



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE MÉXICO
FACULTAD DE INGENIERÍA
CENTRO INTERAMERICANO DE RECURSOS DEL AGUA



**DESINFECCIÓN DE AGUA DE COMPOSICIÓN QUÍMICA
DIVERSA A BASE DE CLINOPTILOLITA-Ag (Ag⁺/Ag⁰)**

T E S I S

**QUE PARA OBTENER EL GRADO DE
DOCTOR EN CIENCIAS DEL AGUA**

P R E S E N T A

SANDRA APARICIO VÁZQUEZ

DIRECTORES

DR. CHEIKH FALL
Profesor-investigador (CIRA)

DRA. MARÍA TERESA OLGUÍN GUTIÉRREZ
Investigador (ININ)

DRA. MARINA ISLAS ESPINOZA
Profesor-investigador (CIRA)



Toluca, México, febrero de 2018

El presente trabajo de investigación se realizó dentro del programa de Doctorado en Ciencias del Agua, de la Universidad Autónoma del Estado de México, Facultad de Ingeniería, en el Centro Interamericano de Recursos del Agua (con apoyo de la beca CONACyT: 258024) en colaboración con el Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares.

La etapa experimental se desarrolló en el Departamento de Química y Biología de la Gerencia de Ciencias Básicas del Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares, como parte del Proyecto CB 505 Etapa III "Parámetros que influyen sobre la separación de especies nucleares, inertes o microbiológicas consideradas contaminantes de medios acuosos por compuestos de naturaleza variada y mecanismos asociados" y Proyecto CONACyT "Comportamiento de intercambiadores iónicos y adsorbentes de origen natural frente a especies nucleares, químicas o microbiológicas consideradas contaminantes del agua" (clave 254665), bajo la responsabilidad de la Dra. María Teresa Olguín Gutiérrez.

Agradecimientos

A la Dra. María Teresa Olguín Gutiérrez por su invaluable e incondicional apoyo en todo momento. Gracias por ser un ejemplo a seguir y por compartir con paciencia su conocimiento científico y experiencia.

Al Cheikh Fall por el seguimiento e importantes contribuciones realizadas en este trabajo.

A la Dra. Marina Islas Espinoza por su apoyo para el desarrollo de la presente investigación.

A la Dra. Ivonne Linares Hernández y Dra. Edith Erielia Gutiérrez Segura por sus valiosas observaciones que fortalecieron esta investigación.

Al Dr. Vitalii Petranovskii por el apoyo en la caracterización de los materiales zeolíticos por espectroscopía UV-Visible.

Al Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares. A los Departamento de Química, Biología, de Materiales (MEB, EDS, MET, DRX), Análisis Químicos, del Reactor y del Irradiador Gamma, por el apoyo y facilidades para realizar esta investigación.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por la beca otorgada para la realización de estudios de Doctorado en Ciencias del Agua.

Al Consejo Mexiquense de Ciencia y Tecnología (COMECyT) por la beca complementaria otorgada para la culminación de esta tesis.

Agradecimiento especial

Con admiración y respeto Al M. en C. David Alcántara Díaz, por su valiosa asesoría en el área de microbiología de este trabajo de investigación. Su capacidad y experiencia son un aporte invaluable.

Dedicatorias

A mi padre Jah, por su infinito y perfecto amor.

A mi mamá Diana Vázquez Delgado por ser una madre ejemplar. Por ser una mujer amorosa, trabajadora y por enseñarme que todo es posible. A mi padre Máximo Aparicio Hernández por su amor y por estar siempre junto a mí. A mis hermanos Eduardo, Paty, Silvia y Ara por su inmenso cariño, por cuidarme y por las risas compartidas. A mis sobrinos Lucy, Dany, Erick y Mau por ser la fuente de amor y ternura de la familia.

A la Dra. Miriam Jeniffer Jiménez Cedillo por todo su apoyo pero sobre todo por ser excepcional amiga.

Al Q. Gilberto Cruz Nieto 我非常愛你

CONTENIDO

RESUMEN	I
ABSTRACT.....	IV
RELACIÓN DE TABLAS	VII
RELACIÓN DE FIGURAS	VIII
NOMENCLATURA	XII
GLOSARIO DE TÉRMINOS.....	XIII
INTRODUCCIÓN	1
1. MARCO TEÓRICO.....	3
1.1. Contaminación microbiológica del agua por <i>Escherichia coli</i>	3
1.2. Desinfección	3
1.3. La Plata	4
1.3.1. Especies químicas de Ag	5
1.3.1.1. Plata iónica.....	5
1.3.1.2. Plata coloidal.....	5
1.3.1.3. Óxidos de Ag	5
1.3.1.4. Nanopartículas de Ag.....	6
1.3.1.4.1. Síntesis de nanopartículas de Ag.	6
1.3.1.4.2. Nanopartículas anisotrópicas de Ag.....	7
1.3.1.4.3. Reducción fotoquímica y radioquímica	9
1.3.1.4.4. Bandas del espectro electromagnético	11
1.3.2. Mecanismos de acción de la Ag	12
1.3.3. La plata como microbicida	13
1.4. Zeolitas.....	15
1.4.1. Clinoptilolita	17
1.4.2. Zeolitas en el tratamiento de agua	18

1.5.	La desorción de plata de materiales zeolíticos con relación a la composición química del agua y toxicidad	18
1.6.	Cinética del proceso de desinfección del agua	19
1.6.1.	Modelo de Chick.....	19
1.6.2.	Modelos cinéticos de desorción de Ag	20
1.6.2.1.	Ecuación de Higuchi	22
1.6.2.2.	Ecuación de Korsmeyer-Peppas	23
1.6.3.	Curvas de ruptura en sistema en flujo continuo.....	24
1.6.4.	Modelos de curvas de ruptura usando ecuaciones no lineales.....	26
1.6.4.1.	Ecuación logística	26
1.6.4.2.	Ecuación de Gompertz.....	26
1.6.4.3.	Ecuación de la regresión lineal de Boltzmann.....	26
1.7.	Ventajas de los sistemas de desinfección a base de zeolita-Ag.....	27
2.	JUSTIFICACIÓN CONTEXTUAL Y CIENTÍFICA.....	29
3.	HIPÓTESIS.....	31
4.	OBJETIVOS.....	31
4.1.	Objetivo general.....	31
4.2.	Objetivos específicos	32
5.	METODOLOGÍA.....	33
5.1.	Diseño general de presentación	33
5.2.	Acondicionamiento zeolítico	35
5.2.1.	Material zeolítico homoiónico.....	35
5.2.2.	Zeolita modificada con AgNO ₃	35
5.2.2.1.	Intercambio iónico a temperatura ambiente.....	35
5.2.2.2.	Sistema de reflujo y calentamiento constante.....	36
5.2.2.3.	Reducción de NpsAg en zeolitas	36
5.2.2.3.1.	Luz visible.....	37
5.2.2.3.2.	Irradiación gamma.....	38
5.2.2.3.3.	Química (NaBH ₄)	38
5.2.3.	Zeolita del tipo clinoptilolita como fuente de electrones solvatados.....	39
5.3.	Códigos de las muestras zeolíticas obtenidas para los lotes 1 y 2	39
5.4.	Caracterización de materiales zeolíticos.....	41
5.4.1.	Microscopía electrónica de barrido de bajo vacío (MEB) y espectroscopía de energía dispersiva de rayos-X (EDS)	41

5.4.2.	Microscopía electrónica de Trasmisión (MET)	42
5.4.3.	Difracción de Rayos-X (DRX)	42
5.4.4.	Espectroscopía UV-Visible.....	43
5.4.5.	Área superficial específica por la técnica de BET multipuntos (A_s)	43
5.4.6.	Análisis por activación neutrónica (AAN)	44
5.5.	Proceso de desinfección.....	44
5.5.1.	Medios de cultivo.....	44
5.5.2.	Cultivo de noche, fase estacionaria de <i>Escherichia coli</i>	45
5.5.3.	Desinfección en un sistema de batch	45
5.5.4.	Caracterización de agua de pozo	46
5.5.5.	Desinfección en un sistema en flujo continuo	47
5.5.5.1.	Condiciones experimentales de columna.....	47
5.5.5.2.	Carga microbiana en agua destilada	48
5.5.5.3.	Carga microbiana en agua de pozo	49
5.6.	Desorción de Ag	50
6.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	51
6.1.	CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES	51
6.1.1.	Materiales zeolíticos LOTE 1	51
6.1.1.1.	Microscopía electrónica de barrido de bajo vacío (MEB) y espectroscopía de energía dispersiva de rayos-X (EDS)	51
6.1.1.1.1.	Zeolita natural y modificada con sodio	51
6.1.1.1.2.	Zeolitas modificadas con Ag (Ag^+ y NpsAg).....	52
6.1.1.2.	Microscopía Electrónica de Transmisión (MET)	57
6.1.1.2.1.	Zeolitas con Ag^+ y NpsAg (Ag^0)	57
6.1.1.2.2.	Morfología de NpsAg con luz visible y rayos- γ	59
6.1.1.3.	Lote 1 Difracción de Rayos-X (DRX)	62
6.1.1.3.1.	Zeolita natural	62
6.1.1.3.2.	Zeolitas en su forma sódica y modificada con plata (Ag^+ y NpsAg)	62
6.1.1.4.	Espectroscopía UV-Visible.....	70
6.1.1.5.	Análisis por activación neutrónica (AAN)	75
6.1.2.	NpsAg de referencia sintetizadas con ^{60}Co	77
6.1.3.	Zeolita del tipo clinoptilolita como fuente de electrones solvatados.....	78
6.1.3.1.	Caracterización	78
6.1.3.2.	Actividad de inhibición de células bacterianas (efecto de la presencia de H_2O) 80	
6.1.3.3.	Reacciones químicas de $AgNO_3$ en clinoptilolita.....	80
6.1.4.	Condiciones experimentales seleccionadas para la síntesis de NpsAg.....	82
6.1.5.	Materiales zeolíticos LOTE 2	85
6.1.5.1.	MEB Y EDS	85
6.1.5.2.	MET	87
6.1.5.3.	DRX	88
6.1.5.4.	Área superficial específica por la técnica de BET multipuntos (A_s)	89
6.1.5.5.	AAN.....	91

6.1.6.	Interacción de la Ag en la matriz zeolítica	92
6.2.	PROCESO DE DESINFECCIÓN	95
6.2.1.	Parámetros cinéticos del proceso de desinfección en sistema de batch.....	95
6.2.1.1.	Zeolita sódica	96
6.2.1.2.	Zeolitas con intercambio iónico a temperatura ambiente (17°C)	97
6.2.1.3.	Acondicionamiento zeolítico con 0.01, 0.1 y 0.3 M AgNO ₃	102
6.2.1.4.	Concentración de Ag en la estructura cristalina zeolítica	105
6.2.1.5.	Tipo de síntesis	106
6.2.2.	Caracterización del agua de pozo	109
6.2.2.1.	Ubicación geográfica del área de muestreo	109
6.2.2.2.	Descripción del sitio de muestreo	110
6.2.2.3.	Caracterización microbiológica y fisicoquímica	110
6.2.3.	Inhibición de células bacterianas en sistema en flujo continuo	113
6.2.3.1.	Características fisicoquímicas interferentes del agua en la inhibición bacteriana utilizando zeolitas	118
6.2.3.2.	Modelación de curvas de ruptura usando ecuaciones no-lineales.....	120
6.3.	Sistemas de desinfección propuestos	121
	CONCLUSIONES	124
	SUGERENCIAS.....	129
	REFERENCIAS.....	130
	PRODUCCIÓN CIENTÍFICA.....	145

Resumen

El objetivo general de este trabajo fue evaluar la desinfección de agua destilada con microorganismos suspendidos y de pozo artesanal empleando clinoptilolita-Ag (Ag^+ o Ag^0) en términos de eficiencia de inhibición de *E. coli* ATCC 8739 y coliformes (considerados como microorganismos indicadores de contaminación fecal). Así como investigar los mecanismos de desorción de Ag al medio acuoso a partir de la estructura cristalina zeolítica. En esta investigación se profundizó en los métodos de síntesis para la obtención de nanopartículas de Ag (NpsAg) soportadas en zeolita y cómo ello afecta las propiedades microbicidas de los agentes desinfectantes obtenidos. Para la modificación de las zeolitas naturales con Ag se utilizaron las siguientes variables: *i*) exposición a la luz vs. oscuridad (efecto de fotorreducción); *ii*) intercambio iónico a temperatura ambiente (17°C) vs. reflujo y calentamiento constante (91°C); *iii*) tipo de reductor empleado (rayos gamma ^{60}Co vs. NaBH_4); y *iv*) concentración de Ag (0.01, 0.1 y 0.3 M AgNO_3).

Considerado los parámetros anteriores, se acondicionó un lote 1. Posteriormente, tomando en cuenta las mejores condiciones experimentales para la síntesis de NpsAg se acondicionó un lote 2. Para el acondicionamiento del lote 2 se seleccionó un reflujo y calentamiento constante a 91°C , irradiación gamma con ^{60}Co , NaBH_4 y una concentración de 0.1 M AgNO_3 .

Todos los materiales zeolíticos se caracterizaron por microscopía de barrido (MEB) y espectroscopía de energía dispersiva de rayos-X (EDS), microscopía electrónica de transmisión (MET), difracción de rayos-X (DRX), espectroscopía UV-Visible, área superficial específica por la técnica de BET multipuntos y análisis por activación neutrónica (AAN). Posteriormente a la caracterización, se evaluó la inhibición de células

bacterianas en sistema de batch y flujo continuo tanto en agua destilada como en agua de pozo.

En los experimentos en sistema de batch en agua destilada, se encontró que las muestras zeolíticas acondicionadas con AgNO_3 a 17°C llevan a cabo la desorción rápida de la especie metálica, en comparación con las muestras tratadas con reflujo a 91°C . También se observó, que la constante de decaimiento celular y la velocidad de desorción de Ag son mayores en las zeolitas con Ag iónica, seguida de las muestras irradiadas con ^{60}Co . Y finalmente, los materiales zeolíticos con Ag reducida químicamente (NaBH_4), llevan a cabo la mortandad bacteriana en tiempos prolongados, debido a las bajas constantes de liberación de Ag. Es decir la irradiación con ^{60}Co promueve la reducción de la Ag^+ a Ag^0 , en las muestras zeolíticas acondicionadas con AgNO_3 . Sin embargo, el NaBH_4 es más efectivo en la reducción de Ag^0 que la irradiación gamma.

También se analizó la cinética de desorción de Ag desde la matriz cristalina de la zeolita. Los datos experimentales se ajustaron a los modelos de Higuchi y Korsmeyer-Peppas, ya que tienen en cuenta fenómenos de difusión. Por lo que se propone, que la Ag es liberada mediante un fenómeno de difusión que sigue la Ley de Fick, y se lleva a cabo a través de los poros o canales que constituyen la estructura de la zeolita.

Bajo las condiciones experimentales utilizadas se encontró que la desorción de Ag es directamente proporcional a la inhibición de células microbianas. La desorción de Ag depende de: *i*) las características fisicoquímicas del agua y *ii*) de la especie química de Ag.

En sistema en flujo continuo en agua destilada hay un menor volumen de agua desinfectado (de 90 mL para la zeolita con Ag^+ y 120 mL con la zeolita que contiene Ag^0 por irradiación gamma), que en agua de pozo (de 150 mL, tanto con la zeolita con Ag^+ como con la zeolita que contiene Ag^0 por irradiación gamma). Esta respuesta está estrechamente relacionada a la desorción de Ag en el medio acuoso. La desorción de Ag en agua destilada es menor que en agua de pozo.

En cuanto a la zeolita que contiene Ag^0 obtenida por reducción con NaBH_4 , no se aprecia la curva de ruptura y por lo tanto, no se observó la desinfección de un determinado volumen de agua, tanto destilada como de pozo. Esto se debe a que el material zeolítico está conformado en su mayoría por Ag^0 , debido al acondicionamiento con NaBH_4 . La Ag^0 tiene menor movilidad en medio acuoso, por lo que hay una menor desorción de Ag^0 .

Abstract

The general objective of this work was to evaluate the disinfection of distilled water with suspended microorganisms and artisan well using clinoptilolite-Ag (Ag^+ or Ag^0) in terms of efficiency of inhibition of *E. coli* ATCC 8739 and coliforms (considered as indicator microorganisms of contamination fecal). As well as researching the mechanisms of desorption of Ag to the aqueous medium from the zeolitic crystalline structure. In this research, the synthesis methods for obtaining nanoparticles of Ag (NpsAg) supported on zeolite were investigated and how the synthesis method affects the microbicidal properties of the disinfectant agents obtained. For the modification of natural zeolites with Ag, the following variables were used: *i*) exposure to light vs. darkness (photoreduction effect); *ii*) ion exchange at room temperature (17°C) vs. reflux and constant heating (91°C); *iii*) type of reducer used (gamma rays ^{60}Co vs. NaBH_4); and *iv*) concentration of Ag (0.01, 0.1 and 0.3 M AgNO_3).

Considering the above parameters, a lot 1 was conditioned. Subsequently, taking into account the best experimental conditions for the synthesis of NpsAg, a lot 2 was conditioned. For the conditioning of lot 2, were selected a reflux and constant heating at 91°C , gamma irradiation with ^{60}Co , NaBH_4 and a concentration of 0.1M AgNO_3 .

All zeolitic materials were characterized by scanning microscopy (MEB) and X-ray dispersive energy spectroscopy (EDS), transmission electron microscopy (TEM), X-ray diffraction (XRD), UV-Visible spectroscopy, specific surface area by the BET multipoint technique and neutron activation analysis (NAA). After the characterization, the inhibition of bacterial cells was evaluated in batch and continuous flow system in both distilled water and well water.

In the batch system experiments in distilled water, it was found that the zeolitic samples conditioned with AgNO_3 at 17°C carried out the rapid desorption of the metallic species, in comparison with the samples treated with reflux at 91°C . It was also observed that the cell decay constant and the Ag desorption rate are higher in the zeolites with ionic Ag, followed by the samples irradiated with ^{60}Co . And finally, the zeolitic materials chemically reduced Ag (NaBH_4), carry out the bacterial mortality in prolonged times, due to the low constants of Ag release. In other words, irradiation with ^{60}Co promotes the reduction of Ag^+ to Ag^0 , in the zeolitic samples conditioned with AgNO_3 . However, the NaBH_4 is more effective in reducing Ag^0 than gamma irradiation.

The kinetics of Ag desorption from the crystalline matrix of the zeolite was also analyzed. The experimental data were adjusted to the Higuchi and Korsmeyer-Peppas models. These take into account diffusion phenomena. Therefore it is proposed, that the Ag is released through a diffusion phenomenon that follows the Law of Fick, and is carried out through the pores or channels that constitute the structure of the zeolite.

Under the experimental conditions used in the present work, it was found that the desorption of Ag is directly proportional to the inhibition of microbial cells. Ag desorption depends on: *i*) the physicochemical characteristics of the water and *ii*) the chemical species of Ag.

In the continuous flow system for distilled water it was found a smaller volume of disinfected water (90 mL using zeolite with Ag^+ and 120 mL with the zeolite containing Ag^0 by gamma irradiation) than in well water (150 mL for both with the zeolite with Ag^+ as the zeolite containing Ag^0 by gamma irradiation). This behavior can be explained with base on the desorption of Ag in the aqueous medium. The desorption of Ag in distilled water is less than in well water.

In the case of the zeolite containing Ag^0 obtained by the reduction with NaBH_4 , the breakthrough curve was not observed. Therefore, a determined volume of disinfected water (distilled or well water) was not found. This result could be due to Ag^0 is the major chemical species present in the zeolite by the treatment with NaBH_4 . The Ag^0 has less mobility in aqueous medium than Ag^+ , then there is less Ag^0 desorption.

Relación de Tablas

Tabla 1. Métodos de desinfección de agua	4
Tabla 2. Actividad antimicrobial de Ag sobre diferentes especies.	14
Tabla 3. Código de las diferentes zeolitas tanto de la natural, la sódica y las modificadas con Ag partiendo de una masa de 2g.	40
Tabla 4. Código de las zeolitas: natural, la sódica y las modificadas con Ag, con una masa de 250g.	41
Tabla 5. Composición elemental de la roca zeolítica natural y acondicionada con NaCl del lote 1.	52
Tabla 6. Composición elemental de las rocas zeolíticas puestas en contacto con AgNO ₃ del lote 1.	54
Tabla 7. Composición elemental de las zeolitas naturales acondicionadas con Ag ⁺ y Ag ⁰ del lote 1.	56
Tabla 8. Relación de Si/Al en los materiales zeolíticos del lote 1.	57
Tabla 9. Análisis elemental (EDS) de nanoestructuras de Ag observadas en MET de las zeolitas correspondientes al lote 1.	59
Tabla 10. Concentración de Na y Ag en los materiales zeolíticos del lote 1.	76
Tabla 11. Parámetros del proceso de desinfección empleando zeolita-Ag en <i>E. coli</i>	80
Tabla 12. Selección de los métodos de acondicionamientos para el lote 2.	84
Tabla 13. Composición elemental de las zeolitas naturales acondicionadas con Ag ⁺ y Ag ⁰ del lote 2.	87
Tabla 14. Análisis BET de zeolitas naturales modificadas con Na y Ag del lote 2.	90
Tabla 15. Concentración de Na y Ag en los materiales zeolíticos del lote 2.	92
Tabla 16. Parámetros del proceso de desinfección empleando zeolita-Ag con intercambio iónico a 17°C.	101
Tabla 17. Parámetros considerados en la caracterización del agua de pozo.	112
Tabla 18. Comparación de la inhibición de células bacterianas utilizando zeolitas modificadas con Ag en agua destilada y de pozo en sistema en flujo continuo.	120
Tabla 19. Parámetros del modelo de desinfección utilizando ZAg _{0.1MRfOsc250g} y ZAg _{0.1MRfOsc7250g} en agua destilada y de pozo.	121

Relación de Figuras

Figura 1. Cristal anisotrópico. Fuente: Bloss, 1999.....	8
Figura 2. Lana teñida con diferentes nanopartículas anisotrópicas de plata: a) nanoprismas, b) nanodiscos I y c) nanodiscos II. Fuente: Tang <i>et al.</i> , 2011.	9
Figura 3. Diagrama del espectro electromagnético, mostrando el tipo, longitud de onda, frecuencia y energía de un fotón. Fuente: http://www.electromagneticos.es/product_images/uploaded_images/espectroelectromagnetico.jpg	12
Figura 4. Mecanismos de la actividad antimicrobial de la Ag. Fuente: Li <i>et al.</i> , 2008a.	13
Figura 5. Tasas de Inhibición de crecimiento microbiano. Fuente: Trogolo, 2006.	15
Figura 6. Estructura zeolítica. Modelo tridimensional (a). Representación esquemática (b). Fuente: http://asia.iza-structure.org/IZA-SC/framework.php?STC=LTA	16
Figura 7. Diagrama esquemático de la estructura cristalina de la zeolita.....	18
Figura 8. Mecanismos de liberación de fármacos: (A) Difusión a través de poros, (B) difusión a través de la fase del polímero, (C) bombeo osmótico e hinchamiento induciendo formación de poros e (D) hidrólisis y erosión. Fuente: Doty, 2015.	21
Figura 9. Curva de ruptura. Fuente: Teutli, 2014.	25
Figura 10. Diagrama general de experimentación.....	34
Figura 11. Representación esquemática de la reducción de Ago	37
Figura 12. Explicación de la nomenclatura empleada.	39
Figura 13. Imágenes MEB de Z (a) y ZNa1 (b) del lote 1.....	52
Figura 14. Imágenes (MEB) de ZAg0.1ML2g (a), ZAg0.1ML γ 2g (b), ZAg0.1MOsc2g (c) y ZAg0.1MOsc γ 2g (d), correspondientes al lote 1.....	53
Figura 15. Imágenes (MEB) de ZAg0.1MRfL2g (a), ZAg0.1MRfL γ 2g (b), ZAg0.3MRfOsc2g, (c) ZAg0.3MRfOsc γ 2g (d), ZAg0.01MRfL2g (e), ZAg0.01MRfL γ 2g (f) y ZAg0.1MRq2g. (g) del lote 1.	55
Figura 16. Imágenes de MET de ZNa1 (a), ZAg0.1ML2g (b), ZAg0.1ML γ 2g (c), ZAg0.1MOsc2g (d), ZAg0.1MOsc γ 2g (e), ZAg0.1MRfL2g (f), ZAg0.1MRfL γ 2g (g),	

ZAg0.3MRfOsc2g (h), ZAg0.3MRfOscy2g (i), ZAg0.01MRfL2g (j), ZAg0.01MRfLγ2g (k) y ZAg0.1MRq2g (l) del lote 1.....58

Figura 17. Imagen de MET de NpsAg con morfología hexagonal sintetizadas en la zeolita ZAg0.1MOscy2g del lote 1.....60

Figura 18. Caras alternas de NpsAg. Fuente: Sergeev B. y Sergeev, G., 2007; Lee 2010. 61

Figura 19. Patrón de difracción de rayos-X de la zeolita natural del lote 1.....62

Figura 20. Patrón de difracción de rayos-X de ZNa1, ZAg0.1ML2g, ZAg0.1MLγ2g y ZAg0.1MRq2g (del lote 1) comparados con las tarjetas de referencia JCPDS (a), y aproximación de 37° a 45° en 2-theta (b).64

Figura 21. Patrón de difracción de rayos-X de las zeolitas-Ag: ZAg0.1ML2g, ZAg0.1MLγ2g, ZAg0.1MOsc2g y ZAg0.1MOscy2g comparado con ZNa1 (a) del lote 1, y ampliación de 37° a 45° 2-theta de las muestras (b).65

Figura 22. Patrón de difracción de rayos-X de las zeolitas con Ag (ZAg0.1MRfL2g, ZAg0.1MRfLγ2g, ZAg0.01MRfL2g, ZAg0.01MRfLγ2g y ZAg0.1MRq2g) comparados con la zeolita sódica (ZNa1) del lote 1 (a) y ampliación de 37° a 45° 2 theta (b).....66

Figura 23. Patrón de difracción de rayos-X de las zeolitas: sódica (ZNa1), con Ag con irradiación gamma manipuladas en oscuridad (ZAg0.1MOsc2g, ZAg0.1MOscy2g, ZAg0.3MRfOsc2g y ZAg0.3MRfOscy2g del lote 1) (a) y ampliación de 37° a 45° 2 theta (b).....67

Figura 24. Patrón de difracción de rayos-X de las zeolitas-Ag expuestas a luz visible (ZNa1, ZAg0.1ML2g, ZAg0.1MLγ2g, ZAg0.1MRfL2g, ZAg0.1MRfLγ2g, ZAg0.01MRfL2g, ZAg0.01MRfLγ2g y ZAg0.1MRq2g del lote1) (a) y ampliación de 37° a 45° 2 theta (b).68

Figura 25. Patrón de difracción de rayos-X de las zeolitas tratadas con 0.3 (ZAg0.3MRfOsc2g, ZAg0.3MRfOscy2g), 0.01 (ZAg0.01MRfL2g, ZAg0.01MRfLγ2g) y 0.1 M (ZAg0.1MRq2g) de AgNO3 comparados con la ZNa1 del lote 1 (a), y ampliación de 37° a 45° 2 theta (b).69

Figura 26. Espectroscopía UV-Vis de a) ZNa1, b) las muestras zeolíticas sin irradiar (ZAg0.1ML2g, ZAg0.1MOsc2g, ZAg0.1MRfL2g, ZAg0.3MRfOsc2g y ZAg0.01MRfL2g), c) con irradiación gamma ZAg0.1MLγ2g, ZAg0.1MOscy2g, ZAg0.1MRfLγ2g,

ZAg0.3MRfOscγ2g y ZAg0.01MRfLγ2g) y d) la zeolita con reducción química (ZAg0.1MRq2g) del lote 1.	73
Figura 27. Crecimiento anisotrópico de las estructuras de Ag en la matriz zeolítica.....	74
Figura 28. Estructuras de plata en la ZAg0.3MRfOscγ2g del lote1. a) Imagen en MET y b) imagen MEB.....	74
Figura 29. Concentración de Ag en las zeolitas del lote 1 con respecto a la concentración de AgNO3 utilizada en el acondicionamiento.....	76
Figura 30. NpsAg de Referencia. Imágenes de MET (a, b y c). Patrón de difracción de rayos-X (d).....	78
Figura 31. Imágenes de MET de la zeolita de Ag irradiada con 60Co en presencia de agua. a) observación a 100 nm b) y c) acercamiento a 5 nm.	79
Figura 32. Modelo cinético de Chick de las zeolitas irradiadas en ausencia □ y presencia ◇ de una solución acuosa.	80
Figura 33. Imágenes (MEB) de Z (a), ZNa2 (b), ZAg0.1MRfOsc250g (c), ZAg0.1MRfOscγ250g (d) y ZAg0.1MRq250g (e) correspondiente al lote 2.	86
Figura 34. Imágenes de MET de ZAg0.1MRfOsc250g (a), ZAg0.1MRfOscγ250g (b) y ZAg0.1MRq250g (c) del lote 2.....	88
Figura 35. Patrón de difracción de rayos-X de Z, ZNa2, ZAg0.1MRfOsc250g, ZAg0.1MRfOscγ250g y ZAg0.1MRq250g, correspondientes al lote 2.....	89
Figura 36. Isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno de las zeolitas: ZNa2 (a), ZAg0.1MRfOsc250g (b), ZAg0.1MRfOscγ250g (c) y ZAg0.1MRq250g (d) del lote 2.	91
Figura 37. Unión de elementos de construcción (PBU y SBU) en la estructura tridimensional de la zeolita natural del tipo clinoptilolita. Fuente: Margeta et al., 2013.	93
Figura 38. Estructura cristalina de la clinoptilolita que muestra los sitios catiónicos. Fuente: Koyama y Takeushi, 1977.	94
Figura 39. Interacción de Ag en la estructura cristalina de la zeolita natural.....	95
Figura 40. Sobrevivencia de E. coli con ZNa1, ZAg0.1M L 2g y ZAg0.1MLγ2g.....	97
Figura 41. Pendiente de decaimiento bacteriano utilizando ZAg0.1ML2g.....	98
Figura 42. Desorción de Ag con ZAg0.1ML2g, ZAg0.1MLγ2g, ZAg0.1MOsc2g y ZAg0.1MOscγ2g.....	99

Figura 43. Desorción de Ag con ZAg0.1MRfL2g, ZAg0.1MRfLγ2g, ZAg0.3MRfOsc2g, ZAg0.3MRfOscγ2g, ZAg0.01MRfL2g, ZAg0.01MRfLγ2g y ZAg0.1MRq2g..... 104

Figura 44. Constantes de inhibición bacteriana en función de la concentración de Ag en las zeolitas-Ag 106

Figura 45. Cinéticas de desorción de Ag acopladas al modelo de Korsmeyer-Peppas en función de la constante de inhibición celular de Chick. 108

Figura 46. Cinéticas de desorción de Ag acopladas al modelo de Higuchi en función de la constante de inhibición celular de Chick. 109

Figura 47. Ubicación geográfica del sitio de muestreo. 110

Figura 48. Inhibición de células bacterianas utilizando ZAg0.1MRfOsc250g en sistema en columna en agua destilada y de pozo..... 115

Figura 49. Inhibición de células bacterianas mediante ZAg0.1MRfOscγ250g en sistema en columna en agua destilada y de pozo..... 116

Figura 50. Inhibición de bacterias utilizando ZAg0.1MRq250g en flujo continuo..... 117

Figura 51. Esquemas de los posibles sistemas portátiles de desinfección de agua. 123

Nomenclatura

<i>E. coli</i>	<i>Escherichia coli</i>
Ag⁰	Plata en estado cero de oxidación
Ag⁺	Plata iónica
NpsAg	Nanopartículas de Ag
⁶⁰Co	Cobalto 60
I_γ	Irradiación gamma
kGy	Kilogreys
Gy	Greys
Z	Zeolita
MEB	Microscopía electrónica de barrido de bajo vacío
MET	Microscopía electrónica de transmisión
EDS	Espectroscopía de energía dispersiva de rayos-X
DRX	Difracción de rayos-X
AAN	Análisis por activación neutrónica
UV-Vis	Espectroscopía UV-Visible
BET	Área superficial específica por la técnica de BET multipuntos
A_s	Área superficial específica
D_p	Diámetro promedio de poro
V_p	Volumen total de poro
V_m	Volumen de monocapa
NOM	Norma Oficial Mexicana
ROS	Especies de oxígeno reactivo
SH	Grupo thiol
M	Molar
cps	Cuentas por segundo
A 2θ	Ángulo 2 theta
ATCC	American Type Culture Collection
JCPDS	Joint Committee of Powder Diffraction Standards
LB	Luria Bertani
UFC	Unidades formadoras de colonias
Ln	Logaritmo natural
Log	Logaritmo base 10
psi	Libras por pulgada cuadrada (Pounds per sq in) (Lb/pulg ²)
SIRCA	Sistema de Irradiación Rotatorio de Cápsula
keV	Kiloelectronvoltio
eV	Electronvoltio
Å	Ångström
hv	Hardness Vickers (dureza vickers)
rpm	Revoluciones por minuto

Glosario de términos

- Isotropía** Material que presenta siempre el mismo comportamiento independientemente de la dirección en que es analizada, ya que presenta solo un rayo de reflexión.
- Anisotropía** Propiedad de la materia en la que se presentan dos reflexiones. Un sólido de este tipo puede presentar diferentes características según la dirección en la que fue examinado.
- Fotodimorfismo** Propiedad de las nanopartículas de plata para cambiar de estructura por medio de fotoirradiación. Capacidad de una transformación reversible de primas a discos cuando el material es expuesto a la luz y posteriormente a la oscuridad. Estos cambios pueden deberse a la auto-oxidación en condiciones de oscuridad y a la auto-reducción en condiciones de luz.
- Reflexión** Cambio de dirección de una onda.
- Resonancia** Propiedad física de un sólido conductor. Oscilaciones coherentes de electrones entre dos materiales.
- Plasmón** Representación de ondas electromagnéticas longitudinales que aparecen en los metales al chocar los fotones con los electrones libres
- Nanopartícula** Estructuras dentro del intervalo de 1 a 100 nanómetros. Éstas contribuyen agregados de un pequeño número de átomos, son

reactivas y tienen alta área específica. A escala nanométrica, sus propiedades físicas, químicas, térmicas, magnéticas y ópticas difieren de las propiedades de los mismos, a tamaño micro y macroscópico.

Electrón solvatado

Electrones libres y abundantes en reacciones acuosas. Electrón acuoso, conformado por H-O.

Biofotónica

Concerniente al estudio de la biología y la fotónica. Ciencia que enfatiza el estudio de fotones, que son las partículas elementales y unidades cuánticas de la luz.

Introducción

El aspecto más importante para mejorar la salud de las personas, es proporcionar a las comunidades agua limpia (Mwabi *et al.*, 2011). En este siglo XXI, se estima que 1.1 billones de personas de todo el mundo todavía no tienen acceso a agua potable, especialmente en zonas rurales y comunidades de bajos ingresos (OMS, 2007; OMS/UNICEF, 2006). Las pequeñas comunidades se enfrentan a la gran dificultad de recepción de agua de buena calidad y cantidad, por la falta de experiencia en la gestión del recurso para mantener y mejorar el servicio de abastecimiento de agua. Las interrupciones en los servicios de abastecimiento debido a la inadecuada gestión, así como, violaciones en los estándares, provocan que los consumidores puedan estar en riesgo por enfermedades transmitidas por el agua (Momba *et al.*, 2006, 2005; MacKintosh y Colvin, 2003).

Diversos estudios han mostrado que el agua es una fuente de varias enfermedades hídricas, infecciosas que afectan a numerosas comunidades, particularmente las zonas rurales e indígenas (Momba, 2009; Murcott, 2006; Venter, 2000). Consecuentemente, cada año 5 millones de personas pierden la vida debido a enfermedades hídricas (Pritchard *et al.*, 2009; Baumgartner *et al.*, 2007). Las bacterias patógenas en agua tienden a causar infecciones gastrointestinales tales como la diarrea, disentería, fiebre tifoidea y enteritis humana (Leonard *et al.*, 2003; Venter, 2000). La OMS (2004) estima que 1.8 millones de personas mueren cada año de enfermedades diarreicas, sobre todo en los países en desarrollo, debido al saneamiento inadecuado del agua. La escasez de agua potable en los países en desarrollo y la presencia de enfermedades hídricas, han incentivado la creación de materiales eficientes para la desinfección del agua.

La propiedad antimicrobiana de la Ag ha sido históricamente reconocida, por lo que materiales a base de este metal son opciones prometedoras para la desinfección hídrica (Huh y Kwon, 2011; Rai *et al.*, 2009; Li *et al.*, 2008a). Combinar las características

microbicidas de la Ag con la capacidad de intercambio iónico y buenas propiedades hidráulicas de la zeolita (Wang y Peng, 2010), pueden resultar en sistemas portátiles de desinfección de agua. Las interrogantes fundamentales de tales sistemas son los mecanismos de interacción de diferentes especies químicas de plata (Ag^+ iónica y nanopartículas Ag^0) y su impacto sobre la efectividad en la desinfección del agua.

1. Marco teórico

1.1. Contaminación microbiológica del agua por *Escherichia coli*

Escherichia coli (*E. coli*) es un microorganismo indicador de contaminación fecal y puede representar un serio peligro para la salud de humanos. *E. coli* es la representante más destacada de la flora intestinal bacteriana. La mayoría de las cepas son inofensivas, mientras que algunos serotipos pueden provocar graves enfermedades (OMS, 2011; Ettenauer *et al.*, 2015). Los reservorios de este patógeno son el ganado bovino, rumiantes, mamíferos, aves, la contaminación fecal del agua y de alimentos (OMS, 2011). Particularmente en este trabajo se atiende la contaminación microbiológica del agua.

Una fuente de agua contaminada con heces humanas y animales es un vehículo para la transmisión de microorganismos, que puede ser responsable de enfermedades mortales, especialmente en áreas rurales y otros asentamientos informales donde los habitantes dependen totalmente de fuentes de agua potable. Las enfermedades diarreicas agudas siguen siendo un importante problema de salud pública en los países en desarrollo, donde los más afectados son los grupos con poco financiamiento y falta de instalaciones higiénicas (Cabral, 2010). Estudios han reportado que el mayor porcentaje de la tasa de mortalidad por diarrea en África son niños menores de 5 años (Kotloff *et al.*, 2013).

1.2. Desinfección

La desinfección del agua tiene como objetivo la eliminación y desactivación de microorganismos patógenos (Rodríguez *et al.*, 2007). Además de remover elementos patógenos, los desinfectantes también actúan como oxidantes. Asimismo, son utilizados para a) remover el sabor y el color, b) oxidar el Fe y el Mn, c) prevenir la reaparición de elementos biológicos en el sistema de distribución de agua, d) mejorar la eficiencia de la coagulación y la filtración, y e) prevenir el crecimiento de algas en tanques de sedimentación y filtros (EPA, 1999). La desinfección del agua puede llevarse a cabo por

agentes físicos y químicos. En la Tabla 1 se representan los principales métodos de desinfección del agua.

Tabla 1. Métodos de desinfección de agua

Tratamientos	Observaciones	Ejemplos
Químicos		
Cloro y sus derivados	Proceso más empleado. Tiene efecto residual	Hipoclorito de sodio, Hipoclorito de calcio, cloro gaseoso, dióxido de cloro, cloraminas
Bromo y derivados	Ocasionalmente se emplea	Bromo, óxido de bromo
Yodo y derivados	Raras veces empleado	Yodo hipoyodatos, yodatos
Peróxido de hidrógeno	Es una opción de desinfección con cloro	Peróxido de hidrógeno
Ácidos y álcalis	Se emplea en procesos de reciclado de agua	Cal, hidróxido de sodio, ácido sulfúrico, ácido clorhídrico
Ozono	Después de la cloración es el método de desinfección más frecuentemente empleado. La aplicación de ozono también requiere de aplicación in situ debido a su inestabilidad.	Gas ozono generado in situ
Métodos Físicos		
Irradiación	La irradiación que más se utiliza es la UV debido a su costo, un inconveniente que tiene este tratamiento es su baja eficacia frente a la turbidez del agua.	Las radiaciones más útiles son UV, los rayos X y los rayos γ
Calor	Sistema muy empleado en procesos de pasteurización o en desinfección casera	Ebullición
Otros		
Ultrafiltración		
Ultrasonido		
Ósmosis inversa		
Electroforético		

Fuente: Organización Panamericana de la Salud, 2007.

Recientemente se han utilizado las sales metálicas de plata (Ag) para llevar a cabo la desinfección de agua. A continuación se mencionan las propiedades y características de este metal.

1.3. La Plata

La plata ha sido utilizada desde la antigüedad para el tratamiento de quemaduras, heridas y varias infecciones bacterianas. Ya que este metal presenta propiedades antivirales, antifúngicas y antibacterianas (Rai *et al.*, 2009).

1.3.1. Especies químicas de Ag

A continuación se hace una descripción de diferentes especies químicas de plata. Cabe mencionar que en este trabajo de investigación, se evaluó la actividad de inhibición de células bacterianas utilizando plata iónica y nanopartículas de Ag.

1.3.1.1. Plata iónica

La plata iónica se encuentra en valencia +1 (Ag^+). La plata en forma iónica presenta mayor movilidad en el medio acuoso (en comparación con Ag^0), debido a la interacción de Ag con los iones del agua. Es por ello que la Ag iónica tiene: mayor eficiencia en la inhibición de células bacterianas y mayor desorción de Ag que cuando se encuentra como nanopartículas (Aparicio-Vázquez, 2013). El mecanismo de liberación de la plata en solución acuosa, es por intercambio iónico; las condiciones que permiten el crecimiento de bacterias (humedad y nutrientes, incluyendo los electrolitos) son las condiciones que provocan la desorción de plata (Trogolo, 2006).

1.3.1.2. Plata coloidal

La plata coloidal es un coloide definido como una partícula muy pequeña de 0.01 a 0.001 micras suspendida en un (segmento) medio diferente, ya que es un sólido dentro de un líquido. Cada partícula contiene aproximadamente 15 átomos de Ag. Las partículas son tan pequeñas que un millón pueden caber en un cubo 400 veces menor de una pulgada. La plata coloidal también es un coloide eléctrico, significa que las partículas de plata tienen solo una carga eléctrica negativa. Por el pequeño tamaño de las partículas y las cargas, las partículas se repelen entre sí y también se mantienen suspendidas en el agua indefinidamente y no precipitan (Mendoza, 2005).

1.3.1.3. Óxidos de Ag

Su fórmula química es Ag_2O . Debido a la diferencia de electronegatividad, el oxígeno tiende a unirse a la Ag, formando un enlace de tipo iónico. Estos óxidos son altamente higroscópicos y esta propiedad le confiere alta reactividad en el entorno circundante.

1.3.1.4. Nanopartículas de Ag

Un nanómetro es la unidad de longitud que equivale a una milmillonésima parte de un metro (10^{-9} m), por lo que, cualquier partícula cuyo tamaño esté dentro del intervalo de 1–100 nm, puede llamarse nanopartícula. Las NpsAg, se encuentra en valencia 0 (Ag^0). La preparación de nanopartículas metálicas tiene gran interés debido a sus propiedades ópticas, eléctricas, catalíticas, bactericidas, etc. Estas propiedades dependen del tamaño, la forma y la dispersión de las nanopartículas que pueden ser controladas a partir del método de síntesis. Dentro de los parámetros que influyen en la morfología de las nanopartículas se encuentran la elección del agente reductor, las cantidades relativas y las concentraciones de reactivos, la temperatura y la duración de la reacción (Solomon *et al.*, 2007). Estudios recientes han mostrado que la Ag en su forma de nanopartículas son altamente efectivas como agentes antimicrobianos contra bacterias y virus (Morales *et al.*, 2009).

Las nanopartículas son producidas de diferentes materiales y de formas diversas (esferas, tubos, alambres, entre otras). A su vez, son clasificadas con base en el tipo de material, en: metálicas, semiconductoras y poliméricas (Liu, 2006). Los metales a nivel nanométrico poseen propiedades ópticas, electrónicas, catalíticas, magnéticas, etc, que difieren significativamente de aquéllas presentes a mayor escala. Dichas propiedades están fuertemente relacionadas con el tamaño, forma, composición, cristalinidad y estructura de la partícula (Panigrahi *et al.*, 2006). Debido a que las nanopartículas de Ag son cero-valentes, el mecanismo de desorción metálica en el medio acuoso, es distinto de la Ag iónica. La desorción de nanopartículas de Ag es menor que la Ag iónica en solución acuosa (Aparicio-Vázquez, 2013). La Ag en estado metálico es inerte pero reacciona con la humedad y el fluido circundante la ioniza. Esta Ag ionizada es altamente reactiva, se une a proteínas tisulares (causando cambios estructurales en la pared celular bacteriana), al ADN bacteriano y al ARN desnaturizando e inhibiendo a las bacterias (Castellano *et al.*, 2007).

1.3.1.4.1. Síntesis de nanopartículas de Ag.

Recientemente, las NpsAg han despertado interés en la desinfección de agua, debido a su alta actividad antibacterial (Schoen *et al.*, 2010). Las NpsAg se han integrado en diversos

materiales, tales como polímeros (Heidarpour *et al.*, 2011; Gangadharan *et al.*, 2010; Phong *et al.*, 2009), carbón activado (Bandyopadhyaya *et al.*, 2008), cerámica (Bielefeldt *et al.*, 2009; Oyanedel-Craver y Smith, 2007) y compuestos de sílice (Zhang *et al.*, 2012).

Los métodos de obtención de nanopartículas determinan el tamaño y forma de las partículas a nanoescala. Existen diferentes métodos de síntesis que pueden ser clasificados en dos categorías: física y química. Dentro de la síntesis física, se encuentran los siguientes métodos: a) la condensación de gas inerte, b) deformación de plástico a bajas temperaturas con presiones altas, c) mezclado de alta energía y d) granallado ultrasonido. Por otro lado, entre los métodos de síntesis química, se encuentran: i) microemulsión, ii) precipitación química controlada, donde se manipula el pH para controlar la precipitación de nanomateriales, iii) condensación de vapor químico, iv) electrodeposición de pulso, v) rociador de fuego (a alta temperatura), vi) reducción fase-líquida (también llamada reducción de borohidruro, NaBH_4) y vii) reducción fase-gas (Li *et al.*, 2009). Existe un amplio número de métodos para la síntesis de nanopartículas. En este trabajo se realizaron pruebas preliminares para la obtención de NpsAg seleccionando la fotoreducción, reducción química con NaBH_4 y radiólisis.

1.3.1.4.2. Nanopartículas anisotrópicas de Ag

En la Figura 1, se aprecia la doble reflexión de un rayo no polarizado PO, para producir dos rayos: OP_o y OP_E de un nanomaterial anisotrópico. En una observación desde arriba, son visibles dos imágenes del punto P, una de los rayos emergentes de P_o y la segunda de P_E (Bloss, 1999). Las estructuras nanométricas pueden ensamblarse de manera: unidimensional, bidimensional y tridimensional. El conjunto de nanopartículas anisotrópicas generan nuevas propiedades en el sistema resultante, totalmente diferente de las propiedades de las nanopartículas individuales (Panikkanvalappil *et al.*, 2011), debido al incremento de tamaño de nanómetros a micras.

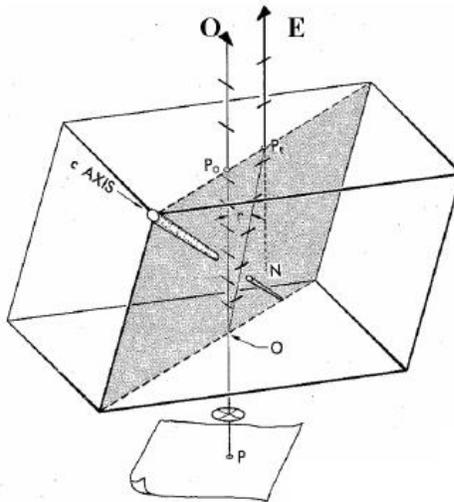


Figura 1. Cristal anisotrópico. Fuente: Bloss, 1999.

Las estructuras anisotrópicas presentan dos bandas de resonancia de plasmones superficiales (RPS). Dado que la banda de RPS se encuentra en la región visible, esta banda es muy sensible a varios procesos superficiales, como son la absorción de moléculas, la agregación de nanopartículas y la distancia intrapartículas. Estas características en nanopartículas esféricas son menos evidentes (Link y El-Sayed, 1999). Las nanopartículas anisotrópicas tienen varias características ventajosas sobre las nanopartículas esféricas. Por ejemplo, tales nanopartículas presentan secciones grandes de absorción y dispersan más la luz, en comparación con las nanopartículas esféricas. En general, las nanopartículas anisotrópicas al contrario de las esféricas, presentan dos bandas de RPS: transversal y longitudinal, que corresponden a la oscilación de electrones al eje corto y largo de las nanopartículas, respectivamente. La banda RPS longitudinal es extremadamente sensible a los cambios de las propiedades dieléctricas del ambiente circundante (como disolventes, adsorbatos y al distanciamiento intraparticular). Se han detectado bacterias (*Escherichia coli*, *Bacillus subtilis* y *Staphylococcus aureus*), mediante nanopartículas anisotrópicas de plata, gracias a la sensibilidad de la banda RPS longitudinal y a su ajuste de la región visible a la zona espectral del infrarrojo cercano (NIR) (Gasparyan y Bazukyan, 2013).

Las nanopartículas anisotrópicas de plata tienen múltiples funciones. Tang *et al.* (2011), reportaron que se han empleado satisfactoriamente para dar color a textiles como la lana. Estos materiales exhiben colores brillantes debido a la resonancia de plasmones superficiales, además tienen una alta actividad antibacteriana contra *E. coli*. Estas nanoestructuras anisotrópicas presentan diferente morfología y exhiben diferentes colores en el textil (Figura 2).

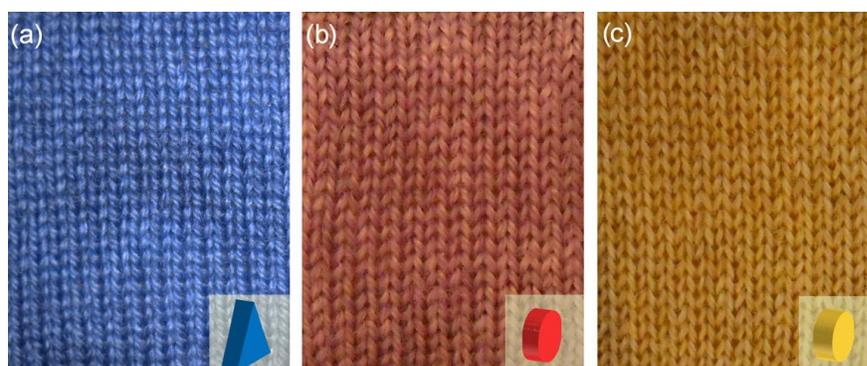


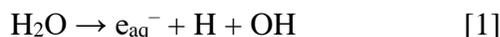
Figura 2. Lana teñida con diferentes nanopartículas anisotrópicas de plata: a) nanoprismas, b) nanodiscos I y c) nanodiscos II. Fuente: Tang *et al.*, 2011.

Las NpsAg anisotrópicas son ampliamente utilizadas en la medicina. Se ha reportado la síntesis biológica de nanopartículas anisotrópicas de plata utilizando *Escherichia fergusonii*. Estos nanomateriales sintetizados biológicamente inducen la citotoxicidad en células de cáncer de mama (MCF-7). Los efectos citotóxicos fueron inducidos por la activación de lactato deshidrogenada (LDH) y la generación de especies de oxígeno reactivo (ROS), que finalmente inducen la apoptosis. La producción de ROS también implica daño del ADN, causado por estas nanopartículas (Gurunathan *et al.*, 2013).

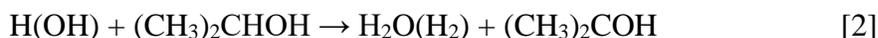
1.3.1.4.3. Reducción fotoquímica y radioquímica

La síntesis de nanopartículas metálicas modificando el sistema químico por medio de altas energías se asocia con la generación de reductores fuertes altamente activos como electrones, radicales y especies excitadas. La reducción fotoquímica (fotólisis) y la irradiación-química (radiólisis) difieren en el nivel de energía utilizado. La síntesis

fotoquímica está caracterizada por energías por debajo de 60 eV, mientras que la radiólisis utiliza energías de 103-104 eV. Los métodos de reducción fotoquímica y radioquímica tienen la ventajas sobre el método de reducción química. Debido a la ausencia de impurezas formadas cuando se usan reductores químicos, estos métodos producen nanopartículas de alta pureza. Además, la reducción fotoquímica y radioquímica permiten producir nanopartículas en condiciones de estado sólido y a bajas temperaturas. La reducción fotoquímica en solución se emplea frecuentemente para sinterizar partículas de metales nobles. Estas partículas se obtienen a partir de las correspondientes sales en agua, alcohol o solventes orgánicos. En estos medios, bajo la acción de la luz, se forman las siguientes especies activas:



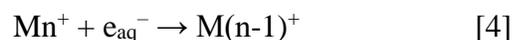
En el caso de reacción con alcoholes, un átomo de hidrógeno y un radical hidroxilo producen un radical alcohol:



La irradiación con ^{60}Co es una transferencia de energía, donde un electrón solvatado (electrón acuoso o hidratado) interacciona con, por ejemplo un átomo de plata, reduciendo el metal (Sergeev, 2006):



Se ha descrito también la síntesis de NpsAg en nanoemulsiones por reducción utilizando radiólisis (Revina *et al.*, 1999), obteniéndose distribuciones de partícula muy estrechas. Debido a su disponibilidad y reproducibilidad, la reducción por irradiación-química para sintetizar nanopartículas está teniendo una gran aceptación. En la fase líquida, las etapas asociadas con la distribución espacial de los productos intermediarios juegan un papel esencial en la producción de nanopartículas metálicas. En contraste con la fotólisis, la distribución de los intermediarios generados durante el proceso de síntesis es más uniforme, lo que permite obtener partículas con distribuciones de tamaño más estrechas. El método de radiólisis pulsada permite la síntesis de partículas metálicas activas con estados de oxidación inusuales (Ershov, 1997). La reacción con un electrón hidratado e_{aq}^- que tiene un alto potencial de reducción, procede de la siguiente manera:



La presencia de un electrón unitario en el orbital exterior de un átomo o de un ion metálico determina su alta reactividad química. En el transcurso de la reducción por irradiación química, inicialmente se forman átomos o pequeños clusters metálicos, los cuales son transformados en nanopartículas, para estabilizarlos se pueden agregar aditivos similares a los usados en la reducción química para formar coloides.

