



Centro de Investigación y de Estudios Avanzados
del Instituto Politécnico Nacional
Unidad Saltillo

**Remoción de una mezcla de contaminantes mediante un
filtro elaborado con nanopartículas de Fe_2O_3 , TiO_2 y ZnO ,
arcilla montmorillonita y biomasa fúngica**

Tesis que presenta

Ing. Rodrigo Gutiérrez Ramírez

Para obtener el Grado de

Maestro en Ciencias

En

Sustentabilidad de los Recursos Naturales y Energía

Director:

Dr. Fabián Fernández Luqueño

Ramos Arizpe, Coahuila

Agosto de 2018

Agradecimientos

A Dios, por permitirme llegar hasta esta instancia y brindarme salud.

A mis padres, Juan Manuel y Patricia, quienes desde pequeño me han enseñado y guiado a ser un hombre de bien, así como por sus sabios consejos y el apoyo que siempre me han brindado.

A mi novia, Andrea, por su inigualable apoyo y comprensión en los momentos complicados.

A mis sobrinos, Santiago y Victoria, quienes con su alegría e inocencia me motivan a seguir trabajando por un mejor mañana.

A mis compañeros de maestría por el apoyo brindado a lo largo de estos 2 años.

Al Dr. Fabián, director de tesis, por darme el voto de confianza para la realización del presente proyecto.

Agradezco al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por la beca otorgada para la realización de mis estudios de maestría.

Rodrigo Gutiérrez Ramírez

Nomenclatura

DRX: Difracción de rayos X

FRX: Fluorescencia de rayos X

FTIR: Espectrometría Infrarroja con transformada de Fourier

GD: Grado de deacetilación

MEB: Microscopía electrónica de barrido

MPs: Metales pesados

MT: Montmorillonita

Contenido

1	Introducción	1
2	Antecedentes	2
2.1	La contaminación del agua.....	2
2.1.1	Contaminación por MP: Problemática mundial	2
2.1.2	Contaminación del agua subterránea en México.....	3
2.2	Técnicas para descontaminar	4
2.3	Adsorción.....	5
2.3.1	Cinética de Adsorción.....	6
2.3.2	Isotermas de adsorción	7
2.3.3	Materiales adsorbentes.....	10
3	Justificación	14
4	Hipótesis.....	14
5	Objetivos	15
5.1	General	15
5.2	Particulares.....	15
6	Metodología	16
6.1	Materiales.....	16
6.2	Ensayos experimentales	16
6.2.1	Cultivo del hongo.....	16
6.2.2	Propagación del hongo.....	16
6.2.3	Extracción de quitosano	16
6.2.4	Extracción de la Arcilla	17
6.2.5	Polvos de Fe ₂ O ₃ , TiO ₂ y ZnO.....	18
6.2.6	Pruebas de adsorción en batch	18
6.2.7	Elaboración de filtro y pruebas de adsorción en continuo	19
7	Resultados y Discusión	20
7.1	Caracterización.....	20
7.1.1	Propiedades texturales.....	20
7.1.2	Microscopía electrónica de barrido	20
7.1.3	Difracción de rayos X.....	22
7.1.4	Fluorescencia de rayos X	24

7.2	Ensayos experimentales	25
7.2.1	Cultivo del hongo.....	25
7.2.2	Propagación del hongo.....	26
7.2.3	Extracción de quitosano	26
7.2.4	Pruebas de adsorción en batch	29
7.2.5	Pruebas de adsorción en el filtro.....	59
8	Conclusiones.....	60
9	Referencias	61
10	Anexos	68

Índice de Figuras

Figura 1. Clasificación de las isotermas de adsorción [24].	8
Figura 2. Prototipo del filtro elaborado en Solidworks.	19
Figura 3. Micrografías de MEB. a) Arcilla (20,000 ×), b) biomasa fúngica (50, 000 ×), c) quitosano comercial (5000 ×), d) nanopartículas de Fe ₂ O ₃ (50, 000 ×), e) TiO ₂ (50, 000 ×), y f) ZnO (50, 000 ×).	21
Figura 4. Patrones de difracción de: a) Fe ₂ O ₃ , con los planos de las fases Magnetita y Hematita, b) TiO ₂ , con los planos de las fases Anatasa y Broquita y c) ZnO, con los planos de la fase Cincita.	22
Figura 5. Patrones de difracción de la arcilla con los planos de la Montmorillonita.	23
Figura 6. Cultivo de <i>Aspergillus niger</i> en agar extracto de malta.	25
Figura 7. Imagen en microscopio óptico (40×) de las hifas, esporas y esporangios de <i>Aspergillus niger</i> .	25
Figura 8. Fotografías mostrando el crecimiento de la biomasa fúngica por 6 días.	26
Figura 9. Espectros IR de cada componente obtenido en el protocolo de extracción de quitosano.	27
Figura 10. Espectros IR del quitosano y su comparación con uno comercial.	28
Figura 11. Gráfica de absorbancia de la muestra de quitosano.	29
Figura 12. a) Cinética de adsorción de los iones de AsO ₄ ⁻³ , CaCO ₃ , Pb ⁺² y SO ₄ ⁻² empleando arcilla MT como adsorbente (concentración inicial; 25 mg L ⁻¹ ; adsorbente: 0.1 g; pH: 7; Temperatura: 25 C); b) Porcentaje de remoción en base al tiempo a una concentración de 25 mg L ⁻¹ ; c) Porcentaje de remoción en base a las concentraciones a un tiempo de 2 h.	30
Figura 13. Modelo de pseudo segundo orden para la adsorción de iones de AsO ₄ ⁻³ , CaCO ₃ y Pb ⁺² empleando arcilla MT como adsorbente.	31
Figura 14. Isotherma de adsorción para AsO ₄ ⁻³ a), CaCO ₃ b) y Pb ⁺² c) empleando arcilla MT como adsorbente.	33
Figura 15. Ajuste de los datos experimentales mediante la Isotherma de Langmuir II para la adsorción de AsO ₄ ⁻³ a), isotherma de Langmuir I para la adsorción de CaCO ₃ b), e isotherma de Langmuir II para la adsorción de Pb ⁺² c), empleando arcilla MT como adsorbente.	34
Figura 16. a) Cinética de adsorción de los iones de AsO ₄ ⁻³ , CaCO ₃ y Pb ⁺² empleando biomasa fúngica como adsorbente (concentración inicial; 25 mg L ⁻¹ ; adsorbente: 0.1 g; pH: 7; Temperatura: 25 C); b) Porcentaje de remoción en base al tiempo a una concentración de 25 mg L ⁻¹ ; c) Porcentaje de remoción en base a las concentraciones a un tiempo de 2 h.	35
Figura 17. Modelo de pseudo segundo orden para la adsorción de iones de AsO ₄ ⁻³ , CaCO ₃ y Pb ⁺² empleando biomasa fúngica como adsorbente.	36
Figura 18. Isotherma de adsorción para AsO ₄ ⁻³ a) y Pb ⁺² b) empleando biomasa fúngica como adsorbente.	37
Figura 19. Ajuste de los datos experimentales mediante la Isotherma de Langmuir II para la adsorción de AsO ₄ ⁻³ a), e isotherma de Freundlich para la adsorción de Pb ⁺² b), empleando biomasa fúngica como adsorbente.	38
Figura 20. a) Cinética de adsorción de los iones de AsO ₄ ⁻³ , Pb ⁺² y SO ₄ ⁻² empleando quitosano como adsorbente (concentración inicial; 25 mg L ⁻¹ ; adsorbente: 0.1 g; pH: 7; Temperatura: 25 C); b) Porcentaje de remoción en base al tiempo a una concentración de 25 mg L ⁻¹ ; c) Porcentaje de remoción en base a las concentraciones a un tiempo de 2 h.	40
Figura 21. Modelo de pseudo segundo orden para la adsorción de iones de AsO ₄ ⁻³ , Pb ⁺² y SO ₄ ⁻² empleando quitosano como adsorbente.	41
Figura 22. Isotherma de adsorción para AsO ₄ ⁻³ a) y Pb ⁺² b) empleando quitosano como adsorbente.	42

Figura 23. Ajuste de los datos experimentales mediante la Isoterma de Freundlich para la adsorción de AsO_4^{-3} a) e isoterma de Langmuir III para la adsorción de Pb^{+2} b).....	43
Figura 24. a) Cinética de adsorción de los iones de AsO_4^{-3} , CaCO_3 y Pb^{+2} empleando Fe_2O_3 como adsorbente (concentración inicial; 25 mg L^{-1} ; adsorbente: 0.1 g; pH: 7; Temperatura: 25 C); b) Porcentaje de remoción en base al tiempo a una concentración de 25 mg L^{-1} ; c) Porcentaje de remoción en base a las concentraciones a un tiempo de 2 h.....	45
Figura 25. Modelo de pseudo segundo orden para los iones de AsO_4^{-3} , CaCO_3 y Pb^{+2} (25 mg L^{-1}) empleando Fe_2O_3 como adsorbente.....	46
Figura 26. Isoterma de adsorción para AsO_4^{-3} a) CaCO_3 b) y Pb^{+2} c), empleando Fe_2O_3 como adsorbente.	47
Figura 27. Ajuste de los datos experimentales mediante la Isoterma de Freundlich para la adsorción de AsO_4^{-3} a), isoterma de Freundlich para la adsorción de CaCO_3 b), e isoterma de Langmuir III para la adsorción de Pb^{+2} c), empleando Fe_2O_3 como adsorbente.....	48
Figura 28. a) Cinética de adsorción de los iones de AsO_4^{-3} , CaCO_3 y Pb^{+2} empleando TiO_2 como adsorbente (concentración inicial; 25 mg L^{-1} ; adsorbente: 0.1 g; pH: 7; Temperatura: 25 C); b) Porcentaje de remoción en base al tiempo a una concentración de 25 mg L^{-1} ; c) Porcentaje de remoción en base a las concentraciones a un tiempo de 2 h.....	50
Figura 29. Modelo de pseudo segundo orden para los iones de AsO_4^{-3} , CaCO_3 y Pb^{+2} (25 mg L^{-1}) empleando TiO_2 como adsorbente.....	51
Figura 30. Isoterma de adsorción para AsO_4^{-3} a) CaCO_3 b) y Pb^{+2} c) empleando TiO_2 como adsorbente.	52
Figura 31. Ajuste de los datos experimentales mediante la Isoterma de Freundlich para la adsorción de AsO_4^{-3} a), isoterma de Langmuir I para la adsorción de CaCO_3 b), e isoterma de Freundlich para la adsorción de Pb^{+2} c), empleando TiO_2 como adsorbente.	53
Figura 32. a) Cinética de adsorción de los iones de AsO_4^{-3} , CaCO_3 y Pb^{+2} empleando ZnO como adsorbente (concentración inicial; 25 mg L^{-1} ; adsorbente: 0.1 g; pH: 7; Temperatura: 25 C); b) Porcentaje de remoción en base al tiempo a una concentración de 25 mg L^{-1} ; c) Porcentaje de remoción en base a las concentraciones a un tiempo de 2 h.....	55
Figura 33. Modelo de pseudo segundo orden para los iones de AsO_4^{-3} , CaCO_3 y Pb^{+2} (25 mg L^{-1}) empleando ZnO como adsorbente.....	56
Figura 34. Isoterma de adsorción para AsO_4^{-3} a) y Pb^{+2} b), empleando ZnO como adsorbente.	57
Figura 35. Ajuste de los datos experimentales mediante la Isoterma de Freundlich para la adsorción de AsO_4^{-3} a), e isoterma de Langmuir II para la adsorción de Pb^{+2} b), empleando ZnO como adsorbente.	58
Figura 36. Imagen del filtro diseñado.	59

Índice de Tablas

Tabla 1. Límites máximos permisibles de contaminantes por diversas organizaciones (mg L^{-1}).	2
Tabla 2. Síntomas y enfermedades a causa de la ingesta de agua contaminada con As y Pb.	3
Tabla 3. Costo de operación de diferentes técnicas para descontaminar agua.	4
Tabla 4. Precio de materiales adsorbentes.....	11
Tabla 5. Propiedades texturales de los materiales adsorbentes.	20
Tabla 6. Superficie específica de diversos materiales empleados como adsorbentes.	20
Tabla 7. Composición química de la arcilla montmorillonita obtenida por FRX.....	24
Tabla 8. Valores de las constantes de K_1 , K_2 y de los coeficientes de correlación R^2 para los modelos de pseudo primer y segundo orden, respectivamente, empleando arcilla MT como adsorbente.	31
Tabla 9. Parámetros de las constantes de los modelos de Langmuir de I, II y II y Freundlich obtenidos de los datos experimentales empleando arcilla MT como adsorbente.	33
Tabla 10. Valores de las constantes de K_1 , K_2 y coeficientes de correlación R^2 para los modelos de pseudo primer y segundo orden, respectivamente, empleando biomasa fúngica como adsorbente.	36
Tabla 11. Parámetros de las constantes de los modelos de Langmuir de I, II y II y Freundlich obtenidos de los datos experimentales empleando biomasa fúngica como adsorbente.	38
Tabla 12. Valores de las constantes de K_1 , K_2 y coeficientes de correlación R^2 para los modelos de pseudo primer y segundo orden, respectivamente, empleando quitosano como adsorbente.	41
Tabla 13. Parámetros de las constantes de los modelos de Langmuir de I, II y II y Freundlich obtenidos de los datos experimentales empleando quitosano como adsorbente.....	44
Tabla 14. Valores de las constantes de K_1 , K_2 y coeficientes de correlación R^2 para los modelos de pseudo primer y segundo orden, respectivamente, empleando Fe_2O_3 como adsorbente.	46
Tabla 15. Parámetros de las constantes de los modelos de Langmuir de I, II y II y Freundlich obtenidos de los datos experimentales empleando Fe_2O_3 como adsorbente.....	49
Tabla 16. Valores de las constantes de K_1 , K_2 y coeficientes de correlación R^2 para los modelos de pseudo primer y segundo orden, respectivamente, empleando TiO_2 como adsorbente.....	50
Tabla 17. Parámetros de las constantes de los modelos de Langmuir de I, II y II y Freundlich obtenidos de los datos experimentales empleando TiO_2 como adsorbente.	53
Tabla 18. Valores de las constantes de K_1 , K_2 y coeficientes de correlación R^2 para los modelos de pseudo primer y segundo orden, respectivamente, empleando ZnO como adsorbente.	56
Tabla 19. Parámetros de las constantes de los modelos de Langmuir de I, II y II y Freundlich obtenidos de los datos experimentales empleando ZnO como adsorbente.....	58
Tabla 20. Porcentaje de remoción de MPs durante el paso del flujo por el filtro basado en Fe_2O_3 , TiO_2 y ZnO , arcilla MT y biomasa fúngica.	59

Resumen

La presencia de metales pesados en el agua ha afectado a más de 140 millones de personas en 50 países, dada su toxicidad a bajas concentraciones ($> 0.1 \text{ mg L}^{-1}$) y bioacumulación en el cuerpo. Por consiguiente, una gran cantidad de investigaciones han pretendido identificar nuevos métodos de purificación del agua a un menor costo y con menor consumo de energía, minimizando el uso de productos químicos y el impacto ambiental. Los procesos de adsorción con materiales abundantes de bajo costo han representado una alternativa eficaz para la remoción de metales pesados a bajas concentraciones presentes en el agua.

Con base en lo anterior, en la presente investigación se extrajo arcilla montmorillonita (MT), de suelo vertisol mediante el método de la probeta, y quitosano del hongo *Aspergillus niger*, mediante tratamientos alcalino y ácido, para su uso como adsorbentes. Además, nanopartículas de Fe_2O_3 , TiO_2 y ZnO , obtenidas comercialmente, también se emplearon como adsorbentes para remover AsO_4^{-3} , CaCO_3 , Pb^{+2} y SO_4^{-2} .

Después de caracterizar todos los materiales por DRX, FRX, FTIR y MEB, y determinar sus propiedades texturales por el método DR micropore, estos fueron evaluados mediante pruebas cinéticas y de capacidad de adsorción, siguiendo una metodología batch. A través del tiempo de contacto (60-480 min) se evaluó la adsorción de contaminantes a diferentes concentraciones ($1\text{-}50 \text{ mg L}^{-1}$). Una vez evaluados los rendimientos de adsorción para cada adsorbente por separado, estos se pusieron a prueba en un filtro de agua diseñado y construido en esta investigación.

Todos los resultados cinéticos presentaron una mejor correlación con el modelo de pseudo segundo orden, lo que muestra una interacción electroestática entre adsorbente-adsorbato con base en la cantidad de sitios activos. La remoción del ión de Pb^{+2} se vio favorecida con los 5 adsorbentes, a diferencia de los iones SO_4^{-2} y CaCO_3 , en donde no fue considerable. La remoción del ión AsO_4^{-3} sólo se vio favorecida con las nanopartículas de TiO_2 y ZnO , su remoción empleando los demás adsorbentes pudo haber sido afectada por la presencia de carbonatos, ya que estos pueden actuar como coagulantes del As (V), formando precipitados en el sobrenadante. El filtro que se diseñó y construyó para purificar el agua tuvo una eficiencia de remoción del 50% para (As- AsO_4^{-3}) y del 78% para Pb^{+2} . Por lo anterior, el filtro tiene potencial para contribuir en dos de los 17 objetivos del desarrollo sustentable: i) agua limpia y saneamiento, y ii) producción y consumo responsable.

Abstract

Heavy metals (HM) in drinking water affected at least 140 million people in 50 countries due to their toxicity at low concentrations ($> 0.1 \text{ mg L}^{-1}$) and bioaccumulation. A large number of studies were aimed for identifying new methods for water purification at a low cost and with less energy consumption, minimizing the use of chemical products and environmental impact. Adsorption process with low cost adsorbents represented an effective alternative for the removal of HM at low concentrations in water.

In the present investigation, montmorillonite clay was extracted from vertisol soil by the test tube method, and chitosan from *Aspergillus niger* by an alkaline and acid treatment, for its use as adsorbents. In addition nanoparticles of Fe_2O_3 , TiO_2 and ZnO , obtained commercially, were also used as adsorbents for the removal of AsO_4^{-3} , CaCO_3 , Pb^{+2} y SO_4^{-2} ions.

After characterizing all the materials by XRD, FRX, FTIR and SEM, and determining their textural properties by the DR micropore method, these were evaluated by kinetic and adsorption capacity tests, following a batch methodology. Through the contact time (60-480 min) the adsorption of pollutants at different concentrations ($1\text{-}50 \text{ mg L}^{-1}$) was evaluated. Once the adsorption yields for each adsorbent were evaluated separately, they were tested in a water filter designed and constructed in this investigation.

All the kinetic results show a better correlation with the pseudo second order model, which shows an electrostatic interaction between adsorbent-adsorbate based on the number of active sites. The removal Pb^{+2} ion was favored using the 5 adsorbents, while SO_4^{-2} and CaCO_3 removal was not significant. The AsO_4^{-3} ion removal was only favored with TiO_2 and ZnO nanoparticles, its removal using the other adsorbents could have been affected by the presence of carbonates, since these ions can act as As (V) coagulants, forming precipitates in the supernatant.

The filter that was designed and constructed to purify the water had a removal efficiency of 50% for (As- AsO_4^{-3}) and 78% for Pb^{+2} . Therefore, the filter had the potential to contribute to two of the 17 goals of sustainable development: i) clean water and sanitation, and ii) responsible production and consumption.

1 Introducción

El control de la contaminación del agua superficial y subterránea ha sido considerado desde hace años un tema de interés y de preocupación a nivel mundial, dada la importancia de la calidad de este recurso para proteger la salud de las personas. El impacto más severo de esta problemática es la falta de sanitización de este recurso lo que deriva en la falta de agua potable a más de un tercio de la población mundial [1].

La remoción de contaminantes inorgánicos del agua, incluidos los metales pesados como el Pb y los metaloides como el As, representa un mayor reto, ya que estos elementos no presentan una degradación como los contaminantes orgánicos [2]. Las técnicas convencionales empleadas para su remoción presentan la desventaja de no poder tratar bajas concentraciones de estos contaminantes [3], por lo que la búsqueda de nuevas tecnologías ha sido un tema de interés en el ámbito científico.

Los procesos de adsorción representan actualmente una tecnología viable para remediar esta problemática, dada su propiedad de atracción y unión del contaminante por medio de la fisisorción o quimisorción en el equilibrio.

La búsqueda de nuevos materiales adsorbentes eficientes y de bajo costo abre la posibilidad de emplear residuos fúngicos y materiales abundantes en la naturaleza como la arcilla montmorillonita (MT), así como nanopartículas de Fe_2O_3 , TiO_2 y ZnO , para aprovechar su actividad fotocatalítica y oxidativa, para ser empleados en el saneamiento del agua.

Por consiguiente, la presente investigación evalúa la cinética y capacidad de adsorción de nanopartículas de Fe_2O_3 , TiO_2 y ZnO , arcilla MT y biomasa fúngica para su posterior uso en un filtro diseñado y elaborado con materiales económicos para tratar agua.

De esta forma se busca contribuir al logro de dos de los 17 objetivos del desarrollo sustentable, el agua limpia y saneamiento, y la producción y consumo responsable, mediante la obtención de un producto de valor agregado capaz de disminuir las concentraciones tanto de metales pesados, As y Pb, como de otros compuestos inorgánicos, sulfatos y carbonatos, presentes en las aguas subterráneas que abastecen a ciertas comunidades del estado de Coahuila [4].

2 Antecedentes

2.1 La contaminación del agua

Las fuentes de agua contaminada son las principales causas de adquisición y transmisión de enfermedades, lo cual impacta y pone en riesgo la salud pública [5, 6]. De acuerdo con la Organización Mundial de la Salud (OMS), las enfermedades relacionadas con el agua insegura, el saneamiento y la higiene causan aproximadamente 1.7 millones de muertes cada año [7].

Dentro de los principales contaminantes del agua se encuentra la presencia de organismos patógenos, metales pesados, metaloides, pesticidas, farmacéuticos, así como compuestos orgánicos e inorgánicos [1]. De estos, los metales pesados (MPs), cuya característica distintiva es una densidad \geq a 5 g cm^{-3} , tienen una mayor relevancia en términos de impacto a la salud y número de personas afectadas, dada su toxicidad y bioacumulación en el cuerpo [8].

2.1.1 Contaminación por MP: Problemática mundial

Actualmente, la problemática por la contaminación del agua con MPs afecta a más de 25 naciones del mundo. De acuerdo con Chowdhury *et al.* China, India, Pakistán, Ghana, Costa de Marfil, Senegal, Argelia, Kenia, Etiopía, México y Argentina, se enfrentan a la contaminación de aguas subterráneas por arsénico (As), plomo (Pb), zinc (Zn), hierro (Fe), entre otros MPs [9].

El As y el Pb representan los principales metales contaminantes tanto de aguas subterráneas como de aguas superficiales en Latinoamérica, ya que se ha reportado que más de 4 millones de personas beben agua con niveles insalubres de estos MPs [10]. Ante esta problemática diversos organismos internacionales como la Organización Mundial de la Salud (OMS), la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (US EPA), así como las legislaciones de diversas naciones, han establecido límites máximos permisibles de contaminantes en el agua potable (Tabla 1).

Tabla 1. Límites máximos permisibles de contaminantes por diversas organizaciones (mg L^{-1}).

Característica	OMS [€]	US EPA [¥]	NOM-127-SSA1-1994 ^Σ
Arsénico	0.01	0.01	0.05
Plomo	0.01	0.015	0.01
Dureza total (como CaCO_3)	500	500	500
Sulfatos (como SO_4^{-2})	250	250	400

[€] Organización Mundial de la Salud; [¥] Agencia de Protección Ambiental de E.U.; ^Σ Norma Oficial Mexicana

2.1.2 Contaminación del agua subterránea en México

En lo que respecta a México, la contaminación de aguas subterráneas naturales por As oscila entre 0.5 y 3.7 mg L⁻¹ [5], por lo que cerca de 450 mil personas de 13 estados de la República Mexicana incluyendo: Durango, Coahuila, Zacatecas, Morelos, Aguascalientes, Chihuahua, Sonora, Puebla, Nuevo León, Jalisco, Oaxaca, Guanajuato y San Luis Potosí [11], ponen en riesgo su salud (Tabla 2) ante la ingesta de agua con concentraciones mayores al límite máximo permisible por la Norma Oficial Mexicana NOM-127-SSA1-1994 (Tabla 1).

La región de la Comarca Lagunera, localizada entre los estados de Durango y Coahuila, es un área conocida por tener una concentración de As de 0.8 mg L⁻¹ en aguas subterráneas, siendo arsénico pentavalente el tipo predominante en el 90% de las muestras [11].

Aunado a la presencia de MPs en el agua también existen otros compuestos inorgánicos que afectan las características salubres del agua. Fernández-Luqueño *et al.* reportaron que la concentración de sulfatos, así como la dureza del agua en forma de CaCO₃, en diferentes pozos de agua potable de los municipios de Saltillo, Arteaga y Ramos Arizpe, se encuentra por encima del límite máximo permisible establecido en la norma arriba mencionada [4].

Tabla 2. Síntomas y enfermedades a causa de la ingesta de agua contaminada con As y Pb.

Contaminantes	Síntoma o enfermedad	Referencia
Arsénico	Carcinogénico y provoca daños en la piel.	[12]
	Efectos en el desarrollo neuronal.	[2]
	Daño al ADN, enfermedades cerebrovasculares, renales y diabetes mellitus.	[8]
	Lesiones en el hígado, hiperpigmentación, complicaciones respiratorias, cambios en las respuestas inmunológicas hormonales y mucosas.	
Plomo	Daños fisiológicos en el riñón, hígado y cerebro.	[13]
	Daño al sistema nervioso, reproductivo y cardiovascular.	
	Hiperactividad, convulsiones y alteración de la coordinación.	[14]
	Reducción del coeficiente intelectual en niños.	[15]

2.2 Técnicas para descontaminar

El control de la contaminación del agua es una preocupación ambiental en todo el mundo. Ante esta problemática mundial, en 2015 la asamblea general de la Organización de las Naciones Unidas (ONU) adoptó dentro de una de las 17 metas del desarrollo sustentable, incluidas en la Agenda 2030, la meta denominada “agua potable y saneamiento”. Esta meta se enfoca en garantizar la disponibilidad del agua y su gestión de forma sustentable, así como su saneamiento.

Para el cumplimiento de la misma se han empleado tecnologías convencionales como la precipitación química, intercambio iónico, filtración con membranas, coagulación y floculación, así como tratamientos electroquímicos para la remoción de contaminantes en el agua [3]; sin embargo, su alto costo de operación, baja selectividad, baja eficiencia de remoción ante flujos con pequeñas concentraciones de contaminantes y la generación de grandes cantidades de residuos limitan su operación en la remoción de MPs y compuestos inorgánicos [16].

