

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA AGRARIA ANTONIO NARRO
SUBDIRECCIÓN DE POSTGRADO



REMOCIÓN DE ARSÉNICO EN AGUA MEDIANTE NANOPARTÍCULAS
MAGNÉTICAS DE FERRITA DE NÍQUEL CUBIERTAS CON QUITOSÁN DE
Aspergillus niger

Tesis

Que presenta VANIA ISABEL MARTÍNEZ PEÑA

como requisito parcial para obtener el Grado de
MAESTRO EN CIENCIAS AGRARIAS

Torreón, Coahuila

Julio 2018

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA AGRARIA ANTONIO NARRO

SUBDIRECCIÓN DE POSTGRADO




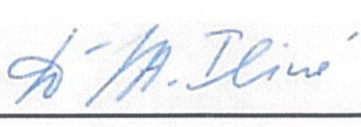
REMOCIÓN DE ARSÉNICO EN AGUA MEDIANTE NANOPARTÍCULAS
MAGNÉTICAS DE FERRITA DE NÍQUEL CUBIERTAS CON QUITOSÁN DE
Aspergillus niger

Tesis

Que presenta VANIA ISABEL MARTÍNEZ PEÑA

como requisito parcial para obtener el Grado de
MAESTRO EN CIENCIAS AGRARIAS


Dr. Vicente de Paul Álvarez Reyna
Director


Dra. Anna Iliná
Director Externo


Torreón, Coahuila


Julio 2018

REMOCIÓN DE ARSÉNICO EN AGUA MEDIANTE NANOPARTÍCULAS
MAGNÉTICAS DE FERRITA DE NÍQUEL CUBIERTAS CON QUITOSÁN DE
Aspergillus niger


Tesis

Elaborada por **VANIA ISABEL MARTÍNEZ PEÑA** como requisito parcial para
obtener el grado de Maestro en Ciencias Agrarias con la supervisión y aprobación
del Comité de Asesoría


Dr. Vicente de Paul Álvarez Reyna
Asesor Principal


Dra. Anna Iliná
Asesor


Dr. Vicente Hernández Hernández
Asesor


Dr. Pedro Cano Ríos
Jefe del Departamento de Postgrado


Dra. Rosalinda Mendoza Villarreal
Subdirectora de Postgrado

AGRADECIMIENTOS

Mi principal y más grande agradecimiento es para JESUCRISTO, que me permitió llegar hasta donde no imaginé, haciendo el recuento de todo lo que pase para la realización de este trabajo de investigación solo puedo decir que sin Él no hubiera sido posible, a Él Toda la Honra y La Gloria por los Siglos de los Siglos, Amen.

Más buscad primeramente el Reino de Dios y su Justicia, y todas estas cosas os serán añadidas.

Mateo 6:33

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por el apoyo brindado estos 24 meses, gracias al cual pude realizar mis labores académicas y de investigación con entusiasmo.

Al área de Investigación de mi Alma Mater, por brindarme el financiamiento requerido para la realización de este trabajo de investigación.

Al Ph.D. Vicente de Paul Álvarez Reyna por el apoyo y confianza brindada todo este tiempo.

Al Doctor Jesús Vásquez Arroyo por la atención puesta a este trabajo de investigación, gracias por confiar en mí y poner a mi alcance el área de laboratorio.

Al Doctor Isaías López por proveer las muestras de agua utilizadas en esta investigación.

Al Técnico Académico José Silverio Álvarez Valdez por su apoyo y asesoría para la obtención de una parte de mis datos de laboratorio.

A la Doctora Erika Nava Reyna por su ayuda y asesoría para la realización de la tesis.

A la Doctora Anna Iliná y a todo su equipo de trabajo del Laboratorio de Nanobiociencia de la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Autónoma de Coahuila, Unidad Saltillo, por la oportunidad brindada para realizar esta investigación, por asesorarme y guiarme en cada momento.

Al Doctor Rodolfo Ramos González por su apoyo y disponibilidad para la realización de este trabajo de investigación.

Al Doctor Luis Alfonso García Cerda del Centro de Investigación en Química Aplicada (CIQA) por su apoyo con los análisis de Difracción de Rayos X.

Al Doctor Arturo Isaías Martínez Enríquez del Centro de Investigación y de Estudios Avanzados Unidad Saltillo (CINVESTAV) por el apoyo brindado para realizar los análisis por Magnetometría de Gradiente Alternante.

Al Doctor Nagamani Balagurusamy y su equipo de trabajo del Laboratorio de Bioquímica de la UA de C, Unidad Torreón.

Índice General

Contenido

Lista de Cuadros	iv
Lista de Figuras.....	v
RESUMEN	vi
ABSTRACT.....	viii
I. INTRODUCCIÓN	1
1.1 JUSTIFICACIÓN	4
1.2. HIPÓTESIS.....	4
1.3. OBJETIVO GENERAL.....	5
1.4. OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	5
II. REVISIÓN DE LITERATURA	6
2.1. ARSÉNICO.....	6
2.1.1. Propiedades del arsénico.....	6
2.1.2. El arsénico en el medio ambiente	6
2.2. ARSENICISMO E HIDROARSENICISMO	7
2.2.1. Arsenicismo a nivel mundial.....	8
2.2.2. Arsenicismo a nivel nacional	10
2.3. PROBLEMA DE ARSÉNICO EN LA LAGUNA	11
2.4. MÉTODOS CONVENCIONALES DE REMOCIÓN DE ARSÉNICO EN AGUA	13
2.4.1. Coagulación – Filtración.....	14
2.4.2. Alúmina Activada.....	15
2.4.3. Osmosis Inversa	15
2.4.4. Intercambio Iónico	16
2.4.5. Ablandamiento con Cal.....	17
2.5. GENERALIDADES DEL FIERRO COMO ADSORBENTE.....	17
2.6. FERRITAS.....	19
2.7. NANOTECNOLOGÍA	19
2.7.1. Nanopartículas magnéticas de ferrita de níquel	20

2.8. BIOPOLÍMEROS Y BIOSORCIÓN.....	22
III. MATERIALES Y MÉTODOS	24
3.1. ETAPA I. EXTRACCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE QUITOSÁN DE <i>A. niger</i>	24
3.1.1. Manejo del cultivo fúngico	24
3.1.2. Proliferación de la cepa en medio líquido.....	24
3.1.3. Aislamiento de quitosán.....	25
3.2. CARACTERIZACIÓN DE QUITOSÁN	26
3.2.1. Identificación de hidratos de carbono en extractos de quitosán por cromatografía de intercambio aniónico de alto rendimiento con detección amperométrica pulsada (HPAEC-PAD)	26
3.2.2. Ensayos colorimétricos para detección de concentración de azúcares reductores, glucosa, grupos amino primarios y proteínas en las muestras de quitosán	27
3.2.2.1. Método Somogyi-Nelson	27
3.2.2.2. Método para la determinación de grupos amino primarios por interacción con genipina	28
3.2.2.3. Método de evaluación de glucosa en la reacción de kit con glucosa-oxidasa.....	28
3.2.2.4. Método de Lowry.....	28
3.2.3. Espectrometría infrarroja por Transformadas de Fourier (FTIR)	29
3.3. ETAPA II. SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE NANOPARTÍCULAS MAGNÉTICAS DE FERRITA DE NÍQUEL RECUBIERTAS CON QUITOSÁN DE <i>A. niger</i>	29
3.3.1. Síntesis de nanopartículas magnéticas	29
3.3.2. Caracterización de nanopartículas magnéticas de ferrita de níquel recubiertas de quitosán (NPM-Q).....	30
3.3.2.1. Difracción de rayos X (XRD).....	30
3.3.2.2. Magnetometría	30
3.3.2.3. Determinación de grupos amino	30
3.4. ETAPA III. PRUEBAS DE REMOCIÓN DE ARSÉNICO DE AGUA DE LA COMARCA LAGUNERA CON NANOPARTÍCULAS MAGNÉTICAS DE FERRITA DE NÍQUEL....	31
3.4.1. Caracterización química de las muestras de agua.....	31
3.4.2. Ensayos de remoción de arsénico de agua con nanopartículas magnéticas	31
3.4.3. Medición analítica de arsénico en el equipo Digital Arsenator Wagtech	32
3.4.4. Análisis por Absorción Atómica.....	32
IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	32

4.1. ETAPA I. EXTRACCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE QUITOSÁN DE <i>A. niger</i>	33
4.1.1. Comparación de rendimientos de extracción del quitosán de <i>Aspergillus niger</i>	33
4.2. CARACTERIZACIÓN DE QUITOSÁN	35
4.2.1. Identificación de hidratos de carbono en extractos de quitosán por cromatografía de intercambio aniónico de alto rendimiento con detección amperométrica pulsada (HPAEC-PAD)	35
4.2.2. Ensayos colorimétricos para detección de concentración de azúcares reductores, glucosa, grupos amino primarios y proteínas en las muestras de quitosán	38
4.2.3. Espectrometría infrarroja por Transformadas de Fourier (FTIR)	39
4.3. ETAPA II. SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE NANOPARTÍCULAS MAGNÉTICAS DE FERRITA DE NÍQUEL RECUBIERTAS CON QUITOSÁN.	41
4.3.1. Caracterización de nanopartículas magnéticas de ferrita de níquel recubiertas de quitosán obtenidas en el proceso de síntesis.....	41
4.3.1.1. Difracción de rayos X (XRD)	41
4.3.1.2. Propiedades magnéticas	43
4.3.1.3. Determinación de grupos amino	44
4.4. ETAPA III. PRUEBAS DE REMOCIÓN DE ARSÉNICO DE AGUA DE LA COMARCA LAGUNERA CON NANOPARTÍCULAS MAGNÉTICAS DE FERRITA DE NÍQUEL	45
4.4.1. Caracterización química de las muestras de agua	45
4.4.2. Ensayos de remoción de arsénico de agua con nanopartículas magnéticas	46
V. CONCLUSIONES	49
Recomendaciones	50
REFERENCIAS.....	51

Lista de Cuadros

Cuadro 1. Niveles máximos permisibles de la concentración de arsénico en agua para consumo humano según algunas normas internacionales.	9
Cuadro 2. Países con reporte de arsenicismo.	9
Cuadro 3. Distribución del Arsénico en México.	11
Cuadro 4. Concentración de arsénico por absorción atómica en órganos y tejidos de habitantes de la Comarca Lagunera, México (ng/g de tejido húmedo).	13
Cuadro 5. Contenido de medio Czapek-Dox.	25
Cuadro 6. Resultados de rendimientos de extracción de quitosán en diferentes ensayos.	33
Cuadro 7. Resultados de los ensayos colorimétricos para cuantificación de grupos amino (Genipina), azúcares reductores (Nelson, 1944; Somogyi, 1952), proteínas (Lowry et al., 1951) y glucosa (Kit GOx) contenida en muestras de quitosán (mg g ⁻¹).	38
Cuadro 8. Valores de remanencia, coercitividad y saturación magnética de las nanopartículas de NiFe ₂ O ₄ .	43
Cuadro 9. Caracterización química del agua de la Comarca Lagunera utilizada en los ensayos de remoción de arsénico.	45
Cuadro 10. Cinética de cambio de la concentración de arsénico en el agua bajo diferentes tratamientos aplicados.	47
Cuadro 11. Proporción (%) de la remoción de componentes del agua después de tratamiento con NPM de ferrita de níquel sin y con quitosán.	48

Lista de Figuras

- Figura 1. Perfil cromatográfico obtenido para estándares: - N-acetil-glucosamina (nC 465, 19.48 min), segundo de arriba, - glucosamina (nC 250, 15.50 min), segundo de abajo, - glucosa (nC 349, 18.02 min), abajo, - línea base de eluyente. 36
- Figura 2. Perfil cromatográfico correspondiente al hidrolizado del quitosan de *Aspergillus niger*. 37
- Figura 3. Espectro FTIR del quitosan obtenido. 40
- Figura 4. Difractogramas de las muestras de NiFe₂O₄ sintetizadas. 42
- Figura 5. Curvas de histéresis de las muestras de NiFe₂O₄ obtenidas. 44

RESUMEN

REMOCIÓN DE ARSÉNICO EN AGUA MEDIANTE NANOPARTÍCULAS MAGNÉTICAS DE FERRITA DE NÍQUEL CUBIERTAS CON QUITOSÁN DE *Aspergillus niger*

POR

VANIA ISABEL MARTÍNEZ PEÑA

MAESTRO EN CIENCIAS AGRARIAS
UNIVERSIDAD AUTÓNOMA AGRARIA ANTONIO NARRO
UNIDAD LAGUNA

TORREÓN, COAHUILA

JUNIO 2018

Ph.D. VICENTE DE PAUL ÁLVAREZ REYNA -DIRECTOR DE TESIS-

La contaminación del agua por metales pesados es una problemática cada vez más frecuente en muchas partes del mundo. La Comarca Lagunera es una región ubicada al norte de México, que ha sido afectada desde hace algunas décadas por una patología provocada por la ingesta crónica de arsénico “HACRE” (Hidroarsenicismo Crónico Regional Endémico). A pesar de que existen tratamientos para la remoción de arsénico del agua, estos o de alto costo y por lo tanto dejan de ser rentables, o son muy exigentes en las condiciones operacionales, o generan gran cantidad de residuo contaminado por el arsénico. Por lo tanto, el desarrollo de métodos alternativos para remoción del arsénico sigue siendo un reto en el ámbito científico.

En este trabajo de investigación se describen procesos eficientes para la extracción de quitosán fúngico por medio de un método ácido/alcalino. Se ha determinado que el quitosán es un biopolímero que posee una propiedad quelante de iones metálicos.

Además, se desarrolló un procedimiento de co-precipitación en una sola etapa factible

para la síntesis de nanopartículas magnéticas de ferrita de níquel recubiertas con quitosán fúngico. Los sistemas magnéticos nanoestructurados (con y sin quitosán) mostraron la capacidad para la remoción de arsénico presente en agua de la Comarca Lagunera efectuando la recuperación de éstas con un campo magnético externo. Se identificó que, a un número determinado de exposiciones, las nanopartículas magnéticas de ferrita de níquel recubiertas con quitosán en efecto son eficientes para la adsorción de arsénico en agua contaminada con dicho metaloide.

Palabras clave: *contaminación, arsenicismo, quitosán, biosorción.*

ABSTRACT

ARSENIC REMOVAL IN WATER BY MAGNETIC NANOPARTICLES OF
NICKEL FERRITE COATED WITH *Aspergillus niger* CHITOSAN

BY

VANIA ISABEL MARTÍNEZ PEÑA
MAESTRO EN CIENCIAS AGRARIAS
UNIVERSIDAD AUTÓNOMA AGRARIA ANTONIO NARRO
UNIDAD LAGUNA

TORREÓN, COAHUILA

JUNIO 2018

Ph.D. VICENTE DE PAUL ÁLVAREZ REYNA -ADVISOR-

Heavy-metal water pollution is an increasingly common problem in many parts of the world. The Comarca Lagunera is a region located North of Mexico, That has been affected for some decades by a pathology caused by the chronic intake of Arsenic "HACRE" (Chronic Regional Hydroarsenicism Endemic). Although there are treatments for arsenic removal from wáter, however, they are costly and therefore they are no longer profitable, or demanding in the operational conditions, or generate large amount of waste contaminated by arsenic. Therefore, the development of alternative methods for arsenic removal is still a dare in the scientific area.

This research describes efficient processes for the extraction of fungal chitosan through an acid / alkaline method. It has been determined that the Chitosan is a biopolymer which possesses an chelator property of metal ions.

Also, it developed a process of coprecipitation in a single phase feasible for synthesis of magnetic nanoparticles of nickel ferrite coated with fungal chitosan. Nanostructured Magnetic Systems (with and without chitosan) demonstrating the capacity to remove arsenic present in water of the Comarca Lagunera effecting to recovery them with an external magnet.

It was identified that, to a certain number of exposures, the magnetic nanoparticles of nickel ferrite coated with fungal chitosan in effect are efficient for arsenic adsorption in contaminated water with this metalloid.

Key words: *pollution, arsenicism, chitosan, biosorption.*

I. INTRODUCCIÓN

El arsénico tiene más efectos nocivos sobre la salud que cualquier otro tóxico, las evidencias de que la exposición está muy extendida en todo el mundo siguen en aumento (Smith y Steinmaus 2011).

Alrededor de 30 países en el mundo han reportado problemas de contaminación de agua por arsénico. Algunos de los países con mayor incidencia en reportes de arsénico son: Taiwán, Chile, India, México y Bangladesh (Moran y García 2016).

En México a principios del año de 1960, se reportaron problemas de salud en personas y animales en la Comarca Lagunera, en los estados de Coahuila y Durango, México, debido al consumo de agua subterránea con elevada concentración de arsénico, esto fue presentado ante las instituciones de salud en México. El agua provenía del acuífero aluvial que representaba la principal fuente de abastecimiento para más de dos millones de personas que habitaban en la zona (Mejía *et al.*, 2014).

La ingesta de arsénico inorgánico aun en concentraciones muy bajas, puede causar a largo plazo enfermedades como, cáncer de piel, vejiga y pulmón. La ingesta de arsénico se ha relacionado con otros efectos sobre la salud, incluso los efectos en el sistema reproductivo y de desarrollo embrionario, enfermedades cardiovasculares, enfermedades pulmonares no malignas, y lesiones de la piel (George *et al.*, 2006).

La Organización Mundial de la Salud (OMS) ha realizado investigaciones de la calidad del agua y ha llegado a la conclusión de que 1/10,000 habitantes tiene riesgo de adquirir cáncer de piel debido a la ingesta diaria de agua con concentraciones de 0.002 mg/L de arsénico (Iliná *et al.*, 2009).

Se han utilizado diversas tecnologías para eliminar el arsénico del agua subterránea. Las tecnologías más comúnmente utilizadas incluyen co-precipitación con alumbre o hierro, adsorción sobre flóculos coagulados, resina de intercambio iónico, ósmosis inversa y técnica de membrana (Parga *et al.*, 2005).

