



SEP

SES

TecNM

INSTITUTO TECNOLÓGICO DE TOLUCA

**“DESINFECCIÓN Y DECLORACIÓN DE SOLUCIONES
ACUOSAS EN PRESENCIA DE *E. coli* POR
COMPÓSITOS DE ZEOLITA NATURAL CON
NANOPARTÍCULAS DE PLATA Y QUITOSANO”**

TESIS

**QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:
DOCTORA EN CIENCIAS AMBIENTALES**

PRESENTA:

YESENIA PÉREZ JIMÉNEZ

No. DE CONTROL: 0628D0909

DIRECTOR

DR. ISAÍAS DE LA ROSA GÓMEZ

CODIRECTORA

DRA. MARÍA TERESA OLGUÍN GUTIERREZ

METEPEC, ESTADO DE MÉXICO, JUNIO DE 2022



EDUCACIÓN
SECRETARÍA DE EDUCACIÓN PÚBLICA



TECNOLÓGICO
NACIONAL DE MÉXICO

Instituto Tecnológico de Toluca
División de Estudios de Posgrado e Investigación

Metepec, Edo. de México, 21/junio/2022

DR. JOSÉ LUIS GARCÍA RIVAS
JEFE DE LA DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE
POSGRADO E INVESTIGACIÓN
PRESENTE

Por este medio comunicamos a usted que la comisión Revisora designada para analizar la tesis denominada **"DESINFECCIÓN Y DECLORACIÓN DE SOLUCIONES ACUOSAS EN PRESENCIA DE *E. coli* POR COMPÓSITOS DE ZEOLITA NATURAL CON NANOPARTÍCULAS DE PLATA Y QUITOSANO"**, que como parte de los requisitos para obtener el grado académico de Doctor en Ciencias Ambientales presenta la **C. Yesenia Pérez Jiménez** con número de control **0628D0909** para sustentar el acto de Recepción Profesional, ha dictaminado que dicho trabajo reúne las características de contenido y calidad para proceder a la impresión del mismo.

ATENTAMENTE

Dr. Isaias De la Rosa Gómez
DIRECTOR DE TESIS

Dra. María Teresa Olguín Gutiérrez
CODIRECTOR DE TESIS

Dra. Claudia Rosario Muro Urista
REVISOR DE TESIS

Dra. María del Carmen Carreño
REVISOR DE TESIS

Dr. Francisco Javier Illescas Martínez
REVISOR DE TESIS

Dr. José Luis García Rivas
REVISOR DE TESIS

ccp. Archivo
JLGR/IMAB



Av. Tecnológico S/N, Col. Agrícola Bellavista, C.P. 52149, Metepec, Edo. de México. Tels. Dirección 722 208 72 05, Subd. Académica 722 208 7207, Subd. de Planeación 206 7206, Subd. Administrativa 722 208 7208, Conmut. 722 208 72 00, e-mail: info@toluca.tecnm.mx, tecnm.mx | toluca.tecnm.mx



2022 Flores
Magón
PREVENCION DE LA CORRUPCION



EDUCACIÓN
SECRETARÍA DE EDUCACIÓN PÚBLICA



TECNOLÓGICO
NACIONAL DE MÉXICO

Instituto Tecnológico de Toluca
División de Estudios de Posgrado e Investigación

Metepec, Edo. De México., 27/junio/2022
DEPI-3200-DCAM-37/2022

C. Yesenia Pérez Jiménez
CANDIDATO AL GRADO DE DOCTORA EN CIENCIAS
AMBIENTALES
PRESENTE

De acuerdo con los Lineamientos para la Operación de los Estudios de Posgrado en el Tecnológico Nacional de México y las disposiciones en este Instituto, habiendo cumplido con todas las indicaciones que la Comisión Revisora realizó con respecto a su Trabajo de Tesis titulado **"DESINFECCIÓN Y DECLORACIÓN DE SOLUCIONES ACUOSAS EN PRESENCIA DE *E. coli* POR COMPÓSITOS DE ZEOLITA NATURAL CON NANOPARTÍCULAS DE PLATA Y QUITOSANO"**, la División de Estudios de Posgrado e Investigación de este Instituto, concede la Autorización para que proceda a la impresión del mismo.