Ante la búsqueda de una nueva tecnología, los procesos de adsorción se consideran como una tecnología alternativa, efectiva y económica para la remoción de contaminantes a bajas concentraciones en efluentes de agua dado su proceso de separación en el equilibrio [17]. De acuerdo con Ali y Gupta [17], el proceso de adsorción representa una opción más económica para el tratamiento de agua contaminada en comparación con otras tecnologías, de acuerdo con el costo de tratar un millón de litros de agua (Tabla 3).

Tabla 3. Costo de operación de diferentes técnicas para descontaminar agua.

Tecnología	Costo (dólares/ millón de litros)
Ósmosis inversa	10-450
Intercambio iónico	10-450
Electrodialisis	10-450
Electrólisis	10-450
Adsorción	10-200

2.3 Adsorción

Se define como un proceso en el que uno o más componentes, denominados adsorbatos, son atraídos y unidos a la superficie de un sólido (adsorbente) con el cual están en contacto. De manera general, la unión entre especies puede ocurrir por fisisorción o quimisorción. La primera involucra la unión mediante una interacción intermolecular débil, como las fuerzas de Van der Waals, mientras que la segunda involucra la formación de un enlace covalente entre la molécula del adsorbente y adsorbato [18].

Como aplicación, la adsorción se considera como un proceso no tóxico, ambientalmente amigable y versátil como método de purificación de efluentes de agua residuales, agua subterránea, así como en la remoción de compuestos recalcitrantes de efluentes industriales.

Dentro del tratamiento de agua contaminada, los sistemas de adsorción se pueden llevar a cabo en modo batch, para fines de evaluación, o continuo, para fines de implementación. La realización de pruebas en modo batch sirve para determinar la influencia ejercida por diversos parámetros, tales como pH, temperatura, tiempo de contacto, adsorbente, etc., en el proceso de adsorción, mientras que las pruebas en modo continuo, realizadas en columnas, permiten evaluar la viabilidad de la aplicación [19].

La cantidad retenida del adsorbato se puede expresar a través del porcentaje de adsorción (Ecuación 1), el cual mide la cantidad de adsorbato removido mediante la diferencia de la concentración antes y después del proceso de adsorción, o mediante la capacidad de adsorción (Q_e), que relaciona la cantidad de adsorbato removido en el equilibrio con la cantidad de adsorbente utilizado (Ecuación 2):

$$\% \text{ Adsorción} = \frac{(C_o - C_e)}{C_o} * 100 \quad \text{(Ecuación 1)}$$

$$Q_e = \frac{(C_o - C_e) * V}{m} \quad \text{(Ecuación 2)}$$

donde: C_o y C_e son la concentración inicial y la concentración en el equilibrio del adsorbato, respectivamente (mg L^{-1}); V es el volumen de la solución (L); m la masa del adsorbente (g); y Q_e la capacidad de adsorción (mg g^{-1}).

Para un mejor entendimiento del proceso de adsorción y del diseño de equipos es necesario comprender de las cinéticas e isothermas de adsorción. Las primeras hacen referencia a la velocidad de adsorción, mientras que las segundas a la capacidad de adsorción.

2.3.1 Cinética de Adsorción

La cinética de adsorción se expresa como la tasa de remoción del adsorbato de la fase líquida al adsorbente, o como el tiempo que toma la transferencia de masa de uno o más compuestos contenidos en el líquido al material adsorbente [20].

Los aspectos cinéticos son evaluados mediante modelos teóricos con la intención de investigar el mecanismo que controla el proceso de adsorción. Estos se clasifican en dos grupos: (1) los que asumen que la tasa de adsorción se controla por la difusión intraparticular o transferencia de masas y (2) los que suponen que la velocidad de adsorción se rige por la velocidad de las reacciones de adsorción que se producen en la interfaz sólido-líquido [21].

Esta información permite determinar el tiempo de residencia necesario para alcanzar la concentración deseada en el adsorbato, lo que hace posible el diseño y operación de equipos de adsorción, así como su evaluación mediante su rendimiento en pruebas batch.

En pruebas batch, los modelos de Lagergren de pseudo primer orden y Ho de pseudo segundo orden son los más empleados para explicar la adsorción de los iones metálicos en los materiales adsorbentes. Ambos suponen que la diferencia entre la concentración real y la concentración de equilibrio en la superficie es la fuerza motriz de la adsorción.

2.3.1.1 Modelo de Lagergren de pseudo primer orden

Este modelo presentado por Lagergren [22] asume que la relación de adsorción del adsorbato es proporcional al número de sitios activos disponibles en el adsorbente. Está dado por la Ecuación 3:

$$Q_t = Q_e * (1 - e^{-k_1 t}) \quad \text{(Ecuación 3)}$$

donde: Q_e y Q_t son las capacidades de adsorción (mg g^{-1}) en el equilibrio y a un tiempo “t”, respectivamente y k_1 es la tasa constante de adsorción de primer orden (min^{-1}). El valor de k_1 se obtiene de la pendiente de la recta generada por la Ecuación 4, correspondiente a la linealización de la Ecuación 3 con logaritmos:

$$\log(Q_e - Q_t) = \log(Q_e) - \frac{k_1}{2.303} * t \quad \text{(Ecuación 4)}$$

Este modelo asume que el logaritmo de la diferencia de capacidades será lineal con el tiempo. Generalmente es empleado en un proceso de adsorción rápido en donde el tiempo en el que se llega al equilibrio es de 20 a 30 min.

2.3.1.2 Modelo Ho de pseudo segundo orden

Desarrollado por Ho y Mckay, este modelo supone la adsorción del adsorbato al material adsorbente debido a un mecanismo de quimisorción [23]. Se representa por la Ecuación 5:

$$Q_t = \frac{t}{\frac{1}{k_2 * Q_e^2} + \frac{t}{Q_e}} \quad \text{(Ecuación 5)}$$

donde: Q_t y Q_e , son las capacidades de adsorción en un tiempo (t) y en equilibrio, respectivamente (mg g^{-1}); k_2 es la constante de velocidad del modelo de pseudo segundo orden ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$) y t es el tiempo de adsorción (min). Los valores de Q_e y k_2 se pueden determinar a partir de la pendiente e intersección de la Ecuación 6, correspondiente a la gráfica de $\frac{t}{Q_t}$ vs. t.

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{k_2 * Q_e^2} + \frac{t}{Q_e} \quad \text{(Ecuación 6)}$$

Este modelo asume un comportamiento lineal entre t/Q_t vs t. De acuerdo con Bonilla *et al.* los procesos de adsorción de iones metálicos, colorantes y sustancias orgánicas de soluciones acuosas siguen este mecanismo [21].

2.3.2 Isotermas de adsorción

Las isotermas de adsorción son una relación entre la cantidad de soluto que puede adsorber el adsorbente (Q_e) y la cantidad de soluto restante en la fase líquida (C_e), cuando ambas fases llegan al equilibrio dinámico a una temperatura constante. La condición de equilibrio se establece cuando ambas fases han estado en contacto el tiempo suficiente para que el adsorbato se distribuya uniformemente en la superficie del sólido adsorbente.

Los valores de la capacidad de adsorción (Q_e) y la concentración en el equilibrio (C_e) se determinan experimentalmente mediante el análisis del adsorbente a diferentes concentraciones o bien utilizando diferentes cantidades del adsorbente a una concentración determinada [21]. El comportamiento de las fases involucradas se obtiene al graficar C_e contra Q_e , originando una

isoterma. La forma de la curva obtenida permite explicar el fenómeno asociado con la interacción entre adsorbente y adsorbato en el equilibrio.

Para un sistema sólido-líquido, Giles *et al.* [24] propusieron cuatro clases de isothermas principales de adsorción: S, L (tipo Langmuir), H (alta afinidad) y C (constante de partición), las cuales se diferencian por su comportamiento inicial (Figura 1).

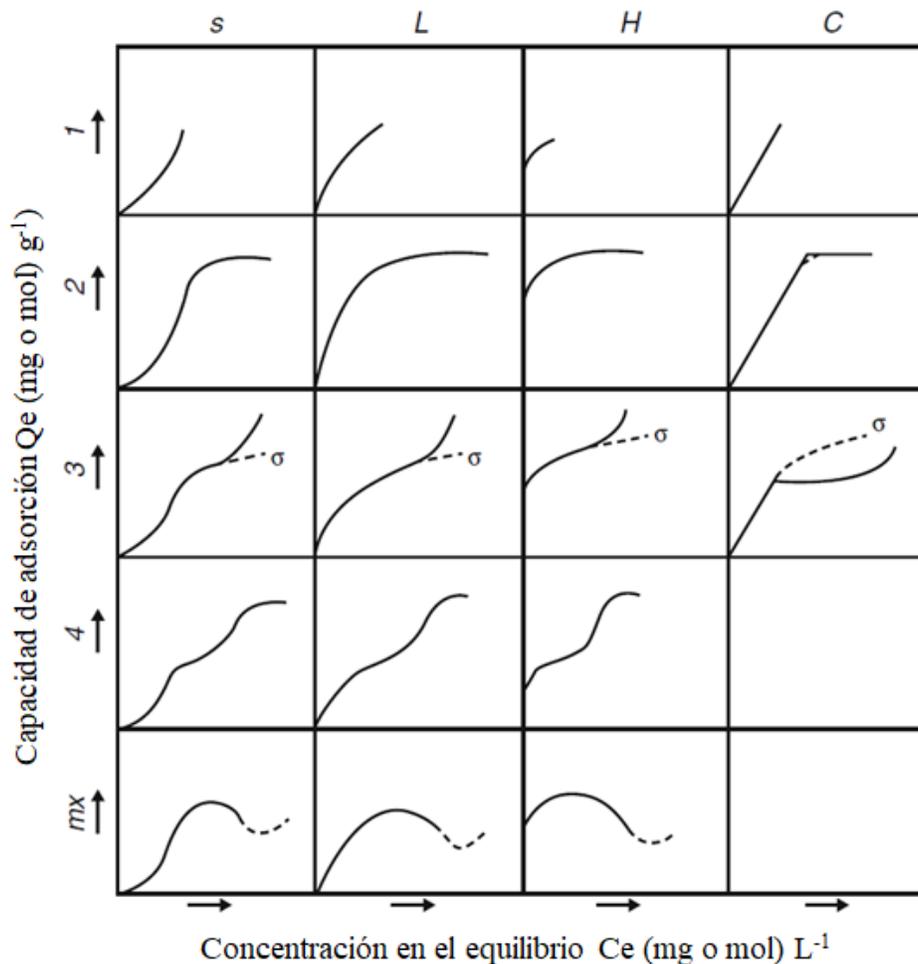


Figura 1. Clasificación de las isothermas de adsorción [24].

Las curvas convexas con un punto de inflexión, de las isothermas de tipo S, son características de una adsorción cooperativa por la existencia de al menos dos mecanismos opuestos. La adsorción es proporcional a la concentración.

Las isothermas de tipo L se asemejan a la isoterma de Langmuir, por lo que la adsorción a concentraciones altas se vuelve complicada, lo que indica la saturación de sitios activos disponibles

en el adsorbente. No obstante, también se presentan isothermas en donde no aparece una meseta, por lo que el adsorbente no parece tener una capacidad de adsorción límite. La isoterma del tipo H se caracteriza por una alta pendiente inicial, lo que muestra una gran afinidad del adsorbato por el adsorbente, principalmente a bajas concentraciones del adsorbato. La linealidad de la recta del tipo C implica que tanto C_e como Q_e permanecen constantes a cualquier cambio en la concentración, lo que es característico de un sistema no competitivo.

Además de la parte experimental, se han propuesto modelos de isothermas para representar y entender el proceso de adsorción de uno o más compuestos mediante las curvas obtenidas. Las isothermas de Langmuir y la de Freundlich son las más utilizadas para el sistema sólido-líquido.

2.3.2.1 Modelo de isoterma de Langmuir

Este modelo describe la adsorción de un gas en un sólido, sin embargo, se ha empleado para medir y comparar el rendimiento de diferentes adsorbentes [25].

La simplicidad del modelo se basa en cuatro suposiciones: (1) la adsorción sólo ocurre en monocapa; (2) cada sitio del adsorbente sólo puede ocupar una molécula del adsorbato; (3) el adsorbente presenta una superficie homogénea y sus sitios presentan la misma energía; (4) no hay interacción entre moléculas adsorbidas.

La expresión matemática para el modelo de la isoterma de Langmuir se representa por la Ecuación 7:

$$Q_e = \frac{q_m * K_L * C_e}{1 + K_L * C_e} \quad \text{(Ecuación 7)}$$

donde: q_m representa la capacidad máxima de retención del contaminante en la monocapa por unidad de masa del adsorbente (mg g^{-1}) y k_L la constante de Langmuir (L mg^{-1}), la cual se relaciona con la energía de adsorción y cuantitativamente refleja la afinidad entre adsorbente y adsorbato, por lo que un valor elevado de k_L indica una mayor afinidad.

Los valores de q_m y k_L se determinan mediante la linealización de la ecuación 7, dando como resultado las Ecuaciones 8, 9 y 10, correspondientes a Langmuir de I, II y III orden, respectivamente:

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{K_L * q_m} + \frac{1}{q_m} * C_e \quad \text{(Ecuación 8)}$$

$$\frac{1}{Q_e} = \frac{1}{Q_m} + \frac{1}{K_L Q_m} * \frac{1}{C_e} \quad \text{(Ecuación 9)}$$

$$\frac{Q_e}{C_e} = K_L Q_m + K_L Q_e \quad \text{(Ecuación 10)}$$

2.3.2.2 Modelo de isoterma de Freundlich

El modelo de la isoterma de Freundlich asume que la adsorción ocurre en una superficie heterogénea y que la cantidad adsorbida es dependiente del incremento en la concentración, por lo que se puede aplicar a una adsorción multicapa [26]. La expresión matemática para este modelo se representa en la Ecuación 11:

$$Q_e = K_F * C_e^{1/n_F} \quad \text{(Ecuación 11)}$$

donde: K_F es la constante de equilibrio de Freundlich ($L \text{ mg}^{-1}$) y n_F es una constante de afinidad entre adsorbato y adsorbente, de manera que si $n_F > 1$, existe una mayor adsorción del soluto a concentraciones bajas.

Los valores de K_F y n_F se obtienen mediante la Ecuación 12, correspondiente a la linealización con logaritmos de la ecuación anterior:

$$\log(q_e) = \log(K_F) + \frac{1}{n_F} \log(C_e) \quad \text{(Ecuación 12)}$$

El valor de $1/n_F$ es una medición de la intensidad de adsorción o de la heterogeneidad superficial, volviéndose más heterogénea a medida que se acerca a cero. Un valor por debajo de la unidad implica un proceso de quimisorción, mientras que uno por encima de la unidad indica una adsorción cooperativa [26].

2.3.3 Materiales adsorbentes

Actualmente, se han explorado una gran cantidad de adsorbentes para la eliminación de MPs, por lo general estos son de origen mineral, orgánico o biológico [27]. El carbón activado es el adsorbente más empleado en el tratamiento de aguas contaminadas, sin embargo, su uso industrial se ve limitado debido al precio prohibitivo en comparación con otros (Tabla 4) [28], así como a las dificultades que se presentan en su regeneración [26].

Dadas las características deseadas para un buen adsorbente (bajo costo, disponibilidad, eficiencia, alta superficie específica y volumen de poro, estabilidad química y mecánica, facilidad de desorción y reutilización, capacidad de proporcionar una cinética rápida y, principalmente, una alta capacidad de adsorción) [29, 30] se han evaluado materiales alternativos en donde destaca el uso de arcillas, nanopartículas, adsorbentes naturales [31], así como de residuos industriales, dentro de los cuales destaca el uso de hongos, quitina y quitosano como materiales bioadsorbentes [26].

Tabla 4. Precio de materiales adsorbentes.

Adsorbente	Precio (USA \$ kg⁻¹)
Arcilla	0.04-0.12
Carbón activado comercial	20-2200
Zeolita	0.03-0.12
Quitosano	15.43

2.3.3.1 Arcilla

Las arcillas son minerales de aluminosilicatos hidratados que dominan la fracción coloidal ($< 2 \mu$) de suelos, sedimentos, rocas y agua. En la última década, han jugado un papel muy importante en el medio ambiente ya que se utilizan como materiales adsorbentes eficaces en la eliminación de iones metálicos tóxicos en el agua, dada su abundancia y disponibilidad en la naturaleza, alta área superficial específica y gran potencial para el intercambio iónico [32].

De forma general, las capas individuales de los aluminosilicatos se componen de hojas tetraédricas (T) y octaédricas (O) en una proporción 1:1 o 2:1; y dado que pueden ocurrir posibles sustituciones isomórficas (Al^{3+} por Si^{4+} en las hojas T y Al^{3+} por Mg^{2+} en la capa O), las capas 2:1 de esmectitas y vermiculitas adquieren una carga negativa. De forma natural dicha carga se balancea con los contraiones catiónicos en el espacio de la intercapa [33]. Esta capacidad de intercambio catiónico se puede emplear de manera directa en la remoción de contaminantes orgánicos e inorgánicos catiónicos.

Dentro de las arcillas más estudiadas destaca el uso de la arcilla montmorillonita (MT) por su gran capacidad de intercambio catiónico y buena capacidad de expansión [32]. Ambas propiedades confieren una mejor eficiencia de adsorción, en comparación con otras arcillas, ya que le permiten el intercambio de cationes grandes presentes en el contaminante.

La arcilla MT se compone de una hoja octaédrica (O) localizada en medio de dos hojas tetraédricas (T). Su carga negativa, - 0.8 unidades por celda unitaria [28], se debe a la sustitución isomórfica de Al^{3+} por Mg^{2+} en la hoja O, por lo que emplea el intercambio iónico de Na^{+2} , K^{+} , Ca^{+2} y Mg^{+2} con la toma de cationes en la solución para equilibrar su carga. Dicho equilibrio puede ser reversible, y en la mayoría de los casos muestra una selectividad de un catión sobre otro [34].

2.3.3.2 Biomasa fúngica

En los últimos 20 años, los estudios de adsorción han destacado el uso potencial del material biológico de microorganismos (bacterias, levaduras, hongos filamentosos, algas), así como de sus componentes (micelio, quitina, quitosano) para la remediación del agua [35], ya que estos son capaces de descomponer una amplia gama de sustancias orgánicas, así como efectuar cambios en la especiación y movilidad de metales y otras especies inorgánicas por el proceso oxidación-reducción [36].

La biomasa fúngica en particular ha sido reconocida como un adsorbente de bajo costo ideal para la remoción de MP catiónicos en soluciones acuosas. Esto es debido a la carga superficial negativa que presentan en el rango de pH de 3 a 10, así como a sus ventajas: fácil crecimiento por técnicas de fermentación y con medios de crecimiento económicos, alto rendimiento de producción de biomasa, así como por el hecho de que pueden ser manipuladas genética y morfológicamente.

Otra ventaja muy importante es que actualmente los microorganismos fúngicos se emplean en una gran variedad de fermentaciones industriales, sean en sustrato sólido o sumergidas, por lo que el residuo fúngico generado por las empresas biotecnológicas se considera un recurso potencial tanto para la producción de quitosano [37] como para el uso de la biomasa fúngica como material adsorbente para el control de metales pesados.

Anualmente la producción mundial de ácido cítrico resulta en la generación de 340 mil toneladas de micelio de *Aspergillus niger* [38], por lo que el uso de la biomasa puede explotarse como un recurso de valor agregado, generando al mismo tiempo ingresos para las industrias que actualmente la desperdician, ya que reducirían los costos generados por su eliminación [39].

2.3.3.3 Nanopartículas

Las propiedades únicas de los nanomateriales, en particular de aquellos empleados como adsorbentes, representan una solución prometedora a los problemas de contaminación ambiental.

De acuerdo con Diallo *et al.* existe la evidencia de que los adsorbentes en escala nanométrica como el dióxido de titanio (TiO_2) y el óxido de hierro (Fe_2O_3) son más efectivos en comparación con sus contrapartes en escala macrométrica debido a su mayor superficie específica, alta reactividad superficial y alta actividad catalítica [40]. Las macromoléculas presentan la difusión intrapartícula lo que disminuye la tasa de adsorción, así como la capacidad del adsorbente, mientras que las nanopartículas presentarán menor resistencia a la difusión por lo que incrementan significativamente su aplicación como adsorbente [41].

En la última década, las nanopartículas de TiO_2 han sido ampliamente utilizadas para la degradación fotocatalítica de contaminantes recalcitrantes en medio acuoso, dada su capacidad catalítica de llevar a cabo procesos de oxidación y reducción [42]. Broquita, rutilo y anatasa representan los 3 polimorfos comunes de TiO_2 , siendo esta última la de mayor actividad redox.

Los compuestos de óxido de hierro favorecen la adsorción de arsénico debido a su oxidación a hidróxidos de hierro, el cual actúa como adsorbente [43]. Las nanopartículas de hierro tienen propiedades magnéticas lo que facilita su separación del agua empleando un gradiente magnético después del proceso de adsorción [41].

Las nanopartículas de óxido de zinc de igual forma representan una opción atractiva para su uso como adsorbente, ya que estas no son tóxicas y presentan gran estabilidad [44]. La principal atención en estas es debido a que representa una alternativa al uso de TiO_2 debido a que tiene una energía de band gap similar (3.2 eV), así como un menor costo en el tratamiento de aguas [45]. Sin embargo, la evaluación de su rendimiento ha sido poco estudiada.

3 Justificación

La importancia de este estudio radica en la creciente preocupación por el impacto ambiental y el efecto negativo de los MP en agua sobre la salud humana, debido a su alta toxicidad a bajas concentraciones y a su capacidad de bioacumulación. De igual forma, se considera importante el análisis de nuevas opciones tecnológicas basadas en las propiedades adsorptivas de materiales de bajo costo y abundantes en la naturaleza, así como de los procesos oxidativos y fotocatalíticos realizados por algunas nanopartículas para el saneamiento del agua.

La información recopilada al final del proyecto permitirá describir si el uso de un filtro, elaborado con nanopartículas de Fe_2O_3 , TiO_2 y ZnO , arcilla montmorillonita y biomasa fúngica, constituye un tratamiento adecuado para la reducción de la concentración de arsénico, plomo, sulfatos y carbonatos presentes en el agua. De esta forma se tiene como finalidad mejorar la calidad del agua que abastece a las comunidades de la región, para evitar la existencia de posibles síntomas o enfermedades generadas por la presencia de contaminantes.

4 Hipótesis

El filtro elaborado con nanopartículas de Fe_2O_3 , TiO_2 y ZnO , arcilla montmorillonita y biomasa fúngica reducirá la concentración de los MPs en un efluente de agua por debajo del límite máximo permisible, considerando las propiedades adsorptivas tanto de la arcilla montmorillonita como de la biomasa fúngica, así como los procesos fotocatalíticos y la superficie específica de las nanopartículas.

5 Objetivos

5.1 General

Remover iones de arsénico, plomo, sulfatos y carbonatos presentes en un flujo de agua contaminada mediante un filtro elaborado con nanopartículas de Fe_2O_3 , TiO_2 y ZnO , arcilla montmorillonita y biomasa del hongo *Aspergillus niger*, para el saneamiento del agua.

5.2 Particulares

- Extraer quitosano del hongo *Aspergillus niger* para determinar la factibilidad de emplearlo como material adsorbente.
- Caracterizar los materiales orgánicos por FTIR, MEB, modelo BET y los inorgánicos por DRX, FRX, MEB.
- Determinar la cinética y capacidad de adsorción de los materiales adsorbentes mediante pruebas de adsorción tipo batch.
- Diseñar, construir y evaluar la eficiencia de un filtro elaborado con nanopartículas de Fe_2O_3 , TiO_2 y ZnO , arcilla montmorillonita y biomasa del hongo *Aspergillus niger* en la remoción de metales pesados y compuestos inorgánicos.

6 Metodología

6.1 Materiales

La cepa de *Aspergillus niger* (ATCC 9642) se obtuvo de la Colección Nacional de Cepas Microbianas y Cultivos Celulares del CINVESTAV Zacatenco. El suelo vertisol se obtuvo del Cinvestav Unidad Irapuato. Las nanopartículas de óxido de zinc (ZnO), dióxido de titanio (TiO₂) y óxido de hierro (Fe₂O₃) fueron obtenidas del Centro de Investigación y Desarrollo de Nanomateriales (ID-nano). Las soluciones estándar de arsénico, plomo, carbonato de calcio y sulfato empleadas en las pruebas de adsorción se obtuvieron de AccuStandard a una concentración de 1 mg mL⁻¹. El quitosano comercial utilizado como referencia en la espectrometría IR se obtuvo de Sigma-Aldrich México.

6.2 Ensayos experimentales

6.2.1 Cultivo del hongo

La cepa de *Aspergillus niger* se mantuvo en refrigeración a 4 °C en agar dextrosa papa (PDA) y fue sub-cultivada cada 30 días en agar extracto de malta, sirviendo como inóculo primario para la experimentación. El crecimiento de la cepa de *Aspergillus niger* se observó mediante microscopía óptica (Modelo Leica DM EP) empleando la técnica de tinción de azul de lactofenol, de acuerdo con el procedimiento descrito por López *et al.* [46].

6.2.2 Propagación del hongo

Una solución stock estéril, elaborada con agua y Tween 80 al 20% v/v, sirvió para dispersar las esporas provenientes de un sub-cultivo de *Aspergillus niger* de 14 días de crecimiento. Posteriormente, se inocularon 2.5 mL de la solución stock en 250 mL de caldo extracto de malta para el crecimiento del hongo por 6 días por medio de una fermentación sumergida en una incubadora con agitación orbital (Modelo INO 650M, VICHÍ) a un pH de 4.8.

6.2.3 Extracción de quitosano

Para la extracción de quitosano se probó la metodología de Hu *et al.* [47] con algunas modificaciones. La biomasa fúngica se separó mediante una filtración a vacío con un filtro Whatman No. 2 y se lavó con agua destilada hasta obtener un filtrado claro. El micelio recolectado se secó a 80 °C en un horno (Carbolite CWF 1100), y una vez obtenido un peso estable se molió empleando un mortero de Ágata hasta la obtención de polvo.

El micelio en polvo se sometió a un proceso de desprotonación empleando NaOH 1M (15 mL g⁻¹ peso seco), durante 2 h, a 90 °C. La fracción básica insoluble (FBI), correspondiente a quitina, quitosano y β-glucano, se recuperó mediante una centrifugación (Thermo IEC 8466) a 15000 × g, por 15 min y 4 °C. Posteriormente, se lavó repetidamente con agua destilada hasta obtener un pH neutro y se secó en el horno hasta obtener un peso constante.