1.3.1.4.4. Bandas del espectro electromagnético

Debido a que la Ag es fotosensible y a que en este trabajo se llevó a cabo la reducción de NpsAg con irradiación gamma (^{60}Co), bajo condiciones de luz visible y oscuridad, es necesario tener presentes las características de las ondas de irradiación. El espectro electromagnético está conformado por las bandas de frecuencia que se extienden desde la irradiación de menor longitud de onda, como los rayos gamma, y los rayos X, hasta las ondas electromagnéticas de mayor longitud de onda, como son las ondas de radio. Se ha reportado la fotosensibilidad de la Ag (Lee, 2010) y la reducción de NpsAg por irradiación gamma (Rao *et al.*, 2010; Akhavan *et al.*, 2014). En este caso en particular se investigó el efecto de la luz visible y irradiación gamma sobre la Ag. Los rayos gamma tienen una longitud de onda $< 10 \times 10^{-12}$ m, una frecuencia $> 30.0 \times 10^{18}$ Hz y una energía $> 20 \cdot 10^{-15}$ J. Mientras que la luz visible tiene una longitud de onda $< 780 \times 10^{-9}$ m, una frecuencia $> 384 \times 10^{12}$ Hz y cuya energía es $> 255 \cdot 10^{-21}$ J (Figura 3).

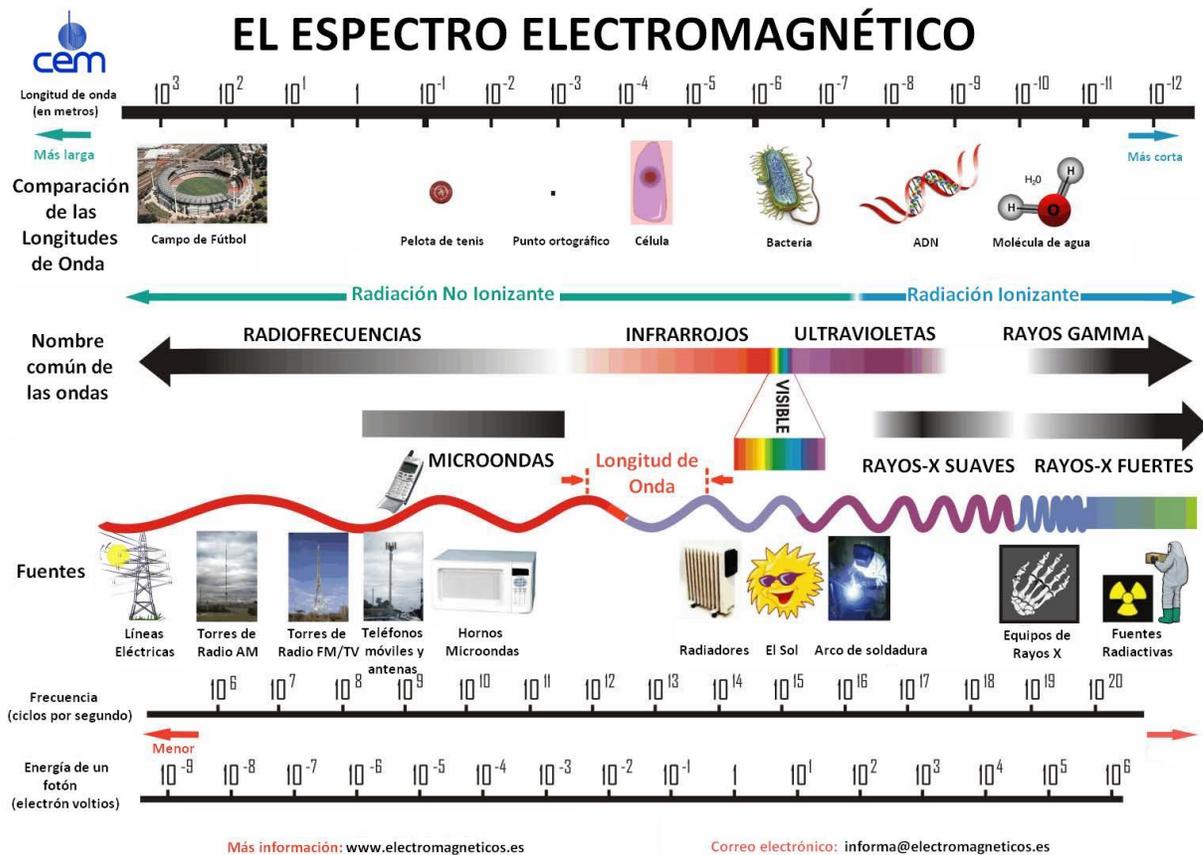


Figura 3. Diagrama del espectro electromagnético, mostrando el tipo, longitud de onda, frecuencia y energía de un fotón. Fuente: http://www.electromagneticos.es/product_images/uploaded_images/espectroelectromagnetico.jpg

1.3.2. Mecanismos de acción de la Ag

A pesar de los esfuerzos por detallar los mecanismos por los cuales la Ag inhibe las células microbianas, aun no se comprenden por completo, aunque varias hipótesis han sido propuestas (Park *et al.*, 2009). El mecanismo de la toxicidad de la Ag, ha sido atribuido a:

- i) Las interacciones entre la Ag y los grupos tiol (-SH) de las proteínas citoplasmáticas, como por ejemplo con la L-cisteína (Park *et al.*, 2009; Feng *et al.*, 2000; Brook, 1989).
- ii) Generación de especies de oxígeno reactivo (ROS), por ejemplo HO^\bullet , H_2O_2 o $O_2^{\bullet-}$ (Park *et al.*, 2009; Su *et al.*, 2009; Matsumura *et al.*, 2003; Inoue *et al.*, 2002).

- iii) Creación de cavidades en la membrana externa de los microorganismos (Li *et al.*, 2008b; Sondi y Salopek Sondi, 2004; Feng *et al.*, 2000).
- iv) Inhibición de la actividad enzimática y síntesis de ADN (Feng *et al.*, 2000).

En la Figura 4, se muestran los mecanismos antimicrobianos de Ag reportados en la literatura. Es importante mencionar que los mecanismos biocidas de la especie química de Ag no han sido bien diferenciados. Existen reportes que establecen que los mecanismos de la Ag iónica, nanopartículas y coloidal, están ligados o colaboran en el mismo sentido (Su *et al.*, 2009).

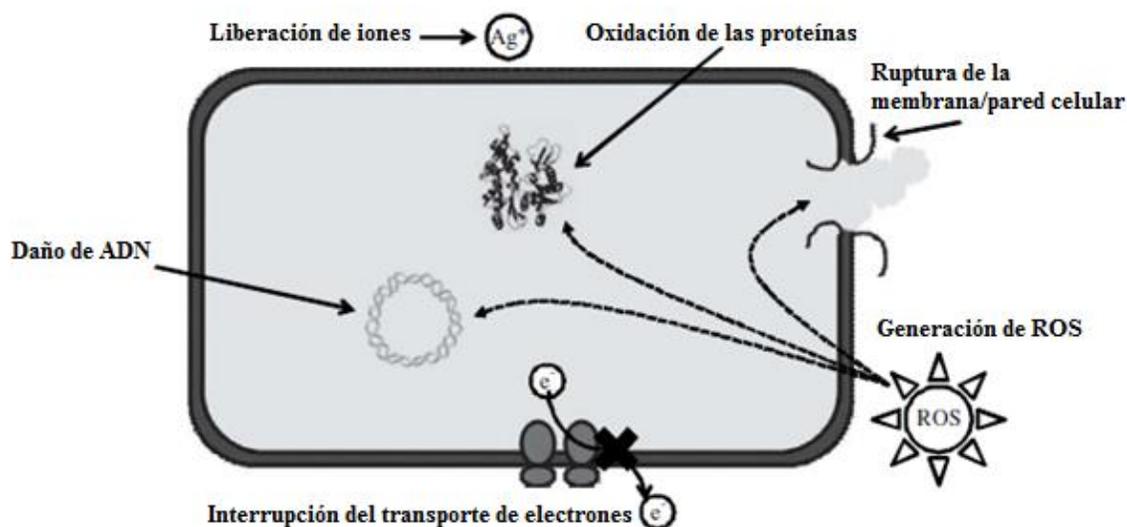


Figura 4. Mecanismos de la actividad antimicrobiana de la Ag. Fuente: Li *et al.*, 2008a.

1.3.3. La plata como microbicida

Desde hace tiempo se sabe que la plata (Ag) es un desinfectante eficaz contra una amplia gama de bacterias, virus, protozoos y hongos (Ngo *et al.*, 2011). En la Tabla 2 se reporta la inhibición de diferentes especies usando Ag como microbicida. La propiedad biocida de la Ag se ha aprovechado en forma coloidal, iónica (Ag^+) y en nanopartículas (Ag^0) (Nover *et al.*, 2013; Kim *et al.*, 2011; Rai *et al.*, 2009). Además debido a sus mecanismos de inactivación celular, no permite la generación de nuevas cepas resistentes.

Tabla 2. Actividad antimicrobial de Ag sobre diferentes especies.

Microorganismo	Especie química de Ag	Referencia
Bacterias		
<i>Escherichia coli</i> <i>Staphylococcus epidermidis</i>	Material a base de alúmina (Al ₂ O ₃) con nanocobertura de TiO ₂ y Ag	Tartanson <i>et al.</i> , 2014
<i>Staphylococcus aureus</i>	Ag iónica	Park <i>et al.</i> , 2009
<i>Escherichia coli</i> <i>Bacillus subtilis</i>	Ag iónica	Ferreira <i>et al.</i> , 2012
<i>Vibrio harveyi</i> , <i>Vibrio cholerae</i> <i>Vibrio parahaemolyticus</i>	Ag iónica	
Virus		
Bacteriófago MS2	Ag y AgNO ₃	Van der Laan <i>et al.</i> , 2014
Protozoos		
<i>Cryptosporidium parvum</i> <i>Giardia lamblia</i> Clostridium	Ag coloidal	Van Halem <i>et al.</i> , 2014
<i>Entamoeba histolytica</i>	Ag	Newton y Jones, 1949
Hongos		
<i>Aspergillus flavus</i> OC1 <i>Penicillium vulpinum</i> CM1	Ag iónica	Ismail y Tharwat, 2014
<i>Candida albicans</i> ATCC 24433 <i>Saccharomyces cerevisiae</i>	Nanopartículas Ag Ag iónica	Ilic <i>et al.</i> , 2009 Ferreira <i>et al.</i> , 2012

El beneficio de emplear Ag como desinfectante es su propiedad oligodinámica, es decir, se requieren concentraciones muy pequeñas para causar la inhibición de microorganismos (Fiori *et al.*, 2009; Collart *et al.*, 2006). Aun en cantidades muy pequeñas, elimina efectivamente las bacterias con muy poca oportunidad de que éstas desarrollen resistencia. En comparación con otros iones fácilmente disponibles (metálicos y de otro tipo), la plata impide el crecimiento microbiano a niveles cercanos a 20 ppb, un nivel mucho menor que las sustancias similares tales como el cobre, cinc, o sustancias químicas antimicrobianas (Trogolo, 2006. Ver Figura 5).

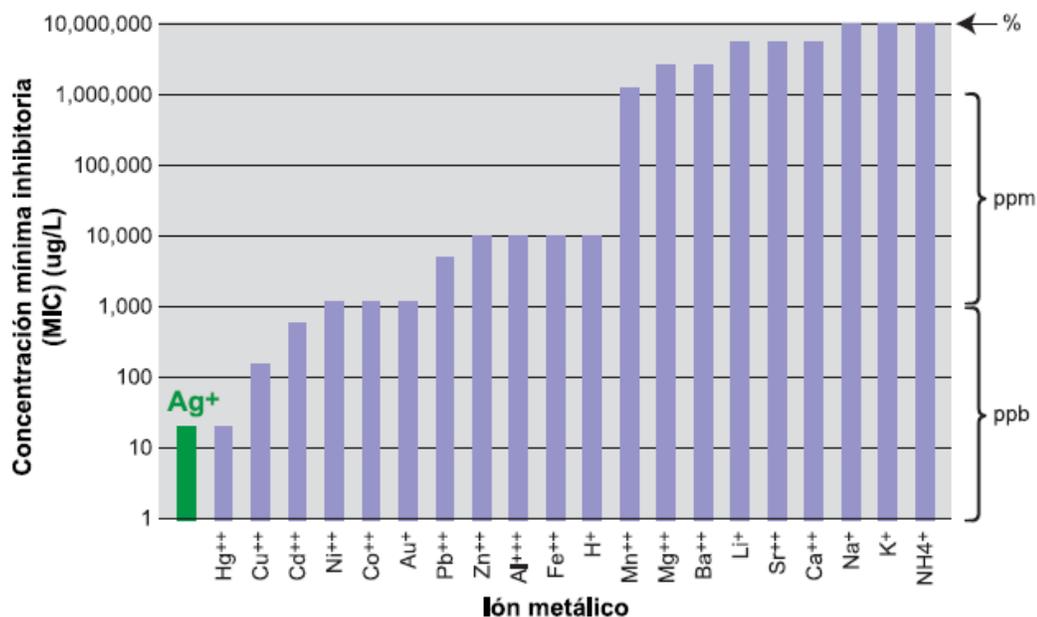


Figura 5. Tasas de Inhibición de crecimiento microbiano. Fuente: Trogolo, 2006.

1.4. Zeolitas

Las zeolitas son aluminosilicatos y son representados como MO_4 ($M= Si$ y Al), con una estructura cristalina microporosa tridimensional de tetraedros, formados por cuatro oxígenos alrededor de un catión. Esta red presenta cavidades abiertas en forma de canales y de jaulas. Dichas cavidades están usualmente ocupadas por moléculas de agua y por cationes extra-reticulares que comúnmente son intercambiables. En la Figura 6 se muestra el balance de cationes con la carga negativa de la red de la zeolita. Es más, los canales deben ser suficientemente grandes como para permitir el paso de especies huésped. En las fases hidratadas, la deshidratación se presenta, en su mayor parte, a temperaturas por debajo de $400^{\circ}C$ y es ampliamente reversible. La relación de silicio a aluminio en zeolitas varía y esto determina directamente sus propiedades ácidas (Petrik *et al.*, 2012; Bosch *et al.*, 2011).

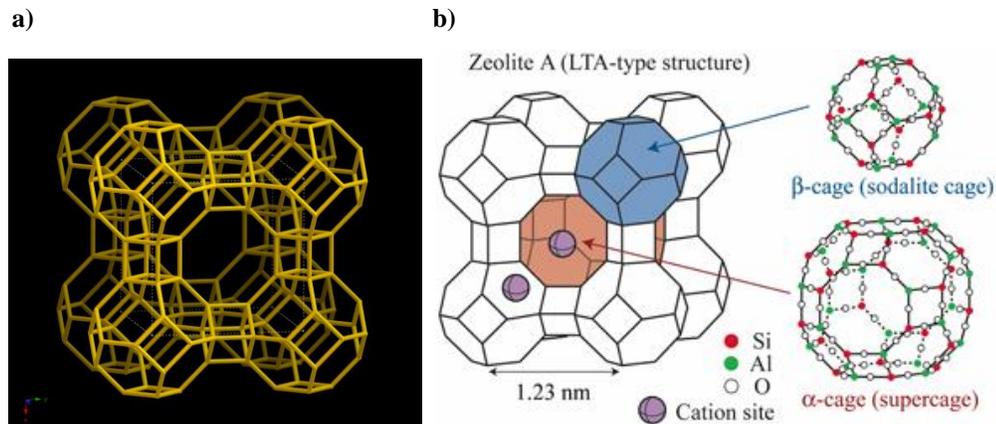
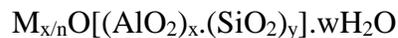


Figura 6. Estructura zeolítica. Modelo tridimensional (a). Representación esquemática (b). Fuente: <http://asia.iza-structure.org/IZA-SC/framework.php?STC=LTA>

La fórmula típica de una zeolita es la siguiente:



Donde

M = catión intercambiable con la valencia de n

y/x = factor estequiométrico entre 1-5 dependiendo de la estructura

(x+y) = número total de tetraedros en la celda unitaria (Bosch *et al.*, 2011).

Las características más importantes de las zeolitas son: intercambio iónico reversible (Dyer, 2005), alta estabilidad térmica (Bekkum *et al.*, 1991), buenas propiedades hidráulicas (estabilidad hídrica, adsorción y desorción reversible), bajo costo de extracción y procesamiento (Lihareva *et al.*, 2010), además de no ser tóxico para el ser humano (Kralj y Pavelic, 2003). Debido a estas propiedades, las zeolitas son ampliamente usadas en el tratamiento de agua para la remoción de contaminantes químicos (Jiménez-Cedillo *et al.*, 2011, 2009; Wang y Peng, 2010; Doula, 2006; Lemic *et al.*, 2006; Dyer, 2005). Particularmente se empleó clinoptilolita mexicana, que es un tipo de zeolita natural la cual se modificó con Ag, para obtener un material de desinfección hídrico.

1.4.1. Clinoptilolita

Uno de los materiales zeolíticos más importantes es el tipo clinoptilolita. La fórmula química de la clinoptilolita es $(K_2,Na_2,Ca)_3[Al_6Si_{30}O_{72}].24 H_2O$, también puede contener iones Fe^{2+} . Se considera como una especie de alta sílica, por estar enriquecida con Na^+ , K^+ , Ca^{2+} y Mg^{2+} . Su relación Si/Al está entre 4.2 y 5.2 (Breck, 1974). Su estructura la conforma un esqueleto cristalino derivado de la combinación tridimensional de tetraedros de $[AlO_4]^{5-}$ y $[SiO_4]^{4-}$ (Kralj y Pavelic, 2003).

La clinoptilolita-Ag (impregnada ya sea con Ag^+ o Ag^0) se utilizó para la desinfección de agua. La estructura cristalina de una zeolita atrapa la plata dentro de una estructura porosa interna, interconectada (Figura 7). Esta estructura microscópica hace que una superficie tratada sea un material inteligente, ya que los iones de plata son liberados únicamente cuando las condiciones para la colonización bacteriana están presentes. Por lo tanto, cuando una superficie se encuentra mojada, la superficie que contiene zeolita se hace activa, emitiendo plata a una concentración antimicrobiana. Una vez la concentración llega a niveles antimicrobianos, la zeolita se inactiva, preservando el reservorio de plata para proveer una vida útil más prolongada. Las zeolitas de plata ya están siendo utilizadas en varias aplicaciones antimicrobianas que requieren la emisión controlada de iones de plata y, por lo tanto, están registradas con la US EPA para su uso en contacto con los alimentos y el agua potable, y son utilizadas en aparatos médicos aprobados por la Administración de Alimentos y Medicamentos (FDA, en inglés). La tecnología de zeolita de plata también satisface los altos estándares establecidos para la seguridad de contacto de los alimentos y el agua establecidos por la US EPA, la European Food Safety Authority (Autoridad Europea de Seguridad de Alimentos), la National Sanitation Foundation (Fundación Nacional de Saneamiento) y el California Department of Pesticide Regulation (Departamento de Reglamentación de Pesticidas de California) (Trogolo, 2006).

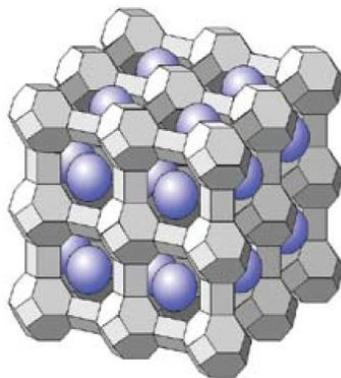


Figura 7. Diagrama esquemático de la estructura cristalina de la zeolita. Las esferas representan a la plata en los poros. Fuente: Trogolo, 2006.

1.4.2. Zeolitas en el tratamiento de agua

La zeolita ha sido utilizada en la purificación de agua por su propiedad de intercambio catiónico, a través del cual los cationes son removidos del agua mediante el intercambio por otros cationes menos problemáticos. Métodos para la remoción de As, NH_4^+ , Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Zn en los procesos de tratamiento de agua con zeolita, han sido reportados. Específicamente la clinoptilolita se ha utilizado para retener plomo de las aguas de desecho de una fábrica de baterías. También se ha publicado el uso de clinoptilolita en la retención de desechos radioactivos como ^{137}Cs , ^{90}Sr , ^{60}Co , U(VI) (Petrik *et al.*, 2012; Bosch *et al.*, 2011). Por otro lado, la actividad de inhibición de células bacterianas de la Ag también ha sido conjugada con la clinoptilolita en los procesos de desinfección del agua (Aparicio-Vázquez, 2013; De la Rosa *et al.*, 2008a; 2008b).

1.5. La desorción de plata de materiales zeolíticos con relación a la composición química del agua y toxicidad

La composición química del agua determina la desorción de Ag. Las especies nitrogenadas (NH_4^+ , $\text{NH}_3\text{-N}$), los iones mayoritarios (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} y Mg^{2+}) y un pH ácido favorecen la desorción y el efecto de inhibición de células bacterianas de la Ag (Aparicio-Vázquez, 2013; De la Rosa, 2007; Dobias y Bernier-Latmani, 2013). El Cl^- funge como interferente iónico, ya que precipita el metal e inhibe su actividad de

inhibición bacteriana (Aparicio-Vázquez, 2013). Sin embargo se desconocen los mecanismos detallados de desorción y microbicidas de manera individual, de Ag^+ y Ag^0 soportados en zeolitas, bajo la influencia de los parámetros mencionados. Zhang y Oyanedel-Craver (2012), reportaron que el tamaño promedio de las NpsAg aumenta con la concentración de electrolitos como cationes divalentes (Ca^{2+} y Mg^{2+}) produciendo agregados de NpsAg. Hasta el momento no se tiene claro el comportamiento bactericida y de estabilidad de las NpsAg en las zeolitas en presencia de diferente composición química de agua. En este trabajo se investigó la desorción de Ag en agua de un pozo artesanal.

La Ag metálica posee un riesgo mínimo en la salud. Las nanopartículas de Ag en bajas concentraciones tienen nula toxicidad en tejido humano (Nowack, 2010; Rai *et al.*, 2009), por lo que son ampliamente utilizadas en el área médica como apósitos en heridas, cemento óseo y en materiales dentales (Johnston *et al.*, 2010; Morales *et al.*, 2009; Kassae *et al.*, 2008; Oberdörster *et al.*, 2005). Sin embargo, también se sabe que, a partir de ciertas concentraciones, la Ag es uno de los metales más tóxicos para los microorganismos y otras especies (Wijnhoven *et al.*, 2009). La exposición prolongada a compuestos solubles de Ag para el ser humano, puede producir argiria (pigmento irreversible en piel), daños en órganos (hígado y riñón), irritación de ojos, tracto respiratorio e intestinal (Drake y Hazelwood, 2005). Por ello, se debe controlar, dentro del límite permisible la desorción de Ag en los sistemas de desinfección a base de este metal. La NOM-041-SSA1-1993 establece un valor máximo de 0.05 mg.L^{-1} , mientras que la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (EPA, 2012) establece un límite seguro para la salud humana de 0.1 mg.L^{-1} . Éste será tomado en cuenta en el diseño de los sistemas de desinfección propuestos.

1.6. Cinética del proceso de desinfección del agua

1.6.1. Modelo de Chick

La velocidad de inhibición microbiana y los parámetros cinéticos de E. coli fueron evaluados mediante el modelo de Chick para describir las cinéticas de desinfección de Ag^+ y Ag^0 . Este modelo fue probado en investigaciones anteriores (Aparicio-Vázquez,

2013). En el modelo de Chick la inactivación de un microorganismo se representa en una cinética de primer orden, considerando que la concentración del desinfectante es constante (Chick, 1908). La forma linealizada de este modelo se expresa mediante la ecuación [5].

$$\ln\left(\frac{N}{N_0}\right) = -kt \quad [5]$$

Dónde:

N = concentración de microorganismos en el tiempo t (número de bacterias/volumen)

N₀ = concentración inicial de microorganismos (número de bacterias/volumen)

k = constante cinética, que muestra la velocidad de decaimiento celular (1/tiempo)

t = tiempo

1.6.2. Modelos cinéticos de desorción de Ag

Los modelos matemáticos de Higuchi y Korsmeyer-Peppas son ampliamente utilizados para describir la liberación de fármacos. En este caso en particular, son empleados para analizar el mecanismo de liberación de Ag soportada en los materiales zeolíticos. Estos modelos en la práctica, se pueden considerar uno sólo. Ambos modelos parten de la suposición de que la liberación a la fase líquida del fármaco retenido en un sólido, viene condicionada (exclusiva o mayoritariamente) por la difusión debida a la concentración. La liberación controlada del fármaco adsorbido en un sólido poroso, puede ser considerada como un proceso de interfase, concretamente de desorción, en el que intervienen uno o más procesos sencillos de adsorción-desorción (regulados por el equilibrio) y otros de difusión, debidos a la existencia de gradientes de concentración (Cuerda *et al.*, 2003).

Los mecanismos que involucran la liberación controlada de un fármaco son fuertemente dependientes del diseño (composición y geometría) del sistema liberador. Andretta (2003) describe los siguientes fenómenos fisicoquímicos que ocurren y que en este trabajo se propone que pueden ocurrir, para las zeolitas acondicionadas con Ag:

- a) Al comienzo del proceso, pequeños gradientes de concentración agua polímero son formados, dando como resultado una interfase constituida por agua y agua embebida en la matriz. Para describir adecuadamente este proceso, es importante considerar: i) la dependencia significativa que tiene el coeficiente de difusión del agua con el hinchamiento de la matriz, sabiendo que ésta actúa como un plasticida. En este caso en particular la zeolita que sirve como soporte de la Ag, no sufre un hinchamiento, sino que su armazón estructural es estable a la hidratación y deshidratación. Y ii) la exacta geometría del mecanismo de liberación. Doty (2015), reportó los diferentes mecanismos de los sistemas de liberación controlada de polímeros (Figura 8).

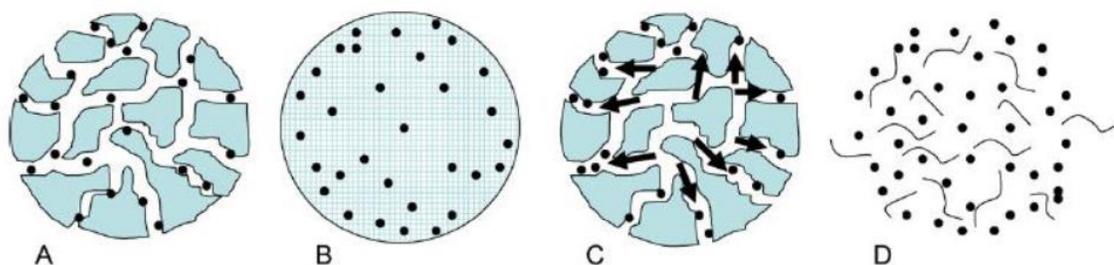


Figura 8. Mecanismos de liberación de fármacos: (A) Difusión a través de poros, (B) difusión a través de la fase del polímero, (C) bombeo osmótico e hinchamiento induciendo formación de poros e (D) hidrólisis y erosión. Fuente: Doty, 2015.

- b) Al embeberse el agua en las paredes del polímero, se producen cambios en la concentración del polímero y del fármaco, debido a un incremento en las dimensiones del sistema.
- c) Cuando la droga entra en contacto con el agua, la misma comienza a disolverse, debido al gradiente de concentración, y difunde fuera de la matriz expandida.
- d) Con el incremento del contenido de agua en el sistema, el coeficiente de difusión de la droga aumenta considerablemente.
- e) En el caso de drogas pobremente solubles en agua, droga disuelta y no disuelta coexisten dentro de la matriz. La droga no disuelta no se resuelve solo por difusión, sino también son importantes los fenómenos de erosión.

Como resultado de las condiciones mencionadas anteriormente, los procesos difusionales requieren de términos que dependen del tiempo. Por otro lado, de las condiciones descritas, se desprende que no existe una liberación universal de la droga, sino que la misma está en función de la composición de la matriz polimérica.

1.6.2.1. Ecuación de Higuchi

Higuchi (1963) publicó probablemente la más famosa ecuación matemática utilizada para describir la velocidad de liberación controlada de una droga, en un sistema matricial. *Este modelo es usado para describir la liberación de la solubilidad acuosa (wáter soluble) y las drogas poco solubles de matrices semi-sólidas y/o sólidas* (Higuchi, 1963). Si bien fue modificada y extendida para diferentes geometrías y características de matrices como por ejemplo las porosas (Desai *et al.*, 1965; Peppas, 1985), la ecuación básica del modelo propuesto es la siguiente:

$$\frac{M_t}{M_\infty} = k \cdot t^{1/2} \quad [6]$$

En donde:

M_t = cantidad de fármaco liberado en un tiempo t (mg Ag)

M_∞ = cantidad total de fármaco retenido inicialmente por el sólido (mg Ag).

k = constante de velocidad ($h^{-0.5}$) relacionada con el coeficiente de difusión D .

t = tiempo (h)

Higuchi en 1963 describió el proceso de liberación a partir de una de las caras de la matriz bajo condiciones acuosas. También demostró que la fracción de medicamento liberado es función de la raíz cuadrada del tiempo. El modelo de Higuchi cumple con la Ley de Fick. Esta ley es cuantitativa y describe diversos casos de difusión de materia o energía en un medio en el que inicialmente no existe equilibrio químico o térmico, afirmando además, que la densidad de flujo de partícula es proporcional al gradiente de concentración (Aragón *et al.*, 2009).

1.6.2.2. Ecuación de Korsmeyer-Peppas

El modelo matemático de Korsmeyer-Peppas es usado para describir la liberación de medicamentos de sistemas poliméricos donde se presenta erosión o disolución de la matriz. La ecuación matemática de este modelo se expresa como (Korsmeyer, *et al.*, 1983):

$$\frac{M_t}{M_\infty} = k \cdot t^n \quad [7]$$

Donde:

M_t/M_∞ = fracción de soluto que se ha liberado en un tiempo t [-]

k = constante de velocidad de liberación (h^{-n}). Constante que incorpora características estructurales y geométricas del sistema de liberación

n = exponente relacionado con el mecanismo de liberación del fármaco. Indica de acuerdo al valor numérico que tome, cuál es el mecanismo de liberación dominante.

t = tiempo (h)

A continuación se explica los casos en los que es conveniente aplicar los modelos de Higuchi y Korsmeyer-Peppas. El modelo de Higuchi es usado para describir la desorción en soluciones acuosas y de fármacos poco solubles en agua a partir de matrices sólidas y/o semi-sólidas (Lungan *et al.*, 2015). *Este modelo se ajusta a materiales insolubles* (Horcajada *et al.*, 2004; Zhao *et al.*, 2008). Un buen ajuste de los datos a la ecuación de Higuchi podría sugerir que la liberación del fármaco es un proceso limitado por difusión (Xu *et al.*, 2013). La ecuación propuesta por Higuchi describe el proceso de liberación a partir de una de las caras de la matriz en condiciones de sumidero. La ecuación de Korsmeyer-Peppas no es más que una forma generalizada del modelo de Higuchi y nace del intento de explicar mecanismos de liberación de medicamentos donde se presenta erosión o disolución de la matriz (Aragón *et al.*, 2009).

El valor del exponente n brinda información sobre la cinética de liberación del fármaco. Cuando el valor de n es **0.5** la liberación del fármaco sigue un mecanismo de difusión de tipo Fickian (en este caso el perfil de liberación se ajusta a la ecuación de Higuchi) o

transporte caso I. Una difusión anómala o no Fickian se produce cuando los valores de n son mayores que 0.5 y menores de 1. En este caso existe un proceso de difusión y de relajación de la matriz polimérica. Y cuando n es igual a 1, el mecanismo de liberación del fármaco depende del proceso de relajación de las cadenas poliméricas. En los casos donde el sistema de liberación es un material poroso, la constante n puede tomar valores menores que 0.5, puesto que se combinan los mecanismos de difusión parcial a través de una matriz hinchada y a través de los poros llenos de agua. Cuando $n = 1$ la ecuación corresponde a una cinética de liberación de orden cero. En este caso se dice que hay un “hinchamiento controlado” en la liberación del fármaco. El mecanismo que prevalece en este tipo de formulación es el que corresponde al caso II de transporte en polímeros. Este mecanismo interpreta que la relajación de la matriz ocurre cuando el agua se embebe en el polímero, siendo esta la controladora de la velocidad de liberación. En este caso en particular, la desorción es interesante, debido a que la difusión se produce a velocidades constantes, si no cambia la geometría del sistema durante el proceso de liberación (Aragón *et al.*, 2009; Aragón *et al.*, 2009a; Andretta, 2003).

1.6.3. Curvas de ruptura en sistema en flujo continuo

El objetivo de operación de una columna es reducir la concentración en el efluente para que no exceda un valor predeterminado de ruptura. En química se aplican columnas para retener solutos contaminantes. Sin embargo en este caso en particular, las columnas de zeolitas modificadas con Ag se emplean para la desorción de Ag y llevar a cabo la inhibición de células bacterianas. Considerando lo anterior a continuación se explica el mecanismo de las columnas utilizadas.

La curva de ruptura representa la relación entre la concentración de células bacterianas en el efluente y en el influente de la columna con respecto al tiempo o al volumen circulado. En un tiempo inicial, la solución acuosa entra en contacto con la columna y circula a través de un lecho, provocando la desorción de Ag. Consecuentemente la Ag lleva a cabo la inhibición de células bacterianas. Este líquido desinfectado abandona la columna. Cuando el volumen de la solución acuosa aumenta, empieza a definirse una zona donde la

concentración bacteriana varía de 0 UFC/100 mL (conforme a la actividad de inhibición celular de la zeolita modificada con Ag) hasta la concentración inicial de células bacterianas (acorde a la saturación).

De esta manera cuando las células bacterianas ya no son inhibidas aparecen en el efluente. En el momento en que una célula bacteriana aparece en el efluente, se llega al llamado punto de ruptura. (t_r) Esto se debe a que la NOM-041-SSA1-1993 menciona que los coliformes totales no deben ser detectados en agua para consumo humano (0 UFC/100 mL). El punto de ruptura corresponde a un tiempo de utilidad de la columna que permite medir el volumen del efluente desinfectado. A partir del punto de ruptura, se aprecia un aumento en la concentración de células bacterianas en función de la desorción de Ag, esta respuesta corresponde a la curva de ruptura. Cuando la zeolita no lleva a cabo la desorción de Ag el nivel de células bacterianas aumenta y la columna queda totalmente saturada (Figura 9).

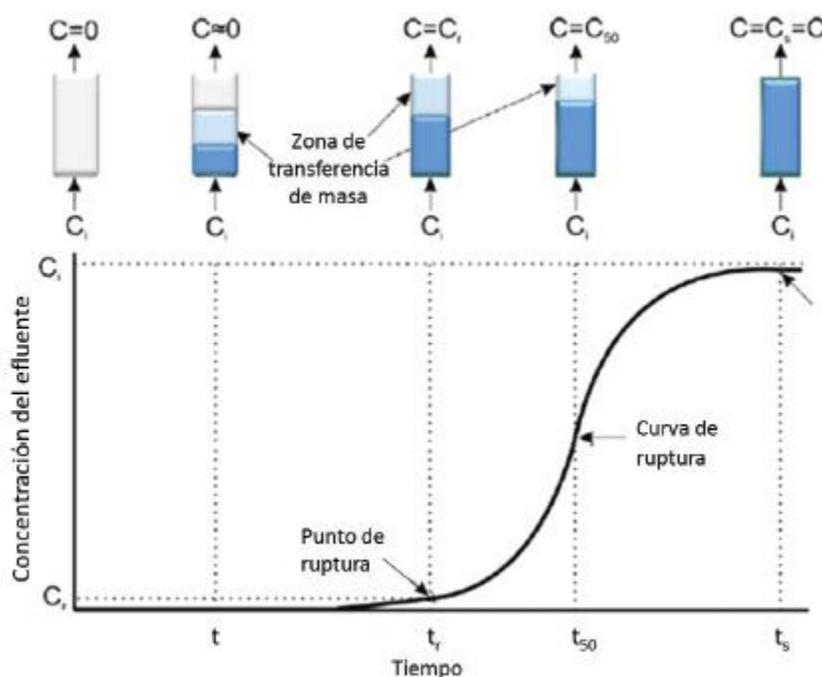


Figura 9. Curva de ruptura. Fuente: Teutli, 2014.

1.6.4. Modelos de curvas de ruptura usando ecuaciones no lineales

Los modelos de regresión sigmoidea no lineal son utilizados para obtener parámetros. Cuando N_i células *E. coli* son filtradas a través de un lecho de columna con material modificado con nanopartículas de Ag, una serie de N_t colonias sobreviven a intervalos de tiempo t . Al graficar N_t versus t , se genera una curva sigmoidea (Mthombeni *et al.*, 2012). Los modelos empíricos sigmoideos utilizados en este estudio son: modelo logístico, la ecuación de Gompertz y la ecuación de regresión sigmoidea de Boltzmann.

1.6.4.1. Ecuación logística

Este modelo está representado por la siguiente ecuación:

$$N_t = \frac{N_i}{1 + e^{-k(t-t_{50})}} \quad [8]$$

Donde

k = constante de velocidad de crecimiento bacteriano después del punto de ruptura (min^{-1})

t_{50} = tiempo en el que se tarda en alcanzar la concentración media del conteo bacteriano (mitad de N_i)

1.6.4.2. Ecuación de Gompertz

Este modelo matemático se representa mediante la ecuación:

$$N_t = N_i e^{-\exp(-k(t-t_{50}))} \quad [9]$$

1.6.4.3. Ecuación de la regresión lineal de Boltzmann

Cuando t_{50} es el centro del punto de inflexión, N_i/e . La ecuación de regresión sigmoidea de Boltzmann toma la forma:

$$N_t = \frac{N_i - N_0}{1 + e^{((t-t_{50})/k)}} + N_0 \quad [10]$$

Donde:

N_0 = Es la asíntota inferior, que es la concentración de bacterias en la cama en un tiempo cero. Es importante mencionar que se consideró que el valor de N_0 es cero, y que t_{50} en la ecuación de Boltzmann es $[(N_i + N_0)/2]$ (Mthombeni *et al.*, 2012).

1.7. Ventajas de los sistemas de desinfección a base de zeolita-Ag

Soportar Ag en la zeolita natural para llevar a cabo la inhibición de células microbianas presenta varias ventajas con respecto a los procesos de desinfección convencionales. A simple vista este sistema podría parecer caro, sin embargo no genera subproductos secundarios en comparación con otros procesos de desinfección. A continuación se presentan las ventajas de las zeolitas-Ag como desinfectantes.

No generan trihalometanos. La desinfección por cloración es ampliamente utilizada debido a que es muy económica, sin embargo forma subproductos: trihalometanos que son cancerígenos. En contraste la desinfección con zeolita-Ag, no forma estos compuestos.

No generación de ftalatos. Últimamente se promueve la desinfección de agua por medio de botellas de plástico. El procedimiento consiste en colocar agua en botellas con agua y exponerlas a luz visible. La luz Uv que llega al recipiente es capaz de inhibir las células microbianas. Este proceso de desinfección de agua es ampliamente utilizado en localidades rurales sin acceso a luz. Sin embargo, en este sistema se forman los ftalatos. Aunque este tipo de desinfección es muy económico y de fácil procedimiento, no es recomendable por la generación de estos subproductos secundarios.

Intercambio iónico adicional. Gracias a la capacidad de intercambio iónico de la zeolita se podrían realizar 2 procesos. Por un lado, la desorción de Ag para llevar a cabo la inhibición de células bacterianas y por otro lado el intercambio iónico de otras especies químicas contaminantes del agua. Los procesos simultáneos de desorción de Ag e intercambio iónico de contaminantes son de mucha utilidad en el tratamiento de agua.

Estructura zeolítica estable. El esqueleto cristalino de la zeolita es estable a la hidratación y deshidratación. Las buenas propiedades hidráulicas de la zeolita y debido a que este material no se colmata (como es el caso de las arenas), hacen de la zeolita un buen material para el tratamiento de agua. Además es importante mencionar que cuando estos materiales

son utilizados como soporte de NpsAg, la estructura cristalina de dicho material le confiere cierta estabilidad a estas nanoestructuras.

No genera la aparición de cepas resistentes. El mecanismo de acción de Ag es muy eficaz, ya que actúa a nivel de cambios celulares estructurales, genético y enzimático por lo que las células microbianas son desintegradas y no se propicia la generación de nuevas cepas resistentes. Los métodos de desinfección por medio de ozono, UV, son bien utilizados, sin embargo se ha reportado la generación de nuevas capas resistente.

2. Justificación contextual y científica

La contaminación microbiológica de agua de consumo humano es preocupante. Se ha documentado la existencia de enfermedades de origen hídrico por la presencia de microorganismos patógenos (bacterias indicadoras de contaminación fecal, *Pseudomona aureginosa*, *Legionella pneumophilia*, *Acanthamoeba*, por mencionar algunas). De los 3.575 millones de muertes referentes a agua, saneamiento e higiene, el 42.6% se deben a la diarrea (Clasen y Haller, 2008; Prüss-Ustün *et al.*, 2008) y representan más de 4 billones del producto bruto a nivel mundial (Sankar *et al.*, 2013; CIA, 2004).

Debido a esta problemática, los procesos de desinfección de agua son de gran importancia para garantizar la salud de la población. Los procesos más utilizados en la desinfección de agua son la cloración, radiación UV, ozonificación, osmosis inversa y los procesos físicos llamados operaciones unitarias. Sin embargo, estos procesos generan subproductos tóxicos para el ser humano, además de ser procesos caros. Por lo que en la presente investigación, se propuso investigar la inhibición de células bacterianas utilizando clinoptilolita mexicana modificada con Ag (Ag^+/Ag^0), para desinfectar agua para consumo humano.

Actualmente, existen diferentes métodos de síntesis de zeolitas intercambiadas con Ag. Sin embargo, aún no se sabe de manera clara como las variables de acondicionamiento influyen sobre la síntesis de nanopartículas de plata (NpsAg) soportadas en una zeolita. Los métodos de síntesis son muy importantes, ya que determinan la especie química de Ag (Ag^+/Ag^0). Por lo que es necesario profundizar en las variables de acondicionamiento de las zeolitas-Ag.

En este trabajo se investigaron la influencia de las siguientes variables de acondicionamiento sobre la síntesis de zeolita-Ag: *i*) exposición a la luz *vs.* oscuridad; *ii*) intercambio iónico a temperatura ambiente (17°C) *vs.* reflujo y calentamiento constante (91°C); *iii*) tipo de reductor empleado (rayos gamma ^{60}Co *vs.* NaBH_4); y *iv*) concentración de Ag (0.01, 0.1 y 0.3 M AgNO_3).

3. Hipótesis

La desorción de Ag y su efecto de inhibición contra *E. coli* y coliformes totales en un sistema de desinfección a base de material zeolítico modificado con plata, depende de la composición química del agua y de la especie de plata (Ag^+ o Ag^0) que se encuentre en el material zeolítico.

4. Objetivos

4.1. Objetivo general

Evaluar la desinfección de agua destilada y de pozo artesanal empleando clinoptilolita-Ag (Ag^+ o Ag^0) en términos de eficiencia de inhibición de *E. coli* ATCC 8739 y coliformes totales (considerados como microorganismos indicadores de contaminación fecal). Así como estudiar los mecanismos de desorción de Ag al medio acuoso a partir de la estructura cristalina zeolítica.

4.2. Objetivos específicos

- 1) Obtener materiales zeolíticos homoiónicos, modificados con Ag^+ y Ag^0 .
- 2) Caracterizar los materiales zeolíticos (MEB, EDS, MET, DRX, AAN y BET), determinar el tamaño de las estructuras con Ag^+ y Ag^0 (MEB, MET y UV- Visible) y cuantificar la especie química de Ag mediante UV-Visible.
- 3) Analizar la interacción de Ag en la estructura cristalina de la zeolita.
- 4) Obtener las cinéticas de inhibición celular de *E. coli* y de desorción de Ag en sistema de batch en agua destilada.
- 5) Realizar el muestreo y caracterización de parámetros fisicoquímicos del agua de pozo artesanal.
- 6) Evaluar el proceso de inhibición bacteriana y medir la desorción de Ag en sistema de flujo continuo en agua destilada.
- 7) Evaluar el proceso de desinfección (obtención de curvas de ruptura) y la desorción de Ag en sistema de flujo continuo en agua de pozo artesanal.
- 8) Analizar los elementos químicos presentes en agua de pozo que puedan interferir y/o favorecer en el proceso de desinfección y desorción de Ag.

5. Metodología

5.1. Diseño general de presentación

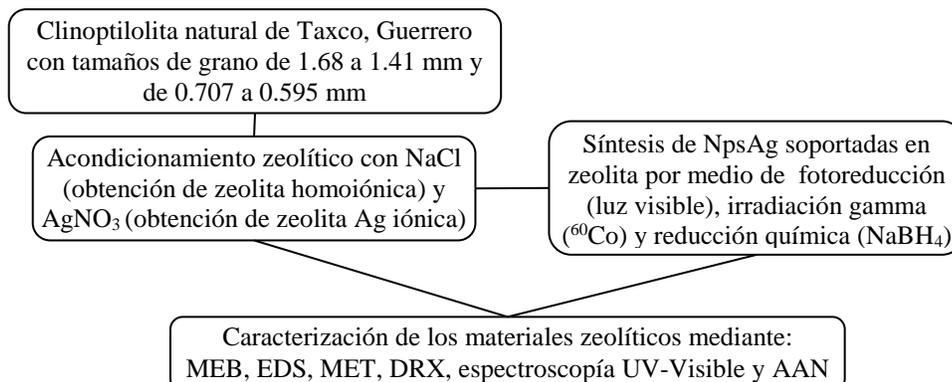
Uno de los objetivos de este trabajo fue obtener NpsAg soportadas en la zeolita. En este caso en particular, la síntesis de NpsAg puede depender de:

- i) Exposición a la luz *vs.* oscuridad (efecto de fotoreducción)
- ii) Intercambio iónico a temperatura ambiente (17°C) *vs.* reflujo y calentamiento constante (91°C).
- iii) Tipo de reductor empleado (rayos gamma ^{60}Co *vs.* NaBH_4)
- iv) Concentración de Ag (0.01, 0.1 y 0.3 M AgNO_3)

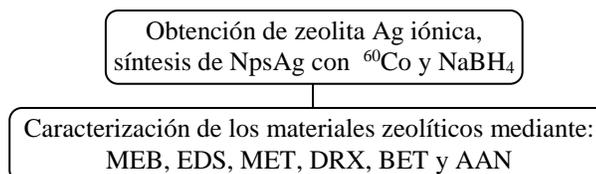
Por lo cual, primero se realizaron experimentos preliminares (lote 1: con 2 g de zeolita), para analizar la influencia de estos parámetros en la síntesis de NpsAg. Estos materiales se caracterizaron por MEB, EDS, MET, DRX, espectroscopía UV-Visible, y AAN. Posteriormente, tomando en cuenta las mejores condiciones experimentales para la síntesis de NpsAg, se acondicionó una masa mayor (lote 2: 250 g). El lote 2 se caracterizó por medio de MEB, EDS, MET, DRX, BET, y AAN. Finalmente se evaluó la inhibición de células bacterianas de los materiales zeolíticos en sistema en flujo continuo.

En la Figura 10, se representa un diagrama general de la secuencia de las actividades experimentales que se realizaron. La metodología se dividió en tres etapas, las cuales consistieron en: *i*) experimentos preliminares (lote 1) para la obtención de Ag soportadas en zeolita y la caracterización de estos materiales; *ii*) acondicionamiento del lote 2, eligiendo las mejores condiciones experimentales para la síntesis de NpsAg y *iii*) evaluar el efecto en la inhibición de células bacterianas utilizando los materiales zeolíticos en sistema de batch y flujo continuo.

Experimentos preliminares. Lote 1



Experimentos definitivos. Lote 2



Experimentos microbiológicos

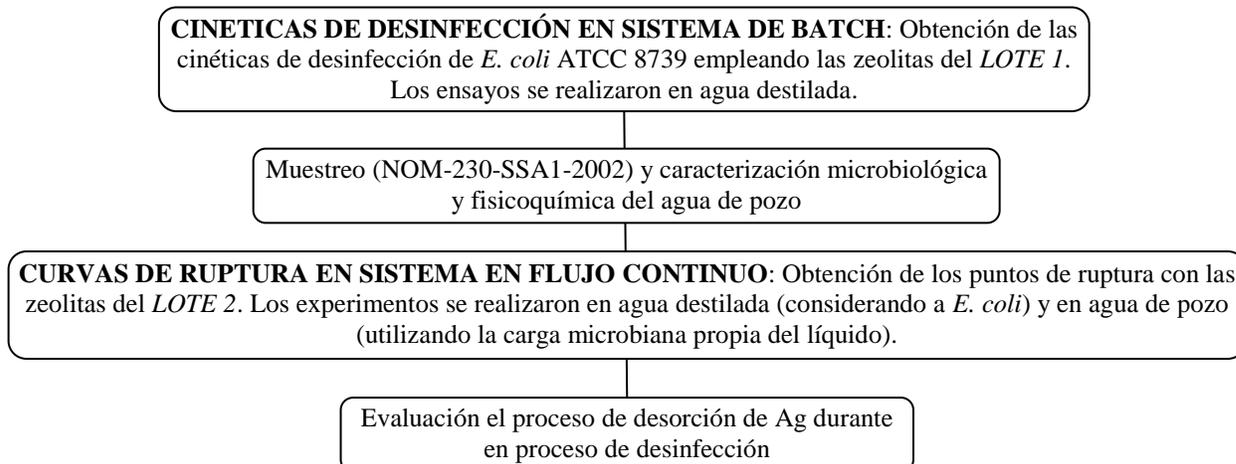


Figura 10. Diagrama general de experimentación.

5.2. Acondicionamiento zeolítico

La zeolita natural (Z) que se empleó proviene de los yacimientos de Taxco, Guerrero. La cual se molió y tamizó seleccionando dos tamaños de grano: de 1.68 a 1.41 mm (referentes a las mallas No. 12 y 14) y de 0.707 a 0.595 mm (correspondientes a las mallas No. 25 y 30). A continuación se detalla el acondicionamiento del lote 1.

5.2.1. Material zeolítico homoiónico

Con el fin de obtener un material homoiónico, se realizó el acondicionamiento con NaCl. La zeolítica natural (24 g) se acondicionó con 27 mL de NaCl 0.3 M. La mezcla se puso a reflujo y calentamiento constante durante 12 horas. Después de este tiempo, la solución se separó del sólido y se puso en contacto con otra solución de NaCl 0.3 M y se dejó en reflujo nuevamente, durante 12 horas. Los sólidos se lavaron con agua destilada, hasta la eliminación de los iones Cl⁻. Lo anterior se verificó en la solución de lavado, empleando la prueba de AgNO₃. Las zeolitas se secaron a 85 °C durante 5 horas. Este material se designó como ZNa₁.

5.2.2. Zeolita modificada con AgNO₃

5.2.2.1. Intercambio iónico a temperatura ambiente

La zeolita ZNa₁ (4 g) fue puesta en contacto con 100 mL 0.1 M AgNO₃ por 12 horas en un rotor a 30 por ciento de movimiento, a temperatura ambiente (17°C) y expuesta a luz visible (zeolita designada como ZAg_{0.1ML2g}). Bajo estas mismas condiciones experimentales se acondicionó la muestra ZAg_{0.1MOsc2g} pero en condiciones de oscuridad. Lo anterior con el fin de comparar el *método de fotoreducción de Ag*. Las muestras se lavaron 2 veces con 25 mL de agua destilada, para eliminar los residuos de NO₃⁻, verificando que la prueba de NaCl resultará negativa. Las muestras se secaron a 60 °C por 6 horas.

