignina (Flores-Rojas *et al.*, 2024). El análisis TGA del biomaterial muestra que la reticulación entre el quitosano y el TPP contribuye a mejorar su estabilidad térmica, posiblemente debido a la interacción electrostática entre las cargas negativas del TPP y los grupos amonio cargados positivamente en las cadenas del quitosano.

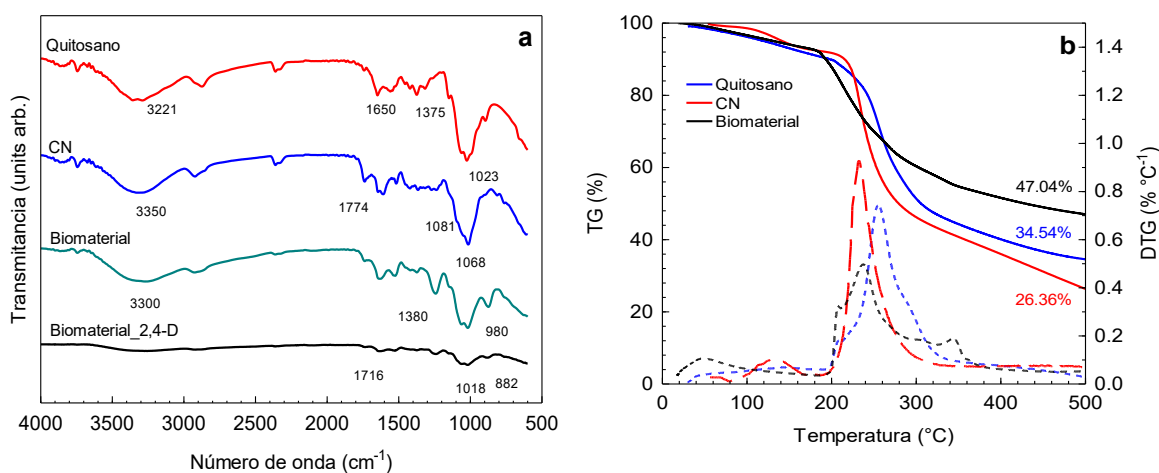


Fig. 2: a) Espectros de infrarrojo de los precursores y biomaterial antes y después del proceso de adsorción de 2,4-D. b) Curvas TG y DTG del quitosano, cáscara de naranja y biomaterial.

### Adsorción de 2,4-D: Efecto del pH

Los datos experimentales de adsorción de 2,4-D sobre el biomaterial se ajustaron usando los modelos de las isothermas de Langmuir y Freundlich (Ecs. 2 y 3), los cuales se representan matemáticamente como:

$$q = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (2)$$

$$q = k_F C_e^{1/n} \quad (3)$$

donde  $q$  (mg g⁻¹) es la capacidad de adsorción y  $C_e$  (mg L⁻¹) es la concentración de la solución en el equilibrio. Los parámetros de la isoterma de Langmuir,  $q_m$  (mg g⁻¹) y  $K_L$  (mg L⁻¹), son constantes relacionadas con la capacidad máxima de adsorción y la energía de adsorción. Los parámetros de la isoterma de Freundlich,  $k_F$  (mg g⁻¹ (mg L⁻¹)¹/ⁿ), se relacionan con la capacidad de adsorción y  $n$  es la intensidad de la adsorción.

El efecto del pH sobre la capacidad de adsorción de 2,4-D en solución acuosa sobre el biomaterial se determinó a valores de pH 3 y 5. Los valores obtenidos de las constantes de las isothermas de Langmuir y Freundlich para la adsorción de 2,4-D sobre el biomaterial, así como el porcentaje de desviación estándar (%D), se presentan en la Tabla 2. De acuerdo con estos resultados, el modelo de Langmuir mostró un mejor ajuste a los datos experimentales, ya que su coeficiente de correlación ( $R^2$ ) fue superior a 0.9, lo que indica que la adsorción del 2,4-D sobre el biomaterial ocurre principalmente en sitios de adsorción homogéneos y una monocapa de moléculas adsorbidas sobre la superficie.