Para la separación del quitosano de los demás componentes, se realizó un tratamiento con una solución de ácido acético 10% (v/v), empleando 15 mL g⁻¹ peso seco, por 6 h a 60 °C en un baño de agua con agitación magnética. El quitosano, soluble en el sobrenadante, se recuperó mediante una centrifugación con las mismas condiciones anteriores y se precipitó ajustando su pH a 12 con una solución de NaOH 4 M.

Se empleó la espectroscopia de infrarrojo (NICOLET, modelo Avantar 320) en la región del espectro de 400 a 4000 cm⁻¹ para la caracterización de los grupos funcionales presentes en la biomasa fúngica, FBI, FAI, quitosano obtenido y quitosano comercial.

El grado de acetilación para las muestras de quitosano se obtuvo mediante la relación de absorbancia entre los grupos amino y carboxilo (números de onda 1655 cm⁻¹ y 3450 cm⁻¹, respectivamente) mediante la Ecuación 13. Para esto, los valores de transmitancia obtenidos por el espectro IR se convirtieron a valores de absorbancia empleando la Ecuación 14.

$$A(\%) = \frac{A_{1655}}{A_{3450}} * \frac{100}{1.33} \quad (\text{Ecuación 13})$$

$$A = -\log T(\%) \quad (\text{Ecuación 14})$$

Por su parte, el grado de deacetilación se determinó empleado la Ecuación 15.

$$DA(\%) = 100 - A(\%) \quad (\text{Ecuación 15})$$

6.2.4 Extracción de la Arcilla

Se muestrearon 20 kg de suelo vertisol en el Cinvestav Unidad Irapuato para obtener arcilla montmorillonita a través del método de la probeta. Para esto se secaron al aire 50 g de suelo previamente tamizado en la malla 30 y se colocaron en una probeta de 1 L. Se agregaron 10 mL de hexametáfosfato de sodio (5 g/100 mL) y se agitó por 5 min. Se aforó a 1 L con agua destilada y se dejó sedimentar por 24 h.

La arcilla recuperada fue caracterizada por fluorescencia de rayos X (FRX) con dispersión de longitud de onda (Bruker modelo S4 Pioneer) y por difracción de rayos X (DRX), para determinar la composición y los patrones de difracción, respectivamente.

6.2.5 Polvos de Fe₂O₃, TiO₂ y ZnO

Polvos de Fe₂O₃, TiO₂ y ZnO fueron tamizados empleando una malla No. 100 y caracterizadas por DRX. La morfología de los materiales se caracterizó en un microscopio electrónico de barrido (MEB) JEOL (modelo JSM-7800F PRIME). Las muestras fueron fijadas en una cinta de carbono y se observaron empleando un detector de electrones inferior (LED) y un detector de electrones superior (UED).

La superficie específica es una de las características más importantes de los adsorbentes, ya que un elevado valor de este parámetro permite tener un mayor número de sitios activos disponibles para interactuar con los adsorbatos. Por consiguiente, la determinación de sus propiedades texturales (superficie específica por el método DR micropore, y volumen y tamaño del poro por el método DFT) se llevó a cabo empleando un analizador de área superficial y tamaño de poro Autosorb⁻¹ (Quatachrome).

El método DR micropore, a diferencia del método BET, es más adecuado para el caso de materiales microporosos [48]. Por su parte, el método microscópico basado en la teoría funcional de densidad (DFT) describe la configuración de la fase adsorbida a nivel molecular, lo que permite la captura de las características esenciales del relleno y la histéresis tanto de microporos como de mesoporos, generando una evaluación confiable de la distribución de tamaño y volumen de poro en toda la gama [49].

6.2.6 Pruebas de adsorción en batch

Las pruebas de adsorción en batch para cada adsorbente se realizaron empleando la mezcla de los iones contaminantes (AsO₄⁻³, Pb⁺², CaCO₃ y SO₄⁻²) en función del tiempo de contacto y de la concentración de los contaminantes a un pH neutro, bajo agitación orbital y 25 °C.

Para la determinación de la cinética de adsorción se añadió 0.1 g de adsorbente a 25 mL de la solución problema, la cual contenía una concentración de 25 mg L⁻¹ de cada uno de los contaminantes, en un matraz Erlenmeyer de 250 mL. El tiempo de contacto tuvo una variación de

60, 120, 240, 360 y 480 min. La capacidad de adsorción, por su parte, se realizó tomando un tiempo de contacto de 2 h y una variación en la concentración de las especies de 1, 5, 10, 25 y 50 mg L⁻¹.

La concentración del ión metálico e inorgánico de la solución problema se determinó empleando un espectrómetro de emisión por plasma Perkin Elmer (modelo Optima 8300) al inicio y al final del proceso de adsorción. La cantidad de contaminante adsorbido (mg g⁻¹) se calculó mediante la Ecuación 2, correspondiente al balance de masas. Se emplearon los modelos de pseudo primer y segundo orden para conocer la velocidad y el mecanismo de adsorción de los materiales adsorbentes, así como los modelos de isotermas de Freundlich y Langmuir de I, II y III orden para la determinación de la capacidad máxima de adsorción.

6.2.7 Elaboración de filtro y pruebas de adsorción en continuo

Para la realización de las pruebas se elaboró el filtro en base al prototipo diseñado en el Software Solidworks 2016 (Figura 2). Las pruebas de adsorción consistieron en pasar 50 mL de la solución problema a una concentración de 1 mg L⁻¹ por el filtro cargado con los 5 adsorbentes, cada uno en su respectivo cartucho. La prueba se realizó por triplicado y las muestras fueron recolectadas en tubos Falcon de 25 mL. La eficiencia de adsorción del filtro se determinó midiendo la concentración inicial y final de la solución en los tiempos determinados por espectrometría de plasma inductivo.

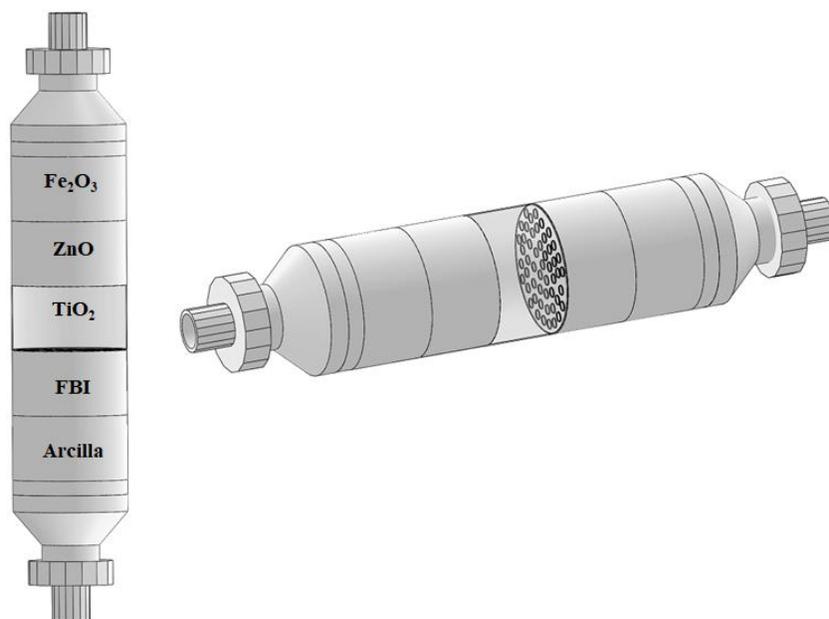


Figura 2. Prototipo del filtro elaborado en Solidworks.

7 Resultados y Discusión

7.1 Caracterización

7.1.1 Propiedades texturales

La Tabla 5 muestra la superficie específica, así como el volumen y tamaño de poro para cada uno de los adsorbentes empleados en la investigación.

Tabla 5. Propiedades texturales de los materiales adsorbentes.

Adsorbente	Superficie específica ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	Volumen de poro (cc g^{-1})	Tamaño de poro (nm)
Arcilla	82.2	3.054×10^{-2}	1.5
Biomasa fúngica	29	1.213×10^{-2}	1.1
Quitosano comercial	18.97	6.935×10^{-2}	1.3
Fe_2O_3	56.72	2.262×10^{-2}	1.3
TiO_2	692	2.301×10^{-2}	1.5
ZnO	86.28	3.304×10^{-2}	1.1

Por su parte, la Tabla 6 muestra la superficie específica de diversos adsorbentes semejantes a los empleados. Se puede apreciar que los materiales utilizados en este trabajo presentan una superficie específica menor a la mostrada por el carbón activado y la zeolita, los cuales son los adsorbentes utilizados convencionalmente en el tratamiento de aguas.

Tabla 6. Superficie específica de diversos materiales empleados como adsorbentes.

Adsorbente	Superficie específica ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	Referencia
Caolinita	8.5	[50]
Alga (<i>Spirogyra sp.</i>)	1.3	[51]
Carbón activado comercial	1000	[52]
Hematita (Fe_2O_3)	14.4	[50]
TiO_2	330	[50]
Zeolita	344	[53]
Alúmina activada	195	[50]

7.1.2 Microscopía electrónica de barrido

En la Figura 3a se observa la superficie rugosa de la arcilla. La Figura 3b muestra la superficie de la biomasa fúngica como una membrana lisa tipo esponja con orificios o grietas, mientras que la Figura 3c corresponde a la morfología rugosa y semi laminar compuesta por micro fibrillas del quitosano.

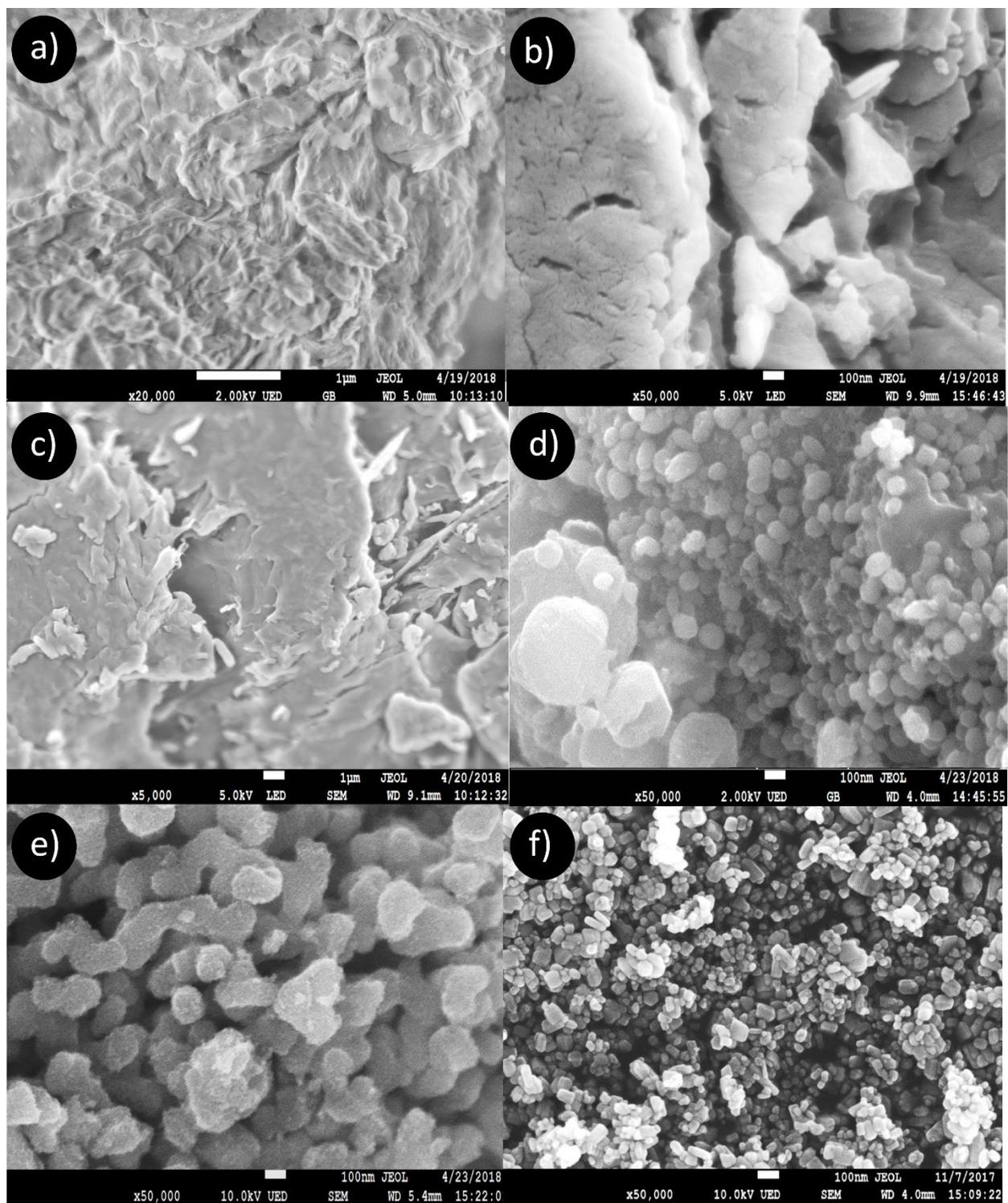


Figura 3. Micrografías de MEB. a) Arcilla (20,000 ×), b) biomasa fúngica (50, 000 ×), c) quitosano comercial (5000 ×), d) nanopartículas de Fe₂O₃ (50, 000 ×), e) TiO₂ (50, 000 ×), y f) ZnO (50, 000 ×).

La morfología de Fe_2O_3 , TiO_2 y ZnO se muestra en las Figuras 3d, 3e y 3f, respectivamente. La morfología de Fe_2O_3 y TiO_2 muestra la formación de aglomerados de forma y tamaño irregular, a diferencia de ZnO , donde se observa una morfología más homogénea de forma semiesférica.

7.1.3 Difracción de rayos X

La Figura 4 muestra los patrones de difracción de los polvos de Fe_2O_3 , TiO_2 y ZnO . En el difractograma obtenido de Fe_2O_3 , mostrado en la Figura 4a, se identifican las fases Magnetita y Hematita (tarjetas JCPDS 00-019-0629 y 00-033-0664, respectivamente). Las fases Anatasa y Broquita (Figura 4b) se identifican en el patrón de difracción de TiO_2 (tarjetas JCPDS 00-021-1272 y 01-075-1582, respectivamente).

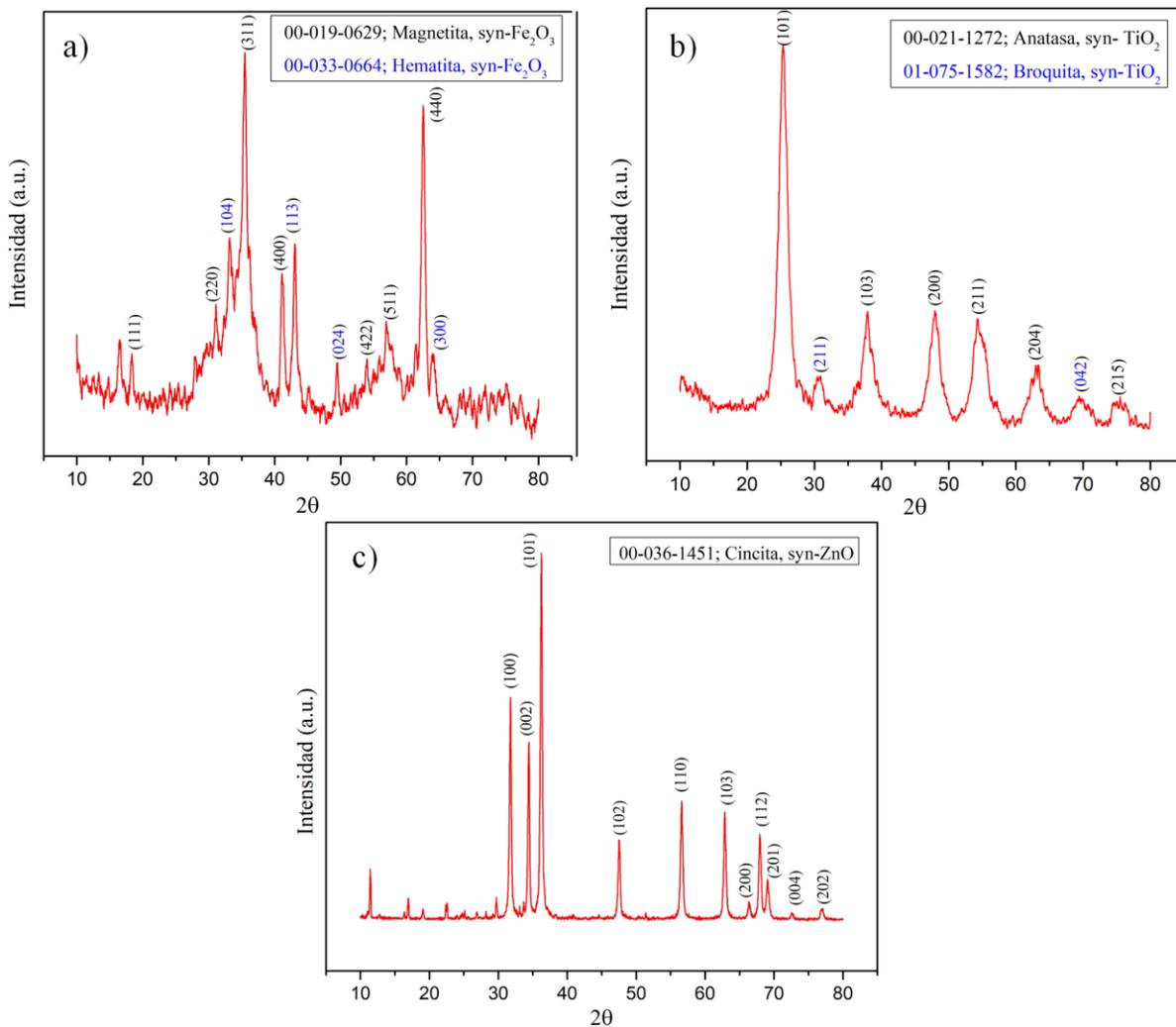


Figura 4. Patrones de difracción de: a) Fe_2O_3 , con los planos de las fases Magnetita y Hematita, b) TiO_2 , con los planos de las fases Anatasa y Broquita y c) ZnO , con los planos de la fase Cinkita.

Para el caso del bulk de ZnO se identifica la fase Cincita (Figura 4c). La identificación de planos, con base en las intensidades y en la posición de los picos empleando la tarjeta JCPDS 00-036-1451 permite corroborar dicha información. Las reflexiones correspondientes a los ángulos menores de 30° (2θ) corresponden a acetato de sodio hidratado, de acuerdo con la tarjeta JCPDS 00-028-1030.

Por otra parte, el patrón de difracción de la arcilla se presenta en la Figura 5. El difractograma permite la identificación de la arcilla montmorillonita. La identificación de planos, con base en las intensidades y en la posición de los picos empleando la tarjeta JCPDS 00-029-1499 permite corroborar dicha información. Las reflexiones correspondientes a los ángulos 20° , 26° , 36° , 50° , 60° y 68° (2θ) corresponden a cuarzo (SiO_2), de acuerdo con la tarjeta JCPDS 00-033-1161, mientras que aquellas localizadas en los ángulos 21° y 27° (2θ) corresponde a Albita, de acuerdo con la tarjeta JCPDS 01-076-0898.

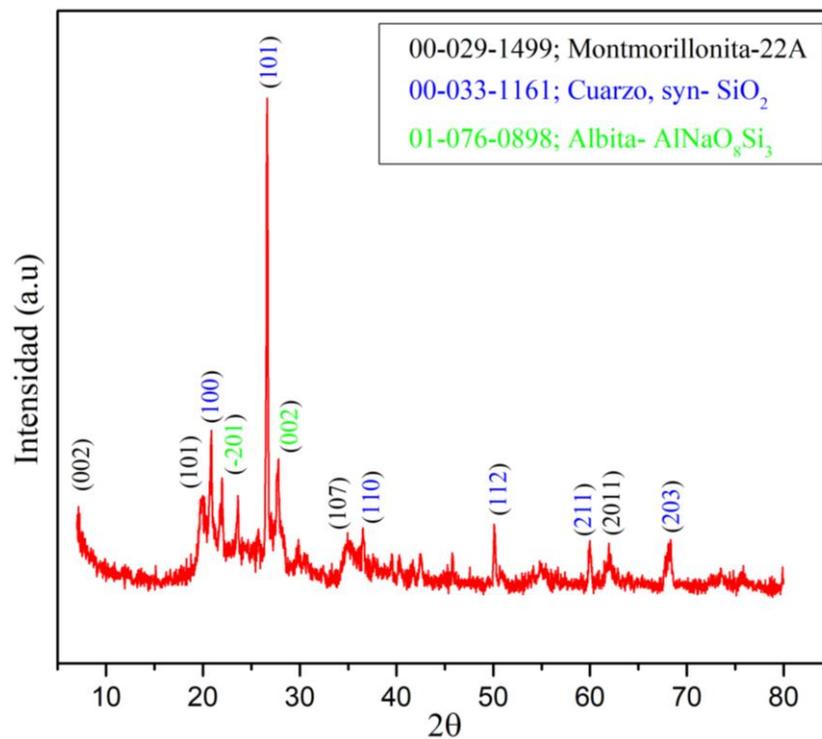


Figura 5. Patrones de difracción de la arcilla con los planos de la Montmorillonita.

7.1.4 Fluorescencia de rayos X

La composición química de la arcilla MT se muestra en la Tabla 7. El resultado muestra que la arcilla MT se constituye de sílice y alúmina en su mayoría, así como de hierro, potasio, sodio, calcio y óxido de magnesio en menores cantidades. En base a esto, la arcilla caracterizada tiene el potencial de emplearse como adsorbente debido a que el enlace entre las hojas de sílice permite la entrada de la solución acuosa con los iones contaminantes, los cuales se intercambiarán con los cationes presentes en la arcilla (Ca^{+2} , Na, K, Mg^{+2}) [32].

Tabla 7. Composición química de la arcilla montmorillonita obtenida por FRX.

Elemento	Este	Referencia
	trabajo	[32]
% peso		
SiO_2	63.64	65.34
Al_2O_3	13.24	12.89
PPI	10.7	8.06
Fe_2O_3	4.78	2.38
K_2O	2.18	1.54
Na_2O	1.38	0.53
CaO	1.26	0.24
MgO	1.01	0.95
TiO_2	0.652	0.52
Otros	1.158*	-

PPI. Pérdidas por ignición.

*Suma de SO_3 , MnO, ZrO_2 , CuO, SrO, ZnO y Cr_2O_3 .

7.2 Ensayos experimentales

7.2.1 Cultivo del hongo

La composición del medio extracto de malta es: 20 g de glucosa, 20 g de extracto de malta, 20 g de agar y 1 g de peptona disueltos en 1 L de agua. De acuerdo con Xu *et al.* la maltosa representa una de las mejores fuentes de carbono para el crecimiento del hongo [54], el cual se puede apreciar en la Figura 6.



Figura 6. Cultivo de *Aspergillus niger* en agar extracto de malta.

La morfología de *Aspergillus niger* se logra apreciar en el microscopio óptico con un aumento de $40\times$ (Figura 7). La presencia de hifas largas e hinchadas con puntas ensanchadas, mediante la coloración de las mismas con la técnica azul de lactofenol, confirma el desarrollo del hongo [55].

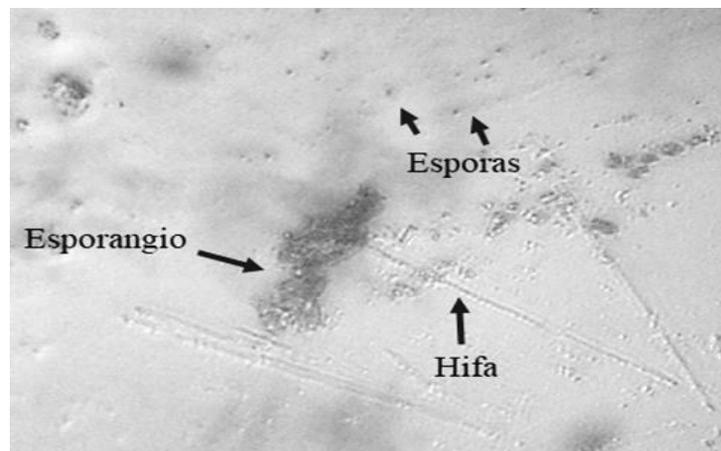


Figura 7. Imagen en microscopio óptico ($40\times$) de las hifas, esporas y esporangios de *Aspergillus niger*.

7.2.2 Propagación del hongo

Durante el proceso de fermentación sumergida, una vez realizados diversos cultivos por 6 días (Figura 8), se obtuvo un promedio de 10.21 g de micelio L⁻¹ de caldo de cultivo.

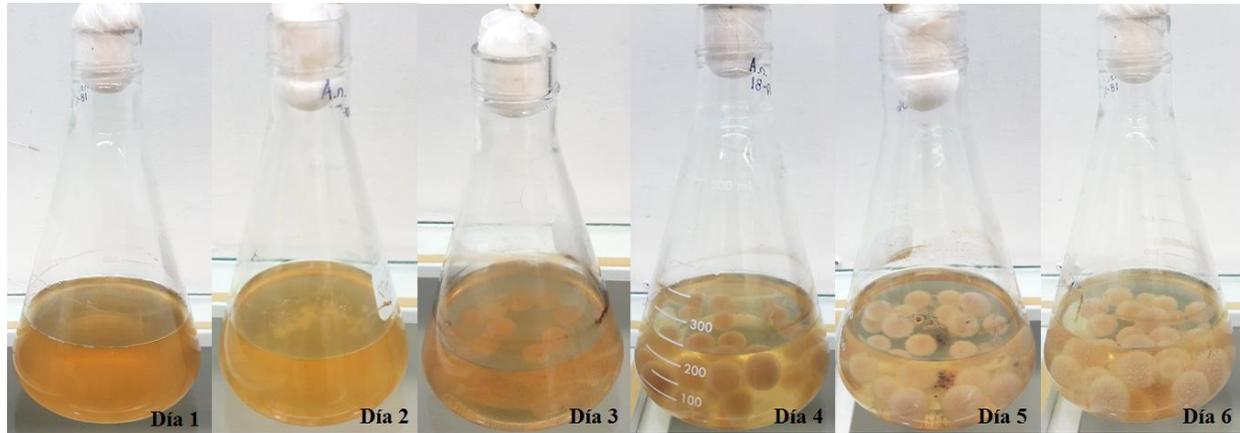


Figura 8. Fotografías mostrando el crecimiento de la biomasa fúngica por 6 días.

La cantidad de biomasa obtenida es mayor en comparación con algunos rendimientos reportados. Maghsoodi *et al.* [56] reportaron 8.57 g L⁻¹ en caldo de dextrosa Sabouraud con 2% de glucosa, mientras que Pochanavanich y Suntornsuk reportaron 9 g de micelio L⁻¹ medio de cultivo caldo dextrosa papa, luego de 6 días de cultivo [57].