5.2.2.2. Sistema de reflujo y calentamiento constante

A tres muestras de 4 g de ZNa₁ se agregó 7 mL de solución 0.01, 0.1 y 0.3 M de AgNO₃. *Estos tratamientos se llevaron a cabo en un sistema de reflujo y calentamiento constante (a 91°C), durante 12 horas y el procedimiento se repitió 2 veces, con las diferentes soluciones de AgNO₃. Las muestras se designaron como ZAg_{0.01MRfL2g}, ZAg_{0.1MRfL2g} y ZAg_{0.3MRfOsc2g} respectivamente. Es importante señalar que la zeolita ZAg_{0.3MRfOsc2g} se manipuló en condiciones de oscuridad y es la única muestra con tamaño de partícula de 1.68-1.41 mm (mediante esta zeolita se evaluó si el tamaño de grano influye en la actividad de inhibición de bacterias empleando NpsAg). Una vez que se llevó a cabo el intercambio, las zeolitas se lavaron con agua destilada para remover el exceso de NO₃⁻. Los materiales se secaron bajo las mismas condiciones que la ZNa₁.*

5.2.2.3. Reducción de NpsAg en zeolitas

Una vez obtenidas las zeolitas modificadas con AgNO₃, se procedió a la síntesis de NpsAg mediante: *i) exposición a luz visible, ii) irradiación gamma con ⁶⁰Co y iii) reducción química mediante NaBH₄. En la Figura 11 se aprecia un átomo de Ag; tiene 5 orbitales con una configuración de electrones: 2, 8, 18, 18 y 1 respectivamente. En el esquema se aprecia la excitación de un electrón acuoso en el último orbital, por medio de un agente reductor y de esta manera la Ag⁺ se reduce a Ag⁰.*

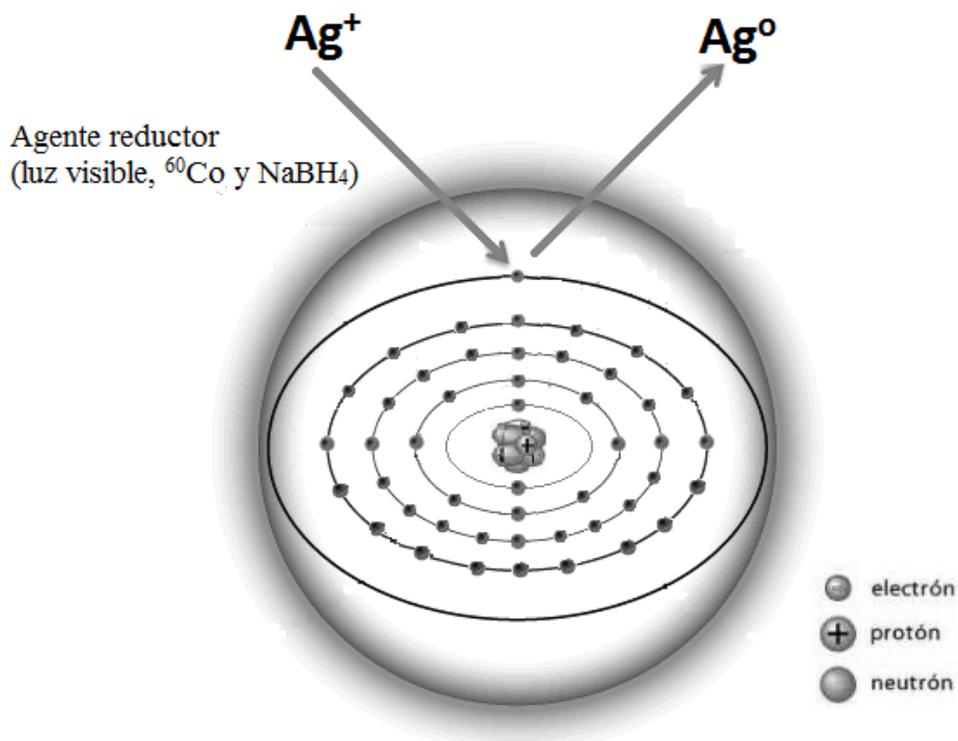


Figura 11. Representación esquemática de la reducción de Ag^+

En la síntesis de NpsAg soportadas en la matriz zeolítica se utilizaron diferentes agentes reductores. Estos agentes reductores llevan a cabo la excitación de electrones. Bajo luz visible la formación de NpsAg se lleva a cabo por la formación oxidativa de precursores de Ag y donación de electrones (Grzelczak y Liz-Marzán, 2014). En la irradiación gamma con ^{60}Co , una longitud de onda de diferente frecuencia de energía excita un electrón para reducir Ag^+ a Ag^0 . En el método de reducción química utilizando NaBH_4 como agente reductor, el H_2 interviene en la reducción de Ag^+ para obtener Ag cerovalente. A continuación se detalla cada uno de estos procesos de síntesis de NpsAg.

5.2.2.3.1. Luz visible

Todas las muestras a excepción de las zeolitas $\text{ZAg}_{0.1}\text{MOsc}_{2g}$ y $\text{ZAg}_{0.3}\text{MRfOsc}_{2g}$ se acondicionaron en presencia de luz, para analizar la influencia de la radiación de luz visible en el proceso de fotoreducción de NpsAg

5.2.2.3.2. Irradiación gamma

Lote 1. Dos gramos de las zeolitas $ZAg_{0.1ML2g}$, $ZAg_{0.1MOsc2g}$, $ZAg_{0.1MRfL2g}$, $ZAg_{0.3MRfOsc2g}$ y $ZAg_{0.01MRfL2g}$ se colocaron en un recipiente perfectamente sellado, con tapa hermética y una aguja para la recirculación de gas. Se aplicó vacío a las muestras en un equipo Heated vacuum desiccator GCA/Precision scientific a -22 en Hg/psi a 60 °C. Posteriormente se inyectó N_2 con un flujo de 0.4 mL/seg. Para garantizar que el N_2 penetre en la zeolita y debido a que esta roca zeolítica funge como esponja, se utilizó vacío para desplazar el oxígeno. También se aumentó la temperatura a 60 °C para descartar la mayor humedad posible. Las muestras fueron irradiadas con Co^{60} a 60 kGy (Akhavan *et al.*, 2014). Se utilizó un irradiador LGI-1 Transelektro con una razón de dosis de 1006.24 Gy/h con un tiempo de irradiación de: 59.6 horas. Para la identificación de estas muestras irradiadas se agregó el símbolo “ γ ”, obteniendo las muestras: $ZAg_{0.1ML\gamma2g}$, $ZAg_{0.1MOsc\gamma2g}$, $ZAg_{0.1MRfL\gamma2g}$, $ZAg_{0.3MRfOsc\gamma2g}$ y $ZAg_{0.01MRfL\gamma2g}$.

Lote 2. Bajo las mismas condiciones de depuración de oxígeno e irradiación gamma fue tratada una muestra de 250 g de $ZAg_{0.1MRfOsc250g}$. La zeolita resultante se codificó como $ZAg_{0.1MRfOsc\gamma250g}$

También se irradió una solución de 0.1 M $AgNO_3$ para obtener NpsAg de referencia, con el fin de analizar cómo es la contribución de la matriz cristalina de la zeolita, en la reducción de estas nanoestructuras (estas NpsAg fueron caracterizadas mediante MET y DRX).

5.2.2.3.3. Química ($NaBH_4$)

Lote 1. Para la reducción química se partió de una muestra acondicionada bajo las mismas condiciones que el mineral $ZAg_{0.1MRfL2g}$. Una solución recién preparada de $NaBH_4$ se añadió a la zeolita bajo agitación continua hasta llegar a la relación molar constante: $Ag/NaBH_4$ (1:4) (Shameli *et al.*, 2011). Para lo anterior, fue necesario calcular la concentración de Ag en la zeolita por espectroscopía de energía dispersiva de rayos-X (EDS). Después de adicionar al agente reductor, la mezcla se agitó a 150 rpm por 1 h en un

baño maria. Finalmente los precipitados se lavaron con agua destilada para remover residuos de Ag y se secó a 40°C por 23 h. Este material zeolítico se denominó como ZAg_{0.1MRq2g}.

Lote 2. Utilizando este método con NaBH₄ como agente reductor, se acondicionó una masa de 250 g de ZAg_{0.1MRfOsc250g}, la zeolita resultante fue designada como ZAg_{0.1MRq250g}.

5.2.3. Zeolita del tipo clinoptilolita como fuente de electrones solvatados

Los electrones hidratados (o acuosos) son necesarios para la reducción de Ag⁺ a Ag⁰. Estos electrones pueden provenir de la matriz cristalina de la zeolita o de la solución de H₂O. Cuando las zeolitas se irradiaron secas, teóricamente hablando, estos electrones solvatados provienen de la matriz cristalina de la zeolita, ya que la matriz zeolítica contiene moléculas de agua (según lo reportado por Kralj y Pavelic en 2003; (K₂,Na₂,Ca)₃[Al₆-Si₃₀O₇₂]•24H₂O). Para comprobar esto, se llevó a cabo la radiólisis de la zeolita en una solución acuosa, para ver su influencia en la síntesis de NpsAg (estos materiales se observaron por MET).

5.3. Códigos de las muestras zeolíticas obtenidas para los lotes 1 y 2

Debido a que se utilizaron diferentes variables en el acondicionamiento de zeolitas en la Figura 12 se explica la estructura general de la nomenclatura utilizada.

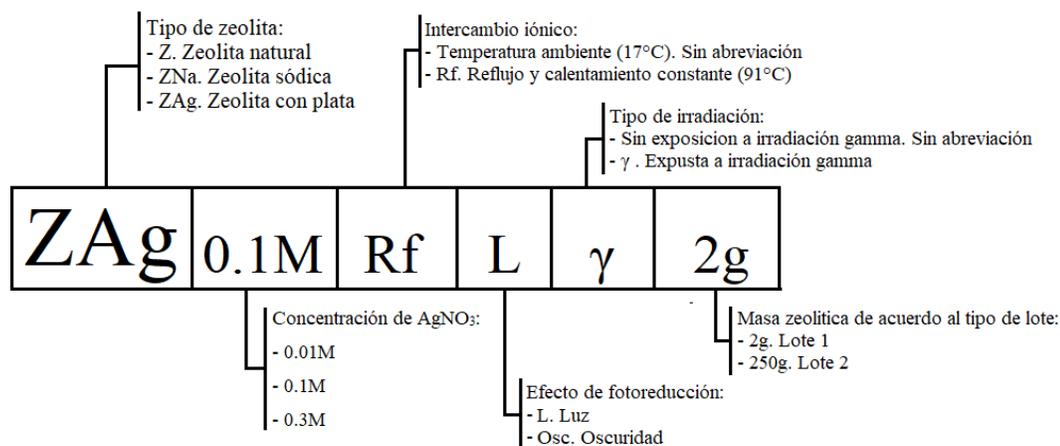


Figura 12. Explicación de la nomenclatura empleada.

En las Tablas 3 y 4, se enlistan las muestras zeolíticas obtenidas para los lotes 1 y 2 que corresponden a diferentes masas de material zeolítico acondicionado (2 y 250 g, respectivamente). En la Tabla 3 se considera a la clinoptilolita natural, seguida de la intercambiada con una solución 0.3 M de NaCl, así como las que entraron en contacto con soluciones 0.01, 0.1 y 0.3 M de AgNO₃, irradiadas o no con ⁶⁰Co en el irradiador LGI-1 Transelektro, y tratada con NaBH₄ para llevar a cabo la reducción química, ya sea expuestas a la luz o en la oscuridad.

Tabla 3. Código de las diferentes zeolitas tanto de la natural, la sódica y las modificadas con Ag partiendo de una masa de 2g.

Código	Descripción	Tamaño de partícula (mm)
Z	Zeolita natural	0.71-0.60
ZNa ₁	Zeolita natural acondicionada con sodio	0.71-0.60
ZAg _{0.1ML} 2g	ZNa ₁ en contacto con 0.1 M AgNO ₃ por 12 h, expuesta a luz	0.71-0.60
ZAg _{0.1ML} γ2g	ZNa ₁ en contacto con 0.1 M AgNO ₃ por 12 h, expuesta a luz e irradiación gamma	0.71-0.60
ZAg _{0.1MOsc} 2g	ZNa ₁ en contacto con 0.1 M AgNO ₃ por 12 h, en oscuridad	0.71-0.60
ZAg _{0.1MOsc} γ2g	ZNa ₁ en contacto con 0.1 M AgNO ₃ por 12 h, en oscuridad e irradiación gamma	0.71-0.60
ZAg _{0.1MRfL} 2g	ZNa ₁ acondicionada con 0.1 M AgNO ₃ con 2 reflujos (sistema de calentamiento y recirculación constante) de 12 h, expuesta a luz	0.71-0.60
ZAg _{0.1MRfL} γ2g	ZNa ₁ acondicionada con 0.1 M AgNO ₃ con 2 reflujos (sistema de calentamiento y recirculación constante) de 12 h, expuesta a luz e irradiación gamma	0.71-0.60
ZAg _{0.3MRfOsc} 2g	ZNa ₁ acondicionada con 0.3 M AgNO ₃ con 2 reflujos (sistema de calentamiento y recirculación constante) de 12 h, en oscuridad	1.68-1.41
ZAg _{0.3MRfOsc} γ2g	ZNa ₁ acondicionada con 0.3 M AgNO ₃ con 2 reflujos (sistema de calentamiento y recirculación constante) de 12 h, en oscuridad e irradiación gamma	1.68-1.41
ZAg _{0.01MRfL} 2g	ZNa ₁ acondicionada con 0.01 M AgNO ₃ con 2 reflujos (sistema de calentamiento y recirculación constante) de 12 h, expuesta a luz	0.71-0.60
ZAg _{0.01MRfL} γ2g	ZNa ₁ acondicionada con 0.01 M AgNO ₃ con 2 reflujos (sistema de calentamiento y recirculación constante) de 12 h, expuesta a luz e irradiación gamma	0.71-0.60
ZAg _{0.1MRq} 2g	ZNa ₁ acondicionada con 0.1 M AgNO ₃ con 2 reflujos (sistema de calentamiento y recirculación constante) de 12 h, expuesta a luz. Esta zeolita fue la única muestra tratada con NaBH ₄ para llevar a cabo la reducción química. Y se identifica con la abreviación: “Rq”	0.71-0.60

Con base en las pruebas preliminares del lote 1 para la síntesis de NpsAg, se seleccionaron los métodos de síntesis del lote 2. Enfatizando los resultados obtenidos en sistema en lote de: *i*) la caracterización zeolítica; *ii*) constante cinética de decaimiento celular de Chick; y

iii) constante de desorción de Ag, y con el objetivo de obtener zeolitas: natural, sódica, con Ag iónica, con Ag irradiada con ^{60}Co y una muestra de zeolita-Ag reducida con NaBH_4 , se seleccionaron los siguientes métodos de acondicionamiento (Tabla 4). Cada una de las muestras zeolíticas con Ag se acondicionó con 250 g, suficiente para llevar a cabo la experimentación en flujo continuo.

Tabla 4. Código de las zeolitas: natural, la sódica y las modificadas con Ag, con una masa de 250g.

Código	Descripción	Tamaño de partícula (mm)
Z	Zeolita natural	0.71-0.60
ZNa ₂	Zeolita natural acondicionada con 0.3 M NaCl	0.71-0.60
ZAg _{0.1MRfOsc250g}	ZNa ₂ acondicionada con 0.1 M AgNO ₃ con 2 reflujos (sistema de calentamiento y recirculación constante) de 12 h, expuesta oscuridad	0.71-0.60
ZAg _{0.1MRfOscγ250g}	ZNa ₂ acondicionada con 0.1 M AgNO ₃ con 2 reflujos (sistema de calentamiento y recirculación constante) de 12 h, expuesta oscuridad e irradiación gamma	0.71-0.60
ZAg _{0.1MRq250g}	ZNa ₂ acondicionada con 0.1 M AgNO ₃ con 2 reflujos (sistema de calentamiento y recirculación constante) de 12 h, expuesta a luz, reducción química de Ag para obtener NpsAg, utilizando NaBH_4 como agente reductor.	0.71-0.60

5.4. Caracterización de materiales zeolíticos

La caracterización se efectuó por diferentes técnicas a continuación se describe cada una de ellas. Cabe señalar que esta caracterización se llevó a cabo tanto para las muestras del lote 1 como para el lote 2.

5.4.1. Microscopía electrónica de barrido de bajo vacío (MEB) y espectroscopía de energía dispersiva de rayos-X (EDS)

Cada una de las muestras de roca zeolítica se observó en los microscopios electrónicos de barrido marca JEOL, JSM-6610LV y JSM-5900LV. Los microanálisis se realizaron con una sonda DX-4, a 500X, para determinar tanto la morfología de los cristales que constituyen a la roca zeolítica, como su composición elemental a través de la espectroscopía de rayos-X de energía dispersa “EDS” (Burrola, 2004). Las micrografías se tomaron a 1500X, con una señal de BEI. Los análisis se realizaron por triplicado.

5.4.2. Microscopía electrónica de Trasmisión (MET)

Esta técnica permite observar directamente las Nps. Es ideal para la medición del tamaño, su distribución, forma, cristalinidad y estructura de las partículas metálicas. En MET, un haz de electrones de alta energía incide sobre la superficie de un material. El haz de electrones interactúa con el material, proporcionando una variedad de señales: rayos-X, fotones, electrones transmitidos, electrones difractados, etc., cada uno puede utilizarse para obtener diferente información. La información a partir de los electrones transmitidos es en forma de imágenes de la muestra por películas fotográficas o pantallas fluorescentes y es la base de MET (Pescador, 2006).

La distribución de tamaños y formas de las NpsAg fueron revisadas en un microscopio electrónico JEOL JEM-2010 operando en un voltaje de aceleración de 200 Kv, con resolución de 2.3Å y vacío de 4×10^{-7} Pa. El campo fue previsto con una sonda EDS marca NORMAN acoplado a MET, para llevar a cabo el análisis elemental de la muestra, que permite la identificación de sus componentes y la obtención de su porcentaje en peso, de manera semicuantitativa. Para los estudios de MET, las muestras fueron molidas y colocadas en una rejilla de cobre de malla 200 y recubierta de carbón. La película de carbón sirve como soporte a las partículas y de material conductor evitando efectos de carga producidos por la acumulación de electrones sobre la superficie, efecto que influye en la observación, formando un espejo de carga (Pescador, 2006).

5.4.3. Difracción de Rayos-X (DRX)

Los patrones de difracción de rayos-X de los materiales zeolíticos se realizaron en un rango de $2\theta = 4^\circ-60^\circ$ en un difractómetro marca SIEMENS D5000 acoplado a un tubo de rayos-X de ánodo de cobre. Los patrones de difracciones de rayos-X se compararon con aquéllos correspondientes a las tarjetas de la “Joint Committee of Powder Diffraction Standards (JCPDS)”.

También se realizó una estimación del tamaño del cristal por DRX por medio de la ecuación de Sherrer:

$$\beta_{\text{cristalito}} = k\lambda / L \cos\theta \quad [11]$$

Donde:

$\beta_{\text{cristalito}}$ (β_c) es el ancho medio del pico máximo de difracción

k es el factor de forma del cristal, con valor de 1 y precisión de ± 10

λ es la longitud de onda de irradiación utilizada ($K\alpha$ Cu=1.54056 Å)

L representa el tamaño de cristal ponderando el volumen promedio partícula promedio (FWHM).

θ es el ángulo de Bragg de la difracción

5.4.4. Espectroscopía UV-Visible

Se identificó la especie química de Ag por espectroscopía de UV-Vis. Los espectros de absorción óptica de las zeolitas fueron obtenidos en un intervalo de longitud de onda de 200-2400 nm. Debido a que la estructura cristalina de la clinoptilolita no se modificó por los acondicionamientos empleados (de acuerdo con los resultados de DRX) y que para la síntesis de NpsAg se partió de la ZNa. El espectro de absorción de la zeolita ZNa se restó del espectro de las zeolitas-Ag con el fin de ver la absorbancia propia de la Ag.

5.4.5. Área superficial específica por la técnica de BET multipuntos (A_s)

Para determinar el área superficial de las muestras zeolíticas se usó el método de Brunauer, Emmet & Teller (BET). El cual consiste en cuantificar la fisisorción del nitrógeno en estado gaseoso (N_2) para determinar el área superficial y la distribución de tamaño de poro de catalizadores. La teoría BET está basada en la desarrollada por Langmuir, extendida a la formación de multicapas y presupone que el calor de adsorción de la monocapa es distinto al de las otras capas, pero todas las siguientes capas presentan el mismo calor de adsorción (García, 2013). Para realizar la prueba BET, se utilizó el equipo BELSORP-max (BEL JAPAN INC). Las zeolitas (aproximadamente 10 mg) se deshidrataron previamente en atmósfera de N_2 a 120°C por 5 horas.

5.4.6. Análisis por activación neutrónica (AAN)

El método que a continuación se describe se utilizó para determinar la concentración de Ag y Na (en mg/g) en las muestras zeolíticas acondicionadas como experimentos previos de síntesis de NpsAg (experimentos con 2 gramos de zeolita). 100 mg de rocas zeolíticas se irradiaron en el Reactor Nuclear Triga Mark II del ININ (Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares). Las zeolitas se irradiaron por 5 min en el Sistema de Irradiación Rotatorio de Cápsula (SIRCA). Para la detección de sodio las muestras y patrones se contaron con un decaimiento de 20 horas aproximadamente y para la detección el decaimiento fue de 7 días. El flujo de neutrones fue aproximadamente de 10^{12} a 10^{13} neutrones/s/cm². El análisis se realizó por duplicado.

Para medir la concentración de Ag y Na, las muestras zeolíticas se irradiaron por 2 horas en el sistema SIRCA, contándose por 1800 segundos, con un decaimiento de 2 días para la determinación de Na y para la determinación de Ag el tiempo de conteo fue de una hora y un decaimiento de 63 días. Las concentraciones se determinaron con un nivel de confianza del 95 % con un factor de cobertura de $K = 2$.

5.5. Proceso de desinfección

Se evaluó la inhibición de bacterias utilizando los diferentes materiales zeolíticos, en sistema de batch y flujo continuo, considerando a *Escherichia coli* ATCC 8739 como microorganismo de contaminación fecal.

5.5.1. Medios de cultivo

La cepa bacteriana se cultivó en medio Luria Bertani (LB), tanto líquido como sólido. La composición de este medio es: 5 g de extracto de levadura, 10 g de peptona biotriptasa y 10 g de cloruro de sodio, disueltos en 1 L de agua destilada. Para medio sólido, se agregaron 12 g de agar bacteriológico. El medio se preparó con componentes de la marca Bioxon y se esterilizó durante 15 min a 20 lb/in² y 120 °C. Para el medio sólido se vertieron aproximadamente 20 mL en cajas de Petri estériles después de la esterilización.

También se utilizó el medio líquido Endo MFTM de la marca DIFCOTM. Este medio se utilizó para la identificación y conteo de las colonias típicas de coliformes. Debido a que estos microorganismos fermentan la lactosa, las colonias se tiñen a color rojo oscuro con brillo metálico. La preparación de medio Endo se llevó a cabo rehidratando 48 g de medio Endo en 1 L de agua estéril desionizada con 20 mL de etanol al 95%. La mezcla se calentó un poco para disolver el medio (no se esterilizó en autoclave). Posteriormente en cajas de Petri de plástico (50 mm de diámetro) se colocaron pads. Finalmente sobre los pads se colocó el medio líquido Endo en cantidades de 2.5 mL.

5.5.2. Cultivo de noche, fase estacionaria de *Escherichia coli*

Del cultivo de *E. coli* de referencia, se tomó una colonia y se sembró en un tubo bacteriológico con 5 mL de medio líquido LB. Se incubó aeróbicamente a 37 °C de 17 a 18 horas en un baño de agitación (Gyrotory Water Bath Shaker model G76) con un movimiento de vaivén a 5 rpm. La suspensión bacteriana se centrifugó (Sorvall superspeed RC2-B Automatic Refrigerated Centrifuge), a 10,000 rpm durante 10 minutos a una temperatura de 0 a 4 °C (se disminuye la temperatura con el fin de paralizar el crecimiento de células bacterianas y conservar la misma concentración del material biológico). La muestra se resuspendió (Vortex-2 Genie) con 5 mL de agua destilada y estéril. Este proceso se realizó dos veces, con el objetivo de obtener una suspensión de células bacterianas libre de impurezas. Para tener el número apropiado de células se hicieron diluciones seriadas de la suspensión (10^{-1} , 10^{-2} , 10^{-3} y 10^{-4} , Madigan *et al.*, 2004). Se inocularon 100 mL con 1 mL de la dilución 10^{-4} para alcanzar una concentración de bacterias de 10^5 (es decir 10^5 UFC/100 mL).

5.5.3. Desinfección en un sistema de batch

Las muestras zeolíticas (20 mg) se pusieron en contacto con *E. coli* en suspensión en agua estéril y desionizada (10^5 UFC/100 mL). Estas suspensiones acuosas se incubaron a una temperatura de 37°C por 5 h, en un equipo Clifton con placa de agitación constante (a una velocidad de 400 pulsaciones/min, en 10 mm de longitud). A tiempos de 0, 0.125, 0.25, 0.50, 0.75, 1, 2, 3 y 5 h, se tomaron alícuotas de 0.1 mL y se inocularon en cajas de

Petri, con medio de cultivo LB sólido, empleando la técnica de dispersión por triángulo. Las placas inoculadas se incubaron a 37°C por 24 h. Cada experimento se realizó por triplicado. Pasando el tiempo de incubación se contaron las colonias desarrolladas en cada placa, utilizando un contador de células (C-110-76887 de New Brunswick Scientific).

5.5.4. Caracterización de agua de pozo

Se realizó la caracterización microbiológica y fisicoquímica del agua de pozo artesanal de San Lucas Tepemajalco, municipio de San Antonio la Isla, Estado de Mexico, México. Las muestras para los análisis fisicoquímicos fueron colectadas en recipientes de plástico estériles de 2 L. Para el análisis microbiológico se utilizaron matraces estériles de 1 L, con tapón de algodón (para preservar la microbiota aeróbica). El muestreo se realizó considerando los lineamientos sanitarios, manejo, preservación y transporte de muestras líquidas establecidas en la NOM-230-SSA1-2002.

Para la caracterización del agua de pozo se realizaron mediciones *in situ* y en laboratorio. Las mediciones *in situ* consistieron en temperatura del agua y ambiental, pH y conductividad eléctrica. El pH y la conductividad eléctrica se determinaron utilizando un medidor portátil Thermo Scientific Orion Star A329 (NMX-AA-007-SCFI-2000; NMX-AA-093-SCFI-2000 y NMX-AA-008-SCFI-2000). En la caracterización del agua de pozo también se consideraron parámetros microbiológicos y fisicoquímicos evaluados en laboratorio. A continuación se mencionan cada uno de los parámetros considerados.

Para la caracterización microbiológica del agua se tomaron en cuenta el conteo de coliformes fecales y flora microbiana total. En la caracterización fisicoquímica se evaluaron las siguientes variables fisicoquímicas: OD (oxígeno disuelto), dureza (CaCO₃), acidez total, alcalinidad total (CaCO₃), carbonatos (CO₃²⁻), cloruros (Cl⁻), cloro total (Cl₂), sulfatos (SO₄²⁻), hierro total (Fe), nitratos (NO₃⁻), nitritos (NO₂⁻), nitrógeno amoniacal (NH₃-N), nitrógeno total Kjeldahl (N_{tk}), fosfato (PO₄³⁻), fósforo total (P), fluoruros (F⁻), arsénico (As), manganeso (Mn) y SDT (sólidos disueltos totales). También

se midieron los iones mayoritarios: sodio (Na^+), potasio (K^+), calcio (Ca^{2+}) y magnesio (Mg^{2+}).

5.5.5. Desinfección en un sistema en flujo continuo

Con base en los resultados microbiológicos y desorción de Ag obtenidos en sistema en batch, se seleccionaron 4 materiales zeolíticos del lote 2. Con el objetivo de obtener zeolitas con: 1) sodio, 2) Ag iónica, 3) Ag reducida por irradiación con ^{60}Co y 4) Ag reducida con NaBH_4 , se seleccionaron los métodos de acondicionamiento de las muestras ZNa_2 , $\text{ZAg}_{0.1\text{MRfOsc}250\text{g}}$, $\text{ZAg}_{0.1\text{MRfOsc}\gamma 250\text{g}}$ (estos 2 últimos métodos manipulados en oscuridad) y $\text{ZAg}_{0.1\text{MRq}250\text{g}}$ respectivamente. Únicamente estas muestras fueron seleccionadas para evaluar la inhibición de células bacterianas en sistema de flujo continuo.

5.5.5.1. Condiciones experimentales de columna

Es importante mencionar que con el fin de obtener las curvas de ruptura de los materiales se probaron diferentes masas zeolíticas (50 mg, 100 mg, 200 mg, 300 mg, 400 mg, 500 mg, 1 g, 2 g y 3 g), concentración de bacterias (10^5 UFC/100 mL y 10^9 UFC/100 mL) y flujos descendentes (2 mL/min y 5 mL/min). Las condiciones experimentales en las que se encontró el punto de ruptura fueron: 2 g de zeolita, 10^9 UFC/100 mL y un flujo descendente (Q) de 2 mL/min. El flujo se reguló con la ayuda de una bomba Masterflex 06409-14 TYGON.

Se utilizaron columnas de vidrio de 20 cm de altura y 0.7 cm de diámetro interno. Los 2 gramos de masa zeolítica empleada, conformó 5.7 cm de altura de lecho. Se colocó 0.5 cm de fibra de vidrio en el fondo y sobre la zeolita, como soporte. Considerando el volumen de la cama de la zeolita:

$$V = \pi r^2 h \quad [12]$$

Donde:

$$\pi = 3.14$$

$$r = 0.35 \text{ cm}$$

$$h = 5.7 \text{ cm}$$

$$V = 2.19 \text{ cm}^3 = 2.19 \text{ mL}$$

La expresión que describe el tiempo de contacto (τ) de la solución acuosa con carga microbiana y la zeolita es:

$$\tau = V/Q \quad [13]$$

Para aplicación práctica el τ se multiplica por 0.4 (este valor se utiliza debido a la porosidad aproximada de la zeolita dentro de la columna). Obteniendo un *tiempo efectivo* de 0.43 min (es importante considerar este valor para calcular el $C^*\tau$). Bajo estas condiciones experimentales se obtuvo una velocidad de paso de 5.20 cm/min y una columna de agua de 5 a 7.5 cm.

5.5.5.2. Carga microbiana en agua destilada

Se tomó 1 mL de la suspensión bacteriana de *E. coli* (10^9 UFC/1 mL) en agua destilada, para la inoculación de 100 mL de agua estéril y desionizada, con el fin de llegar a una concentración de bacterias de 10^9 UFC/100 mL. La inhibición bacteriana se evaluó hasta las 10 h. A tiempos de 0, 0.25, 0.50, 0.75, 1, 1.25, 1.50, 1.75, 2, 2.50, 3, 3.50, 4, 4.50, 5, 5.50, 6, 6.50, 7, 7.50, 8, 8.50, 9, 9.50 y 10 h, se tomó una alícuota del efluente de 0.1 mL (que se filtró con 10 mL de agua destilada y esterilizada), para determinar la inhibición celular de *E. coli*, mediante el método de filtración por membrana (NOM-041-SSA1-1993). Cada ensayo se realizó por triplicado.

La técnica de filtración por membrana, se basa en la filtración de una muestra para concentrar células viables sobre la superficie de una membrana y transferirlas a un medio de cultivo, para posteriormente contar el número de UFC desarrolladas después de la incubación (NOM-041-SSA1-1993). Se colocó una membrana de celulosa estéril

cuadrículada (Sartorius stedim biotech, de 0.45 μm x 47 mm), sobre el porta filtro poroso. Cuidadosamente se colocó el embudo sobre el receptáculo y se aseguró en su lugar. En el embudo de filtración se colocó una alícuota de 0.1 mL de muestra acuosa y se mezcló con 10 mL de agua estéril y desionizada. Después de filtrar la muestra bajo vacío parcial, y con el filtro aún en su lugar, se enjuagaron las paredes del embudo mediante la filtración con 20 mL de agua estéril. Una vez completado el enjuague final y que el proceso de filtración concluyó, se retiró el embudo e inmediatamente después se quitó la membrana con pinzas estériles y se colocó sobre un pad impregnado con 2.5 mL de medio líquido Endo con un movimiento circular a fin de evitar la entrada de aire.

Las placas inoculadas se incubaron a 37°C por 24 h. Posteriormente se contaron las colonias desarrolladas en cada placa. Como se mencionó anteriormente, el medio de cultivo ENDO, permite la identificación de colonias típicas de coliformes, que se tornan a color rojo oscuro con brillo metálico. Se realizaron los cálculos para determinar la cantidad de UFC, para poder obtener el porcentaje de inhibición bacteriana.

5.5.5.3. Carga microbiana en agua de pozo

Las curvas de ruptura en agua destilada y en agua de pozo se evaluaron bajo las mismas condiciones experimentales, a excepción de la carga microbiana. En agua destilada se inoculó una concentración de 10^9 UFC/100 mL de *E. coli*. En agua de pozo se utilizó la carga microbiana propia del agua de pozo artesanal. En agua de pozo se consideró el conteo de coliformes fecales que fue de 10^9 UFC/100 mL.

5.6. Desorción de Ag

Se midió la Ag liberada al medio acuoso a partir de la estructura cristalina de la zeolita. Se tomaron muestras de 0 a 5 horas en el sistema de batch y de 0 a 10 horas en los experimentos de flujo continuo. Las muestras se preservaron añadiendo HNO₃ concentrado hasta obtener un pH ≤ 2. Todas las muestras se refrigeraron a 4°C hasta su análisis (NMX-AA-051-SCFI-2001). La concentración de Ag en el medio acuoso se cuantificó en un espectrofotómetro de absorción atómica GBC 932 plus, a una longitud de onda de 328.1 nm. Se utilizó un estándar de absorción atómica de Ag de la marca Merck y una curva de calibración con: 0.25, 0.5, 0.75, 1, 1.5, 2, 2.5 y 3 ppm. Las concentraciones del metal se compararon con el límite máximo permisible (0.05 mg/L), de acuerdo con la NOM-041-SSA1-1993.

6. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

6.1. CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES

6.1.1. Materiales zeolíticos LOTE 1

6.1.1.1. Microscopía electrónica de barrido de bajo vacío (MEB) y espectroscopía de energía dispersiva de rayos-X (EDS)

6.1.1.1.1. Zeolita natural y modificada con sodio

En la Figura 13, se aprecian las imágenes de MEB de las zeolitas natural procedente de Taxco, Guerrero (Z) y acondicionada con NaCl (ZNa₁). En ambas se aprecian los cristales típicos de la clinoptilolita con simetría monoclinica (Figura 13, recuadro azul). También se observaron fibras finas con simetría ortorrómbica que corresponden a la fase cristalina de la mordenita (Figura 13^a, recuadro café). Aunque el principal componente mineral es la clinoptilolita. Estos resultados concuerdan con lo reportado en la literatura (Mumpton y Clayton, 1976; y Abatal y Olguín, 2012). En la Tabla 5, se observa la composición elemental de las zeolitas Z y ZNa₁. En cuanto al material zeolítico natural, los elementos de mayor concentración son el oxígeno, silicio y aluminio, que son característicos de la zeolita. Los principales componentes de la clinoptilolita son O, Si, Al, Mg, K, Ca y Fe, y los principales componentes de la mordenita son O, Si, Al, Na, Mg, K, Ca y Fe (Tabla 5). Estos resultados concuerdan con lo reportado en la literatura (Rojas-Pavón *et al.*, 2015). De acuerdo a la clasificación de la clinoptilolita en relación a su composición, los materiales zeolíticos pueden corresponder a una clinoptilolita con poca silica y con formas alcalinas teniendo $K_2O + Na_2O > CaO$ (Rivera-Garza *et al.*, 2000). Por otro lado, después del tratamiento con la solución de NaCl, la concentración de Na en la ZNa₁ incrementó de 0.06 ± 0.02 a 0.68 ± 0.05 % en peso.

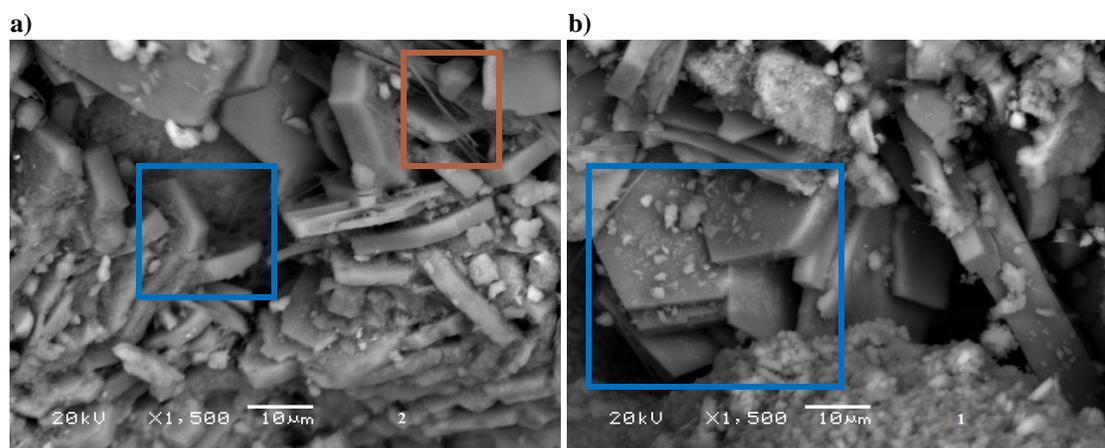


Figura 13. Imágenes MEB de Z (a) y ZNa₁ (b) del lote 1.

Tabla 5. Composición elemental de la roca zeolítica natural y acondicionada con NaCl del lote 1.

Elemento (peso %)	Material zeolítico	
	Z	ZNa ₁
O	46.01±1.22	46.52±2.06
Na	0.06±0.02	0.68±0.05
Mg	0.86±0.21	1.14±0.19
Al	6.49±0.48	6.80±0.50
Si	36.40±1.24	36.00±1.04
K	5.43±1.08	4.38±0.60
Ca	1.89±0.31	1.63±0.56
Fe	2.87±1.09	2.85±1.51

6.1.1.1.2. Zeolitas modificadas con Ag (Ag⁺ y NpsAg)

A continuación se describe la caracterización de las muestras tratadas con AgNO₃. En la Figura 14 se muestran las imágenes de las rocas zeolíticas puestas en contacto con 0.1 M de Ag por 12 h. La muestra ZAg_{0.1ML2g} y ZAg_{0.1MLγ2g} se manipularon en condiciones de luz visible, mientras que ZAg_{0.1MOsc2g} y ZAg_{0.1MOscγ2g} en oscuridad. En las cuatro imágenes se aprecian las estructuras en forma de losetas monoclinicas de la clinoptilolita (Figura 14, recuadro azul). No se observaron cambios significativos en la morfología debido a la luz visible u oscuridad. Sin embargo en ZAg_{0.1MLγ2g} y ZAg_{0.1MOscγ2g} (Figura 14b y d, respectivamente), que fueron expuestas a irradiación gamma con ⁶⁰Co, se observó rugosidad en la superficie cristalina del mineral. Esto hace pensar en posibles cambios estructurales de la clinoptilolita debidas a la irradiación, este posible cambio en la fase

crystalina del material puede confirmarse con los patrones de difracción de rayos X (DRX), que se discuten más adelante.

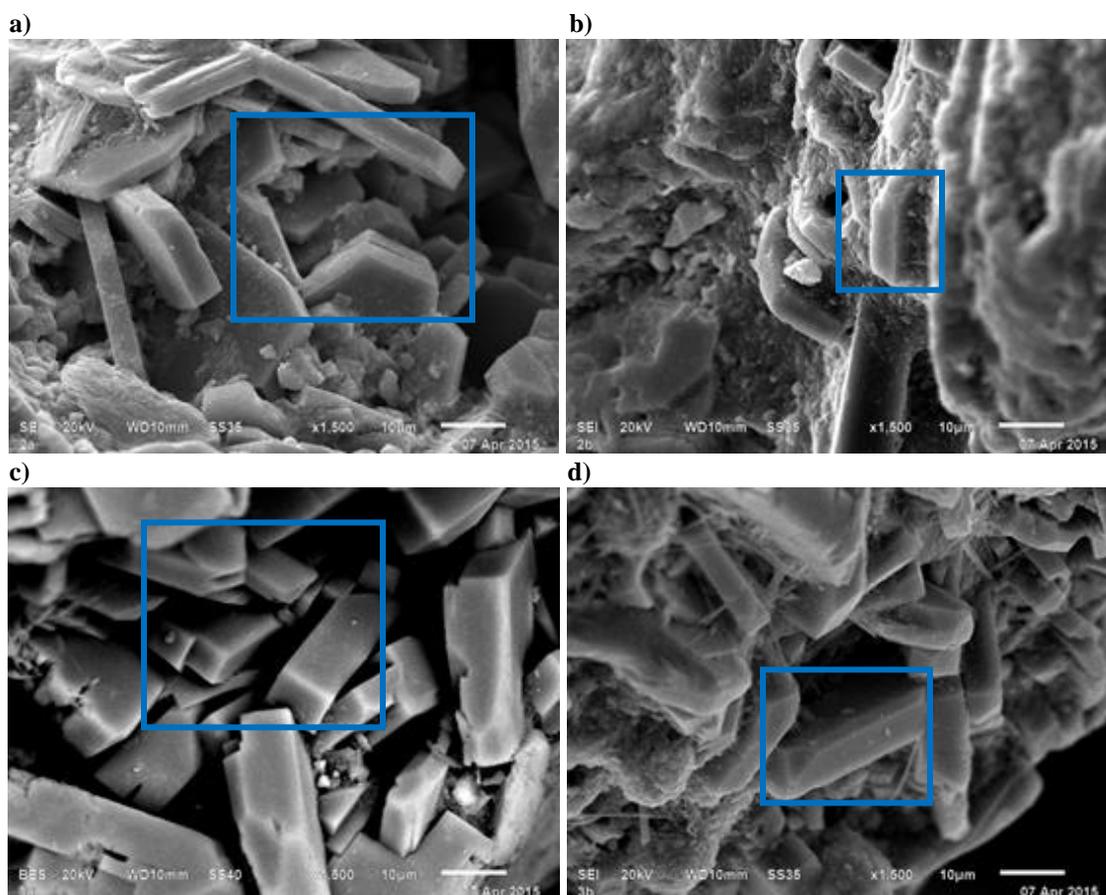


Figura 14. Imágenes (MEB) de $ZAg_{0.1ML2g}$ (a), $ZAg_{0.1ML\gamma2g}$ (b), $ZAg_{0.1MOsc2g}$ (c) y $ZAg_{0.1MOsc\gamma2g}$ (d), correspondientes al lote 1.

En las zeolitas con Ag además de observar los cristales hexagonales típica de la clinoptilolita, se aprecian puntos de contraste que de acuerdo con los análisis de EDS son abundantes en Ag. El contenido de Ag para la muestra $ZAg_{0.1ML2g}$ es de 3.16 ± 1.91 % en peso promedio mientras que para $ZAg_{0.1ML\gamma2g}$, es de 4.42 ± 1.34 %; y de 4.07 ± 1.65 % para la muestra $ZAg_{0.1MOsc2g}$ y 3.19 ± 1.35 % en peso promedio para $ZAg_{0.1MOsc\gamma2g}$. Estas 4 zeolitas fueron puestas en contacto con 0.1 M de $AgNO_3$. El contenido de Ag en el material zeolítico se favoreció, por el acondicionamiento previo con NaCl (cuyo fin es obtener un material homoiónico con Na^+) para poder llevar a cabo un intercambio iónico con Ag. Aunque la Ag también puede intercambiarse con el Mg^{2+} , K^+ y Ca^{2+} presentes en

la estructura de la zeolita. En este caso en particular, el principal elemento de intercambio es el Na⁺. Esto puede explicar que en las muestras ZAg_{0.1MLγ2g}, ZAg_{0.1MOsc2g} y ZAg_{0.1MOscy2g} hay 0 % en peso de este elemento (Tabla 6). Finalmente la Ag se une a la matriz de la zeolita mediante la compensación de los sitios de Al por el desplazamiento de Na, donde se llevan a cabo las siguientes reacciones de intercambio iónico:

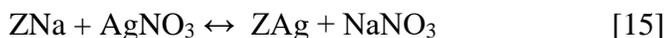
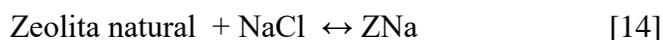


Tabla 6. Composición elemental de las rocas zeolíticas puestas en contacto con AgNO₃ del lote1.

Elemento (peso %)	Material zeolítico			
	ZAg _{0.1ML2g}	ZAg _{0.1MLγ2g}	ZAg _{0.1MOsc2g}	ZAg _{0.1MOscy2g}
O	56.97±2.33	59.64±4.11	55.59±1.18	58.20±2.94
Na	0.42±0.20	ND	ND	ND
Mg	0.71±0.24	0.51±0.20	0.89±0.11	0.77±0.25
Al	4.75±0.24	5.44±0.95	5.31±0.24	4.33±1.25
Si	28.73±1.97	25.95±2.59	27.16 ±1.39	28.84±2.06
K	3.42±0.39	3.03±0.14	4.05±0.41	2.96±1.36
Ca	0.42±0.23	0.37±0.20	0.71±0.21	0.45±0.18
Fe	1.36±0.28	0.65±0.20	2.22±0.92	1.27±0.31
Ag	3.16±1.91	4.42±1.34	4.07±1.65	3.19±1.35

ND: no detectable

En la Figura 15 se muestran las imágenes (MEB) de las zeolitas tratadas en un sistema de reflujo y calentamiento constante con 0.1 (ZAg_{0.1MRfL2g}, y ZAg_{0.1MRfLγ2g}), 0.3 (ZAg_{0.3MRfOsc2g} y ZAg_{0.3MRfOscy2g}) y 0.01 (ZAg_{0.01MRfL2g} y ZAg_{0.01MRfLγ2g}) M de AgNO₃ expuestas a luz y oscuridad con irradiación gamma y la muestra con 0.1 M de AgNO₃ con tratamiento químico (ZAg_{0.1MRq2g}). Se siguen observando las estructuras con simetría hexagonal de la clinoptilolita y las zonas de contraste ricas en Ag (puntos blancos pequeños). Sin embargo en las muestras ZAg_{0.3MRfOsc2g} y ZAg_{0.3MRfOscy2g} se observa una mayor cantidad de estructuras de Ag. Esta muestra fue acondicionada con la mayor concentración de AgNO₃ (0.3 M). Las zeolitas ZAg_{0.01MRfL2g} y ZAg_{0.01MRfLγ2g} fueron acondicionadas con 0.01 M de AgNO₃ (menor concentración empleada en este trabajo), y en estas muestras se observan menor puntos de contraste de Ag. Por lo que se puede decir que la concentración de Ag influye en la síntesis de estas estructuras metálicas.

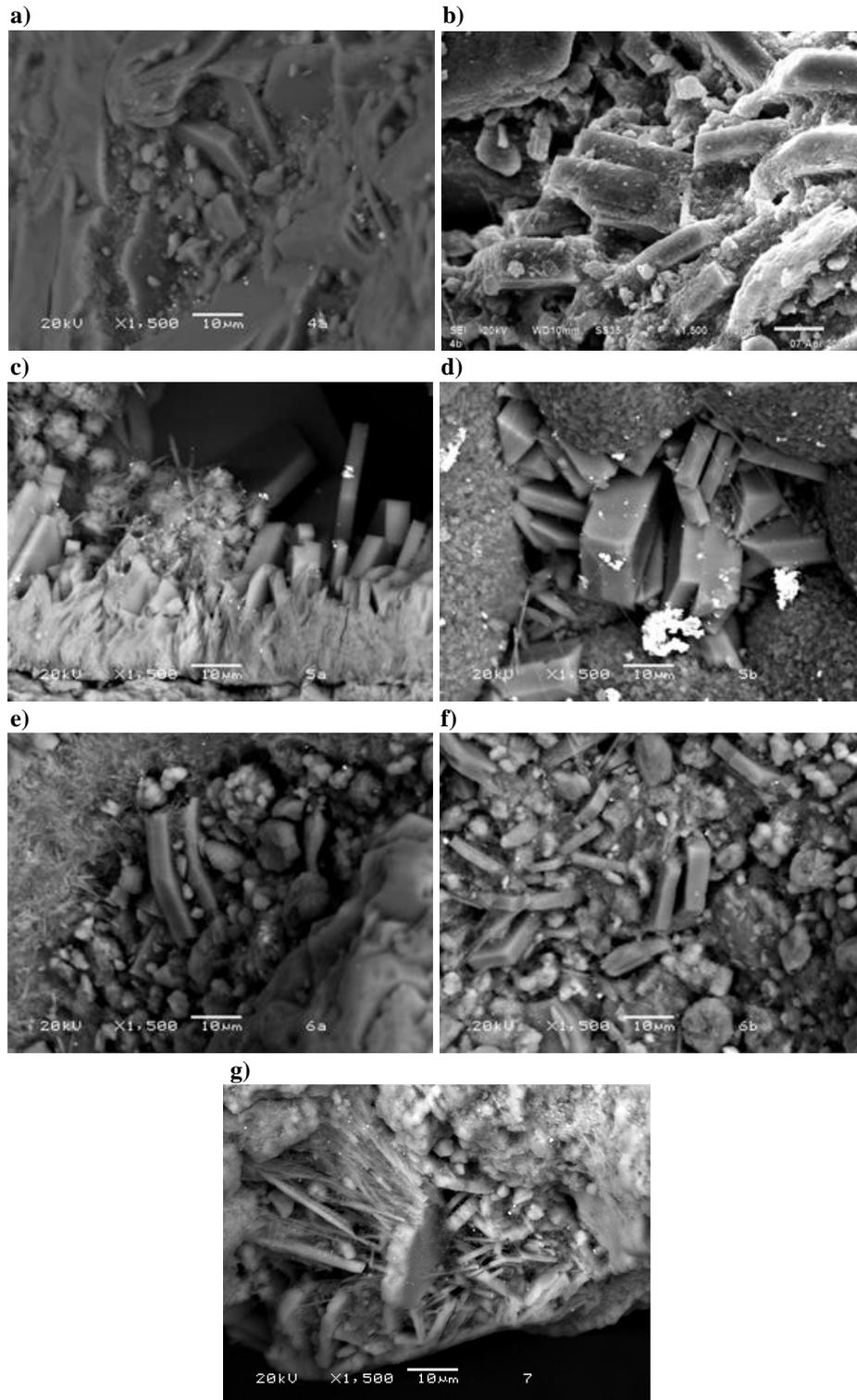


Figura 15. Imágenes (MEB) de $ZAg_{0.1MRfL2g}$ (a), $ZAg_{0.1MRfL72g}$ (b), $ZAg_{0.3MRfOsc2g}$, (c) $ZAg_{0.3MRfOsc72g}$ (d), $ZAg_{0.01MRfL2g}$ (e), $ZAg_{0.01MRfL72g}$ (f) y $ZAg_{0.1MRq2g}$. (g) del lote 1.

En las imágenes de ZAg_{0.3MRfOsc2g}, ZAg_{0.3MRfOscy2g}, ZAg_{0.01MRfL2g} y ZAg_{0.01MRfLγ2g} además de la presencia de clinoptilolita, también se observan estructuras en forma de aguja que evidencia la presencia de mordenita, aunque la principal fase cristalográfica del mineral es la clinoptilolita. Por otro lado, la muestra ZAg_{0.1MRfLγ2g} con 0.1 M de AgNO₃ e irradiada con ⁶⁰Co presenta una superficie rugosa que no se observa en su muestra análoga sin irradiación (ZAg_{0.1MRfL2g}), este cambio puede ser debido a la irradiación gamma (Figura 15).

El contenido Ag para las muestras ZAg_{0.1MRfL2g} y ZAg_{0.1MRfLγ2g} es de 1.64±0.35 y 1.89±0.35 % en peso promedio, respectivamente. Las zeolitas acondicionadas con mayor concentración de AgNO₃ (0.3M) tienen mayor contenido del metal, de acuerdo a los análisis de EDS el contenido de Ag en ZAg_{0.3MRfOsc2g} y ZAg_{0.3MRfOscy2g} es de 8.82±1.76 y 8.39±1.12 % en peso promedio correspondientemente. Las muestras ZAg_{0.01MRfL2g} y ZAg_{0.01MRfLγ2g} presentan menor contenido de Ag (0.30±0.04 y 0.38±0.13 %) debido a que fueron acondicionadas con 0.01 M de la sal de Ag. Y la muestra ZAg_{0.1MRq2g} tiene un contenido de 1.61±0.21% en peso promedio de Ag (Tabla 7).

Tabla 7. Composición elemental de las zeolitas naturales acondicionadas con Ag⁺ y Ag⁰ del lote 1.