Estas y otras tecnologías tienen sus deficiencias, por ejemplo, la vida útil de algunas membranas y resinas es muy corta, en algunos casos se necesita el reemplazo de estas

después de cuatro o cinco usos, aunado con que estas técnicas son muy costosas y requieren operación y mantenimiento de alta tecnología (Parga *et al.*, 2005).

Otra desventaja que presenta la mayoría de estas tecnologías es la alta producción de residuos tóxicos, los cuales por su origen no pueden biodegradarse y presentan un problema para su confinamiento (USEPA, 2000).

En los últimos años, el desarrollo de procesos de adsorción han surgido como una respuesta eficaz para eliminar iones tóxicos (Zhang *et al.*, 2013). En varias investigaciones se ha descubierto que los materiales basados en Fe adsorben los compuestos de arsénico en el agua con relevante eficiencia. Las ferritas son un grupo de materiales óxidos/magnéticos de gran importancia tecnológica. Dentro de este grupo se encuentran las ferritas de níquel (NiFe_2O_4), utilizadas para la purificación de agua, eliminación de iones inorgánicos, eliminación de contaminantes orgánicos y eliminación de bacterias (Brown *et al.*, 2004). Una ventaja de los materiales de Fe es que no son tan costosos, son fáciles de producir y manipular.

Por otro lado, en algunas investigaciones se ha propuesto el uso de biopolímeros para la captación de contaminantes de iones metálicos en el agua (Johnston *et al.*, 2001).

Biopolímeros tales como alginato, quitina y quitosán son un tipo de biomateriales que se destaca por su alta capacidad de remover metales pesados.

En contraste con otros biopolímeros, el quitosán es un polímero hidrófilo que contiene grupos básicos débiles, que le dan características especiales desde el punto de vista biotecnológico. Las ventajas de tal material son, su abundancia en la naturaleza, no toxicidad, afinidad al medio ambiente y rentabilidad (Babel y Kurniawan, 2003; Kyzas *et al.*, 2013).

La presencia de quitosán puede ser aprovechada en el diseño de los sistemas magnéticos aptos para la adsorción de arsénico. Este biopolímero tiene la función de estabilizar los sistemas nanoestructurados, así como ligar y/o quelar sobre la superficie de los óxidos de hierro, dando lugar a la biosorción (Barkatta *et al.*, 2009).

El objetivo del presente trabajo fue obtener nanopartículas magnéticas recubiertas de biomasa fúngica obtenida de proceso biotecnológico “quitosán”, por medio de la técnica de co-precipitación donde hierro, níquel y quitosán fueron precipitados en una sola etapa, para realizar ensayos de biosorción de arsénico en agua de uso doméstico, tomando en

cuenta el tiempo de contacto, la concentración inicial de arsénico y cantidad de nanopartículas aplicadas. Se considera que no hay antecedentes de obtención de este tipo de sistema mediante esta técnica la cual fue aplicada previamente para los sistemas con magnetita (Osuna *et al.*, 2012).

1.1 JUSTIFICACIÓN

El presente estudio es una aportación en la generación de conocimiento acerca de la obtención de sistemas magnéticos recubiertos con quitosán considerando que no se reportaban antecedentes de la síntesis por co-precipitación *in situ* en una sola etapa.

El estudio se caracteriza por su importante impacto ambiental ya que se pretende definir una ruta alternativa para aprovechamiento de residuo de biomasa generada en el proceso biotecnológico.

Además, el estudio conduce a la obtención de nuevo material apto para el desarrollo del método de la remoción de arsénico de agua lo que actualmente presenta un problema apreciable tanto para nuestro país como otras regiones del mundo.

1.2. HIPÓTESIS

Se puede extraer quitosán de biomasa fúngica generada en un proceso biotecnológico para aplicarlo en la obtención de ferrita de níquel recubierta con este biopolímero en una sola etapa.

Las nanopartículas magnéticas de ferrita de níquel sin y con quitosán extraído de *Aspergillus niger* dan lugar a la biosorción de arsénico, mejorando la calidad del agua en la región Lagunera.

1.3. OBJETIVO GENERAL

Desarrollar la técnica de extracción de quitosán de biomasa de *Aspergillus niger* obtenida como residuo del proceso biotecnológico, aplicarlo en la síntesis de las nanopartículas magnéticas de ferrita de níquel recubiertas con este biopolímero, caracterizar el sistema nanoestructurado y valorar la biosorción de arsénico y otros iones del agua de la Comarca Lagunera.

1.4. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- a) Obtener quitosán de la biomasa de la cepa *Asperillus niger* productora de la enzima lipasa.
- b) Obtener nanopartículas de ferrita de níquel con y sin quitosán y realizar la caracterización del sistema nanoestructurado.
- c) Valorar la adsorción de arsénico y otros iones presentes en agua de La Comarca Lagunera de los sistemas magnéticos obtenidos.

II. REVISIÓN DE LITERATURA

2.1. ARSÉNICO

El arsénico se clasifica químicamente como no metal o metaloide y se encuentra dentro de los «metales pesados», es uno de los principales contaminantes de los procesos industriales, es tóxico y además cancerígeno. En este elemento no metálico durante mucho tiempo se ha observado una estrecha relación con las actividades antropológicas, pero no ha sido sino hasta apenas hace un par de décadas, que la comunidad científica está en búsqueda de soluciones adecuadas para controlar o erradicar el problema sanitario que aqueja a una gran cantidad de personas que están en contacto con agua potable contaminada con arsénico.

El daño a la salud que se genera por el consumo de agua contaminada con arsénico es un grave problema a nivel mundial (Morán y García, 2016).

2.1.1. Propiedades del arsénico

El arsénico es un elemento presente en la naturaleza en diferentes formas: cristalino, amorfo, amarillo, sólido; el arsénico elemental con coloración gris acero es naturalmente sólido. Su símbolo químico es As, con número atómico 33 y PM de 74.91. Tiene un punto de ebullición a 610 °C; la tensión de vapor de 1 mm Hg a 372 °C.; el isótopo estable 75 As, isótopos artificiales 74 As y 76 As. Punto de fusión a 817 °C a 38 at (Torricelli). Y su densidad g/cm³: Cristalino 5.727/14 °C, amorfo 4, amarillo: sólido 2.0 (Morán y García, 2016).

Existen tres grupos principales de compuestos de arsénico, desde el punto de vista biológico: compuestos inorgánicos, orgánicos y arsenamina (un gas) (Weast, 1988).

2.1.2. El arsénico en el medio ambiente

El arsénico se encuentra distribuido considerablemente en la corteza terrestre con una concentración media de 2 mg/kg. Está presente de forma natural y en cantidades bajas en todo tipo de rocas, suelo, agua y aire (García, 2011).

El arsénico se encuentra principalmente de forma inorgánica, arsenito (III) y arseniato (V). El arsénico inorgánico se forma mediante la combinación de elementos como el

oxígeno, cloro y azufre; el orgánico, mediante la combinación del carbono o hidrógeno. Muchos de los compuestos arsenicales se diluyen fácilmente en el agua, por ello se denominan como contaminantes comunes de lagos, ríos o depósitos de agua subterránea (napas freáticas) (USEPA, 2009).

Las concentraciones oscilan entre 1 y 2 $\mu\text{g/L}$, en aguas naturales. Sin embargo, en las aguas subterráneas, donde hay depósitos minerales de sulfuros y sedimentarios derivados de rocas volcánicas, las concentraciones pueden ser significativamente elevadas (WHO, 2011). Las aguas superficiales también son afectadas pero en menor medida.

Las fuentes contaminantes que afectan el agua son múltiples, se presentan en forma de: polvo, rocas, plaguicidas, procesos industriales, etc. (Morán y García, 2016).

Al entrar en contacto el metaloide y el agua subterránea existen grandes posibilidades de que dicha agua llegue hasta consumo humano, otra vía de contacto es a través de la cadena alimentaria ya que se tienen reportes de la acumulación de arsénico en células de tejidos vegetales, en donde el arsénico causa daños genotóxicos en estos organismos (Prieto *et al.*, 2005).

Una vez que ha entrado en el ambiente este metaloide no puede ser destruido, sino que se esparce y provoca efectos en la salud de los seres humanos y en los animales, lo cual ocurre en muchas partes del mundo (Astolfi *et al.*, 1982).

2.2. ARSENICISMO E HIDROARSENICISMO

Se designa como arsenicismo a la intoxicación inveterada por arsénico; por otro lado, cuando la fuente de exposición es el agua de consumo se le denomina «Hidroarsenicismo Crónico Regional Endémico» o HACRE (Astolfi *et al.*, 1982). El tiempo de exposición y dosis, son características totalmente correlacionadas con las manifestaciones clínicas de un individuo, por ejemplo: cuando se consume de manera frecuente una concentración de 250 $\mu\text{g/L}$, se espera que las alteraciones en la salud se inicien a los 10 años; con una concentración de 10 $\mu\text{g/L}$, las alteraciones a la salud se presentarán al menos en 20 años. Los estudios han revelado que los daños celulares y moleculares se presentan de manera temprana cual sea la dosis que se ingiera.

La intoxicación con arsénico tiene efectos negativos en la piel, sistema cardiovascular, gastrointestinal, respiratorio, así mismo afecta de manera neurotóxica y nefrotóxica. Otras alteraciones que se desarrollan al haber mantenido contacto de manera crónica con arsénico son: conjuntivitis, predominante en niños (Kundu *et al.*, 2010), se presentan daños en los linfocitos (Li *et al.*, 2002), y en los neutrófilos (Binet *et al.*, 2010). El Alzheimer es otra patología que tiene una probable relación con el arsenicismo, sin embargo se siguen haciendo investigaciones (Gong y O'Bryant, 2010). Es por ello que tanto el arsenicismo como el Hidroarsenicismo crónico son problemas de salud pública que disminuye la calidad y esperanza de vida (Albores *et al.*, 1979).

2.2.1. Arsenicismo a nivel mundial

El arsénico se encuentra en el lugar número 11 en abundancia en la corteza terrestre, este metaloide se ha utilizado como medicamento, en la agricultura, área electrónica, e industria.

Se sabe que el arsénico se encuentra de manera natural en el medio ambiente, pero cuando éste excede los límites permitidos se determina como un contaminante, el cual afecta suelo, aire y agua. La contaminación del agua subterránea por el arsénico ha tomado gran importancia, convirtiéndose en un problema primordial de la calidad del agua en muchas partes del mundo. Los países con mayor incidencia en reportes de arsénico son: Taiwán, Chile, India, Argentina, Estados Unidos, Canadá, Hungría, Nueva Zelanda, Alaska, Polonia, Sri Lanka, España, China, Bangladesh, Japón y México (Morán y García, 2016). En el cuadro 1 se enlistan los niveles permisibles de arsénico reportados para algunos países afectados. En los Estados Unidos de América, la Agencia de Protección Ambiental ha propuesto una modificación en los límites máximos permisibles de Arsénico en agua potable delimitando una concentración de 50 a una reducción de 10 $\mu\text{g/L}$, sin embargo, se está evaluando la viabilidad de esta norma.

En Europa la concentración máxima aceptable para el arsénico en agua potable se fija en 10 $\mu\text{g} / \text{L}$, ésta presenta similitud con la establecida por la Organización Mundial de la Salud (OMS).

Por otro lado, los países en vías de desarrollo están trabajando para definir y llevar a cabo medidas para conseguir estándares de 50 $\mu\text{g} / \text{L}$ (Berg *et al.*, 2001).

Cuadro 1. Niveles máximos permisibles de la concentración de arsénico en agua para consumo humano según algunas normas internacionales

País/Organización	[As] mg/L
OMS	0.010 (WHO, 2004)
EUA	0.010 (USEPA, 2001)
Unión Europea	0.010 (European Union, 1998)
Chile	0.050 (Diario Oficial de la República de Chile, 1984)
India	0.010 (Mohan y Pittman, 2007)
México	0.050 (SSA, 1994)

Fuente: Organización Mundial de la Salud, 2006.

Algunas investigaciones puntualizan una estimación global de 226 millones de personas expuestas a la contaminación causada por arsénico en agua potable y alimentos. En el cuadro 2 se aprecia la estimación de la población afectada por arsenicismo en algunos países y niveles permisibles.

Las localidades en donde se reporta una mayor incidencia en la alteración de la salud pública, está estrechamente relacionado con el Hidroarsenicismo (predominante), en la siguiente tabla se presentan algunos sitios afectados por la contaminación hídrica:

Cuadro 2. Países con reporte de arsenicismo

Fuente (Murcott, 2012).

País	Estimación de población expuesta (1000s)	Estándar de Arsénico (µg/L)
1.- Afganistán	500.0	10
2.- Argentina	2,000.0	10
3.- Bangladesh	57,000.0	50
4.- Chile	500.0	10
5.- China	8,237.0	50
6.- Estados Unidos de América	9,058.6	10
7.- India	78,717.8	50
8.- Irán	15.0	50
9.- México	2,000.0	25
10.- Vietnam	7,000.0	50

En el presente trabajo de investigación se presentan solo algunos de los sitios a nivel mundial con reportes de Hidroarsenicismo, sin embargo, existen muchas más zonas afectadas por esta condición.

2.2.2. Arsenicismo a nivel nacional

En México, en los estados de Chihuahua, Coahuila, Durango, Hidalgo, Nuevo León, Puebla, Sonora y San Luis Potosí, se ha detectado la presencia de arsénico en cuerpos subterráneos de agua potable que es utilizada para el abastecimiento de la población, en donde se han reportado concentraciones de arsénico hasta de 1.0 mg/L (Simeonova *et al.*, 2017).

En el cuadro 3 se muestra el panorama del problema nacional existente sobre los niveles de arsénico tanto en suelo como en el agua.

Cuadro 3. Distribución del Arsénico en México

Estado	As en suelo mg Kg-1	As en agua $\mu\text{g L}^{-1}$	Referencia
Hidalgo	97.3	1090	(Espinosa, 2009)
San Luis Potosí	7.4 -1932	8 – 7165	(Jasso-Pineda, 2006)
Chihuahua	35.3	-	(Armienta, 2008)
Sinaloa	-	2 – 305	--
Baja California Sur	-	410	(Gutierrez, 2009)
Comarca Lagunera	11 - 113	8 - 620	(Rosas, 1999)

(Morán y García, 2016).

2.3. PROBLEMA DE ARSÉNICO EN LA LAGUNA

La Comarca Lagunera o Zona Metropolitana de la Laguna, que se encuentra situada al Norte Del País, entre los 103°26' y 102° de longitud oeste y entre los 25°32' de latitud norte, a una altura de 1,120 metros sobre el nivel del mar, abarca algunos municipios del Estado de Coahuila y Durango.

Esta tiene un clima seco, templado la mayor parte del tiempo e invierno benigno. La lluvia, deficiente en todas las estaciones, ha dado lugar a una vegetación característica de semi-desierto (Albores *et al.*, 1979; Viniegra, 1966; Viniegra *et al.*, 1964). Álvarez citado por Moran y García (2016) determinó que para el año de 1962 en tal territorio ya se encontraban registros de acuíferos cuya concentración de arsénico rebasaba los límites establecidos por las normas mexicanas. Para esta misma fecha ya se había notificado una defunción y al menos 40 casos graves de hidroarsenicismo que afectaban directamente al sector urbano de la ciudad de Torreón, Coahuila (Viniegra, 1966).

El Hidroarsenicismo crónico endémico está asociado con enfermedades emergentes en esta región, así se ha reportado en algunos estudios realizados por diferentes organismos de salud y protección ambiental desde los años de 1962 y 1963 (Rosas *et al.*, 1999).

Uno de estos estudios evaluó 128 pozos de 11 municipios que mostraron concentraciones de arsénico desde 0.008 mg/L hasta 0.624 mg/L, determinando que el 50% tenían concentraciones mayores a 0.05 mg/L, destacando como dato importante que la mayoría

de los pozos contaminados se encontraban en áreas rurales (Albores *et al.*, 1979). Algunas investigaciones epidemiológicas que se llevaron a cabo por el Sector Salud y Centros educativos de la región (Facultad de Medicina de la UA de C), determinaron que el número de habitantes con riesgo de intoxicación era de aproximadamente 200,000 personas, las cuales ingerían agua con una concentración promedio de 0.25 mg/día (SS, 1999).

García *et al.*, (2010) llevaron a cabo un trabajo de investigación en el cual se determinó la carga corporal de arsénico en muestras de tejido de pacientes fallecidos sometidos a una autopsia médico legal, en la cual se encontró que el arsénico se acumula en todos los tejidos del organismo, por lo que la distribución del depósito de arsénico es multicompartimental. El cuadro 4 muestra los niveles de arsénico en los diferentes órganos de seres humanos.

No se pueden precisar las causas de origen del Hidroarsenicismo en la Comarca Lagunera, pero cabe mencionar que esta región del país fue una de las zonas más importantes de producción de algodón, y para antes de 1945 ya se incorporaban grandes volúmenes de plaguicidas organoarsenicales, pudiendo ser esta una de las posibles fuentes de contaminación que ha venido afectando al norte del país, por ya varias décadas (Cebrian *et al.*, 1983).

Aunado a lo anterior, la región se encuentra en desventaja por caracterizarse como una zona desértica, escasa de agua potable y las pocas reservas que quedan se están abatiendo aceleradamente y algunas de las razones pudieran ser, el mantenimiento de cultivos altamente consumidores de agua, sobreexplotación de los acuíferos por la demandante industria agropecuaria, y además que no existe conciencia ciudadana en el uso racional de tal recurso, siendo todo esto un cúmulo de aspectos que acentúan el problema de contaminación por arsénico en las fuentes hídricas de la región.