El resultado obtenido en esta investigación se puede atribuir al uso del Tween 80 en la metodología. Este surfactante favorece la separación homogénea de las esporas en el caldo de cultivo, lo que permite el crecimiento de más esporas [58].

7.2.3 Extracción de quitosano

Los espectros IR correspondientes a los componentes obtenidos en cada etapa del proceso de extracción se muestran en la Figura 9. El rendimiento del quitosano obtenido, tomando en cuenta el promedio de micelio generado en los caldos de cultivo, fue de 1.08%. A pesar de que el rendimiento de quitosano es bajo durante el proceso de extracción, el valor es aceptable considerando que otros investigadores han obtenido rendimientos aún más bajos. Por ejemplo, Hu *et al.* [59] y Chhabra *et al.* [60] obtuvieron rendimientos del 0.84 y 0.94%, respectivamente. Los bajos rendimientos obtenidos en los procesos de extracción se pueden atribuir a la existencia de complejos de quitina/quitosano con glucanos u otros polisacáridos [38, 61].

Los espectros IR del quitosano obtenido en este trabajo y de uno comercial se muestran en la Figura 10, donde se observan las bandas características de dichos polímeros. La banda ancha ubicada en 3410 cm^{-1} se atribuye a grupos hidroxilo ($-\text{OH}$). Por su parte los picos localizados en 1560 cm^{-1} , 1650 cm^{-1} y 1480 cm^{-1} corresponden a la amina secundaria (N-H), amina primaria (NH_2) y al enlace C=O de la acetamida, respectivamente. La señal correspondiente al enlace C-H se encuentra en la banda 2857 cm^{-1} ; la del enlace glicosídico (C-O-C) en $1150\text{-}1040\text{ cm}^{-1}$, mientras que la banda 1380 cm^{-1} corresponde a la vibración ocasionada por el grupo $-\text{CH}_3$. Dicho espectro concuerda con el mostrado en la literatura [62].

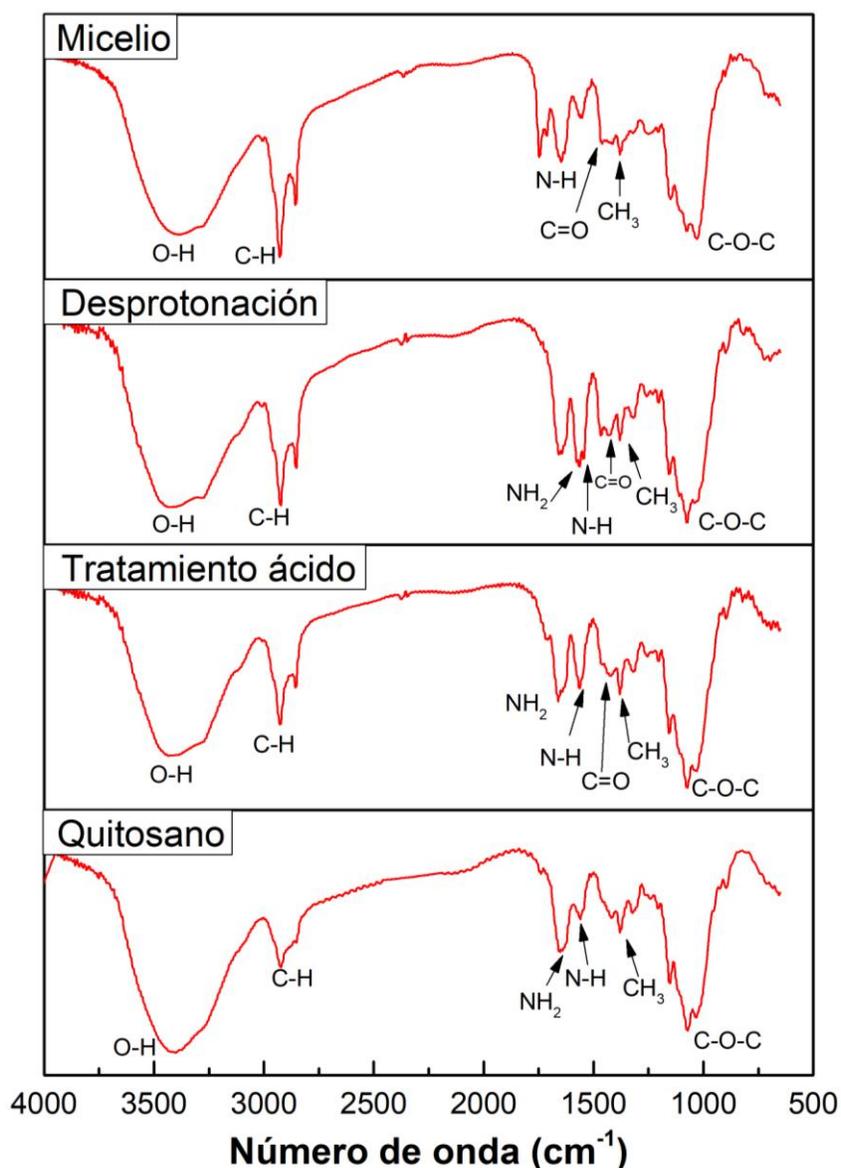


Figura 9. Espectros IR de cada componente obtenido en el protocolo de extracción de quitosano.

La diferencia entre espectros (Figura 10) se puede atribuir a la presencia de β -glucano en el quitosano obtenido, el cual no está presente en el comercial por tratarse de quitosano extraído de crustáceos [63].

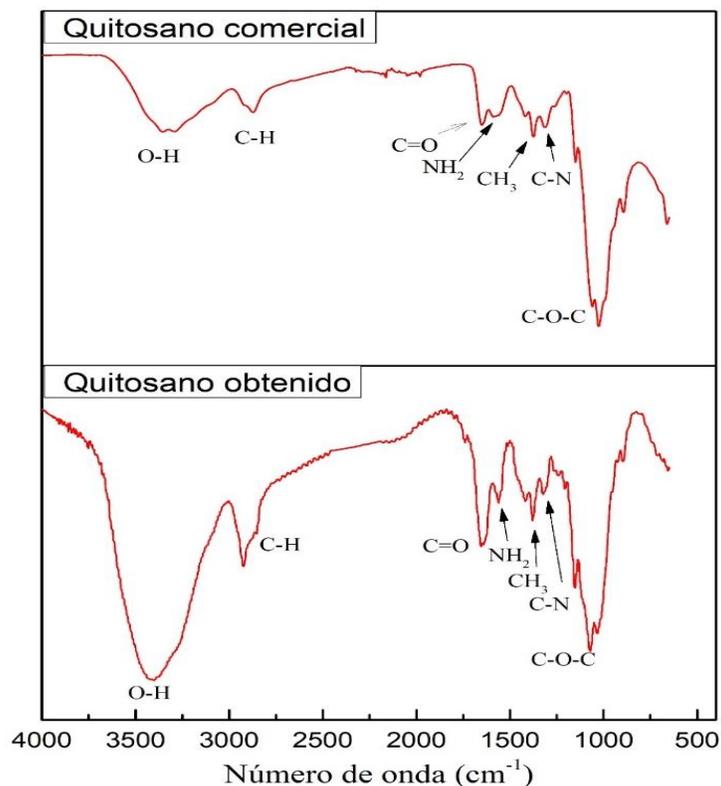


Figura 10. Espectros IR del quitosano y su comparación con uno comercial.

De acuerdo con la Figura 11, correspondiente a la gráfica del porcentaje de absorbancia, y con la Ecuación 1, el grado de acetilación del quitosano fúngico obtenido es del 20%; por lo que su contraparte el grado de deacetilación corresponde al 80%. Esto indica que mediante el tratamiento alcalino se eliminó el 80% de los grupos acetilo encontrados a largo de la cadena polimérica. La Ecuación 1 muestra que entre menor sea la absorción de la amina primaria, mayor será el grado de deacetilación del material. Por consiguiente, se afirma que la absorbancia de dicho grupo disminuye incrementando el tiempo del proceso de deacetilación [64].

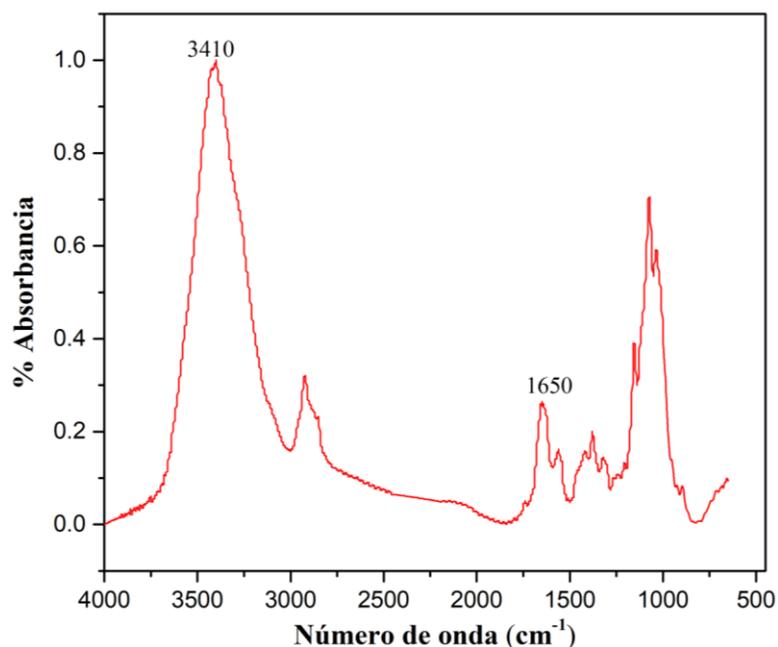


Figura 11. Gráfica de absorción de la muestra de quitosano.

7.2.4 Pruebas de adsorción en batch

7.2.4.1 Arcilla MT

La cinética de adsorción para los iones de AsO_4^{-3} , CaCO_3 , Pb^{+2} y SO_4^{-2} se determinó variando el tiempo de contacto de 60 a 480 min (Figura 12a). Para el caso de los iones de carbonatos y sulfatos se observa una variación en el tiempo, mientras que para los iones de arsenato y plomo se aprecia una estabilidad con el paso del tiempo.

En la Figura 12b se puede apreciar una alta remoción de Pb^{+2} , una media remoción de AsO_4^{-3} y una baja remoción de CaCO_3 y SO_4^{-2} conforme aumenta el tiempo de contacto. La alta remoción de Pb^{+2} , así como la baja remoción de AsO_4^{-3} y CaCO_3 , se debe a que la superficie de la arcilla se encuentra cargada negativamente, por lo que atrae cationes y repele aniones [65].

De acuerdo con la Figura 12c se puede apreciar un incremento en el porcentaje de remoción de Pb^{+2} mediante el aumento en las concentraciones, alcanzando una Q_e de 6.17 y 6.14 mg g^{-1} para las concentraciones de 25 y 50 mg L^{-1} , respectivamente. Caso contrario sucede con el porcentaje de remoción del CaCO_3 , el cual disminuye drásticamente al emplear 25 y 50 mg L^{-1} . En cuanto a la remoción del ión de AsO_4^{-3} y SO_4^{-2} , ambos muestran un mayor porcentaje de remoción (29 y 5%, respectivamente), al emplear una concentración de 25 mg L^{-1} ; no obstante, ambos porcentajes se consideran bajos.

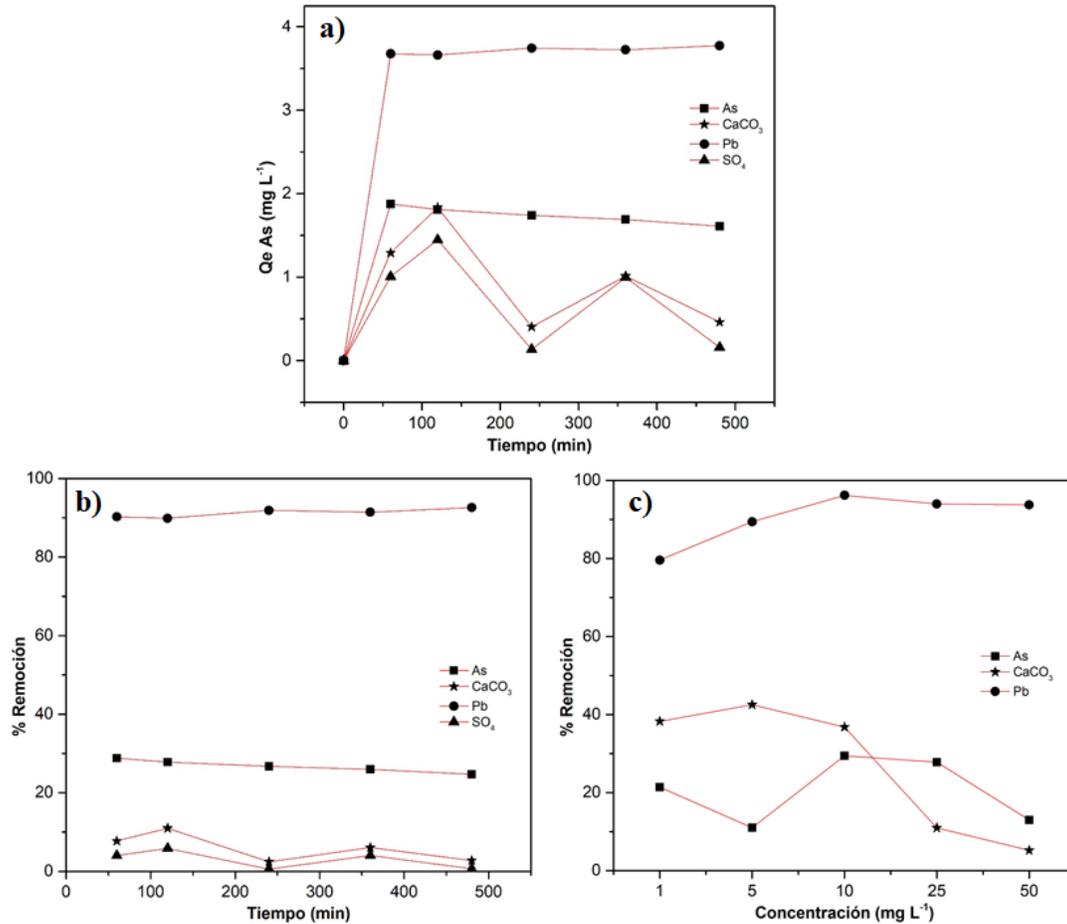


Figura 12. a) Cinética de adsorción de los iones de AsO_4^{-3} , CaCO_3 , Pb^{+2} y SO_4^{-2} empleando arcilla MT como adsorbente (concentración inicial; 25 mg L^{-1} ; adsorbente: 0.1 g ; pH: 7; Temperatura: 25 C); b) Porcentaje de remoción en base al tiempo a una concentración de 25 mg L^{-1} ; c) Porcentaje de remoción en base a las concentraciones a un tiempo de 2 h.

Al emplear los modelos de pseudo primer y segundo orden se observó que la cinética de adsorción para AsO_4^{-3} y Pb^{+2} empleando arcilla como adsorbente presenta un mejor ajuste con el modelo de segundo orden (Figura 13), dados los coeficientes de correlación obtenidos (Tabla 8). De esta forma se indica que el mecanismo de adsorción corresponde a la reacción química entre los iones de los elementos en la solución problema y los grupos funcionales presentes en la superficie de la arcilla. Los valores de las constantes para ambos modelos se muestran en la Tabla 8. No obstante, ambos modelos no se ajustan para la adsorción CaCO_3 .

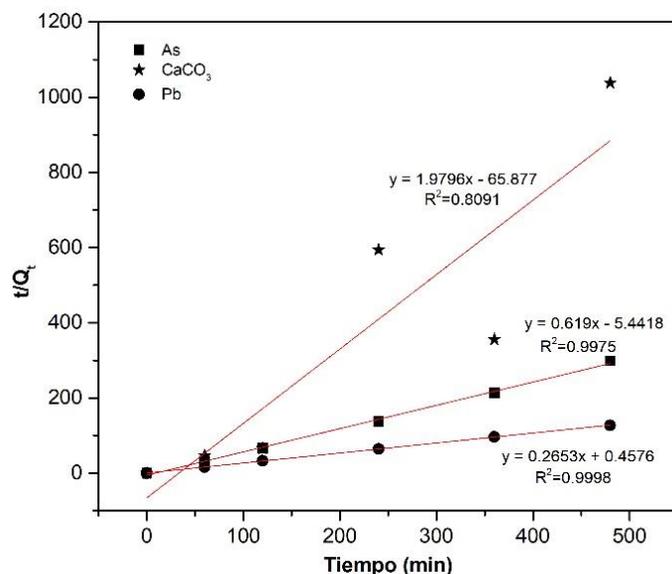


Figura 13. Modelo de pseudo segundo orden para la adsorción de iones de AsO_4^{-3} , CaCO_3 y Pb^{+2} empleando arcilla MT como adsorbente.

Tabla 8. Valores de las constantes de K_1 , K_2 y de los coeficientes de correlación R^2 para los modelos de pseudo primer y segundo orden, respectivamente, empleando arcilla MT como adsorbente.

Adsorbente	Contaminante	Pseudo primer orden		Pseudo segundo orden	
		K_1 (min^{-1})	R^2	K_2 ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$)	R^2
Arcilla MT	AsO_4^{-3}	3.224×10^{-2}	0.2263	5.218×10^{-2}	0.9975
	CaCO_3	1.842×10^{-4}	0.0058	4.506×10^{-3}	0.8091
	Pb^{+2}	1.381×10^{-3}	0.0162	1.558×10^{-1}	0.9998

Por otra parte, al variar la C_o de la solución problema, se obtuvieron las isothermas correspondientes a las gráficas de C_e vs. Q_e , para cada contaminante. La isoterma obtenida para el ión AsO_4^{-3} sigue un comportamiento similar a la isoterma mx S, lo que indica que existe una competencia entre adsorbatos por los sitios disponibles a medida que va en aumento la concentración, llegando al límite al formarse la meseta. La caída de la pendiente (Figura 14a), se debe a la asociación de adsorbatos con el aumento en la concentración, es decir la atracción entre adsorbatos se vuelve mayor en comparación con la atracción adsorbato-adsorbente [30].

En cuanto a la isoterma obtenida para CaCO_3 , esta tiene un comportamiento similar a mx L, indicando que entre mayor concentración mayor será la cantidad adsorbida hasta limitarse los sitios de adsorción. La caída en la pendiente, mostrada en la Figura 14b, ocurre debido a la asociación de los solutos en solución, por lo que, con el aumento de la concentración, la atracción de soluto-soluto comienza a aumentar más rápidamente que la atracción adsorbente-soluto. Esta isoterma indica que la adsorción ocurre debido a fuerzas débiles como las de Van der Waals [30].

Por su parte, la adsorción del ión de plomo al variar las concentraciones muestra un comportamiento similar a la isoterma 3S. La Figura 14c muestra una pequeña meseta, señal de que las moléculas adsorbidas presentan la misma afinidad por el adsorbente y adsorbato, seguido de un incremento de la pendiente en la curva, señal de que la adsorción continua.

Con base en los modelos de isotermas empleados, el modelo de la isoterma de Langmuir II describe con un mejor ajuste ($R^2=0.8721$) la adsorción del ión AsO_4^{-3} (Figura 15a), en comparación con el modelo de isoterma de Freundlich ($R^2=0.8502$), por lo que se considera una adsorción no específica en una superficie heterogénea. La capacidad máxima de la monocapa (q_m) es de 1.3491 mg g^{-1} . Este valor es mayor al obtenido por Mohapatra *et al.* (0.64 mg g^{-1}) [66], y esto se debe a que la arcilla obtenida presenta una mayor superficie específica ($82.20 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) en comparación con la reportada ($58 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), por lo que existe una mayor cantidad de cationes intercambiables en su superficie.

El mejor ajuste para los datos de adsorción de CaCO_3 fue el modelo de la isoterma de Langmuir I, Figura 15b, ($R^2 = 0.9788$), obteniendo una q_m de 1.5691 mg g^{-1} , mientras que la isoterma de Langmuir II muestra un mejor ajuste ($R^2=0.9428$) para la adsorción de Pb^{+2} (Figura 15c), en comparación con los demás ($R^2 < 0.94$). La q_m para Pb^{+2} de acuerdo con este modelo es de 1.0442 mg g^{-1} .

La Tabla 9 muestra los valores de las constantes, así como el coeficiente de correlación de los modelos de isotermas empleados para el ajuste de los datos obtenidos experimentalmente en las pruebas de adsorción para cada contaminante.

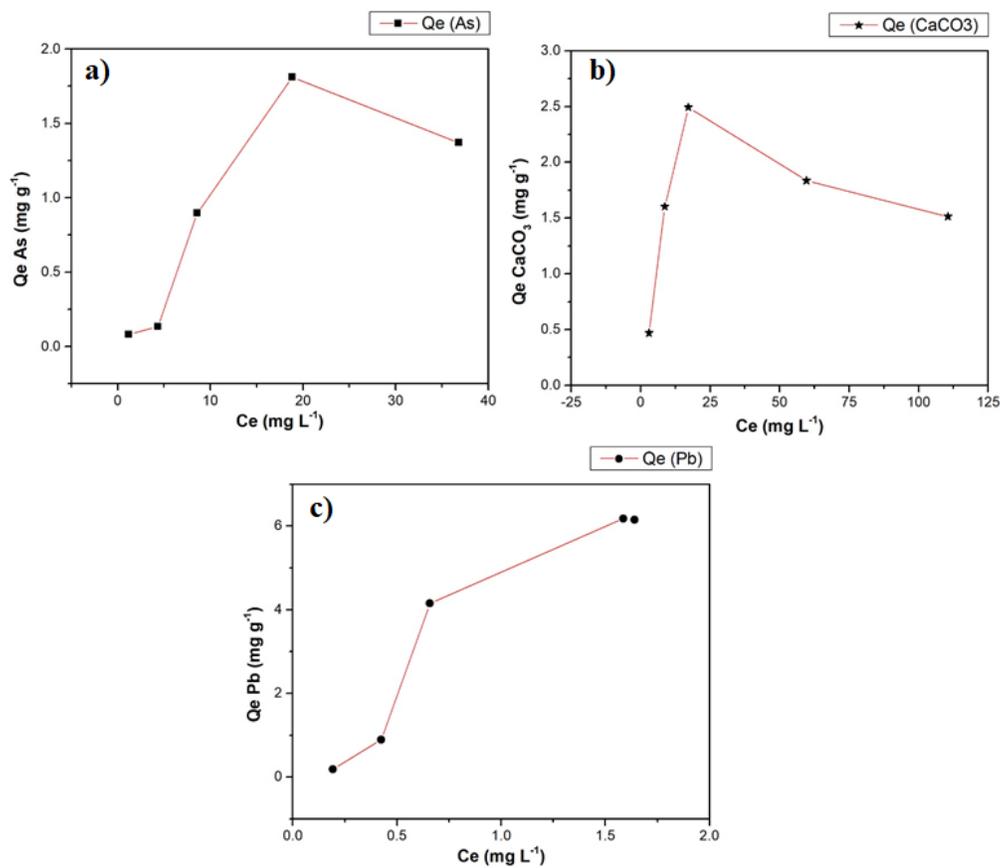


Figura 14. Isotherma de adsorción para AsO_4^{-3} a), CaCO_3 b) y Pb^{+2} c) empleando arcilla MT como adsorbente.

Tabla 9. Parámetros de las constantes de los modelos de Langmuir de I, II y II y Freundlich obtenidos de los datos experimentales empleando arcilla MT como adsorbente.

Modelo	Parámetro	Unidades	Contaminante		
			AsO_4^{-3}	Pb^{+2}	CaCO_3
Langmuir I	K_L	L mg^{-1}	8.2537×10^{-3}	0.4590	1.2253
	q_m	mg g^{-1}	7.1942	2.9265	1.5691
	R^2		0.0382	0.4321	0.9788
Langmuir II	K_L	L mg^{-1}	0.0508	0.8362	0.0673
	q_m	mg g^{-1}	1.3491	1.0442	2.9489
	R^2		0.8721	0.9428	0.8769
Langmuir III	K_L	L mg^{-1}	0.0527	0.4798	0.0138
	q_m	mg g^{-1}	0.3244	3.5871	9.2681
	R^2		0.1509	0.4551	0.0168
Freundlich	K_F	L mg^{-1}	0.0622	0.6260	0.6170
	n_F		1.0175	3.6074	3.6656
	R^2		0.8502	0.9066	0.3843

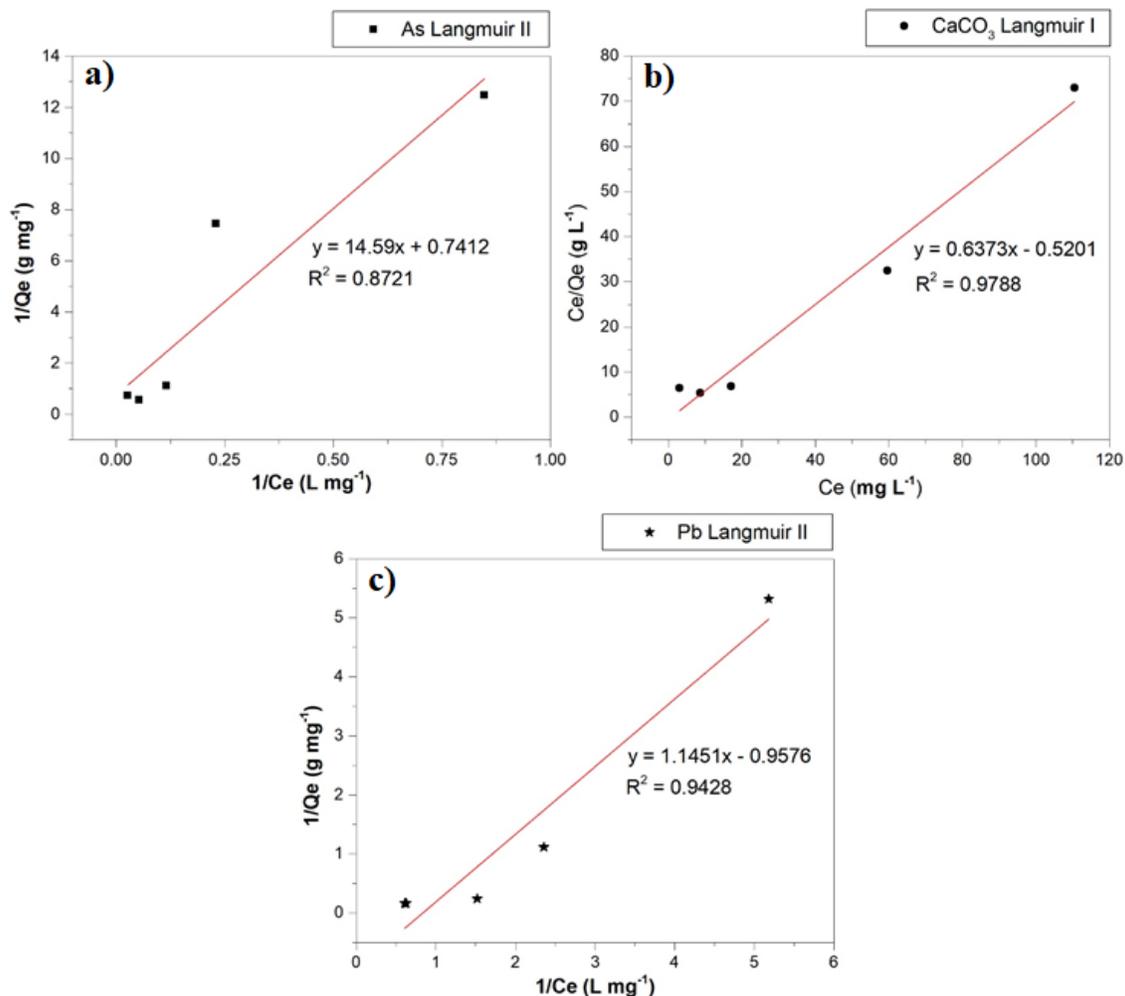


Figura 15. Ajuste de los datos experimentales mediante la Isoterma de Langmuir II para la adsorción de AsO_4^{3-} a), isoterma de Langmuir I para la adsorción de CaCO_3 b), e isoterma de Langmuir II para la adsorción de Pb^{+2} c), empleando arcilla MT como adsorbente.