Tabla 2: Parámetros de las isotérmicos para la adsorción de 2,4-D sobre el biomaterial (pH 3 y 5 a 25 °C).

| pH | Langmuir                    |                             |       |       | Freundlich                                                         |      |       |       |
|----|-----------------------------|-----------------------------|-------|-------|--------------------------------------------------------------------|------|-------|-------|
|    | $q_m$<br>mg g <sup>-1</sup> | $K_L$<br>L mg <sup>-1</sup> | $R^2$ | % D   | $k_F$<br>(mg g <sup>-1</sup> )(L mg <sup>-1</sup> ) <sup>1/n</sup> | $n$  | $R^2$ | % D   |
| 3  | 6.29                        | 0.02                        | 0.95  | 12.76 | 0.15                                                               | 2.53 | 0.72  | 30.41 |
| 5  | 17.04                       | 0.01                        | 0.99  | 4.14  | 0.19                                                               | 1.37 | 0.90  | 21.31 |

El efecto del pH sobre la capacidad de adsorción del biomaterial se presenta en la Fig. 3a, donde se observa que la capacidad de adsorción aumentó con la disminución del pH de la solución. La máxima capacidad de adsorción se obtuvo a una concentración de equilibrio de 60 mg L<sup>-1</sup>. A pH de 3 y 5, los valores alcanzados fueron de 8.34 y 3.93 mg g<sup>-1</sup>, respectivamente. Esto representa un aumento en la capacidad de adsorción de 2.12 veces cuando el pH disminuyó de 5 a 3. El diagrama de especiación (Fig. 3b) muestra la distribución de las especies del 2,4-D en solución acuosa respecto al pH. Esta molécula puede existir como especie protonada o desprotonada dependiendo del pH. La especie protonada predomina a pH <2, mientras que la desprotonada es dominante a pH > 2 (Wu *et al.*, 2020). Salomón *et al.* (2021), mencionan que a pH ácido aproximadamente 84.3% del 2,4-D está en forma neutra, mientras que 15.7% se encuentra desprotonado. Entre pH 2 y 3 existe un equilibrio entre las especies del 2,4-D. Por tanto, el efecto del pH sobre la isoterma de adsorción se puede atribuir a las interacciones electrostáticas. El pH<sub>PCC</sub> del biomaterial determinado fue de 3.9; el valor de los sitios ácidos fue de 2.46 meq g<sup>-1</sup> y el de los sitios básicos de 0.57 meq g<sup>-1</sup>. Se observó que la combinación de quitosano y cáscara de naranja durante la síntesis genera una carga superficial más negativa en el biomaterial. Considerando que el pH<sub>PCC</sub> del biomaterial es 3.9, la superficie se encuentra cargada positivamente a pH <3.9 y adquiere carga negativa a pH > 3.9. Esto sugiere que la capacidad de adsorción fue mayor a pH 3 que a pH 5. A pH 3, la superficie positiva interactúa favorablemente con los aniones del 2,4-D, mientras que a pH 5 la repulsión entre la superficie negativa y los aniones reduce la capacidad de adsorción.

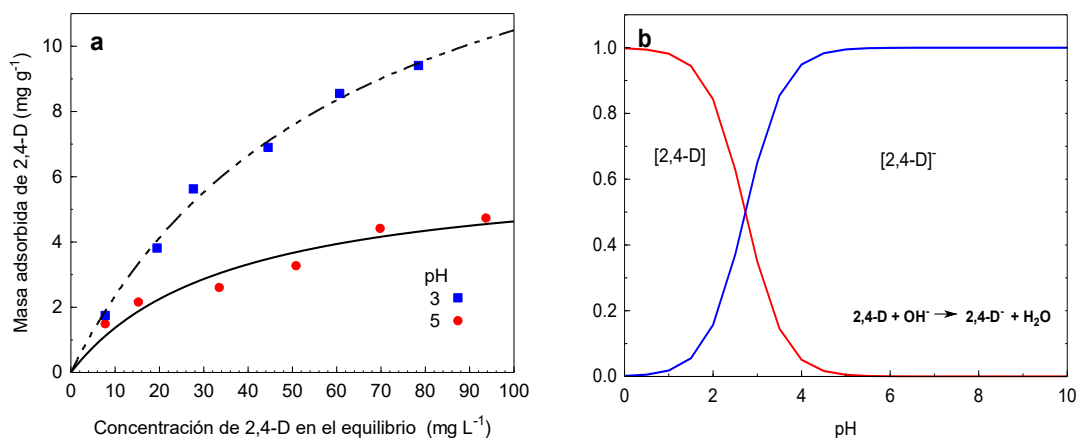


Fig. 3: a) Isotermas de adsorción de 2,4-D sobre el biomaterial pH 3 y 5 a 25 °C. Las líneas representan el modelo de Langmuir. b) Especiación del 2,4-D.