Sin más por el momento, quedo de usted.

ATENTAMENTE

"Excelencia en educación tecnológica"

"Educación, integridad y ciencia"

JOSÉ LUIS GARCÍA RIVAS
JEFE DE LA DIVISIÓN DE
ESTUDIOS DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN



ccp. Archivo
JLGR/IMAB



Av. Tecnológico S/N, Col. Agrícola Bellavista, C.P.52149, Metepec, Edo. de México. Tels. Dirección 722 208 72 05, Subd. Académica 722 208 7207, Subd. de Planeación 208 7206, Subd. Administrativa 722 208 7208, Conmut. 722 208 72 00, e-mail: info@toluca.tecnm.mx, tecnm.mx | toluca.tecnm.mx



2022 Flores
Año de Magón
PRESIDENTE DE LA REVOLUCIÓN MEXICANA

AGRADECIMIENTOS

Al Instituto Tecnológico de Toluca y al Laboratorio de Investigación en Ingeniería Ambiental por el apoyo recibido para mi desarrollo como profesionista y en la realización de los estudios de doctorado en Ciencias Ambientales.

Al Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares (ININ), por todas las facilidades otorgadas para poder realizar esta investigación.

A mis directores y revisores: Dra María Teresa Olguín, Dr. Isaías de la Rosa Gómez, por darme la oportunidad de trabajar con ellos. Mtro. David Alcántara Díaz, Dra. Claudia Rosario Muro Urista, Dra. María del Carmen Carreño De León y Dr. Francisco Javier Illescas Martínez por sus comentarios para la realización de esta tesis.

Agradezco al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por el apoyo otorgado a través de la beca No. 709440

RESUMEN

La plata en su forma iónica inhibe la reproducción de microorganismos en el agua residual de origen municipal y agua potable. Sin embargo, existen limitaciones en su uso, debido a que en medio acuoso y en presencia de cloruros forma precipitados de AgCl los cuales inhiben su efecto antibacterial. Este impedimento puede limitarse mediante el uso de nanopartículas de plata soportadas en una matriz zeolítica y a polímeros como el quitosano, para formar un material compuesto que aumente las características del material original. Por ello en esta investigación se evaluó el efecto antibacterial del compósito de zeolita natural con nanopartículas de plata - quitosano (ZnAg-Q) y para propósitos de comparación se empleó una zeolita modificada con AgNO₃ (ZAg) e irradiada con ⁶⁰Co (ZnAg) para la obtención de las nanopartículas, y perlas de quitosano (PQ). Se eligió como microorganismo de prueba la *Escherichia coli* (*E. coli*), la cual se suspendió en disoluciones acuosas con y sin la presencia de iones cloruro para determinar el efecto de la concentración de iones Cl⁻ y de la plata total. El proceso se llevó a cabo en lote y en flujo continuo.

Los resultados mostraron que el tiempo de mortandad microbiana, a una concentración inicial de 1x10⁸ células *E. coli* /100 mL, fue de 30 min para ZAg y ZnAg. Sin embargo, para las soluciones con cloruros aumentó el tiempo de decaimiento. Para el compósito húmedo (ZnAg-Q₂₀₀), la mortandad se alcanzó en un tiempo de 2 h, en ausencia de iones cloruro. Para valorar la cinética de decaimiento celular de *E. coli*, se empleó el modelo de Chick y Chick modificado; encontrado que las constantes de velocidad fueron similares. Para los datos experimentales de las isotermas de sorción de iones cloruros para los materiales zeolíticos y el compósito, estos tuvieron un buen ajuste al modelo de pseudo-segundo orden. Por último, el sistema de flujo continuo con compósitos en ausencia de iones cloruros, la curva de ruptura se encontró a las 7 h; en cambio con iones Cl⁻ no se alcanzó la mortandad total de la *E. coli*. Los valores obtenidos de plata por absorción atómica estuvieron por debajo del límite permitido por la normatividad mexicana vigente (0.5 – 0.1 mg/L) al llegar al tiempo de decaimiento de la *E. coli* para todos los materiales sin la presencia de cloruros.