La adsorción de plomo se ve favorecida tanto por la afinidad de intercambio catiónico por los cationes presentes en la arcilla [67], así como por las interacciones químicas y electrostáticas del Pb^{+2} con los grupos hidroxilos y otros sitios cargados negativamente en la superficie de la arcilla MT [68].

7.2.4.2 Biomasa fúngica

La Figura 16a muestra la cinética de adsorción para los iones de AsO_4^{3-} , CaCO_3 y Pb^{+2} empleando biomasa fúngica como adsorbente. Tanto los iones de arsenato como de plomo muestran una estabilidad en el proceso de adsorción al variar el tiempo, a diferencia de los carbonatos.

De acuerdo con las Figuras 16b y 16c, el ión SO_4^{2-} no muestra adsorción alguna, mientras que la de CaCO_3 sólo se da estando a una concentración de 25 y 50 mg L^{-1} , disminuyendo su porcentaje de remoción a medida que aumenta la concentración. Caso contrario sucede con los iones de los MPs, los cuales presentan una remoción proporcional al incremento de la concentración, obteniendo una remoción de 83 y 25% para los iones de plomo y arsenato, respectivamente (Figura 16c).

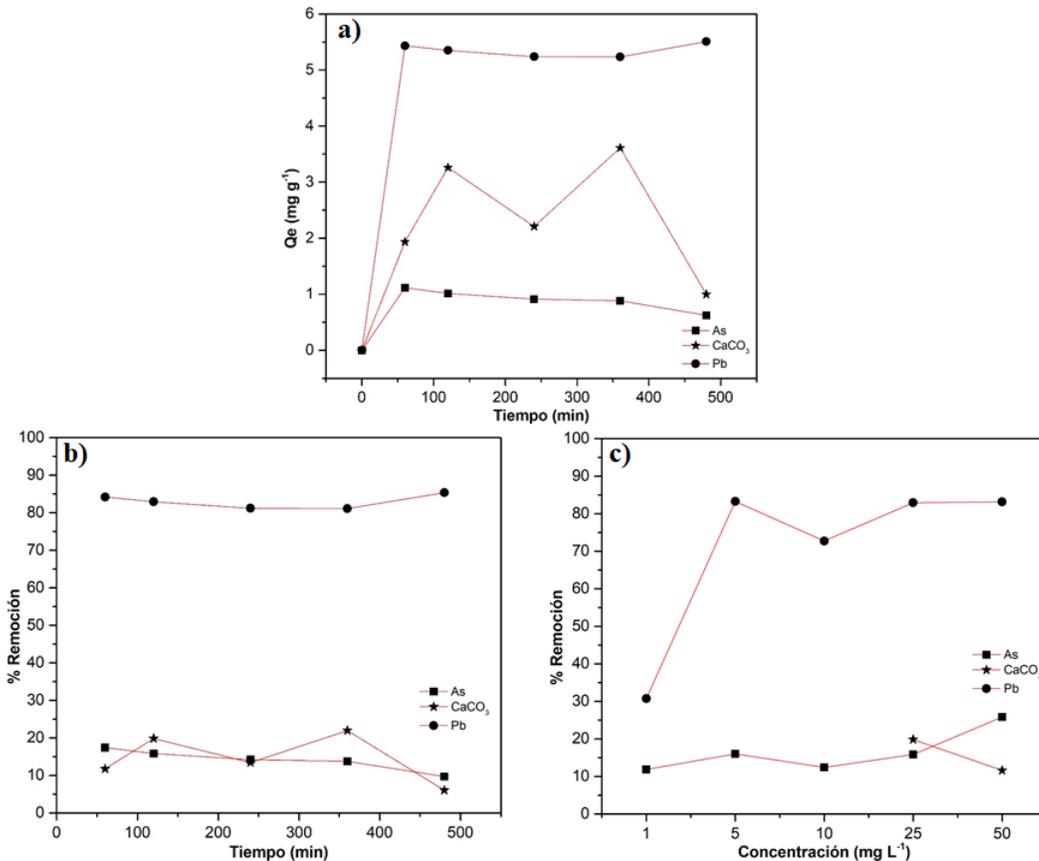


Figura 16. a) Cinética de adsorción de los iones de AsO_4^{3-} , CaCO_3 y Pb^{2+} empleando biomasa fúngica como adsorbente (concentración inicial; 25 mg L^{-1} ; adsorbente: 0.1 g; pH: 7; Temperatura: 25 C); b) Porcentaje de remoción en base al tiempo a una concentración de 25 mg L^{-1} ; c) Porcentaje de remoción en base a las concentraciones a un tiempo de 2 h.

A excepción de los carbonatos, la cinética de adsorción para las especies involucradas se describe mediante el modelo de pseudo segundo orden (Figura 17). Los valores de las constantes obtenidas se muestran en la Tabla 10.

La isoterma obtenida para la adsorción de AsO_4^{-3} con la biomasa fúngica sigue un comportamiento similar a la isoterma 3S, debido a que presenta un aumento después de la pendiente de la curva (Figura 18a). Este aumento es un indicativo de que las moléculas en la superficie del adsorbente tienden a un empaquetamiento, lo que permite que existan más sitios de adsorción [30].

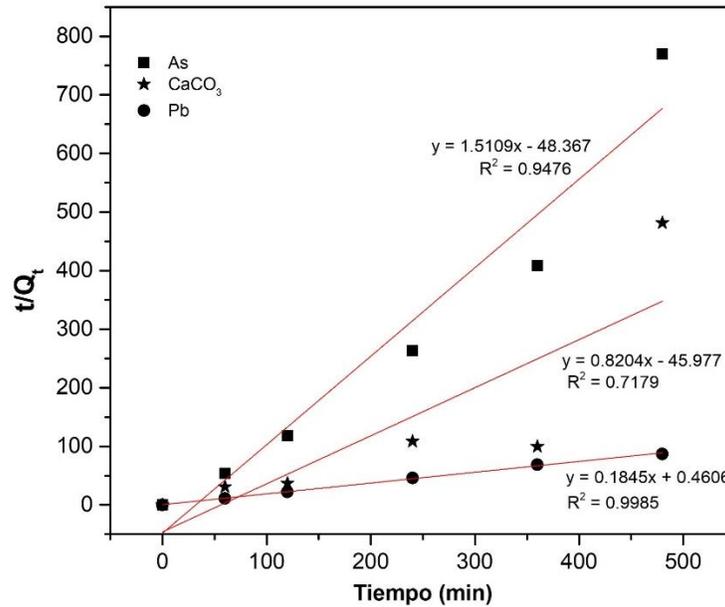


Figura 17. Modelo de pseudo segundo orden para la adsorción de iones de AsO_4^{-3} , CaCO_3 y Pb^{+2} empleando biomasa fúngica como adsorbente.

Tabla 10. Valores de las constantes de K_1 , K_2 y coeficientes de correlación R^2 para los modelos de pseudo primer y segundo orden, respectivamente, empleando biomasa fúngica como adsorbente.

Adsorbente	Contaminante	Pseudo primer orden		Pseudo segundo orden	
		K_1 (min^{-1})	R^2	K_2 ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$)	R^2
Biomasa fúngica	AsO_4^{-3}	1.612×10^{-3}	0.0969	1.65×10^{-2}	0.9476
	CaCO_3	-9.212×10^{-5}	0.089	2.04×10^{-3}	0.7179
	Pb^{+2}	2.53×10^{-3}	0.001	7.35×10^{-3}	0.9985

Por su parte, la adsorción de Pb^{+2} tiene un comportamiento similar a la isoterma 4L. Como se puede observar en la Figura 18b una nueva meseta se presenta después de una segunda pendiente, la cual representa la saturación completa de una nueva superficie [30]. La capa adicional pudo originarse debido al descubrimiento de una porción de la superficie original a causa de interacciones intermoleculares, o a la formación de una segunda capa en ciertas partes de la monocapa.

Al emplear los modelos de isotermas y de acuerdo con los datos mostrados en la Tabla 11, se puede apreciar que la adsorción de AsO_4^{-3} tiene un mejor ajuste con la isoterma de Langmuir II (Figura 19a), teniendo una q_m de 1.3356 mg g^{-1} . El valor de q_m para AsO_4^{-3} obtenido es mayor al reportado por Littera *et al.* (q_m de 0.124 mg g^{-1}) en donde no se emplea un tratamiento a la biomasa de *Aspergillus niger* [69]. La adsorción de una mayor cantidad del ión AsO_4^{-3} en esta investigación se puede explicar dado el pretratamiento de molienda y desprotonación al cual se sometió el hongo *Aspergillus niger*, ya que ambos procesos propician la presencia de quitina, por lo que representa sitios de quelación con el arsénico dada la presencia de grupos amina [70].

La adsorción de Pb^{+2} , por su parte, tiene un mejor ajuste con la isoterma de Freundlich (Figura 19b) ($R^2=0.8525$) en comparación con los demás ($R^2 < 0.8525$), por lo que se afirma que la segunda pendiente presente en la isoterma es debido a la adsorción de adsorbatos en una segunda capa.

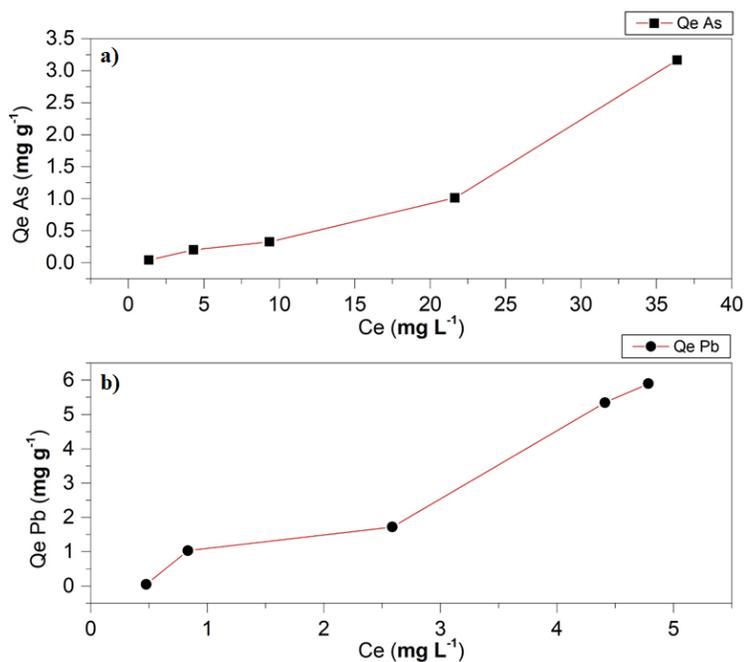


Figura 18. Isotherma de adsorción para AsO_4^{-3} a) y Pb^{+2} b) empleando biomasa fúngica como adsorbente.

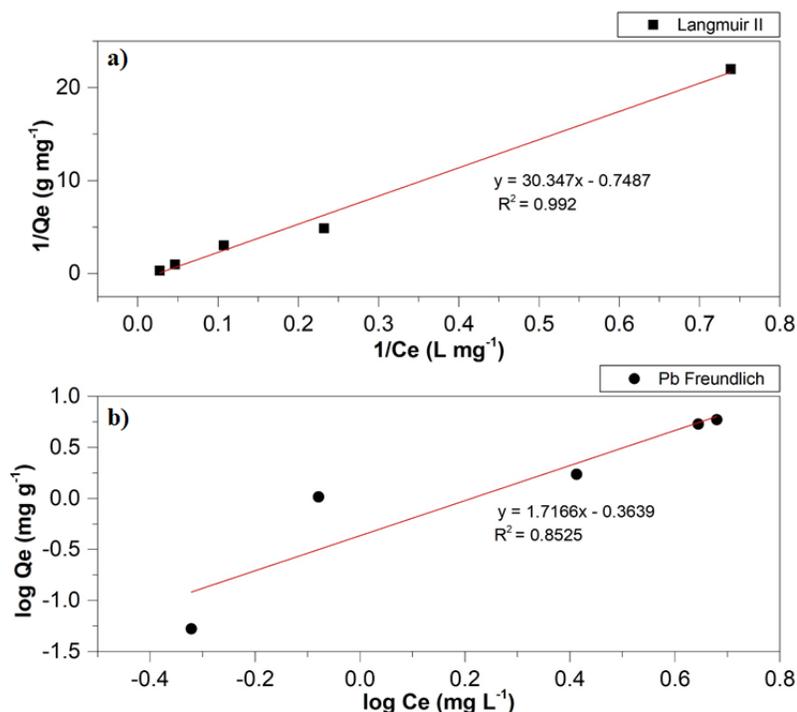


Figura 19. Ajuste de los datos experimentales mediante la Isoterma de Langmuir II para la adsorción de AsO_4^{-3} a), e isoterma de Freundlich para la adsorción de Pb^{+2} b), empleando biomasa fúngica como adsorbente.

Tabla 11. Parámetros de las constantes de los modelos de Langmuir de I, II y II y Freundlich obtenidos de los datos experimentales empleando biomasa fúngica como adsorbente.

Modelo	Parámetro	Unidades	Contaminante	
			AsO_4^{-3}	Pb^{+2}
Langmuir I	K_L	L g^{-1}	1.506×10^{-2}	1.257
	q_m	mg g^{-1}	2.3164	0.8919
	R^2		0.7346	0.3787
Langmuir II	K_L	L g^{-1}	2.467×10^{-2}	1.090×10^{-2}
	q_m	mg g^{-1}	1.3356	7.342
	R^2		0.992	0.1719
Langmuir III	K_L	L g^{-1}	1.610×10^{-2}	0.1306
	q_m	mg g^{-1}	2.161	4.0267
	R^2		0.9268	0.475
Freundlich	K_F	L g^{-1}	2.968×10^{-2}	0.4326
	n_F		0.8221	0.5825
	R^2		0.9754	0.8525

Una mayor tasa de remoción del ión de Pb^{+2} se debe, de acuerdo con Pokhrel y Viraraghavan, a que la carga superficial de los organismos fúngicos es negativa en un rango de pH de 3 a 10, por

lo que muestra una mayor atracción hacia el ión catiónico en comparación con el aniónico [71]. En lo que respecta a la presencia de otros cationes, en el estudio realizado por Kapoor *et al.* la biomasa fúngica de *Aspergillus niger* muestra una preferencia por la adsorción del ión de Pb^{+2} en comparación con otros cationes ($\text{Pb}^{+2} > \text{Cu}^{+2} > \text{Cd}^{+2}$) [70], lo que conlleva a que el uso de la biomasa fúngica del hongo *Aspergillus niger* sea un buen material adsorbente del ión de Pb^{+2} .

7.2.4.3 Quitosano

La cinética de adsorción para los iones de AsO_4^{-3} , Pb^{+2} y SO_4^{-2} empleando quitosano como adsorbente se muestra en la Figura 20a. Las tasas de remoción obtenidas para el arsénico y el plomo se ven influenciadas por el pH al cual se realizó la prueba, ya que este influye en la cantidad de aminas protonadas presentes en el quitosano, las cuales son responsables de la adsorción de aniones y repulsión de cationes. De acuerdo con Kwok *et al.* la Q_e por el ión AsO_4^{-3} disminuye por el aumento del pH debido a la poca cantidad de aminas protonadas en el quitosano [72], mientras que la Q_e por el ión Pb^{+2} se ve favorecida por el decremento del efecto inhibitorio del ión H^+ , el cual disminuye con el incremento del pH [73].

De acuerdo con la Figura 20b, el ion de SO_4^{-2} sólo presenta una disminución ($< 8\%$) a una concentración de 25 mg L^{-1} , mientras que el CaCO_3 no presenta remoción alguna. El bajo porcentaje de remoción del ión SO_4^{-2} se puede atribuir al pH y a la cantidad de adsorbente empleado, esto en base a lo reportado por Guo *et al.* en donde los mejores parámetros de adsorción en cuanto a pH y cantidad de adsorbente fueron 2.2 y 0.5 g, respectivamente [74]. Por su parte, la poca o nula interacción del quitosano con el CaCO_3 se pudo deber a que este actuó como coagulante del As(V), propiciando la precipitación y la presencia de este metal en el sobrenadante [75].

En cuanto a los otros iones, se puede apreciar que con el incremento en la concentración de 1 a 50 mg L^{-1} , tanto el porcentaje de remoción del ión AsO_4^{-3} como de Pb^{+2} aumentó de 20 a 27% y de 79 a 99%, respectivamente (Figura 20c). La mayor tasa de remoción para ambos metales se obtuvo a una concentración de 50 mg L^{-1} , alcanzando una Q_e de 3.64 mg g^{-1} para AsO_4^{-3} y 12.65 mg g^{-1} para Pb^{+2} .

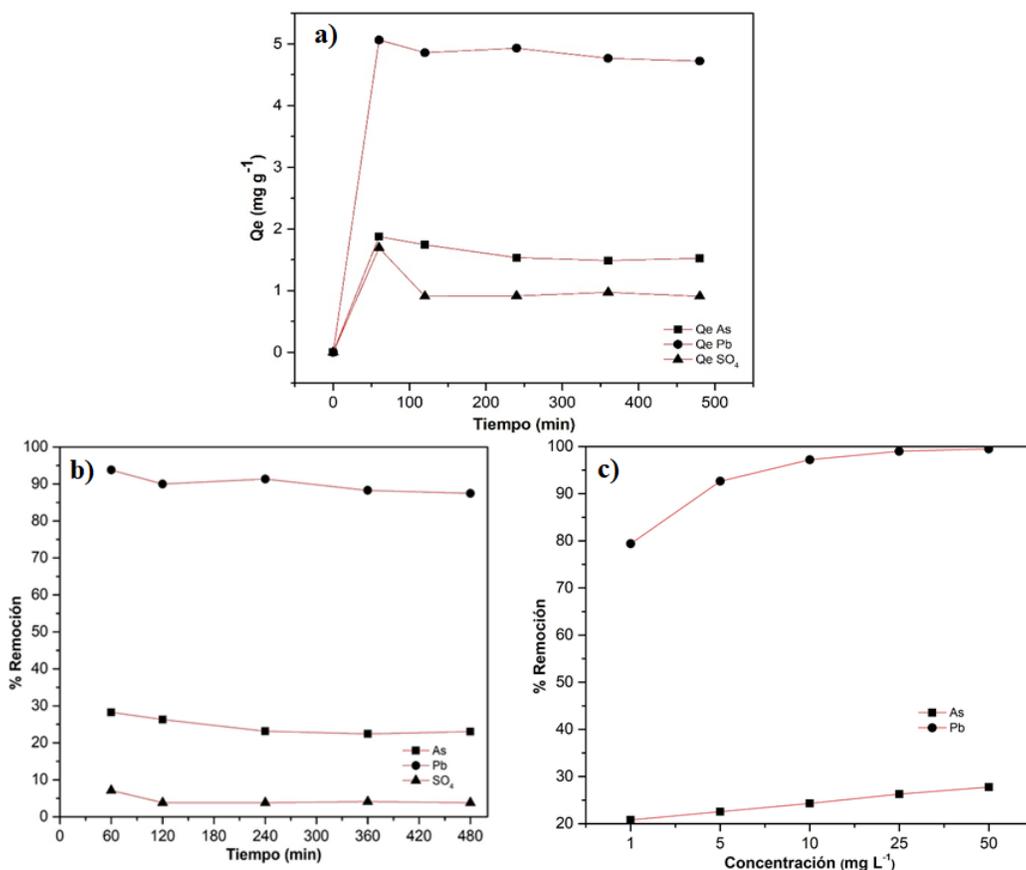


Figura 20. a) Cinética de adsorción de los iones de AsO_4^{-3} , Pb^{+2} y SO_4^{-2} empleando quitosano como adsorbente (concentración inicial; 25 mg L^{-1} ; adsorbente: 0.1 g ; pH: 7; Temperatura: 25 C); b) Porcentaje de remoción en base al tiempo a una concentración de 25 mg L^{-1} ; c) Porcentaje de remoción en base a las concentraciones a un tiempo de 2 h.

Los valores de las constantes de adsorción para los modelos de pseudo primer y segundo orden, así como los valores del coeficiente de correlación para cada uno de ellos se muestran en la Tabla 12. Con base en dichos valores, la cinética de adsorción para los iones de AsO_4^{-3} , Pb^{+2} y SO_4^{-2} empleando quitosano como adsorbente presenta un mejor ajuste con el modelo de segundo orden, lo cual indica que tanto el adsorbente como la concentración del adsorbato están involucradas en la quimisorción, así como propician la formación de multicapas (Figura 21).

Esta información se corrobora con la obtención de isothermas de los datos experimentales empleando un tiempo de contacto de 120 min. Al graficar la concentración en el equilibrio (C_e) del ión arsenato contra la capacidad de adsorción (Q_e) (Figura 22a), la gráfica tiene un comportamiento lineal similar a la isoterma 1C, lo que indica que el proceso de adsorción de AsO_4^{-3} sigue la ley de

gases ideales de Henry, por lo que la capacidad de adsorción será proporcional a la concentración del soluto hasta la formación de una meseta horizontal [30]. En este caso, la afinidad del adsorbato por el adsorbente es mayor en comparación con la afinidad adsorbato-adsorbato; de igual forma confirma la existencia de sitios de adsorción disponibles para una mayor cantidad de adsorbato.

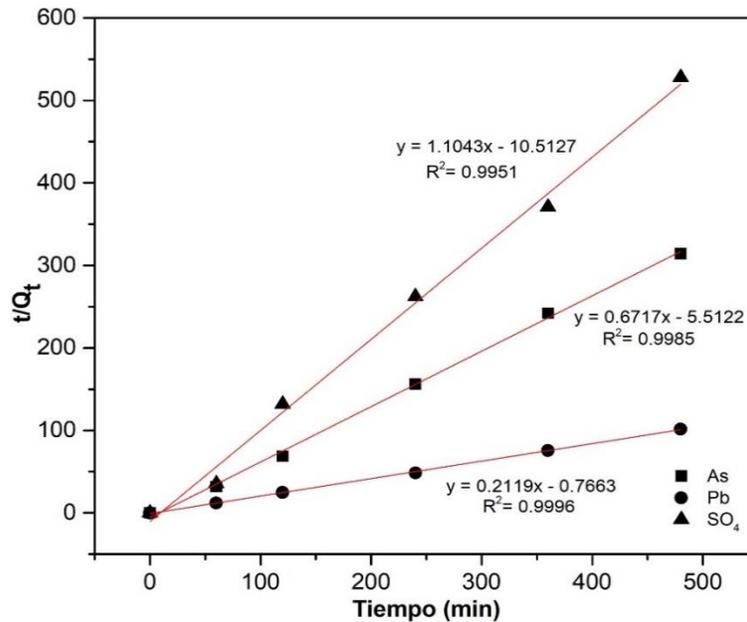


Figura 21. Modelo de pseudo segundo orden para la adsorción de iones de AsO_4^{-3} , Pb^{+2} y SO_4^{-2} empleando quitosano como adsorbente.

Tabla 12. Valores de las constantes de K_1 , K_2 y coeficientes de correlación R^2 para los modelos de pseudo primer y segundo orden, respectivamente, empleando quitosano como adsorbente.

Adsorbente	Contaminante	Pseudo primer orden		Pseudo segundo orden	
		K_1 (min^{-1})	R^2	K_2 ($g\ mg^{-1}\ min^{-1}$)	R^2
Quitosano	AsO_4^{-3}	4.606×10^{-3}	0.8047	5.963×10^{-2}	0.9985
	Pb^{+2}	7.139×10^{-3}	0.8114	2.686×10^{-1}	0.9996
	SO_4^{-2}	1.151×10^{-3}	0.5016	1.046×10^{-1}	0.9951

Por su parte, la gráfica correspondiente a la isoterma de adsorción de Pb^{+2} (Figura 22b) tiene un comportamiento similar a la isoterma 3L, la cual sigue la premisa de que a mayor concentración de adsorbato mayor será la capacidad de adsorción, hasta que el número de sitios de adsorción se limite o bien a que propicie una adsorción en multicapa [30]. Este es un indicativo de que las

moléculas son adsorbidas en la superficie con una atracción intermolecular débil, como las fuerzas de Van der Waals.

El ajuste de los datos experimentales con los modelos de Freundlich y Langmuir de III orden se muestran en la Figura 23a y 23b para el ión arsenato y ión de plomo, respectivamente. Los parámetros obtenidos se muestran en la Tabla 13.

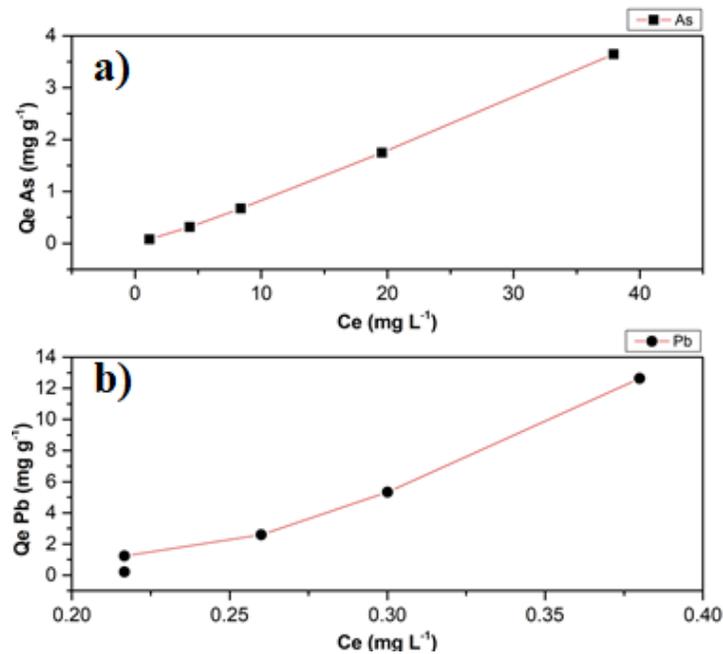


Figura 22. Isotherma de adsorción para AsO_4^{-3} a) y Pb^{+2} b) empleando quitosano como adsorbente.