## Mecanismo de adsorción

Un posible mecanismo de adsorción se puede atribuir a la interacción del quitosano presente en el biomaterial con el 2,4-D. La máxima capacidad de adsorción ( $8.34 \text{ mg g}^{-1}$ ) se obtuvo a pH 3, probablemente porque el quitosano se encuentra protonado, dado que el pH de la solución es inferior al pKa del quitosano (6.3). Por lo tanto, las unidades de glucosamina ( $-\text{NH}_2$ ) pasan a formas protonadas ( $-\text{NH}_3^+$ ), favoreciendo la formación de enlaces de hidrógeno con moléculas de 2,4-D, que están parcialmente desprotonadas debido a que el pH de la solución es cercano a su pKa (2.73). Esta condición mejora las interacciones intermoleculares, favoreciendo el proceso de adsorción (Vieira *et al.*, 2021).

Nunes *et al.* (2019), evaluaron la adsorción de 2,4-D en quitosano y reportaron que, a pH < 5, todos los sitios del quitosano se encuentran protonados; a pH > 6, comienzan a desprotonarse, y a pH > 7 los sitios se bloquean, generando repulsión entre cargas similares de la superficie del quitosano y el 2,4-D. Este comportamiento sugiere un mecanismo de adsorción, como se muestra en la Fig. 4a. Por otra parte, la presencia de grupos funcionales polares como hidroxilo ( $-\text{OH}$ ), carboxilo ( $-\text{COOH}$ ) y fenólico en la cáscara de naranja podría dar lugar a un mecanismo en el que un átomo de hidrógeno de estos grupos del biomaterial interactúe con los átomos de oxígeno de los grupos carboxilato y carbonilo del 2,4-D. Otro posible mecanismo consiste en la formación de enlaces de hidrógeno entre el oxígeno de los grupos alcohol o carboxilo del biomaterial y el hidrógeno del 2,4-D (Binh & Nguyen, 2020), como se muestra en la Fig. 4b.

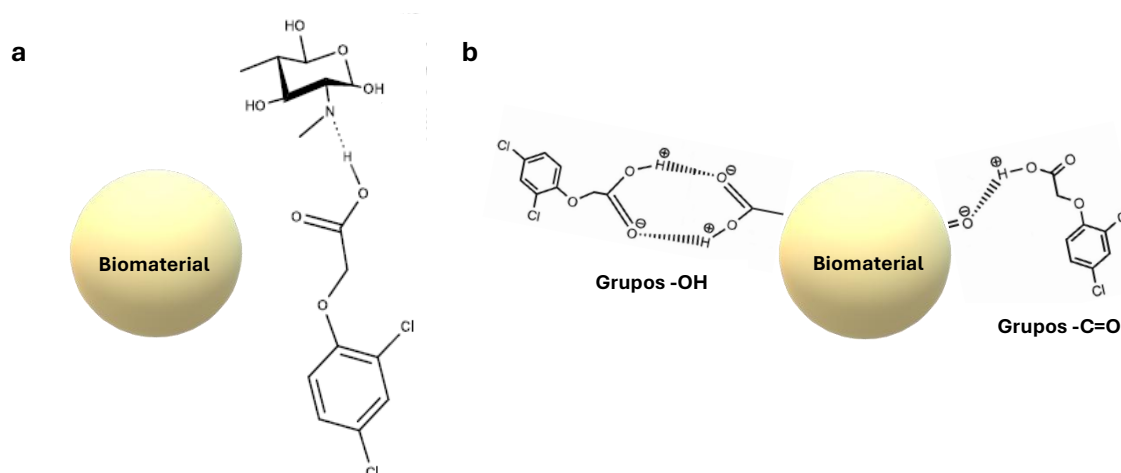


Fig. 4: Mecanismos propuestos. a) Adsorción de 2,4-D sobre quitosano. b) Adsorción de 2,4-D sobre la cáscara de naranja.