Elemento (peso %)	Material zeolítico						
	ZAg _{0.1MRfL2g}	ZAg _{0.1MRfLγ2g}	ZAg _{0.3MRfOsc2g}	ZAg _{0.3MRfOscy2g}	ZAg _{0.01MRfL2g}	ZAg _{0.01MRfLγ2g}	ZAg _{0.1MRq2g}
O	57.09±2.01	55.72±0.81	45.12±1.29	45.06±1.19	49.92±1.42	48.94±1.21	50.81±1.20
Na	0.15±0.02	0.26±0.24	0.08±0.08	0.10±0.09	0.45±0.04	0.40±0.07	0.32±0.03
Mg	0.78±0.04	0.79±0.16	0.89±0.50	0.56±0.10	1.09±0.49	1.33±0.55	0.98±0.34
K	3.32±0.07	3.99±0.18	3.41±2.04	4.80±0.89	5.18±1.10	5.01±0.83	3.74±0.27
Ca	0.95±0.12	0.97±0.19	0.85±0.47	1.25±0.23	1.60±0.31	1.33±0.68	0.84±0.37
Fe	1.79±0.62	1.73±0.34	2.75±1.08	2.10±1.42	2.19±1.35	2.31±1.35	1.11±0.42
Ag	1.64±0.35	1.89±0.35	8.82±1.76	8.39±1.12	0.30±0.04	0.38±0.13	1.61±0.21

La relación en peso Si/Al en la Z fue de 5.61. Este valor concuerda con otros reportes de rocas sedimentarias con clinoptilolita y heulandita (Tsitsishvili *et al.*, 1992; Díaz-Nava *et al.*, 2002). La relación Si/Al determinado en las otras zeolitas fue de 4.77 a 7.78 (Tabla 8). Se ha reportado que los materiales con una baja relación Si/Al tienen una excelente capacidad de intercambio catiónico (Celik *et al.*, 2010). Este valor puede ser muy significativo para describir los mecanismos de sorción en la zeolita (Ruiz-Baltazar y

Pérez, 2015). Ya que para el intercambio catiónico, se requiere la presencia de aluminio, cada átomo de aluminio introduce una carga negativa en la estructura zeolítica, que puede ser balanceado por un catión intercambiable, tal como Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ , entre otros. Es importante mencionar, que para el caso de los cationes monovalentes se requiere de una carga negativa por compensar, sin embargo para cationes divalentes, se requieren de dos cargas negativas.

Tabla 8. Relación de Si/Al en los materiales zeolíticos del lote 1.

Material zeolítico	Elemento (peso %)		
	Si	Al	Si/Al
Z	36.40 ± 1.24	6.49 ± 0.48	5.61
ZNa ₁	36.00 ± 1.04	6.80 ± 0.50	5.29
ZAg _{0.1ML} 2g	28.73 ± 1.97	4.75 ± 0.24	6.05
ZAg _{0.1ML} γ2g	25.95 ± 2.59	5.44 ± 0.95	4.77
ZAg _{0.1MOsc} 2g	27.16 ± 1.39	5.31 ± 0.24	5.11
ZAg _{0.1MOsc} γ2g	28.84 ± 2.06	4.33 ± 1.25	6.66
ZAg _{0.1MRfL} 2g	29.54 ± 1.63	4.77 ± 0.51	6.19
ZAg _{0.1MRfL} γ2g	29.58 ± 1.09	5.06 ± 0.47	5.85
ZAg _{0.3MRfOsc} 2g	39.67 ± 3.22	5.10 ± 2.27	7.78
ZAg _{0.3MRfOsc} γ2g	38.01 ± 2.54	6.89 ± 1.04	5.52
ZAg _{0.01MRfL} 2g	37.46 ± 1.57	7.18 ± 0.37	5.22
ZAg _{0.01MRfL} γ2g	36.63 ± 2.11	6.83 ± 0.29	5.36
ZAg _{0.1MRq} 2g	34.23 ± 1.76	6.37 ± 1.08	5.37

6.1.1.2. Microscopía Electrónica de Transmisión (MET)

6.1.1.2.1. Zeolitas con Ag⁺ y NpsAg (Ag⁰)

A continuación se analizan las zeolitas acondicionadas con Ag⁺ y sintetizadas con NpsAg (Ag⁰) mediante microscopía electrónica de transmisión. En la Figura 16 se observan las imágenes de MET de las muestras zeolíticas intercambiadas con Ag iónica, irradiadas con rayos gamma y reducidas mediante el método químico, expuestas a la luz y manipuladas en la oscuridad. En todas las imágenes se observan estructuras de tamaño nanométrico de Ag.

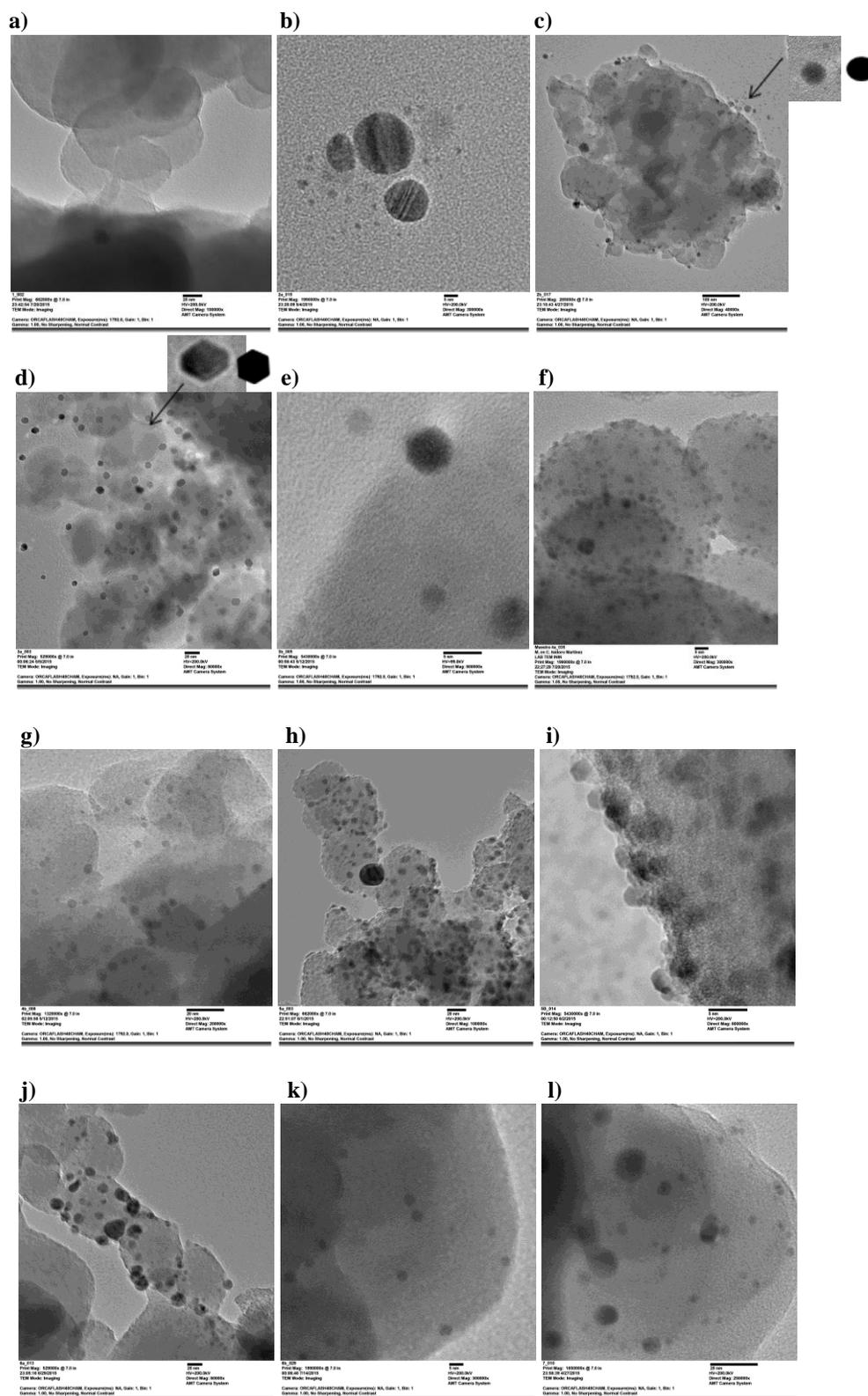


Figura 16. Imágenes de MET de $Zn_{0.1}$ (a), $ZAg_{0.1}M_{1L}2g$ (b), $ZAg_{0.1}M_{1L}\gamma 2g$ (c), $ZAg_{0.1}MOsc2g$ (d), $ZAg_{0.1}MOsc\gamma 2g$ (e), $ZAg_{0.1}MR_{1L}2g$ (f), $ZAg_{0.1}MR_{1L}\gamma 2g$ (g), $ZAg_{0.3}MRfOsc2g$ (h), $ZAg_{0.3}MRfOsc\gamma 2g$ (i), $ZAg_{0.01}MR_{1L}2g$ (j), $ZAg_{0.01}MR_{1L}\gamma 2g$ (k) y $ZAg_{0.1}MRq2g$ (l) del lote 1.

Se observan estructuras hexagonales y circulares de Ag, menores de 20 nm. Para poder dilucidar el porqué de estos resultados, es necesario tener en cuenta: *i*) la interacción de Ag en la estructura cristalina de la zeolita; *ii*) las propiedades anisotrópicas de estas nanoestructuras y *iii*) el fotodimorfismo de la Ag. Lee en el 2010 realizó un estudio del fotodimorfismo de NpsAg por medio de fotoirradiación para producir nanopartículas prismáticas. Significativamente, estas nanopartículas demostraron la capacidad de una transformación reversible de prismas a discos cuando fueron expuestas de luz y posteriormente a oscuridad. Este autor propone que estos cambios pueden deberse a la *autoxidación en condiciones de oscuridad y a la autoreducción en condiciones de luz.*

De acuerdo al análisis de EDS realizado en las muestras estas nanoestructuras además de contener Ag, presentan elementos característicos de la clinoptilolita (O, Si, Al, Mg, Na, K, Ca, y Fe, ver Tabla 9), por lo que se puede decir que la Ag se intercambiò iónicamente en la matriz cristalina de la zeolita.

Tabla 9. Análisis elemental (EDS) de nanoestructuras de Ag observadas en MET de las zeolitas correspondientes al lote 1.

Elemento	Material zeolítico (% peso)								
	ZAg _{0.1ML2g}	ZAg _{0.1MLy2g}	ZAg _{0.1MOsc2g}	ZAg _{0.1MOscy2g}	ZAg _{0.1MRIL2g}	ZAg _{0.1MRILy2g}	ZAg _{0.01MRIL2g}	ZAg _{0.01MRILy2g}	ZAg _{0.1MRg2g}
Ag	2.79	17.62	5.40	1.44	5.88	5.35	7.51	0.26	55.85
O	54.55	49.60	44.63	48.11	57.74	50.68	56.01	61.26	27.70
Si	34.01	22.32	38.65	39.00	31.20	30.75	27.76	28.96	13.55
Al	4.79	5.13	7.22	7.23	3.41	6.25	5.00	5.19	2.15
Mg	0.38	0.92	0.36	0.67	0.52	0.49	0.73	0.91	0.12
Na	0.37	1.39	0.45	0.13	0.35	2.76	0.64	0.55	0.02
K	2.08	1.27	1.44	0.30	ND	2.17	0.32	0.92	ND
Ca	0.55	1.14	1.19	1.42	0.64	0.56	1.19	1.48	0.39
Fe	0.50	0.62	0.67	1.68	0.26	0.99	0.84	0.47	0.23

En las muestras ZAg_{0.3MRfOsc2g} y ZAg_{0.3MRfOscy2g} también se observaron estructuras nanométricas de Ag, sin embargo no fue posible obtener los EDS.

ND: no detectable

6.1.1.2.2. Morfología de NpsAg con luz visible y rayos-γ

No hay una diferencia clara en la morfología de NpsAg debido a su manipulación en oscuridad, con luz visible y rayos gamma. En cuanto a la influencia de luz solar, es difícil examinar exactamente la evolución de NpsAg, ya que el potencial de iluminación, puede ser diferente cada día. El espectro de la luz solar por lo general está en un rango de 300 a

800 nm. Donde la principal banda de emisión se localiza en 450 a 600 nm en el espectro de luz solar (Tang *et al.*, 2015).

Todas las nanoestructuras presentan morfología circular con tendencia a formar caras planas. Sin embargo las zeolitas $ZAg_{0.1}MO_{sc}2g$ y $ZAg_{0.1}MO_{sc}72g$ manipuladas en condiciones de oscuridad e irradiadas con ^{60}Co presentan nanoestructuras hexagonales bien definidas (en la Figura 17, se muestra un acercamiento de estas nanoestructuras). Por lo que es importante mencionar como es el fotodimorfismo de NpsAg en la zeolita bajo irradiación gamma. A continuación se analiza el fenómeno de fotodimorfismo y/o transformación de partículas de discos a hexágonos.

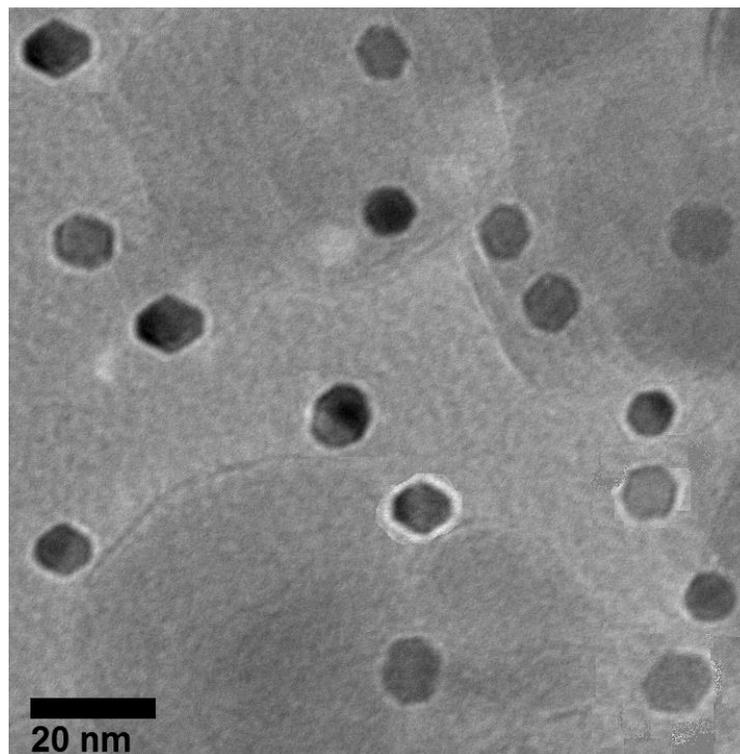
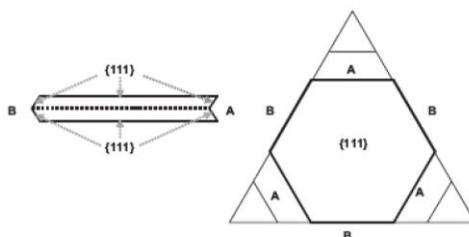


Figura 17. Imagen de MET de NpsAg con morfología hexagonal sintetizadas en la zeolita $ZAg_{0.1}MO_{sc}72g$ del lote 1.

Específicamente, se ha reportado que las NpsAg presentan una morfología hexagonal, causado por una simetría de seis caras que resulta de orientaciones de fallas apiladas de los planos paralelos del metal *fcc*. Las seis caras se forman de tres lados cóncavos y tres lados convexos, alterando las orientaciones, (Figura 18a, Lofton y Sigmund, 2005). Sau y Rogach

(2009), mencionan que la regla general del crecimiento de cristales es añadir átomos adsorbidos a las nanopartículas donde la coordinación es maximizada en orden para incrementar la energía de estabilización. Esta regla general del crecimiento de cristales puede ser aplicada al crecimiento de NpsAg en sus planos paralelos. Lofton y Sigmund (2005), mencionan que el crecimiento se acelera en los tres lados de orientación cóncava y es lento en los tres lados de orientación convexa, porque las caras cóncavas tienen regiones superiores de coordinación, denominadas como “ranuras re-entrantes” (Lofton y Sigmund, 2005). En la Figura 18b se ilustra el crecimiento de las caras de la nanoestructura en diferentes direcciones de las NpsAg fotodimórficas. Se propone que la interacción de dos electrones en la superficie de la nanoestructura, es el resultado de un mecanismo de fotooxidación, durante la excitación de luz (Lee, 2010).

a)



b)

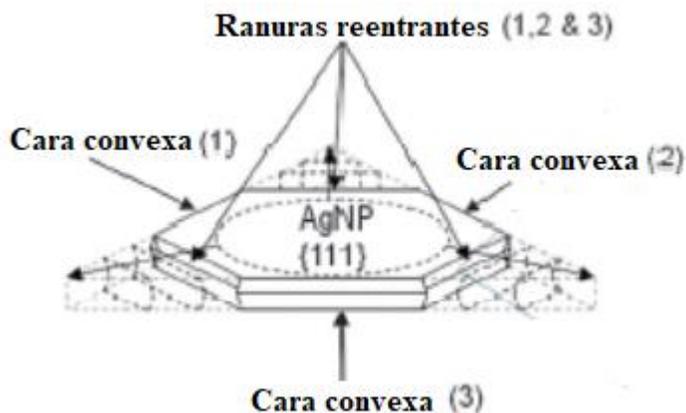


Figura 18. Caras alternas de NpsAg. Fuente: Sergeev B. y Sergeev, G., 2007; Lee 2010.

Como se mencionó anteriormente, Lee (2010) reporta el fotodimorfismo reversible de NpsAg de discos a prismas. En este caso en particular, se presentó un cambio en la

morfología de NpsAg de discos a hexágonos debido a la irradiación gamma. Sin embargo no se precia que el fenómeno sea reversible, por lo que se podría decir que la matriz cristalina de la zeolita le confiere estabilidad a estas nanoestructuras.

6.1.1.3. Lote 1 Difracción de Rayos-X (DRX)

6.1.1.3.1. Zeolita natural

El patrón de difracción de rayos-X de la zeolita natural se muestra en la Fig. 19. Este patrón de difracción de rayos-X revela que la principal fase cristalina corresponde a la clinoptilolita. Las reflexiones máximas se encontraron en $2\theta = 9.90^\circ$, 22.45° , 26.65° y 30.10° correspondiendo a la tarjeta JCPDS 25-1349. La heulandita, calcita, cristobalita, mordenita, cuarzo y stilbita también se observan pero en menor cantidad (Rivera-Garza *et al.*, 2000).

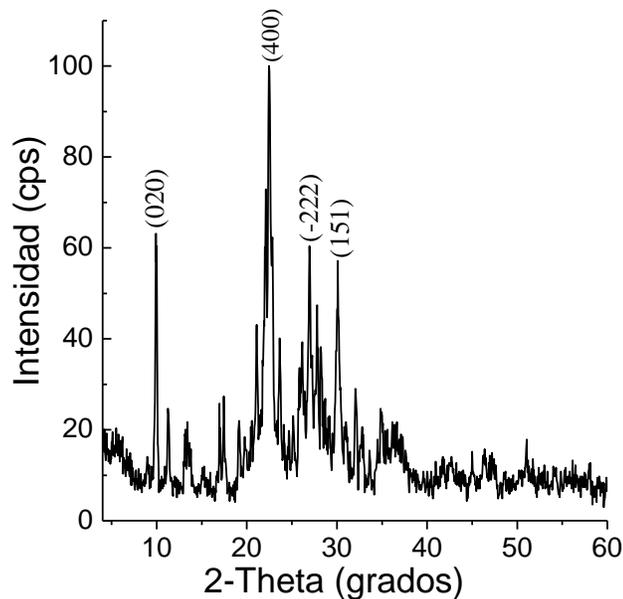


Figura 19. Patrón de difracción de rayos-X de la zeolita natural del lote 1.

6.1.1.3.2. Zeolitas en su forma sódica y modificada con plata (Ag^+ y NpsAg)

Debido a que se manejaron diferentes variables para la reducción de Ag (exposición a luz visible y oscuridad, irradiación gamma, reducción química con NaBH_4 , y concentración de AgNO_3), se compararon todas las variables, sin embargo, se prestó importancia para

contrastar las zeolitas con reducción química manipuladas en luz visible, con las muestras expuestas a la luz. Todos los patrones de difracción de rayos-X de las zeolitas tratadas con Ag se compararon con el de la zeolita sódica y las tarjetas de referencia de Ag, AgO y Ag₂O₃. La presencia de Ag se muestra específicamente en los picos de $2\theta = 37.7^\circ$, 38.1° , 43.8° y 44.3° . Mientras que de 26.6° a 37.1° 2θ se evidencia la presencia de AgO, sin embargo, también entre estos ángulos se detecta la fase cristalina de la clinoptilolita y heulandita. Debido a lo anterior, solo se tomó en cuenta los picos de 37.7° a 44.3° para identificar Ag. Cabe mencionar que no se detectó la presencia de AgNO₃, en ninguna de las muestras.

En la Figura 20a se observan los patrones de difracción de rayos-X de la zeolita sódica (ZNa₁), las zeolitas con Ag: Ag-iónica (ZAg_{0.1ML2g}), irradiada con rayos gamma (ZAg_{0.1ML γ 2g}), y la muestra con reducción química (ZAg_{0.1MRq2g}). La intensidad de la zeolita sódica es menor con respecto a las muestras con Ag. El espectro de la zeolita con Ag-iónica y expuesta a luz visible (ZAg_{0.1ML2g}) muestra diferencias con la clinoptilolita con Ag expuesta a luz visible e irradiada con Co⁶⁰ (ZAg_{0.1ML γ 2g}). Con respecto a la muestra ZAg_{0.1ML γ 2g}, hay un incremento en la intensidad en $42^\circ 2\theta$ que en ZAg_{0.1ML2g} no hay. Por lo que se puede decir que el tipo de irradiación electromagnética influye en la fotosensibilidad de la Ag. Los picos en $2\theta = 38^\circ$ y 44° indican la presencia de Ag. En la Figura 20b se observa la zeolita-Ag que fue sometida a una reducción química con NaBH₄ (ZAg_{0.1MRq2g}), la intensidad relativa de los picos de difracción en 38° incrementa a 30 cps, con respecto a la muestra zeolítica ZAg_{0.1ML γ 2g} (cuya intensidad en 38° es de 24 cps), que fue tratada con radiólisis gamma (⁶⁰Co). En $44^\circ 2\theta$ la intensidad es de 12 cps en la muestra ZAg_{0.1MRq2g} y de 10 cps en ZAg_{0.1ML γ 2g}. Es decir se observa la presencia de Ag solo en la muestra ZAg_{0.1MRq2g}.

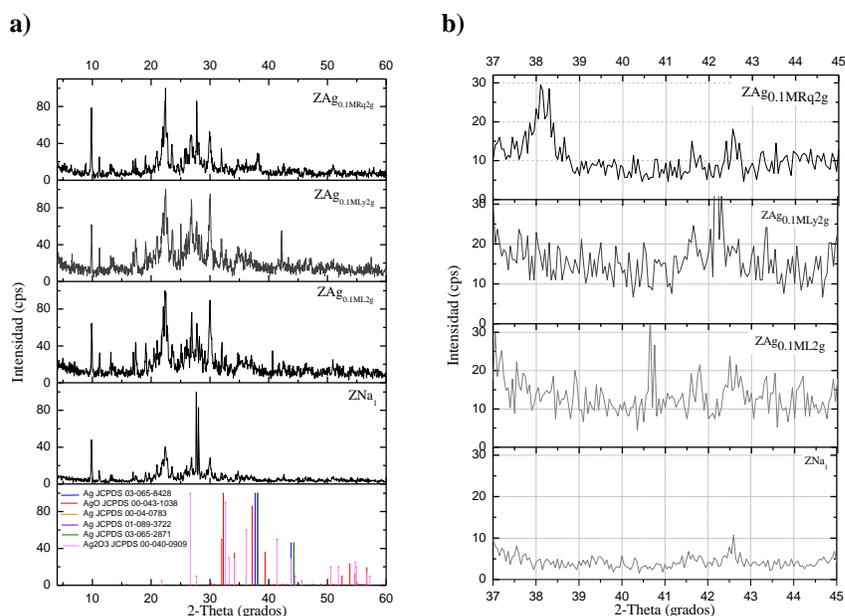


Figura 20. Patrón de difracción de rayos-X de ZNa_1 , $ZAg_{0.1ML2g}$, $ZAg_{0.1ML\gamma2g}$ y $ZAg_{0.1MRq2g}$ (del lote 1) comparados con las tarjetas de referencia JCPDS (a), y aproximación de 37° a 45° en 2-theta (b).

Los espectros de las zeolitas con 12 h de tiempo de contacto con $AgNO_3$ expuestas a luz visible ($ZAg_{0.1ML2g}$ y $ZAg_{0.1ML\gamma2g}$) y manipuladas en oscuridad ($ZAg_{0.1MOsc2g}$ y $ZAg_{0.1MOsc\gamma2g}$), muestran diferencias. Para el tratamiento de las muestras $ZAg_{0.1ML2g}$, $ZAg_{0.1ML\gamma2g}$, $ZAg_{0.1MOsc2g}$ y $ZAg_{0.1MOsc\gamma2g}$ se partió de la misma concentración de $AgNO_3$ (0.1 M). Por lo que los cambios en la intensidad de las reflexiones pueden explicarse a la luz visible, las condiciones de oscuridad y la irradiación gamma a las que fueron expuestas. Como se mencionó anteriormente el tipo de irradiación influye en la especiación química de la Ag. No obstante, es necesario un estudio más detallado para especificar las diferencias con base al tipo de irradiación aplicada (Figura 21a y b).

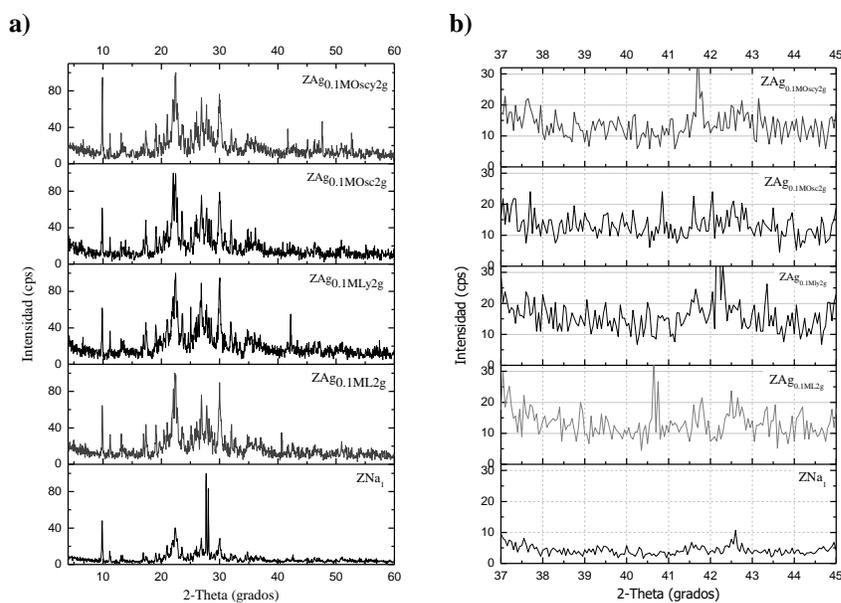


Figura 21. Patrón de difracción de rayos-X de las zeolitas-Ag: $ZAg_{0.1ML2g}$, $ZAg_{0.1ML\gamma2g}$, $ZAg_{0.1MOsc2g}$ y $ZAg_{0.1MOsc\gamma2g}$ comparado con ZNa_1 (a) del lote 1, y amplificación de 37° a 45° 2-theta de las muestras (b).

La zeolita con 0.1 M de $AgNO_3$ expuesta a luz ($ZAg_{0.1MRfL2g}$) y expuesta a luz e irradiada con ^{60}Co ($ZAg_{0.1MRfL\gamma2g}$), se compararon con las zeolitas con 0.01 M de $AgNO_3$ expuesta a luz ($ZAg_{0.01MRfL2g}$) y expuesta a luz e irradiada con rayos- γ ($ZAg_{0.01MRfL\gamma2g}$), para determinar cambios con respecto a la zeolita-Ag con reducción química ($ZAg_{0.1MRq2g}$). Los picos de mayor intensidad se mantienen en 10° y 28° 2θ , en todas las muestras, estas reflexiones corresponden a la fase cristalográfica de la clinoptilolita. Por otro lado, hay un incremento de intensidad en 48° y 51° 2θ en $ZAg_{0.1MRfL\gamma2g}$ y $ZAg_{0.01MRfL2g}$, respectivamente, este cambio se atribuye al tipo de tratamiento al que fue expuesto. Por lo anterior se puede decir que el acondicionamiento con NaCl, $AgNO_3$, la radiólisis gamma y la reducción química, tanto en condiciones de luz y oscuridad modifican la zeolita, pero no colapsan su estructura cristalina (Figura 22a).

La intensidad en $2\theta = 38^\circ$ y 44° sigue el orden: $ZAg_{0.1MRq2g} > ZAg_{0.1MRfL\gamma2g} > ZAg_{0.1MRfL2g} > ZAg_{0.01MRfL2g} > ZAg_{0.01MRfL\gamma2g} > ZNa_1$. Esto se debe a: *i*) la concentración de Ag y a *ii*) el tipo de reducción de empleado. En la muestra $ZAg_{0.1MRq2g}$ las reflexiones son de mayor intensidad ya que se acondicionó con mayor concentración de $AgNO_3$ (0.1 M) y se empleó $NaBH_4$ como agente reductor. Los picos de $ZAg_{0.1MRfL2g}$ y $ZAg_{0.1MRfL\gamma2g}$ tienen el segundo lugar de mayor intensidad, esto no es debido al contenido de Ag al que fue expuesto (0.1

M) sino a que se utilizó irradiación gamma. Y las muestras $ZAg_{0.01MRfL2g}$ y $ZAg_{0.01MRfL\gamma2g}$ se acondicionaron con la menor concentración de $AgNO_3$ (0.01 M), por ello son las muestras con Ag, con menor intensidad relativa. Los espectros de $ZAg_{0.01MRfL2g}$ y $ZAg_{0.01MRfL\gamma2g}$ son apenas levemente superior a la zeolita sódica, en este caso en partículas, el espectro de la $ZAg_{0.01MRfL2g}$ no es de mayor intensidad que $ZAg_{0.01MRfL\gamma2g}$, es decir, no hay diferencias significativas cuando se aplica la irradiación gamma. En contraste, el patrón de difracción de la muestra irradiada “ $ZAg_{0.1MRfL\gamma2g}$ ” es mayor con respecto a la muestra sin irradiación “ $ZAg_{0.1MRfL2g}$ ” (Figura 22b).

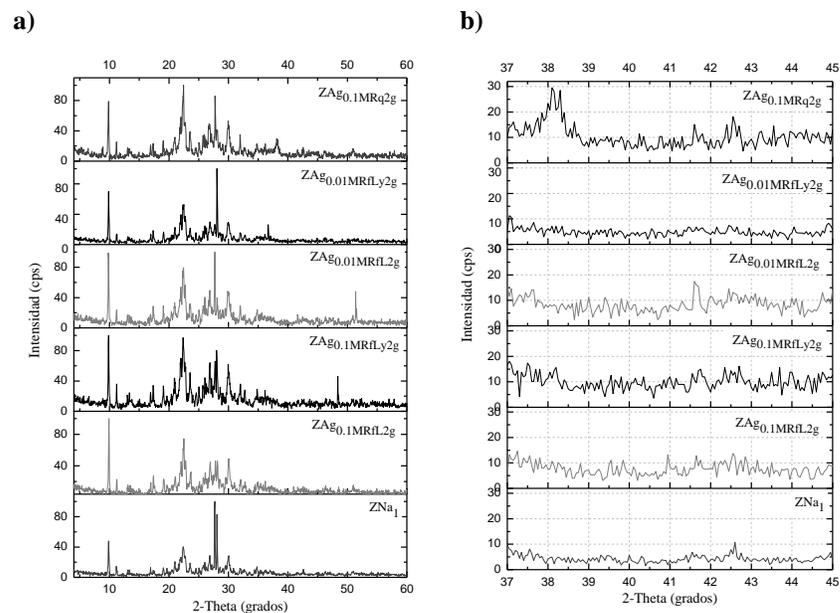


Figura 22. Patrón de difracción de rayos-X de las zeolitas con Ag ($ZAg_{0.1MRfL2g}$, $ZAg_{0.1MRfL\gamma2g}$, $ZAg_{0.01MRfL2g}$, $ZAg_{0.01MRfL\gamma2g}$ y $ZAg_{0.1MRq2g}$) comparados con la zeolita sódica (ZNa_1) del lote 1 (a) y amplificación de 37° a 45° 2 theta (b).

Se comparó el patrón de difracción de rayos-X de la zeolita sódica con las muestras Ag manipuladas en condiciones de oscuridad. Hay un cambio en las intensidades de las reflexiones de las muestras $ZAg_{0.1MOsc2g}$, $ZAg_{0.1MOsc\gamma2g}$, $ZAg_{0.3MRfOsc2g}$ y $ZAg_{0.3MRfOsc\gamma2g}$, con respecto a la zeolita sódica, que se debe a la concentración de Ag y/o a la radiólisis gamma (Figura 23a). La zeolita sódica presenta el espectro de menor intensidad. Los patrones de difracción de rayos-X en los $2\theta = 38^\circ$ y 44° presentan el siguiente orden: $ZAg_{0.3MRfOsc\gamma2g} > ZAg_{0.3MRfOsc2g} > ZAg_{0.1MOsc\gamma2g} > ZAg_{0.1MOsc2g} > ZNa_1$. Lo anterior puede ser explicado por la

concentración de Ag. Las muestras $ZAg_{0.3MRfOsc2g}$ - $ZAg_{0.3MRfOscy2g}$ y $ZAg_{0.1MOsc2g}$ - $ZAg_{0.1MOscy2g}$ fueron acondicionadas con 0.3 (en un reflujo por 24 h) y 0.1 M (por un tiempo de contacto de 12 h) de $AgNO_3$, respectivamente. Es importante mencionar que hay diferencias en las intensidades entre las muestras con irradiación gamma ($ZAg_{0.3MRfOscy2g}$ y $ZAg_{0.1MOscy2g}$) y las muestras testigo ($ZAg_{0.3MRfOsc2g}$ y $ZAg_{0.1MOsc2g}$). Las reflexiones en los ángulos 38° y 44° 2 theta con ligeramente mayores en $ZAg_{0.3MRfOscy2g}$ que en $ZAg_{0.3MRfOsc2g}$, debido al tratamiento de irradiación. Sin embargo, este comportamiento no es claro en las zeolitas $ZAg_{0.1MOsc2g}$ y $ZAg_{0.1MOscy2g}$. Ya que en $ZAg_{0.1MOscy2g}$ hay una disminución en el pico 38° 2 θ , pero en 44° 2 θ hay un aumento. Con base a lo anterior, podemos decir que el efecto de la irradiación con ^{60}Co sobre la Ag no es claro (Figura 23b).

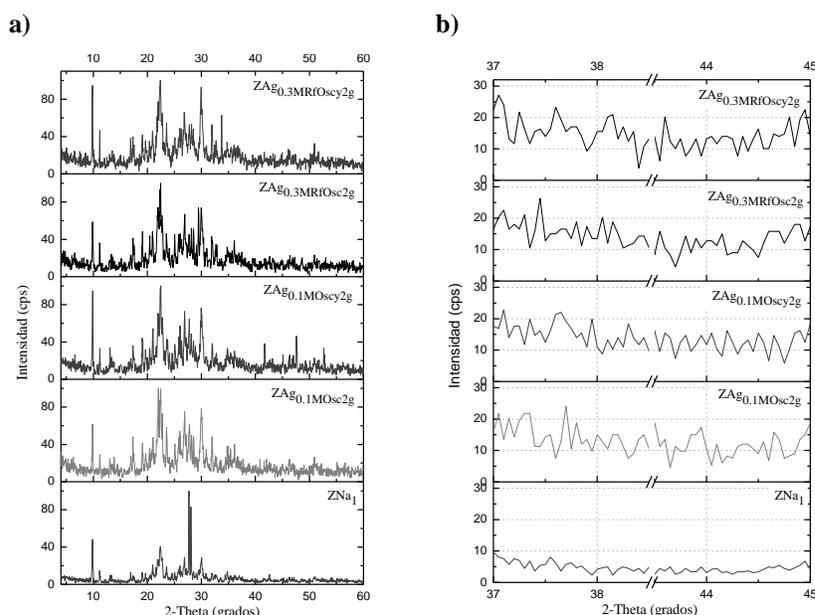


Figura 23. Patrón de difracción de rayos-X de las zeolitas: sódica (ZNa_1), con Ag con irradiación gamma manipuladas en oscuridad ($ZAg_{0.1MOsc2g}$, $ZAg_{0.1MOscy2g}$, $ZAg_{0.3MRfOsc2g}$ y $ZAg_{0.3MRfOscy2g}$ del lote 1) (a) y ampliación de 37° a 45° 2 theta (b).

Se compararon los patrones de difracción de rayos-X de las ZNa_1 , Ag^+ (iónica: muestras $ZAg_{0.1ML2g}$, $ZAg_{0.1MRfL2g}$ y $ZAg_{0.01MRfL2g}$) y Ag^0 (reducida: $ZAg_{0.1ML\gamma2g}$, $ZAg_{0.1MRfL\gamma2g}$, $ZAg_{0.01MRfL\gamma2g}$ y $ZAg_{0.1MRq2g}$) expuestas a luz visible. Las zeolitas muestran el siguiente orden en intensidad en 38° y 44° 2 theta: $ZAg_{0.1MRq2g} > ZAg_{0.1ML2g} > ZAg_{0.1ML\gamma2g} > ZAg_{0.1MRfL\gamma2g} > ZAg_{0.1MRfL2g} > ZAg_{0.01MRfL2g} > ZAg_{0.01MRfL\gamma2g} > ZNa_1$. El mineral

$ZAg_{0.1MRq2g}$ tratado con 0.1 M de $AgNO_3$ con reducción química, presenta intensidades mayores. En los picos $2\theta = 38^\circ$ y 44° zeolitas $ZAg_{0.1ML2g}$ y $ZAg_{0.1ML\gamma2g}$ son mayores con respecto a $ZAg_{0.1MRfL2g}$ y $ZAg_{0.1MRfL\gamma2g}$. A pesar que las muestras $ZAg_{0.1ML2g}$, $ZAg_{0.1ML\gamma2g}$, $ZAg_{0.1MRfL2g}$ y $ZAg_{0.1MRfL\gamma2g}$ fueron tratadas con 0.1 M de $AgNO_3$, pero con 12 h de tiempo de contacto y 24 h de reflujo, respectivamente; no se presenta una correlación clara debido al tiempo al tiempo de contacto: zeolita-Ag. Por otro lado, para las muestras con irradiación- γ : $ZAg_{0.1ML\gamma2g}$ y $ZAg_{0.1MRfL\gamma2g}$, las intensidades son mayores con respecto a sus análogos testigos no irradiados ($ZAg_{0.1ML2g}$ y $ZAg_{0.1MRfL2g}$). Sin embargo, este comportamiento no se observa en las zeolitas $ZAg_{0.01MRfL2g}$ y $ZAg_{0.01MRfL\gamma2g}$, ya que la intensidad del patrón de difracción de rayos-X de $ZAg_{0.01MRfL\gamma2g}$ no es mayor que $ZAg_{0.01MRfL2g}$. La muestra ZNa_1 presenta el espectro del mismo mineral y como era de esperarse no hay un incremento en los picos en 38° y 44° 2θ , debido a la ausencia de Ag (Figura 24).

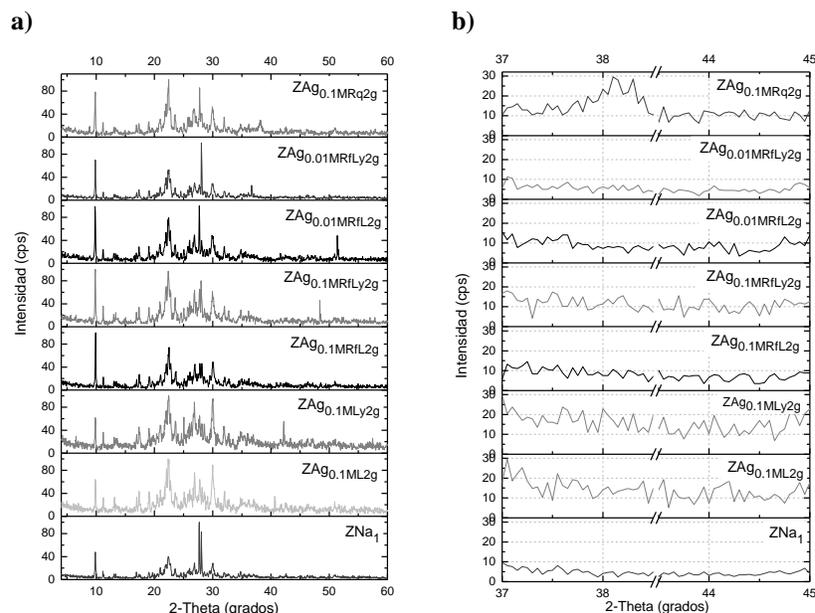


Figura 24. Patrón de difracción de rayos-X de las zeolitas-Ag expuestas a luz visible (ZNa_1 , $ZAg_{0.1ML2g}$, $ZAg_{0.1ML\gamma2g}$, $ZAg_{0.1MRfL2g}$, $ZAg_{0.1MRfL\gamma2g}$, $ZAg_{0.01MRfL2g}$, $ZAg_{0.01MRfL\gamma2g}$ y $ZAg_{0.1MRq2g}$ del lote1) (a) y ampliación de 37° a 45° 2θ (b).

En la Figura 25a se muestran los patrones de difracción de rayos-X de la zeolita sódica, las tratadas con Ag, tanto por irradiación gamma como con reducción química, expuestas a luz

visible y oscuridad, con diferente concentración de AgNO_3 . El contraste importante en este caso es la concentración de Ag. Las zeolitas $\text{ZAg}_{0.3\text{MRfOsc}2\text{g}}$ y $\text{ZAg}_{0.3\text{MRfOsc}2\text{g}}$ presentan un incremento en la intensidad en $2\theta = 38^\circ$ y 44° con respecto a $\text{ZAg}_{0.01\text{MRfL}2\text{g}}$ y $\text{ZAg}_{0.01\text{MRfL}2\text{g}}$. Independientemente de la manipulación de las zeolitas en luz visible (en caso de $\text{ZAg}_{0.01\text{MRfL}2\text{g}}$ y $\text{ZAg}_{0.01\text{MRfL}2\text{g}}$) u oscuridad ($\text{ZAg}_{0.3\text{MRfOsc}2\text{g}}$ y $\text{ZAg}_{0.3\text{MRfOsc}2\text{g}}$). Esta diferencia de intensidades se debe a la concentración de AgNO_3 , con las que fueron tratadas. Ya que los materiales $\text{ZAg}_{0.3\text{MRfOsc}2\text{g}}$ y $\text{ZAg}_{0.3\text{MRfOsc}2\text{g}}$ fueron acondicionados con 0.3 M de AgNO_3 , mientras que $\text{ZAg}_{0.01\text{MRfL}2\text{g}}$ y $\text{ZAg}_{0.01\text{MRfL}2\text{g}}$ se modificaron con 0.01 M de AgNO_3 . Por otro lado, la zeolita $\text{ZAg}_{0.1\text{MRq}2\text{g}}$, tratada con 0.1 M AgNO_3 con reducción química presenta picos con mayor intensidad en 38° y 44° 2 theta, en comparación con las muestras $\text{ZAg}_{0.3\text{MRfOsc}2\text{g}}$ y $\text{ZAg}_{0.3\text{MRfOsc}2\text{g}}$, a pesar de que esta última fue tratada con mayor concentración de Ag. Con base a lo anterior, se puede decir que la concentración de AgNO_3 es un parámetro importante, sin embargo, el tipo de síntesis es determinante para la obtención de nanoclústers de Ag (Figura 25b).

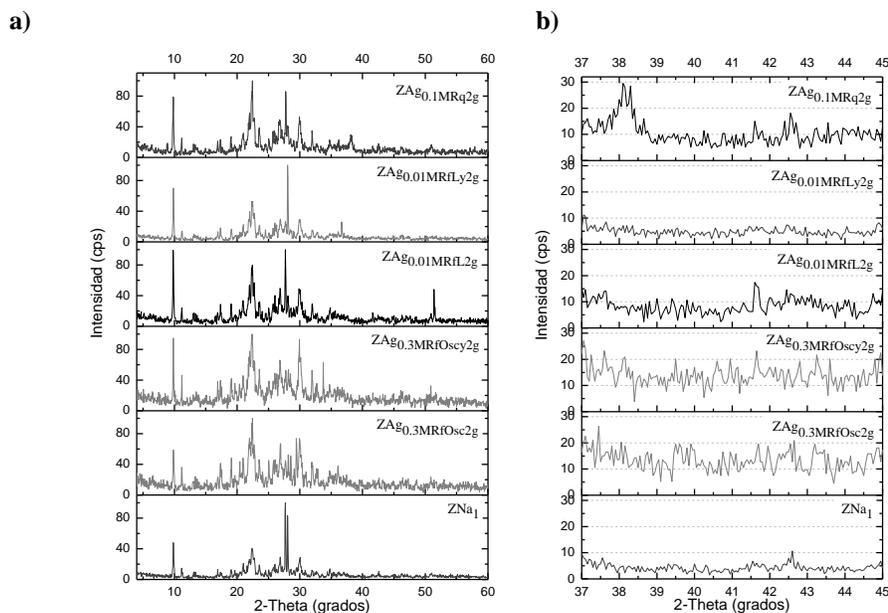


Figura 25. Patrón de difracción de rayos-X de las zeolitas tratadas con 0.3 ($\text{ZAg}_{0.3\text{MRfOsc}2\text{g}}$, $\text{ZAg}_{0.3\text{MRfOsc}2\text{g}}$), 0.01 ($\text{ZAg}_{0.01\text{MRfL}2\text{g}}$, $\text{ZAg}_{0.01\text{MRfL}2\text{g}}$) y 0.1 M ($\text{ZAg}_{0.1\text{MRq}2\text{g}}$) de AgNO_3 comparados con la ZnA_1 del lote 1 (a), y ampliación de 37° a 45° 2 theta (b).

6.1.1.4. Espectroscopía UV-Visible

Se utilizó espectroscopía UV-Vis para determinar los picos característicos de absorción de las especies químicas de Ag, solo para las zeolitas del lote 1. La Figura 26, muestra los resultados obtenidos. La Figura 26a, corresponde al espectro de ZNa₁. Se corroboran los resultados de DRX, ya que el espectro de la matriz zeolítica no cambia durante los diferentes tipos de acondicionamiento empleados. Debido a que la matriz zeolítica no se modificó durante los tratamientos a los que fue sometido, y a que para la síntesis de NpsAg se partió de la zeolita sódica (ZNa₁), el espectro de la zeolita ZNa₁ se restó de los otros espectros obtenidos. Después de la síntesis de NpsAg con irradiación gamma, la especiación química del metal se analizó mediante UV-Vis. Es importante señalar que los espectros de absorción que se presentan de 800 – 900 nm son propias del equipo. Por otro lado, se observa que todas las muestras presentan un pico en 230 nm. Estos picos no solo son característicos de sistemas amorfos de geles de aluminosilicatos, sino que también existen en todas las estructuras cristalinas aluminio-silica, como las zeolitas (Genov *et al.*, 2011).

En las Figuras 26b y c, se muestran los resultados de las zeolitas intercambiadas con Ag e irradiadas con ⁶⁰Co se aprecia que los espectros de absorbancia son diferentes en todos los casos. La muestra ZAg_{0.3MRfOsc2g} (con mayor concentración de Ag 90±1.7 mg/g) y su análoga la zeolita ZAg_{0.3MRfOscγ2g}, (a la cual se le irradió con rayos gamma), presentan un espectro de intensidades alta. Por otro lado las zeolitas con menor concentración de Ag, la ZAg_{0.01MRfL2g}, ZAg_{0.01MRfLγ2g} (1.9±0.1 mg/g), y ZAg_{0.1MOscγ2g} (1.96±0.07 mg/g) presentan espectros de menor intensidad. Los cambios en los espectros de UV-Vis pueden deberse a: *i*) la concentración de Ag, *ii*) la especiación química de Ag y *iii*) el tipo de tratamiento zeolítico.

Las longitudes de onda asociados a las NpsAg se localizan entre 400 a 450 nm, lo cual se atribuye a la formación del pico de resonancia del plasmón superficial de las nanoestructuras, indicando así la formación de estas (Genov *et al.*, 2011; Soriano *et al.*, 2011). Pan y colaboradores (2014), son más específicos al mencionar que las NpsAg que

son de 5 nm, presentan un pico de absorción en 420 nm. Todos los materiales presentan una señal de absorción de 400 a 450 nm, a excepción de la muestra $ZAg_{0.1MOsc\gamma 2g}$ y $ZAg_{0.01MRfL2g}$. Por lo que, se puede decir, que todas las zeolitas con Ag^+ ($ZAg_{0.1ML2g}$, $ZAg_{0.1MOsc2g}$, $ZAg_{0.1MRfL2g}$, $ZAg_{0.3MRfOsc2g}$ y $ZAg_{0.01MRfL2g}$) y las zeolitas irradiadas con ^{60}Co : $ZAg_{0.1ML\gamma 2g}$, $ZAg_{0.1MRfL\gamma 2g}$ y $ZAg_{0.3MRfOsc\gamma 2g}$ tienen nanoestructuras de plata de tamaños de 5 nm (Figuras 26b y c).

Concepcion-Rosabal *et al.*, (2005) reportan que el pico en 310 nm corresponde a clústers de Ag^+ dentro de la estructura de la zeolita y los picos alrededor de 380 nm a partículas de Ag^0 cuasicoloidales (tamaño ~ 1 nm) formadas en la superficie de la clinoptilolita. En las Figuras 26b y c se aprecia que las muestras $ZAg_{0.1ML2g}$, $ZAg_{0.1ML\gamma 2g}$, $ZAg_{0.1MRfL2g}$, $ZAg_{0.1MRfL\gamma 2g}$, $ZAg_{0.3MRfOsc2g}$ y $ZAg_{0.3MRfOsc\gamma 2g}$ presentaron una señal en 310 y 380 nm, siendo ésta última de mayor intensidad. Por lo que se evidencia la presencia de estas especies químicas en las zeolitas. De los materiales con Ag e irradiados con ^{60}Co , las zeolitas $ZAg_{0.3MRfOsc2g}$ y $ZAg_{0.3MRfOsc\gamma 2g}$ presentaron una mayor intensidad en 380 nm característico de la absorción de Ag^0 en la superficie del mineral. Por otro lado, la zeolita $ZAg_{0.1MRfL2g}$ presentó una señal de absorbancia en 380 nm, y su muestra análoga: $ZAg_{0.1MRfL\gamma 2g}$, tiene un espectro de mayor intensidad no solo en 380, sino también en 310 nm. Al comparar las muestras $ZAg_{0.1ML2g}$ y $ZAg_{0.1ML\gamma 2g}$, observamos que la absorbancia cambia debido a la irradiación con ^{60}Co . Es importante mencionar que en la muestra $ZAg_{0.1ML\gamma 2g}$ se apreció un pico alrededor de 310 nm, que no se observa en la zeolita $ZAg_{0.1ML2g}$ (Figura 26b y c). Por lo que hay un cambio de la especiación química de Ag, debido a la irradiación utilizada. Ya que específicamente en este caso, se favoreció la aparición de Ag^+ dentro de la estructura cristalina del mineral. Es decir, bajo estas condiciones experimentales la síntesis de Ag^+ dentro de la matriz cristalina de la zeolita se llevó a cabo por el contacto de 0.1 M de $AgNO_3$ por 12 h manipulada con luz visible e irradiada con rayos gamma utilizando ^{60}Co .

En la Figura 26c, se observa que las muestras $ZAg_{0.1MRfL\gamma 2g}$ y $ZAg_{0.3MRfOsc\gamma 2g}$ tienen una absorbancia similar de 300 a 470 nm. Es probable que estas zeolitas contengan la misma

especie química de Ag. Sin embargo es necesario destacar que la muestra $ZAg_{0.1MRfL\gamma 2g}$ tiene una concentración aproximada de Ag de 15.5 ± 0.6 mg/g, mientras que en la zeolita $ZAg_{0.3MRfOsc\gamma 2g}$ es de 80 ± 1.2 mg/g. A pesar que estas dos zeolitas presenten la misma especiación química de Ag, hay diferencias significativas en las constantes cinéticas bacterianas, debido a la concentración de Ag, como más adelante se detalla.

Por otro lado, es importante mencionar que los espectros de absorbancia de las muestras $ZAg_{0.1MOsc2g}$, $ZAg_{0.1MOsc\gamma 2g}$, $ZAg_{0.1MRfL2g}$, $ZAg_{0.3MRfOsc\gamma 2g}$, $ZAg_{0.01MRfL2g}$ y $ZAg_{0.01MRfL\gamma 2g}$ están por debajo de cero. Esto se debe a que como se mencionó anteriormente, el espectro de la zeolita sódica (ZNa_1) se restó del espectro de las zeolitas acondicionadas con Ag. Esto se hizo considerando que la estructura cristalina de la clinoptilolita no se modificó durante el acondicionamiento con NaCl y $AgNO_3$; y con el fin de ver la absorbancia propia de Ag. Probablemente la contribución del metal en la zeolita $ZAg_{0.1MOsc2g}$, $ZAg_{0.1MOsc\gamma 2g}$, $ZAg_{0.01MRfL2g}$ y $ZAg_{0.01MRfL\gamma 2g}$ es mínima, por lo que su espectro de absorbancia está por debajo de cero, además es importante considerar que las muestras $ZAg_{0.01MRfL2g}$ y $ZAg_{0.01MRfL\gamma 2g}$ son las zeolitas con menor concentración de Ag (1.9 ± 0.1 mg/g). Mientras que los espectros de las muestras $ZAg_{0.1MRfL2g}$ y $ZAg_{0.3MRfOsc\gamma 2g}$ son menores de cero en un rango de 230 a 340 nm y 240 a 300 nm, respectivamente (Figura 26b y c).