Para la adsorción de AsO_4^{-3} , el modelo de Freundlich describe un mejor ajuste ($R^2 > 0.99$) en comparación con los modelos de Langmuir ($R^2 < 0.90$) en el rango de las concentraciones estudiadas, lo que indica que la adsorción de los iones de arsenato empleando quitosano es más propensa a ocurrir en multicapas que en mono capa (Figura 23a). No obstante, los valores de las constantes de Freundlich K_F y n_F son 0.0634 L g^{-1} y 0.8987 , respectivamente, lo que indica que la adsorción de este resulta no ser favorable dado que $0 < n < 1$. La no favorabilidad se puede explicar de acuerdo con Chen y Chung, ya que a pH mayor a 5.6 (pka del quitosano), la remoción de As (V) se atribuye a la formación de un enlace de hidrógeno o a las fuerzas de Van der Waals entre el As (V) y el quitosano [76], no al mecanismo de neutralización de carga o quimisorción.

Por su parte, la adsorción de Pb^{+2} se describe de una forma más adecuada con la isoterma de Langmuir III ($R^2 > 0.98$) en comparación con los demás modelos ($R^2 < 0.80$), lo que confirma la

descripción por la isoterma 3L (Figura 22b); es decir, la posible formación de una multicapa por la unión adsorbato-adsorbato mediante fuerzas de Van der Waals, dado el incremento en la concentración del adsorbato.

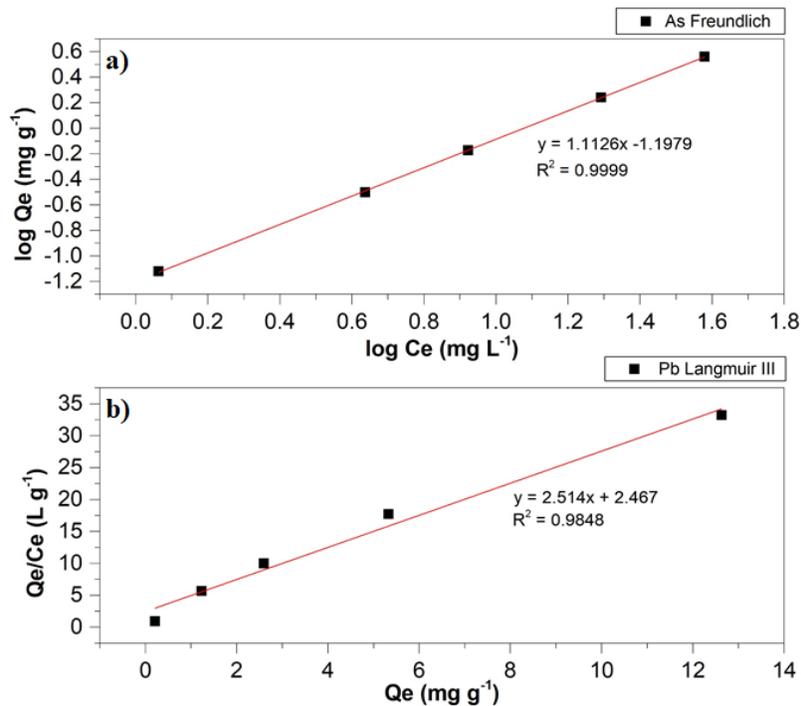


Figura 23. Ajuste de los datos experimentales mediante la Isotherma de Freundlich para la adsorción de AsO_4^{-3} a) e isoterma de Langmuir III para la adsorción de Pb^{+2} b).

De acuerdo con la isoterma de Langmuir III, la q_m es de 0.9813 mg g^{-1} , mientras que la constante K_L es de 2.514 L mg^{-1} , siendo este un indicativo de una mayor afinidad dado un valor por encima de la unidad. La q_m obtenida para Pb^{+2} es menor en comparación con lo reportada Gyananath y Balhal (72.89 mg g^{-1}) [77], sin embargo dichos resultados se obtuvieron empleando los mejores parámetros de adsorción para cada contaminante.

La mayor afinidad de los iones de plomo al quitosano es debido a que este se encuentra en mayor proporción en una forma no protonada, al trabajar a un pH 7, por lo que favorece la adsorción de cationes de Pb^{+2} en vez de aniones de AsO_4^{-3} . Esto se corrobora con el valor de la constante n_F y K_L para el caso del As y Pb, respectivamente (Tabla 13).

Tabla 13. Parámetros de las constantes de los modelos de Langmuir de I, II y II y Freundlich obtenidos de los datos experimentales empleando quitosano como adsorbente.

Modelo	Parámetro	Unidades	Contaminante	
			AsO ₄ ⁻³	Pb ⁺²
Langmuir I	K_L	L g ⁻¹	8.19×10^{-3}	2.8376
	q_m	mg g ⁻¹	8.5397	0.2772
	R ²		0.8109	0.3315
Langmuir II	K_L	L g ⁻¹	1.75×10^{-2}	2.9711
	q_m	mg g ⁻¹	3.6751	0.2249
	R ²		0.9996	0.4066
Langmuir III	K_L	L g ⁻¹	0.0078	2.514
	q_m	mg g ⁻¹	9.0769	0.9813
	R ²		0.86	0.9848
Freundlich	K_F	L g ⁻¹	0.0634	6.5344
	n_F		0.8987	0.170
	R ²		0.9999	0.802

7.2.4.4 Fe₂O₃ nanoestructurado

La cinética de adsorción para los iones de AsO₄⁻³, CaCO₃ y Pb⁺², empleando Fe₂O₃, muestra una estabilidad a medida que avanza el tiempo de contacto con el adsorbente (Figura 24a).

De acuerdo con la Figura 24b, se puede apreciar que el carbonato presenta una remoción en el rango del 85 al 93%, mientras que la del plomo se mantiene en el 99%. De igual forma, se aprecia una baja remoción de arsénico y que a medida que pasa el tiempo esta disminuye, lo que podría indicar la desorción del contaminante. No obstante, esta idea se descartó tras el análisis ANOVA de una vía realizado, ya que se encontró que no existe diferencia significativa entre los tiempos de contacto a los cuales se llevó a cabo la prueba.

Por otra parte, al variar las concentraciones de los contaminantes (Figura 24c) se encontró que la adsorción del ión sulfato se presenta sólo a una concentración de 5 mg L⁻¹, teniendo una remoción máxima del 24%. Para el caso del arsenato, la máxima remoción se da a una concentración de 10 mg L⁻¹, no obstante, esta se mantiene al emplear concentraciones mayores.

En cuanto a la adsorción de carbonatos y del ión de plomo, se puede apreciar la tendencia anterior, ya que ambos mantienen un alto porcentaje de remoción, el cual oscila entre el 89 y 99%. Los resultados obtenidos en la adsorción de CaCO₃ concuerdan con lo reportado por Roonasi y Holmgren, en donde la remoción de carbonato se incrementa conforme se emplea un pH entre 6.5 y 8.5, y a medida que aumenta la concentración del ión Ca⁺² [78]. Para el caso del ión Pb⁺², los

resultados concuerdan con Bagbi *et al.* en donde de igual forma se obtiene una remoción del 100%, dada la similitud de las condiciones de experimentación [79].

Al emplear los modelos cinéticos, los coeficientes de correlación para el modelo de pseudo segundo orden son mayores a los obtenidos por el modelo de primer orden (Tabla 14), por lo que la cinética de adsorción para los iones de AsO_4^{-3} , CaCO_3 y Pb^{+2} empleando Fe_2O_3 se describe mejor con el modelo de segundo orden (Figura 25). Esta información indica que el mecanismo que controla la adsorción es la quimisorción.

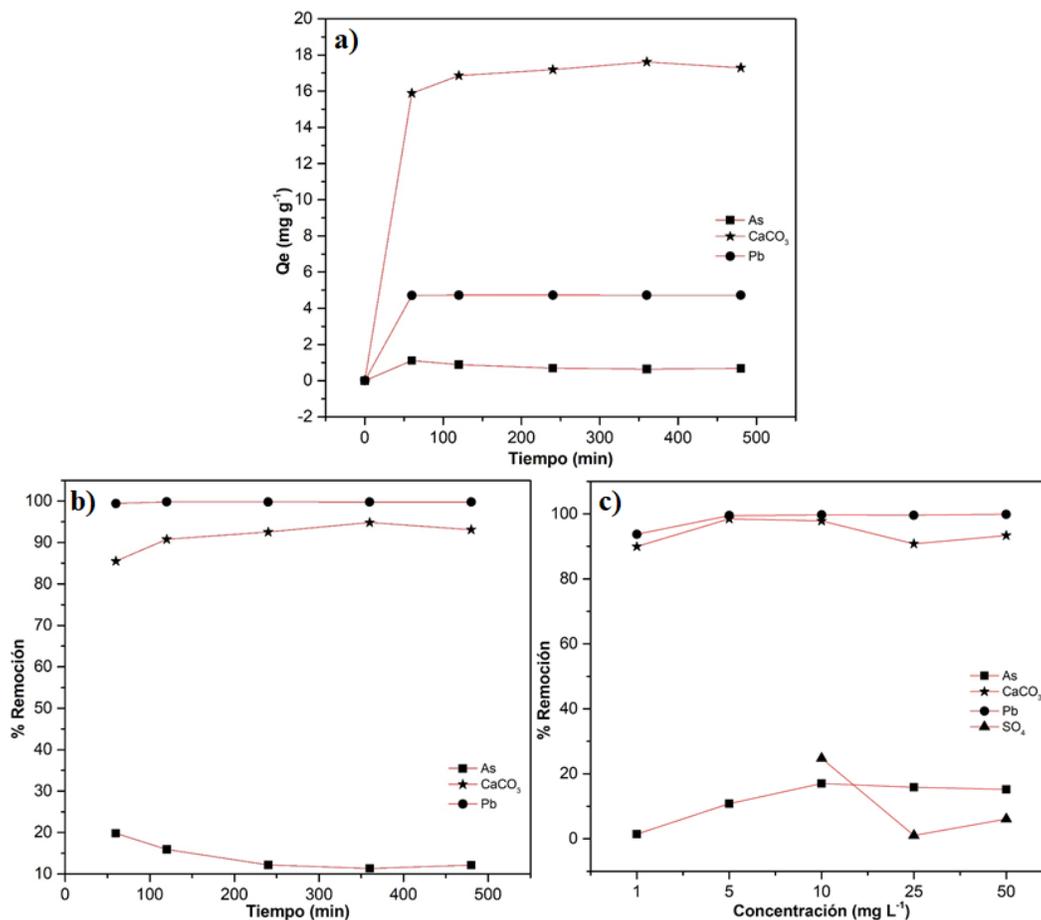


Figura 24. a) Cinética de adsorción de los iones de AsO_4^{-3} , CaCO_3 y Pb^{+2} empleando Fe_2O_3 como adsorbente (concentración inicial; 25 mg L^{-1} ; adsorbente: 0.1 g; pH: 7; Temperatura: 25 C); b) Porcentaje de remoción en base al tiempo a una concentración de 25 mg L^{-1} ; c) Porcentaje de remoción en base a las concentraciones a un tiempo de 2 h.

Tabla 14. Valores de las constantes de K_1 , K_2 y coeficientes de correlación R^2 para los modelos de pseudo primer y segundo orden, respectivamente, empleando Fe_2O_3 como adsorbente.

Adsorbente	Contaminante	Pseudo primer orden		Pseudo segundo orden	
		K_1 (min^{-1})	R^2	K_2 ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$)	R^2
Fe_2O_3	AsO_4^{-3}	4.145×10^{-3}	0.7914	8.068×10^{-1}	0.9934
	CaCO_3	5.757×10^{-3}	0.5535	5.644×10^{-2}	0.9997
	Pb^{+2}	1.358×10^{-2}	0.5794	4.907×10^{-1}	0.9999

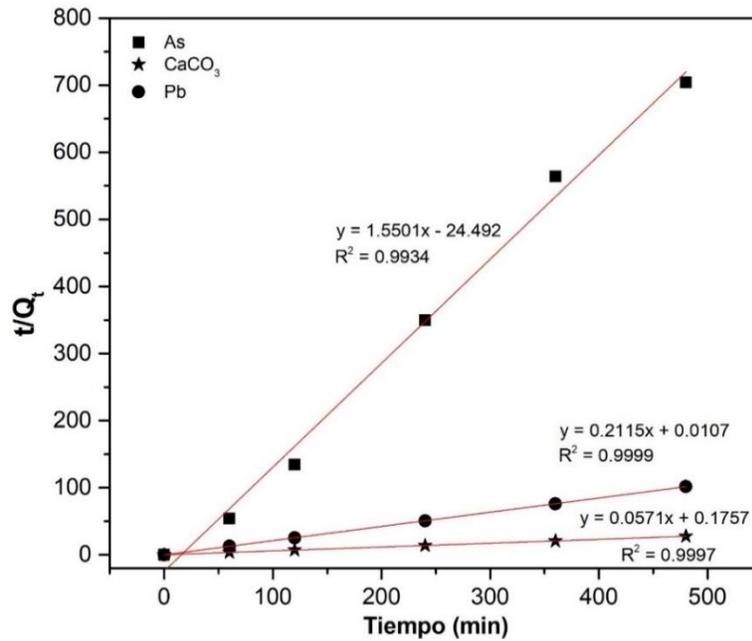


Figura 25. Modelo de pseudo segundo orden para los iones de AsO_4^{-3} , CaCO_3 y Pb^{+2} (25 mg L^{-1}) empleando Fe_2O_3 como adsorbente.

Al graficar Q_e vs. C_e para cada uno de los iones involucrados, se encontró que la isoterma de AsO_4^{-3} (Figura 26a) sigue un comportamiento similar a la isoterma 1C, por lo que la capacidad de adsorción será proporcional a la concentración del soluto hasta la formación de una meseta horizontal [30]. En este caso, la afinidad del adsorbato por el adsorbente es mayor en comparación con la afinidad entre adsorbatos; de igual forma confirma la existencia de sitios de adsorción disponibles para una mayor cantidad de adsorbato.

La Figura 26b, correspondiente a la isoterma obtenida para el CaCO_3 , sigue un comportamiento similar a la isoterma 3S, ya que presenta una pendiente al alza, indicando que la adsorción continúa conforme aumenta la concentración. De acuerdo con Bonilla *et al.* [21] este comportamiento se sigue cuando se cumplen 3 condiciones: (1) la molécula de adsorbato es mono funcional; (2) existe

una atracción intermolecular moderada, lo que conlleva al empaquetamiento en un arreglo vertical en la superficie de las moléculas adsorbidas; (3) existe una fuerte competencia entre adsorbatos por los sitios de adsorción del adsorbente.

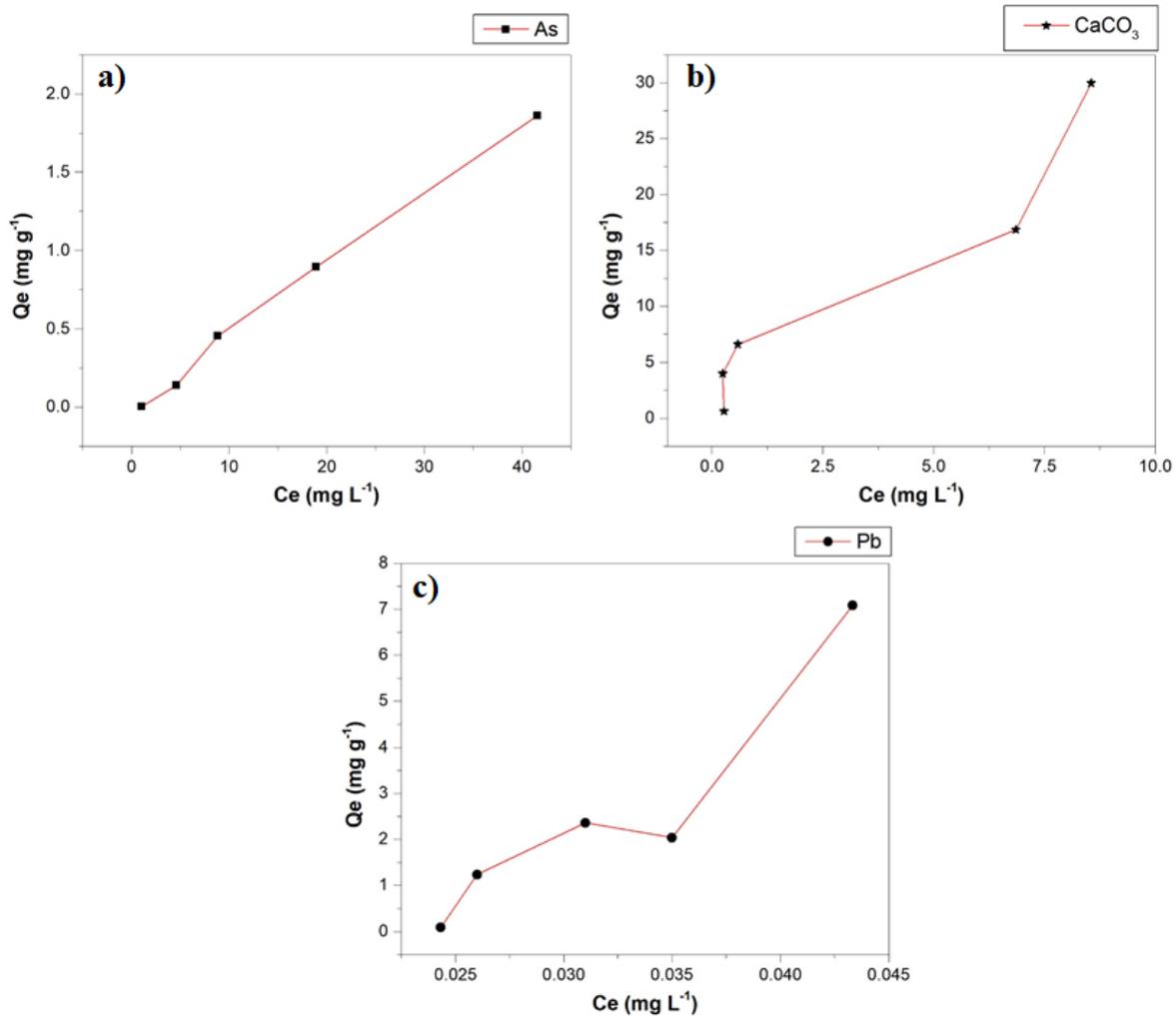


Figura 26. Isotherma de adsorción para AsO_4^{-3} a) CaCO_3 b) y Pb^{+2} c), empleando Fe_2O_3 como adsorbente.

Por su parte la adsorción de Pb^{+2} tiene un comportamiento similar a la isoterma 3L. La pequeña meseta, mostrada en la Figura 26c, indica que las moléculas de adsorbato expuestas a la superficie del adsorbente presentan la misma afinidad tanto por mayor cantidad de adsorbato como por la superficie, por lo que existe una interacción intermolecular entre solutos, formando una multicapa [30]; por ende, se obtiene una pendiente después de la meseta.

Los datos experimentales se ajustaron con los modelos de Langmuir I, II y III orden, así como con el modelo de Freundlich. Tanto la isoterma para la adsorción de AsO_4^{-3} y CaCO_3 presentan un

mejor ajuste con el modelo de Freundlich (Figura 27a y 27b), lo que indica que la adsorción de estos iones empleando óxido de hierro es más propensa a ocurrir en multicapas que en mono capa. Los valores de la constante n_F , mostrados en la Tabla 15, indican que la adsorción de AsO_4^{-3} no es favorable ($0 < n_F < 0.5969$), mientras que la de CaCO_3 es favorable, al ser mayor a la unidad ($n_F = 1.3609$). La adsorción de Pb^{+2} , por su parte, presenta un mejor ajuste con la isoterma de Langmuir III ($R^2=0.9759$) (Figura 27c), teniendo una q_m de 0.6553 mg g^{-1} .

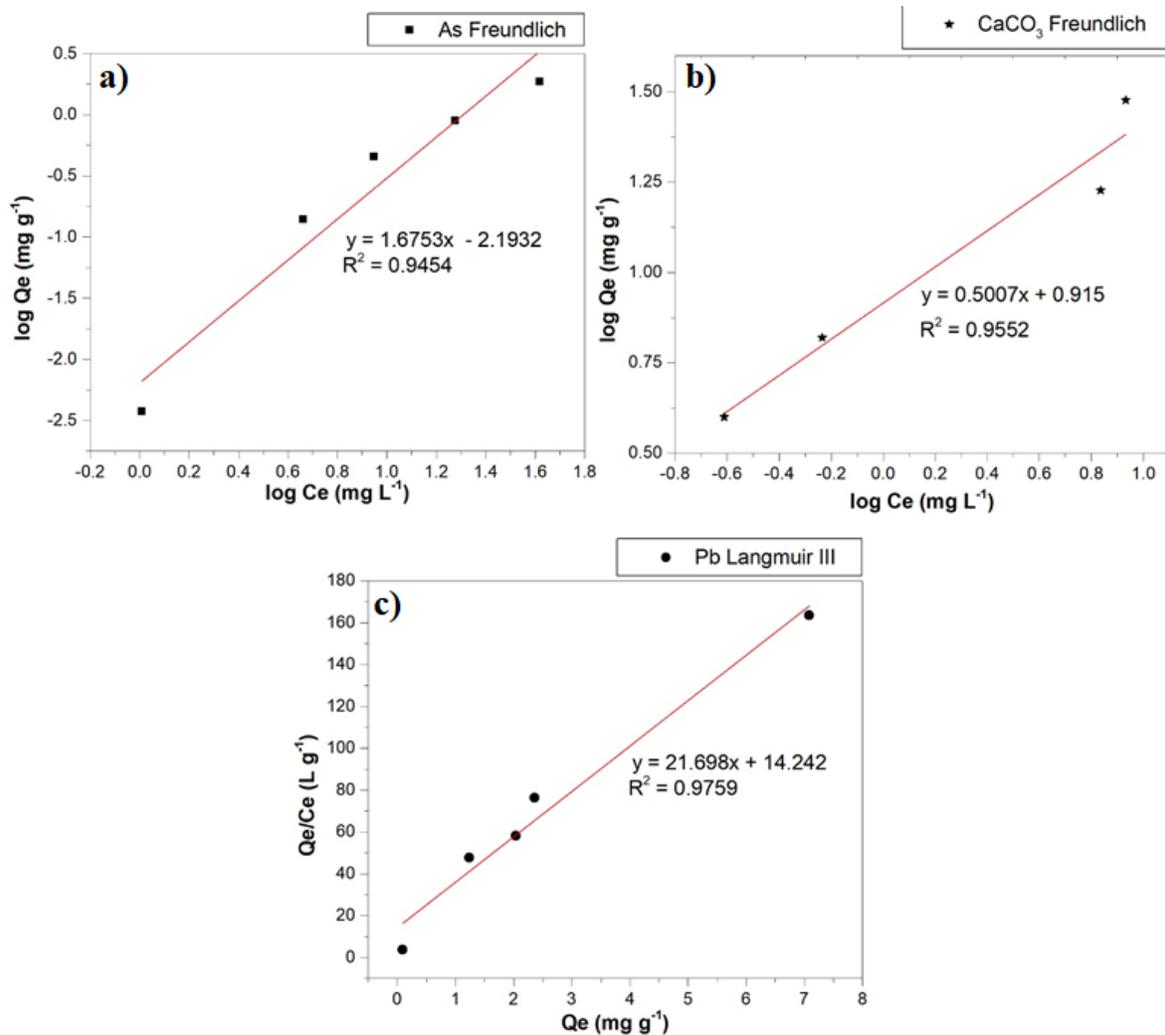


Figura 27. Ajuste de los datos experimentales mediante la Isotherma de Freundlich para la adsorción de AsO_4^{-3} a), isoterma de Freundlich para la adsorción de CaCO_3 b), e isoterma de Langmuir III para la adsorción de Pb^{+2} c), empleando Fe_2O_3 como adsorbente.

Tabla 15. Parámetros de las constantes de los modelos de Langmuir de I, II y III y Freundlich obtenidos de los datos experimentales empleando Fe₂O₃ como adsorbente.

Modelo	Parámetro	Unidades	Contaminante		
			AsO ₄ ⁻³	Pb ⁺²	CaCO ₃
Langmuir I	K_L	L mg ⁻¹	2.71×10^{-2}	25.426	8.80×10^{-2}
	q_m	mg g ⁻¹	0.2969	0.1138	56.81
	R ²		0.2449	0.3498	0.1619
Langmuir II	K_L	L mg ⁻¹	8.70×10^{-2}	26.819	8.65×10^{-3}
	q_m	mg g ⁻¹	0.039	0.0851	526.31
	R ²		0.9128	0.4604	0.3707
Langmuir III	K_L	L mg ⁻¹	1.52×10^{-2}	21.698	0.2244
	q_m	mg g ⁻¹	1.6578	0.6563	43.45
	R ²		0.3447	0.9759	0.1801
Freundlich	K_F	L mg ⁻¹	6.40×10^{-3}	*	5.3579
	n_F		0.5969	0.1695	1.3609
	R ²		0.9454	0.7154	0.9552

Una mayor remoción del ión plomo, en comparación con el arsenato, se debe principalmente a las condiciones de pH en las cuales se llevó a cabo la experimentación, ya que al emplear un pH neutro, los grupos hidroxilo localizados en la superficie de la magnetita se encuentran desprotonados en forma de FeO⁻, lo que favorece la atracción con cationes [80, 81].

7.2.4.5 TiO₂ nanoestructurado

La Figura 28a muestra la cinética de adsorción para los iones de AsO₄⁻³, CaCO₃ y Pb⁺² empleando TiO₂ como adsorbente. Se puede observar que la adsorción de CaCO₃ decrece a medida que aumenta el tiempo de contacto, mientras que la de AsO₄⁻³ y Pb⁺² se mantienen estables.

Por otra parte, en base a estas condiciones (C_0 : 25 mg L⁻¹) existe una baja remoción del ión sulfato. De acuerdo con Niu *et al.* la baja remoción de SO₄⁻² se debe a la débil competencia con el As por el adsorbente, incluso su influencia se puede considerar despreciable [82].