## CONCLUSIONES

La combinación de las propiedades físicas del quitosano y la cáscara de naranja mediante la síntesis de reticulación iónica con TPP permitió obtener un biomaterial con características estructurales y funcionales adecuadas para su aplicación en la adsorción de contaminantes derivados del uso inadecuado de herbicidas. El análisis por MEB evidenció la sinergia entre ambos componentes, mostrando una superficie rugosa sin porosidad, mientras que el EDS reveló la presencia de C, N y O, característicos del quitosano y la cáscara de naranja, así como de P, atribuido al TPP. El FTIR confirmó la presencia de enlaces correspondientes al quitosano y a los principales componentes de la cáscara (lignina, celulosa y hemicelulosa), sin evidencia de reacciones con los grupos funcionales del quitosano, y mostró una atenuación de picos después de la adsorción de 2,4-D, lo que corrobora la adsorción sobre la superficie. El TGA indicó que la descomposición térmica de los componentes del biomaterial ocurre entre 180 y 400 °C, rango asociado a la degradación del quitosano y de la hemicelulosa, celulosa y lignina. Finalmente, la máxima capacidad de adsorción de 2,4-D fue de  $8.34 \text{ mg g}^{-1}$  a pH 3 y de  $3.93 \text{ mg g}^{-1}$  a pH 5, lo que representa un incremento de 2.12 veces al disminuir el pH, evidenciando la influencia de este parámetro en el proceso de adsorción.

## AGRADECIMIENTOS

A.I. Flores-Rojas agradece a la SECIHTI por la beca otorgada a través de Estancias Posdoctorales por México 2022(1). Agradecemos a la Dra. Gladis Judith Labrada Delgado del LINAN-IPICYT. Al Fideicomiso 23871, administrado por el Consejo Potosino de Ciencia y Tecnología, en el marco de las Convocatorias 2023-01 (No. 2383) y 2024-3 (No. 2468).

## REFERENCIAS

- Amiri, M.J., Roohi, R., Arshadi, M. & Abbaspourrad, A. (2020). 2,4-D adsorption from agricultural subsurface drainage by canola stalk-derived activated carbon: insight into the adsorption kinetics models under batch and column conditions. *Environmental Science and Pollution Research*, 27 (14), 16983-16997. <https://doi.org/10.1007/s11356-020-08211-7>
- Arcibar-Orozco, J.A., Flores-Rojas, A.I., Rangel-Mendez, J.R. & Díaz-Flores, P.E. (2020). Synergistic effect of zeolite/chitosan in the removal of fluoride from aqueous solution. *Environmental Technology (United Kingdom)*, 41 (12), 1554-1567. <https://doi.org/10.1080/09593330.2018.1542033>
- Balasubramanian, M. (2014). *Composite Materials and Processing*. CR Press.
- Binh, Q.A. & Nguyen, H.H. (2020). Investigation the isotherm and kinetics of adsorption mechanism of herbicide 2,4-dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D) on corn cob biochar. *Bioresource Technology Reports*, 11. <https://doi.org/10.1016/j.biteb.2020.100520>
- Bradu, C., Magureanu, M. & Parvulescu, V.I. (2017). Degradation of the chlorophenoxyacetic herbicide 2,4-D by plasma-ozonation system. *Journal of Hazardous Materials*, 336, 52-56. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2017.04.050>
- Chen, S.F., Chen, W.J., Song, H., Liu, M., Mishra, S., Ghorab, M.A. *et al.* (2024). Microorganism-Driven 2,4-D Biodegradation: Current Status and Emerging Opportunities. *Molecules*, 29 (16). <https://doi.org/10.3390/molecules29163869>
- da Rosa Schio, R., da Rosa, B.C., Gonçalves, J.O., Pinto, L.A.A., Mallmann, E.S. & Dotto, G.L. (2019). Synthesis of a bio-based polyurethane/chitosan composite foam using ricinoleic acid for the adsorption of Food Red 17 dye. *International Journal of Biological Macromolecules*, 121, 373-380. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2018.09.186>
- da Silva Alves, D.C., Healy, B., Pinto, L.A. de A., Cadaval, T.R. S. & Breslin, C.B. (2021). Recent developments in Chitosan-based adsorbents for the removal of pollutants from aqueous environments. *Molecules*, 26 (3). <https://doi.org/10.3390/molecules26030594>
- de Pinho Neves, A.L., Milioli, C.C., Müller, L., Riella, H.G., Kuhnen, N.C. & Stulzer, H.K. (2014). Factorial design as tool in chitosan nanoparticles development by ionic gelation technique. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 445, 34-39. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2013.12.058>
- de Souza, F.M., dos Santos, O.A.A. & Vieira, M.G.A. (2019). Adsorption of herbicide 2,4-D from aqueous solution using organo-modified bentonite clay. *Environmental Science and Pollution Research*, 26 (18), 18329-18342. <https://doi.org/10.1007/s11356-019-05196-w>
- Espinosa-Martínez, I.A., Medellín-Castillo, N.A., Flores-Rojas, A.I., Cisneros-Ontiveros, H.G., Díaz-Flores, P.E., Chaparro-Garnica, C.Y. *et al.* (2024). Synthesis and application of chitosan and orange peel biocomposites for cadmium (II) removal from water. *MRS Advances*, 9 (22), 1720-1727. <https://doi.org/10.1557/s43580-024-00987-x>