La Figura 26d, comprende el espectro del material zeolítico “ $ZAg_{0.1MRq2g}$ ” tratado con reducción química con $NaBH_4$ para generar NpsAg, mediante la reducción de la Ag^+ a nanopartículas de Ag^0 . Esta muestra presenta el espectro de absorción de mayor intensidad comparada con todas las zeolitas. La muestra $ZAg_{0.1MRq2g}$ tiene una mayor absorbancia en 310, 380, 420 y 400 a 700 nm, es decir que el $NaBH_4$ promueve una variedad de especies químicas de Ag. Incluso, el espectro de la zeolita $ZAg_{0.1MRq2g}$ presenta una mayor intensidad, en comparación con la muestra $ZAg_{0.3MRfOsc2g}$ y $ZAg_{0.3MRfOsc\gamma 2g}$, que tienen un contenido de Ag de 80 ± 1.2 mg/g, mientras que en la muestra $ZAg_{0.1MRq2g}$ es de 17.2 ± 0.8 mg/g.

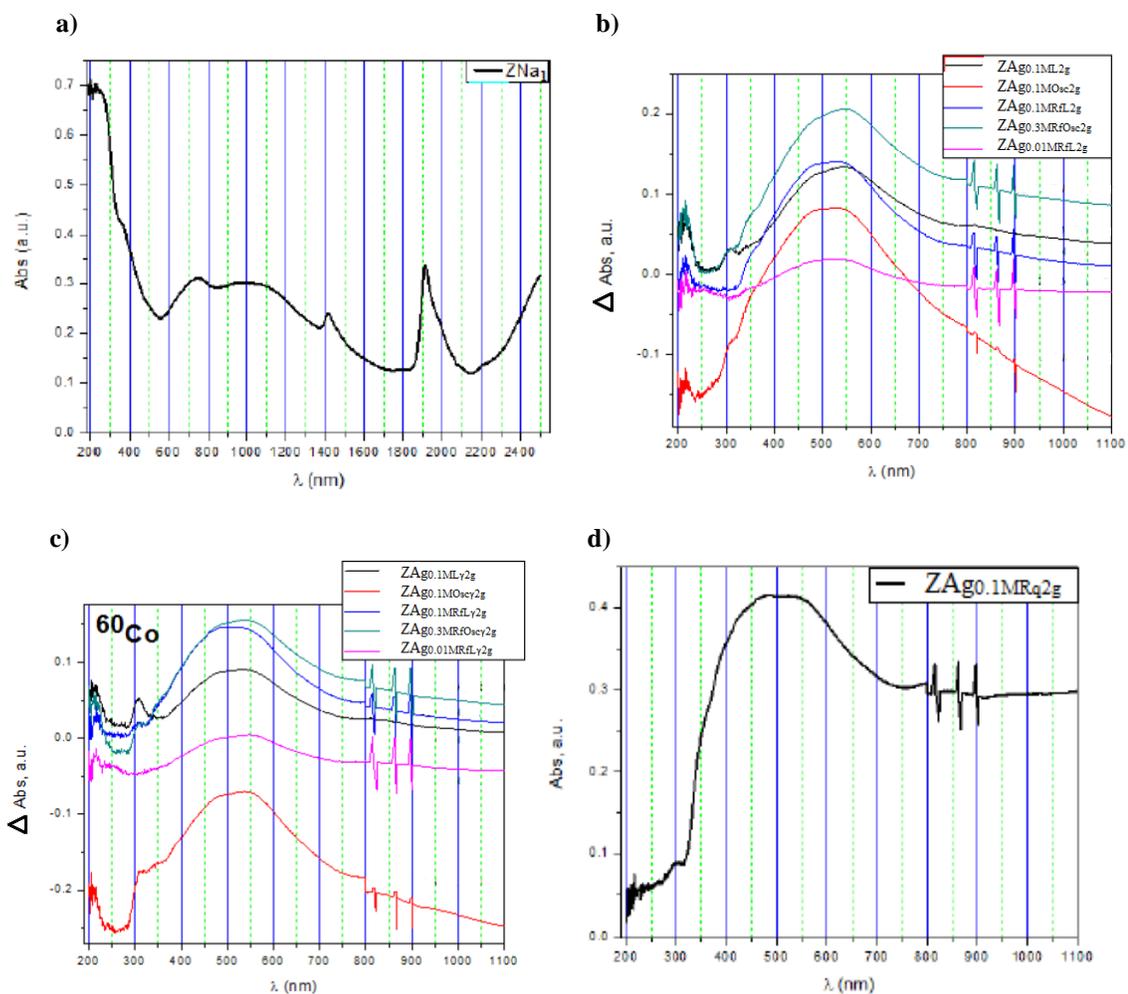


Figura 26. Espectroscopía UV-Vis de a) ZNa₁, b) las muestras zeolíticas sin irradiar (ZAg_{0.1}ML₂g, ZAg_{0.1}MOsc₂g, ZAg_{0.1}MRFL₂g, ZAg_{0.3}MRFOsc₂g y ZAg_{0.01}MRFL₂g), c) con irradiación gamma ZAg_{0.1}ML₂g, ZAg_{0.1}MOsc₂g, ZAg_{0.1}MRFL₂g, ZAg_{0.3}MRFOsc₂g y ZAg_{0.01}MRFL₂g) y d) la zeolita con reducción química (ZAg_{0.1}MRq₂g) del lote 1.

Otra banda característica de la plata se observa en 490 nm; esta señal evidencia la formación de nanopartículas anisotrópicas de plata en la superficie de la zeolita (Khorshidi *et al.*, 2015). Específicamente en los materiales zeolíticos de la presente investigación, una de las señales máximas de absorbancia se presenta alrededor de 500 nm. Es importante mencionar que en todas las muestras zeolíticas tratadas con AgNO₃, se observaron estructuras de plata visibles en MET y MEB. Este comportamiento puede ser debido a la presencia de nanoestructuras de plata con crecimiento anisotrópico. Las estructuras nanométricas pueden ensamblarse de manera: unidimensional, bidimensional y

tridimensional, para formar nanopartículas anisotrópicas, estas últimas son visibles en MEB. En la Figura 27 se muestra el proceso teórico del crecimiento anisotrópico.

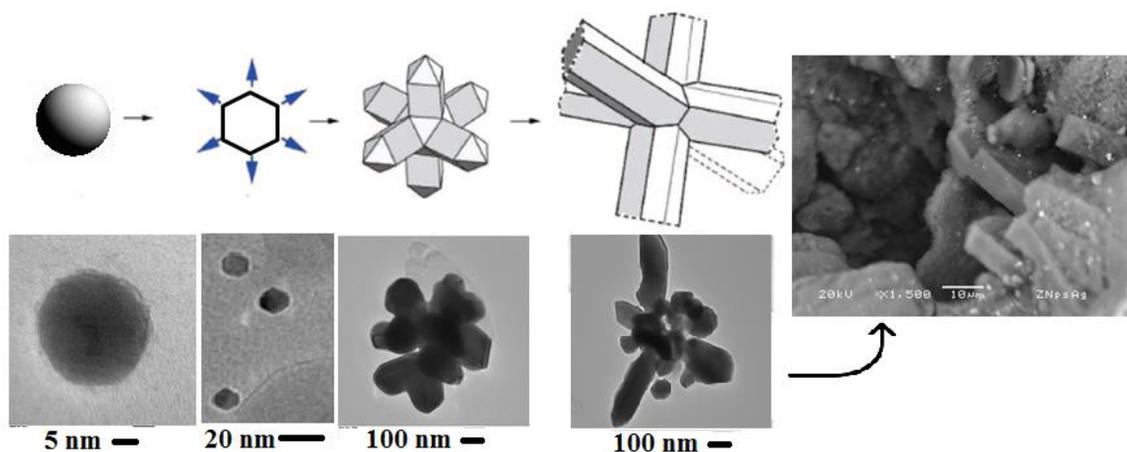


Figura 27. Crecimiento anisotrópico de las estructuras de Ag en la matriz zeolítica.

En la Figura 28 se observa la muestra $ZAg_{0.3MRfOsc}2g$ a diferente escala. En MET se detectaron nanopartículas de Ag menores de 5 nm. Mientras que en MEB, se aprecian puntos de contraste, que de acuerdo al análisis de EDS, tienen un alto contenido de Ag y son estructuras del orden de micras. Es importante señalar, que en este caso en específico, la observación por MET de nanopartículas de 5 nm concuerda con el espectro de absorbancia de UV-Vis, ya que la muestra $ZAg_{0.3MRfOsc}2g$, presenta una señal de absorbancia en 420 nm que corresponden a nanoestructuras de 5 nm (Pan *et al.*, 2014).

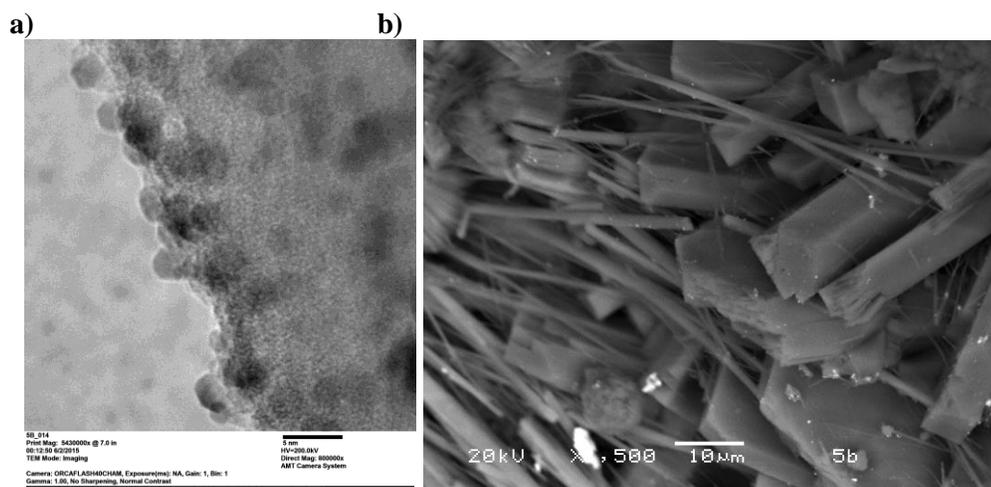


Figura 28. Estructuras de plata en la $ZAg_{0.3MRfOsc}2g$ del lote 1. a) Imagen en MET y b) imagen MEB.

Este crecimiento anisotrópico de las nanoestructuras de plata concuerda con lo reportado en la literatura. Gutiérrez y colaboradores (2010) documentaron el crecimiento anisotrópico de estructuras unidimensionales de plata con un diámetro aproximado entre 30 y 40 nm y longitud de 1.34 micras en promedio, que alcanzan un crecimiento longitudinal de más de 15 micras. Mulvihill *et al.* (2009) observaron nanopartículas anisotrópicas de plata en espectroscopía de UV-Vis-NIR. A diferencia de otros autores, no encontraron una señal característica de absorbancia, sino una dispersión significativa en un intervalo de longitud de onda entre 400 y 600 nm, que aumenta a medida que las partículas octaédricas de plata pasan a nanopartículas octaédricas, para finalmente obtener estructuras octagonales. En la presente investigación se obtuvieron zeolitas modificadas, cuya máxima absorbancia UV-Vis se ubicó en un intervalo entre 400 y 700 nm, en todas las muestras. Las características de estos espectros de absorción, pueden ser debidas a la presencia de nanopartículas anisotrópicas.

En resumen, en todas las zeolitas intercambiadas con Ag, tanto irradiadas con ^{60}Co como con reducción química, se encontró la siguiente especiación: 1) plata nanométrica, con absorbancia entre 400 y 450 nm, 2) nanoestructuras-Ag de 5 nm, con una absorción en 420 nm, 3) Ag^+ dentro de la estructura cristalina de la zeolita, presente en 310 nm, 4) Ag^0 en la superficie de la zeolita, con absorbancia en 380 nm y 5) nanopartículas anisotrópicas de plata con absorbancia en 490 nm y de 400 a 600 nm. En todas las muestras zeolíticas aparecen estas 5 especies de plata, pero en diferentes concentraciones relativas, siendo las especies más abundantes: las nanopartículas anisotrópicas de plata y la Ag^0 , dentro del material. La concentración de Ag, el tipo de acondicionamiento, la reducción empleada (química o radiólisis gamma), exposición a luz o manipulada en la oscuridad, influyeron en la concentración relativa de las especies de plata en el material zeolítico.

6.1.1.5. Análisis por activación neutrónica (AAN)

Se utilizó AAN para corroborar la concentración de Na y Ag en las zeolitas. La concentración de Ag en las zeolitas sigue el orden: $\text{ZAg}_{0.3\text{MRfOsc}2\text{g}}-\text{ZAg}_{0.3\text{MRfOsc}2\text{g}} > \text{ZA}_{0.1\text{MRq}2\text{g}} > \text{ZAg}_{0.1\text{MRfL}2\text{g}}-\text{ZAg}_{0.1\text{MRfL}2\text{g}} > \text{ZAg}_{0.1\text{MOsc}2\text{g}}-\text{ZAg}_{0.1\text{MOsc}2\text{g}} > \text{ZAg}_{0.01\text{MRfL}2\text{g}}-$

$ZAg_{0.01MRfL\gamma 2g} > ZAg_{0.1ML2g} - ZAg_{0.1ML\gamma 2g}$. Esta secuencia concuerda con la concentración de $AgNO_3$ utilizada en el proceso de modificación (Tabla 10). La concentración de Ag en la zeolita es directamente proporcional a la concentración de $AgNO_3$ utilizada en el acondicionamiento zeolítico (Figura 29).

Tabla 10. Concentración de Na y Ag en los materiales zeolíticos del lote 1.

Material zeolítico	Solución de $AgNO_3$ de acondicionamiento	Elemento (mg/g)	
		Na	Ag
ZNa_1	---	10.5 ± 0.4	ND
$ZAg_{0.1ML2g}$	0.1 M	9.64 ± 0.34	1.47 ± 0.07
$ZAg_{0.1ML\gamma 2g}$	0.1M	*	*
$ZAg_{0.1MOsc2g}$	0.1 M	9.22 ± 0.23	2.08 ± 0.08
$ZAg_{0.1MOscy2g}$	0.1 M	*	*
$ZAg_{0.1MRfL2g}$	0.1M	5.0 ± 0.2	15.5 ± 0.6
$ZAg_{0.1MRfL\gamma 2g}$	0.1M	*	*
$ZAg_{0.3MRfOsc2g}$	0.3 M	2.4 ± 0.04	80 ± 1.2
$ZAg_{0.3MRfOscy2g}$	0.3 M	*	*
$ZAg_{0.01MRfL2g}$	0.01M	9.0 ± 0.3	1.9 ± 0.1
$ZAg_{0.01MRfL\gamma 2g}$	0.01 M	*	*
$ZAg_{0.1MRq2g}$	0.1 M	6.7 ± 0.3	17.2 ± 0.8

--- Material acondicionado con 0.3 M NaCl

ND: no detectable

* No determinado. Se estima una concentración cercana a su muestra análoga.

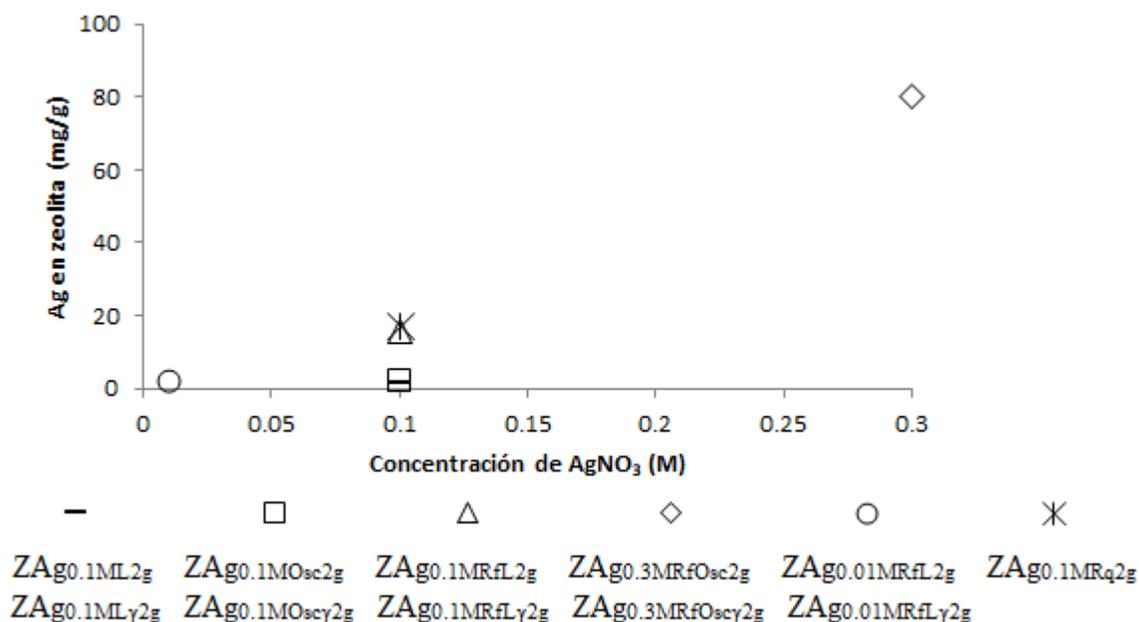


Figura 29. Concentración de Ag en las zeolitas del lote 1 con respecto a la concentración de $AgNO_3$ utilizada en el acondicionamiento.

Intercambio iónico a temperatura ambiente (17°C) vs. reflujo y calentamiento constante (91°C). Las muestras $ZAg_{0.1ML2g}$, $ZAg_{0.1ML\gamma2g}$, $ZAg_{0.1MOsc2g}$, $ZAg_{0.1MOsc\gamma2g}$, $ZAg_{0.1MRfL2g}$, $ZAg_{0.1MRfL\gamma2g}$ y $ZAg_{0.1MRq2g}$ tratadas con 0.1 M $AgNO_3$, muestran diferente concentración de Ag en la zeolita. En las muestras $ZAg_{0.1ML2g}$, $ZAg_{0.1ML\gamma2g}$, $ZAg_{0.1MOsc2g}$, $ZAg_{0.1MOsc\gamma2g}$, se detectó menor concentración de Ag. Esto se debe a que fueron puestas en contacto con la solución de plata a una temperatura de 17°C. Mientras que las zeolitas restantes se trataron en un sistema de reflujo y calentamiento constante a 91°C. Es decir, el aumento de temperatura propicia un mayor intercambio de Ag en la estructura cristalina de la zeolita. Debido a lo anterior, las zeolitas del lote 2 se modificaron con Ag considerando el sistema de acondicionamiento a 91°C para garantizar un mayor aprovechamiento de $AgNO_3$.

6.1.2. NpsAg de referencia sintetizadas con ^{60}Co

Se caracterizaron por MET y DRX las NpsAg obtenidas a partir del proceso de irradiación con ^{60}Co de una solución 0.1 M de $AgNO_3$. La síntesis de este material se consideró de referencia, para ver la contribución de la zeolita en la síntesis de NpsAg. En las Figuras 30a, b y c se observan las imágenes de MET de las NpsAg de diferente morfología. Se encontraron nanoestructuras de tamaños entre 2 y 130 nm. En las zeolitas con NpsAg, no se observaron estructuras > 100 nm. Por lo cual, probablemente la matriz zeolítica promueve un tamaño de nanopartículas más homogéneo. De acuerdo a la ecuación de Sherrer estas nanoestructuras tienen un tamaño promedio entre 50.73 a 58.12 nm. Es importante señalar que solo fue posible medir el tamaño de estas NpsAg por medio del modelo matemático de Sherrer. En las zeolitas acondicionadas con Ag, la contribución de la roca es mucha y la concentración de Ag es poca (< 8%). Por lo cual no fue posible aplicar el método de Sherrer a los materiales zeolíticos con Ag.

De acuerdo al análisis de EDS, la composición elemental de estas estructuras (NpsAg_s) está conformada en su mayoría por Ag (Figura 30c). Cabe señalar que el pH de esta solución de 0.1 M $AgNO_3$ fue de 5.34 y después de la irradiación gamma disminuyó a 2.42 (este pH tan ácido podría dañar las estructuras nanométricas). Por lo que es posible

la formación de HNO_3 , durante el proceso de síntesis de NpsAg. Por otro lado, en la Figura 30d se aprecia el patrón de difracción de rayos-X de estas NpsAg. Las dos reflexiones ubicadas en 38.2° y 44.35° , fueron asignados a los valores de h, k y l (1 1 1) y (2 0 0), correspondientes a Ag metálica con cara cúbica centrada (JCPDS 01-089-3722, *fcc*). Es importante señalar que Priyadarshini y colaboradores (2013) reportan resultados de DRX similares para nanopartículas anisotrópicas de Ag.

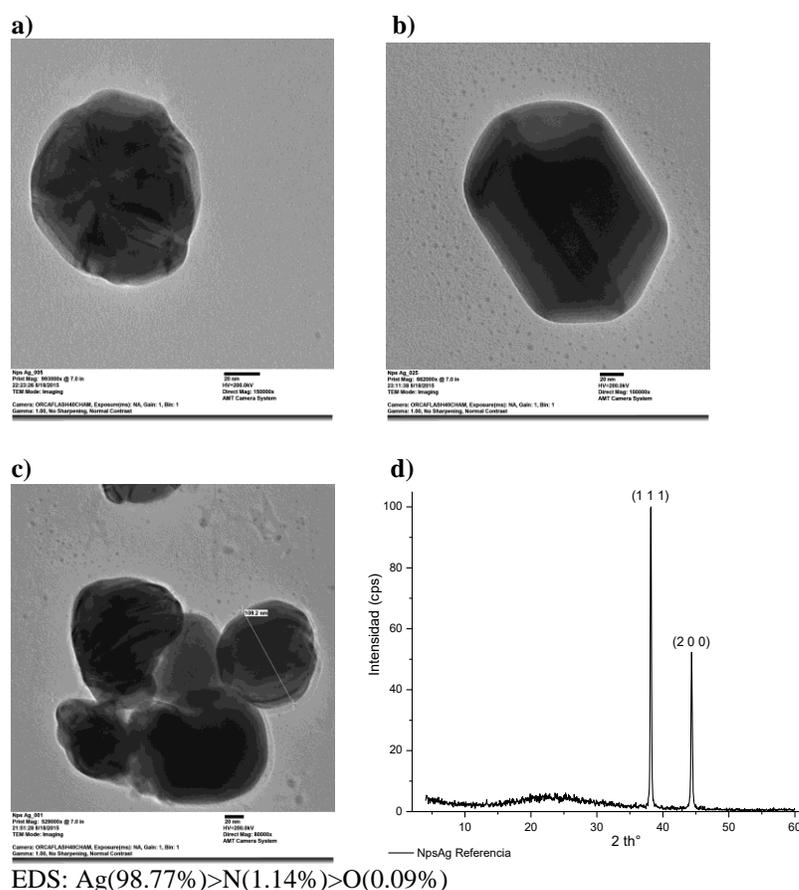


Figura 30. NpsAg de Referencia. Imágenes de MET (a, b y c). Patrón de difracción de rayos-X (d).

6.1.3. Zeolita del tipo clinoptilolita como fuente de electrones solvatados

6.1.3.1. Caracterización

Como se mencionó anteriormente en el capítulo de metodología se llevó a cabo la irradiación gamma de: 1) zeolita modificada con Ag y 2) zeolita modificada con Ag en agua destilada. La síntesis de NpsAg por irradiación gamma resultó ser más eficiente en

presencia de agua. En MET, se observaron más nanoestructuras en las zeolitas irradiadas con agua que en las muestras sin líquido. En la Figura 31a se observan NpsAg < 100 nm de la ZAg irradiada con rayos gammas, en medio acuoso. Esta mayor efectividad de síntesis de NpsAg en agua se debe a que los electrones solvatados necesarios para reducir la Ag^+ a Ag^0 , no solo se encuentran en la estructura cristalina de la zeolita, sino también en el medio acuoso. En la Figura 31b y c se percibe claramente la estructura reticular de las NpsAg y el espaciamiento interplanar asociado. Se aprecian columnas (líneas) en las nanoestructuras, debido a que los átomos no están en una sola capa, sino se encuentran uno sobre otro.

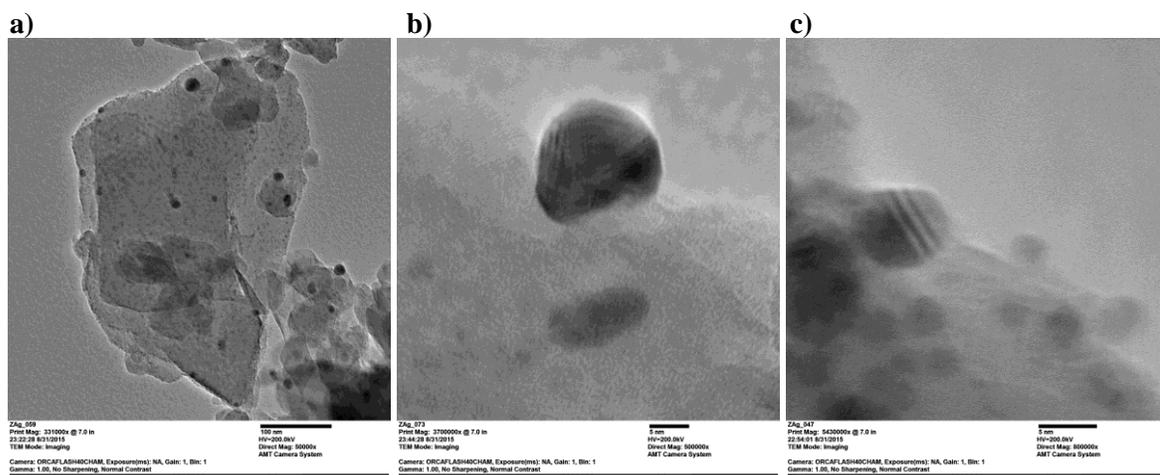


Figura 31. Imágenes de MET de la zeolita de Ag irradiada con ^{60}Co en presencia de agua. a) observación a 100 nm b) y c) acercamiento a 5 nm.

Cabe señalar que en la irradiación gamma de la zeolita con Ag sin la presencia de agua, también se reduce la Ag^+ a NpsAg cerovalente, pero en menor proporción. Es importante mencionar que los electrones solvatados presentes en el material zeolítico tipo clinoptilolita son suficientes para llevar a cabo la síntesis. Es por ello que se decidió acondicionar los materiales del lote 2 sin un medio acuoso. Esto es debido a que si bien el medio acuoso favorece una mayor síntesis de NpsAg presenta una desventaja. En la síntesis de NpsAg en la zeolita con Ag en agua destilada hay una desorción de Ag en el líquido, por lo que el metal no se fija completamente en la estructura cristalina de la zeolita.

6.1.3.2. Actividad de inhibición de células bacterianas (efecto de la presencia de H₂O)

Se evaluó la inhibición de bacterias utilizando las zeolitas irradiadas en presencia y ausencia de solución acuosa. No hay diferencias significativas en el proceso de desinfección de ambas zeolitas. Las muestras zeolíticas inhiben las células bacterianas completamente en 1 hora, tienen constantes cinéticas (de 7.822 h⁻¹ sin solución acuosa y de 7.7911 h⁻¹ con solución acuosa, ver Tabla 11) y líneas de decaimiento celular similares (ver Figura 32).

Tabla 11. Parámetros del proceso de desinfección empleando zeolita-Ag en *E. coli*.

Muestra	Tiempo de inhibición total (h)	Constantes cinéticas de Chick		
		k (h ⁻¹) #	Ln (N ₀) *	R ²
Zeolita irradiada SIN solución acuosa	1	7.822	13.69	0.9847
Zeolita irradiada CON solución acuosa	1	7.7911	13.514	0.9433

Constante cinética de inhibición bacteriana

* Ln del número inicial de células viables.

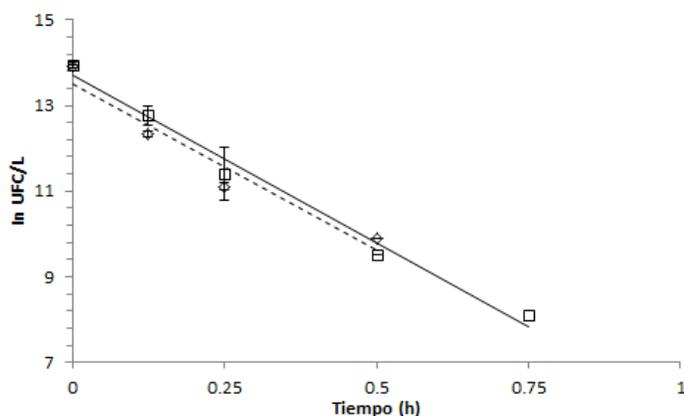


Figura 32. Modelo cinético de Chick de las zeolitas irradiadas en ausencia □ y presencia ◇ de una solución acuosa.

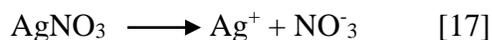
6.1.3.3. Reacciones químicas de AgNO₃ en clinoptilolita

Las NpsAg se sintetizan en los espacios intercristalinos de la clinoptilolita mediante el uso de la técnica de irradiación-γ en ausencia de algún tipo de reductor químico. El AgNO₃ y la irradiación gamma se utilizaron como el precursor de Ag y como agente reductor físico y la

zeolita como un soporte sólido de nanoestructuras. Se han realizado numerosos estudios de la reducción de NpsAg inducidas por irradiación- γ en soluciones acuosas. Sin embargo como se mencionó anteriormente, los electrones solvatados provenientes de la estructura cristalina de la zeolita son suficientes para la reducción de NpsAg. Shameli y colaboradores (2010) han descrito la reacción química de AgNO_3 en montmorillonita expuesta a rayos- γ . Esta reacción puede ser muy bien aplicada al sistema con clinoptilolita. La solución de AgNO_3 fue puesta en contacto con la zeolita. Posteriormente la zeolita se depuró con N (para descartar la presencia de oxígeno) y se expuso a rayos- γ . Debido a la contribución de moléculas de H_2O por parte de la clinoptilolita, se generaron electrones hidratados o solvatados, radicales primarios y moléculas como se describe en la Ecuación 16 (Zhu *et al.*, 1997; Bogle *et al.*, 2006).



El AgNO_3 se separa en iones Ag^+ y NO_3^- como se muestra en la Ecuación 17. Los electrones solvatados, ie, e^-_{aq} , y átomos de H son agentes reductores fuertes (es decir oxida, ya que cede electrones); por lo que, en el siguiente paso, los iones Ag^+ se reducen fácilmente Ag cerovalente (Ecuaciones 18 y 19; Sheikh *et al.*, 2009).

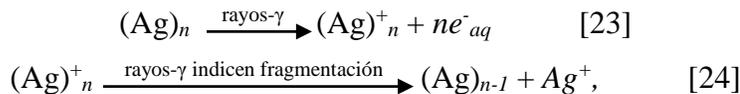


Los átomos de Ag formados por la irradiación tienden a coalescer en oligómeros (Ecuación 20), que pueden crecer progresivamente en clústers largos (Ecuación 21). Los electrones acuosos reaccionan con los clústers de Ag^+ para formar clústers de Ag relativamente estabilizados (Ecuación 22; Janata *et al.*, 1994; Janata, 2003).





Los rayos- γ inducen la fragmentación de nanoclusters de Ag [(Ag) $_n$] a una alta dosis de irradiación gamma (40 kGy; Rao *et al.*, 2010; Kamat *et al.*, 1998, Ecuaciones 23 y 24).



Donde (Ag) $_n$ son los nanoclusters de Ag conteniendo n átomos de Ag, y e_{aq}^- es el electrón acuoso. Después de irradiar con ^{60}Co las zeolitas impregnadas con Ag, una gran cantidad de electrones solvatados o acuosos (e_{aq}^-) son producidos a partir de la matriz cristalina de la zeolita y los iones Ag^+ son reducidos a Ag^0 , es decir a NpsAg (Shameli *et al.*, 2010).

6.1.4. Condiciones experimentales seleccionadas para la síntesis de NpsAg.

Como se mencionó anteriormente, la síntesis de NpsAg puede depender de las siguientes variables:

- i) Exposición a la luz *vs.* oscuridad (efecto de fotoreducción)
- ii) Intercambio iónico a temperatura ambiente (17°C) *vs.* reflujo y calentamiento constante (91°C).
- iii) Tipo de reductor empleado (rayos gamma ^{60}Co *vs.* NaBH_4)
- iv) Concentración de Ag (0.01, 0.1 y 0.3 M AgNO_3).

En las muestras zeolíticas del lote 1 se analizaron la influencia de estas variables en la síntesis de nanoestructuras. A continuación se discuten cada una de las variables.

Exposición a la luz *vs.* oscuridad (efecto de fotoreducción). Mediante los patrones de difracción de rayos-X de $\text{ZAg}_{0.1\text{ML}2\text{g}}$, $\text{ZAg}_{0.1\text{ML}\gamma 2\text{g}}$ expuestas a la luz y sus muestras análogas $\text{ZAg}_{0.1\text{MOsc}2\text{g}}$ y $\text{ZAg}_{0.1\text{MOsc}\gamma 2\text{g}}$ manipuladas en oscuridad se evaluó el efecto de fotoreducción. Los patrones de difracción de rayos-X mostraron diferencias

significativas. Los cambios en la intensidad de las refecciones pueden explicarse a la luz visible, las condiciones de oscuridad y la irradiación gamma a las que fueron expuestas. Por lo que el tipo de irradiación influye en la especiación química de la Ag.

Intercambio iónico a temperatura ambiente (17°C) vs. reflujo y calentamiento constante (91°C). Gracias a la cuantificación de Ag mediante los AAN se encontró que la síntesis a 91°C es mejor que a una temperatura de 17°C. El aumento de temperatura en el sistema de reflujo y calentamiento constante a 91°C propicia un mayor intercambio de Ag en la estructura cristalina de la zeolita. Debido a lo anterior las zeolitas del lote 2 se acondicionaron en el sistema de reflujo y calentamiento constante a 91°C.

Tipo de reductor empleado (rayos gamma ^{60}Co vs. NaBH_4). Por medio de los patrones de difracción de rayos-X se encontró que el NaBH_4 es un agente mucho más efectivo para la reducción de NpsAg que el ^{60}Co . Lo anterior se verificó debido a que la zeolita $\text{ZAg}_{0.1\text{MRq}2\text{g}}$, tratada con 0.1 M AgNO_3 con reducción química presenta picos de Ag con mayor intensidad (en 38° y 44° 2 theta), en comparación con las muestras $\text{ZAg}_{0.3\text{MRfOsc}2\text{g}}$ y $\text{ZAg}_{0.3\text{MRfOsc}2\text{g}}$. Cabe señalar que estas últimas zeolitas fueron tratadas con mayor concentración de Ag (0.3M AgNO_3). Por lo que se puede decir que la reducción química favoreció una mayor la síntesis de Ag en comparación con la reducción gamma. Para la síntesis del lote 2, se acondicionó una muestra con NaBH_4 y con rayos gamma, para comparar su actividad de inhibición de células bacterianas en flujo continuo.

Concentración de Ag (0.01, 0.1 y 0.3 M AgNO_3). Al medir la concentración de Ag en las zeolitas por AAN se evidenció que la concentración de Ag en las muestras es directamente proporcional a la concentración de AgNO_3 utilizada en el acondicionamiento zeolítico. Por otro lado se debe considerar el límite máximo permisible (0.05mg/L) que establece la NOM-041-SSA1-993. Teniendo en cuenta lo anterior, las zeolitas del lote 2 se acondicionaron con 0.1M de AgNO_3 .

Zeolita del tipo clinoptilolita como fuente de electrones solvatados. Es importante mencionar que durante el proceso experimental se cuestionó si los electrones solvatados propios de la zeolita eran suficientes para la síntesis de NpsAg. Mediante las imágenes de MET se concluyó que los electrones solvatados o acuosos propios de la zeolita son suficientes para la síntesis de nanopartículas. Y no es necesario agregar una solución acuosa como fuente adicional de electrones. Es por ello que el material zeolítico del lote 2, irradiado con ^{60}Co se manipuló en ausencia de humedad.

Teniendo en cuenta los resultados anteriores y con el objetivo de obtener zeolitas: sódica, con Ag iónica, con Ag irradiada con ^{60}Co y una muestra de zeolita-Ag reducida con NaBH_4 , se seleccionaron los métodos de acondicionamiento de las muestras en negrita de la Tabla 12.

Tabla 12. Selección de los métodos de acondicionamientos para el lote 2.

Zeolita		
De referencia	Análoga con irradiación gamma	Característica
Z		Zeolita natural
ZNa₁		Zeolita homoiónica con sodio
ZAg _{0.1ML} 2g	ZAg _{0.1ML} γ2g	Zeolita con Ag
ZAg _{0.1MOsc} 2g	ZAg _{0.1MOsc} γ2g	Zeolita con Ag
ZAg_{0.1MRfL}2g	ZAg_{0.1MRfL}γ2g	Zeolita con Ag
ZAg _{0.3MRfOsc} 2g	ZAg _{0.3MRfOsc} γ2g	Zeolita con Ag
ZAg _{0.01MRfL} 2g	ZAg _{0.01MRfL} γ2g	Zeolita con Ag
ZAg_{0.1MRq}2g		Zeolita con Ag

6.1.5. Materiales zeolíticos LOTE 2

6.1.5.1. MEB Y EDS

Las imágenes de MEB de las muestras de clinoptilolita se observan en la Figura 33. En general todas las zeolitas se caracterizan por la configuración de cristales de simetría monoclinica en forma de ataúd o escamas típicas de la clinoptilolita. Como es normal, también se observa una pequeña cantidad de impurezas. Es importante mencionar que las imágenes de MEB se originaron a partir de diferentes áreas de la muestra, con el fin de garantizar la homogeneidad de la estructura de la clinoptilolita.

En las zeolitas $ZAg_{0.1MRfOsc250g}$, $ZAg_{0.1MRfOscy250g}$ y $ZAg_{0.1MRq250g}$ acondicionadas con $AgNO_3$ se observan estructuras con alto contenido de Ag. Es importante mencionar que en la experimentación previa para la síntesis de NpsAg se acondicionaron 2 g de zeolita y posteriormente, seleccionando las mejores técnicas de síntesis se acondicionó un lote de 250 g. En los acondicionamientos se observaron estructuras del orden de μm . Específicamente en la zeolita $ZAg_{0.1MRfOscy250g}$ se aprecian estructuras cúbicas de Ag entre otras morfologías (Figura 33). Este cúmulo de nanoclusters de orden de μm es el resultado de la agregación de átomos de Ag debido a la fotoinducción por irradiación gamma. Se ha reportado que la NpsAg pueden presentar propiedades anisotrópicas, además de ser fotodimórficas, lo cual explicaría las diferentes estructuras encontradas en la zeolita irradiada con ^{60}Co (el crecimiento anisotrópico de NpsAg se discute en la sección 6.1.1.4).

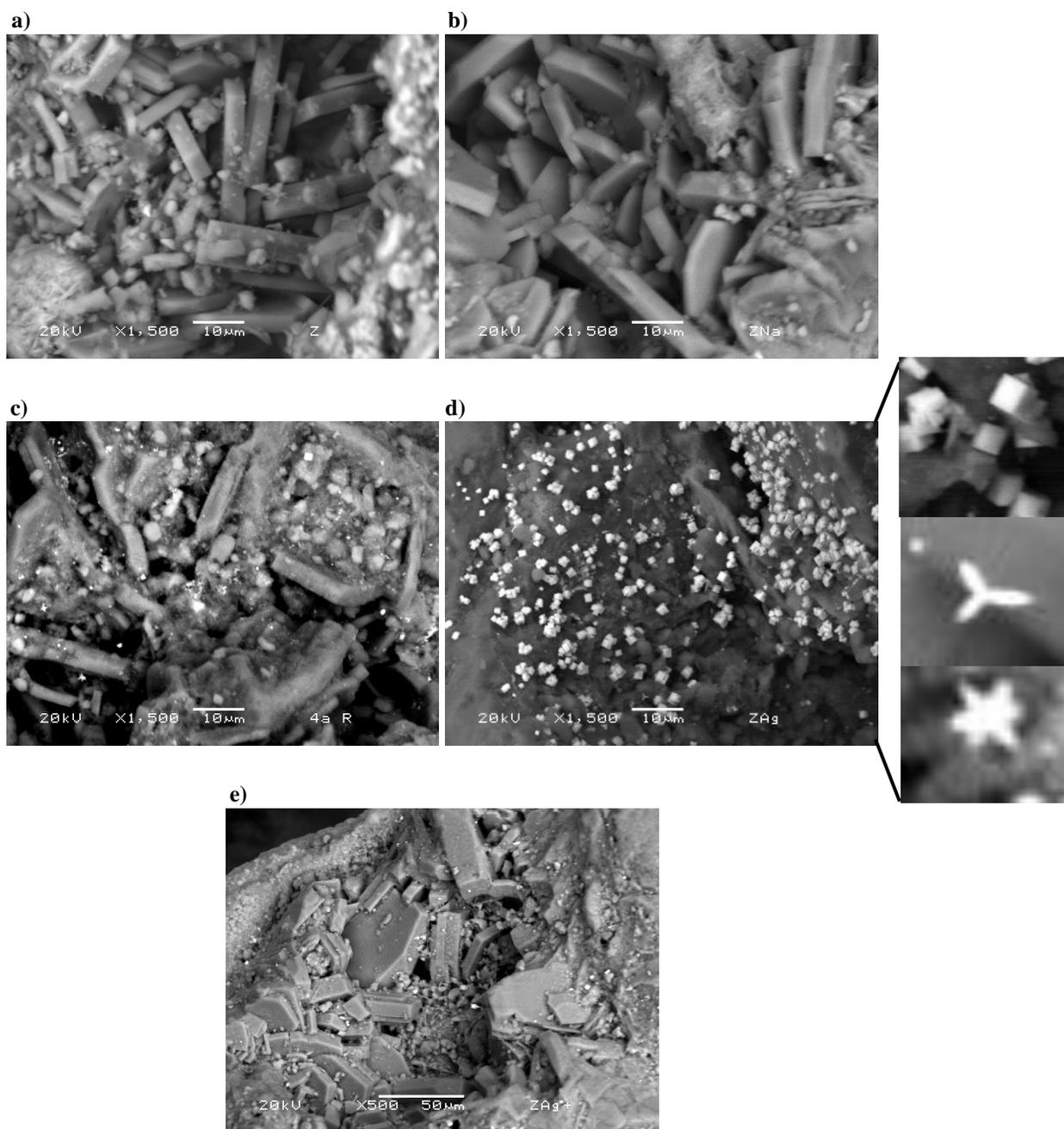


Figura 33. Imágenes (MEB) de Z (a), ZNa₂ (b), ZAg_{0.1MRfOsc250g} (c), ZAg_{0.1MRfOsc250g} (d) y ZAg_{0.1MRq250g} (e) correspondiente al lote 2.

La Tabla 13 presenta el análisis de EDS de las zeolitas Z, ZNa₂, ZAg_{0.1MRfOsc250g}, ZAg_{0.1MRfOsc250g} y ZAg_{0.1MRq250g}, destinadas para las pruebas microbiológicas de flujo continuo. El peso % de Na en la zeolita ZNa₂ aumento de 0.03 ± 0.02 a 0.71 ± 0.01 . En las muestras ZAg_{0.1MRfOsc250g}, ZAg_{0.1MRfOsc250g} y ZAg_{0.1MRq250g}, la concentración de Na

disminuyó (0.22 ± 0.10 %, 0.31 ± 0.05 % y 0.36 ± 0.11 %, respectivamente). Esto es debido al intercambio iónico de Na por Ag durante el acondicionamiento con AgNO_3 . La concentración de Ag en la muestra $\text{ZAg}_{0.1\text{MRfOsc}250\text{g}}$ es de 3.46 ± 0.50 ; de 3.61 ± 0.17 en la zeolita $\text{ZAg}_{0.1\text{MRfOsc}250\text{g}}$ y de 4.59 ± 0.11 en la zeolita $\text{ZAg}_{0.1\text{MRq}250\text{g}}$.

El análisis de EDS de las muestras zeolíticas muestra que la relación en peso Si/Al es ≥ 5 en todos los casos (Tabla 13). Estos resultados concuerdan con lo reportado la literatura (Barragán *et al.*, 2016). Se ha reportado que estos valores son típicos de zeolitas ricas en clinoptilolita (Popov *et al.*, 2006). Como ya se mencionó anteriormente la relación Si/Al es importante, ya que las especies de Al en materiales inorgánicos tal como zeolitas, juegan un papel importante en el control de las propiedades físicas y químicas utilizadas para catalizadores adsorbatos y de intercambio iónico (Yamamoto *et al.*, 2013).

Tabla 13. Composición elemental de las zeolitas naturales acondicionadas con Ag^+ y Ag^0 del lote 2.

Elemento (peso %)	Material zeolítico				
	Z	ZNa ₂	ZAg _{0.1MRfOsc} 250g	ZAg _{0.1MRfOsc} 250g	ZAg _{0.1MRq} 250g
O	38.66±0.88	47.52±1.58	44.58±2.78	49.42±0.79	43.53±0.36
Na	0.03±0.02	0.71±0.01	0.22±0.10	0.31±0.05	0.36±0.11
Mg	1.10±0.06	1.05±0.13	1.25±0.05	1.25±0.12	1.04±0.11
Al	4.75±0.17	6.63±0.58	6.38±0.82	6.16±0.51	6.66±0.21
Si	41.18±0.91	36.14±1.43	34.60±0.62	32.87±0.60	35.59±0.47
K	5.32±0.01	4.62±0.62	5.36±0.70	3.80±0.20	4.54±0.45
Ca	0.98±0.07	1.35±0.38	1.20±0.36	0.93±0.12	1.64±0.17
Fe	7.98±0.34	1.99±0.35	2.94±0.87	1.64±0.05	2.06±0.48
Ag	ND	ND	3.46±0.50	3.61±0.17	4.59±0.11
Si/Al	8.67	5.45	5.42	5.34	5.34

ND: no detectable

6.1.5.2. MET

En la Figura 34, se muestran las imágenes de MET de $\text{ZAg}_{0.1\text{MRfOsc}250\text{g}}$, $\text{ZAg}_{0.1\text{MRfOsc}250\text{g}}$ y $\text{ZAg}_{0.1\text{MRq}250\text{g}}$. En la zeolita $\text{ZAg}_{0.1\text{MRfOsc}250\text{g}}$ se aprecian NpsAg embebidas y fuera de la matriz zeolítica (estas últimas nanoestructuras se encuentran separadas de zeolita, probablemente debido al método en que fueron soportadas en la rejilla de Cu). En la muestra $\text{ZAg}_{0.1\text{MRfOsc}250\text{g}}$ se siguen apreciando las nanopartículas con morfología

hexagonal. En la imagen de MET se observa un aumento de estas NpsAg, por lo que se puede decir que la irradiación gamma favorece la síntesis de NpsAg. En la imagen de MET de la $ZAg_{0.1MRfOsc}250g$ se observa una nanopartícula con pequeños canales, que son el resultado de átomos apilados (en esta zona en particular es posible observar un arreglo regular de sitios atómicos en el cual no es detectable disrupción alguna atribuible a defectos cristalinos). En cuanto a la zeolita $ZAg_{0.1MRq}250g$ se muestran NpsAg circulares con tendencias a caras planas.

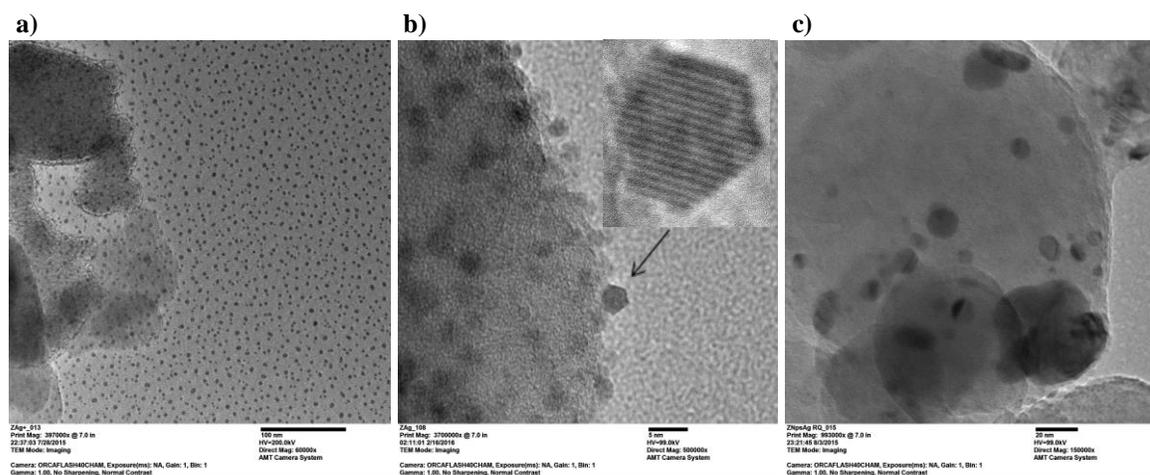


Figura 34. Imágenes de MET de $ZAg_{0.1MRfOsc}250g$ (a), $ZAg_{0.1MRfOsc}250g$ (b) y $ZAg_{0.1MRq}250g$ (c) del lote 2.

6.1.5.3. DRX

Los patrones de difracción de rayos-X de las zeolitas Z, ZNa_2 , $ZAg_{0.1MRfOsc}250g$, $ZAg_{0.1MRfOsc}250g$ y $ZAg_{0.1MRq}250g$ muestran un cambio en las intensidades de las reflexiones, debido al tipo de tratamiento al que fueron sometidas. De acuerdo a los patrones de difracción de rayos-X que se muestran en la Figura 35, la morfología cristalina de las zeolitas no se altera debido al intercambio iónico con Ag, la irradiación con ^{60}Co y el tratamiento con $NaBH_4$.

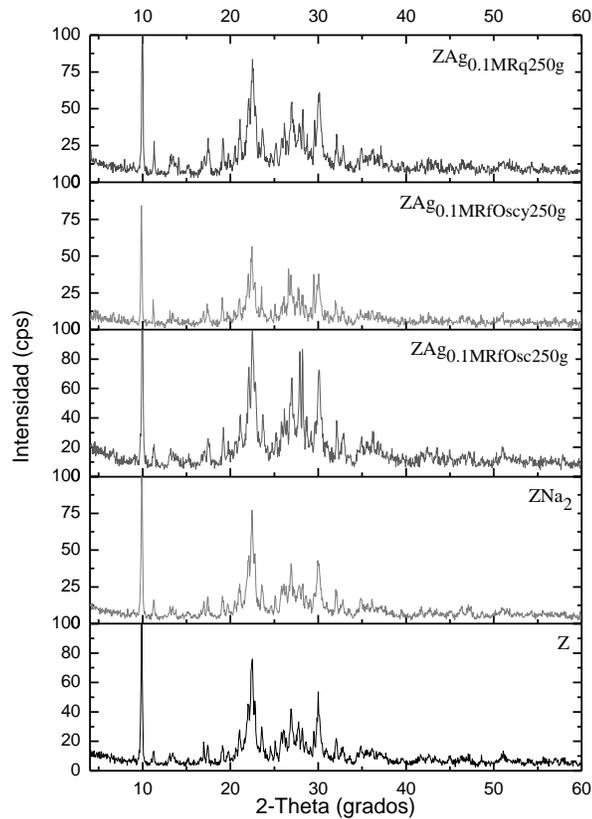


Figura 35. Patrón de difracción de rayos-X de Z, ZNa₂, ZAg_{0.1MRfOsc250g}, ZAg_{0.1MRfOsc250g} y ZAg_{0.1MRq250g}, correspondientes al lote 2.

6.1.5.4. Área superficial específica por la técnica de BET multipuntos (A_s)

Esta técnica de caracterización se utilizó solo para las zeolitas del lote 2. En la Tabla 14 se compararon los valores del área específica obtenidos de las zeolitas: sódica e intercambiadas con Ag. Los valores de área específica son diferentes en todos los casos, al igual que el volumen de poro, probablemente debido al tipo de acondicionamiento al que fueron sometidas las muestras. Con respecto al comportamiento de las zeolitas acondicionadas con Ag, se observó un aumento en el diámetro promedio del poro por la incorporación del mismo metal en la red zeolítica.

Tabla 14. Análisis BET de zeolitas naturales modificadas con Na y Ag del lote 2.

Muestra	A_s BET (m^2/g)	D_p (nm)	V_p ($cm^3 \cdot g^{-1}$)	V_m ($cm^3 \cdot g^{-1}$)
ZNa ₂	13.924	23.671	82.400	3.1991
ZAg _{0.1MRfOsc250g}	13.972	24.022	83.908	3.2101
ZAg _{0.1MRfOscy250g}	11.968	25.614	76.639	2.7498
ZAg _{0.1MRq250g}	12.186	26.700	81.339	2.7997

A_s BET Área superficial BET

D_p Diámetro promedio de poro

V_p Volumen total de poro

V_m Volumen de monocapa

Las isothermas de adsorción y desorción de N₂ de las zeolitas ZNa₂, ZAg_{0.1MRfOsc250g} y ZAg_{0.1MRfOscy250g} y ZAg_{0.1MRq250g}, se muestran en la Figura 36. En las isothermas de adsorción de N₂, presión relativa (p/p^0) contra volumen adsorbido ($cm^3 g^{-1}$), a condiciones estándar de presión y temperatura (STP, por sus siglas en inglés) por g de zeolita. La IUPAC describe estas isothermas de adsorción tipo IV. Las isothermas del tipo IV son características en muchos adsorbentes mesoporosos (Wang *et al.*, 2004). La forma híbrida de estas isothermas de adsorción de la clinoptilolita se asocia a la presencia de impurezas (arcillas, cuarzo, etc.). Los ciclos de histéresis mostrados por estas zeolitas tratadas son del tipo H3, característicos de la condensación capilar en poros con forma de placas paralelas. La anchura de histéresis entre adsorción- desorción es pequeña en las zeolitas con Na y Ag, lo que indica que los materiales exhiben una porosidad homogénea, que es característica de las zeolitas (Leofanti *et al.*, 1998).