En la Figura 28b se observa que al variar el tiempo de contacto entre adsorbato y adsorbente los iones de los MPs presentan una remoción mayor al 95% en cualquier tiempo, mientras que la remoción de CaCO₃ sólo alcanza un máximo de 26% en los primeros dos tiempos.

En cuanto al porcentaje de remoción en base a la variación de las concentraciones (Figura 28c), se puede apreciar un incremento en la remoción de ambos MPs, así como una disminución en la adsorción de carbonatos y sulfatos a medida que se aumenta la concentración.

Tras emplear los modelos cinéticos y obtener el valor de las constantes para ambos (Tabla 16), el modelo de segundo orden presenta un mejor ajuste con los datos experimentales en base a los coeficientes de correlación obtenidos para las especies adsorbidas (Figura 29).

Tabla 16. Valores de las constantes de K_1 , K_2 y coeficientes de correlación R^2 para los modelos de pseudo primer y segundo orden, respectivamente, empleando TiO_2 como adsorbente.

Adsorbente	Contaminante	Pseudo primer orden		Pseudo segundo orden	
		K_1 (min^{-1})	R^2	K_2 (g mg L min^{-1})	R^2
TiO_2	AsO_4^{-3}	1.01×10^{-2}	0.3140	5.08×10^{-1}	0.9999
	$CaCO_3$	6.90×10^{-4}	0.0109	1.65×10^{-2}	0.9866
	Pb^{+2}	4.14×10^{-3}	0.0756	1.3086	0.9999

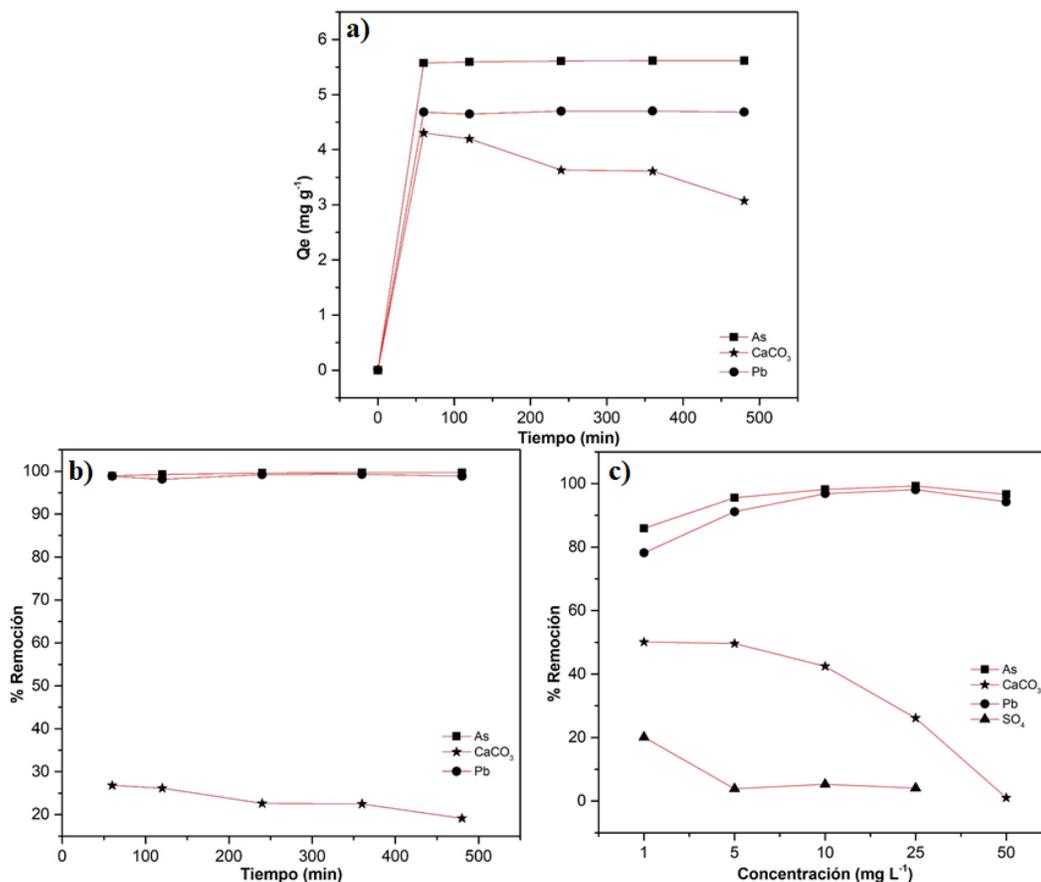


Figura 28. a) Cinética de adsorción de los iones de AsO_4^{-3} , $CaCO_3$ y Pb^{+2} empleando TiO_2 como adsorbente (concentración inicial; 25 mg L^{-1} ; adsorbente: 0.1 g; pH: 7; Temperatura: 25 C); b) Porcentaje de remoción en base al tiempo a una concentración de 25 mg L^{-1} ; c) Porcentaje de remoción en base a las concentraciones a un tiempo de 2 h.

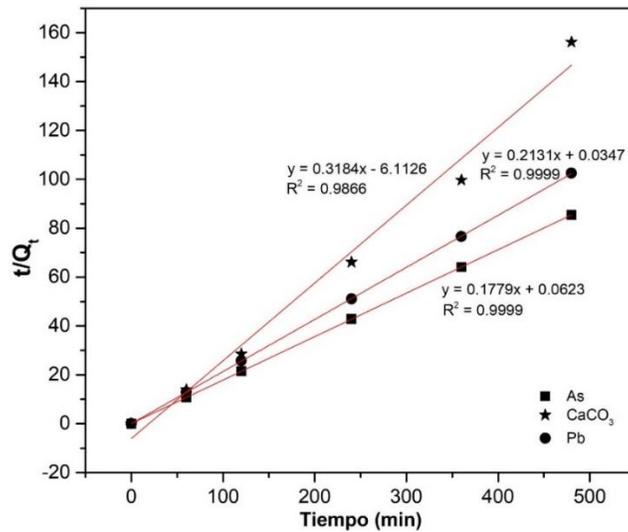


Figura 29. Modelo de pseudo segundo orden para los iones de AsO_4^{-3} , CaCO_3 y Pb^{+2} (25 mg L^{-1}) empleando TiO_2 como adsorbente.

Las isothermas de adsorción obtenidas para cada uno de los iones de AsO_4^{-3} , CaCO_3 y Pb^{+2} se observan en las Figuras 30a, 30b y 30c, respectivamente. Las isothermas de iones metálicos tienen un comportamiento similar a la isoterma 1S, lo que indica que los iones presentan un ordenamiento vertical en la adsorción, el cual es causado por la precipitación superficial del soluto en la superficie del adsorbente [30].

En cuanto a la isoterma del carbonato, esta tiene un comportamiento similar a la isoterma 2L, por lo que los datos obtenidos en la experimentación se pueden representar con la isoterma de Langmuir, ya que, de acuerdo con su descripción, los adsorbatos presentan una alta afinidad por el adsorbente [30].

Al emplear los modelos de isothermas de Freundlich y de Langmuir de I, II y III orden, se corrobora que el carbonato presenta un mejor ajuste empleando la isoterma de Langmuir dado $R^2=0.8992$ (Figura 31b). Por consiguiente, se puede decir que la pendiente en la isoterma (Figura 30b) se debe a la saturación de la monocapa, por lo que a una concentración mayor a 25 mg L^{-1} las nanopartículas de dióxido de titanio dejarán de adsorber. La q_m tiene un valor de 5.5340 y 7.6628 mg g^{-1} , de acuerdo con los modelos de Langmuir de I y II orden, respectivamente.

Para el caso de los MPs, estos se ajustan con ambos modelos (Figura 31a y 31c), de acuerdo con los valores de correlación mostrados en la Tabla 17.

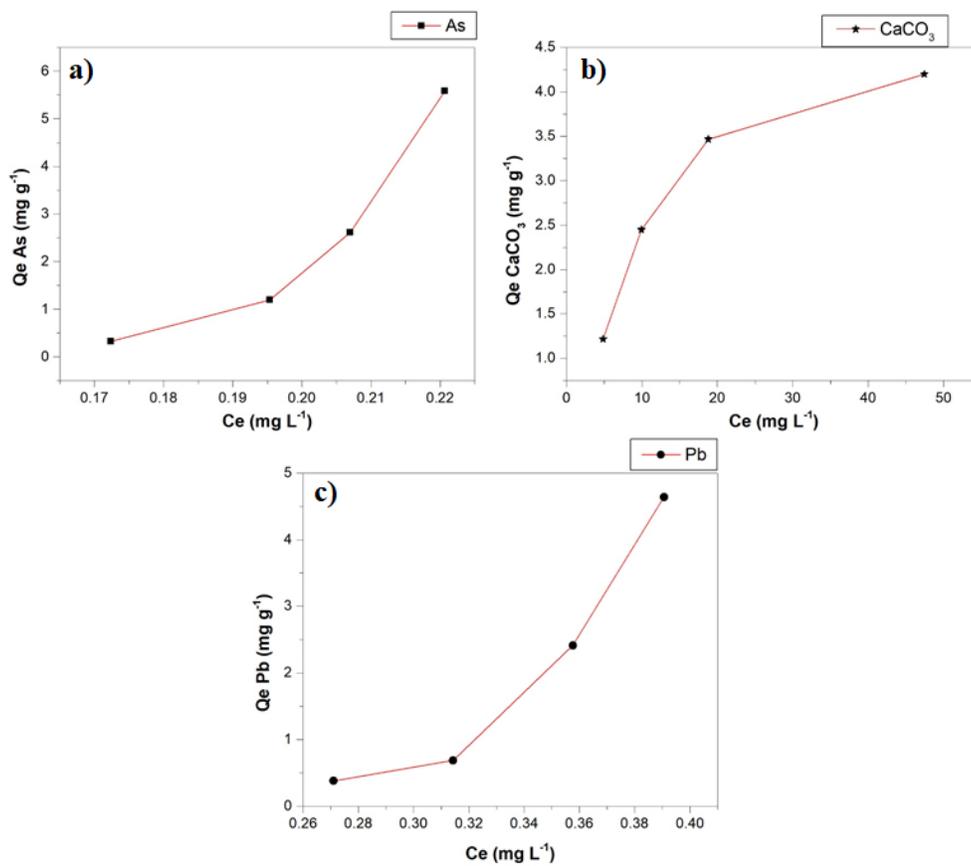


Figura 30. Isotherma de adsorción para AsO_4^{-3} a) CaCO_3 b) y Pb^{+2} c) empleando TiO_2 como adsorbente.

Dadas las condiciones de pH neutro, la especie de arsénico se encuentra como oxianión en forma de H_2AsO_4^- y HAsO_4^{2-} , por lo que su elevada tasa de adsorción se debe a la atracción electrostática entre el oxianión y la superficie de TiO_2 , la cual se encuentra cargada positivamente a estas condiciones [42].

Por su parte, de acuerdo con Yan *et al.* la remoción tanto del ión de Pb^{+2} como Ca^{+2} se puede explicar mediante la precipitación de estos cationes en la superficie del adsorbente debido a la formación de un complejo ternario con el As presente, de la forma de Pb-As(V)-TiO_2 y Ca-As(V)-TiO_2 , respectivamente [83]. Del mismo modo, Hu *et al.* reporta que la toma de As(V) como de Ca^{+2} incrementa de manera sinérgica estando ambos en aguas subterráneas [84].

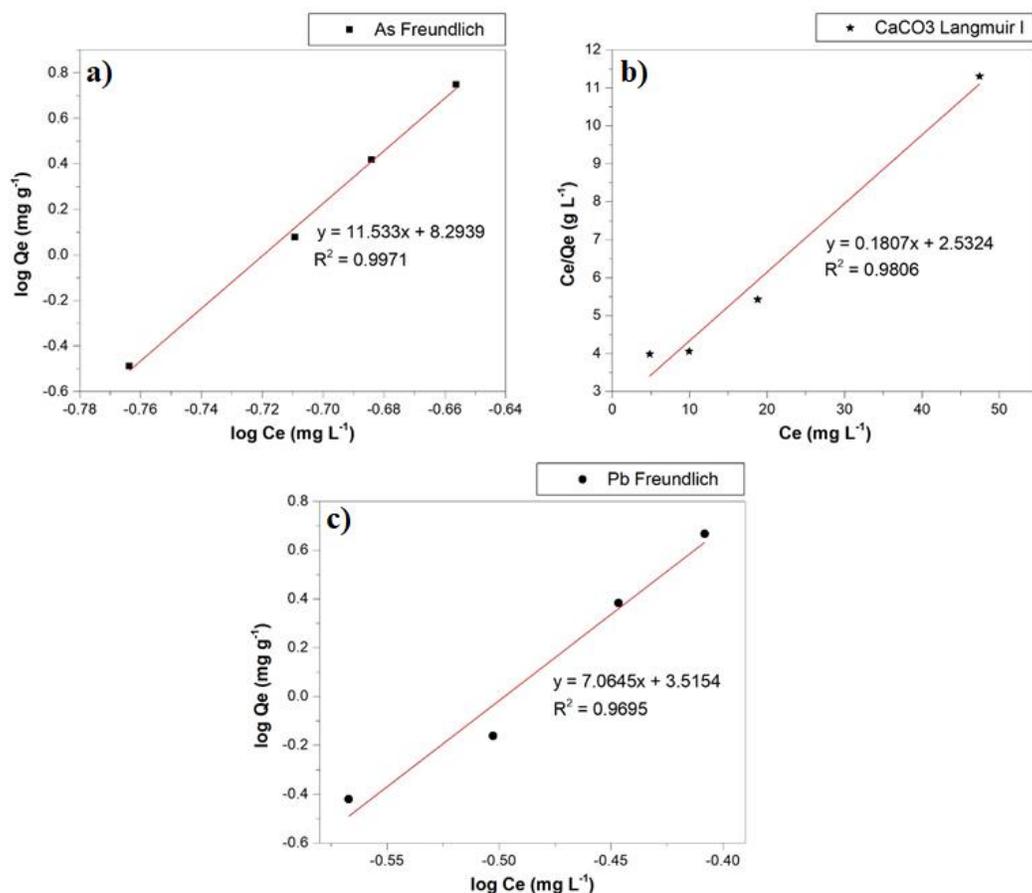


Figura 31. Ajuste de los datos experimentales mediante la Isoterma de Freundlich para la adsorción de AsO_4^{-3} a), isoterma de Langmuir I para la adsorción de CaCO_3 b), e isoterma de Freundlich para la adsorción de Pb^{+2} c), empleando TiO_2 como adsorbente.

Tabla 17. Parámetros de las constantes de los modelos de Langmuir de I, II y II y Freundlich obtenidos de los datos experimentales empleando TiO_2 como adsorbente.

Modelo	Parámetro	Unidades	Contaminante		
			AsO_4^{-3}	Pb^{+2}	CaCO_3
Langmuir I	K_L	L mg^{-1}	4.58	2.5191	0.0713
	q_m	mg g^{-1}	0.0957	0.1812	5.5340
	R^2		0.9068	0.9706	0.9806
Langmuir II	K_L	L mg^{-1}	4.599	2.5287	0.0402
	q_m	mg g^{-1}	0.0914	0.1771	7.6628
	R^2		0.9341	0.9848	0.9782
Langmuir III	K_L	L mg^{-1}	4.4318	2.467	-0.0522
	q_m	mg g^{-1}	0.1617	0.2209	0.017
	R^2		0.9993	0.9988	0.796
Freundlich	K_F	L mg^{-1}	*	*	0.6208
	n_F		0.0867	0.1415	1.8796
	R^2		0.9971	0.9695	0.8924

7.2.4.6 ZnO nanoestructurado

La cinética de adsorción para la mezcla de contaminantes empleando ZnO como adsorbente se muestra en la Figura 32a. En ella se puede observar una estabilidad en la adsorción de arsenato y plomo, así como un decremento en la adsorción de carbonatos, a medida que aumenta el tiempo de contacto.

En la Figura 32b se puede observar que el CaCO_3 obtuvo una remoción de 40% a una determinada concentración (25 mg L^{-1}), no obstante, esta fue disminuyendo a medida que pasaba el tiempo de contacto. De igual forma se puede apreciar una remoción mayor al 90% para ambos metales.

De acuerdo con la Figura 32c, la remoción del ión Pb^{+2} aumenta a medida que se aumenta la concentración. Esto se atribuye al hecho de que la fuerza motriz, la cual depende del gradiente de concentración, aumenta de forma proporcional con el aumento en la concentración de Pb^{+2} . De acuerdo con lo reportado por Azizi *et al.* las altas tasas de remoción mostradas se ven influenciadas por el pH al cual se llevó a cabo la experimentación, ya que a medida que el pH se incrementa, el número de protones en la superficie del nano adsorbente disminuye, por lo que más grupos negativos estarán disponibles para la complejación o unión con el catión metálico. De esta forma, el ión divalente de Pb se une con la superficie en los electrones libres de oxígeno en la nanopartícula de ZnO [85].

Por otra parte, el ión AsO_4^{-3} también presenta una tasa elevada de remoción, no obstante, esta disminuye notablemente a una concentración de 50 mg L^{-1} (Figura 32c). El porcentaje removido de arsenato es similar al reportado por River-Reyna *et al.* (93%), con la diferencia de que emplea obscuridad en el proceso de adsorción. La remoción se puede explicar debido a que este existe como $\text{H}_2\text{AsO}_4^{-2}$ al estar a un pH 7, por lo que tendrá una atracción por las cargas positivas encontradas en la superficie del óxido de zinc [45]. El decremento puede deberse a la saturación de la monocapa.

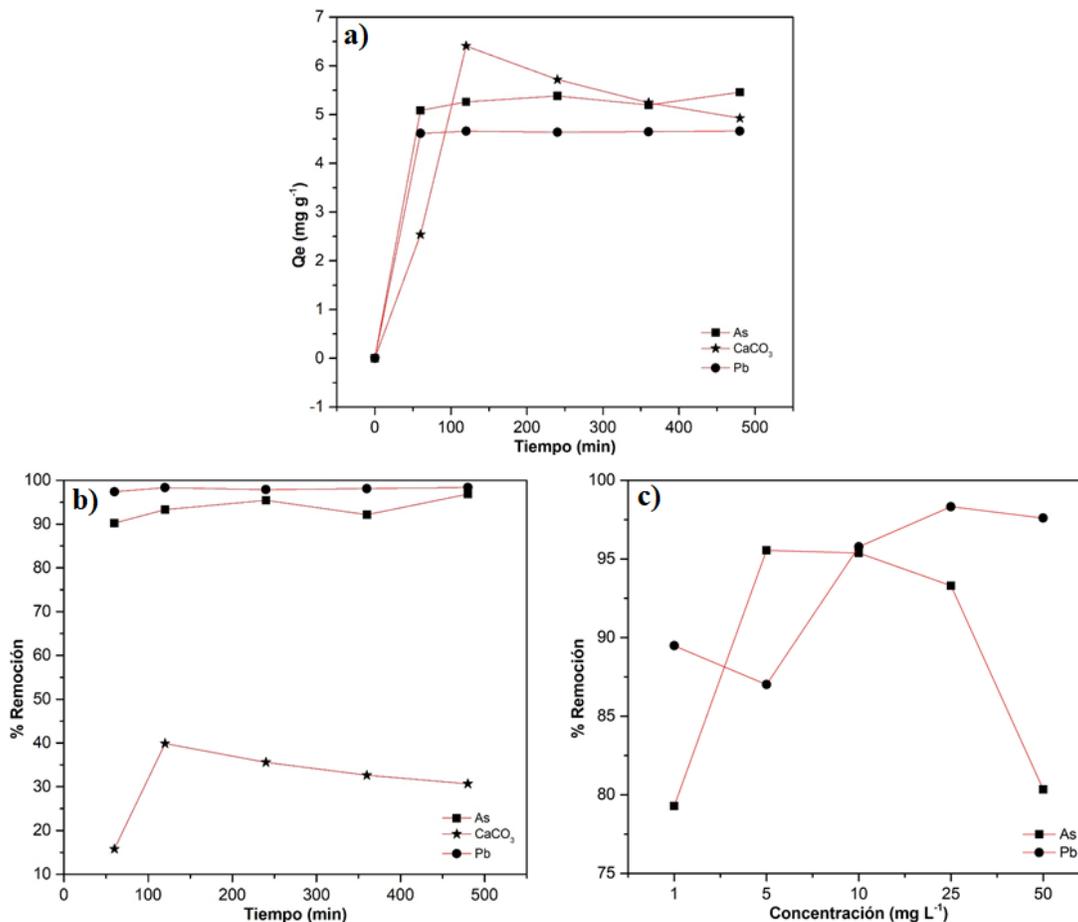


Figura 32. a) Cinética de adsorción de los iones de AsO_4^{-3} , CaCO_3 y Pb^{+2} empleando ZnO como adsorbente (concentración inicial; 25 mg L^{-1} ; adsorbente: 0.1 g ; pH: 7; Temperatura: 25 C); b) Porcentaje de remoción en base al tiempo a una concentración de 25 mg L^{-1} ; c) Porcentaje de remoción en base a las concentraciones a un tiempo de 2 h.

Al obtener los coeficientes de correlación (Tabla 18), empleando los modelos de pseudo primero y segundo orden, la adsorción de los iones de arsenato y plomo presenta un mejor ajuste con el modelo de segundo orden (Figura 33).

Las isotermas de adsorción obtenidas se muestran en la Figura 34a y 34b. En ellas se puede apreciar que la adsorción de ambas especies metálicas sigue un comportamiento similar a la isoterma 2L. La cual sigue la premisa de que a mayor concentración de adsorbatos, mayor será la capacidad de adsorción hasta que el número de los sitios de adsorción sea limitado. De igual forma indica que no existe una interacción intermolecular entre solutos, por lo que la meseta representa la capacidad máxima de adsorción [30].

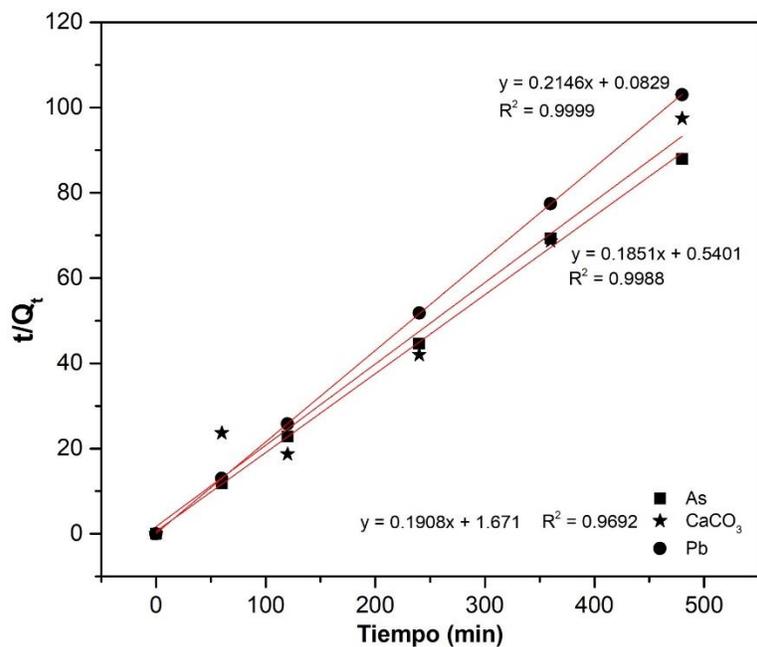


Figura 33. Modelo de pseudo segundo orden para los iones de AsO_4^{3-} , $CaCO_3$ y Pb^{2+} (25 mg L^{-1}) empleando ZnO como adsorbente.

Tabla 18. Valores de las constantes de K_1 , K_2 y coeficientes de correlación R^2 para los modelos de pseudo primer y segundo orden, respectivamente, empleando ZnO como adsorbente.

Adsorbente	Contaminante	Pseudo primer orden		Pseudo segundo orden	
		$K_1 \text{ (min}^{-1}\text{)}$	R^2	$K_2 \text{ (g mg L min}^{-1}\text{)}$	R^2
ZnO	AsO_4^{3-}	1.38×10^{-3}	0.0321	6.34×10^{-2}	0.9988
	$CaCO_3$	2.76×10^{-3}	0.3585	2.17×10^{-2}	0.9692
	Pb^{2+}	3.91×10^{-3}	0.0822	5.55×10^{-1}	0.9999

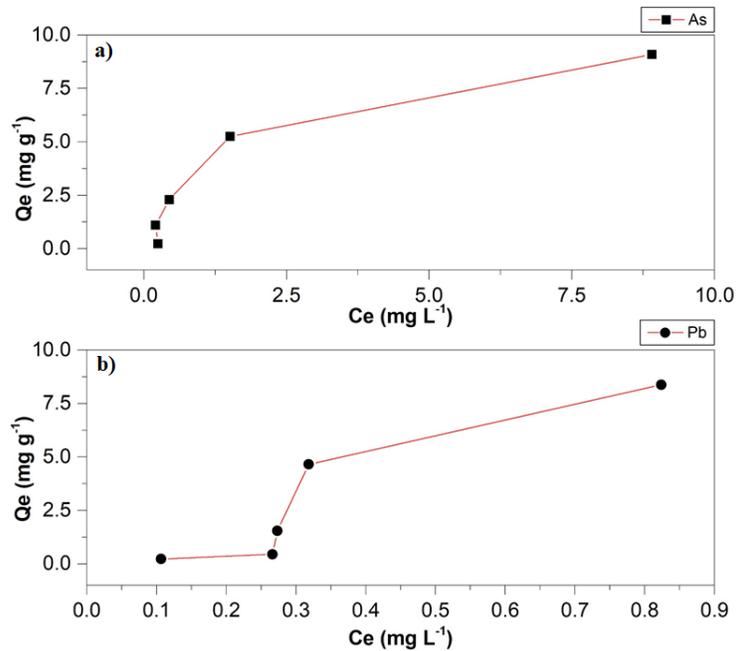


Figura 34. Isotherma de adsorción para AsO_4^{-3} a) y Pb^{+2} b), empleando ZnO como adsorbente.

Al emplear los modelos de Langmuir y Freundlich, se corrobora que la adsorción para el ión de AsO_4^{-3} se describe mejor de acuerdo con el modelo de Freundlich, mientras que la del Pb^{+2} con el modelo de Langmuir II (Figura 35a y 35b, respectivamente), dado los coeficientes de correlación mostrados en la Tabla 19. De esta forma, la adsorción de Pb^{+2} se da en monocapa, teniendo un valor de q_m de Pb^{+2} 1.2268 mg g^{-1} , a diferencia de la adsorción de As, la cual se da en multicapa teniendo un valor de la constante n_F mayor a la unidad.