Cuadro 4. Concentración de arsénico por absorción atómica en órganos y tejidos de habitantes de la Comarca Lagunera, México (ng/g de tejido húmedo)

Órgano Tejido	Sujetos no expuestos			Sujetos expuestos		
	n	X	s	n	X	s
Uñas	30	523.70	234.40	32	2114.53	19.09
Riñón	8	11.4	2.86	8	176.85	54.59
Pulmón	11	20.58	6.99	15	119.31	28.68
Bazo	12	11.46	5.92	13	59.45	18.50
Píloro	15	18.15	5.15	15	66.21	34.59
Cerebro	16	12.86	4.50	15	36.68	12.82
Sangre	12	8.39	3.18	9	60.83	19.75
Corazón	16	12.88	4.20	14	106.60	26.10
Hígado	16	20.58	5.45	16	61.45	22.77
Páncreas	19	16.17	7.21	16	65.05	15.90
Vejiga	11	16.11	2.21	16	51.25	21.07
Arteria mesentérica	8	23.60	5.08	6	239.15	36.41
Porta	13	25.22	12.92	12	369.57	99.98
Hipófisis	17	55.06	17.52	13	205.81	22.28
Piel de tórax	14	34.30	14.96	13	122.18	30.59
Testículo	8	13.01	4.12	9	34.77	8.40
Vesícula	15	15.94	8.70	13	101.90	21.30

Fuente: (García *et al.*, 2010). N= muestra, X= media, s=desviación estándar.

El análisis de los datos de literatura establece la inminente necesidad de aplicación de métodos de tratamiento del agua para la eliminación de arsénico lo que tiene un papel importante para la población mexicana de las zonas afectadas.

2.4. MÉTODOS CONVENCIONALES DE REMOCIÓN DE ARSÉNICO EN AGUA

Actualmente existen distintos métodos de tratamiento para la remoción y/o reducción de niveles de arsénico presente en el agua de consumo humano, con el fin de mantener los

parámetros de calidad que exigen las Normas Oficiales Mexicanas, así como también alcanzar estándares de calidad internacional.

Estos métodos pueden ser tanto de origen natural como de origen antropogénico, no obstante, la mayoría supone un alto costo, complicado uso y mantenimiento.

Los métodos convencionales de eliminación de arsénico incluyen adsorción (Zhang *et al.*, 2008), intercambio iónico (Vagliasindi y Benjamin, 1998), ósmosis inversa, nanofiltración (Sato *et al.*, 2002), coagulación (precipitación), destilación de membrana (Qu *et al.*, 2009), métodos biológicos y oxidación fotocatalítica, entre otros.

Algunos de los tratamientos describen diversos mecanismos, por ejemplo: mediante la combinación de los iones del arsénico con metales como el hierro, el aluminio, principalmente, o el itrio y el lantano. Estos metales pueden adsorber el arsénico ya que precipitan masivamente en forma de hidróxidos.

Tomando en cuenta que el As^{+5} (arseniato) es más fácil de remover que el As^{+3} , (arsenito) el tratamiento se inicia con la oxidación de As^{+3} (arsenito) a As^{+5} (arseniato). Los oxidantes más utilizados son: hipoclorito de calcio, permanganato de potasio y cloro. Las metodologías que pueden ser utilizadas para la remoción de arsénico se mencionan más adelante.

2.4.1. Coagulación – Filtración

La coagulación y filtración es una de las formas más comunes de tratamiento de agua potable con concentraciones considerables de arsénico. Esto implica una eliminación química / física, (Leiknes, 2009). El sulfato de aluminio (alumbre), sulfato ferroso, cloruro férrico y clorosulfato férrico son coagulantes comúnmente utilizados (Thornton y Blanc, 1973). Sales de hierro proporcionan generalmente una mejor eliminación que las sales de aluminio.

La adición de estos cationes produce desestabilización coloidal, ya que interactúan específicamente con los coloides con carga negativa y los neutralizan.

Por ejemplo, una vez que el coagulante de Fe (III) se ha agregado a la solución a tratar, los iones de Fe (III) se hidrolizan rápidamente en una forma incontrolable, de manera que

forman un rango de especies de hidrólisis que juegan un papel esencial en el proceso de coagulación.

Posteriormente estos coágulos pueden ser eliminados por sedimentación o filtración. La desventaja del proceso radica en un volumen relativamente grande de lodo portador de arsénico que debe ser descargado (Höll, 2010).

2.4.2. Alúmina Activada

La adsorción por alúmina activada es un proceso físico/químico por el cual el ion en solución (es decir, agua potable) se elimina por los sitios de adsorción disponibles en una superficie de óxido. La alúmina activada generalmente se prepara a través de la deshidratación de $\text{Al}(\text{OH})_3$ a alta temperatura y consiste en óxido amorfo y gamma alúmina (Chen *et al.*, 1987).

La alúmina activada se utiliza principalmente en lechos compactos para eliminar contaminantes como el flúor, arsénico, selenio, sílice y materia orgánica natural (MON). Para eliminar contaminantes, el agua de alimentación pasa continuamente a través de uno o más lechos de alúmina activada.

Cuando todos los sitios de adsorción disponibles están ocupados, los medios de alúmina activada pueden regenerarse con una base fuerte, NaOH , o simplemente desecharse. Muchos estudios han demostrado que la alúmina activada es una técnica de tratamiento efectiva para la eliminación de arsénico. Factores como el estado de oxidación de arsénico, el pH, los iones competitivos y EBCT afectan significativamente la eliminación de arsénico. Otros factores que afectan el uso del proceso de alúmina activada incluyen la práctica de regeneración, eliminación de regenerantes usados y eliminación de alúmina (Wang *et al.*, 2000).

2.4.3. Osmosis Inversa

La ósmosis inversa es un proceso costoso que utiliza una membrana semipermeable para eliminar las sustancias disueltas presentes en el agua. El proceso de ósmosis se establece cuando pasa una sustancia o sales de una solución de mayor concentración hacia donde hay una de menor concentración, a través de una membrana semipermeable.

Así se eliminan los elementos no deseables. Una vez que es aplicada presión al líquido a un lado de la membrana, es forzada el agua a pasar a través de la membrana a pesar de que va en el lado que contiene la mayor concentración de sales, estableciéndose por la presión el proceso inverso de osmosis normal.

Se concentran las sales a un lado de la membrana, las que se eliminan en una salida que se le ha llamado secundaria.

Al agua contaminada se le llama agua de alimento y al resultado de ello por osmosis inversa se le llama agua de rechazo (de alto contenido de sales) y agua producto (con bajo contenido de sales). Este proceso tiene una eficiencia de más de 95 % de remoción de arsénico disuelto, es efectivo para remover arsénico de aguas subterráneas. El rendimiento del proceso con ósmosis inversa es afectado principalmente por la turbiedad, hierro, manganeso y sílice (USEPA, 1989).

2.4.4. Intercambio Iónico

El intercambio iónico tiene un gran potencial para la eliminación de arsénico soluble. El uso de resinas de intercambio aniónico ha sido investigada para la separación de especies de arsénico en agua (Henry & Thorpe, 1980).

Existen dos formas básicas de resinas de intercambio aniónico, son de base débil y base fuerte. Muchos intercambiadores de aniones de base débil son capaces de adsorción significativa debido al enlace de London Van der Waals además del intercambio de iones, lo que les da un mayor nivel de capacidad de adsorción para el arsenito no iónico. Se ha evaluado que las resinas de intercambio aniónico se activan con mayor eficiencia en la forma hidroxilo. Cloruro y acetato también fueron probados. Las resinas de base débil tienen mayor capacidad de carga que la base fuerte (6% frente a 4,8%), pero no tenían eficiencias de eliminación adecuadas (75 % frente a 99 % para la resina base fuerte). Las resinas de intercambio aniónico también son propensas a la cromatografía debido a la presencia de aniones en competencia en el agua tratada. Sin embargo, el intercambio de iones es un área de intensa investigación en la que el desarrollo de resinas de intercambio quelante aniónico o polímeros de intercambio iónico puede mejorar drásticamente la tecnología para el tratamiento con arsénico (Vance, 1995).

Una de las desventajas de este proceso es el que se utilizan resinas aniónicas poco accesibles por su escasez y alto costo (Clido *et al.*, 2003).

2.4.5. Ablandamiento con Cal

Este método es usado para remover la dureza del agua, se lleva a cabo adicionando cal ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) al agua. Este método es efectivo para remover As^{+3} y/o As^{+5} , el pH juega un papel determinante en este proceso dependiendo de esto la eficiencia de remoción. Este método tiene un alto rendimiento para remover concentraciones de arsénico de hasta 50 ppb.

Sin embargo, para reducir a 1 ppb se necesita de un tratamiento secundario. Cuando se opera a un pH de 10.5 o más la remoción de As^{+5} es mayor al 90%, entonces se puede determinar que el pH óptimo de operación debe ser mayor de 10.5. Por debajo del rango del pH óptimo la remoción disminuye a menos del 20%. Una posible desventaja es que el sistema de ablandamiento con cal se llega a producir una considerable cantidad de lodo (Ram *et al.*, 1992). Según Prasad *et al.* (2011), todas las técnicas anteriores no son adecuadas ni para el campo ni económicamente aceptables para el hombre.

2.5. GENERALIDADES DEL FIERRO COMO ADSORBENTE

La adsorción es un proceso de separación o purificación en el que los compuestos orgánicos o inorgánicos presentes en una solución se adsorben, para su posterior eliminación, esto con frecuencia se hace con ayuda de sólidos porosos que cuentan con una gran área superficial (Do, 1998). La adsorción tiene un costo comparativamente bajo y separa fácilmente cantidades pequeñas de elementos tóxicos de grandes volúmenes de soluciones (Jeong *et al.*, 2007).

Se han demostrado los beneficios de la adsorción y esto ha llevado a algunos investigadores a utilizar la adsorción para la remoción/eliminación de arsénico del agua potable. Algunos de los adsorbentes más comúnmente utilizados para este proceso incluyen alúmina activada (ya descrita anteriormente), arena verde de manganeso, hidróxido férrico granular, tierra y barro (Altundoğan *et al.*, 2002; Livesey y Huang, 1981; Rosenblum y Clifford, 1983; Subramanian *et al.*, 1997).

Investigaciones realizadas han descubierto que los adsorbentes basados en Fe absorben los compuestos de arsénico en el agua potable en gran medida. De éstos, hidróxido férrico amorfo (Pierce y Moore, 1982), óxido férrico (Dzombak y Morrel, 1990), óxido férrico hidratado (Wilkie y Hering, 1996), ferrihidrita (Jain *et al.*, 1999), hidróxido férrico granular (Thirunavukkarasu *et al.*, 2003), goetita y gibbsite (Manning y Goldberg, 1996), son más frecuentemente reportados.

En la actualidad existen en el mercado una amplia gama de óxidos de hierro tanto naturales como sintéticos, ambos pueden ser utilizados para la adsorción del arsénico, donde la selección de uno u otro dependerá de las necesidades que exija el proceso, del objetivo de uso y costos.

Por medio de la minería se puede extraer el óxido de hierro natural, ya que es un producto que se ha ido formando hace millones de años en la tierra. Los compuestos más conocidos son la goethita ($\text{FeO}(\text{OH})$), magnetita (Fe_3O_4), hematita (Fe_2O_3), akaganeita (fórmula natural $\beta\text{-FeOOH}$), lepidocrocita ($\text{Fe}^3\text{O}(\text{OH})$), óxido de hierro (FeO), hidróxido de hierro ($\text{Fe}(\text{OH})_2$). En total existen alrededor de 16 óxidos de hierro, incluidos óxidos, hidróxidos y óxido-hidróxidos. (Cornell y Schwertmann, 2006; Fernández-Remolar, 2014; Schwertmann y Cornell, 2008).

Los óxidos de hierro sintéticos son el resultado de reacciones químicas sometidas a ciertas temperaturas y presiones, estos se pueden sintetizar fácilmente en el laboratorio, se pueden obtener por diversas condiciones de redox y pH. Ambos óxidos de hierro son diversamente empleados en la industria como pigmentos, recubrimientos, esmaltes, cementos entre otros (Fernández-Remolar, 2014).

Respecto a la propiedad que tienen los óxidos de hierro como adsorbentes, se puede determinar que son excelentes materiales para remover diversos contaminantes. Una vez que los compuestos de hierro entran en contacto con una solución acuosa se comportan como coloides positivos, y como tales cuentan con la capacidad de fijar por adsorción los iones con carga negativa. Dentro de los ejemplos de especies químicas peligrosas que estos elementos adsorben con gran facilidad se encuentra el Cromo y Arsénico. Debido a

esta gran capacidad, estos compuestos están siendo ampliamente utilizados para depurar aguas contaminadas con elementos tóxicos como el arsénico.

2.6. FERRITAS

Algunas de las clases más utilizadas de óxidos magnéticos son las ferritas, siendo el óxido ferroso o férrico el principal constituyente de las partículas magnéticas, aunque también se emplean metales divalentes, tales como hierro, níquel, cobalto, etc. (Berry, 2009; Lee, 2000).

Las ferritas son un material suave importante debido a sus propiedades eléctricas y magnéticas únicas y debido a su anisotropía magnetocristalina, alta resistividad eléctrica, estabilidad química y dureza mecánica (Plaza *et al.*, 2002).

Las ferritas tienen una amplia gama de aplicaciones como spoilers para espectroscopía de resonancia magnética, almacenamiento magnético de alta densidad, separación magnética, procesos catalíticos y de separación, para la recuperación de metales de aguas residuales, y más recientemente en aplicaciones biológicas como terapia celular, reparación de tejidos, administración de fármacos, etc. así como en sensores magnéticos para metabolitos y otras biomoléculas, biosensores, bioseparación, hipertermia, ferrofluidos, recubrimientos absorbentes de radar, guías de onda en la región de gigahercios, dispositivos biomédicos y clínicos, suspensión repulsiva para sistemas levitados, sensores de gas, para la fabricación de núcleos magnéticos de cabezales de lectura/escritura, para cintas digitales de alta velocidad o para grabación de discos (Brunsen *et al.*, 2012; Chomouckaa *et al.*, 2010; Marques *et al.*, 2008; McCarthy y Weissleder, 2008; Paivaa *et al.*, 2009).

2.7. NANOTECNOLOGÍA

Recientemente la nanotecnología ha tomado gran importancia en el área científica y tecnológica por los materiales con tamaño nanométrico. El campo de las ciencias aplicadas dedicado al control y manipulación de la materia en la escala entre 1 y 100

nanómetros “Nanotecnología”, promete solucionar un gran número de problemas de distinta índole (Holister *et al.*, 2003).

Los nanomateriales y sus propiedades únicas han sido ampliamente estudiadas desde los inicios vislumbrados por Richard Feynman en 1959 acerca de la sugestiva era de la nanociencia, hasta hoy en día cuando la nanotecnología sigue creciendo (McCarthy y Weissleder, 2008; Zhang y Webster, 2009).

La ciencia de los nanomateriales se expande en un campo infinito de investigación y aplicaciones prácticas, es por ello que se está invirtiendo gran cantidad de recursos económicos para el desarrollo de nuevos nanomateriales con interesantes aplicaciones potenciales. Se ha destacado la atracción hacia las nanopartículas llegando a extenderse al campo de las nanopartículas magnéticas.

2.7.1. Nanopartículas magnéticas de ferrita de níquel

Las cualidades magnéticas de las nanopartículas muestran una gran dependencia del tamaño, gran área superficial, forma y composición química (Maeda *et al.*, 2000; Vargas y Zysler, 2005).

Las ferritas son un grupo de materiales magnéticos de gran importancia tecnológica. Dentro de este grupo se encuentran las ferritas de níquel (NiFe_2O_4), este material se utiliza en gran medida en dispositivos eléctricos y electrónicos, revestimientos absorbentes de radar, ferro-fluidos, catalizadores (Zhong *et al.*, 2005), transformación y desintoxicación de una amplia variedad de contaminantes ambientales comunes tales como solventes orgánicos clorados, pesticidas organoclorados, trinitrotoluenos, fenoles y herbicidas. La fácil separación magnética ofrece ventajas a casi cualquier ámbito de la investigación ya que pueden ser empleadas para la purificación de agua, eliminación de iones inorgánicos, eliminación de contaminantes orgánicos y eliminación de bacterias (Brown *et al.*, 2004). La nanopartículas se pueden aplicar en la resolución de problemas relacionados con la calidad del agua, siendo la síntesis de nanopartículas una alternativa que se estudia hoy en día. Es posible proveer soluciones a problemas del agua mediante la remoción de contaminantes tales como bacterias, virus, metales pesados o plaguicidas (Yean, 2008).

Este tipo de alternativas en el tratamiento del agua se reconocen como económicas, eficaces, eficientes y sostenibles.

Su uso permite que los procesos de tratamiento sean menos contaminantes en comparación con los métodos tradicionales; además, en general, se necesita menos mano de obra, capital y energía. Específicamente, en las aplicaciones destinadas al tratamiento de agua de consumo humano contaminada con arsénico se han utilizado nanopartículas magnéticas de óxido de hierro como NiFe_2O_4 para adsorber el contaminante, posteriormente las nanopartículas son removidas aplicando campos magnéticos externos (Starbird y Montero, 2015).

Normalmente, se han preparado nanopartículas de ferrita de níquel a partir de una solución acuosa que contiene una proporción de nitratos metálicos de 2:1. Nitrato de hierro ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$), nitrato de níquel ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$) y agua desionizada utilizando un método de tratamiento térmico seguido de calcinación.

Este método ofrece las ventajas de simplicidad, bajo costo, temperaturas de reacción relativamente bajas, escasos efluentes de subproductos y alternativa ambientalmente amigable (Gopal *et al.*, 1999).

Las propiedades magnéticas dependen del tamaño del cristalito. Para la obtención de cristalitos más finos, los métodos no convencionales son ampliamente estudiados, tales como: co-precipitación, hidrotermal, liofilización y auto combustión sol-gel (Barati *et al.*, 2008; Lee *et al.*, 2004).

Otros métodos utilizados para obtener nanopartículas magnéticas de ferrita de níquel son: sonoquímica (Zhu *et al.*, 2005), descomposición a alta temperatura de precursores organometálicos, micro emulsiones y métodos de aerosol/vapor (Tartaj *et al.*, 2006).