ABSTRACT

Silver in its ionic form inhibits the reproduction of microorganisms in municipal wastewater and drinking water. However, there are limitations in its use because, in aqueous media and the presence of chlorides, it forms AgCl precipitates which inhibit its antibacterial effect. This impediment can be limited by using silver nanoparticles supported in a zeolitic matrix and polymers, such as chitosan, to form a composite material that improves the characteristics of the original material. Therefore, this research evaluated the antibacterial effect of the natural zeolite composite with silver nanoparticles-chitosan (ZnAg-Q). For comparison purposes, zeolite modified with AgNO₃ (ZAg) and irradiated with ⁶⁰Co (ZnAg) was used to obtain the nanoparticles and chitosan pearls (PQ). *Escherichia coli* (*E. coli*) was chosen as the test microorganism, suspended in aqueous solutions with and without chloride ions, to determine the effect of the concentration of Cl⁻ ions and total silver. The process was carried out in batch and continuous flow. The results showed that at an initial concentration of 1x10⁸ *E. coli* cells /100 mL, the microbial killing time was 30 min for ZAg and ZnAg. However, for the chloride-containing solutions, the decay time increased. For the wet composite (ZnAg-Q₂₀₀), mortality was reached within 2 h, without chloride ions. To assess the cell decay kinetics of *E. coli*, the modified Chick and Chick model was used; the rate constants were similar. The experimental data of chloride ion sorption isotherms for natural zeolite and composite materials fitted well the pseudo-second-order model. Finally, in the continuous flow system with composites in the absence of chloride ions, the breakthrough curve was observed at 7 h; on the other hand, total *E. coli* mortality did not reach when chloride ions were in the microorganism suspension. The values obtained for silver by atomic absorption were below the limit allowed by current Mexican regulations (0.5 - 0.1 mg/L) at the decay time of *E. coli* for all materials without chlorides.

CONTENIDO

	Página
AGRADECIMIENTOS	iv
RESUMEN	v
ABSTRACT	vi
RELACIÓN DE TABLAS	xi
RELACIÓN DE FIGURAS	xiii
NOMENCLATURA	xvii
INTRODUCCIÓN	1
1. FUNDAMENTOS	3
1.1. Agua	3
1.1.1 Microorganismos patógenos	4
1.1.1.1 Coliformes totales	5
1.1.1.2 <i>Escherichia coli</i>	5
1.2. Desinfección del agua	6
1.2.1 Cloro	8
1.2.2 Plata	9
1.2.2.1 Nanopartículas de plata	11
1.2.2.2 Mecanismos de acción de las nanopartículas de plata en microorganismos	12
1.3. Decloración	14
1.4. Características y propiedades de las zeolitas	15
1.4.1 Clinoptilolita.	16
1.4.2 Zeolitas modificadas con iones metálicos	17
1.4.3 Zeolitas modificadas con nanopartículas de plata	19
1.5. Características del quitosano	22
1.6. Compósitos	24
1.7. Adsorción.	26
1.7.1 Cinética de sorción	27
1.7.2 Adsorción mediante flujo continuo	28