La remoción de ambos iones (As y Pb^{+2}) por parte del ZnO se explica ya que este es un óxido anfótero. De acuerdo con Fatehah *et al.* la presencia de agua hidroliza al ZnO creando un revestimiento de hidróxido en la superficie del mismo (Zn-OH), el cual reaccionará tanto con iones H^+ como con iones OH^- , modificando la carga de la superficie del ZnO [86]. De esta forma al recibir un H^+ , su superficie se compondrá como Zn-OH^{+2} atrayendo al arsenato, mientras que al recibir un OH^- , su superficie se compondrá de Zn-O^- permitiendo la atracción del ión de Pb^{+2} .

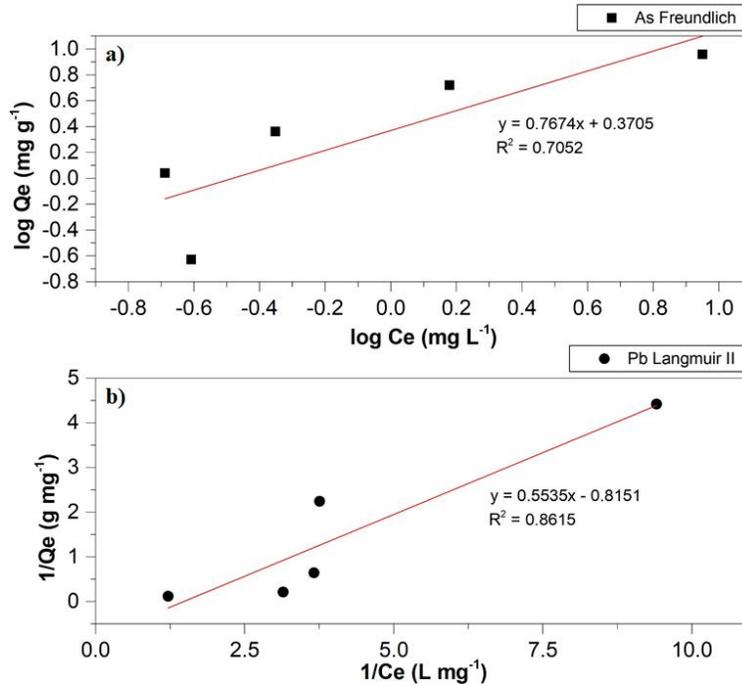


Figura 35. Ajuste de los datos experimentales mediante la Isoterma de Freundlich para la adsorción de AsO_4^{3-} a), e isoterma de Langmuir II para la adsorción de Pb^{+2} b), empleando ZnO como adsorbente.

Tabla 19. Parámetros de las constantes de los modelos de Langmuir de I, II y II y Freundlich obtenidos de los datos experimentales empleando ZnO como adsorbente.

Modelo	Parámetro	Unidades	Contaminante	
			AsO_4^{3-}	Pb^{+2}
Langmuir I	K_L	L mg^{-1}	0.153	1.065
	q_m	mg g^{-1}	16.33	2.060
	R^2		0.2784	0.3109
Langmuir II	K_L	L mg^{-1}	0.0659	1.4726
	q_m	mg g^{-1}	29.91	1.2268
	R^2		0.3628	0.8615
Langmuir III	K_L	L mg^{-1}	-0.2283	1.2261
	q_m	mg g^{-1}	17.5996	2.5409
	R^2		0.1479	0.5897
Freundlich	K_F	L mg^{-1}	2.3469	14.115
	n_F		1.3031	0.5425
	R^2		0.7052	0.774

7.2.5 Pruebas de adsorción en el filtro

El prototipo del filtro consta de un cilindro de 25 cm de largo y 5 cm de diámetro. Se compone en su mayoría de PVC. En su interior cuenta con 5 divisiones correspondientes a 5 cartuchos en los cuales se colocan polvos de Fe_2O_3 , ZnO y TiO_2 , la biomasa fúngica y la arcilla (Figura 36).

El porcentaje de remoción obtenido para la mezcla de contaminantes se muestra en la Tabla 20. Se puede apreciar que el ión AsO_4^{-3} tuvo una remoción máxima del 50%, mientras que el ión Pb^{+2} una del 78%. Por su parte no hubo remoción alguna de sulfatos y carbonatos, inclusive hubo un aumento en la concentración de los carbonatos. Este aumento se atribuye a la presencia del ión Ca^{+2} proveniente de la arcilla MT, dada la capacidad de intercambio catiónico por los iones de Pb^{+2} .



Figura 36. Imagen del filtro diseñado.

Tabla 20. Porcentaje de remoción de MPs durante el paso del flujo por el filtro basado en Fe_2O_3 , TiO_2 y ZnO , arcilla MT y biomasa fúngica.

Réplica	% Remoción	
	AsO_4^{-3}	Pb^{+2}
1	37.21	47.03
2	42.32	74.81
3	50.15	78.76

8 Conclusiones

El rendimiento de quitosano extraído de *Aspergillus niger* mediante tratamiento alcalino y ácido fue de 110 mg g^{-1} de biomasa. En las pruebas de adsorción, el porcentaje de remoción obtenido al emplear biomasa fúngica fue similar a su contraparte, el quitosano comercial, lo que representa una alternativa sustentable ya que el aprovechamiento y uso de la biomasa fúngica como adsorbente, en comparación con el uso de quitosano comercial, reduce el uso de materias primas, así como la contaminación generada por el uso de químicos durante el proceso de extracción.

Se diseñó, construyó y evaluó un filtro para tratar agua contaminada aprovechando las propiedades adsorptivas de la arcilla montmorillonita y la biomasa fúngica, así como los procesos fotocatalíticos y la superficie específica de Fe_2O_3 , TiO_2 y ZnO nanoestructurados. Una vez realizadas las pruebas, este tuvo una eficiencia de remoción del 50% del ión AsO_4^{-3} y del 78% del ión de Pb^{+2} . No obstante, se considera continuar con más investigaciones para incrementar la eficiencia de remoción para aplicaciones comerciales.

El aprovechamiento de materiales adsorbentes de origen natural y de bajo costo representa una alternativa viable para contribuir en dos de los 17 objetivos del desarrollo sustentable: i) el agua limpia y saneamiento y, ii) la producción y consumo responsable. Se considera relevante continuar con la búsqueda de materiales adsorbentes de bajo costo y altas eficiencias de remoción, ante el creciente número de personas afectadas por el consumo de agua contaminada.

9 Referencias

1. R.P. Schwarzenbach, T. Egli, T.B. Hofstetter, U. Von Gunten, and B. Wehrli. Global water pollution and human health. *Annu. Rev. Env. Resour.* 35 (2010) 109-136.
2. L.M. Camacho, M. Gutiérrez, M.T. Alarcón-Herrera, M. De Lourdes-Villalba, and S. Deng. Occurrence and treatment of arsenic in groundwater and soil in northern Mexico and southwestern USA. *Chemosphere.* 83 (2011) 211-225.
3. F. Fu and Q. Wang. Removal of heavy metal ions from wastewaters: a review. *J. Environ. Manage.* 92 (2011) 407-418.
4. F. Fernández-Luqueño, P. Gamero-Melo, F. López-Valdez, E.N. Aguilera-González, M.d.S. García-Guillermo, G. Hernández-Martínez, O. Fernández-Fernández, M.A. Álvarez-Garza, and I.R. Pérez-Velázquez. Physicochemical and microbiological characterisation for drinking water quality assessment in Southeast Coahuila, Mexico. *Int. J. Environ. Pollut.* 59 (2016) 78-92.
5. G. Singh, S. Kaushik, and S. Mukherji. Revelations of an overt water contamination. *Med. J. Armed Forces India.* 73 (2017) 250-255.
6. J. Wei, Y. Wei, and A. Western. Evolution of the societal value of water resources for economic development versus environmental sustainability in Australia from 1843 to 2011. *Global Environ. Chang.* 42 (2017) 82-92.
7. WHO (World Health Organization). Water, health and ecosystems. WHO. (2018).
8. F. Fernandez-Luqueno, F. López-Valdez, P. Gamero-Melo, S. Luna-Suárez, E. Aguilera-González, A. Martínez, M. García-Guillermo, G. Hernández-Martínez, R. Herrera-Mendoza, and M. Álvarez-Garza. Heavy metal pollution in drinking water-a global risk for human health: A review. *Afr. J. Environ. Sci. Technol.* 7 (2013) 567-584.
9. S. Chowdhury, M.J. Mazumder, O. Al-Attas, and T. Husain. Heavy metals in drinking water: occurrences, implications, and future needs in developing countries. *Sci. Total Environ.* 569 (2016) 476-488.
10. T.R. McClintock, Y. Chen, J. Bundschuh, J.T. Oliver, J. Navoni, V. Olmos, E.V. Lepori, H. Ahsan, and F. Parvez. Arsenic exposure in Latin America: Biomarkers, risk assessments and related health effects. *Sci. Total Environ.* 429 (2012) 76-91.
11. J. Bundschuh, M.I. Litter, F. Parvez, G. Román-Ross, H.B. Nicolli, J.-S. Jean, C.W. Liu, D. López, M.A. Armienta, and L.R. Guilherme. One century of arsenic exposure in Latin America: a review of history and occurrence from 14 countries. *Sci. Total Environ.* 429 (2012) 2-35.
12. P. Mandal. An insight of environmental contamination of arsenic on animal health. *Emerg. Contam.* 3 (2017) 17-22.

13. R.K. Anantha and S. Kota. Removal of lead by adsorption with the renewable biopolymer composite of feather (*Dromaius novaehollandiae*) and chitosan (*Agaricus bisporus*). *Environ. Technol. Innov.* 6 (2016) 11-26.
14. H.L. Needleman and D. Bellinger. The health effects of low level exposure to lead. *Annu. Rev. Publ. Health.* 12 (1991) 111-140.
15. C.R. Hayes and N.D. Skubala. Is there still a problem with lead in drinking water in the European Union? *J. Water Health.* 7 (2009) 569-580.
16. S.D. Faust and O.M. Aly, *Adsorption processes for water treatment*, Elsevier, New York, 2013.
17. I. Ali and V. Gupta. Advances in water treatment by adsorption technology. *Nat. Protoc.* 1 (2006) 2661.
18. D.M. Ruthven, *Principles of adsorption and adsorption processes*, John Wiley & Sons, New York, 1984.
19. M. Izquierdo Sanchis, *Eliminación de metales pesados en aguas mediante bioadsorción. Evaluación de materiales y modelación del proceso*, Universitat de València, Valencia, 2010.
20. H. Qiu, L. Lv, B.C. Pan, Q.J. Zhang, W.M. Zhang, and Q.X. Zhang. Critical review in adsorption kinetic models. *J. Zhejiang Univ. Sci. A.* 10 (2009) 716-724.
21. A. Bonilla-Petriciolet, D.I. Mendoza-Castillo, and H.E. Reynel-Ávila, *Adsorption processes for water treatment and purification*, Springer, Switzerland, 2017.
22. H. Yuh-Shan. Citation review of Lagergren kinetic rate equation on adsorption reactions. *Scientometrics.* 59 (2004) 171-177.
23. G.L. Dotto, N.P.G. Salau, J.S. Piccin, T.R.S.A. Cadaval, and L.A.A. de Pinto. *Adsorption Kinetics in Liquid Phase: Modeling for Discontinuous and Continuous Systems*, Springer. 2017, p. 53-76.
24. C. Giles, T. MacEwan, S. Nakhwa, and D. Smith. A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids. *J. Chem. Soc.* 1 (1960) 3973-3993.
25. I. Langmuir. The constitution and fundamental properties of solids and liquids. II. Liquids. *J. Am. Chem. Soc.* 39 (1917) 1848-1906.
26. K.Y. Foo and B.H. Hameed. Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. *Chem. Eng. J.* 156 (2010) 2-10.
27. G. Crini. Recent developments in polysaccharide-based materials used as adsorbents in wastewater treatment. *Prog. Polym. Sci.* 30 (2005) 38-70.

28. K.G. Bhattacharyya and S.S. Gupta. Adsorption of a few heavy metals on natural and modified kaolinite and montmorillonite: a review. *Adv. Colloid Interface Sci.* 140 (2008) 114-131.
29. M. Annaduzzaman, Chitosan biopolymer as an adsorbent for drinking water treatment: Investigation on arsenic and uranium, KTH Royal Institute of Technology, 2015.
30. J.S. Piccin, T.R.S.A. Cadaval, L.A.A. de Pinto, and G.L. Dotto. Adsorption isotherms in liquid phase: experimental, modeling, and interpretations, Springer. 2017, p. 19-51.
31. S.E. Bailey, T.J. Olin, R.M. Bricka, and D.D. Adrian. A review of potentially low-cost sorbents for heavy metals. *Water Res.* 33 (1999) 2469-2479.
32. M.K. Uddin. A review on the adsorption of heavy metals by clay minerals, with special focus on the past decade. *Chem. Eng. J.* 308 (2017) 438-462.
33. R. Zhu, Q. Chen, Q. Zhou, Y. Xi, J. Zhu, and H. He. Adsorbents based on montmorillonite for contaminant removal from water: A review. *Appl. Clay Sci.* 123 (2016) 239-258.
34. M.F. Brigatti, E. Galan, and B. Theng. Structure and mineralogy of clay minerals, Elsevier. 2013, p. 21-81.
35. M. Russo, F. Di Natale, V. Prigione, V. Tigini, A. Marzocchella, and G. Varese. Adsorption of acid dyes on fungal biomass: Equilibrium and kinetics characterization. *Chem. Eng. J.* 162 (2010) 537-545.
36. G.M. Gadd. Biosorption: critical review of scientific rationale, environmental importance and significance for pollution treatment. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 84 (2009) 13-28.
37. S.X. Li, S.J. Hu, D.M. Li, W.W. Duan, W.Q. Xia, and Z.J. Zheng, in: *Advanced Materials Research. The Characteristics of Chitosan Applied in Drinking Water Treatment.* Trans Tech Publ. 2011.
38. N. Nwe, T. Furuike, and H. Tamura. Chitin and chitosan from terrestrial organisms. Chitin, chitosan, oligosaccharides and their derivatives: Biological activities and applications. (2010) 3-10.
39. T. Viraraghavan and A. Srinivasan. *Fungal biosorption and biosorbents*, Springer. 2011, p. 143-158.
40. M.S. Diallo, N.A. Fromer, and M.S. Jhon. *Nanotechnology for sustainable development: retrospective and outlook*, Springer. 2013, p. 1-16.
41. S. Lata and S. Samadder. Removal of arsenic from water using nano adsorbents and challenges: a review. *J. Environ. Manage.* 166 (2016) 387-406.
42. N. Deedar and I. Aslam. Evaluation of the adsorption potential of titanium dioxide nanoparticles for arsenic removal. *J. Environ. Sci.* 21 (2009) 402-408.

43. G. Ghasemzadeh, M. Momenpour, F. Omid, M.R. Hosseini, M. Ahani, and A. Barzegari. Applications of nanomaterials in water treatment and environmental remediation. *Front. Env. Sci. Eng.* 8 (2014) 471-482.
44. S. Mahdavi, M. Jalali, and A. Afkhami. Removal of heavy metals from aqueous solutions using Fe₃O₄, ZnO, and CuO nanoparticles, Springer. 2012, p. 171-188.
45. N. Rivera-Reyna, L. Hinojosa-Reyes, J.L. Guzmán-Mar, Y. Cai, K. O'Shea, and A. Hernández-Ramírez. Photocatalytical removal of inorganic and organic arsenic species from aqueous solution using zinc oxide semiconductor. *Photochem. Photobiol. Sci.* 12 (2013) 653-659.
46. L.E. López-Jácome, M. Hernández-Durán, C.A. Colín-Castro, S. Ortega-Peña, G. Cerón-González, and R. Franco-Cendejas, Las tinciones básicas en el laboratorio de microbiología, in *Investigación en discapacidad*. Medigraphic: México D.F. 2014, p. 10-18.
47. H. Al-Sheikh and R. Yehia. In vitro antifungal efficacy of *Aspergillus niger* ATCC 9642 chitosan-AgNPs composite against post-harvest disease of citrus fruits. *Appl. Biochem. Micro.* 52 (2016) 413-420.
48. P. Llewellyn, F. Rodriguez-Reinoso, J. Rouquerol, and N. Seaton. Is the BET equation applicable to microporous adsorbents? *Stud. Surf. Sci. Catal.* 160 (2007) 49.
49. M. Thommes, K. Kaneko, A.V. Neimark, J.P. Olivier, F. Rodriguez-Reinoso, J. Rouquerol, and K.S. Sing. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure Appl. Chem.* 87 (2015) 1051-1069.
50. D. Mohan and C.U. Pittman Jr. Arsenic removal from water/wastewater using adsorbents: a critical review. *J. Hazard. Mater.* 142 (2007) 1-53.
51. V. Gupta and A. Rastogi. Biosorption of lead from aqueous solutions by green algae *Spirogyra* species: kinetics and equilibrium studies. *J. Hazard. Mater.* 152 (2008) 407-414.
52. T. Terdkiatburana, S. Wang, and M. Tadé. Competition and complexation of heavy metal ions and humic acid on zeolitic MCM-22 and activated carbon. *Chem. Eng. J.* 139 (2008) 437-444.
53. R. Apiratikul and P. Pavasant. Sorption of Cu²⁺, Cd²⁺, and Pb²⁺ using modified zeolite from coal fly ash. *Chem. Eng. J.* 144 (2008) 245-258.
54. D.B. Xu, C.P. Madrid, M. Röhr, and C.P. Kubicek. The influence of type and concentration of the carbon source on production of citric acid by *Aspergillus niger*. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 30 (1989) 553-558.
55. M. Papagianni. Advances in citric acid fermentation by *Aspergillus niger*: biochemical aspects, membrane transport and modeling. *Biotechnol. Adv.* 25 (2007) 244-263.

56. V. Maghsoodi and S. Yaghmaei. Comparison of solid substrate and submerged fermentation for chitosan production by *Aspergillus niger*. *Sci. Iran.* 17 (2010) 153.
57. P. Pochanavanich and W. Suntornsuk. Fungal chitosan production and its characterization. *Lett. Appl. Microbiol.* 35 (2002) 17-21.
58. Y.A. Lemus, G.M. Rodríguez, R.A. Cuervo, J.A. Durán Vanegas, C.L. Zuluaga, and G. Rodríguez, in: Guillermo de Ockham : Revista científica. Determinación de la factibilidad del hongo *Metarhizium anisopliae* para ser usado como control biológico de la hormiga arriera (*Atta cephalotes*). Colombia: Universidad de San Buenaventura. 2008.
59. K.J. Hu, J.L. Hu, K.P. Ho, and K.W. Yeung. Screening of fungi for chitosan producers, and copper adsorption capacity of fungal chitosan and chitosanaceous materials. *Carbohydr. Polym.* 58 (2004) 45-52.
60. R. Chhabra, A. Sachdeva, G. Mathur, P. Sharma, N. Goswami, C.K. Jain, S.K. Sharma, and A. Mathur. Enhanced production of fungal chitosan from *Aspergillus niger* using statistical optimization. *J. Chitin Chitosan Sci.* 2 (2014) 70-74.
61. T. Philibert, B.H. Lee, and N. Fabien. Current status and new perspectives on chitin and chitosan as functional biopolymers. *Appl. Biochem. Biotechnol.* 181 (2017) 1314-1337.
62. P. Sivashankari and M. Prabakaran. Deacetylation modification techniques of chitin and chitosan, Elsevier. 2017, p. 117-133.
63. W. Tianqi, L. Hanxiang, W. Manyi, and T. Tianwei. Integrative extraction of ergosterol, (1→3)- α -D-glucan and chitosan from *Penicillium chrysogenum* mycelia. *Chin. J. Chem. Eng.* 15 (2007) 725-729.
64. J. Bumgardner, V. Murali, H. Su, O. Jenkins, D. Velasquez-Pulgarin, J. Jennings, A. Sivashanmugam, and R. Jayakumar. Characterization of chitosan matters, Elsevier. 2017, p. 81-114.
65. X. Ren, Z. Zhang, H. Luo, B. Hu, Z. Dang, C. Yang, and L. Li. Adsorption of arsenic on modified montmorillonite. *Appl. Clay Sci.* 97 (2014) 17-23.
66. D. Mohapatra, D. Mishra, G.R. Chaudhury, and R.P. Das. Arsenic adsorption mechanism on clay minerals and its dependence on temperature. *Korean J. Chem. Eng.* 24 (2007) 426-430.
67. C. Chen, H. Liu, T. Chen, D. Chen, and R.L. Frost. An insight into the removal of Pb (II), Cu (II), Co (II), Cd (II), Zn (II), Ag (I), Hg (I), Cr (VI) by Na (I)-montmorillonite and Ca (II)-montmorillonite. *Appl. Clay Sci.* 118 (2015) 239-247.
68. S.S. Gupta and K.G. Bhattacharyya. Adsorption of heavy metals on kaolinite and montmorillonite: a review. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 14 (2012) 6698-6723.

69. P. Littera, M. Urík, J. Ševc, M. Kolenčík, K. Gardošová, and M. Molnárová. Removal of arsenic from aqueous environments by native and chemically modified biomass of *Aspergillus niger* and *Neosartorya fischeri*. *Environ. Technol.* 32 (2011) 1215-1222.
70. A. Kapoor, T. Viraraghavan, and D.R. Cullimore. Removal of heavy metals using the fungus *Aspergillus niger*. *Bioresour. Technol.* 70 (1999) 95-104.
71. D. Pokhrel and T. Viraraghavan. Arsenic removal from an aqueous solution by a modified fungal biomass. *Water Res.* 40 (2006) 549-552.
72. K.C. Kwok, L.F. Koong, G. Chen, and G. McKay. Mechanism of arsenic removal using chitosan and nanochitosan. *J. Colloid Interface Sci.* 416 (2014) 1-10.
73. C.M. Simonescu, I. Marin, C. Tardei, M. Dragne, and C. Capatina. Chitosan and chitosan modified with glutaraldehyde microparticles for Pb (II) biosorption II. Equilibrium and kinetic studies. *Rev. Chim-Bucharest.* 65 (2014) 750-756.
74. Y.J. Guo, J.Q. Xue, Q. Bi, J.X. Li, and W.B. Mao. Research on the behaviors of the adsorption of sulfate ions onto cross-linked chitosan in wastewater. *Adv. Mat. Res.* 160-162 (2011) 1797-1803.
75. M. Lee, I.S. Paik, I. Kim, H. Kang, and S. Lee. Remediation of heavy metal contaminated groundwater originated from abandoned mine using lime and calcium carbonate. *J. Hazard. Mater.* 144 (2007) 208-214.
76. C.C. Chen and Y.C. Chung. Arsenic removal using a biopolymer chitosan sorbent. *J. Environ. Sci. Health.* 41 (2006) 645-658.
77. G. Gyananath and D. Balhal. Removal of lead (II) from aqueous solutions by adsorption onto chitosan beads. *Cell Chem. Technol.* 46 (2012) 121.
78. P. Roonasi and A. Holmgren. An ATR-FTIR study of carbonate sorption onto magnetite. *Surf. Interface Anal.* 42 (2010) 1118-1121.
79. Y. Bagbi, A. Sarswat, D. Mohan, A. Pandey, and P.R. Solanki. Lead (Pb²⁺) adsorption by monodispersed magnetite nanoparticles: Surface analysis and effects of solution chemistry. *J. Environ. Chem. Eng.* 4 (2016) 4237-4247.
80. S. Rajput, C.U. Pittman Jr, and D. Mohan. Magnetic magnetite (Fe₃O₄) nanoparticle synthesis and applications for lead (Pb²⁺) and chromium (Cr⁶⁺) removal from water. *J. Colloid Interface Sci.* 468 (2016) 334-346.
81. Y. Mamindy-Pajany, C. Hurel, N. Marmier, and M. Roméo. Arsenic (V) adsorption from aqueous solution onto goethite, hematite, magnetite and zero-valent iron: effects of pH, concentration and reversibility. *Desalination.* 281 (2011) 93-99.

82. S. Deng, Z. Li, J. Huang, and G. Yu. Preparation, characterization and application of a Ce–Ti oxide adsorbent for enhanced removal of arsenate from water. *J. Hazard. Mater.* 179 (2010) 1014-1021.
83. L. Yan, S. Hu, and C. Jing. Recent progress of arsenic adsorption on TiO₂ in the presence of coexisting ions: A review. *J. Environ. Sci.* 49 (2016) 74-85.
84. S. Hu, Q. Shi, and C. Jing. Groundwater arsenic adsorption on granular TiO₂: integrating atomic structure, filtration, and health impact. *Environ. Sci. Technol.* 49 (2015) 9707-9713.
85. S. Azizi, M. Mahdavi Shahri, and R. Mohamad. Green Synthesis of Zinc Oxide Nanoparticles for Enhanced Adsorption of Lead Ions from Aqueous Solutions: Equilibrium, Kinetic and Thermodynamic Studies. *Molecules.* 22 (2017) 831.
86. M.O. Fatehah, H.A. Aziz, and S. Stoll. Stability of ZnO nanoparticles in solution. Influence of pH, dissolution, aggregation and disaggregation effects. *J. Colloid Sci. Biotechnol.* 3 (2014) 75-84.

10 Anexos

Anexo 1. Glosario de términos

Biomasa fúngica: Cantidad de materia o peso total contenido en el hongo.

β -glucano: Comprende un grupo de polisacáridos de β -glucosa que se producen de forma natural en las paredes celulares de cereales, bacterias y hongos.

Esporangios: En relación a los hongos, son las estructuras que contienen las esporas.

Esporas: Son células haploides unicelulares que se producen por meiosis en el esporanglio que representan las unidades de reproducción de los hongos.

Grado de deacetilación: Hace referencia a la proporción de grupos deacetilados en la cadena polimérica, permitiendo la distinción entre quitina y quitosano. Se emplea el termino quitosano cuando el GD es mayor al 50%.

Hifa: Corresponde a cada uno de los filamentos de ramificación que componen el micelio del hongo.

Micelio: Corresponde a la parte vegetativa de los hongos, consisten en una red de filamentos (hifas).

Quitina: Es un polisacárido natural compuesto por una cadena lineal de grupos acetil glucosamina, de color blanco e insoluble en agua, que constituye principalmente en los exoesqueletos de artrópodos, como crustáceos e insectos, en los caparzones de cefalópodos, así como en la pared celular de hongos y levaduras

Quitosano: Es un polisacárido lineal compuesto de cadenas distribuidas aleatoriamente de subunidades β - (1-4) D-glucosamina y N-acetil-D-glucosamina. Se encuentra de forma natural en la pared celular de los hongos del filo Zygomycota y Basidiomycota, o bien se puede obtener mediante la eliminación de grupos acetilo de la quitina mediante un proceso de deacetilación.