Sin embargo, la co-precipitación es la metodología más común y más estudiada para obtener ferritas de níquel por rutas orgánicas y acuosas (Plaza *et al.*, 2002; Sugimoto y Matijević, 1980). Las ventajas de este método son: bajo costo, gran estabilidad en medios acuosos, la síntesis se lleva a cabo a temperatura y presión ambiente (Roca *et al.*, 2009).

2.8. BIOPOLÍMEROS Y BIOSORCIÓN

Actualmente, la biosorción se ha convertido en una técnica de tratamiento de agua residual emergente y efectiva (Zhang *et al.*, 2013).

En el proceso de biosorción se involucran dos fases una sólida (sorbente) y una fase líquida (solvente, normalmente agua) la cual contiene las especies disueltas que van a ser sorbidas (sorbato, por ejemplo: iones metálicos). Debido al vínculo del sorbente con las especies del sorbato, este último es atraído hacia el sólido y enlazado por diferentes mecanismos. El sorbato disuelto y el sorbato enlazado al sólido llegan a un equilibrio que es el objetivo del proceso.

En dicho proceso es incorporada biomasa viva o muerta, que a través de mecanismos físicos y/o químicos se genera la adsorción y el intercambio iónico (Sandoval, 2006).

Uno de los campos de investigación más activo es el estudio de los biocompuestos debido a la biodegradabilidad y a su amabilidad con el medio ambiente (Wang *et al.*, 2002). Los biopolímeros son el constituyente básico de los biocompuestos.

Alginato, microalgas, quitina y quitosano son algunos de los biopolímeros que se han estudiado para la eliminación de metales pesados. Las ventajas de tales materiales son su abundancia natural, su toxicidad, respeto al medio ambiente y rentabilidad (Zhang *et al.*, 2013).

El quitosán no es tóxico, es biodegradable, cuenta con una gran actividad antibacteriana y anti-fúngica, también es un buen quelante de metales de transición en efluente residuales y tiene aplicación cosmética y médica ya que es un material biocompatible. Estas cualidades hacen importante el estudio del quitosán y su producción.

El quitosán se encuentra de forma natural en la composición de los exoesqueletos de crustáceos como lo son, cangrejos, langostas, camarones, etc., sin embargo la obtención de quitosán a partir de crustáceos es heterogénea y con propiedades fisicoquímicas inconstantes, añadiendo que se requieren procesos en donde se involucran tratamientos fuertemente alcalinos que constituyen una fuente de contaminación ambiental.

Es importante establecer alternativas para la obtención de quitosán, una de ellas son los insectos, pero recientemente los hongos muestran muchas ventajas desde la facilidad de

obtención como materia prima hasta la estandarización de métodos de extracción del polisacárido. Especies de hongos como *Mucor sp.*, *Aspergillus niger*, *Rhizopus orizae* y *Penicillium sp.*, son objeto de estudio en la producción y obtención del quitina que gracias a algunos tratamientos se convierte en quitosán. La pared celular fúngica está constituida por algunos polisacáridos en donde se encuentra la quitina ya que ésta se encarga de darle una linealidad y grosor a la célula, así como conferir fuerza mecánica a la pared celular. La quitina fúngica es uno de los objetos de investigación del presente estudio, considerándolo como precursor de quitosán que puede ser utilizado en diseño de material para la adsorción de arsénico.

III. MATERIALES Y MÉTODOS

3.1. ETAPA I. EXTRACCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE QUITOSÁN DE *A. niger*

3.1.1. Manejo del cultivo fúngico

Para la experimentación se empleó una cepa de *Aspergillus niger* – productora de la enzima lipasa, de la colección fúngica del CA de Nanobiociencia de la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Autónoma de Coahuila, Unidad Saltillo. La cepa fue conservada en agar Papa-Dextrosa-Agar (PDA) en tubos inclinados.

La obtención de cultivo de la cepa se llevó a cabo según el protocolo desarrollado por Smith (1991). La cepa de *Aspergillus niger* se inoculó por asada y se proliferó hasta la esporulación (aproximadamente por 7 días) en un medio sólido de Papa-Dextrosa-Agar (PDA). El procedimiento se realizó por triplicado en cajas Petri, con el propósito de obtener colonias individuales. Se obtuvo un cultivo monoespórico. Este cultivo fue transferido para su crecimiento a cajas Petri con Papa-Dextrosa-Agar (PDA) (Reyes *et al.*, 2013). Al final del séptimo día, utilizando un sacabocado de 5 mm de diámetro, se obtuvieron los discos con micelio en estado de esporulación que se utilizaron como inóculo en el proceso de proliferación de hongo en la fermentación sumergida.

3.1.2. Proliferación de la cepa en medio líquido

La fermentación se llevó a cabo en matraces Erlenmeyer de 2 L que contenían 500 mL de medio Czapek-Dox (cuadro 5). En calidad de inóculo se utilizaron 20 discos con el micelio en estado de esporulación. El crecimiento se llevó a cabo durante 120 h a 25 °C. Después de 24 h de proliferación al medio de la fermentación se adicionó el aceite de olivo a 2% como inductor de la síntesis de lipasas.

Cuadro 5. Contenido de medio Czapek-Dox

Reactivo	Concentración
Fe SO ₄ . 7H ₂ O	0.1 g/L
KCl	0.5 g/L
Na NO ₃	3 g/L
K ₂ HPO ₄	1 g/L
MgSO ₄ . 7H ₂ O	0.5 g/L
CMC	5 g/L
H ₂ O	1000 mL

3.1.3. Aislamiento de quitosán

En esta etapa se llevó a cabo el ensayo para definir la metodología que permitiera lograr un mayor rendimiento de extracción de biopolímero basándose en metodologías reportadas previamente (Kumaresapillai *et al.*, 2011; Muñoz *et al.*, 2015; Pochanavanich y Suntornsuk, 2002).

Al finalizar la fermentación sumergida, el micelio fúngico se recuperó por filtración. El filtrado se lavó con agua destilada hasta que en el filtro se obtuvo un filtrado claro que fue sometido al proceso de secado a 65°C hasta un peso constante.

De acuerdo a los datos presentados en literatura (Kumaresapillai *et al.*, 2011; Muñoz *et al.*, 2015; Pochanavanich y Suntornsuk, 2002), el método de extracción de quitosán comprende los siguientes pasos:

- 1) La biomasa seca se sometió a un tratamiento alcalino, añadiendo 30 mL de NaOH en autoclave para romper las células fúngicas y precipitar la fracción que contiene quitina y quitosán. En el presente trabajo se aplicaron 3 diferentes concentraciones de NaOH: 1 M, 5 M y 2 M.

La suspensión se sometió en autoclave a 121 °C por 15 min. La fracción insoluble a pH alcalino que contiene el quitosán, se precipita mediante la centrifugación a 12 000 rpm por 15 min. Se efectúa el lavado del precipitado con agua destilada adicionando 30 mL y centrifugando. El procedimiento de lavado se repitió 6 veces.

- 2) La hidrólisis de quitina y extracción de quitosán del precipitado se realizó mediante un tratamiento con ácido acético al 2% adicionando para cada gramo 40 mL de éste. Se aplicaron las siguientes condiciones de tratamiento: para ensayo 1: las muestras se mantuvieron por 18 h en agitación constante en placa de calentamiento a 40 °C, ensayo 2: 12 h a 40 °C y ensayo 3: 3 h a 95 °C. El precipitado se separó mediante la centrifugación a 12000 rpm por 15 min. El sobrenadante se filtró por fibra de vidrio.
- 3) El pH de la solución del sobrenadante se ajustó a 10 utilizando NaOH 2 M. El quitosán se precipita mediante la centrifugación a 12 000 rpm por 15 min. El quitosán precipitado se lavó con agua destilada, etanol 95% y acetona adicionando 20 mL de solvente para cada gramo de precipitado y aplicando la centrifugación a 12000 rpm por 30 min. Posteriormente se efectuó el secado a 60°C, hasta peso constante.

Los ensayos de extracción se realizaron por cuádruplicado.

La eficiencia del método de extracción de quitosán que se evaluó comparando el rendimiento de extracción calculado para cada replica de ensayo como el porciento % de peso correspondiente a biomasa seca utilizada en la extracción y su desviación estándar correspondiente. Estos valores fueron sometidos a procedimiento estadístico de ANOVA.

3.2. CARACTERIZACIÓN DE QUITOSÁN

3.2.1. Identificación de hidratos de carbono en extractos de quitosán por cromatografía de intercambio aniónico de alto rendimiento con detección amperométrica pulsada (HPAEC-PAD)

La muestra de quitosán obtenida de hongo *Aspergillus niger* en el presente estudio fue sometida a la hidrólisis ácida, tomando 3 mg de muestra, adicionando 1 ml de TFA (Ácido Trifluoroacético) 2 M, posteriormente se llevó a autoclave por 4 horas a 120 °C, condiciones descritas por Saeman (1945).

Los monosacáridos de quitosán fueron analizados por cromatografía de intercambio aniónico de alto rendimiento con detección amperométrica pulsada (HPAEC-PAD) (Dionex ICS-5000, Modelo ED40) con una columna analítica de resina anión-

intercambiador Carbopac PA1 (250x4 mm) y una columna de protección PA Carbopac (25x3 mm).

La muestra hidrolizada se filtró a través de filtros de 0.45 μm . El filtrado se inyectó manualmente. La cromatografía se llevó a cabo con un caudal de 0.1 $\mu\text{l}/\text{min}$ a temperatura ambiente con un sistema de gradiente de hidróxido de sodio 5-200 mM como a continuación se describe. Los extractos hidrolizados se eluyeron isocráticamente con hidróxido de sodio 5 mM durante 15 min. Luego se aumentó la concentración de eluyente a 200 mM en 5 min, y se mantuvo a este nivel durante 5 min.

Bajo las condiciones similares se procesaron los estándares de azúcares y aminoazúcares (glucosa, D-glucosamina y N-acetil glucosamina) a una concentración de 100 ppm para definir los tiempos de retención de los picos detectados en los cromatogramas de las muestras. Tiempo de corridas fue de 25 min. El volumen de inyección para cada muestra fue de 100 μL .

3.2.2. Ensayos colorimétricos para detección de concentración de azúcares reductores, glucosa, grupos amino primarios y proteínas en las muestras de quitosán

En el ensayo se utilizaron 3 diferentes muestras de polisacárido quitosán: A) quitosán de la marca KiOtransmine, B) quitosán de Sigma –Aldrich, C) quitosán de hongo *Aspergillus niger* obtenido experimentalmente en el presente estudio. Las muestras fueron sometidas a una previa hidrólisis ácida, tomando 3 mg de cada muestra, adicionando 1 ml de TFA (Ácido Trifluoroacético) 2 M, posteriormente se llevó a autoclave por 4 horas a 120 °C, condiciones descritas por Saeman (1945).

3.2.2.1. Método Somogyi-Nelson

El contenido de azúcares reductores de las tres muestras hidrolizadas se determinó por el método Somogyi-Nelson (Nelson, 1944; Somogyi, 1952). Como estándar para la curva de calibración se usó la glucosamina. Se tomaron 100 μL de muestra, y se agregaron 100 μL

de reactivo Somogyi. Posteriormente se realizó la agitación en vortex para después someter la mezcla a tratamiento con calor en agua a punto de ebullición por 10 min. Después la mezcla se enfrió en baño de hielo. Cuando la temperatura de los tubos bajó, se les agregó 100 μL de reactivo Nelson. Los tubos se dejaron en reposo por 15 min en oscuridad. Posteriormente, se le agregaron 2 mL de agua desionizada. La absorbancia de las muestras se leyó en el espectrofotómetro – lector de microplacas a 660 nm.

3.2.2.2. Método para la determinación de grupos amino primarios por interacción con genipina

El procedimiento se llevó a cabo utilizando el calentador de microplaca con un ciclo de 30 min a 95 °C. Durante calentamiento se lleva a cabo la reacción entre los grupos amino primarios de la muestra (si los hay), con el anillo de la genipina formando un cromóforo. La curva de calibración se realizó con glicina (a partir de 400 ppm) como estándar. Se utilizaron 100 μL de muestra y 100 μL de la solución de genipina. Una vez terminado el ciclo de reacción, se determinó la absorbancia a 589 nm en un lector de microplacas.

3.2.2.3. Método de evaluación de glucosa en la reacción de kit con glucosa-oxidasa

El estándar que se utilizó para la curva de calibración fue glucosa. La reacción se realizó utilizando 50 μL de muestra y 200 μL de reactivo de kit con glucosa-oxidasa. La mezcla se incubó por 15 min a temperatura ambiente. La absorbancia se leyó a 500 nm en el lector de microplaca (Dobrick, 1958; Meyer y Isaksen, 1995).

3.2.2.4. Método de Lowry

Es un método colorimétrico de valoración cuantitativa de las proteínas, con un fundamento en la técnica Lowry (Lowry *et al.*, 1951), basado en una reacción de los grupos aromáticos (de proteínas) con los reactivos aplicados para formar un cromóforo. La reacción se realizó en microplaca de la siguiente forma: a 100 μL de la muestra (albumina bovina concentrada y respectivas diluciones en el caso de la curva de

calibración) se adicionaron 25 μL del reactivo “D”, la mezcla se dejó en reposo por 10 min. Posteriormente, a cada pocillo se le agregó 10 μL de reactivo Folin [1:1]. Después de 30 min de incubación a temperatura ambiente, se leyó la absorbancia a 630 nm en lector de microplaca.

3.2.3. Espectrometría infrarroja por Transformadas de Fourier (FTIR)

En el ensayo se analizaron siete muestras de quitosán de *A. niger*, así como la muestra de quitosán de Sigma- Aldrich (control) en un espectrofotómetro Magna IR 550 de Nicolet de acuerdo a procedimiento estándar.

3.3. ETAPA II. SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE NANOPARTÍCULAS MAGNÉTICAS DE FERRITA DE NÍQUEL RECUBIERTAS CON QUITOSÁN DE *A. niger*

3.3.1. Síntesis de nanopartículas magnéticas

La síntesis de las nanopartículas magnéticas de ferrita de níquel (NiFe_2O_4) se realizó mediante el método de co-precipitación (Dehghan *et al.*, 2008; Maaz *et al.*, 2009).

En la reacción se utilizó una relación 2:1 de cationes Fe^{3+} y Ni^{2+} , respectivamente. Primeramente, se hizo una disolución de $\text{FeCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 0.3 M y de $\text{NiCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 0.15 M en 100 mL de agua destilada. Posteriormente, se adicionaron 0.125 g de quitosán comercial (Sigma-Aldrich). De manera paralela se realizó la síntesis de las nanopartículas de NiFe_2O_4 utilizando la misma cantidad de quitosán de *A. niger*. Una vez disueltos los componentes, se llevó la temperatura de la disolución a 50 °C en agitación constante. Posteriormente se agregaron por goteo 10 mL de una solución de NaOH 8 M. Después de finalizada la dosificación de la solución de NaOH, se dejó reaccionar el sistema durante 30 min a la misma temperatura y agitación. Al precipitado obtenido se le realizaron cuatro lavados con agua destilada mediante centrifugación a 10,000 rpm por 10 min. Finalmente se sometieron las nanopartículas a un tratamiento hidrotérmico por 8 h en autoclave de vapor a 121 °C y 1 atm de presión. El material obtenido se separó con un magneto y se llevó a secar a 100 °C por 24 h.

3.3.2. Caracterización de nanopartículas magnéticas de ferrita de níquel recubiertas de quitosán (NPM-Q)

3.3.2.1. Difracción de rayos X (XRD)

El análisis fue llevado a cabo en un difractómetro marca Rigaku modelo Ultima IV, el intervalo de barrido fue de 10 a 80° en la escala 2θ, la velocidad de barrido fue de 0.02°/s, la radiación que se empleó fue la del cobre Kα con un valor de longitud de onda de 1.54056 Å. Se utilizaron valores de 25 mA y 35 kV para intensidad de corriente y voltaje, respectivamente. Mediante esta técnica se identificaron las fases cristalinas presentes en los diferentes materiales obtenidos y el diámetro de partícula por medio de la ecuación de Scherrer.

3.3.2.2. Magnetometría

Para medir las propiedades magnéticas de las nanopartículas sintetizadas se utilizó un magnetómetro de muestra vibrante (VSM) marca Lakeshore modelo 7300. Las muestras se analizaron a temperatura ambiente y el campo máximo aplicado fue de 20,000 Oe. Las muestras se analizaron en polvo y sin tratamiento previo.

3.3.2.3. Determinación de grupos amino

Los grupos amino contenidos presentes en las nanopartículas magnéticas de ferrita de níquel recubiertas de quitosán fueron determinados realizando la prueba con ninhidrina, tomando en cuenta la técnica descrita en el manual de prácticas del laboratorio de Nanobiociencia de la Facultad de Ciencias Químicas UA de C. Para realizar las mediciones, 0.1 g de las nanopartículas magnéticas fueron dispersadas en 1 mL de agua desionizada. Posteriormente se le añadió 0.6 mL de una solución de ninhidrina al .2 % disuelta en etanol al 70 %. La mezcla fue llevada a ebullición durante 10 min y después se dejó enfriar por 2 h. Finalmente, en la solución se evaluó la absorbancia en el espectrofotómetro UV-visible Cary-50 a 570 nm. La curva de calibración se realizó utilizando glicina en un rango de concentraciones de 0 a 2 mM.

3.4. ETAPA III. PRUEBAS DE REMOCIÓN DE ARSÉNICO DE AGUA DE LA COMARCA LAGUNERA CON NANOPARTÍCULAS MAGNÉTICAS DE FERRITA DE NÍQUEL

3.4.1. Caracterización química de las muestras de agua

Las muestras de agua fueron proporcionadas por el Sistema Municipal de Aguas y Saneamiento (SIMAS Torreón). Éstas fueron extraídas de la bomba # 75, que suministra agua a la colonia Senderos y Ampliación Senderos en Torreón, Coahuila.