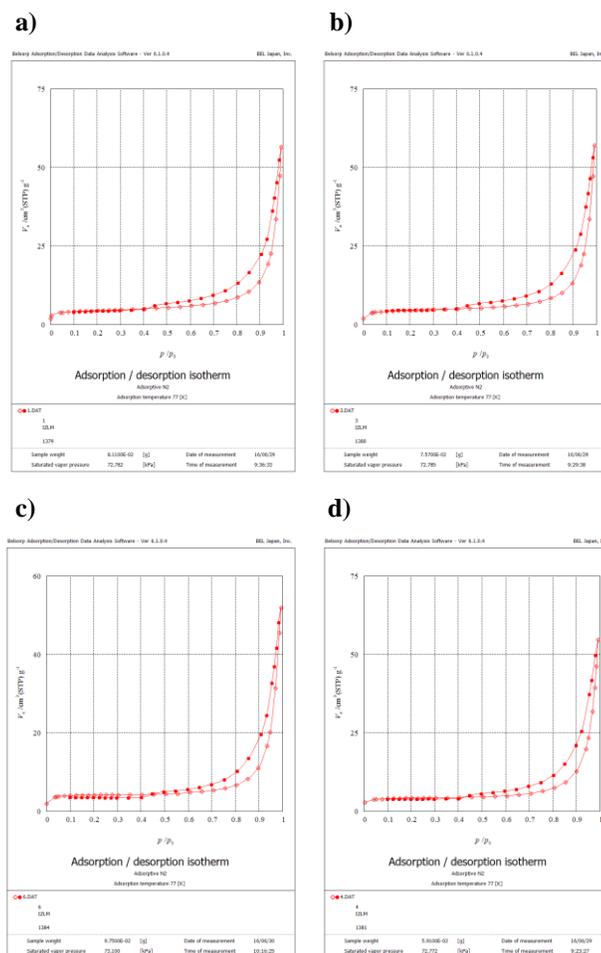


Figura 36. Isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno de las zeolitas: Zn_2 (a), $\text{ZAg}_{0.1\text{MRfOsc}250\text{g}}$ (b), $\text{ZAg}_{0.1\text{MRfOsc}\gamma 250\text{g}}$ (c) y $\text{ZAg}_{0.1\text{MRq}250\text{g}}$ (d) del lote 2.

6.1.5.5. AAN

En la Tabla 15, se muestra la concentración de Na y Ag. Las muestras $\text{ZAg}_{0.1\text{MRfOsc}250\text{g}}$, $\text{ZAg}_{0.1\text{MRfOsc}\gamma 250\text{g}}$ y $\text{ZAg}_{0.1\text{MRq}250\text{g}}$ fueron tratadas con 0.1 M AgNO_3 . Las zeolitas $\text{ZAg}_{0.1\text{MRfOsc}250\text{g}}$, $\text{ZAg}_{0.1\text{MRfOsc}\gamma 250\text{g}}$ tienen la misma concentración de Ag (de 27.0 ± 1.0 mg/g). Y la zeolita $\text{ZAg}_{0.1\text{MRq}250\text{g}}$ tiene una concentración de Ag de 24.3 ± 0.5 mg/g.

Tabla 15. Concentración de Na y Ag en los materiales zeolíticos del lote 2.

Material zeolítico	Elemento (mg/g)	
	Na	Ag
ZNa ₂	7.0±4.0	ND
ZAg _{0.1MRfOsc} 250g	3.0±4.0	27.0±1.0
ZAg _{0.1MRfOscy} 250g	3.0±4.0	27.0±1.0
ZAg _{0.1MRq} 250g	9.0±4.0	24.3±0.5

ND: no detectable

6.1.6. Interacción de la Ag en la matriz zeolítica

Mediante la caracterización de los materiales zeolíticos por MEB, EDS, MET, DRX, y espectroscopía UV-Visible se puede dilucidar como se lleva a cabo la retención de Ag en la estructura cristalina de la zeolita y la especie química de dicho metal. La estructura de la zeolita es muy interesante y compleja. Las unidades de construcción primarias (PBU, del inglés “*primary building units*”) de la zeolita son tetraedros de SiO₄ y AlO₄. Estos tetraedros se conectan a través de iones oxígeno (unidad de construcción secundaria, SBU, “*secondary building unit*”), que a su vez están vinculadas en una estructura cristalina tridimensional. La sustitución de Si por Al define la carga negativa de la estructura de la zeolita, que es compensada por cationes de metales alcalinos y alcalinotérreos.

En la red de la zeolita, la sustitución no se limita a Si por Al, ya que los átomos de hierro (además del boro, cromo, germanio y titanio), pueden también sustituir al silicio. Las moléculas de agua pueden estar presentes en cavidades grandes y unir a iones del marco estructural de la zeolita, así como intercambiar iones por medio de puentes acuosos. La zeolita del tipo clinoptilolita es altamente porosa, debido a la disposición de las unidades de construcción secundarias que la conforman. En la estructura de la clinoptilolita, hay tres tipos de canales, de los cuales 2 son paralelos y están conformados de 18 anillos de SiO₄/AlO₄, y un anillo de 8 miembros vertical. En estos canales los cationes hidratados pueden ocupar los siguientes sitios: I (Na⁺ y Ca²⁺) se localiza en los canales de anillos de 10 miembros (diámetro de 0.44 x 0.72 nm); II (Na⁺ y Ca²⁺) se encuentra en los canales de anillos de 8 miembros (diámetro de 0.41 x 0.47 nm); III (K⁺) ubicado en el anillo de 8 miembros vertical (diámetro de 0.40 x 0.55 nm); IV (Mg²⁺) del canal de 10 anillos y se encuentra en el centro del canal (Margeta *et al.*, 2013, Figura 37).

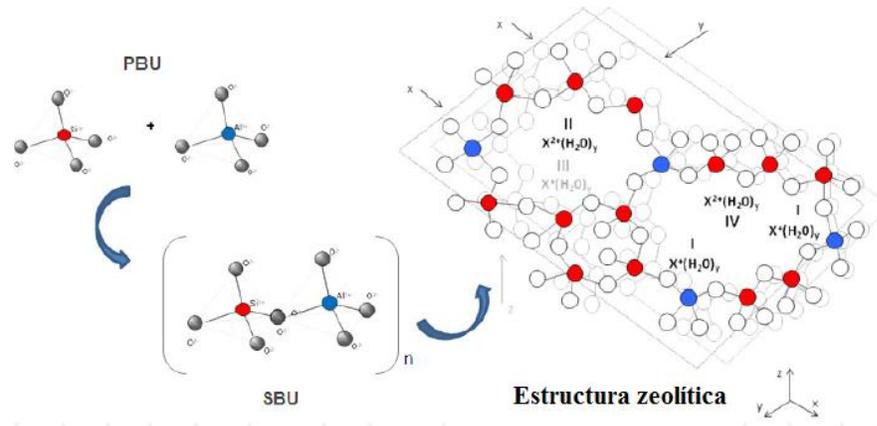


Figura 37. Unión de elementos de construcción (PBU y SBU) en la estructura tridimensional de la zeolita natural del tipo clinoptilolita. Fuente: Margeta *et al.*, 2013.

Por lo general, el número de moléculas de agua en la estructura zeolítica no excede el número de átomos de oxígeno. La proporción (Si + Al): O es 1:2 y el número de átomos de aluminio en el tetraedro es igual a la suma de las cargas positivas ($x + 2y$) de cationes intercambiables. La sustitución de átomos de silicio y aluminio en las zeolitas es de un mínimo de 1:5 como en la mordenita, hasta un máximo de 1:1 como en la erionita (Breck, 1974).

En la Figura 38, se observan los 4 sitios de intercambio de la clinoptilolita, representados como M1, M2, M3 y M4. En estas regiones se lleva a cabo el intercambio iónico de la Ag^+ mediante el desplazamiento de cationes intercambiables Na^+ , K^+ , Ca^{2+} y Mg^{2+} , que en condiciones naturales están enlazados a los tetraedros de AlO_4 . Debido a la energía de activación de los sitios de intercambio y a su ubicación en el espacio, el intercambio de Ag en la zeolita se lleva mayormente por Na^+ , seguido del Ca^{2+} y Mg^{2+} , mientras que el intercambio de Ag por K^+ es mucho más difícil que se lleve a cabo, aunque también puede ocurrir.

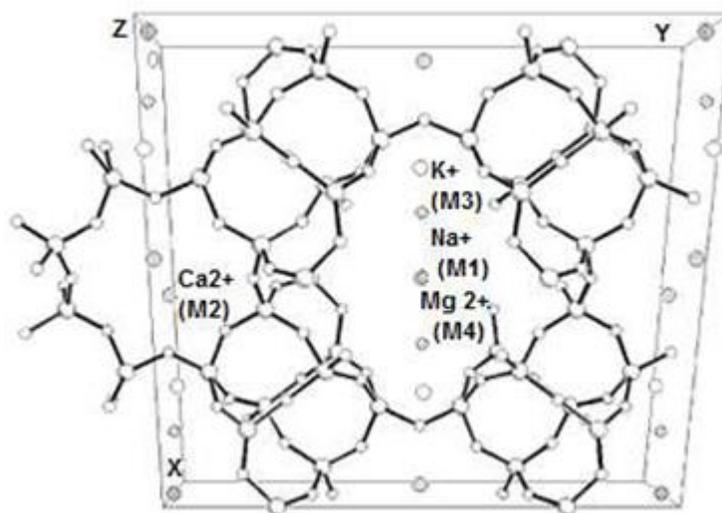


Figura 38. Estructura cristalina de la clinoptilolita que muestra los sitios catiónicos. Fuente: Koyama y Takeushi, 1977.

La fórmula química de la clinoptilolita es $(K_2,Na_2,Ca)_3[Al_6Si_{30}O_{72}] \cdot 24 H_2O$, también puede contener iones Fe^{2+} . Se considera como una especie de alta silica, por estar enriquecida con Na^+ , K^+ , Ca^{2+} y Mg^{2+} (Breck, 1974). En la Figura 39, se aprecia un esquema teórico de la interacción de Ag en la estructura cristalina de la zeolita natural. Los tetraedros de SiO_4 y AlO_4 se asocian para formar estructuras mayores (SBU). Al asociar las mismas SBU de maneras diferentes se logra obtener la red de la zeolita para conformar una estructura tridimensional. Esta estructura posee canales y cavidades lo suficientemente grandes, que contienen estructuras adicionales de cationes que permiten recibir y desorber varias moléculas que van desde agua hasta compuestos orgánicos complejos, sin alterar su estructura cristalina, debido a que los tetraedros de SiO_4 y AlO_4 son estables. En este caso en particular la Ag^+ se une a la estructura cristalina zeolítica mediante intercambio iónico.

En la Figura 39, se observan una imagen de MET de las estructuras a escala nanométrica de Ag y la imagen de MEB de la clinoptilolita en μm . Es importante mencionar los análisis de EDS obtenidos en las observaciones de MET de las muestras zeolíticas-Ag. Como se mencionó anteriormente, los análisis de EDS realizados en las muestras zeolíticas, las NpsAg además de contener este metal, presentan elementos característicos de la

clinoptilolita (O, Si, Al, Mg, Na, K, Ca y Fe). Por lo anterior se puede decir que la Ag^+ se intercambi6 i6nicamente en la matriz cristalina de la zeolita y posteriormente se redujo mediante un proceso qu6mico o f6sico a Ag^0 .

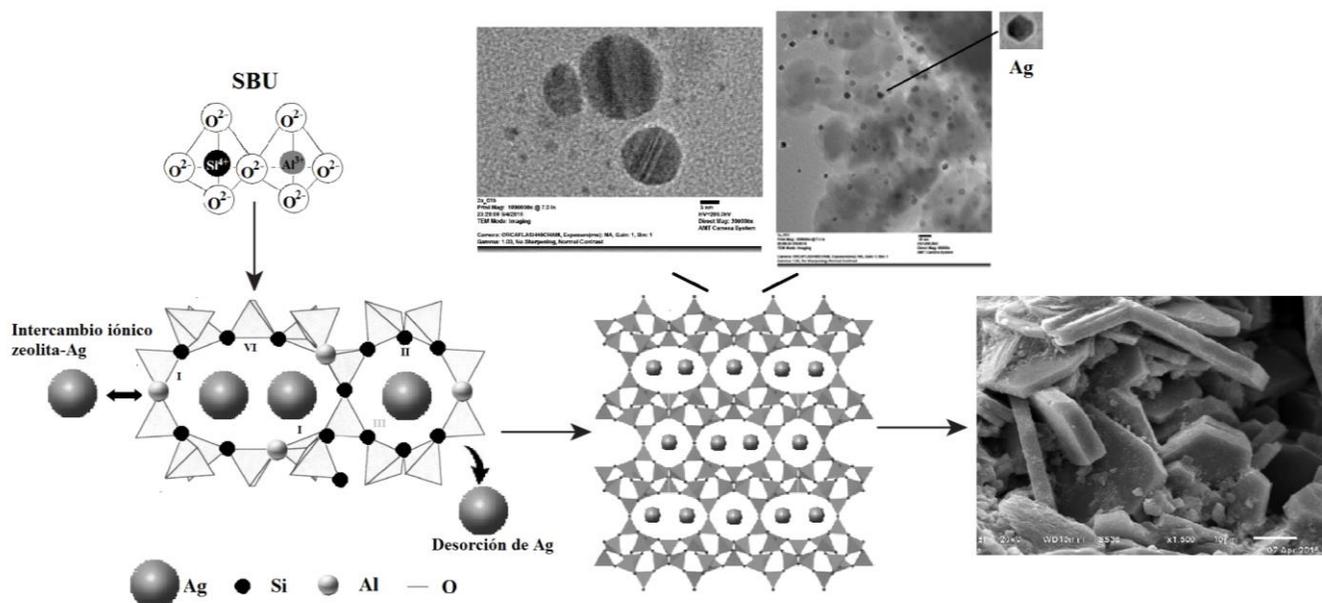


Figura 39. Interacci6n de Ag en la estructura cristalina de la zeolita natural.

6.2. PROCESO DE DESINFECCI6N

6.2.1. Par6metros cin6ticos del proceso de desinfecci6n en sistema de batch

A continuaci6n se discute el proceso de inhibici6n de c6lulas bacterianas de *E. coli* ATCC 8739 empleando zeolitas naturales acondicionadas con Ag. Es importante mencionar que los materiales zeol6ticos fueron acondicionados con diferentes condiciones experimentales: *i*) exposici6n a luz y oscuridad; *ii*) intercambio i6nico a 17°C y 91°C; *iii*) tipo de reductor (⁶⁰Co y NaBH₄) y concentraci6n de AgNO₃ (0.01, 0.1 y 0.3 M AgNO₃). Las variables antes mencionadas se tomaron en cuenta para analizar su repercusi6n sobre la velocidad de inhibici6n de c6lulas bacterias y la desorcici6n de Ag.

Se analizaron las constantes cin6ticas de inhibici6n bacteriana ajustando los resultados experimentales al modelo de Chick. En este modelo matem6tico la inactivaci6n de

microorganismos se representa en una cinética de primer orden, considerando que la concentración del desinfectante es constante. La constante cinética de Chick está representada por k (h^{-1}) con un valor de R^2 (Chick, 1908).

$$\ln\left(\frac{N}{N_0}\right) = -kt \quad [25]$$

En el proceso de desinfección también se evaluó la velocidad de desorción de Ag. Se utilizaron los modelos de Higuchi y Korsmeyer-Peppas. Como se mencionó anteriormente estos modelos parten de la suposición de que desorción viene condicionada por la difusión debida a la concentración. La difusión en este caso cumple con la Ley de Fick.

6.2.1.1. Zeolita sódica

Se observó el crecimiento constante de *E. coli* en presencia de la zeolita sódica (ZNa_1) hasta las 5 horas de tiempo de contacto. La ZNa_1 no es un material que presente inhibición bacteriana. La ZNa_1 es un material homoiónico, que de acuerdo al AAN tiene Na con una concentración de 10.5 ± 0.4 mg/g (Tabla 10). Esta concentración de Na puede actuar como micronutriente en las células bacterianas. Debido a lo anterior la ZNa_1 se consideró el material de referencia para evaluar la inhibición celular utilizando las zeolitas-Ag. En la Figura 40 se compara el crecimiento constante de *E. coli* en presencia de ZNa_1 y la pendiente de inhibición bacteriana utilizando zeolitas con Ag.

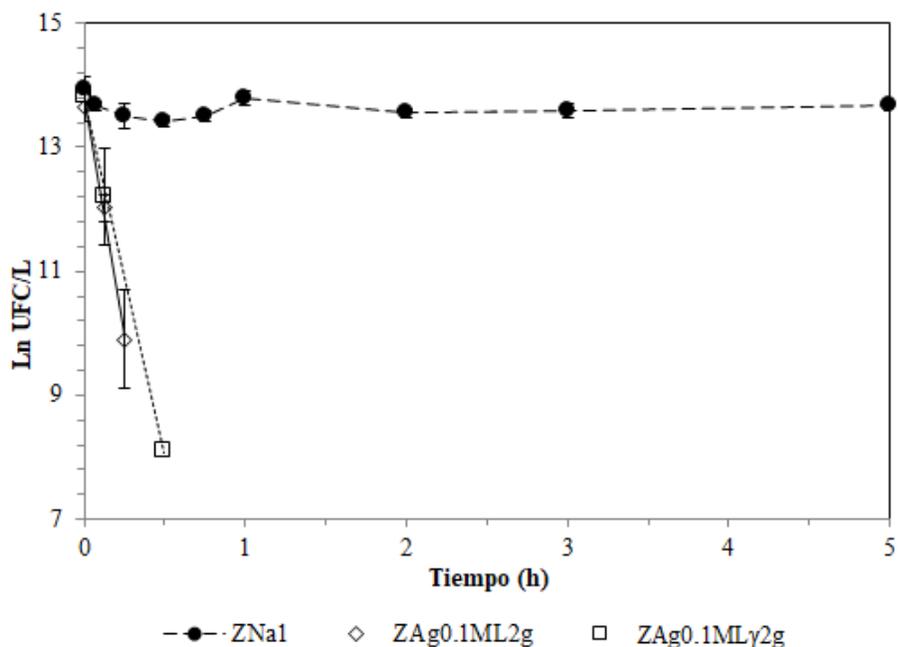


Figura 40. Sobrevivencia de *E. coli* con ZNa₁, ZAg_{0.1ML2g} y ZAg_{0.1MLγ2g}.

6.2.1.2. Zeolitas con intercambio iónico a temperatura ambiente (17°C)

Las muestras ZAg_{0.1ML2g}, ZAg_{0.1MLγ2g}, ZAg_{0.1MOsc2g} y ZAg_{0.1MOscγ2g} fueron tratadas (a diferencia de los materiales restantes) sin sistema de reflujo y calentamiento constante. Estas zeolitas se pusieron en contacto por 12 horas con AgNO₃ a temperatura ambiente (17°C).

En la Tabla 16 se muestran las constantes de decaimiento celular de Chick. La mortandad fue mayor, cuando se utilizó ZAg_{0.1ML2g}. Esta muestra presenta una inhibición de células bacterianas de 14.967 h⁻¹ (k) en un tiempo de inhibición total de 0.5 h (Figura 41). Mientras que las zeolitas: ZAg_{0.1MLγ2g}, ZAg_{0.1MOsc2g} y ZAg_{0.1MOscγ2g} llevan a cabo la desinfección total en 0.75h. El mecanismo de toxicidad de la Ag ha sido atribuido a la generación de especies de oxígeno reactivo (ROS) que perturba la cadena respiratoria bacteriana (Park *et al.*, 2009).

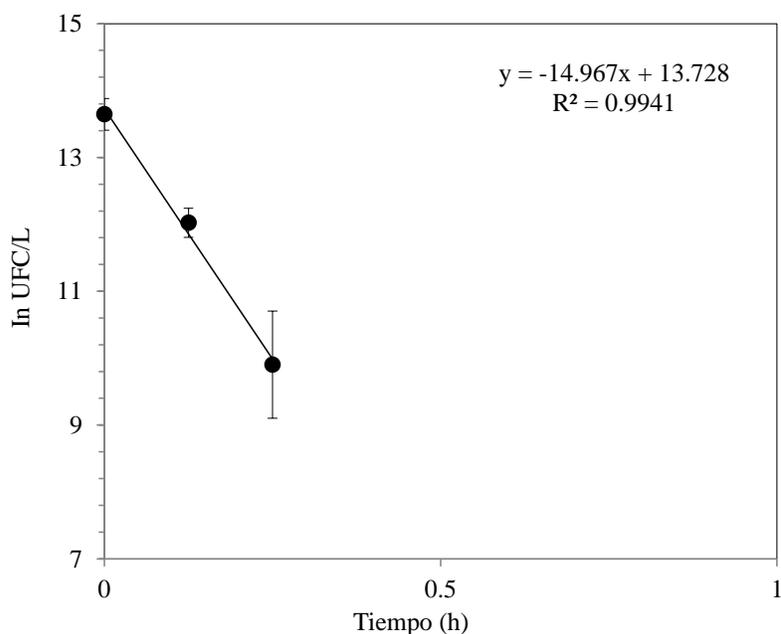


Figura 41. Pendiente de decaimiento bacteriano utilizando ZAg_{0.1ML2g}

Por otro lado, es importante mencionar que la ZAg_{0.1ML2g} es similar en composición a la zeolita ZAg_{0.1MLγ2g} irradiada con una fuente de ⁶⁰Co. Sin embargo la ZAg_{0.1ML2g} presenta una velocidad de inhibición bacteriana mayor (con k de 14.967 h⁻¹ en un tiempo de inhibición total en 0.5 h) con respecto a ZAg_{0.1MLγ2g} (con k de 11.305 h⁻¹ en un tiempo de 0.75 h). Por lo que es probable que la Ag soportada en la ZAg_{0.1ML2g}, se encuentre en forma iónica. Esto puede explicar el tiempo corto en el que se presenta la inhibición bacteriana (Tabla 16).

Las muestras ZAg_{0.1ML2g}, ZAg_{0.1MLγ2g}, ZAg_{0.1MOsc2g} y ZAg_{0.1MOscγ2g} zeolitas presentan un tiempo de inhibición celular de 0.5 a 0.75 horas. La actividad de inhibición bacteriana de estas muestras en menor tiempo probablemente se debe a que únicamente se pusieron en contacto con la sal de plata a 17°C. Es decir, que la Ag enlazada a la estructura cristalina de la zeolita tiene una mayor movilidad y puede intercambiarse con otra especie catiónica, presente en el medio acuoso. Esto se ve reflejado en la desorción de este metal del material zeolítico y su presencia en el medio acuoso. Es importante mencionar que el contenido de Ag en estas muestras es bajo (de 1.47±0.07 mg/g para las muestras ZAg_{0.1ML2g} y

ZAg_{0.1MLγ2g}, de 2.08 ± 0.08 mg/g en ZAg_{0.1MOsc2g} y ZAg_{0.1MOscγ2g}, Tabla 16) en comparación de las demás muestras. Por lo que se puede suponer, que la vida útil de estas zeolitas para la desinfección de agua será corta.

En la Figura 42 se observa la desorción de Ag con ZAg_{0.1ML2g}, ZAg_{0.1MLγ2g}, ZAg_{0.1MOsc2g} y ZAg_{0.1MOscγ2g}. A mayor tiempo de contacto, mayor concentración de Ag en el medio acuoso. La concentración de Ag desorbida después de 1 hora de tiempo de contacto supera el límite máximo permisible establecido por la normatividad mexicana (0.05 mg/L). Sin embargo, estos materiales presentan una desinfección completa en un tiempo de 0.5 y 0.75 h. ZAg_{0.1ML2g} en el tiempo de inhibición total ($t_i = 0.5$ h), libera 0.0260 ± 0.0007 Ag mg/L. Mientras que las zeolitas ZAg_{0.1MLγ2g}, ZAg_{0.1MOsc2g} y ZAg_{0.1MOscγ2g} con un $t_i = 0.75$ h, desorben 0.0230 ± 0.0042 , 0.0300 ± 0.0004 y 0.0240 ± 0.0049 Ag mg/L, respectivamente (Tabla 16). Específicamente si estos materiales se aplicaran en sistemas de desinfección, el proceso se interrumpiría en 1 h cuando la mortalidad de bacterias es completa y la desorción de Ag se encuentra por debajo de 0.05 mg/L.

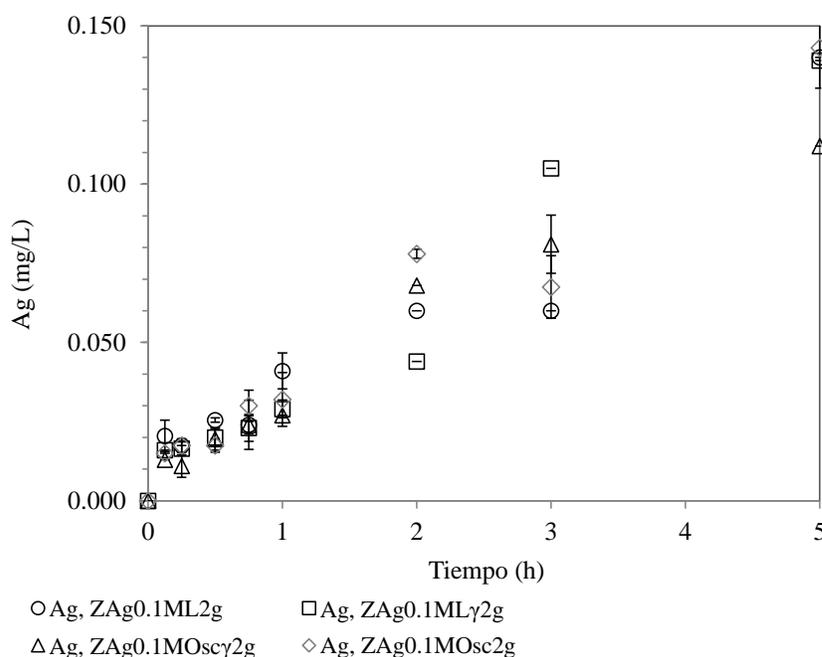


Figura 42. Desorción de Ag con ZAg_{0.1ML2g}, ZAg_{0.1MLγ2g}, ZAg_{0.1MOsc2g} y ZAg_{0.1MOscγ2g}.

Los datos experimentales de desorción de Ag se ajustaron al modelo de Korsmeyer-Peppas y posteriormente al modelo de Higuchi. Es importante mencionar que no todas las muestras se ajustaron al mismo modelo y a que es propio comparar los valores k bajo la misma ecuación matemática, se conservaron los parámetros cinéticos de ambos modelos.

La desorción de Ag en las muestras $ZAg_{0.1ML2g}$, $ZAg_{0.1ML\gamma 2g}$, $ZAg_{0.1MOsc2g}$ y $ZAg_{0.1MOsc\gamma 2g}$ se ajustaron al modelo matemático de Korsmeyer-Peppas. Con valores de n (exponente de difusión) mayores a 0.519. Para $ZAg_{0.1ML2g}$ se determinó un valor de $n=0.519$ ($k = 0.139$), para $ZAg_{0.1ML\gamma 2g}$ $n = 0.617$ ($k = 0.129$), así como $ZAg_{0.1MOsc2g}$ $n = 0.624$ ($k = 0.095$) y para $ZAg_{0.1MOsc\gamma 2g}$ $n = 0.588$ ($k = 0.091$, Tabla 16). Aragón y colaboradores (2009), mencionaron que en este caso $n = 1$, la cinética del sistema de liberación es de orden cero y el proceso de liberación es controlado por la relajación de las cadenas poliméricas. En este caso el mecanismo de transporte es particularmente interesante, debido a que la difusión se produce a velocidades constantes, si no cambia la geometría del sistema durante el proceso de liberación. Esto podría aplicar bien al sistema zeolitas-Ag, ya que como se mencionó anteriormente, la zeolita no sufre cambios estructurales, incluyendo colapsos o derrumbes debido a la hidratación y deshidratación. Andretta (2003) agrega que para estos casos el mecanismo de liberación del fármaco ocurre cuando el agua se embebe en el polímero, siendo esta la controladora de la velocidad de liberación.

Las muestras $ZAg_{0.1ML2g}$ y $ZAg_{0.1ML\gamma 2g}$ tienen una velocidad de desorción de Ag (0.139 y 0.129, respectivamente) estos valores concuerdan con los valores altos de k de la cinética de Chick (14.967 y 11.305 h^{-1} , respectivamente). Las zeolitas $ZAg_{0.1MOsc2g}$ y $ZAg_{0.1MOsc\gamma 2g}$ llevan a cabo la desorción de Ag en 0.095 y 0.091 y también presentan valores altos en los parámetros cinéticos de inhibición (10.602 y 9.352 h^{-1}). En estas muestras se observa que a mayor desorción de Ag mayor velocidad de inhibición de células bacterianas (Tabla 16).

Tabla 16. Parámetros del proceso de desinfección empleando zeolita-Ag con intercambio iónico a 17°C.

Muestra	Concentración de Ag (mg/g) [▲]	t _i (h)	Constantes cinéticas de Chick		Ag (mg/L) al t _i (h)	Constantes de desorción de Ag				
			k (h ⁻¹) #	R ²		Korsmeyer- Peppas			Higuchi n = ^{-1/2}	
						k (h ⁻ⁿ)	n	R ²	k (h ^{-1/2})	R ²
ZAg _{0.1ML2g}	1.47±0.07	0.5	14.97	0.994	0.0260±0.0007	<u>0.139</u>	<u>0.519</u>	<u>0.850</u>	0.161	0.814
ZAg _{0.1MLγ2g}	"	0.75	11.30	0.999	0.0230±0.0042	<u>0.129</u>	<u>0.617</u>	<u>0.859</u>	0.170	0.807
ZAg _{0.1MOsc2g}	2.08±0.08	0.75	10.60	0.944	0.0300±0.0004	<u>0.095</u>	<u>0.624</u>	<u>0.900</u>	0.120	0.835
ZAg _{0.1MOscγ2g}	"	0.75	9.35	0.999	0.0240±0.0049	<u>0.091</u>	<u>0.588</u>	<u>0.904</u>	<u>0.107</u>	<u>0.913</u>
ZAg _{0.1MRfL2g}	15.5±0.6	0.75	8.608	0.979	0.0050±0.0014	<u>0.0016</u>	<u>0.832</u>	<u>0.878</u>	<u>0.0021</u>	<u>0.904</u>
ZAg _{0.1MRfLγ2g}	"	1	7.651	0.994	0.0090±0.0021	0.0037	0.311	0.808	<u>0.0033</u>	<u>0.878</u>
ZAg _{0.3MRfOsc2g}	80±1.2	1	7.524	0.990	0.0190±0.0014	0.0016	0.508	0.837	<u>0.0017</u>	<u>0.931</u>
ZAg _{0.3MRfOscγ2g}	"	1	5.737	0.908	0.0120±0.0028	0.0013	0.506	0.752	<u>0.0016</u>	<u>0.856</u>
ZAg _{0.01MRfL2g}	1.9±0.1	5	1.538	0.973	0.0050±0.0014	----	----	----	----	----
ZAg _{0.01MRfLγ2g}	"	5	1.706	0.913	0.0001	----	----	----	----	----
ZAg _{0.1MRq2g}	17.2±0.8	3	2.216	0.982	0.0002	----	----	----	----	----

▲ Resultados de Análisis por Activación Neutrónica (AAN)

t_i Tiempo de inhibición total

Constante cinética de decaimiento de las células bacterianas.

* Ln del número inicial de células viables.

" Concentración de Ag similar, a su muestra análoga “γ” ya que de esta muestra fueron tomadas.

Nota: Los resultados experimentales se ajustaron al modelo matemáticos de Korsmeyer-Peppas, donde $k = h^{-n}$ y posteriormente a la ecuación de Higuchi donde $k = h^{-1/2}$. El modelo de Higuchi es un caso particular del modelo de Korsmeyer-Peppas. Los resultados subrayados corresponden a los mejores ajustes encontrados.

6.2.1.3. Acondicionamiento zeolítico con 0.01, 0.1 y 0.3 M AgNO₃

A continuación se compara la inhibición bacteriana de las zeolitas ZAg_{0.1MRfL2g}, ZAg_{0.1MRfLγ2g}, ZAg_{0.3MRfOsc2g}, ZAg_{0.3MRfOscγ2g}, ZAg_{0.01MRfL2g} y ZAg_{0.01MRfLγ2g} ya que fueron acondicionadas con 0.1, 0.3 y 0.01 M de AgNO₃, respectivamente. La pendiente de inhibición bacteriana en las muestras ZAg_{0.1MRfL2g}, ZAg_{0.1MRfLγ2g}, ZAg_{0.3MRfOsc2g} y ZAg_{0.3MRfOscγ2g} son menores de 1 hora. Mientras que las zeolitas ZAg_{0.01MRfL2g} y ZAg_{0.01MRfLγ2g} presentan una inhibición hasta las 3 horas (Tabla 16). Con base en los valores de las constantes cinéticas de Chick y los tiempos de inhibición total, las muestras tienen el siguiente orden:

$$ZAg_{0.1MRfL2g} > ZAg_{0.1MRfL\gamma2g} > ZAg_{0.3MRfOsc2g} > ZAg_{0.3MRfOsc\gamma2g} > ZAg_{0.01MRfL2g} > ZAg_{0.01MRfL\gamma2g}$$

Es decir, en términos de velocidad de inhibición bacteriana la zeolita ZAg_{0.1MRfL2g} es más eficiente. Mientras que la muestra ZAg_{0.01MRfLγ2g} es la menos eficiente. No se aprecia un patrón debido a la concentración de Ag, ya que las muestras ZAg_{0.3MRfOsc2g} y ZAg_{0.3MRfOscγ2g} con mayor contenido de Ag (de 80±1.2 mg/g) debería presentar constantes cinéticas mayores que las muestras ZAg_{0.1MRfL2g} y ZAg_{0.1MRfLγ2g} (con una concentración de Ag de 15.5±0.6 mg/g). Esto probablemente se debe a que estos materiales: ZAg_{0.3MRfOsc2g} y ZAg_{0.3MRfOscγ2g} poseen un tamaño de partícula mayor (con un diámetro promedio de partícula de 1.68 a 1.41 mm) que el resto de las zeolitas (con un diámetro promedio de partícula de 0.707 a 0.595 mm), por lo que la desorción de Ag se lleva a cabo en más tiempo. De acuerdo al modelo matemático de Higuchi la velocidad cinética de desorción de la zeolita ZAg_{0.1MRfL2g} es de 0.0021 h^{-1/2} y en ZAg_{0.1MRfLγ2g} es de 0.0033 h^{-1/2}, mientras que para ZAg_{0.3MRfOsc2g} y ZAg_{0.3MRfOscγ2g} es de 0.0017 y 0.0016 h^{-1/2}. Por lo anterior se puede decir que a mayor tamaño de grano zeolítico mayor tiempo de desorción de Ag al medio acuoso y menor velocidad de desinfección.

Como se mencionó anteriormente las zeolitas ZAg_{0.1MRfL2g}, ZAg_{0.1MRfLγ2g}, ZAg_{0.3MRfOsc2g} y ZAg_{0.3MRfOscγ2g} se ajusta a la ecuación de Higuchi. Este modelo matemático sigue la Ley de Fick, en donde el flujo difusivo que atraviesa una superficie, es directamente proporcional al gradiente de concentración. La desorción de Ag en este caso puede ser a través de los poros o canales de la estructura zeolítica.

El efecto de concentración de Ag al comparar las muestras $ZAg_{0.1MRfL2g}$, $ZAg_{0.1MRfL\gamma2g}$, $ZAg_{0.01MRfL2g}$ y $ZAg_{0.01MRfL\gamma2g}$ es notorio. Las muestras $ZAg_{0.01MRfL2g}$ y $ZAg_{0.01MRfL\gamma2g}$ con una concentración de Ag de 1.9 ± 0.1 mg/g presentan constantes cinéticas de inhibición bacteriana menores (1.5367 y 1.7057 h⁻¹) hasta las 5 horas. Mientras que las zeolitas $ZAg_{0.1MRfL2g}$ y $ZAg_{0.1MRfL\gamma2g}$ (concentración de Ag de 15.5 ± 0.6 mg/g) presentan la inhibición completa de *E. coli* en 0.75 y 1 hora, con constantes cinéticas de 8.6081 y 7.6515 h⁻¹, respectivamente. Además la desorción de máxima Ag en el tiempo de inhibición total en $ZAg_{0.01MRfL2g}$ y $ZAg_{0.01MRfL\gamma2g}$ es menor (0.005 ± 0.0014 y 0.0001 mg/L) que en el caso de las muestras $ZAg_{0.1MRfL2g}$ y $ZAg_{0.1MRfL\gamma2g}$ (de 0.005 ± 0.0014 y 0.0090 ± 0.0021 mg/L, Tabla 16).

La inactivación de las bacterias empleando zeolitas acondicionadas con Ag se explica por daños genéticos. Durante el proceso desinfectante con Ag, la bacteria lleva a cabo la condensación de ADN al centro de la célula, causando un daño estructural a nivel genético. De esta forma el ADN molecular condensado pierde de su habilidad de replicación. Además la Ag lleva a cabo la desintegración de la pared celular (Feng *et al.*, 2000).

Cabe señalar que no fue posible ajustarlo el modelo cinético de desorción de Ag en las muestras $ZAg_{0.01MRfL2g}$, $ZAg_{0.01MRfL\gamma2g}$ y $ZAg_{0.1MRq2g}$ ya que en algunos tiempos de contacto, la desorción de Ag estuvo por debajo del límite de detección.

En la Figura 43, se observa la desorción de Ag con $ZAg_{0.1MRfL2g}$, $ZAg_{0.1MRfL\gamma2g}$, $ZAg_{0.3MRfOsc2g}$, $ZAg_{0.3MRfOsc\gamma2g}$, $ZAg_{0.01MRfL2g}$, $ZAg_{0.01MRfL\gamma2g}$ y $ZAg_{0.1MRq2g}$. La desorción del metal, en todas las zeolitas modificadas está por debajo del límite permitido (0.05 mg/L, NOM-041-SSA1-1993) a excepción de las muestras $ZAg_{0.3MRfOsc2g}$, $ZAg_{0.3MRfOsc\gamma2g}$. Estas muestras de acuerdo al modelo de Higuchi presentan más baja velocidad de desorción de Ag (0.0017 h^{-1/2} en $ZAg_{0.3MRfOsc2g}$ y 0.0016 h^{-1/2} en $ZAg_{0.3MRfOsc\gamma2g}$) con respecto a los materiales restantes. Sin embargo estos materiales zeolíticos contienen 80 ± 1.2 mg/L de Ag (Tabla 16). Como se mencionó anteriormente, esto puede explicarse debido al mayor tamaño de grano de estas zeolitas.

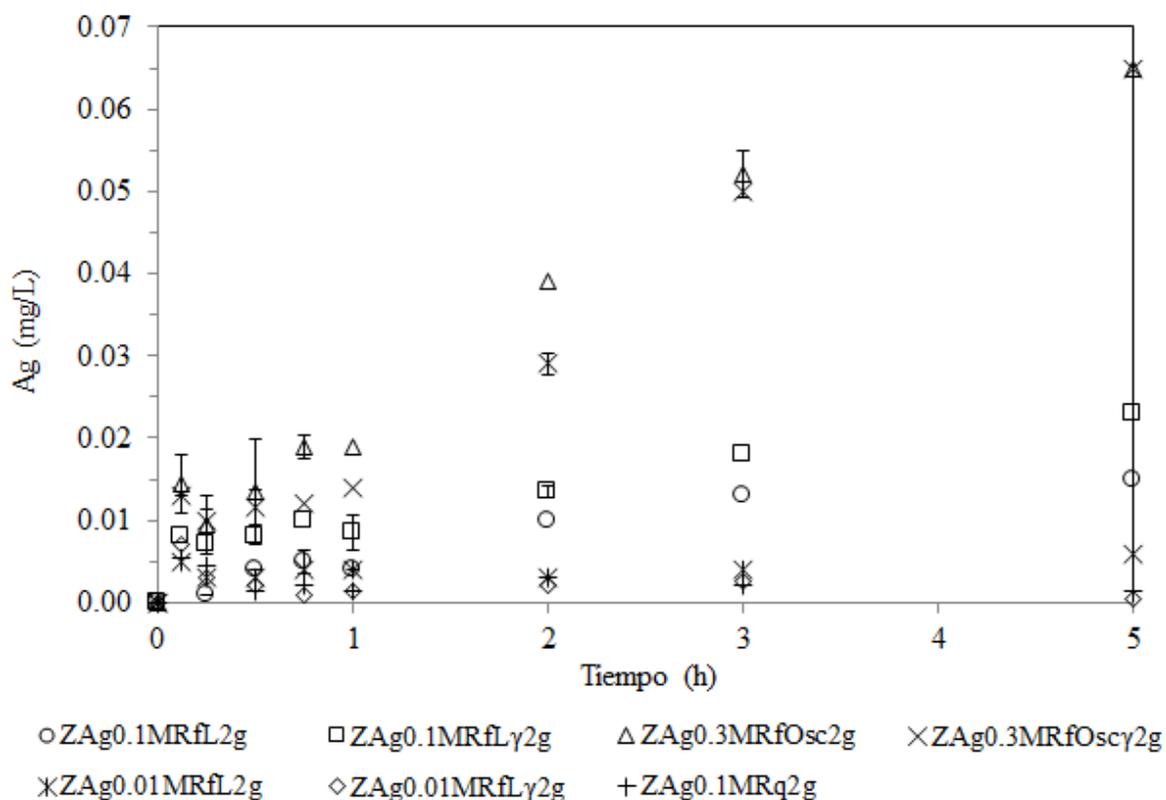


Figura 43. Desorción de Ag con ZAg0.1MRfL2g, ZAg0.1MRfLγ2g, ZAg0.3MRfOsc2g, ZAg0.3MRfOscγ2g, ZAg0.01MRfL2g, ZAg0.01MRfLγ2g y ZAg0.1MRq2g.

Por otro lado, en cuanto a las especificaciones microbiológicas la NOM-041-SSA1-1993 menciona que los coliformes totales no deben ser detectables en agua embotellada para consumo humano (0 UFC/100 mL). Mientras que la NOM-127-SSA1-1994 (establece los límites permisibles de calidad y los tratamientos de potabilización del agua para uso y consumo humano) agrega que *E. coli* o coliformes fecales u organismos termotolerantes deberán estar ausentes en una muestra simple de agua. Estas determinaciones microbiológicas se cumplieron con las muestras zeolíticas acondicionadas con Ag bajo diferentes tiempos de inhibición total. En la zeolita ZAg0.1MRfL2g la inhibición bacteriana completa se llevó a cabo en 0.5 h (tiempo más corto). Mientras que en las muestras ZAg0.01MRfL2g y ZAg0.01MRfLγ2g la inhibición de células de *E. coli* se lleva a cabo hasta las 5 h (tiempo más prolongado, Tabla 16).

6.2.1.4. Concentración de Ag en la estructura cristalina zeolítica

En la Figura 44 se observa la constante cinética de Chick *versus* la concentración de Ag en la zeolita. La constante cinética de Chick no es directamente proporcional a la concentración de Ag, debido al tipo de acondicionamiento al que fueron sometidas las zeolitas. Las zeolitas ZA_{0.1ML}2g, ZA_{0.1ML}γ2g, ZA_{0.1MOsc}2g y ZA_{0.1MOsc}γ2g con menor contenido de Ag presentan constantes de inhibición bacteriana alta. Esto es debido a que como se mencionó anteriormente, la Ag se encuentra más disponible o móvil, ya que las zeolitas solo se pusieron en contacto con AgNO₃ a 17°C, a diferencia de las zeolitas restantes que se trataron en un sistema de reflujo y calentamiento constante a 91°C. Es decir una baja temperatura en el acondicionamiento zeolítico propicia una baja concentración de Ag en la zeolita y una baja constante de inhibición bacteriana.

Como era de esperarse las muestras ZA_{0.01MRfL}2g y ZA_{0.01MRfL}γ2g, con la menor concentración de Ag (de 1.9±0.1 mg/g) presenta las más bajas constantes cinéticas. En contraste, las muestras ZA_{0.3MRfOsc}2g y ZA_{0.3MRfOsc}γ2g, con mayor contenido de Ag (80±1.2 mg/g), no llevan a cabo la inhibición de *E. coli* a mayor velocidad. Esto es probablemente porque el tamaño de partícula de las muestras ZA_{0.3MRfOsc}2g y ZA_{0.3MRfOsc}γ2g es mayor (1.68 a 1.41 mm) a comparación de las muestras ZA_{0.01MRfL}2g y ZA_{0.01MRfL}γ2g que tienen un tamaño de grano menor (0.707 a 0.595 mm). Por lo anterior se puede concluir que a mayor tamaño de grano zeolítico se requiere mayor tiempo para la desorción de Ag para poder llevar a cabo la inhibición de células bacterianas (Figura 44)

La zeolita ZA_{0.1MRq}2g, que se trató con reducción química y una concentración de Ag de 17.2±0.8 mg/g, presenta una velocidad de inhibición bacteriana apenas superior a las muestras ZA_{0.01MRfL}2g, ZA_{0.01MRfL}γ2g (con 1.9±0.1 mg/g). Lo cual quiere decir que la reducción química (con NaBH₄, como agente reductor) es un reductor eficaz de Ag⁺ a Ag⁰. Por lo que se puede suponer que en la zeolita ZA_{0.1MRq}2g hay un contenido mayor de Ag⁰, la cual es menos móvil al medio acuoso y como resultado la desorción de Ag es mínima reflejándose en una velocidad de inhibición celular baja, a pesar de tener un mayor contenido de Ag en comparación de las muestras ZA_{0.01MRfL}2g y ZA_{0.01MRfL}γ2g (Figura 44, Tabla 16).

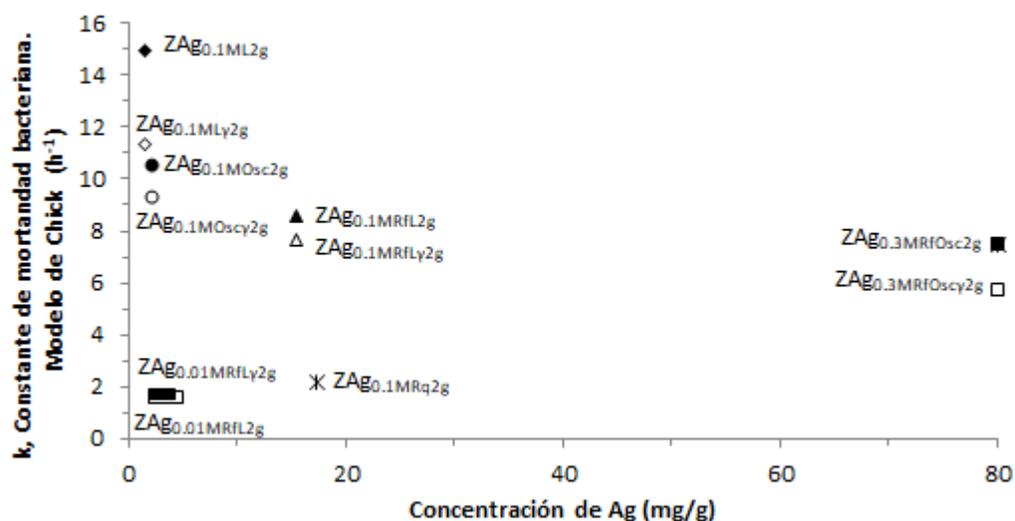


Figura 44. Constantes de inhibición bacteriana en función de la concentración de Ag en las zeolitas-Ag.

6.2.1.5. Tipo de síntesis

Resumiendo, los métodos para obtener las zeolitas modificadas con plata fueron:

- Intercambio iónico con Ag (ZAg 17°C, muestras ZAg_{0.1ML2g} y ZAg_{0.1MOsc2g}).
- Reducción de Ag a NpsAg partiendo de la ZAg, empleando una fuente de irradiación gamma (ZNpsAg, ⁶⁰Co, muestras ZAg_{0.1MLγ2g}, ZAg_{0.1MOscγ2g}, ZAg_{0.1MRfLγ2g}, ZAg_{0.3MRfOscγ2g} y ZAg_{0.01MRfLγ2g}).
- Reducción de Ag a NpAg partiendo de la ZAg, empleando una reducción química con NaBH₄ (ZNpsAg, NaBH₄, muestra ZAg_{0.1MRq2g}).

Con base en el tipo de modificación de los materiales zeolíticos y a los resultados experimentales obtenidos, la constante cinética de desinfección sigue el orden:

$$ZAg > ZNpsAg, {}^{60}\text{Co} > ZNpsAg, \text{NaBH}_4$$

La zeolitas con Ag iónica, presentan una alta velocidad de inhibición de *E. coli* seguidas de las muestras irradiadas con ⁶⁰Co (en todas las muestras se observó este patrón a excepción de las muestras: ZAg_{0.1ML2g} - ZAg_{0.1MLγ2g}). Y las zeolita con Ag reducida con NaBH₄ presenta la más baja

constante cinética de desinfección. En la Figura 45, se aprecia la velocidad de desorción de Ag de acuerdo al modelo de Korsmeyer- Peppas en función de la constante cinética de Chick. Las muestras $ZAg_{0.1ML2g}$, $ZAg_{0.1ML\gamma 2g}$, $ZAg_{0.1MOsc2g}$ y $ZAg_{0.1MOsc\gamma 2g}$ conforman un grupo con valor alto en la cinética de inhibición bacteriana y alta velocidad de desorción de Ag. De este grupo se destaca que la muestra $ZAg_{0.1ML2g}$, es la zeolita con mayor constante cinética de desorción de Ag. Este comportamiento se puede explicar por el tipo de acondicionamiento zeolítico. Como se mencionó anteriormente estas 4 zeolitas se acondicionaron con $AgNO_3$ a una $17^\circ C$. Esta temperatura propicia baja fijación de Ag en la estructura zeolítica (en comparación con el tratamiento zeolítico a $91^\circ C$, que favorece una mayor impregnación de Ag en la zeolita), por lo que la Ag se desorbe con mayor rapidez y consecuentemente la cinética de inhibición de bacterias es mayor.

Las muestras $ZAg_{0.1MRfL2g}$, $ZAg_{0.1MRfL\gamma 2g}$, $ZAg_{0.3MRfOsc2g}$ y $ZAg_{AgSL0.3MRf\gamma 2g}$ forman otro subgrupo, cabe mencionar que las muestras $ZAg_{0.3MRfOsc2g}$ y $ZAg_{0.3MRfOsc\gamma 2g}$ a pesar de tener mayor concentración de Ag (80 ± 1.2 mg/g) que las muestras $ZAg_{0.1MRfL2g}$ y $ZAg_{0.1MRfL\gamma 2g}$ (15.5 ± 0.6 mg/g), presentan un valor bajo en la velocidad de desorción de esta especie metálica y por consecuencia, tienen la menor constante cinética de Chick. Esta respuesta probablemente se debe, como se mencionó anteriormente, a que el tamaño de partícula de las zeolitas $ZAg_{0.3MRfOsc2g}$ y $ZAg_{0.3MRfOsc\gamma 2g}$ es mayor (1.68 a 1.41 mm), con respecto a las muestras $ZAg_{0.1MRfL2g}$ y $ZAg_{0.1MRfL\gamma 2g}$ (0.707 a 0.595 mm). Es decir a mayor tamaño de grano, se requiere mayor tiempo para desorción de Ag y menor será la constante cinética de inhibición bacteriana (Figura 45).

En la Figura 45, se aprecia que las muestras “ $ZAg_{0.1ML2g}$, $ZAg_{0.1MOsc2g}$, $ZAg_{0.1MRfL2g}$ y $ZAg_{0.3MRfOsc2g}$ ” se sitúan por encima de las muestras “ $ZAg_{0.1ML\gamma 2g}$, $ZAg_{0.1MOsc\gamma 2g}$, $ZAg_{0.1MRfL\gamma 2g}$ y $ZAg_{0.3MRfOsc\gamma 2g}$ ”. Lo que supone de manera general, que las ZAg sometidas a irradiación gamma (con una fuente de ^{60}Co) contienen un mayor porcentaje de nanopartículas de Ag^0 y en menor proporción Ag^+ . Y debido a lo anterior sus constantes de desinfección son bajas así como sus constantes de desorción de Ag de la estructura zeolítica, comparadas con las muestras de referencia que no fueron irradiadas ($ZAg_{0.1ML2g}$, $ZAg_{0.1MOsc2g}$, $ZAg_{0.1MRfL2g}$ y $ZAg_{0.3MRfOsc2g}$).