- Fiorenza, R., Di Mauro, A., Cantarella, M., Privitera, V. & Impellizzeri, G. (2019). Selective photodegradation of 2,4-D pesticide from water by molecularly imprinted TiO<sub>2</sub>. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 380. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2019.111872>
- Flores-Rojas, A. I., Díaz-Flores, P.E., Medellín-Castillo, N.A., Labrada-Delgado, G.J., Berber-Mendoza, M.S. & Cisneros-Ontiveros, H.G. (2024). Biocomposites based on chitosan and orange peel as a green material alternative for the removal of nitrate in water. *MRS Advances*, 9 (22), 1699-1705. <https://doi.org/10.1557/s43580-024-00958-2>
- Flores-Rojas, A.I., Díaz-Flores, P.E., Medellín-Castillo, N.A., Ovando-Medina, V.M. & Rodríguez-Ortiz, J.C. (2020). Biomaterials based on chitosan/orange peel as a controlled release matrix for KNO<sub>3</sub>: synthesis, characterization and their performance evaluation. *Iranian Polymer Journal (English Edition)*, 29 (11), 1007-1017. <https://doi.org/10.1007/s13726-020-00858-w>
- García-Arriaga, Y.J., Flores-Rojas, A.I., Cisneros-Ontiveros, H.G., Medellín-Castillo, N.A., Cruz-Briano, S.A., Díaz-Flores, P.E. *et al.* (2023). Water hyacinth: Valorization of its biomass through composites for the removal of Cd(II) in water. *MRS Advances*. <https://doi.org/10.1557/s43580-023-00684-1>
- Ge, H. & Wang, S. (2014). Thermal preparation of chitosan-acrylic acid superabsorbent: optimization, characteristic and water absorbency. *Carbohydrate Polymers*, 113, 296-303. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2014.06.078>
- Guerrero-Estévez, S.M. & López-López, E. (2016). Effects of endocrine disruptors on reproduction in viviparous teleosts with intraluminal gestation. *Reviews in Fish Biology and Fisheries*, 26 (3), 563-587. <https://doi.org/10.1007/s11160-016-9443-0>
- Hashad, R.A., Ishak, R.A.H., Fahmy, S., Mansour, S. & Geneidi, A.S. (2016). Chitosan-tripolyphosphate nanoparticles: Optimization of formulation parameters for improving process yield at a novel pH using artificial neural networks. *International Journal of Biological Macromolecules*, 86, 50-58. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2016.01.042>
- Isaeva, V.I., Vedenyapina, M.D., Kulaishin, S.A., Lobova, A.A., Chernyshev, V.V., Kapustin, G.I. *et al.* (2019). Adsorption of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid in an aqueous medium on nanoscale MIL-53(Al) type materials. *Dalton Transactions*, 48 (40), 15091-15104. <https://doi.org/10.1039/c9dt03037a>
- Islam, F., Wang, J., Farooq, M.A., Khan, M.S.S., Xu, L., Zhu, J. *et al.* (2018). Potential impact of the herbicide 2,4-dichlorophenoxyacetic acid on human and ecosystems. *Environment International*, 111, 332-351. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.envint.2017.10.020>
- Jaafarzadeh, N., Ghanbari, F. & Ahmadi, M. (2017). Catalytic degradation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D) by nano-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> activated peroxymonosulfate: Influential factors and mechanism determination. *Chemosphere*, 169, 568-576. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.11.038>
- Kırbyık, C., Pütün, A.E. & Pütün, E. (2017). Equilibrium, kinetic, and thermodynamic studies of the adsorption of Fe(III) metal ions and 2,4-Dichlorophenoxyacetic acid onto biomass-based activated carbon by ZnCl<sub>2</sub> activation. *Surfaces and Interfaces*, 8, 182-192. <https://doi.org/10.1016/j.surfin.2017.03.011>
- Kuśmierk, K., Szala, M. & Świątkowski, A. (2016). Adsorption of 2,4-dichlorophenol and 2,4-dichlorophenoxyacetic acid from aqueous solutions on carbonaceous materials obtained by combustion synthesis. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 63, 371-378. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2016.03.036>
- Nunes, A.R., Araújo, K.R.O. & Moura, A.O. (2019). From Water Using Chitosan. *Research on Chemical Intermediates*, 45, 315-332. <https://doi.org/10.1007/s11164-018-3604-9>