Antes del análisis de la eficiencia de remoción de arsénico con las nanopartículas magnéticas de ferrita de níquel, se llevó a cabo la caracterización química de las muestras de agua a utilizar (Richards, 1969; Loveday, 1974). Los métodos aplicados se describen en el manual de prácticas que se utiliza en el Laboratorio de Suelos de la UAAAN Unidad Laguna, para calidad de agua por medio de análisis volumétricos.

La caracterización de agua se efectuó antes y después de tratamiento con sistemas nanoestructurados.

3.4.2. Ensayos de remoción de arsénico de agua con nanopartículas magnéticas

En el diseño de los ensayos se consideró que el equipo Digital Arsenator Wagtech (Código EN15-502) permite medir el arsénico a una concentración no mayor a 0.1 ppm. Por lo tanto, el agua extraída del pozo fue diluida en dos veces. Para cada prueba se prepararon 50 mL de muestra, de la cual 25 mL eran de agua y 25 mL de agua desionizada.

El procedimiento de remoción de arsénico se realizó utilizando tres sistemas nanoestructurados: las nanopartículas magnéticas de ferrita de níquel, las nanopartículas de ferrita de níquel recubiertas con quitosán comercial (Sigma-Aldrich) y las nanopartículas recubiertas con quitosán extraído de biomasa de *A. niger*.

Los ensayos de remoción de arsénico se llevaron a cabo agitando los sistemas nanoestructurados en agua contaminada con arsénico y separando la fase acuosa después de precipitación del sistema magnético con el campo magnético externo de un imán. En todos los ensayos se aplicaron 0.2 g de sistema magnético para 50 mL de agua. Las condiciones de incubación fueron: a temperatura ambiente y agitación constante en un Shaker (Modelo: Thermolyne Big Bill shaker) a 250 rpm. Inicialmente se realizó el ensayo

cinético durante el cual el muestreo de agua se realizó a las 6 h, 12 h y 24 h. Posteriormente se seleccionó un tiempo fijo de 6 h para los muestreos siguientes.

Se propuso evaluar la posibilidad de aplicar las mismas nanopartículas magnéticas en ciclos repetidos de eliminación de arsénico utilizando cada vez muestras de agua con mismo nivel de arsénico. En estos ensayos, después de la separación de las nanopartículas con el imán, la fase acuosa fue retirada y sometida a la evaluación de arsénico en arsenator. Las nanopartículas se utilizaban en otro ensayo de remoción de arsénico bajo las mismas condiciones.

Algunas muestras de agua tratada fueron sometidas al análisis por absorción atómica para corroborar los resultados de niveles de arsénico determinados en el arsenator.

Para el análisis de datos se utilizó estadística descriptiva, considerando que los ensayos de adsorción y evaluación de arsénico se realizaron por triplicado calculando respectivas desviaciones estándar.

3.4.3. Medición analítica de arsénico en el equipo Digital Arsenator Wagtech

Las mediciones de las concentraciones de arsénico en las muestras de agua sin y con tratamiento se efectuaron en un equipo Digital Arsenator Wagtech (Código EN15-502) de acuerdo a la técnica estándar.

3.4.4. Análisis por Absorción Atómica

Para corroborar los datos obtenidos en el Digital Arsenator Wagtech (Código EN15-502), en algunas muestras de agua se realizó la detección de arsénico mediante la técnica de absorción atómica, utilizando el Atomic Absorption Spectrophotometer Modelo Buck 210 VGP, marca Buck Scientific. Se efectuó el método descrito en la Norma Oficial Mexicana NOM-117-SSA1-1994 para cuantificación de arsénico.

IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1. ETAPA I. EXTRACCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE QUITOSÁN DE *A. niger*

4.1.1. Comparación de rendimientos de extracción del quitosán de *Aspergillus niger*

Los resultados de la extracción de quitosán se presentan en el cuadro 6. Se definen los parámetros de los tres ensayos efectuados para la extracción de quitosán de *A. niger*. La extracción se efectuó aplicando en cada ensayo 13 g de micelio seco (peso inicial). Se demuestra (cuadro 6) que el mayor rendimiento fue obtenido en el ensayo 1 en el cual la extracción se efectuó utilizando NaOH a 1 M y el tratamiento de ácido acético fue llevado a cabo a una temperatura de 40 °C por un tiempo mayor de 18 h. Estas condiciones fueron seleccionadas para ser aplicadas en todas otras etapas del trabajo.

Cuadro 6. Resultados de rendimientos de extracción de quitosán en diferentes ensayos

Ensayo	Peso Inicial (g)	Tratamiento con NaOH (M)	Tiempo de tratamiento con ácido (h)	Temperatura de tratamiento con ácido (°C)	Peso final (g)	Rendimiento (%)
1	13	1	18	40	0.20	1.53 *(+/- 0.007)
2	13	5	12	40	0.13	1.06 *(+/- 0.06)
3	13	2	3	95	0.08	0.63 *(+/- 0.01)

*Desviación estándar

El rendimiento de extracción de quitosán obtenido en el presente trabajo es significativamente inferior a lo reportado por otros autores. Muñoz *et al.* (2015) reportaron un rendimiento de extracción de quitosán a partir de cultivo de hongo *A. niger* de 6.81 %, es decir 5 veces mayor que el obtenido bajo las condiciones seleccionadas como mejores en el presente estudio.

Kumaresapillai *et al.* (2011) lograron un rendimiento de extracción de quitosán de *A. niger* en un nivel de 26.1 %, superando significativamente ambos los rendimientos ya mencionados previamente. Cabe mencionar, que en ambos trabajos reportados las etapas de extracción de quitosán fueron similares a las aplicadas en el presente estudio.

Los niveles de rendimiento de extracción de quitosán pueden ser diferentes, por un lado, debido a que las distintas subespecies de *A. niger* pueden contener en su pared celular diferentes cantidades de quitina. A pesar de que en los estudios reportados y en el presente estudio se utilizó el hongo *A. niger*, es evidente que subespecies de hongos son diferentes debido a su diferente proveniencia. Así, el hongo aplicado en el presente trabajo fue aislado de las condiciones del semi-desierto de Coahuila, por lo tanto, es capaz de sobrevivir bajo niveles de humedad y relevantes cambios de temperaturas.

El quitosán se obtiene a partir de quitina - biopolímero precursor de quitosán. La quitina se precipita bajo las condiciones de pH alcalino y se solubiliza a pH ácida, debido a que se lleva a cabo la hidrólisis ácida de grupos acetilamino (desacetilación) formando de esta manera el biopolímero quitosán, el cual, de manera parecida a la quitina, es soluble en fase acuosa a pH ácido y se precipita bajo pH alcalino.

En la pared celular de los hongos la quitina se sintetiza a partir de N-acetil glucosamina por la enzima quitin sintasa, que deposita los polímeros de quitina en el espacio extracelular próximo a la membrana citoplásmica. El contenido en quitina de la pared fúngica varía según tipo de hongo. La quitina representa el 1-2% del peso seco de la pared celular de las levaduras mientras que en los hongos filamentosos puede llegar al 10-20% (Pontón, 2008). El contenido de quitina en la pared de las hifas de *Candida albicans* es tres veces más alto que el de otras levaduras (Pontón, 2008) mientras que el contenido en quitina de las fases miceliales de *Paracoccidioides brasiliensis* y *Blastomyces dermatitidis* es 25-30% del de la fase levaduriforme (Pontón, 2008).

Por otro lado, los rendimientos de quitosán pueden variar debido a que el contenido de quitina en la pared celular puede diferir en función de las condiciones de la proliferación de hongo. En el presente estudio se tomaron las condiciones de proliferación del hongo apropiadas para la síntesis de lipasas.

La biomasa de hongo se consideró como material residual del proceso de la síntesis de lipasa. Probablemente, llevando a cabo la suplementación del medio con algunos aminoácidos y/o vitaminas, se puede estimular la síntesis de quitina y así incrementar la cantidad del precursor de quitosán.

4.2. CARACTERIZACIÓN DE QUITOSÁN

4.2.1. Identificación de hidratos de carbono en extractos de quitosán por cromatografía de intercambio aniónico de alto rendimiento con detección amperométrica pulsada (HPAEC-PAD)

En la Figura 1 se presentan los cromatogramas obtenidos de los estándares glucosamina, glucosa y N-acetil-glucosamina. Los tiempos de retención son 15.50, 18.02 y 19.48 min, respectivamente. La concentración de cada uno de los estándares fue 100 ppm. Los tamaños de picos correspondientes a esta concentración son de Cn 250, 349 y 465, respectivamente.

De acuerdo con los resultados obtenidos (Fig. 2) se aprecia alto contenido de glucosa al comparar con glucosamina y N-acetil-glucosamina. La glucosa es común para biopolímeros tipo glucano. La concentración de glucosamina que se asocia con la presencia de quitosán, se encuentra en menor medida en la muestra analizada (figura 2). N-acetil-glucosamina se asocia con la presencia de quitina que a diferencia de quitosán contiene grupos acetilados. Esto permite considerar el extracto obtenido a partir de biomasa de *A. niger* como quitosán-glucano, por su alto contenido de glucosa.

Das *et al.* (2006) reportan la extracción de quitosán a partir de *Entamoeba*. Sin embargo, no logran distinguir entre N-acetil-glucosamina y glucosamina, al aplicar la técnica cromatográfica, explicando esto por una digestión incompleta de los quito-oligosacáridos analizados.

Cao *et al.* (2016) aplicaron HPAEC-PAD método para la detección de N-acetil-glucosamina en polisacáridos. El tiempo de retención reportado fue muy similar a lo observado en el presente trabajo. Sin embargo, la concentración de éste fue de 75 ppm (con nC de 150), es decir, mayor a lo detectado en el presente estudio. Martens y Frankenberger (1990) caracterizaron los sacáridos en los extractos de muestras de suelo. Ellos reportan la detección de glucosa, lo que corresponde a la presencia de glucanos.

La caracterización de extracto realizada por el método de HPAEC-PAD debe ser confirmada por otros métodos, por lo que se realizaron otros ensayos.

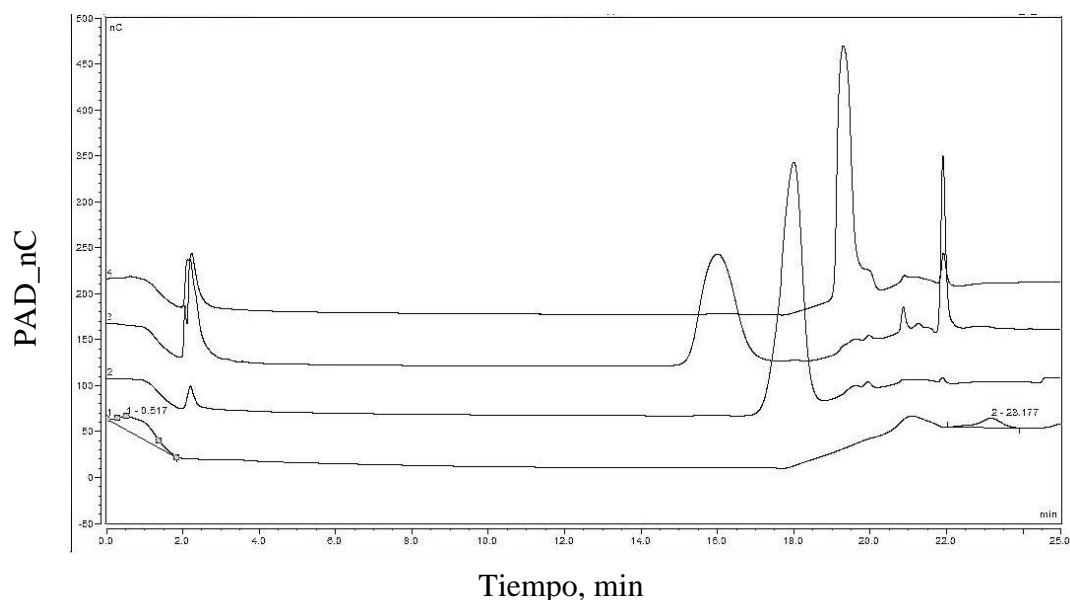


Figura 1. Perfil cromatográfico obtenido para estándares: - N-acetil-glucosamina (nC 465, 19.48 min), segundo de arriba, - glucosamina (nC 250, 15.50 min), segundo de abajo, - glucosa (nC 349, 18.02 min), abajo, - línea base de eluyente.

La figura 2 muestra el cromatograma correspondiente a muestra de hidrolizado de quitosán extraído de la biomasa de *A. niger* generada durante la obtención de lipasa. Comparación de los perfiles cromatográficos permite identificar los picos correspondientes a glucosamina, glucosa y N-acetil-glucosamina, así como cuantificar su concentración. Así, el pico de glucosamina se caracteriza por pico de 15.70 min y 19 nC. La concentración de glucosamina se estima como 7.6 ppm. En caso de la glucosa el pico correspondiente al tiempo de retención de 18.20 min se caracteriza con 527 nC, lo que, al comparar con el estándar, permite estimar la concentración a 151 ppm. En el caso de N-acetil-glucosamina se consideró el pico con el tiempo de retención de 19.35 min con 115 nC, estimando la concentración como 25 ppm.

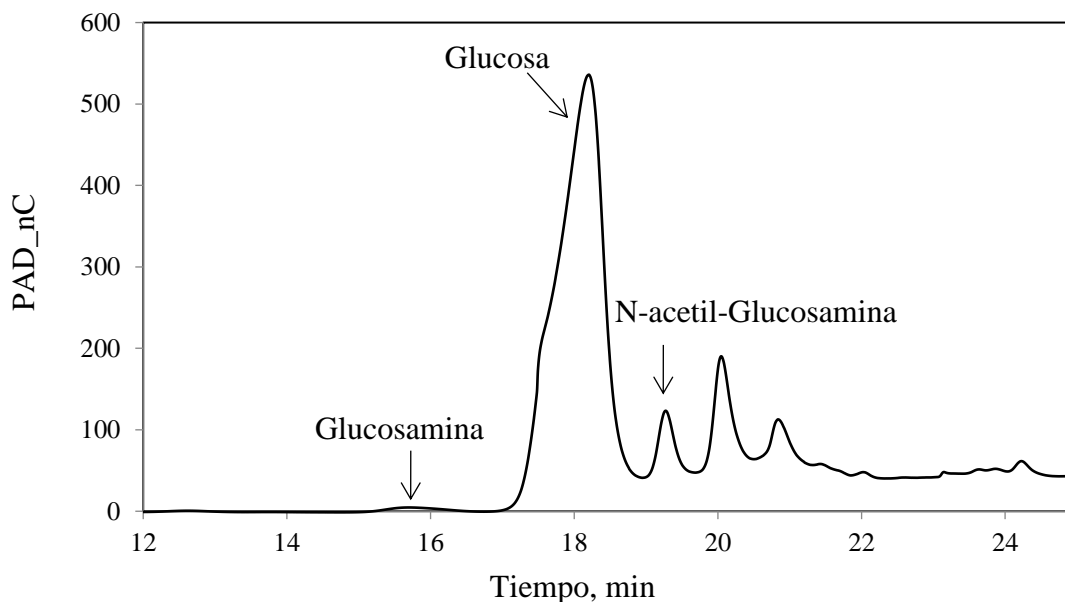


Figura 2. Perfil cromatográfico correspondiente al hidrolizado del quitosán de *Aspergillus niger*.

De acuerdo con los resultados obtenidos (figura 2) se aprecia alto contenido de glucosa al comparar con glucosamina y N-acetil-glucosamina. La glucosa es común para biopolímeros tipo glucano. La concentración de glucosamina que se asocia con la presencia de quitosán, se encuentra en menor medida en la muestra analizada (figura 2). N-acetil-glucosamina se asocia con la presencia de quitina que a diferencia de quitosán contiene grupos acetilados. Esto permite considerar el extracto obtenido a partir de biomasa de *A. niger* como quitosán-glucano, por su alto contenido de glucosa.

Das *et al.* (2006) reportan la extracción de quitosán a partir de *Entamoeba*. Sin embargo, no logran distinguir entre N-acetil-glucosamina y glucosamina, al aplicar la técnica cromatográfica, explicando esto por una digestión incompleta de los quito-oligosacáridos analizados.

Cao *et al.* (2016) aplicaron HPAEC-PAD método para la detección de N-acetil-glucosamina en polisacáridos. El tiempo de retención reportado fue muy similar a lo observado en el presente trabajo. Sin embargo, la concentración de éste fue de 75 ppm (con nC de 150), es decir, mayor a lo detectado en el presente estudio. Martens y

Frankenberger (1990) caracterizaron los sacáridos en los extractos de muestras de suelo. Ellos reportan la detección de glucosa, lo que corresponde a la presencia de glucanos. La caracterización de extracto realizada por el método de HPAEC-PAD debe ser confirmada por otros métodos, por lo que se realizaron otros ensayos.

4.2.2. Ensayos colorimétricos para detección de concentración de azúcares reductores, glucosa, grupos amino primarios y proteínas en las muestras de quitosán

En el cuadro 7 se presentan los resultados obtenidos en los ensayos colorimétricos aplicados para comparar la caracterización de las tres muestras diferentes de quitosán: A) quitosán comercial 1, B) quitosán comercial 2, C) quitosán de *Aspergillus niger*.

La comparación de las propiedades de quitosán extraído de biomasa de *A. niger* (cuadro 7) demuestra que no contiene las proteínas a diferencia de las muestras comerciales de bioplímero. En el caso del quitosán comercial de Sigma-Aldrich el contenido de proteína se estima en un 57 %.

La cantidad de grupos amino es mayor que en el caso de muestra A y menor que en el caso de la muestra B.

La cantidad de azúcares reductores y glucosa es mayor en el caso de la muestra C – quitosán obtenido de la biomasa fúngica. Esto puede significar que el peso molecular de polisacárido es mayor que en el caso de otras muestras.