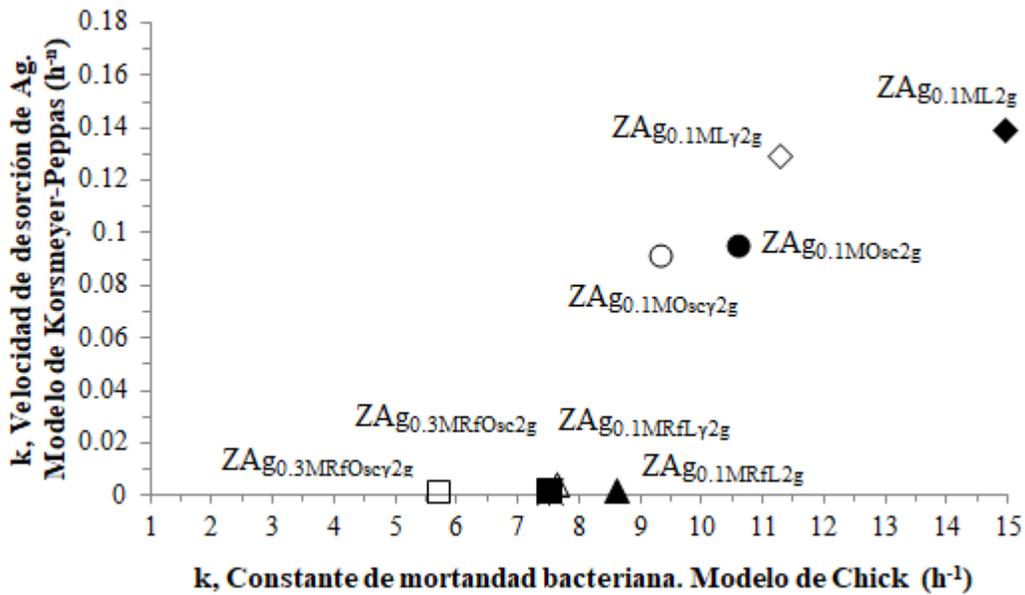


Figura 45. Cinéticas de desorción de Ag acopladas al modelo de Korsmeyer-Peppas en función de la constante de inhibición celular de Chick.

Las muestras ZAg_{0.01MRfL2g}, ZAg_{0.01MRfLγ2g} y ZAg_{0.1MRq2g} corresponden a los materiales con menor desorción de Ag, debido a esto no se ajustaron a los modelos matemáticos de Higuchi y Korsmeyer-Peppas. La baja desorción de Ag en estos materiales se puede explicar por: *i*) la baja concentración de Ag en ZAg_{0.01MRfL2g} y ZAg_{0.01MRfLγ2g} y *ii*) al tipo de reducción química empleada en ZAg_{0.1MRq2g}. Las muestras ZAg_{0.01MRfL2g} y ZAg_{0.01MRfLγ2g} tienen menor concentración de Ag en la estructura cristalina de la zeolita (1.9±0.1 mg/g). Por lo que se puede decir que a menor concentración de Ag en la estructura zeolítica, menor cinética de desorción del metal. Por otro lados, la zeolita ZAg_{0.1MRq2g} fue tratada con NaBH₄ para la reducción de NpsAg, por lo que este tipo de reducción es eficiente en la reducción de Ag⁺ a Ag⁰.

Por otro lado, la velocidad de desorción de Ag de acuerdo al modelo de Korsmeyer-Peppas y la ecuación de Higuchi siguen la misma tendencia (de manera general) en función del tiempo (Tabla 45 y 46).

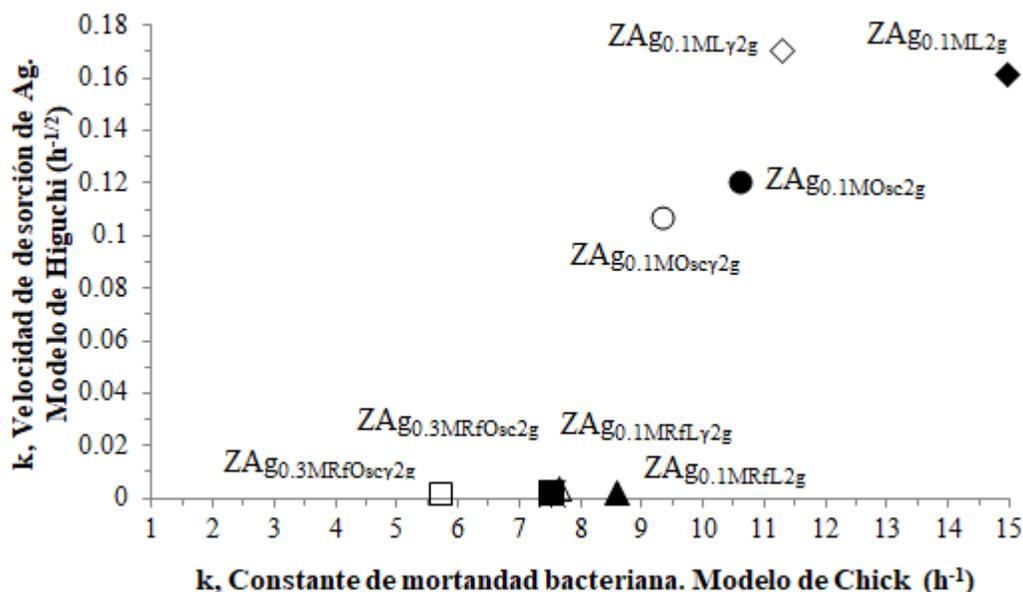


Figura 46. Cinéticas de desorción de Ag acopladas al modelo de Higuchi en función de la constante de inhibición celular de Chick.

6.2.2. Caracterización del agua de pozo

6.2.2.1. Ubicación geográfica del área de muestreo

Se realizó el muestreo de agua de pozo artesanal con el fin de evaluar la desinfección en condiciones reales utilizando zeolitas naturales acondicionadas con Ag. El día 30 de enero de 2017, se realizó el muestreo. El pozo se localiza en las coordenadas geográficas: 99° 34' 18.76" W, 19° 9' 35.31" N, en San Lucas Tepemajalco, municipio de San Antonio la Isla, Estado de México, México (Figura 47). De acuerdo al INEGI el lugar de muestreo, se conforma por un tipo de suelo **phaeozem y vertizol**. El sitio de muestreo tiene un clima templado subhúmedo, con transmisividad moderada y pertenece a la cuenca Lerma-Santiago.

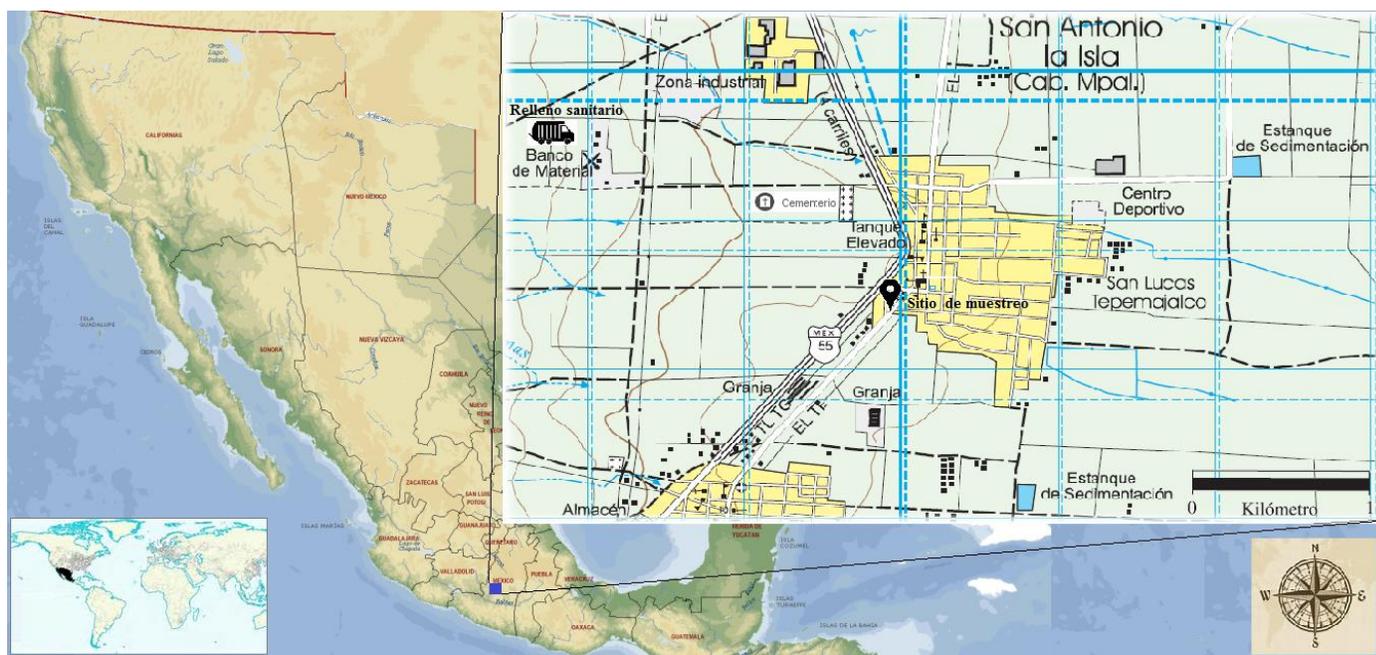


Figura 47. Ubicación geográfica del sitio de muestreo.

6.2.2.2. Descripción del sitio de muestreo

El pozo artesanal muestreado se localiza dentro de una casa habitación. La vivienda cuenta con calles pavimentadas, servicio de agua, luz y drenaje. El pozo se encuentra protegido con una placa de cemento y delimitado en su interior con tabiques, para evitar derrumbes. El pozo tiene una profundidad de 10 m (de los cuales aproximadamente 2 m posee agua) y un diámetro de 1 metro. El pozo lleva en servicio 25 años. Por lo general acostumbran poner cal en las paredes internas del pozo, a pesar de que esta agua la utilizan de vez en cuando para riego.

6.2.2.3. Caracterización microbiológica y fisicoquímica

Todos los parámetros microbiológicos y fisicoquímicos evaluados en el agua de pozo se compararon con los límites permisibles de la normatividad mexicana (NOM-127-SSA1-1994 y NOM-041-SSA1-1993). La mayoría de los parámetros están por debajo del límite máximo permisible a excepción de los coliformes totales. Se cuantificaron 83 ± 6 UFC/100mL de

coliformes totales. Cabe señalar que la NOM-127-SSA1-1994 establece que los coliformes deben estar ausentes en agua para uso y consumo humano (Tabla 17).

La presencia de microorganismos en aguas naturales está directamente relacionada a la cantidad de nitratos. La detección de nitratos en cuerpos de agua se debe a la contaminación fecal. Se detectó 10.0 ± 1.1 mg.L⁻¹ de nitratos en el agua de San Lucas Tepemajalco (Tabla 17). Considerando la desviación estándar, los nitratos están apenas por encima del límite máximo permisible. La cantidad de nitratos coincide con la presencia de coliformes totales. También se cuantificó la flora microbiana total y se encontraron 7693 ± 9 UFC/100mL.

La cantidad de coliformes totales y la flora microbiana total son parámetros microbiológicos de mucho interés en términos de salud. Debido a la ubicación geográfica y la protección del pozo artesanal no se esperaba obtener un conteo considerable de microorganismos. La presencia de estos microorganismos puede deberse a contaminación de aguas residuales o contaminación de residuos de animales. Otras fuentes de contaminación son la fauna silvestre, fosas sépticas defectuosas y prácticas locales de uso del suelo (por ejemplo, estiércol utilizado como fertilizante y ganado).

Tabla 17. Parámetros considerados en la caracterización del agua de pozo.

In situ			
Parámetro	Unidad	Limite permisible	Resultado
Temperatura: Agua Ambiente	°C	NA	16 14
pH	Potencial de hidrógeno	6.5 – 8.5 ^a	6.82
Conductividad eléctrica	µS/cm ²	NA	604.2
Análisis en laboratorio			
Coliformes totales	UFC/100mL	0 ^a	83±6
Flora microbiana total	UFC/100mL	NA	7693±9
OD (O ₂) *	mg.L ⁻¹	NA	6.0±0.2
Dureza (CaCO ₃)	mg.L ⁻¹	500.00 ^a	168.3±1.4
Acidez total	mg.L ⁻¹	300.00 ^b	4.0
Alcalinidad total (CaCO ₃)			124.7±1.4
Carbonato (CO ₃ ²⁻)	mg.L ⁻¹		0
Cloruros (Cl ⁻)	mg.L ⁻¹	250.00 ^a	20.4±1.8
Cloro total (Cl ₂)	mg.L ⁻¹		<0.01
Sulfatos (SO ₄ ²⁻)	mg.L ⁻¹	400.00 ^a	49.0±2.5
Hierro total (Fe)	mg.L ⁻¹	0.30 ^a	0.0077±0.0013
Nitratos (NO ₃ ⁻)	mg.L ⁻¹	10.00 ^a	10.0±1.1
Nitritos (NO ₂ ⁻)	mg.L ⁻¹	0.05 ^a	<0.03
Nitrógeno amoniacal (NH ₃ -N)	mg.L ⁻¹	0.50 ^a	<0.02
Nitrógeno total Kjeldahl (N _{tk})	mg.L ⁻¹	0.10 ^b	<0.02
Fosfato (PO ₄ ³⁻)	mg.L ⁻¹		1.28±0.12
Fósforo total (P)	mg. L ⁻¹	NA	0.51±0.04
Fluoruros (F ⁻)	mg.L ⁻¹	1.50 ^a	0.25
Arsénico (As)	mg.L ⁻¹	0.025 ^a	0.0011±0.0001
Manganeso (Mn)	mg.L ⁻¹		0.00056±0.0006
SDT [^]	mg.L ⁻¹	1000.00 ^a	342.3±6.2
Iones mayoritarios: Sodio (Na ⁺) Potasio (K ⁺) Calcio (Ca ²⁺) Magnesio (Mg ²⁺)	mg.L ⁻¹	200.00 ^a NA NA NA	25.24±1.22 27.85±1.50 34.90±1.95 21.32±1.10

* OD: oxígeno disuelto

[^] SDT: sólidos disueltos totales

^a NOM-127-SSA1-1994 (agua para uso y consumo humano)

^b NOM-041-SSA1-1993 (agua purificada envasada)

NA: no aplica (no contemplados en la normativa para agua de consumo)

6.2.3. Inhibición de células bacterianas en sistema en flujo continuo

Se probaron los materiales zeolíticos del lote 2 en sistema en flujo continuo en agua destilada y de pozo. Esto con el objetivo de comparar el punto de ruptura de los materiales en diferentes medios acuosos; pero principalmente analizar el comportamiento de los materiales zeolíticos en condiciones reales. Como se mencionó anteriormente, en agua destilada se evaluó la inhibición de células de *E. coli* ATCC 8739. Mientras que en agua de pozo se evaluó la inhibición de coliformes propias de la solución acuosa. La concentración bacteriana tanto en agua destilada como en agua de pozo fue de 10^9 UFC/100 mL.

Inicialmente en agua de pozo se encontró una concentración de coliformes totales de 83 ± 6 UFC/100 mL, sin embargo debido a las características fisicoquímicas propias del líquido, la carga microbiana cambio. No solo se detectó un aumento de coliformes fecales, sino también la presencia de algas, hongos y protozoos. Dentro de los protozoos se observaron ciliados y flagelados resistentes a la esterilización a 15 min a 20 lb/in² y 120 °C. Esta resistencia posiblemente se debe al proceso de enquistamiento. Es importante mencionar que la concentración en efluentes de tanque séptico y aguas residual cruda de coliformes totales es de $10^7 - 10^9$ NMP/100 mL. Mientras que de coliformes fecales (considerando *E. coli*) es de $10^6 - 10^8$ NMP/100 mL (Crites y Tchobanoglous, 2000). Aunque el presente trabajo se enfoca en la desinfección de agua de pozo artesanal, este sistema se puede implementar a la desinfección de agua residual, debido a la concentración tan alta de bacterias.

En la Figura 48, se observa el crecimiento constante de *E. coli* y coliformes totales en presencia de ZNa_2 tanto en agua destilada como en agua de pozo. Por otro lado, el punto de ruptura de la zeolita $ZAg_{0.1MRfOsc250g}$ se da en diferente tiempo de acuerdo al tipo de solución acuosa en que es probada. La zeolita $ZAg_{0.1MRfOsc250g}$ es capaz de desinfectar un volumen de 90 mL de agua destilada. Mientras que en agua de pozo se desinfecta un volumen de 150 mL. La curva de ruptura de $ZAg_{0.1MRfOsc250g}$ se presenta en menor tiempo en agua destilada que en agua de pozo.

Después del punto de ruptura, la inhibición bacteriana en agua destilada (4 - 6 Log UFC/100 mL) es menos que en agua de pozo (6 - 8 Log UFC/100 mL). Sin embargo, no se aprecia una

reposición completa de los microorganismos. La concentración de *E. coli* inicial en agua destilada es de 9.78 Log UFC/100 mL. En contraste, en agua de pozo la concentración de coliformes es de 9.64 Log UFC/100 mL. Como se mencionó anteriormente, la meseta bacteriana nunca llega al nivel inicial de concentración bacteriana. Por lo que se puede decir que aún después de la curva de ruptura la zeolita inhibe las células bacterianas en menor porcentaje (debido probablemente a la propiedad oligodinámica de la Ag o a un simple efecto de retención, donde la zeolita actúa como filtro). Por otro lado, en 780 mL la zeolita ZAg_{0.1MRfOsc250g} tanto en agua destilada como en agua de pozo se observa un punto de decaimiento bacteriano. Este punto de decaimiento se debe a que la columna se probó de 0 a 6 h y de 6 a 10 h. En la interrupción en 6 h, hubo un remanente de Ag que se sumó a la inhibición de bacterias (Figura 48).

La desorción de Ag de la ZAg_{0.1MRfOsc250g} es diferente en agua destilada y en agua de pozo, aunque en ambos casos se aprecia una tendencia en declive. De 0 a 250 mL hay una mayor desorción de Ag en agua de pozo que en agua destilada. En agua de pozo, se obtuvo un punto máximo de desorción de Ag de 80.01 mg/L en 5 mL (la desorción inicial se debe al lavado inicial). Posteriormente la desorción de Ag decrece en función del volumen de agua tratada, hasta llegar a 0 mg/L en 540 mL. Por otro lado, en agua destilada, se observa una máxima desorción de Ag en 5 mL de 15.37 mg/L. Es importante mencionar que en este caso en particular la desorción de Ag está en un rango de 5.39 a 1.46 mg/L (superior a 0.05 mg/L, límite máximo establecido). Esta desorción de Ag explica porque la línea de inhibición de *E. coli* en agua destilada es menor con respecto a los coliformes fecales en agua de pozo. Por lo anterior, se puede decir que la inhibición de células microbianas es directamente proporcional a la desorción de Ag (Figura 48).

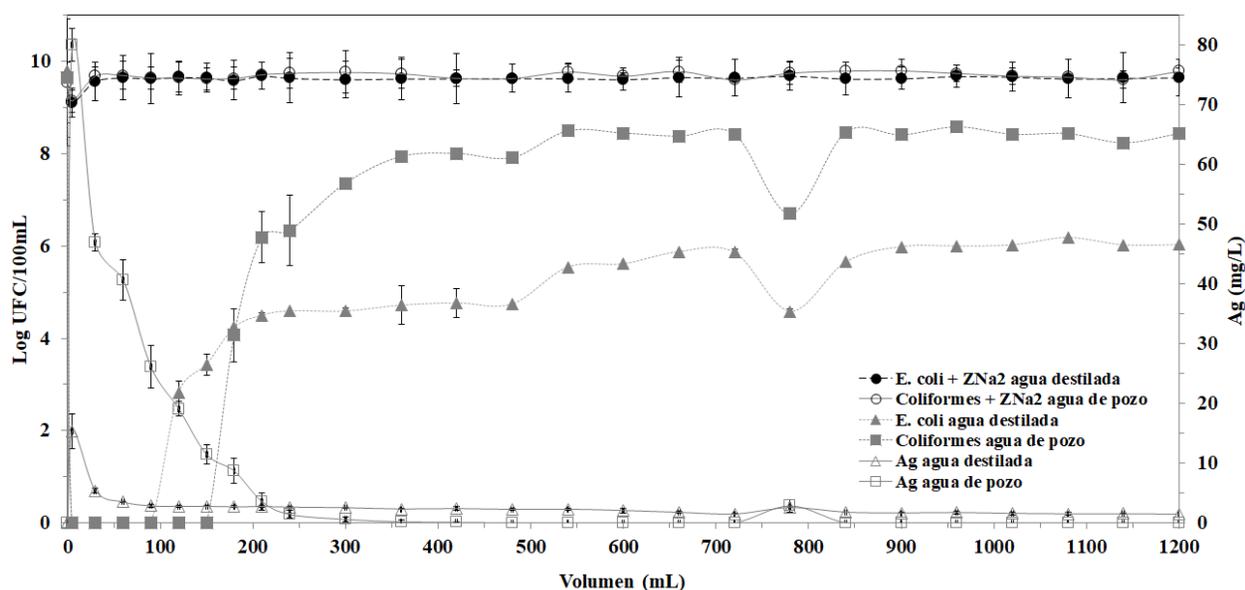


Figura 48. Inhibición de células bacterianas utilizando $ZAg_{0.1MRfOsc250g}$ en sistema en columna en agua destilada y de pozo

En la Figura 49 se observa la inhibición de células bacterianas utilizando $ZAg_{0.1MRfOsc\gamma 250g}$ en sistema de flujo continuo. En agua destilada se desinfectó 120 mL del líquido mientras que en agua de pozo 150 mL. Después de presentarse la curva de ruptura, la línea de inhibición en agua destilada es menor con respecto a la inhibición en agua de pozo. El volumen de agua desinfectado y la inhibición bacteriana están directamente relacionadas a la desorción de Ag. La desorción de Ag en agua destilada es menor que en agua de pozo.

En agua destilada hay una desorción de Ag máxima de 28.19 mg/L en 5 mL y una menor desorción 1.46 mg/L en 540 mL (superior a 0.05 mg/L, límite máximo establecido). Cabe señalar que la desorción de Ag en agua destilada nunca llega a 0. Por otro lado en agua de pozo, hay una desorción máxima de 66.19 mg/L y a partir de 360 mL la desorción del metal es nula. La liberación de Ag en agua de pozo se lleva a cabo en 2 etapas, que a continuación se explican. Hay una desorción alta de Ag de 0 a 200 mL y después de este volumen la desorción es nula. Esto explica porque en los volúmenes iniciales tratados no hay un crecimiento de coliformes y después, debido a que hay una desorción nula de Ag, la presencia de coliformes en agua de pozo es ≥ 8 Log UFC/100 mL (Figura 49).

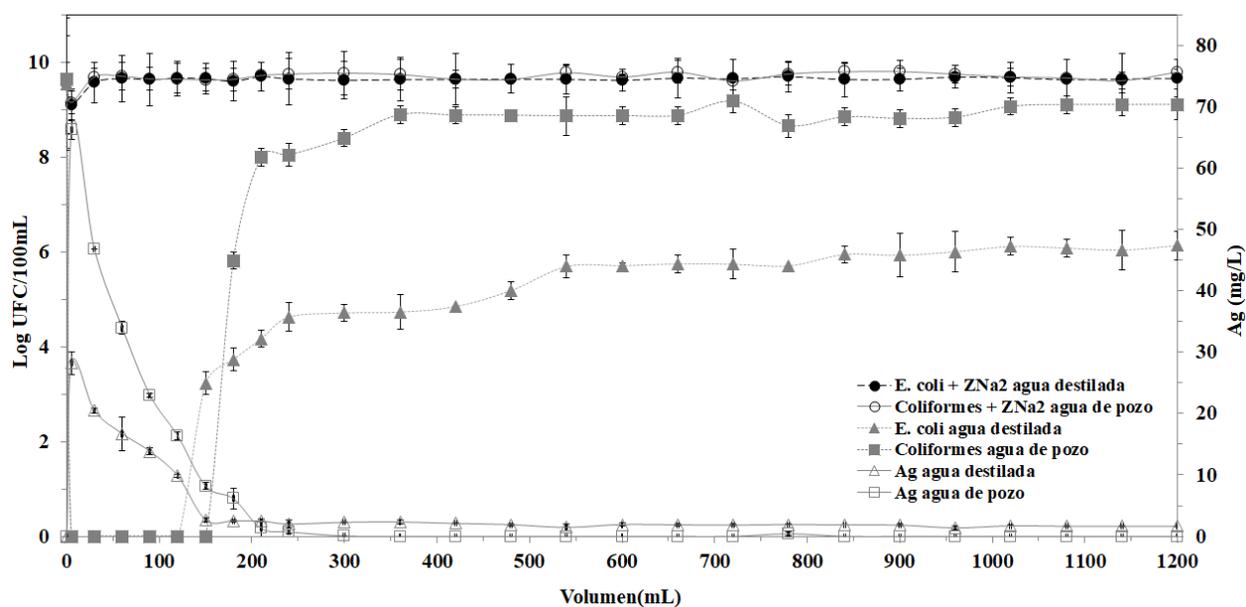


Figura 49. Inhibición de células bacterianas mediante $ZAg_{0.1MRfOsc7250g}$ en sistema en columna en agua destilada y de pozo

En la Figura 50 se observa la línea de sobrevivencia bacteriana utilizando la zeolita $ZAg_{0.1MRq250g}$ en sistema en flujo continuo. La respuesta inhibitoria de este material es completamente diferente a los materiales: $ZAg_{0.1MRfOsc250g}$ y $ZAg_{0.1MRfOsc7250g}$. Esta zeolita tratada con reducción química ($ZAg_{0.1MRq250g}$) presenta un nivel de células bacterianas de 9 a 10 Log UFC/100 mL tanto en agua destilada como en agua de pozo. Este material zeolítico no presenta una curva de ruptura. Esto no significa que este material no sea efectivo en la inhibición de células bacterianas. Más bien significa que el reductor $NaBH_4$ utilizado en la reducción de especies químicas de Ag, es efectivo en la reducción de Ag^0 .

Hay un mayor porcentaje de Ag^0 que Ag^+ . La Ag^0 también presenta inhibición bacteriana pero en un tiempo más prolongado. Debido a la presencia de Ag^0 en la zeolita $ZAg_{0.1MRq250g}$ se requiere un mayor tiempo de contacto para llevar a cabo la inhibición completa de células microbianas. Bajo las condiciones experimentales, en el sistema un flujo continuo se obtuvo un tiempo de contacto de 0.43 min (25.8 segundos). Por otro lado es importante mencionar que a pesar de que no se observa una curva de ruptura tanto en agua destilada como en agua de pozo, la curva de

inhibición de *E. coli* es menor con respecto a la inhibición de coliformes fecales en agua de pozo. Este comportamiento se puede explicar por la desorción de Ag (Figura 50).

La desorción de Ag en agua destilada es mayor que en agua de pozo. En agua destilada el punto máximo y mínimo de Ag fue de 0.35 mg/L (en 5 mL) y 0.02 mg/L (en 1200 mL), respectivamente. Mientras que en agua de pozo hay una mayor desorción de Ag de 0.21 mg/L en 5 mL y a partir de 60 mL la desorción del metal es nula. Esta zeolita presenta menor desorción de Ag en comparación a las zeolitas: $ZAg_{0.1MRfOsc250g}$ y $ZAg_{0.1MRfOscy250g}$. La poca desorción de Ag que lleva a cabo la muestra $ZAg_{0.1MRqOsc250g}$ explica porque la inhibición de las células bacterianas es mínima. Como se mencionó anteriormente, la $ZAg_{0.1MRqOsc250g}$ presenta un mayor porcentaje de Ag^0 . Esta especie química de plata requiere un mayor tiempo de contacto para inhibir las células bacterianas (Figura 50).

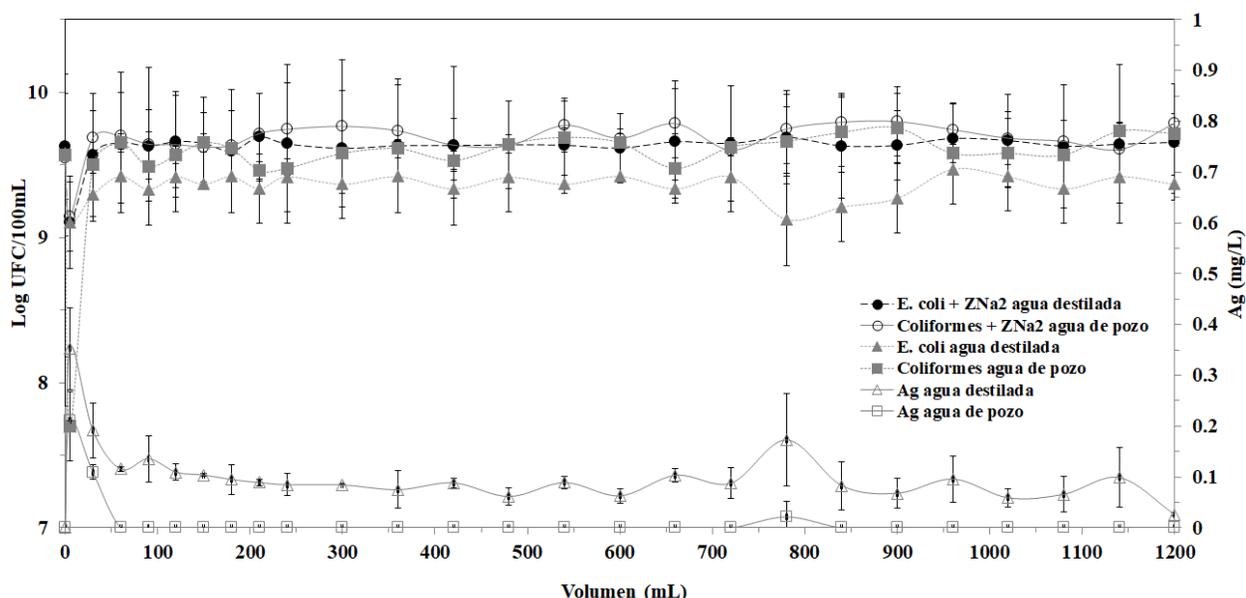


Figura 50. Inhibición de bacterias utilizando $ZAg_{0.1MRq250g}$ en flujo continuo.

Utilizando $ZAg_{0.1MRfOsc250g}$, $ZAg_{0.1MRfOscy250g}$ y $ZAg_{0.1MRq250g}$ se desinfectó entre 90 y 150 mL de líquido. Si estos materiales se aplican en condiciones reales, es recomendable mejorar el sistema con el objetivo de desinfectar un mayor volumen.

6.2.3.1. Características fisicoquímicas interferentes del agua en la inhibición bacteriana utilizando zeolitas

La desorción de Ag depende de: *i*) la composición fisicoquímica de la solución acuosa y *ii*) de la especie química de Ag. En la Tabla 18 se compara la inhibición de bacterias utilizando las zeolitas: ZNa_2 , $ZAg_{0.1MRfOsc250g}$, $ZAg_{0.1MRfOsc\gamma250g}$ y $ZAg_{0.1MRq250g}$ tanto en agua destilada como en agua de pozo. Como ya se mencionó anteriormente, el crecimiento de células bacterianas en presencia de zeolita ZNa_2 es constante. Es decir la ZNa_2 no inhibe las células bacterianas. Mientras que las muestras $ZAg_{0.1MRfOsc250g}$ y $ZAg_{0.1MRfOsc\gamma250g}$ desinfectan un volumen determinado de agua.

En agua destilada hay un menor volumen de agua desinfectado (de 90 mL con $ZAg_{0.1MRfOsc250g}$ y 120 mL con $ZAg_{0.1MRfOsc\gamma250g}$) que en agua de pozo (de 150 mL con $ZAg_{0.1MRfOsc250g}$ y $ZAg_{0.1MRfOsc\gamma250g}$). Esta respuesta está estrechamente relacionada a la desorción de Ag en el medio acuoso. La desorción de Ag en agua de destilada es menor que en agua de pozo. En agua destilada la desorción máxima de Ag fue de 15.37 mg/L para la zeolita $ZAg_{0.1MRfOsc250g}$ y de 28.19 mg/L con $ZAg_{0.1MRfOsc\gamma250g}$. Mientras que en agua de pozo la máxima desorción de Ag fue de 80.01 mg/L para la zeolita $ZAg_{0.1MRfOsc250g}$ y de 66.19 mg/L con $ZAg_{0.1MRfOsc\gamma250g}$ (Tabla18). Cabe señalar que la máxima desorción de Ag detectada en los primeros tiempo de contacto posiblemente se debe a la Ag libre en la zeolita cuando se lleva a cabo el lavado del material.

La desorción de Ag tanto en agua destilada como en agua de pozo sigue una tendencia decreciente. Sin embargo este patrón en declive es más evidente en agua de pozo. En agua de pozo en los primeros volúmenes tratados hay una mayor desorción de Ag, y después la desorción del metal es nula. Esta desorción de Ag se explica debido a la interacción de Ag y la composición fisicoquímica del agua de pozo. Los parámetros químicos del agua que influyen en la desorción de Ag se discuten a continuación.

La mayor desorción de Ag en agua de pozo se debe a la interacción del metal con el ion cloruro y el cloro. De acuerdo a la caracterización fisicoquímica realizada en el agua de pozo, la concentración de cloruros (Cl^-) es de 20.4 ± 1.8 mg/L y la concentración de cloro (Cl_2) es <0.01

mg/L. La Ag interacciona en mayor proporción con el cloruro que con el cloro. El cloruro es un anión inorgánico muy frecuente en el agua natural, no lleva a cabo la desinfección. Los iones cloruro precipitan con Ag formando AgCl. La presencia de AgCl en los sistemas en columna se comprobó mediante la prueba de AgNO₃, la cual dio positiva. Debido a la producción de AgCl, la desorción de Ag es rápida, por lo que en agua de pozo se alcanza una desorción del metal de 0 (Tabla 18).

Como se mencionó anteriormente, la desorción de Ag también está relacionada con su especie química. En la tabla 18 se aprecia que la zeolita ZAg_{0.1MRq250g} no desinfecta un determinado volumen de agua, tanto en agua destilada como en agua de pozo. Esto se debe a que el material zeolítico está conformado en su mayoría por Ag⁰, por la reducción de Ag⁺ a Ag⁰ debido al acondicionamiento con NaBH₄. La Ag⁰ tiene menor movilidad en medio acuoso, por lo que hay una menor desorción de Ag. La ZAg_{0.1MRq250g} presenta la menor desorción de Ag en comparación con los materiales zeolíticos restantes (se encontró una máxima desorción de Ag de 0.35 mg/L en agua destilada y de 0.21 mg/L en agua de pozo). Probablemente la concentración de Ag⁰ desorbida por la zeolita ZAg_{0.1MRq250g} es suficiente para llevar a cabo la inhibición de células bacterianas. Solo que en este caso en particular, el tiempo de contacto no es suficiente para llevar a cabo una reacción de Ag⁰ y células microbianas. Por lo que es recomendable obtener la curva de ruptura de este material, bajo las mismas condiciones experimentales del sistema en flujo continuo, pero incrementando el tiempo de contacto.

La desorción de Ag es muy importante. Como se mencionó anteriormente la zeolita ZAg_{0.1MRq250g} presenta la menor desorción de Ag tanto en agua destilada como en agua de pozo en comparación con los materiales restantes. Sin embargo todos los materiales zeolíticos rebasan el valor máximo establecido en la NOM-041-SSA1-1993 (0.05 mg/L).

Tabla 18. Comparación de la inhibición de células bacterianas utilizando zeolitas modificadas con Ag en agua destilada y de pozo en sistema en flujo continuo.

Solución acuosa y material zeolítico	Volumen de agua desinfectada (mL)	Máxima desorción de Ag (mg/L)	Mínima desorción de Ag (mg/L)
Agua destilada			
ZNa ₂	NA	NA	NA
ZAg _{0.1MRfOsc250g}	90	15.37	1.46
ZAg _{0.1MRfOscy250g}	120	28.19	1.46
ZAg _{0.1MRq250g}	NA	0.35	0.02
Agua de pozo			
ZNa ₂	NA	NA	NA
ZAg _{0.1MRfOsc250g}	150	80.01	ND
ZAg _{0.1MRfOscy250g}	150	66.19	ND
ZAg _{0.1MRq250g}	NA	0.21	ND

NA: no aplica

ND: no detectable

6.2.3.2. Modelación de curvas de ruptura usando ecuaciones no-lineales.

En la Tabla 19 se observa la linealización de las curvas de ruptura de las muestras ZAg_{0.1MRfOsc250g} y ZAg_{0.1MRfOscy250g}. Solo se modelaron estos materiales ya que fueron los únicos materiales que presentaron curva de ruptura. Los modelos de regresión sigmoidea no lineal se utilizan para ajustar y obtener parámetros cinéticos. Cuando células bacterianas N_i son filtradas en una columna de zeolitas modificadas con Ag, una concentración de bacterias sobrevivientes N_t se obtienen en intervalos de tiempo t . Los modelos sigmoideos empíricos utilizados en este estudio fueron: Logístico, Gompertz y Boltzman.

Además de los parámetros N_i y N_t , también se encuentran: k y t_{50} . Donde k representa la velocidad del crecimiento bacteriano después de desinfectar un determinado volumen de solución acuosa. Y t_{50} es el tiempo medio del punto de ruptura. A mayor valor de k y menor t_{50} hay una mayor afectación en las células bacterianas. Considerando el valor de N_i experimental, N_i teórico y R^2 , ZAg_{0.1MRfOsc250g} se ajusta al modelo de Boltzmann en agua destilada y en agua de pozo al modelo logístico. Y para la muestra ZAg_{0.1MRfOscy250g} la linealización de la curva de ruptura se acopla al modelo de Boltzmann en agua destilada y al modelo logístico en agua de pozo. Las

zeolitas $ZAg_{0.1MRfOsc250g}$ y $ZAg_{0.1MRfOsc\gamma250g}$ presentan una mayor velocidad de reposición de células bacterianas en agua destilada que en agua de pozo (Tabla 19).

Tabla 19. Parámetros del modelo de desinfección utilizando $ZAg_{0.1MRfOsc250g}$ y $ZAg_{0.1MRfOsc\gamma250g}$ en agua destilada y de pozo.

	$ZAg_{0.1MRfOsc250g}$		$ZAg_{0.1MRfOsc\gamma250g}$	
	Agua destilada	Agua de pozo	Agua destilada	Agua de pozo
Parámetros del modelo logístico				
N_i experimental	410000	281000000	508333	730003333
N_i teórico	414581.84733	3.92079E8	524553.20713	7.44696E8
Constante de velocidad k (min^{-1})	0.11243	0.02743	0.09883	0.20913
Tiempo en $N_i/2$ t_{50} (min)	255.70658	253.23491	247.80984	153.29311
R^2	0.9482	0.88858	0.96699	0.98395
Parámetros del modelo Gompertz				
N_i teórico	416609.41748	7.78098E8	508962.86456	7.44203E8
Constante de velocidad k (min^{-1})	0.08069	0.00879	0.11469	0.6077
Tiempo en $N_i/2$ t_{50} (min)	248.74353	291.50918	241.63535	150.15516
R^2	0.94695	0.88371	0.96422	0.98395
Parámetros de modelo Boltzmann				
N_i teórico	412026.84019	3.94552E8	516396.8797	7.44203E8
Constante de velocidad k (min^{-1})	7.73569	36.9321	8.50752	1.30955
Tiempo en $N_i/2$ t_{50} (min)	257.44813	253.61953	248.09846	151.03676
R^2	0.9691	0.87847	0.97712	0.98613

6.3. Sistemas de desinfección propuestos.

Utilizando los materiales zeolíticos se ha logrado desinfectar 150 mL en condiciones reales. Existe el interés de utilizar zeolitas en sistemas de desinfección de agua para uso y consumo humano. Por lo que se requieren estudios adicionales para diseñar un dispositivo de desinfección. No obstante los resultados experimentales obtenidos hasta el momento son de mucha importancia para proponer los primeros prototipos de desinfección. Se presentan 3 sistemas de desinfección. Las propuestas se han diseñado con un flujo descendente, por gravedad. Una de las posibles configuraciones del sistema que se propone consta de 3 secciones. El primer módulo (entrada de agua), consta de zeolita natural, para retener partículas. Esto contribuirá también a mejorar la turbidez. El segundo compartimento con clinoptilolita-Ag (ya sea Ag^+ y/o Ag^0), tiene la función de inhibir células microbianas. El tercer módulo (a la salida del agua) es clinoptilolita sódica para remover biomasa orgánica y bacteriana, además del exceso de Ag. En este sistema, la solución acuosa está en contacto con la clinoptilolita natural, Ag y en forma sódica hasta su salida (Figura 51a).

La segunda propuesta de desinfección, consta de 2 segmentos (Figura 51b). El primero está conformado de zeolita natural (que como ya se mencionó, contribuirá a mejorar la turbidez) y de clinoptilolita-Ag (para inhibir las células microbianas). El segundo segmento es un tanque de contacto y almacenamiento de agua. Los 2 segmentos serán totalmente independientes. En este sistema se pretende que la desorción de Ag sea mínima, pero con un tiempo de contacto prolongado y necesario para llevar a cabo la inhibición de células bacterianas. Es por ello que se requiere que el tanque de contacto sea independiente del segmento que contiene la clinoptilolita.

En el tercer sistema, el caudal primero pasa por un módulo de clinoptilolita natural, posteriormente por clinoptilolita natural con Ag y posteriormente a un tanque de contacto y almacenamiento. Una vez que la solución acuosa este en el tanque de contacto, posteriormente pasa a la clinoptilolita natural en forma sódica, para la remoción del excedente de Ag. El tanque de contacto y la sección de clinoptilolita sódica conforman un sistema cíclico, para la mayor adsorción de Ag y su posterior uso (Figura 51c).

Los sistemas de desinfección son portátiles, están dirigidos a nivel unifamiliar, con cartuchos de desorción y adsorción de Ag (estos últimos podrían reutilizarse) intercambiables. Los posibles materiales de fabricación de los sistemas son: cerámica, arcillas y/o materiales locales. Se tomarán en cuenta la temperatura, la presión, tamaño de poro, tamaño de partícula para los sistemas de desinfección. Otros factores a considerar son las características físicas de los sistemas de desinfección como: el material poroso, el mecanismo de filtración, el tiempo y tipo de horneado, el tiempo de vida útil; además del color, la porosidad y el intercambio iónico propios de la zeolita.

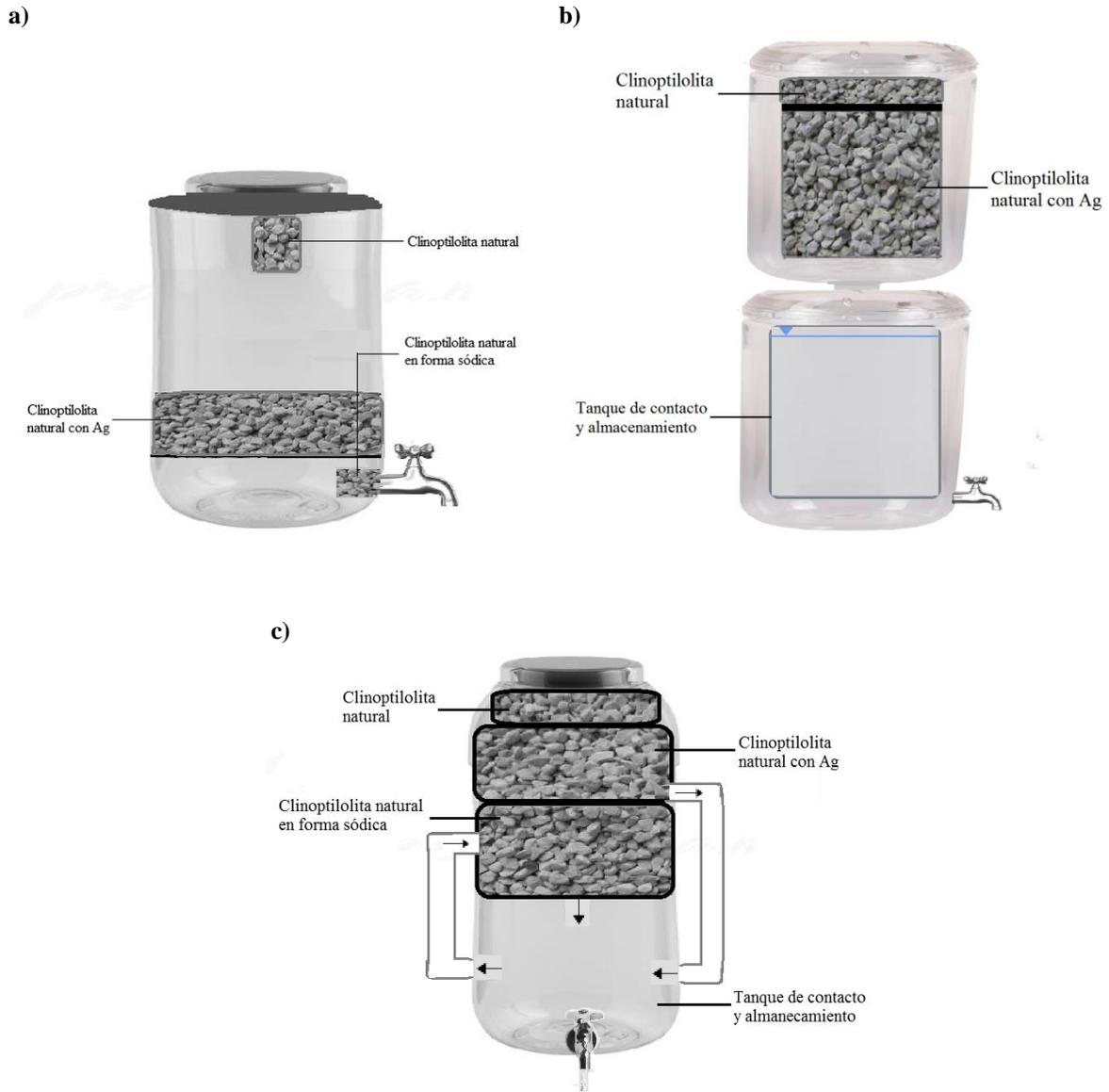


Figura 51. Esquemas de los posibles sistemas portátiles de desinfección de agua.

CONCLUSIONES

La desorción de Ag y su efecto de inhibición contra *E. coli* y coliformes totales depende de la composición química del agua y de la especie de plata (Ag^+ o Ag^0) que se encuentre en el material zeolítico. En agua de pozo hay una mayor desorción de Ag que en agua destilada. En términos de volumen de agua desinfectada, hay una mayor inhibición de bacterias en agua de pozo que en agua destilada. La zeolita con Ag^+ lleva a cabo la inhibición de células bacterianas en menor tiempo que los materiales con Ag^0 .

Caracterización del material zeolítico

MEB y EDS

En las muestras $\text{ZAg}_{0.3\text{MRfOsc}2\text{g}}$ y $\text{ZAg}_{0.3\text{MRfOsc}2\text{g}}$ se observó una mayor cantidad de estructuras de Ag que en las zeolitas $\text{ZAg}_{0.01\text{MRfL}2\text{g}}$ y $\text{ZAg}_{0.01\text{MRfL}2\text{g}}$. La concentración de Ag en la estructura zeolítica influye en la síntesis de estas estructuras metálicas.

En la zeolita $\text{ZAg}_{0.1\text{MRfOsc}250\text{g}}$ se sintetizaron estructuras anisotrópicas de Ag del orden de μm debido a la irradiación gamma. Los cúmulos de nanoclusters son el resultado de la agregación de átomos de Ag debido a la fotoinducción por irradiación gamma.

MET

En la literatura se ha reportado el fotodimorfismo reversible de NpsAg de discos a prismas. En esta investigación se presentó un cambio en la morfología de NpsAg de discos a hexágonos debido a la irradiación gamma. Sin embargo no se apreció que el fenómeno sea reversible. La matriz cristalina de la zeolita le confiere estabilidad a estas nanoestructuras.

Se detectó un aumento de NpsAg con irradiación gamma. Es decir la irradiación gamma favorece la síntesis de NpsAg.

Mediante las imágenes de MET se detectó un aumento de NpsAg con irradiación gamma. La irradiación gamma favorece la síntesis de NpsAg.

DRX

Los patrones de difracción de rayos-X de las zeolitas $ZAg_{0.1ML2g}$, $ZAg_{0.1ML\gamma2g}$, $ZAg_{0.1MOsc2g}$ y $ZAg_{0.1MOsc\gamma2g}$ mostraron diferencias significativas. Los cambios en la intensidad de las reflexiones pueden explicarse a la luz visible, las condiciones de oscuridad y la irradiación gamma a las que fueron expuestas. El tipo de irradiación influye en la especiación química de la Ag.

La zeolita $ZAg_{0.1MRq2g}$, tratada con 0.1 M $AgNO_3$ con reducción química presenta picos con mayor intensidad en 38° y 44° 2 theta, en comparación con las muestras $ZAg_{0.3MRfOsc2g}$ y $ZAg_{0.3MRfOsc\gamma2g}$, a pesar de que esta última fue tratada con mayor concentración de Ag (0.3M $AgNO_3$). Es decir la reducción química favoreció una mayor la síntesis de Ag en comparación con la reducción gamma.

La morfología cristalina de las zeolitas no se altera debido al acondicionamiento empleado.

Espectroscopía UV-Visible

En la muestra $ZAg_{0.1ML\gamma2g}$ se apreció la especiación química de Ag, debido a la irradiación gamma. Específicamente en este caso, se favoreció la aparición de Ag^+ dentro de la estructura cristalina del mineral. Es decir, la síntesis de Ag^+ dentro de la matriz cristalina de la zeolita se lleva a cabo por el contacto de 0.1 M de $AgNO_3$ por 12 h con luz visible e irradiación gamma utilizando ^{60}Co .

En todas las zeolitas intercambiadas con Ag, tanto irradiadas con ^{60}Co como con reducción química, se encontró la siguiente especiación: 1) plata nanométrica, con absorbancia entre 400 y 450 nm, 2) nanoestructuras-Ag de 5 nm, con una absorción en 420 nm, 3) Ag^+ dentro de la estructura cristalina de la zeolita, presente en 310 nm, 4) Ag^0 en la superficie de la zeolita, con absorbancia en 380 nm y 5) nanopartículas anisotrópicas de plata con absorbancia en 490 nm y

de 400 a 600 nm. En todas las muestras zeolíticas aparecen estas 5 especies de plata, pero en diferentes concentraciones relativas, siendo las especies más abundantes: las nanopartículas anisotrópicas de plata y la Ag^0 , dentro del material. La concentración de Ag, el tipo de acondicionamiento, la reducción empleada (química o radiólisis gamma), exposición a luz o manipulada en la oscuridad, influyeron en la concentración relativa de las especies de plata en el material zeolítico.

Área superficial específica por la técnica de BET multipuntos (A_s)

En las zeolitas acondicionadas con Ag se observó un aumento en el diámetro promedio del poro por la incorporación de la Ag en la red zeolítica. Los materiales zeolíticos exhiben una porosidad homogénea.

AAN

La concentración de Ag en la zeolita es directamente proporcional a la concentración de $AgNO_3$ utilizada en el acondicionamiento zeolítico.

El aumento de temperatura en el sistema de reflujo y calentamiento constante a $91^\circ C$ propicia un mayor intercambio de Ag en la estructura cristalina de la zeolita en comparación con el intercambio iónico a $17^\circ C$.

Las NpsAg de referencia sintetizadas con ^{60}Co tienen un tamaño promedio entre 50.73 a 58.12 nm, de acuerdo a la ecuación de Sherrer. Las imágenes de MET de estas nanoestructuras mostraron nanoestructuras de tamaños entre 2 y 130 nm. En las zeolitas con NpsAg, no se observaron estructuras > 100 nm. Probablemente la matriz zeolítica promueva un tamaño de nanopartículas más homogéneo.

Zeolita del tipo clinoptilolita como fuente de electrones solvatados. Mediante las imágenes de MET se observó una mayor síntesis de NpsAg en presencia de agua que sin solución acuosa. Esta mayor efectividad de síntesis de NpsAg en agua se debe a que los electrones solvatados necesarios para reducir la Ag^+ a Ag^0 , no solo se encuentran en la estructura cristalina de la

zeolita, sino también en el medio acuoso. No obstante es importante mencionar que los electrones solvatados presentes en el material zeolítico tipo clinoptilolita son suficientes para llevar a cabo la síntesis.

PROCESO DE DESINFECCIÓN

Acondicionamiento a 17°C. Las zeolitas ($ZAg_{0.1ML2g}$, $ZAg_{0.1ML\gamma 2g}$, $ZAg_{0.1MOsc2g}$ y $ZAg_{0.1MOsc\gamma 2g}$) que fueron tratadas con intercambio iónico a temperatura ambiente (17°C), presentan una pendiente de decaimiento celular rápida y una alta desorción de Ag. La Ag enlazada a la estructura cristalina de la zeolita probablemente tiene una mayor movilidad y puede intercambiarse con otra especie catiónica, presente en el medio acuoso. Por lo que la mayor desorción de Ag al medio acuoso es directamente proporcional a la velocidad de inhibición bacteriana.

Tamaño de grano. A mayor tamaño de grano zeolítico mayor tiempo de desorción de Ag al medio acuoso y menor velocidad de desinfección. Las $ZAg_{0.3MRfOsc2g}$ y $ZAg_{0.3MRfOsc\gamma 2g}$ poseen un tamaño de partícula mayor (con un diámetro promedio de partícula de 1.68 a 1.41 mm) y presentan menor velocidad de desorción de la zeolita y menor constante cinética de Chick en comparación con el resto de las zeolitas (con un diámetro promedio de partícula de 0.707 a 0.595 mm).