- OMS (2022). Fourth edition incorporating the first and second addenda Guidelines for drinking-water quality. <https://www.who.int/publications/i/item/9789240045064>
- Otalvaro, J.O., Avena, M. & Brigante, M. (2019). Adsorption of organic pollutants by amine functionalized mesoporous silica in aqueous solution. Effects of pH, ionic strength and some consequences of APTES stability. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 7 (5), 103325. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2019.103325>
- Salman, J.M., & Al-Saad, K. A. (2012). Adsorption of 2, 4-dichlorophenoxyacetic acid onto date seeds activated carbon: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. *International Journal of Chemical Sciences*, 10 (2), 677-690. <https://www.tsijournals.com/journals/archive/tsijcs-volume-10-issue-2-year-2012.html>
- Salomón, Y.L.D.O., Georgin, J., Franco, D.S.P., Netto, M.S., Picilli, D.G.A., Foletto, E.L. *et al.* (2021). High-performance removal of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid herbicide in water using activated carbon derived from Queen palm fruit endocarp (*Syagrus romanzoffiana*). *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9 (1). <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104911>
- Shenvi, S., Ismail, A.F. & Isloor, A.M. (2014). Preparation and characterization study of PPEES/chitosan composite membrane crosslinked with tripolyphosphate. *Desalination*, 344, 90-96. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2014.02.026>
- Trivedi, N.S., Kharkar, R.A. & Mandavgane S.A. (2016). Utilization of cotton plant ash and char for removal of 2, 4-dichlorophenoxyacetic acid. *Resource-Efficient Technologies*, 2, S39-S46. <https://doi.org/10.1016/j.reffit.2016.11.001>
- Trivedi, N.S., Kharkar, R.A. & Mandavgane, S.A. (2019). 2,4-Dichlorophenoxyacetic acid adsorption on adsorbent prepared from groundnut shell: Effect of preparation conditions on equilibrium adsorption capacity. *Arabian Journal of Chemistry*, 12 (8), 4541-4549. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2016.07.022>
- Vieira, T., Becegato, V.A. & Paulino, A.T. (2021). Equilibrium Isotherms, Kinetics, and Thermodynamics of the Adsorption of 2,4-Dichlorophenoxyacetic Acid to Chitosan-Based Hydrogels. *Water, Air, and Soil Pollution*, 232 (2). <https://doi.org/10.1007/s11270-021-05021-6>
- Viswanathan, N. & Meenakshi, S. (2010). Enriched fluoride sorption using alumina/chitosan composite. *Journal of Hazardous Materials*, 178 (1-3), 226-232. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.01.067>
- Wu, G., Ma, J., Li, S., Wang, S., Jiang, B., Luo, S. *et al.* (2020). Cationic metal-organic frameworks as an efficient adsorbent for the removal of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid from aqueous solutions. *Environmental Research*, 186 (April), 109542. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2020.109542>
- Zhang, B., Yuan, S., Sun, D., Li, Y. & Wu, T. (2018). Experimental and theoretical calculation investigation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid adsorption onto core-shell carbon microspheres@layered double hydroxide composites. *RSC Advances*, 8 (2), 856-866. <https://doi.org/10.1039/c7ra11138j>