Cuadro 7. Resultados de los ensayos colorimétricos para cuantificación de grupos amino (Genipina), azúcares reductores (Nelson, 1944; Somogyi, 1952), proteínas (Lowry et al., 1951) y glucosa (Kit GOx) contenida en muestras de quitosán (mg g^{-1}).

Muestra	Azúcares		Proteínas	Grupos amino
	Azúcares reductores	Glucosa	(%)	(%)
A	305	349	154 (15.4)	5 (0.5)
B	141	38	570 (57)	10 (1.0)
C	678	445	-	7 (0.7)

(A,- quitosán de la marca KiOtransmine; B, -quitosán de Sigma –Aldrich; C,- quitosán de hongo *Aspergillus niger* obtenido experimentalmente en el presente estudio).

En el polisacárido de la muestra A todos azúcares reductores corresponden a la glucosa. Esto conduce a la duda en que el polisacárido comercial es quitosán. (La diferencia negativa se explica por ciertos errores de los métodos aplicados).

En el caso de muestra B, solo 27% corresponde a glucosa, lo que significa que mayor parte de polisacárido no es glucano, sino algún polisacárido que contiene otros azúcares reductores que de acuerdo a nombre comercial debe ser quitosán. Esto también se confirma por la presencia de grupos amino (cuadro 7).

La muestra C contiene 66% de glucosa, lo que confirma la conclusión obtenida en el ensayo cromatográfico de que biopolímero obtenido es un quitino-glucano libre de la presencia de las proteínas.

4.2.3. Espectrometría infrarroja por Transformadas de Fourier (FTIR)

La espectrometría infrarroja por transformadas de Fourier, permitió obtener los espectros de tres muestras de quitosán de *A. niger* y un control interno (Sigma -Aldrich) (Figura 3).

Los espectros indicaron la presencia de grupos hidroxilos ya que se pudo apreciar el estiramiento –OH a $3,414\text{ cm}^{-1}$ aproximadamente. Cabe mencionar, que el procedimiento aplicado es cualitativo y no cuantitativo debido a las condiciones del ensayo. Las bandas a $2,927\text{ cm}^{-1}$ corresponden a una tensión del enlace C–H.

La banda a $1,664\text{ cm}^{-1}$ está probablemente relacionada con la tensión del C=O, a $1,574\text{ cm}^{-1}$ se ve la frecuencia correspondiente a la torsión de –NH₂, a $1,423\text{ cm}^{-1}$ a la torsión –

CH₂-, el estiramiento simétrico C-O aparece a 1,074 cm⁻¹, la banda a 1,423 cm⁻¹ corresponde a la torsión -CH₂- y la banda a 1,316 cm⁻¹ se relaciona con la vibración de C-N que solo se aprecia en el espectro de la muestra control. Cabe mencionar que la Muestra 1 fue tratada siguiendo las especificaciones del ensayo # 1, previamente descrito, siendo ésta la que muestra mayor similitud al control de Sigma - Aldrich (quitosán de quitina).

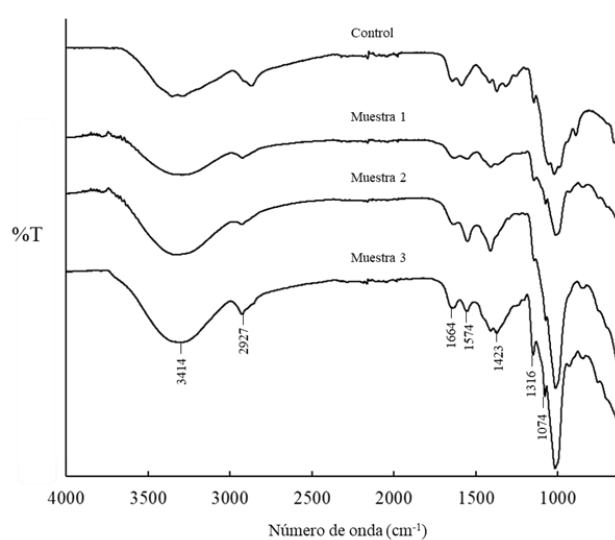


Figura 3. Espectrometría Infrarroja (FTIR) de muestras de biomasa fúngica y control.

Los espectros infrarrojo obtenidos con el extracto de biomasa fúngica son muy similares a los reportados por Balanta *et al.* (2010) para el quitosán de *A. niger* habiendo una ligera diferencia en el estiramiento del grupo -OH y C=O. Alzate *et al.* (2015) y Boonsongrit *et al.* (2008) también reportan resultados de espectros infrarrojo para muestras de quitosán que tienen la gran similitud a los obtenidos en el presente trabajo de investigación.

Por lo tanto, el extracto obtenido de la biomasa de *A. niger* generada, como residuo del proceso fermentativo, muestra las características de quitosán, de quitina y de acuerdo a la caracterización realizada puede ser considerado como quitino-glucano.

4.3. ETAPA II. SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE NANOPARTÍCULAS MAGNÉTICAS DE FERRITA DE NÍQUEL RECUBIERTAS CON QUITOSÁN.

4.3.1. Caracterización de nanopartículas magnéticas de ferrita de níquel recubiertas de quitosán obtenidas en el proceso de síntesis

4.3.1.1. Difracción de rayos X (XRD)

Las nanopartículas de ferrita de níquel (NiFe_2O_4) fueron analizadas por difracción de rayos X con la finalidad de identificar su composición, su fase cristalina y tamaño promedio de la cristalita. En la figura 4 se presentan los difractogramas correspondientes a las muestras de NiFe_2O_4 , de NiFe_2O_4 sintetizada en presencia de quitosán comercial y de NiFe_2O_4 obtenida en presencia de quitosán fúngico. Se puede observar para las tres muestras que todas las reflexiones presentan en sus bases un ancho medio significativo y una intensidad aceptable en los picos, indicando lo anterior una excelente cristalinidad y un tamaño pequeño del material obtenido. Los principales picos de difracción observados en el patrón de rayos X son 30.2, 35.5, 43.2, 57.2 y 62.8 grados en la escala 2θ , correspondientes a los planos de difracción (220), (311), (400), (511) y (440), respectivamente, y pueden ser asociados a la fase cúbica de ferrita de níquel, como se puede comparar con el patrón de difracción (líneas verticales). Lo anterior indica la formación de ferrita de níquel por medio del método de co-precipitación en presencia de quitosán en un solo paso, además de que la presencia del quitosán *in situ* durante la síntesis de las nanopartículas no afecta la formación de la fase cristalina de ferrita de níquel.

A partir de los espectros de difracción de rayos X se pudo determinar el tamaño de la cristalita de los materiales sintetizados. Por medio de la ecuación de Scherrer se pudo determinar este parámetro.

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta}$$

Dónde:

D es el tamaño promedio del cristal, β es el ancho a la altura media del pico de difracción de la muestra, θ es la posición del pico de difracción, λ es la longitud de onda de la radiación utilizada y k es el factor de forma del cristal. En este trabajo se realizó el cálculo para la obtención del diámetro promedio a partir del análisis de la reflexión de mayor

intensidad, la cual corresponde al plano (311). En la muestra de NiFe_2O_4 se obtuvo un diámetro de 24.8 nm, para la muestra de NiFe_2O_4 /quitosán comercial 21.0 nm y para la de NiFe_2O_4 /quitosán fúngico se obtuvo un diámetro de 23.9 nm. Se puede apreciar que por la técnica seleccionada para realizar la síntesis de los nanomateriales se obtuvieron partículas en el orden de nanómetros y la presencia del quitosán no altera el tamaño de las nanopartículas obtenidas.

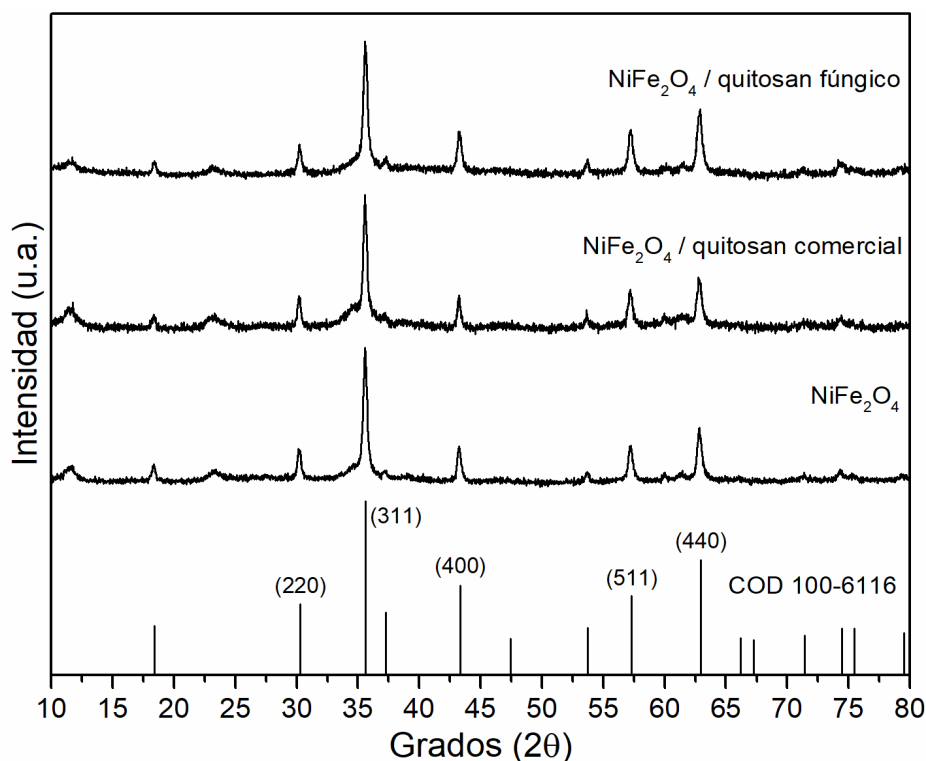


Figura 4. Difractogramas de las muestras de NiFe_2O_4 sintetizadas.

Carpenter *et al.* (2015) obtuvieron partículas de NiFe_2O_4 con un tamaño promedio de 26.38 nm. Maaz *et al.* (2009) reportaron resultados de XRD para nanopartículas de ferrita de níquel demostrando un tamaño de partícula de 28 nm.

Sivakumar *et al.* (2011) reportaron un tamaño de partículas de NiFe_2O_4 de 30 nm. Por lo tanto, los nanomateriales obtenidos en el presente trabajo se caracterizan por un diámetro menor de partícula en orden de nanómetros. Además, la presencia del quitosán conduce a una ligera disminución del tamaño de las nanopartículas obtenidas.

4.3.1.2. Propiedades magnéticas

La magnetometría de muestra vibrante (VSM) permitió analizar las propiedades magnéticas de las nanopartículas de NiFe_2O_4 obtenidas. La figura 5 muestra las curvas de histéresis magnética perteneciente a las muestras de NiFe_2O_4 , de NiFe_2O_4 sintetizada en presencia de quitosán comercial y de NiFe_2O_4 obtenida en presencia de quitosán fúngico. Como se puede observar en el cuadro 8, los valores de coercitividad para las tres muestras se encuentran entre 25 y 54 Oe, y la remanencia magnética esta entre 1.5 y 3.1 emu/g. Lo anterior es indicativo que las nanopartículas sintetizadas presentan un comportamiento superparamagnético. La saturación magnética presente en las muestras fue de 19 a 23 emu/g, lo cual indica que las nanopartículas pueden ser atraídas con facilidad a un campo magnético externo.

Cuadro 8. Valores de remanencia, coercitividad y saturación magnética de las nanopartículas de NiFe_2O_4

Muestra	Coercitividad (Oe)	Remanencia (emu/g)	Saturación (emu/g) @ 12,000 Oe
NiFe_2O_4	27.7	1.7	19.7
NiFe_2O_4 /quitosán comercial	53.7	3.1	20.7
NiFe_2O_4 /quitosán fúngico	25.1	1.5	23.2

Los resultados son muy similares a los reportados por Joshi *et al.* (2014), quienes describen una saturación magnética de 20.1-35.5 emu/g, tomando en cuenta que el tratamiento de sus muestras de ferrita de níquel fue por calcinación.

Sin embargo, Habibi y Fakhri (2017) reportaron valores de saturación magnética más altos de 50-51 emu/g para muestras de NiFe_2O_4 con un tratamiento de calcinación de 1100 y 600 °C, respectivamente. Es evidente que a estas temperaturas tan elevadas no es posible mantener la presencia de biopolímero. Sin embargo, las nanopartículas de ferrita de níquel sintetizadas en el presente trabajo con y sin quitosán mostraron un mayor valor de

saturación magnética en comparación con lo reportado por Karakaş *et al.* (2014), quienes detectaron 1.73 emu/g para una muestra tratada a temperatura ambiente. Por lo tanto, el tratamiento en autoclave efectuado en el presente trabajo es una alternativa viable para lograr la cristalización de la ferrita de níquel. Cabe destacar que las distintas condiciones de síntesis y tratamiento como la calcinación, pueden ser razón de la variación en las propiedades magnéticas observadas.

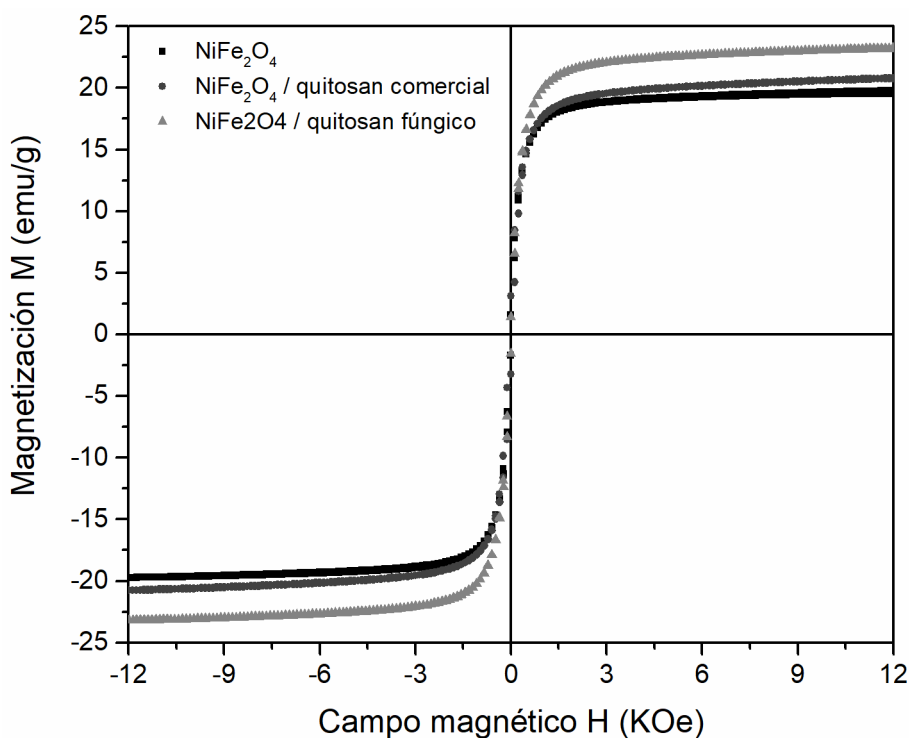


Figura 5. Curvas de histéresis de las muestras de NiFe_2O_4 obtenidas.

4.3.1.3. Determinación de grupos amino

La presencia de quitosán en los sistemas nanoestructurados magnéticos se comprobó mediante la evaluación de la presencia de los grupos amino. La evaluación se realizó mediante el método espectrofotométrico que implica la reacción con ninhidrina.

Este método permitió estimar que un gramo de nanopartículas magnéticas de ferrita de níquel recubiertas de quitosán de *Aspergillus niger* contiene 0.195 mmoles de grupos

amino. Aún no se sabe si todos o sólo una fracción de los grupos amino se localiza en la superficie de las nanopartículas magnéticas.

Kuo *et al.* (2012) reportan un total de 0.116 mmoles de grupos amino por cada gramo de partículas, mientras que Filipe-Santana (2011) demuestra la presencia de 0.189 mmoles de grupos amino por gramo de partículas. Los resultados obtenidos del contenido de grupos amino en el sistema magnético obtenido en el presente trabajo es mayor a lo reportado en estudios previos.

De esta manera, se logró obtener las nanopartículas magnéticas de ferrita de níquel recubiertas con quitosán de *A. niger* en una sola etapa de la co-precipitación simultánea. Cabe mencionar, que, según nuestro conocimiento, no hay publicaciones que describen este tipo de procedimiento desarrollado para la obtención de este tipo de nanomaterial funcionalizado con grupos activos de quitosán.

4.4. ETAPA III. PRUEBAS DE REMOCIÓN DE ARSÉNICO DE AGUA DE LA COMARCA LAGUNERA CON NANOPARTÍCULAS MAGNÉTICAS DE FERRITA DE NÍQUEL

4.4.1. Caracterización química de las muestras de agua

En el cuadro 9, se aprecian los resultados obtenidos de la caracterización química del agua de la Comarca Lagunera que fue utilizada en los ensayos de la remoción de arsénico.

Cuadro 9. Caracterización química del agua de la Comarca Lagunera utilizada en los ensayos de remoción de arsénico

Parámetro químico	Niveles permitidos por OMS, mg/L	Niveles agua de pozo, mg/L
Na ⁺	200	59.8
Ca ²⁺	100	24.8
Mg ²⁺	70	1.9
CO ₃ ⁻²	500	2.4
HCO ₃ ⁻²	500	30.5
Cl ⁻	5	30.5
SO ₄ ⁻²	250	22.2
As (total)	0.01	0.1
pH	6.5-8	7.6

Al comparar los niveles de iones presentes en el agua, con lo establecido por la Organización Mundial de la Salud (OMS), la cual determina los límites permisibles de éstos para definir la calidad de agua de consumo humano, se observó que la concentración de iones de cloro, así como de arsénico se encuentran en 6 y 10 veces por encima de las normas establecidas.

La presencia de diferentes iones puede afectar negativamente la adsorción de arsénico (Iliná *et al.*, 2009), así como el pH. En este caso el pH es de 7.6 que permite clasificar el agua como ligeramente alcalina.