Concentración de Ag. A mayor concentración de Ag mayor constante cinética, menor tiempo de inhibición total y mayor desorción de Ag. Las muestras $ZAg_{0.01MRfL2g}$ y $ZAg_{0.01MRfL\gamma 2g}$ con una concentración de Ag de 1.9 ± 0.1 mg/g presentan cinéticas de inhibición bacteriana menores (1.5367 y 1.7057 h⁻¹) hasta las 5 horas y una desorción de máxima Ag de 0.005 ± 0.0014 y 0.0001 mg/L. Mientras que las zeolitas $ZAg_{0.1MRfL2g}$ y $ZAg_{0.1MRfL\gamma 2g}$ (concentración de Ag de 15.5 ± 0.6 mg/g) presentan la inhibición completa de *E. coli* en 0.75 y 1 hora, con constantes cinéticas de 8.6081 y 7.6515 h⁻¹, respectivamente y una desorción de máxima Ag de 0.0050 ± 0.0014 y 0.0090 ± 0.0021 mg/L.

Reducción química. La reducción química (con NaBH_4 , como agente reductor) es un reductor eficaz de Ag^+ a Ag^0 . En la zeolita $\text{ZAg}_{0.1\text{MRq}2\text{g}}$ hay un contenido mayor de Ag^0 , la cual es menos móvil al medio acuoso y como resultado la desorción de Ag es mínima reflejándose en una velocidad de inhibición celular baja.

Tipo de síntesis

Las zeolitas con Ag iónica presentan una alta velocidad de inhibición de *E. coli* seguidas de las muestras irradiadas con ^{60}Co ; y las zeolitas con Ag reducida con NaBH_4 presenta la más baja constante cinética de desinfección. Es decir, el tipo de síntesis de NpsAg afecta la constante cinética de decaimiento celular. Las constantes cinéticas de desinfección sigue el orden:

$$\text{ZAg} > \text{ZNpsAg}, ^{60}\text{Co} > \text{ZNpsAg}, \text{NaBH}_4$$

Las ZAg sometidas a irradiación gamma (con una fuente de ^{60}Co) contienen un mayor porcentaje de nanopartículas de Ag^0 y en menor proporción Ag^+ . Y debido a lo anterior sus constantes de desinfección son bajas así como sus constantes de desorción de Ag en comparación con las zeolitas sin irradiación gamma.

En el sistema en flujo continuo la desorción de Ag es directamente proporcional a la inhibición de células bacterianas. La desorción de Ag depende de: *i*) las características fisicoquímicas del agua y *ii*) de la especie química de Ag. En agua destilada hay un menor volumen de agua desinfectado (de 90 mL con $\text{ZAg}_{0.1\text{MRfOsc}250\text{g}}$ y 120 mL con $\text{ZAg}_{0.1\text{MRfOsc}250\text{g}}$) que en agua de pozo (de 150 mL con $\text{ZAg}_{0.1\text{MRfOsc}250\text{g}}$ y $\text{ZAg}_{0.1\text{MRfOsc}250\text{g}}$). Esta respuesta se debe a que desorción de Ag en agua de destilada es menor que en agua de pozo. La zeolita $\text{ZAg}_{0.1\text{MRq}250\text{g}}$ no desinfecta un determinado volumen de agua, tanto en agua destilada como en agua de pozo. Esto se debe a que el material zeolítico está conformado en su mayoría por Ag^0 , debido al acondicionamiento con NaBH_4 . La Ag^0 tiene menor movilidad en medio acuoso, por lo que hay una menor desorción de Ag.

SUGERENCIAS

En esta investigación se analizó la influencia de la oscuridad, luz visible e irradiación gamma con ^{60}Co en la síntesis de NpsAg. Se encontró que el tipo de irradiación influye en la especiación química de la Ag impregnada en la zeolita. No obstante, es necesario un estudio más detallado para especificar las diferencias con base al tipo de irradiación aplicada.

Bajo las condiciones experimentales del sistema en flujo continuo la zeolita ZAg_{0.1MRq250g} no desinfecta un determinado volumen de agua, tanto en agua destilada como en agua de pozo. Por lo que es recomendable obtener la curva de ruptura de este material, bajo las mismas variables experimentales, pero incrementando el tiempo de contacto.

En sistema en flujo continuo se desinfectó un volumen de 150 mL en condiciones reales. Es de suma importancia realizar más estudios con el objetivo de aumentar el volumen de agua desinfectado.

REFERENCIAS

- Abatal, M., Olguin, M. T. 2012. Valuating of effectiveness of a natural and modified surface Mexican clinoptilolite rich-tuff in removing phenol and p-nitrophenol from aqueous solution. *Environ. Prot. Eng.* 4, 53 – 65.
- Akhavan, A., Sheikh, N., Khoylou, F., Naimian, F., Ataeivarjovi, E. 2014. Synthesis of antimicrobial silver/hydroxyapatite nanocomposite by gamma irradiation. *Radiation Physics and Chemistry.* 98, 46 – 50.
- Andreetta, H. A. 2003. Fármacos de Acción Prolongada: Mecanismos de Liberación. Usos de Distintos Modelos. *Lat. Am. J. Pharm.* 22, 355-64.
- Aparicio-Vázquez, S. 2013. Zeolitas modificadas con plata para el desarrollo de un sistema de desinfección de agua. Tesis de maestría. Facultad de Ingeniería. Centro Interamericano de Recursos del Agua. Universidad Autónoma del Estado de México.
- Aragón, J. F., González, R. S., Brizuela, N. G., Oliver, L. V. 2009a. estudio cinético de liberación in vitro en un biomaterial compuesto por HAP-200/POVIAC/CaCO₃. *Revista Iberoamericana de Polímeros.* 10, 119 – 130.
- Aragón, J. F., González, R. S., Fuentes, G. E. 2009. Cinética de liberación de cefalexiana desde un biomaterial compuesto por HAP-200/POVIAC/CaCO₃. *An. R. Acad. Nac. Farm.* 75, 345-363.
- Bandyopadhyaya, R., Sivaiah, M. V., Shankar, P. A. 2008. Silver-embedded granular activated carbon as an antibacterial medium for water purification. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology.* 83, 1177 – 1180.
- Barragán, P., Macedo, M. G., Olguín, M. T. 2016. Cadmium sorption by sodium and thiourea-modified zeolite-rich tuffs. *J. Environ. Sci.* (In press).
- Baumgartner, J., Murcott, S., Ezzati, M. 2007. Reconsidering ‘appropriate technology’: the effects of operating conditions on the bacterial removal performance of two household drinking-water filter systems. *Environ. Res. Lett.* 2, 1 – 6.

- Bekkum, H., Flanigen, E., Jansen, J. 1991. Introduction to zeolite science and practice. Elsevier. Amsterdam. 754pp.
- Bielefeldt, A. R., Kowalski, K., Summers, R. S. 2009. Bacterial treatment effectiveness of point-of-use ceramic water filters. *Water Research*. 43, 3559 – 3565.
- Bloss, F. D. 1999. Optical Crystallography. Mineralogical Society of America. pp 239.
- Bogle, K. A., Dhole, S. D., Bhoraskar, V. N. 2006. Silver nanoparticle: synthesis and size control by electron irradiation. *Nanotechnology*. 17, 3204 – 3208.
- Bosch, P., Olguín, M. T., Bulbulian, S. 2011. Zeolitas naturales características, propiedades y usos. Universidad Nacional Autónoma de México. 190 pp.
- Breck, D. W. 1974. Zeolite Molecular Sieves, Structure, Chemistry and Use. John Wiley & Sons. New York. USA. 771 pp
- Brook, I. 1989. Aerobic and anaerobic microbiology of biliary tract disease. *J. Clin. Microbiol.* 27, 2373 – 2375.
- Cabral, J. P. S. 2010. Water microbiology. Bacterial pathogens and water. *Int. J. Environ. Res. Public Health*. 7, 3657 – 3703.
- Castellano, J. J., Shafii, S. M., Ko, F., Donate, G., Wright, T. E., Mannari, R. J., *et al.* 2007. Comparative evaluation of silver-containing antimicrobial dressings and drugs. *Int Wound J*. 4, 114 – 22.
- Celik, F. E., Kim, T.-J., Bell, A. T. 2010. Effect of zeolite framework type and Si/Al ratio on dimethoxymethane carbonylation. *J. Catal.* 270, 185 – 195.
- Chick, H. 1908. An investigation of the laws of disinfection. *Journal of Hygiene*. 8, 92 – 158.
- CIA (Central Intelligence Agency). 2004. The World Factbook. Washington. DC.35
- Clasen, T. F., Haller, L. 2008. Water quality interventions to prevent diarrhoea: Cost and cost-effectiveness. World Health Organization. Geneva.
- Collart, D., Kepner, B., Mehrabi, S., Robinson, L., Mintz, E. A. 2006. Efficacy of oligodynamic metals in the control of bacteria growth in humidifier water tanks and mist droplets. *Journal Water Health*. 4, 149 – 156.
- Concepcion-Rosabal, B., Rodriguez-Fuentes. G., Bogdanchikova. N., Bosch, P., Avalos, M., Lara. V. H. 2005. Comparative study of natural and synthetic clinoptilolites containing silver in different states. *Microp. Mesop. Mat.* 86, 249 – 255.

- Crites, R. y Tchobanoglous, G. 2000. Sistema de manejo de aguas residuales para núcleos pequeños y descentralizados. Tomo I. Mc Graw Hill. Santafé de Bogotá, Colombia. 343 pp.
- Cuerda, C. E. M., Marín. B. M. T., Valenzuela, C. C. 2003. Un modelo cinético de desorción para describir los procesos de liberación “in vitro”. CONGRESO SEFIG Y JORNADAS TF. Memorias VI Congreso SEFIG y 3^{as} Jornadas TF. Departamento: Biofarmacia y Farmacocinética. Universidad de Alcalá. 453-456.
- Database of Zeolite Structures. 2018. En línea: [<http://asia.iza-structure.org/IZA-SC/framework.php?STC=LTA>].
- De la Rosa, I. 2007. Comportamiento de la roca zeolítica acondicionadas con plata, en el proceso de desinfección de agua residual de origen municipal. Tesis doctoral. Instituto Tecnológico de Toluca.
- De la Rosa-Gómez I., Olguín M. T., Alcántara D. 2008a. Bactericides of coliform microorganisms from wastewater using silver-clinoptilolite rich tuffs. *Applied Clay Science*. 40: 45-53.
- De la Rosa-Gómez I., Olguín M. T., Alcántara D. 2008b. Antibacterial behavior of silver-modified clinoptilolite–heulandite rich tuff on coliform microorganisms from wastewater in a column system. *Journal of Environmental Management*. 88: 853-863.19
- Desai, S. J., Simonelli, A. P., Higuchi, W. I. 1965. Investigation of factors influencing release of solid drug dispersed in inert matrices. *J Pharm Sci*. 54(10), 1459-64.
- Díaz-Nava, C., Olguín, M. T., Solache-Ríos, M. 2002. Water defluoridation by Mexican heulandite-clinoptilolite. *Separ. Sci. Technol*. 37, 3109 – 3128.
- Dobias, J., Bernier-Latmani, R. 2013. Silver Release from silver nanoparticles in natural waters. *Environmental science and technology*. 47, 4140 – 4146.
- Doty, A. C. 2015. Mechanistic analysis of in vitro and in vivo drug release from PLGA microspheres. Doctoral dissertation. Doctor of Philosophy (Pharmaceutical Sciences) in the University of Michigan
- Doula, M. 2006. Removal of Mn²⁺ ions from drinking water by using Clinoptilolite and a Clinoptilolite-Fe oxide system. *Water Research*. 40, 3167 – 3176.

- Drake, P. L., Hazelwood, K. J. 2005. Exposure-related health effects of silver and silver compounds: a review. *Ann. Occup. Hyg.* 49 (7), 575 – 585.
- Dyer, A. 2005. Ion-exchange properties of zeolites. *Studies in Surface Science and Catalysis.* 157, 181 – 205.
- EPA. 1999. Microbial and disinfection by-product rules - simultaneous compliance guidance manual. US Environmental Protection Agency. Doc. EPA 815-R-99-015.
- EPA. 2012. Edition of the Drinking Water Standards and Health Advisories. Office of Water, United States Environmental Protection Agency. EPA 822-S-12-001.
- Ershov, G. G. 1997. *Russian Chemical Reviews.* 66, 93 – 106.
- Ettenauer, J., Zuser, H., Kellner, K., Posniecek, T., Brandl, M. 2015. Development of an automated biosensor for rapid detection and quantification of *E. coli* in water. *Procedia Engineering.* 120, 376 – 379.
- Feng, Q. L., Wu, J., Chen, G. Q., Cui, F. Z., Kim, T. N., Kim, J.O. 2000. A mechanistic study of the antibacterial effect of silver ions on *Escherichia coli* and *Staphylococcus aureus*. *J. Biomed. Mater. Res.* 52, 662 – 668.
- Ferreira, L., Fonseca, A. M., Botelho, G., Almeida- Aguiar, C. and Neves, I. C. 2012. Antimicrobial activity of faujasite zeolites doped with silver. *Microporous and Mesoporous Materials.* 160, 126 – 132.
- Fiori, M. A., Paula, M. M. S., Bernardin, A. M., Riella, H. G., Angioletto, E. 2009. Bactericide glasses developed by Na⁺/Ag⁺ ionic exchange. *Materials Science and Engineering C.* 29, 1569 – 1573.
- Gangadharan, D., Harshvardan, K., Gnanasekar, G., Dixit, D., Popat, K. M., Anand, P.S. 2010. Polymeric microspheres containing silver nanoparticles as a bactericidal agent for water disinfection. *Water Research.* 44, 5481 – 5487.
- García, N. 2013. Estudio de la influencia de la temperatura durante la sorción de uranio (VI) en la superficie del ZrP₂O₇ en presencia de ácidos oxálico y salicílico. Tesis doctoral. Facultad de Química. Universidad Nacional Autónoma de México.
- Gasparyan, V. K., Bazukyan, I. L. 2013. Lectin sensitized anisotropic silver nanoparticles for detection of some bacteria. *Analytica Chimica Acta.* 766, 83 – 87.

- Genov, K., Georgiev, V., Batakliiev, T., Sarker, D. K. 2011. Ozone decomposition over silver-loaded perlite. *World Academy of Science, Engineering and Technology*. 56, 1015 – 1018.
- Grupo BIOMIX. 2015. Control de la contaminación electromagnética. En línea: [http://www.electromagneticos.es/product_images/uploaded_images/espectroelectromagnético.jpg].
- Gurunathan, S., Han, J. W., Dayem, A. A., Eppakayala, V., Park, J. H., Cho, S. G., Lee, K. J., Kim, J. H. 2013. Green synthesis of anisotropic silver nanoparticles and its potential cytotoxicity in human breast cancer cells (MCF-7). *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 19, 1600 – 1605.
- Gutiérrez, W. C. E., Mendoza, A. D., Mondragón, G. G., Pérez, H. R., Fernández, G. M. E., Pérez, A. M., Gutiérrez, W. E. S., Arenas, A. J. A., Chávez, C. A. 2010. Crecimiento controlado de estructuras unidireccionales de plata: síntesis, caracterización y aplicaciones. Capítulo de Libro. *Contribuciones del Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares al avance de la ciencia y la tecnología en México*. 26 pp. 433-447.
- Heidarpour, F., Wan Ab Karim Ghani, W., Fakhru'l-Razi, A., Sobri, S., Heydarpour, V., Zargar, M., Mozafari, M. 2011. Complete removal of pathogenic bacteria from drinking water using nano silver-coated cylindrical polypropylene filters. *Clean Technologies and Environmental Policy*. 13, 499 – 507.
- Higuchi, T. 1963. Mechanism of sustained-action medication. Theoretical analysis of rate of release of solid drug dispersed in solid matrices. *J. Pharm. Sci.* 52, 1145-1149.
- Horcajada, P., Rámila, A., Pérez-Pariente, J., Vallet-Regí, M. 2004. Influence of pore size of MCM-41 matrices on drug delivery rate. *Microporous and Mesoporous Materials*. 68, 105 – 109.
- Huh, A. J., Kwon, Y. J. 2011. “Nanoantibiotics”: A new paradigm for treating infectious diseases using nanomaterials in the antibiotics resistant era. *J. Control. Release*, doi:10.1016/j.jconrel.2011.07.002.
- Ilic, V., Saponjic, Z., Vodnik, V., Potkonjak, B., Jovancic, P., Nedeljkovic, J., Radetic, M. 2009. The influence of silver content on antimicrobial activity and color of cotton fabrics functionalized with Ag nanoparticles. *Carbohydrate Polymers*. 78, 564 – 569.

- Inoue, Y., Hoshino, M., Takahashi, H., Noguchi, T., Murata, T., Kanzaki, Y., Hamashima, H., Sasatsu, M. 2002. Bactericidal activity of Ag-zeolite mediated by reactive oxygen species under aerated conditions. *J. Inorg. Biochem.* 92, 37 – 42.
- Ismail, A. A., Tharwat, N. A. 2014. Antifungal activity of silver ion on ultrastructure and production of aflatoxin B1 and patulin by two mycotoxigenic strains, *Aspergillus flavus* OC1 and *Penicillium vulpinum* CM1. *Journal De Mycologie Médicale*. <http://dx.doi.org/10.1016/j.mycmed.2014.02.009>.
- Janata, E. 2003. Structure of the trimer silver cluster Ag_3^{2+} . *J Phys Chem B.* 107(30), 7334 – 7336.
- Janata, E., Henglein, A., Ershovt, B. G. 1994. First clusters of Ag^+ ion reduction in aqueous solution. *J Phys Chem.* 98, 10888 – 10890.
- Jiménez-Cedillo, M. J., Olguín, M. T., Fall, Ch. 2009. Adsorption kinetic of arsenates as water pollutant on iron, manganese and iron-manganese-modified clinoptilolite-rich tuffs. *Journal of Hazardous Materials.* 163, 939 – 945.
- Jiménez-Cedillo, M. J., Olguín, M. T., Fall, Ch., Colín. A. 2011. Adsorption capacity of iron- or iron-manganese-modified zeolite-rich tuffs for As (III) and As (V) water pollutants. *Applied Clay Science.* 54, 206 – 216.
- Johnston, H. J., Hutchison, G., Christensen, F. M., Peters, S., Hankin, S., Stone, V. 2010. A review of the in vivo and in vitro toxicity of silver and gold particulates: particle attributes and biological mechanisms responsible for the observed toxicity, *Crit. Rev. Toxicol.* 40 (4), 328 – 346.
- Kamat, P. V., Flumiani, M., Hartland, G. V. 1998. Picosecond dynamics of silver nanoclusters. Photoejection of electrons and fragmentation. *J Phys Chem B.* 102, 3123 – 3128.
- Kassae, M.Z., Sheikh, N., Akhavan, A. 2008. Antibacterial effects of a new dental acrylic resin containing Ag nanoparticles. *Journal of Applied Polymer Science.* 110, 1699 – 1703
- Khorshidi, A., Heidari, B., Inanlu, H. 2015. Anisotropic silver nanoparticles deposited on zeolite A. for selective Hg^{2+} colorimetric sensing and antibacterial studies. *Journal of Serbian Chemical Society.* 80, 779 – 787.

- Kim, S.-H., Lee, H.-S., Ryu, D.-S., Choi, S.-J., Lee, D.-S. 2011. Antibacterial activity of silver-nanoparticles against *Staphylococcus aureus* and *Escherichia coli*. Korean J. Microbiol. Biotechnol. 39, 77 – 85.
- Korsmeyer, R. W., Gurny, R., Doelker, E., Buri, P., Peppas, N. A. 1983. Mechanisms of solute release from porous hydrophilic polymers. International Journal of Pharmaceutics. 15, 25-35.
- Kotloff. K. L., Nataro, J. P., Blackwelder, W. C., Nasrin, D., Farag, T. H., Panchalingam, S., Wu, Y., Sow, S. O., Sur, D., Breiman, R. F., et al. *et al.*, 2013. Burden and aetiology of diarrhoeal disease in infants and young children in developing countries (the Global Enteric Multicenter Study, GEMS): a prospective, case–control study. Lancet. 382, 209 – 222.
- Kralj, M., Pavelic, K. 2003. Medicine on a small scale. How molecular medicine can benefit from self-assembled and nanostructured materials. European Molecular Biology Organization. 4, 1008 – 1012.
- Lee, G. P. 2010. The chemical properties and characterisation of photomorphous silver nanoparticles and their application as an antimicrobial agent. Doctorate of Philosophy thesis. Faculty of Chemistry. University of Wollongong.
- Lemic, J., Kovacevic, D., Tomasevic, M., Kovacevic, D., Stanic, T., Pfend, R. 2006. Removal of atrazine, lindane and diazinone from water by organo-zeolites. Water Research. 40, 1079 – 1085.
- Leofanti, G., Padovan, M., Tozzola, G., Venturelli, B. 1998. Surface area and pore texture of catalysts. Catalysis Today. 41, 207-219.
- Leonard, P., Hearty, S., Brennan, J., Danne, L., Quinn, J., Chakraborty, T., O’Kennedy, R. 2003. Advances in biosensors for detection of pathogens in food and water. Enzyme Microb. Technol. 32, 3–13.
- Li, J. H., Zhu, Y. Q., Ke, R., Hao, J. M. 2008b. Improvement of catalytic activity and sulfur-resistance of Ag/TiO₂-Al₂O₃ for NO reduction with propene under lean burn conditions. Appl. Catal. B-Environ. 80, 202 – 213.
- Li, L., Fan, M., Brown, R. C., Van Leeuwen, J. H., Wang, J., Wang, W., Song, Y., Zhang, P. 2009. Synthesis, Properties, and Environmental Applications of Nanoscale Iron-Based

- Materials: A Review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*. 36, 405 – 431.
- Li, Q., Mahendra, S., Lyon, D. Y., Brunet, L., Liga, M. V., Li D., Alvarez, P. J. J. 2008a. Antimicrobial nanomaterials for water disinfection and microbial control: Potential applications and implications. *Water research*. 42, 4591 – 4602.
- Lihareva, N., Dimova, L., Petrov, O., Tzvetanova, Y. 2010. Ag⁺ sorption on natural and Na-exchanged clinoptilolite from Eastern Rhodopes, Bulgaria, Microporous and Mesoporous. 130, 32 – 37.
- Link, S., El-Sayed, M.A. 1999. Spectral Properties and Relaxation Dynamics of Surface Plasmon Electronic Oscillations in Gold and Silver Nanodots and Nanorods. *J. Phys. Chem. B*. 103, 8410 – 8426.
- Liu, W. 2006. Nanoparticles and their biological and environmental applications. *Journal of Biosciencie and Bioengineering*. 102, 1 – 7.
- Lofton, C., Sigmund, W. 2005. Mechanisms Controlling Crystal Habits of Gold and Silver Colloids. *Adv. Funct. Mater.* 15, 1197 – 1208.
- Lungan, M-A., Popa, M., Racovita, S., Hitruc, G., Doroftei, F., Desbrieres, J., Vasiliu, S. 2015. Surface characterization and drug release from porous microparticlesbased on methacrylic monomers and xanthan. *Carbohydrate Polymers*. 125, 323 – 333.
- Mackintosh, G., Colvin, C. 2003. Failure of rural schemes in South Africa to provide potable water. *Env. Geol.* 44, 101 – 105.
- Madigan, M., Martinko, J., Parker, J. 2004. *Biología de los Microorganismos*. Pearson Prentice Hall. 10a Ed. España. 1011pp.
- Margeta, K., Zabukovec, N. L., Šiljeg, M., Farkas, A. 2013. Natural Zeolites in Water Treatment – How Effective is Their Use, *Water Treatment*, Dr. Ed. Walid Elshorbagy, InTech, DOI: 10.5772/50738. Available from: <http://www.intechopen.com/books/water-treatment/natural-zeolites-in-water-treatment-how-effective-is-their-use>.
- Matsumura, Y., Yoshikata, K., Kunisaki, S., Tsuchido, T. 2003. Mode of bactericidal action of silver zeolite and its comparison with that of silver nitrate. *Appl. Environ. Microbiol.* 69, 4278 – 7281.

- Mendoza, S. 2005. Estudio de plata coloidal como desinfectante de agua por normas oficiales mexicanas y por microscopía electrónica en *Escherichia coli* y *Streptococcus suis*. Tesis de licenciatura. Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán. Universidad Nacional Autónoma de México.
- Momba, M. N. B. 2009. Compilation of Guidelines for the Selection and Use of Home Water Treatment Systems and Devices. WRC PROJECT K5-1884-3.
- Momba, M. N. B., Makala, N., Zani, B., Brouckaert, B. M. 2005. Key causes of drinking water quality failure in a rural small water supply of South Africa. In: Lehr, J.H., Keeley, J. (Eds.), Water Encyclopedia – Domestic, Municipal, and Industrial Water Supply and Waste Disposal. John Wiley and Sons. Inc. pp. 221 – 227.
- Momba, M. N. B., Malakate, V. K., Theron, J. 2006. Abundance of pathogenic *Escherichia coli*, *Salmonella typhimurium* and *Vibrio cholerae* in Nkonkobe drinking water sources. J. Water Health. 04, 289 – 296.
- Morales, J., Morán, J., Quintana, M., Estrada, W. 2009. Síntesis y caracterización de plata por la ruta sol-gel a partir de nitrato de plata. Rev Soc Quím Perú. 75, 177 – 184.
- Mthombeni, N. H., Mpenyana-Monyatsi, L., Onyango, M. S., Momba, N. B. 2012. Breakthrough analysis for water disinfection using silver nanoparticles coated resin beads in fixed-bed column. Journal of Hazardous Materials. 217 – 218, 133 – 140.
- Mulvihill, M. J., Ling, X. Y., Henzie, J., Yang P. 2009. Anisotropic Etching of Silver Nanoparticles for Plasmonic Structures Capable of Single-Particles SERS. Journal American Chemical Society. 132, 268 – 274.
- Mumpton, F. A., Clayton, O. W. 1976. Morphology of zeolites in sedimentary rocks by scanning electron microscopy. Clays Clay Min. 24, 1 – 23.
- Murcott, S. 2006. Implementation, critical factors and challenges to scale-up of household drinking water treatment and safe storage systems. In: Background Paper on Household Water Treatment and Safe Storage (HWTS) for the Electronic Conference Hosted by USAID/Hygiene Improvement Project (HIP), pp. 1–39.
- Mwabi, J. K., Adeyemo, F. E., Mahlangu, T. O., Mamba, B. B., Brouckaert, B. M., Swartz, C. D., Offringa, G., Mpenyana-Monyatsi, L., Momba, M. N. B. 2011. Household water

- treatment systems: A solution to the production of safe drinking water by the low-income communities of Southern Africa. *Physics and chemistry of the earth*. 36, 1120 – 1128.
- Newton, W., Jones, M. 1949. Effectiveness of silver ions against cysts of *Entamoeba histolytica*. *Journal of the American Water Works Association*. 41, 1027.
- Ngo, Y. H., Li, D., Simon, G. P., Garnier, G. 2011. Paper surfaces functionalized by nanoparticles. *Advances in Colloid and Interface Science*. 163, 23 – 38.
- NMX-AA-008-SCFI-2000 Análisis de agua - determinación del pH - método de prueba (cancela a la NMX-AA-008-1980).
- Norma Mexicana NMX-AA-007-SCFI-2000. Análisis de agua-determinación de la temperatura en aguas naturales, residuales y residuales tratadas-método de prueba (cancela a la NMX-AA-007-1980). Publicada en el Diario Oficial de la Federación, 23 de enero de 2014.
- Norma Mexicana NMX-AA-051-SCFI-2001. Análisis de agua-determinación de metales por absorción atómica en aguas naturales, potables, residuales y residuales tratadas-método de prueba. Publicada en el Diario Oficial de la Federación, 13 de agosto de 2001.
- Norma Mexicana NMX-AA-093-SCFI-2000. Análisis de agua-determinación de la conductividad eléctrica.
- Norma Oficial Mexicana NOM-041-SSA1-1993. Bienes y servicios. Agua purificada envasada. Especificaciones sanitarias. Publicada en el Diario Oficial de la Federación, 29 de noviembre de 1994.
- Norma Oficial Mexicana NOM-127-SSA1-1994, Salud Ambiental. Agua para uso y consumo humano-límites permisibles de calidad y tratamientos a que debe someterse el agua para su potabilización. Publicada en el Diario Oficial de la Federación, 22 de noviembre de 2000.
- Norma Oficial Mexicana NOM-230-SSA1-2002. Salud ambiental. Agua para uso y consumo humano, requisitos sanitarios que se deben cumplir en los sistemas de abastecimiento públicos y privados durante el manejo del agua. Procedimientos sanitarios para el muestreo. Publicada en el Diario Oficial de la Federación, 1 de agosto de 2003.
- Nover, D. M., McKenzie, E. R., Joshi, G., Fleenor, W. E. 2013. Assessment of Colloidal Silver Impregnated Ceramic Bricks For Small-Scale Drinking Water Treatment Applications. *International Journal for Service Learning in Engineering*. 8, 18-35.

- Nowack, B. 2010. Chemistry. Nanosilver revisited downstream. *Science*. 330(6007), 1054–1055.
- Oberdörster, G., Oberdörster, E., Oberdörster, J. 2005. Nanotoxicology: an emerging discipline evolving from studies of ultrafine particles. *Environ. Health Perspect.* 113 (7), 823 – 939.
- OMS. 2004. Water, sanitation and hygiene links to health. Disponible en: [http://www.who.int/water sanitation health/en/factsfigures2004.pdf](http://www.who.int/water_sanitation_health/en/factsfigures2004.pdf) (consultado en abril 29, 2011).
- OMS. 2007. Combating Waterborne Disease at the Household Level: The International Network to Promote Household Water Treatment and Safe Storage. World Health Organization, Geneva, Switzerland.
- OMS. 2011. E. coli enterohemorrágica (EHEC). Disponible en: <http://www.who.int/mediacentre/factsheets/fs125/es/> (consultado en octubre 31, 2016).
- OMS/UNICEF. 2006. Meeting the MDG Drinking Water and Sanitation Target: The Urban and Rural Challenge of the Decade. World Health Organization/UNICEF Joint Monitoring Programmed for Water Supply and Sanitation, Geneva, Switzerland.
- Organización Panamericana de la Salud, 2007. Guía para la selección de sistema de desinfección. Lima. OPS-COSUDE/01-07.
- Oyanedel-Craver, V. A., Smith, J.A. 2007. Sustainable colloidal-silver-impregnated ceramic filter for point-of-use water treatment. *Environmental Science and Technology*. 42, 927 – 933.
- Pan. K-Y., Chien, C-H., Pu, Y-C., Liu, C-M., Hsu, Y-J., Yeh, J-W., Shih. H. 2014. Studies on the annealing and antibacterial properties of the silver-embedded aluminum/silica nanospheres. *Nanoscale Research Letters*. 9, 1 – 12.
- Panigrahi, S., Praharaj, S., Basu, S., Ghosh, S. K., Jana, S., Pande, S. 2006. Self-assembly of silver nanoparticles: Synthesis, stabilization, optical properties and application in surface-enhanced Raman Scattering. *Journal of Physical Chemistry*.
- Panikkanvalappil, R. S., Sreeprasad, T. S., Samal, A. K., Pradeep, T. 2011. Anisotropic nanomaterials: structure, growth, assembly, and functions. *Nano Reviews*. 5883, 1 – 62.
- Park, H. J., Kim, J. Y., Kim, J., Lee, J. H., Hahn, J. S., Gu, M. B., Yoon, J. 2009. Silver-ion-mediated reactive oxygen species generation affecting bactericidal activity. *Water research*. 43, 1027 – 1032.

- Peppas, N. A. 1985. Analysis of Fickian and non-Fickian drug release from polymers. *Pharm. Acta Helv.* 60, 110-1.
- Pescador, J. A. 2006. Nanopartículas bimetálicas de Au-Ag: síntesis, caracterización y su aplicación para el transporte térmico. Tesis de maestría. Centro de investigación en ciencia aplicada y tecnología avanzada. Instituto politécnico nacional.
- Petrik, L., Missengue, R., Fatoba, O., Tuffin, M., Sachs, J. 2012. SILVER / ZEOLITE NANO COMPOSITE-BASED CLAY FILTERS FOR WATER DISINFECTION. Report to the Water Research Commission. University of the Western Cape. SMME Red Seal.
- Phong, N. T. P., Thanh, N. V. K., Phuong, P. H. 2009. Fabrication of antibacterial water filter by coating silver nanoparticles on flexible polyurethane foams. *Journal of Physics: Conference Series.* 187, 012079.
- Popov, N., Yanev, Y., Iliev, T. Z., Popova, T. 2006. Clinoptilolitized pyroclastic rocks from Oaxaca (south Mexico): A mineralogical and technological study. *Proceedings of Zeolite'06–7th Int. Conf. on the occurrence, properties, and utilization of natural zeolites.* Socorro, New Mexico USA, pp. 208–209.
- Pritchard, M., Mkandawire, T., Edmondson, A., O'Neill, J. G., Kululanga, G. 2009. Potential of using plant extracts for purification of shallow well water in malawi. *Phys. Chem. Earth, Parts A/B/C.* 34, 799 – 805.
- Priyadarshini, S., Gopinath, V., Priyadharsshini, N. M., MubarakAli, D., Velusamy, P. 2013. Synthesis of anisotropic silver nanoparticles using novel strain, *Bacillus flexus* and its biomedical application. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces.* 102, 232 – 237.
- Prüss-Üstün, A., Bos, R., Gore, F., Bartram, J. 2004. Safer water, better health. Costs, benefits and sustainability of interventions to protect and promote health. World Health Organization. Geneva. 53 pp.
- Rai, A., Yadav, A., Gade, A. 2009. Silver nanoparticles as a new generation of antimicrobials. *Biotechnology Advances.* 27, 76 – 83.
- Rao, Y. N, Banerjee, D., Datta, A., Das, S.K., Guin, R., Saha, A. 2010. Gamma irradiation route to synthesis of highly re-dispersible natural polymer capped silver nanoparticles. *Radiation Physics and Chemistry.* 79, 1240 – 1246.

- Revina, D. A., Egorova, E. M., Karataeva, A. D. 1999. Russian Journal of Physical Chemistry. 73, 1708 – 1715.
- Rivera-Garza, M., Olguín, M.T., García-Sosa, I., Alcántara, D., Rodríguez-Fuentes, G. 2000. Silver supported on natural Mexican zeolite as an antibacterial material. Microporous and Mesoporous Materials. 39, 431 – 444.
- Rodríguez, M. J., Rodríguez, G., Serodes, J., Sadiq R. 2007. Subproductos de la desinfección del agua potable: formación, aspectos sanitarios y reglamentación. Interciencia. 32, 749 – 756.
- Rojas-Pavón, C. X., Olguín, M. T., Jiménez-Cedillo, M. J., Maubert, A. M. 2015. Sorption properties of modified clinoptilolite-and mordenite-rich tuffs for manganese removal from aqueous systems. Research and Reviews in Materials Science and Chemistry. 5, 29 – 61.
- Ruiz-Baltazar, A., Pérez. 2015. Kinetic Adsorption Study of Silver Nanoparticles on Natural Zeolite: Experimental and Theoretical Models. Applied Sciences. 5, 1869 – 1881.
- Sankar, M. U., Aigal, S., Maliyekkal, S. M., Chaudhary, A., Anshup., Kumar, A. A., Chaudhari, K., Pradeep, T. 2013. Biopolymer-reinforced synthetic granular nanocomposites for affordable point-of-use water purification. Proceedings of the national academy of sciences. 110, 8459 – 8464.
- Sau, T. K., Rogach, A. L. 2009. Nonspherical noble metal nanoparticles: colloid-chemical synthesis and morphology control. Adv Mater. 21, 1 – 24.
- Schoen, D. T., Schoen, A. P., Hu, L., Kim, H. S., Heilshorn, S. C., Cui, Y. 2010. High speed water sterilization using one-dimensional nanostructures. Nano Letters. 10, 3628 – 3632.
- Sergeev, B. M., Sergeev, G. B. 2007. Photoreduction of Ag⁺ ions and coalescence of silver nanoparticles in aqueous polyacrylate solutions. Colloid Journal. 69, 639 – 642.
- Sergeev, G. B. 2006. Nanochemistry. Elsevier. Amsterdam, ISBN-13:978-0-444-51956-6 250 pp.
- Shameli, K., Ahmad, M. B., Wan Yunus, W. Md., Ibrahim, N. A., Gharayebi, Y., Sedaghat, S. 2010. *Synthesis of silver/montmorillonite nanocomposites using γ -irradiation*. International Journal of Nanomedicine. 5, 1067 – 1077.

- Sheikh, N., Akhavan, A., Kassaei, M. Z. 2009. Synthesis of antibacterial silver nanoparticles by γ -irradiation. *Physica E*. 42, 132 – 135.
- Solomon, S. D., Bahadory, M., Jeyarajasingam, A. V., Rutkowsky, S. A., Borito, C., Mulfinger, L. 2007. *Nanoparticulas of Silver*. J. Chem. Ed. 2. 322 pp.
- Sondi, I., Salopek-Sondi, B. 2004. Silver nanoparticles as antimicrobial agent: a case study on *E. coli* as a model for Gram-negative bacteria. *J. Colloid Interface Sci.* 275, 177 – 182.
- Soriano, C. F., Molaes, G., Acuña, P. 2011. Incorporación de nanopartículas de plata en poliestireno de alto impacto: efecto sobre la cinética de polimerización y la estructura morfológica. *Revista Iberoamericana de Polímeros*. 12, 116 – 124.
- Su, H. L., Chou, C. C., Hung, D. J., Lin, S. H., Pao, I. C., Lin, J. H., Huang, F. L., Dong, R.-X., Lin, J. J. 2009. The disruption of bacterial membrane integrity through ROS generation induced by nanohybrids of silver and clay. *Biomaterials*. 30, 5979 – 5987.
- Tang, B., Sun, L., Li, J., Zhang, M., Wang, X. 2015. Sunlight-driven synthesis of anisotropic silver nanoparticles. *Chemical Engineering Journal*. 260, 99 – 106.
- Tang, B., Wang, J., Xu, S., Afrin, T., Xu, W., Sun, L., Wang, X. 2011. Application of anisotropic silver nanoparticles: Multifunctionalization of wool fabric. *Journal of Colloid and Interface Science*. 356, 513 – 518.
- Tartanson, M. A., Soussan, L., Rivallin, M., Chis, C., Penaranda, D., Lapergue, R., Calmels, P., Faur, C. 2014. A new silver based composite material for SPA water disinfection. *Water Research*. 63, 135 – 146.
- Teutli, S. 2014. Estudio comparativo de adsorbentes para la remoción de iones fluoruro del agua de uso y consumo en México. Tesis doctoral. Facultad de Ingeniería. Universidad Autónoma del Estado de México.
- Trogolo, J. A. 2006. *Carbón Activado: Avances Modernos para una Tecnología Antigua*. Tecnología de Sciessent. Wakefield, Massachusetts.
- Tsitsishvili, G. V., Andronikashvili, T. G., Kirov, G. N., Filizova, L. D. 1992. *Natural Zeolites*, Ellis Horwood Limited, Chichester.
- Van der Laan, H., Van Halem, D., Smeets, P. W. M. H., Soppe, A. I. A., Kroesbergen, J., Wubbels, G., Nederstigt, J., Gensburger, I., Heijman, S. G. J. 2014. *Bacteria and virus*

- removal effectiveness of ceramic pot filters with different silver applications in a long term experiment. *Water research*. 51, 47 – 54.
- Venter, S. N. 2000. *Rapid Microbiological Monitoring Methods: The Status Quo*. IWA the Blue Pages, London.
- Wang, S., Dou, T., Li, Y., Zhang, Y., Li, X., Yan, Z. 2004. Synthesis, characterization and catalytic properties of stable mesoporous molecular sieve MCM-41 prepared from zeolite mordenite. *Journal of Solid State Chemistry*. 177, 4800 – 4805.
- Wang, S., Peng, Y. 2010. Natural zeolites as effective adsorbents in water and wastewater treatment. *Chemical Engineering Journal*. 156, 11 – 24.
- Wijnhoven, S. W. P., Peijnenburg, W. J. G. M., Herberts, C. A., Hagens, W. I., Oomen, A. G., Heugens, E. H. W., Roszek, B., Bisschops, J., Gösens, I., Van de Meent, D., Dekkers, S., De Jong, W. H., Van Zijverden, M., Sips, A. J. A. M. and Geertsma, R. E. 2009. Nano-silver - A review of available data and knowledge gaps in human and environmental risk assessment. *Nanotoxicology*. 3(2), 109-138.
- Xu, W., Riikonen, J., Lehto, V-P. 2013. Mesoporous systems for poorly soluble drugs. *Int. J. Pharm.* 453, 181 – 197.
- Yamamoto, T., Kudo, T., Yamamoto, T., Kawai, J. 2013. Analysis of coordination environment of aluminum species in zeolites and amorphous silica–alumina by X-ray absorption and emission spectroscopy. *Microporous Mesoporous Mater.* 182, 239 – 243.
- Zhang, H., Oyanedel-Craver, V. 2012. Evaluation of the disinfectant performance of silver nanoparticles in different water chemistry conditions. *J. Environ. Eng.* 138, 58 – 66.
- Zhao, W. R., Chen, H. R., Li, Y. S., Li, L., Lang, M. D., Shi, J. L. 2008. Uniform rattle-type hollow magnetic mesoporous spheres as drug delivery carriers and their sustained-release property. *Adv. Funct. Mater.* 18, 2780–2788.
- Zhu, Y. J., Qian, Y., Li, X., Zhang, M. 1997. γ -Radiation synthesis and characterization of polyacrylamide-silver nanocomposites. *Chem Commun.* 7, 1081 – 1082.

Producción científica

Ponente en el **XXVII Congreso Técnico científico ININ-SUTIN** con el tema: “Desorción controlada de Ag empleando una zeolita natural”. Realizado en el Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares “Dr. Nabor Carrillo Flores”, el 4 al 7 diciembre de 2017.

Participación con la conferencia: “Nanotecnología para el tratamiento del agua” a estudiantes de la **Escuela Preparatoria Oficial Núm. 44**, en el marco de la semana de la Ciencia y Tecnología. Temoaya, México 27 de octubre de 2017.

Ponente en el **XVI Congreso Internacional y XXII Congreso Nacional de Ciencias Ambientales** con la ponencia: “Desempeño de columnas empacadas con diversas masas de zeolita natural-plata para la desinfección del agua”. Realizado en la Unidad Académica Chetumal de la Universidad de Quintana Roo, del 7 al 9 de junio de 2017.

Participación con la conferencia: “Caracterización y efecto bactericida de nanopartículas de plata, sintetizadas en zeolita natural” a estudiantes de la carrera de Ingeniería Ambiental del **Tecnológico de Estudios Superiores de Tianguistenco**, en el marco de la celebración del día mundial del Medio Ambiente, el 5 de junio de 2017.

Ponente en el **XXVI Congreso Técnico científico ININ-SUTIN** con el tema: “Comportamiento bactericida de microorganismos coliformes frente a zeolita modificada de plata empacada en una columna de un sistema en flujo continuo”. Realizado en el Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares, el 5 al 7 diciembre de 2016.

Ponente en el **Curso-Taller Temas Actuales de Ciencias del Agua** con el tema: “Desorción de Ag de la zeolita-Ag de un sistema en flujo continuo”. Realizado en la Facultad de Ingeniería, Universidad Autónoma del Estado de México, el 23 y 24 de noviembre de 2016.

Ponente en el **XXV Congreso Técnico científico ININ-SUTIN** con el tema: “Nanopartículas metálicas soportadas en una zeolita natural y su actividad biológica”. Realizado en el Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares, el 8 al 10 diciembre de 2015.

Ponente en los **Seminarios del Departamento de Química del Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares** con los trabajos:

- 1) “Desinfección del agua por zeolitas modificadas con plata”, realizado el 5 de junio de 2015.
- 2) “Cinética del proceso de desinfección empleando zeolita-Ag en *E. coli*”, realizado el 17 de junio de 2016.

Estructura del artículo:

Cinéticas de inactivación de *E. coli* empleando zeolita modificada con plata nanométrica

S. Aparicio-Vázquez^{a, c}, M.T. Olguín^{a*}, D. Alcántara^b, V. Petranovskii^d, C. Fall^c, M. Islas^c

^a Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares, ININ, Departamento de Química, ^b Departamento de Biología, Carretera México-Toluca S/N, km. 36.5, La Marquesa Ocoyoacac, Apartado Postal 18-1027, México D.F., México.

^c Universidad Autónoma del Estado de México, Facultad de Ingeniería, Centro Interamericano de Recursos del Agua, CIRA, km 14.5 de la Carretera Toluca, Ixtlahuaca, Unidad San Cayetano, Estado de México, México.

^d Universidad Nacional Autónoma de México, Centro de Nanociencias y Nanotecnología, Apartado Postal 14, Ensenada, B.C., 22800, México.

* Corresponding author. Tel.: +52 5553297200x2262; fax: +52 5553297301.

E-mail addresses: teresa.olguin@inin.gob.mx

(M.T. Olguín).

A CONTINUACIÓN DE ANEXAN LAS CONSTANCIAS



XXVII
CONGRESO
Técnico Científico
ININ-SUTIN



El Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares
y el Sindicato Único de Trabajadores de la Industria Nuclear

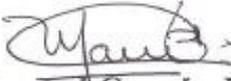
Otorgan el presente
Reconocimiento

a: Sandra Aparicio Vázquez, María Teresa Olgún Gutiérrez,
David Alcántara Díaz, Marina Islas Espinoza y Cheikh Fall

Por la presentación del trabajo:

Desorción controlada de Ag empleando una zeolita natural


Dra. Lydia Concepción Paredes Gutiérrez
Directora General
Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares


Ing. Manuel García Barajas
Secretario General
Sindicato Único de Trabajadores de la Industria Nuclear

Diciembre de 2017



GOBIERNO DEL
ESTADO DE MÉXICO

"2017. Año del Centenario de las Constituciones Mexicana y Mexiquense de 1917."

La Escuela Preparatoria Oficial, Núm. 44

Otorga el Presente

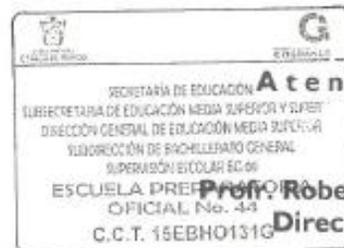
Reconocimiento

A la Mtra. Sandra Aparicio Vázquez

Por su valiosa participación impartiendo la conferencia "Nanotecnología para el tratamiento del agua"

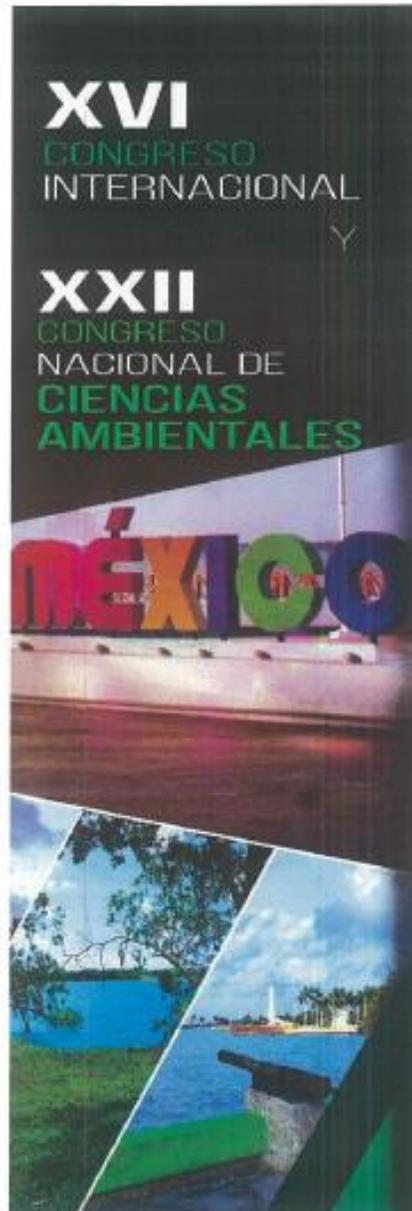
En el marco de la Semana de la Ciencia y Tecnología 2017

Temoaya, México, 27 de Octubre de 2017.



[Firma manuscrita]

Prof. Roberto Ruiz Estrada
Director Escolar



UNIVERSIDAD DE QUINTANA ROO



Congreso
XVI Internacional
XXII Nacional

Constancia

A:

SANDRA APARICIO VÁZQUEZ, MARÍA TERESA OLGUÍN GUTIÉRREZ,
DAVID ALCÁNTARA DÍAZ, MARINA ISLAS ESPINOZA, CHEIKH FALL.

POR HABER IMPARTIDO LA PONENCIA DENOMINADA
"DESEMPEÑO DE COLUMNAS EMPACADAS CON DIVERSAS MASAS DE ZEOLITA
NATURAL-PLATA PARA LA DESINFECCIÓN DEL AGUA".
DEL 7 AL 9 DE JUNIO DE 2017 EN LA UNIDAD ACADÉMICA CHETUMAL DE LA
UNIVERSIDAD DE QUINTANA ROO.

MTRO. ÁNGEL E. RIVERO PALOMO
RECTOR

DRA. GISELA V. CAMPOS ÁNGELES
PRESIDENTE ANCA



TECNOLÓGICO NACIONAL DE MÉXICO



El Tecnológico de Estudios Superiores de Tianguistenco

Otorga la presente

CONSTANCIA

A:

M. en C. Sandra Aparicio Vázquez

Por haber impartido la conferencia:

**“CARACTERIZACIÓN Y EFECTO BACTERICIDA DE NANOPARTÍCULAS DE PLATA,
SINTETIZADAS EN ZEOLITA NATURAL”**

a estudiantes de la carrera de Ingeniería Ambiental,
en el marco de la celebración del día mundial del Medio Ambiente,
el 5 de junio de 2017.

Lic. Laura Isabel Hernández Pichardo
Directora General del TEST



“Conectando al hombre con la naturaleza”



Instituto nacional de
investigaciones nucleares



El Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares y el Sindicato Único de Trabajadores de la Industria Nuclear

Otorgan el presente reconocimiento a:

*Sandra Aparicio Vázquez, María Teresa Olguín Gutiérrez, David Alcántara Díaz,
Marina Islas Espinoza y Cheikh Fall*

Por la presentación del trabajo:

*Comportamiento bactericida de microorganismos coliformes frente a zeolita modificada
de plata empacada en una columna de un sistema en flujo continuo*

Centro Nuclear Dr. Nabor Carrillo Flores; Diciembre de 2016

Dra. Lydia Concepción Paredes Gutiérrez
Directora General
Instituto Nacional de
Investigaciones Nucleares

Dr. Hilarión Simón Cruz Galindo
Secretario General
Sindicato Único de Trabajadores
de la Industria Nuclear



UAEM | Universidad Autónoma
del Estado de México

Facultad de Ingeniería
Centro Interamericano de Recursos del Agua

Otorgan la presente

CONSTANCIA

A: Sandra Aparicio Vázquez

Por su participación como ponente en el

*8º CURSO-TALLER "TEMAS ACTUALES
EN CIENCIAS DEL AGUA"*

llevado a cabo el 23 y 24 de noviembre de 2016
con una duración de 16 horas.

Toluca, Estado de México, Méx.




Dr. Daury García Pulido

Coordinador del Centro
Interamericano
de Recursos del Agua (CIRA)


Dra. María Vicenta Esteller Alberich

Comité Organizador



El Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares
y el Sindicato Único de Trabajadores de la Industria Nuclear

Otorgan el presente reconocimiento a:

Aparicio V. S., Olguín G. M. T., Alcántara D. D., Fall C.,
Islas E. M.*

Por la presentación del trabajo:

Nanopartículas metálicas soportadas en una zeolita natural y su actividad
biológica

Dra. Lydia Concepción Paredes Gutiérrez
Directora General
Instituto Nacional de
Investigaciones Nucleares

Dr. Hilarion Simón Cruz Galindo
Secretario General
Sindicato Único de Trabajadores
de la Industria Nuclear



EL INSTITUTO NACIONAL DE INVESTIGACIONES NUCLEARES EXPRESA SU RECONOCIMIENTO A LA

M.C. Sandra Aparicio Vázquez

POR SU PARTICIPACIÓN EN NUESTRO CICLO DE SEMINARIOS DEPARTAMENTALES DE QUÍMICA, CON EL TEMA:

DESINFECCIÓN DEL AGUA POR ZEOLITAS MODIFICADAS CON PLATA.

CENTRO NUCLEAR "DR. NABOR CARRILLO FLORES", 5 DE JUNIO DEL 2015.


M. EN C. EDUARDO DE LA CRUZ SÁNCHEZ
GERENTE DE CIENCIAS BÁSICAS


M. EN C. GLÓRIA IRENE CARMONA CHIT
JEFA DEL DEPARTAMENTO DE QUÍMICA



EL INSTITUTO NACIONAL DE INVESTIGACIONES NUCLEARES EXPRESA SU RECONOCIMIENTO A

M. en C. Sandra Aparicio Vázquez

POR SU PARTICIPACIÓN EN NUESTRO CICLO DE SEMINARIOS DEPARTAMENTALES DE QUÍMICA, CON EL TEMA:

"Cinética del proceso de desinfección empleando zeolita-Ag en E. coli"

CENTRO NUCLEAR "DR. NABOR CARRILLO FLORES", 17 DE JUNIO DEL 2016.

M. EN C. GLÓRIA IRENE CARMONA CHIT
JEFA DEL DEPARTAMENTO DE QUÍMICA