La caracterización realizada es importante para definir las condiciones bajo las cuales se aplica el adsorbente nanoestructurado.

4.4.2. Ensayos de remoción de arsénico de agua con nanopartículas magnéticas

La remoción del arsénico del agua de la Comarca Lagunera se efectuó mediante la adsorción en los tres materiales magnéticos nanoestructurados. El procedimiento fue realizado a la temperatura ambiente (25 °C) bajo la agitación a 250 rpm.

En el ensayo cinético se demostró (cuadro 10) que los tres tratamientos magnéticos aplicados conducen a la remoción de arsénico hasta los niveles no detectables por el

método aplicado, después de 6 h de incubación. Este tiempo fue seleccionado para posteriores ensayos realizados con los mismos materiales y diferentes muestras de agua.

Cuadro 10. Cinética de cambio de la concentración de arsénico en el agua bajo diferentes tratamientos aplicados

Tratamiento	Concentración de arsénico, $\mu\text{g/L}$			
	0 h	6 h	12 h	24 h
NPM sin quitosán	50	0	0	0
NPM con quitosán comercial	50	0	0	0
NPM con quitosán fúngico	50	0	0	0

El mismo comportamiento se observó en 14 ciclos más de tratamientos tanto para NPM con quitosán como para NPM sin quitosán. En cada tratamiento las NPM fueron retenidas con el campo magnético externo, el agua se recuperaba para el análisis y posteriormente se le adicionaba mismo volumen de agua (50 mL con 0.2 g de NPM).

Así que, después de 6 h de incubación, la concentración de arsénico disminuía hasta niveles no detectables.

Las muestras de agua tratada en 14^o y 15^o ciclos de aplicaciones repetidas se sometieron en análisis de arsénico por adsorción atómica. El resultado obtenido comprobó que los niveles de arsénico no son detectables y por este método también.

Considerando la concentración de arsénico (0.05 mg/mL) en 15 tratamientos de 50 mL, el material nanoestructurado adsorbió 37.5 mg de arsénico. Por lo tanto, considerando que se aplicaron 0.2 g de material, en cada gramo se adsorbió 187.5 mg/g de arsénico.

Por lo tanto, se logró 100% de la remoción de arsénico en 15 ciclos de aplicación de NMP. Pokhrel y Viraraghavan (2006) reportaron 95% de remoción del arsénico del agua al aplicar la biomasa fúngica. Montero *et al.* (2010) describen una eficiencia de remoción de arsénico del 87% utilizando el tratamiento con quitosán. Según Muzzarelli *et al.* (1980), uno de los mejores quelantes de iones metálicos se considera el sistema quitosán-glucano. Además, se conoce que los compuestos de hierro son capaces de interactuar con iones de As (III y V) (Iliná *et al.*, 2009).

De esta manera, se explica la eficiencia de remoción de arsénico que se presenta en este trabajo de investigación por NPM con y sin quitosán.

Las muestras de agua obtenidas después de 15 ciclos de tratamiento con materiales nanoestructurados, se sometieron nuevamente a la caracterización química. En el cuadro 11 se presentan los resultados obtenidos. Se demostró que además de As el tratamiento conduce a la disminución significativa de aniones de carbonato y bicarbonato.

El tratamiento con NPM recubiertas con quitosán comercial y fúngico conduce a una mayor disminución de la concentración de los cationes de sodio y aniones de sulfato. En el último caso, el efecto mayor se observó con NPM recubiertas con quitosán fúngico.

La remoción de cationes de calcio se observó solo en el caso de tratamiento con NPM-quitosán fúngico.

Cuadro 11. Proporción (%) de la remoción de componentes del agua después de tratamiento con NPM de ferrita de níquel sin y con quitosán

Después de contacto, mg/L			
Parámetro químico	NPM sin quitosan	NPM quitosan comercial	NPM quitosan <i>A. niger</i>
Remoción (%)			
Na ⁺	3 (95)	0 (100)	0 (100)
Ca ⁺²	24 (3.2)	32	16 (35.4)
Mg ⁺²	14.5	8.2 (91)*	4.8 (95)*
CO ₃ ⁻²	0	0	0
HCO ₃ ⁻²	0	0	0
Cl ⁻	28.4 (6.8)	28.4 (6.8)	21 (31.1)
SO ₄ ⁻²	12.3 (44.6)	10.1 (54.5)	9.4 (57.6)
As (total)	0	0	0
pH	7.34	7.23	7.29

La respuesta inesperada fue observada para los cationes de magnesio: la concentración se incrementó, sin embargo, el incremento es menor en presencia de quitosán y entre dos muestras con quitosán en el caso de quitosán fúngico – es significativamente menor.

Este aumento puede ser relacionado con la presencia de los iones de magnesio en NPM como co-ion contaminante que se precipita bajo pH alcalinos. (De acuerdo al difractograma obtenido por el método de Rayos X se observan unos picos no identificados).

El quitosán puede actuar como quelante de iones divalentes durante el proceso de los tratamientos y después de 15 ciclos se inicia su liberación. También es probable que la cubierta de quitosán controle la liberación de magnesio de NMP.

Los resultados obtenidos demuestran que las nanopartículas de ferrita de níquel recubiertas con quitosán fúngico pueden considerarse como un tratamiento para eliminar los iones de arsénico, así como también para la disminución de la dureza del agua que presenta un problema en las aplicaciones industriales de flujos acuosos.

V. CONCLUSIONES

1. Es posible utilizar la biomasa de *A. niger* generada como residuo en el proceso biotecnológico como fuente de quitosán-glucano.

2. Se definieron las condiciones adecuadas para su extracción.
3. El polisacárido obtenido contiene los grupos amino y posee las características de quitosán.
4. El material magnético de ferrita de níquel se sintetizó en un solo paso de coprecipitación. La caracterización del material demostró que el material contiene partículas de tamaño nanométrico y poseen grupos amino detectados por FTIR y por la técnica con ninhidrina.
5. Las nanopartículas magnéticas de ferrita níquel sin y con quitosán poseen las características de adsorbente de arsénico en agua de pH ligeramente alcalino que contiene otros iones comúnmente presentes en el agua.
6. Los materiales magnéticos se pueden aplicar hasta en 15 ciclos repetidos, logrando una adsorción de por lo menos 187.5 mg de arsénico por gramo de material magnético nanoestructurado.
7. Altas concentraciones de cloro no afecta la remoción de arsénico.
8. Las nanopartículas magnéticas recubiertas con quitosán ayudan a controlar la dureza de agua disminuyendo la concentración de varios iones. El mayor efecto se observó con quitosán fúngico al comparar con quitosán comercial.

Recomendaciones

1. Estandarizar el método de extracción de quitosán.

2. Estudiar el efecto de suplementación del medio de crecimiento fúngico para estimulación de producción de quitosán.
3. Evaluar el efecto de pH de solución sobre la remoción de arsénico del agua.
4. Evaluar la afinidad de materiales nanoestructurados a As (III) y As (V) y optimizar el proceso de remoción.
5. Diseñar el proceso de purificación a nivel piloto e industrial y evaluar la efectividad económica del proceso.
6. Evaluar remoción de otros iones metálicos problemáticos en la región.
7. Tomar en cuenta el post-tratamiento (confinamiento) de las nanopartículas después de adsorción de arsénico.

REFERENCIAS

Albores, A., M. E. Cebrián, I. Tellez y B. Valdez. (1979). Estudio comparativo de hidroarsenicismo crónico en dos comunidades rurales de la región lagunera de México. *Boletín de la Oficina Sanitaria Panamericana (OSP)*, 86(3), 196-205.

- Altundoğan, H. S., S. Altundoğan, F. Tümen and M. Bildik. (2002). Arsenic adsorption from aqueous solutions by activated red mud. *Waste Management*, 22(3), 357-363. doi:10.1016/S0956-053X(01)00041-1.
- Alzate, L., R. Cuervo y M. Valencia. (2015). Extracción y caracterización de quitosano fúngico experimental y comercial, como potencial biomaterial para aplicaciones en ingeniería de tejidos. *Revista Iberoamericana de Polímeros*, 16(2), 112-124.
- Astolfi, E., S. C. Besuschio, J. C. García, C. Guerra y A. Maccagno. (1982). Hidroarsenicismo crónico Regional Endémico. *Coop. Gral. Belgrano*. Buenos Aires, Argentina, 1-144.
- Babel, S. and T. A. Kurniawan, (2003). Low-cost adsorbents for heavy metals uptake from contaminated water: a review. *Hazardous Materials*, 97(1-3), 219–243. doi:10.1016/S0304-3894(02)00263-7.
- Balanta, D., C. D. Grande y F. Zuluaga. (2010). Extracción, identificación y caracterización de quitosano del micelio de *Aspergillus niger* y sus aplicaciones como material bioadsorbente en el tratamiento de aguas. *Revista Iberoamericana de Polímeros*, 11(5), 297-316.
- Barati, M. R., S. A. Ebrahimi, and A. Badiei. (2008). Influence of Different Calcination Conditions on the Microstructure and Phase Constitution of Nickel-Zinc Ferrite Nanocrystalline Powders Prepared by a Sol-Gel Auto-Combustion Method. *Key Engineering Materials*, 368-372, 598-600. doi:10.4028/www.scientific.net/KEM.368-372.598.
- Barkatta, A., A. L. Pulvirentia, M. A. Adel-Hadadia, C. Viragha, F. E. Senftleb, A. N. Thorpeb and J. R. Grant. (2009). Composition and particle size of superparamagnetic corrosion products in tap water. *Water Research*, 43, 3319-3325. doi:10.1016/j.watres.2009.04.048.
- Berg, M., H. C. Tran, T. C. Nguyen, H. V. Pham, R. Scertenleib and W. Giger. (2001). Arsenic contamination of ground water and drinking water in Vietnam: a human health threat. *Environmental Science & Technology*, 35, 2621-2626. doi:10.1021/es010027y.
- Berry, C. C. (2009). Progress in functionalization of magnetic nanoparticles for applications in biomedicine. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 42, 9pp. doi:10.1088/0022-3727/42/22/224003.
- Binet, F., S. Chiasson and D. Girard. (2010). Arsenic trioxide induces endoplasmic reticulum stress-related events in neutrophils. *International Immunopharmacology*, 10, 508-512. doi:10.1016/j.intimp.2010.01.013.
- Boonsongrit, Y., B. Mueller and A. Mitrevej. (2008). Characterization of drug–chitosan interaction by H NMR, FTIR and isothermal titration calorimetry. *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics*, 69, 388–395. doi:10.1016/j.ejpb.2007.11.008.
- Brown, T. L., H. E. LeMay, B. E. Bursten y J. R. Burdge. *Química. La ciencia central*. 9ª ed. Naucalpan de Juárez, Edo. de México, México: Editorial Pearson Education, 2004, 1152 pp.
- Brunsen, A., S. Utech, M. Maskos, W. Knoll and U. Jonas. (2012). Magnetic Composite Thin Films of Fe₃O₄ Nanoparticles and Photocrosslinked Dextran Hydrogels. *Magnetism and Magnetic Materials*, 324, 1488-1497. doi:10.1016/j.jmmm.2011.11.039.

- Cao, L., J. Wu, X. Li, L. Zheng, M. Wu, P. Liu and Q. Huang. (2016). Validated HPAEC-PAD Method for the Determination of Fully Deacetylated Chitooligosaccharides. *International Journal of Molecular Sciences*, 17(10), 1699. doi:10.3390/ijms17101699.
- Carpenter G., R. Sen, N. Malviya and N. Gupta. (2015). Microwave-assisted synthesis and characterization of nickel ferrite nanoparticles. *American Institute of Physics*, 1675(1), 4 pp. doi: 10.1063/1.4929187.
- Cebrian, M. E., A. Albores, M. Aguilar and E. Blakely. (1983). Chronic Arsenic Poisoning in the North of Mexico *Human Toxicology*, 2, 121-133.
- Clido, J., J. Nieto, S. Ponce, J. Rodríguez, J. Solís and W. Estrada. (2003). Arsenic Removal of Water Using Solar Radiation in Lima, Peru. *Solar Light Assisted Arsenic Removal in Rural Communities Of Latin America, Chapter 3*.
- Cornell, R. M., and U. Schwertmann. *The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses*. 2nd ed. Alemania: Editorial John Wiley & Sons, 2006, 703 pp. ISBN: 978-3-527-60644-3.
- Chen, A. S. C., L. Snoeyink and F. Fiessinger. (1987). Activated Alumina Adsorption of Dissolved Organic Compounds before and after Ozonation. *Environmental Science & Technology*, 21(1), 83-90.
- Chomouckaa, J., J. Drbohlavovaa, D. Huskab, V. Adamb, R. Kizekb and J. Hubaleka. (2010). Magnetic nanoparticles and targeted drug delivering. *Pharmacological Research*, 62, 144-149. doi:10.1016/j.phrs.2010.01.014.
- Das, S., K. Van Dellen, D. Bulik, P. Magnelli, J. Cui, J. Head, . . . J. Samuelson. (2006). The cyst wall of *Entamoeba invadens* contains chitosan (deacetylated chitin). *Molecular & Biochemical Parasitology*, 148, 86-92. doi:10.1016/j.molbiopara.2006.03.002.
- Dehghan, R., S. A. Seyyed Ebrahimi and A. Badieli. (2008). Investigation of the effective parameters on the synthesis of Ni-ferrite nanocrystalline powders by coprecipitation method. *Non-Crystalline Solids*, 354, 5186–5188. doi:10.1016/j.jnoncrysol.2008.08.015.
- Do, Duongo D., *Adsorption Analysis: Equilibria and Kinetics*. London, UK. Editorial Imperial College Press, 1998, 916 pp. ISBN: 978-1-86094-130-6.
- Dobrick, L. A. (1958). Screening method for glucose of blood serum utilizing glucose oxidase and an indophenol indicator. *The Journal Biological Chemistry*, 231. 403-409.
- Dzombak, D. A., and F. M. Morrel. *Surface Complexation Modelling-Hydrous Ferric Oxide*. New York, USA. Editorial John Wiley, 1990, 416 pp. ISBN: 978-0-471-63731-8
- Fernández Remolar, D. C. "Iron Oxides, Hydroxides and Oxy-hydroxides". En: *Encyclopedia of Astrobiology*, Berlin: Springer, 2014. P. 1268–1270.
- Filipe Santana, S. M. (2011). Magnetic Nanoparticles for Biocatalysis and Bioseparation. Tesis de Maestría. Facultad de Ciencias y Tecnología. Universidad de Nova de Lisboa, Portugal, 109 pp.
- García Salcedo, J. J., M. C. Hernández Serrano, P. Rodríguez Arredondo, B. Valdés Anaya, D. García Rodríguez y A. Albores Medina. (2010). Carga corporal de Arsénico. *Revista Medicina de Torreón*, 3, 25-28.

- García, S. I. (2011). Hidroarsenicismo Crónico Regional Endémico HACRE: Módulo de Capacitación. *Ministerio de Salud de la Nación, Buenos Aires. Programa Nacional de Prevención y Control de las Intoxicaciones., 1a ed.*
- George, C. M., A. H. Smith, D. A. Kalman and C. M. Steinmaus. (2006). Reverse Osmosis Filter Use and High Arsenic Levels in Private Well Water. *Archives of Environmental & Occupational Health, 61(4), 171-175.* doi:10.3200/AEOH.61.4.171-175.
- Gong, G., and S. E. O'Bryant. (2010). The arsenic exposure hypothesis for Alzheimer disease. *Alzheimer Disease & Associated Disorders, 24(4), 311-315.* doi: 10.1097/WAD.0b013e3181d71bc7.
- Gopal, C. V., S. V., Manorama and V. J. Rao. (1999). Semiconducting gas sensor for chlorine based on inverse spinel nickel ferrite. *Sensors and Actuators B: Chemical, 55, 90-95.* doi:10.1016/S0925-4005(99)00112-4.
- Habibi M.H. y F. Fakhr. (2017). Low temperature preparation, characterization, magnetic measurements, thermal, optical, morphological and photocatalytic properties of nano-size single phase nickel ferrite NiFe₂O₄. *J. Mater. Sci-Mater. El. 28, 13455-13463.* doi: 10.1007/s10854-017-7184-z.
- Höll, W. (2010). Mechanisms of arsenic removal from water. *Environmental Geochemistry and Health, 32.* doi:10.1007/s10653-010-9307-9
- Henry, F. T., and T. M. Thorpe. (1980). Determination of Arsenic(III), Arsenic(V), Monomethylarsonate, and Dimethylarsinate by Differential Pulse Polarography after Separation by Ion Exchange Chromatography. *Analytical Chemistry, 52, 80-83.*
- Holister, P., J. W. Weener, C. Román Vas and T. Harper. *Nanoparticles.* USA. Editorial Científica, Technology White Papers, 2003, 2-11.
- Iliná A., J. L. Martínez, P. Segura, J. A. Villarreal and K. M. Gregorio. (2009). Arsenic biosorption in materials derived from maracuya. *Revista Internacional de Contaminación Ambiental, 25(4), 201-216.*
- Jain, A., K. P. Raven, and R. H. Loeppert. (1999). Arsenite and Arsenate Adsorption on Ferrihydrite: Surface Charge Reduction and Net OH⁻ Release Stoichiometry. *Environmental Science & Technology, 33(8), 1179-1184.* doi: 10.1021/es980722e.
- Jeong, Y., M. Fan, S. Singh, C. L. Chuang, B. Saha and J. H. Van Leeuwenb. (2007). Evaluation of iron oxide and aluminum oxide as potential arsenic(V) adsorbents. *Chemical Engineering and Processing, 46, 1030-1039.* doi:10.1016/j.cep.2007.05.004.
- Johnston, R., Heijnen, H., & Wurzel, P. (2001). Safe water technology for arsenic removal. *Technologies for Arsenic Removal from Drinking Water, Bangladesh University of Engineering and Technology, Dhaka, Bangladesh, Chapter 6, 98 pp.*
- Joshi S., Kumar M., Chhoker S., Srivastava G., Jewariya M. y Singh V.N. (2014). Structural, magnetic, dielectric and optical properties of nickel ferrite nanoparticles synthesized by co-precipitation method. *J. Mol. Struct. 1076, 55-62.* doi: 10.1016/j.molstruc.2014.07.048.
- Karakaş Z., Boncukcuoğlu R., Karakaş I. y Ertuğrul M. (2014). The Effects of heat treatment on the synthesis of nickel ferrite (NiFe₂O₄) Nanoparticles using the microwave assisted combustion method. *J. Magn. Magn. Mater. 374, 298-306.* doi: 10.1016/j.jmmm.2014.08.045.

- Kumaresapillai, N., R. Bashab and R. Sathisha. (2011). Production and Evaluation of Chitosan from *Aspergillus Niger* MTCC Strains. *Iranian Journal of Pharmaceutical Research*, 10(3), 553-558.
- Kundu, M., P. Ghosh, N. Mitra, J. K. Das, T. J. Sau, S. Banerjee, . . A. K. Giria. (2010). Precancerous and non-cancer disease endpoints of chronic arsenic exposure: the level of chromosomal damage and XRCC3 T241M polymorphism. *Mutation Research*, 706(1-2), 7-12. doi: 10.1016/j.mrfmmm.2010.10.004.
- Kyzas, G. Z., M. Kostoglou, N. K. Lazaridis, D. A. Lambropoulou and D. N. Bikiaris. (2013). Environmental friendly technology for the removal of pharmaceutical contaminants from wastewaters using modified chitosan adsorbents. *Chemical Engineering Journal*, 222, 1-42. doi:10.1016/j.cej.2013.02.048.
- Lee, S. J., Jeong, R. J., Shin, S. C., Kim, J. C., & Kim, J. D. (2004). Synthesis and characterization of superparamagnetic maghemite nanoparticles prepared by coprecipitation technique. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 282, 147-150. doi:10.1016/j.jmmm.2004.04.035.
- Lee, V. H. L. *Advanced Drug Delivery Reviews*. Editorial Board. 2000.
- Leiknes, T. (2009). The effect of coupling coagulation and flocculation with membrane filtration in water treatment: A review *Journal of Environmental Sciences*, 21, 8-12. doi:10.1016/S1001-0742(09)60003-6.
- Li, X., X. Sun, G. Sun, Y. Jin, B. Li, X. Guo and S. Liu. (2002). Study on the difference in DNA damage of human lymphocyte caused by arsenicals. *Chinese Journal of industrial hygiene and occupational diseases*. 20(5), 327-30.
- Livesey, N. T., and P. M. Huang. (1981). Adsorption of arsenate by soils and its relation to selected chemical properties and anions. *Soil Science*, 131(2), 88-94.
- Lowry, O. H., N. J. Rosebrough, A. L. Farr, and R. J. Randall. (1951). Protein measurement with the Folin phenol reagent. *Journal Biological Chemistry*, 193(1), 265-275.
- Maaz, K., S. Karim, A. Mumtaz, S. K. Hasanain, J. Liu and J. L. Duan. (2009). Synthesis and magnetic characterization of nickel ferrite nanoparticles prepared by coprecipitation route. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 321, 1838-1842. doi:10.1016/j.jmmm.2008.11.098.
- Maeda, H., J. Wu, T. Sawa, Y. Matsumura, and K. Hori. (2000). Tumor vascular permeability and the EPR effect in macromolecular therapeutics: a review. *Journal Controlled Release*, 65, 271-284.
- Manning, B. A., and S. Goldberg. (1996). Modeling arsenate competitive adsorption on kaolinite, montmorillonite and illite. *Clays and Clay Minerals*, 44(5), 609-623.
- Marques, R. F. C., C. Garcia, P. Lecante, S. J. L. Ribeiro, L. Noé, N. J. O. Silva, . . . M. Verelst. (2008). Electro-precipitation of Fe₃O₄ nanoparticles in ethanol. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 320, 2311-2315. doi:10.1016/j.jmmm.2008.04.165.
- Martens, D. A., and W. T. Frankenberger. (1990). Quantification of soil saccharides by spectrophotometric methods. *Soil Biology and Biochemistry*, 22(8), 1173-1175. doi:10.1016/0038-0717(90)90048-5.
- McCarthy, J. R., and R. Weissleder. (2008). Multifunctional magnetic nanoparticles for targeted imaging and therapy. *Advanced Drug Delivery Reviews*, 60, 1241-1251. doi:10.1016/j.addr.2008.03.014.

- Mejía, M. Á., L. González, R. Briones, A. Cardona, and P. Soto. (2014). Mecanismos que liberan arsénico al agua subterránea de la Comarca Lagunera, estados de Coahuila y Durango, México. *Tecnología y Ciencias del Agua*, 5(1), 71-82.
- Meyer, A. S., and A. Isaksen. (1995). Application of enzymes as food antioxidants. *Trends Food Sci. Technol.*, 6(9), 300-304. doi: 10.1016/S0924-2244(00)89140-2.
- Montero, J. A., M. J. Paredes y M. C. Morales. (2010). Utilización de quitosana para la remoción de arsénico (As) del agua. *Superficies y Vacío*, 23(S) 136-139.
- Morán Martínez, J., and J. J. García Salcedo. *ARSÉNICO perspectiva epidemiológica, ambiental y de salud*. 1ª ed. Distrito Federal, México. Editorial Fontamara, 2016, 193 pp.
- Muñoz, G., C. Valencia, N. Valderruten, E. Ruiz-Durántez, and F. Zuluaga. (2015). Extraction of chitosan from *Aspergillus niger* mycelium and synthesis of hydrogels for controlled release of betahistine. *Reactive & Functional Polymers*, 91-92, 1-10. doi:10.1016/j.reactfunctpolym.2015.03.008.
- Murcott, S. *Arsenic Contamination in the World: An International Sourcebook*. 1ª ed. London, UK: Editorial IWA Publishing, 2012, 282 pp. ISBN: 978-1780400389.
- Muzzarelli R., Tanfani F. y Scarpini G. (1980). Chelating film-forming, and coagulating ability of the chitosan-glucan complex from *Aspergillus niger* industrial wastes. *Biotechnol. Bioeng.* 22 (4), 885-896. doi: 10.1002/bit.260220412.
- Nelson, N. (1944). A photometric adaptation of the somogyi method for the determination of glucose. *Journal Biological Chemistry*, 153, 375-380.
- Osuna, Y., K. M. Gregorio, J. G. Lozano, I. Rodríguez, A. Ilyna, E. Barriga, . . . R. López. (2012). Chitosan-Coated Magnetic Nanoparticles with Low Chitosan Content Prepared in One-Step. *Nanomaterials*, 2012, 7 pp. doi:10.1155/2012/327562
- Paivaa, J. A. C. d., M. P. F. Graça, J. Monteiroa, M. A. Macedoc, and M. A. Valentea. (2009). Spectroscopy studies of NiFe₂O₄ nanosized powders obtained using coconut water. *Journal of Alloys and Compounds*, 485, 637-641. doi:10.1016/j.jallcom.2009.06.052.
- Parga J. R., D. L. Cocke, J. L. Valenzuela, J. A. Gomes, M. Kesmez, G. Irwin, H. Moreno and M. Weir. (2005). Arsenic removal via electrocoagulation from heavy metal contaminated groundwater in La Comarca Lagunera México. *J. Haz. Mat. B124*, 247–254. doi:10.1016/j.jhazmat.2005.05.017.
- Pierce, M. L., and C. B. Moore. (1982). Adsorption of arsenite and arsenate on amorphous iron hydroxide. *Water Research*, 16(7), 1247-1253. doi: 10.1016/0043-1354(82)90143-9.
- Plaza, R. C., J. L. Arias, M. Espín, M. L. Jiménez, y A. V. Delgado. (2002). Aging Effects in the Electrokinetics of Colloidal Iron Oxides. *Journal of Colloid and Interface Science*, 245, 86-90. doi:10.1006/jcis.2001.7964.
- Pochanavanich, P., y W. Suntornsuk. (2002). Fungal chitosan production and its characterization. *Letters in Applied Microbiology*, 35, 17-21. doi:10.1046/j.1472-765X.2002.01118.x.
- Pokhrel, D., y T. Viraraghavan. (2006). Arsenic removal from an aqueous solution by a modified fungal biomass. *Water Research*, 40(3), 549-552. doi:10.1016/j.watres.2005.11.040.
- Prasad, B., C. Ghosh, A. Chakraborty, N. Bandyopadhyay and R. K. Ray. (2011). Adsorption of arsenite (As³⁺) on nano-sized Fe₂O₃ waste powder from the steel industry. *Desalination*, 274, 105–112. doi:10.1016/j.desal.2011.01.081.

- Prieto, F., J. Callejas, M. A. Lechuga, J. C. Gaytan y E. Barrado. (2005). Acumulación en tejidos vegetales de arsénico proveniente de aguas y suelos de Zimapán, Estado de Hidalgo, México. *Bioagro*, 17, 129-135.
- Qu, D., J. Wang, D. Hou, Z. Luan, B. Fan and C. Zhao. (2009). Experimental study of arsenic removal by direct contact membrane distillation. *Journal of Hazardous Materials*, 163, 874-879. doi:10.1016/j.jhazmat.2008.07.042.
- Ram, N. M., R. F. Christman and K. P. Cantor. (1992). Significance and Treatment of Volatile Organic Compounds in Water Supplies *Journal of Hazardous Materials*.
- Reyes, I., M. González, y F. López. (2013). Un análisis del metabolismo de *Aspergillus niger* creciendo sobre un sustrato sólido. *Revista Mexicana de Ingeniería Química*, 12(1), 41-56. ISSN: 1665-2738.
- Roca, A. G., R. Costo, A. F. Rebolledo, S. Veintemillas-Verdaguer, P. Tartaj, González-T. Carreño, . . . C. J. Serna. (2009). Progress in the preparation of magnetic nanoparticles for applications in biomedicine. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 42, 11pp. doi: 10.1088/0022-3727/42/22/224002.
- Rosas, I., R. Belmont, A. Armienta, and A. Baez. (1999). Arsenic Concentrations in Water, Soil, Milk and Forage in Comarca Lagunera, Mexico. *Water, Air, and Soil Pollution*, 112(1), 133-149. doi:10.1023/A:1005095900193
- Rosenblum, E., and D. Clifford. (1983). Equilibrium arsenic capacity of activated alumina. US EPA report number: EPA-600/2-83-107.
- Saeman, J. F. (1945). Kinetics of wood saccharification hydrolysis of cellulose and decomposition of sugars in dilute acid at high temperature. *Industrial and engineering chemistry*, 37(1), 43-52.
- Sandoval, G. M. (2006). Theoretical approximation to the biosorption of heavy metals using microorganisms. *Revista CES Medicina Veterinaria y Zootecnia*, 1(1), 77-99. E-ISSN: 1900-9607.
- Sato, Y., M. Kang, T. Kamei and Y. Magara. (2002). Performance of nanofiltration for arsenic removal. *Water Research*, 36(13), 3371-3377. doi: 10.1016/S0043-1354(02)00037-4.
- Schwertmann, U., and R. M. Cornell. *Iron oxides in the laboratory: preparation and characterization*. 2^{da} ed. Alemania: Editorial John Wiley & Sons, 2008, 188 pp. doi: 10.1002/9783527613229.
- Simeonova, V. P., M. L. Rivera, M. Piña, M. Flores, y S. Pérez. (2017). Evaluación de diversos minerales para la remoción de arsénico de agua para consumo humano. *Ingeniería Hidráulica en México*, 14(3), 65-77. doi: 10.24850/j-tyca-imta.
- Sivakumar P., R. Ramesh, A. Ramanand, S. Ponnusamy y C. Muthamizhchelvan. (2011). Synthesis and characterization of nickel ferrite magnetic nanoparticles. *Mater. Res. Bull.* 46, 2208-2211. doi: 10.1016/j.materresbull.2011.09.009.
- Smith, D. (1991). Maintenance of filamentous fungi, In Maintenance of Microorganisms and Cultured Cells. *Academic Press Limited, 2nd Ed., U.K.*, 133-159.
- Smith, A. H., and C. M. Steinmaus. (2011). Arsenic in drinking water. *B. M. J.* 342, 1036-1037. doi: 10.1136/bmj.d2248.
- Somogyi, M. (1952). Notes on Sugar Determination. *Journal Biological Chemistry*, 195, 19-23.
- SS. (1999). Reporte de Hidroarsenicismo en la Comarca Lagunera. *Secretaría de Salud Pública, Jurisdicción Sanitaria N° 7*.

- Starbird Pérez, R., and V. Montero Campos. (2015). Synthesis of magnetic iron oxide nanoparticles toward arsenic removal from drinking water *Tecnología en Marcha*, 28(3), 45-54.
- Subramanian, K. S., T. Viraraghavan, T. Phommavong, and S. Tanjore. (1997). Manganese greensand for removal of arsenic in drinking water. *Water Quality Research Journal of Canada*, 32(3), 551-561.
- Sugimoto, T., and E. Matijević. (1980). Formation of uniform spherical magnetite particles by crystallization from ferrous hydroxide gels. *Journal of Colloid and Interface Science*, 74(1), 227-243. doi: 10.1016/0021-9797(80)90187-3.
- Tartaj, P., M. P. Morales, T. González-Carreño, S. Veintemillas-Verdaguer and C. J. Serna. (2006). Advances in magnetic nanoparticles for biotechnology applications. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 290–291, 28-34.
- Thirunavukkarasu, O. S., T. Viraraghavan and K. S. Subramanian. (2003). Arsenic removal from drinking water using granular ferric hydroxide. *Water SA*, 29(2), 161-170. doi: 10.4314/wsa.v29i2.4851.
- Thornton, R., and F. C. Blanc. (1973). Leachate Treatment by Coagulation and Precipitation. *Journal of the Environmental Engineering Division*, 99(4), 535-544.
- USEPA. (1989). Technologies for Upgrading existing or desingning new drinking water treatment facilities.
- USEPA. (2000). Technologies and costs for removal of arsenic from drinking wáter. Prepared by International Consultants, Inc. and Malcolm Pirnie, Inc. under contact 68-C6-0039 for EPA OGWDW.
- USEPA. (2009). Federal Drinking Water Standards.
- Vagliasindi, F. G. A., and M. M. Benjamin. (1998). Arsenic removal in fresh and non-preloaded ion exchange packed bed adsorption reactors. *Water Science Technology*, 38(6), 337-343. doi: 10.1016/S0273-1223(98)00593-9.
- Vance, D. B. (1995). Arsenic-chemical behavior and treatment. *National Environmental Journal* 5(3).
- Vargas, J. M., and R. D. Zysler. (2005). Tailoring the size in colloidal iron oxide magnetic nanoparticles. *Nanotechnology*, 16(9), 1474-1476. doi: 10.1088/0957-4484/16/9/009.
- Viniegra, G. (1966). La contaminación Atmosférica. *Salud Pública de México*, VIII(4), 601-607.
- Viniegra, G., R. Escobar, M. Borja y P. Caballero. (1964). La polución atmosférica e hídrica de Torreón, Coah. *Salud Pública de México*, VI(3), 405-414.
- Wang, D., J. Zhu, Q. Yao and C. A. Wilkie. (2002). A comparison of various methods for the preparation of polystyrene and poly (methyl methacrylate) clay nanocomposites. *Chemistry of Materials*, 14(9), 3837–3843. doi: 10.1021/cm011656+.
- Wang, L., A. Chen, and K. Fields. Arsenic removal from drinking water by ion exchange and activated alumina plants. *U.S. Environmental Protection Agency*, Washington, DC, EPA/600/R-00/088 (NTIS PB2001-104343), 2000.
- Weast, R. C. "As Critical Temperature and Pressure". In: *Handbook of Chemistry and Physics*, 64th. ed. CRC Press, 1988. ISBN: 978-0849304637.
- WHO. (2011). Guidelines for Drinking-water Quality. *World Health Organization, Library, 4th edition*.

- Wilkie, J. A., and J. G. Hering. (1996). Adsorption of arsenic onto hydrous ferric oxide: effects of adsorbate/adsorbent ratios and co-occurring solutes. *Colloids and Surfaces. A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 107, 97-110. doi: 10.1016/0927-7757(95)03368-8.
- Yean, S. J. (2008). Arsenic removal using iron oxides: Application of magnetite nanoparticles and iron salts. Thesis of doctorate. Rice University. Houston, Texas, 224 pp.
- Zhang, L., and T. J. Webster. (2009). Nanotechnology and nanomaterials: Promises for improved tissue regeneration. *Nano Today*, 4(1), 66-80. doi: /10.1016/j.nantod.2008.10.014.
- Zhang, L., W. Xia, B. Teng, X. Liu and W. Zhang. (2013). Zirconium cross-linked chitosan composite: preparation, characterization and application in adsorption of Cr(VI). *Chemical Engineering Journal*, 229, 1-8. doi:10.1016/j.cej.2013.05.102.
- Zhang, S., C. Liu, Z. Luana, X. Peng, H. Rena and J. Wang. (2008). Arsenate removal from aqueous solutions using modified red mud. *Journal of Hazardous Materials*, 152(2), 486-492. doi: 10.1016/j.jhazmat.2007.07.031.
- Zhong, H., Q. Li, Z. Zhong and M. Cheng. (2005). Magnetic Properties of Ni-Zn Ferrite Ceramics Prepared from the Blend of Powders. *Materials Science Forum*, 475-479, 2193-2196. doi: 10.4028/www.scientific.net/MSF.475-479.2193.
- Zhu, J., S. Huang, M. Guobin and N. Ming. (2005). Sonochemical synthesis and microstructure characterization of Fe₃O₄ And ZnFe₂O₄ nanocrystallines *International Journal of Modern Physics B*, 19, 2508-2513. 10.1142/S0217979205031237.