1.8	Modelo aplicado a la cinética de desinfección	30
1.9	Modelo aplicado a la desorción de plata	31
2.	MÉTODO	32
2.1	Acondicionamiento de la zeolita natural con NaCl	33
2.2	Acondicionamiento de la zeolita sódica con AgNO ₃	33
2.3	Obtención de las nanopartículas de plata a partir de la zeolita plata.	34
2.4	Obtención de perlas de quitosano con glicerol	34
2.5	Compósitos zeolita nanopartículas de plata y quitosano	35
2.5.1	Degradación de perlas de quitosano y compósitos	35
2.5.2	Cálculo del porcentaje de humedad de las perlas de quitosano con glicerol y de los compósitos	35
2.6	Caracterización de los materiales	36
2.6.1	Microscopía electrónica de barrido (MEB) y análisis elemental por espectroscopía de rayos X de energía dispersa (EDS)	36
2.6.2	Difracción de rayos X (DRX)	37
2.6.3	Análisis por espectroscopia de infrarrojo (IR)	37
2.6.4	Microscopia electrónica de transmisión (TEM)	37
2.7	Preparación del cultivo de noche	37
2.8	Cinética de desinfección con los diferentes materiales en sistema en lote	38
2.9	Cinética de decloración de soluciones acuosas en presencia de <i>E. coli</i>	39
2.10	Sistema en flujo continuo para compósitos de zeolita nanopartículas de plata y quitosano	40
3.	RESULTADOS	42
3.1.	Acondicionamiento de la zeolita Oaxaca con NaCl	42
3.2.	Acondicionamiento de la zeolita ZNa con AgNO ₃	42
3.3.	Irradiación gamma con ⁶⁰ Co	42
3.4.	Obtención de perlas de quitosano y compósitos	43
3.5.	Caracterización de los materiales por SEM y EDS	44
3.5.1	Materiales zeolíticos ZAg y ZnAg	44

3.5.2 Perlas de quitosano y compósitos	46
3.5.3 Análisis elemental por EDS del material zeolítico	47
3.5.4 Análisis elemental por EDS en perlas de quitosano y compósitos	49
3.6. Caracterización por TEM de la zeolita con nanopartículas de plata y nanopartículas de plata sin la zeolita.	50
3.7. Análisis por difracción de rayos X (DRX)	52
3.8. Espectroscopia de infrarrojo (IR).	55
3.9. Cinética de desinfección por la zeolita natural modificada con plata (ZAg) en solución acuosa en ausencia y presencia de iones cloruro.	58
3.10 Cinética de desinfección por la zeolita plata irradiada con ^{60}Co (ZnAg) en solución acuosa de Cl^- y sin cloruros.	62
3.11 Cinética de desinfección por los compósitos secos (ZnAg-Q ₁₀ y ZnAg-Q ₂₀) en solución acuosa en ausencia y presencia de iones cloruro.	66
3.12 Cinética de desinfección por compósitos húmedos (ZnAg-Q ₂₀₀) en solución acuosa en ausencia y presencia de iones cloruro.	71
3.13 Cinética de desinfección con perlas de quitosano (PQ) en soluciones acuosas en ausencia y presencia de iones cloruro.	75
3.14 Cinética del proceso de desinfección	76
3.15 Cinética de desorción de la plata	78
3.16 Cinética de decloración por la zeolita natural modificada con plata (ZAg) y zeolita plata irradiada con ^{60}Co (ZnAg)	80
3.17 Cinética de decloración por los compósitos de zeolita con nanopartículas de plata y quitosano (ZnAg-Q ₁₀ y ZnAg-Q ₂₀)	84
3.18 Cinética de decloración por los compósitos húmedos de zeolita con nanopartículas de plata y quitosano	86
3.19 Decloración con perlas de quitosano	89
3.20 Difusión intraparticular	90
3.21 Desinfección por los compósitos húmedos de zeolita con nanopartículas de plata y quitosano (ZnAg-Q) en flujo continuo en ausencia y presencia de iones cloruro	91

3.22 Decloración por compósitos de zeolita con nanopartículas de plata y quitosano en sistema de flujo continuo	94
4. CONCLUSIONES	97
5. REFERENCIAS	100
ANEXO A LECTURA DE UFC Y SORCIÓN DE CLORUROS	119
ANEXO B CINÉTICA DE DESINFECCIÓN Y MODELO DE HIGUCHI	122
ANEXO C PRODUCCIÓN CIENTÍFICA	124

RELACIÓN DE TABLAS

	Páginas
Tabla 3.1	Resultados EDS de la ZO, ZNa, ZAg y ZnAg. 49
Tabla 3.2	Resultado del EDS del quitosano, PQ50 y ZnAg-Q. 50
Tabla 3.3	Concentración de plata medida hasta el tiempo de decaimiento total de la cinética de desinfección de la ZAg sin iones cloruro. 60
Tabla 3.4	Concentración de plata total de la cinética de desinfección de la ZnAg sin iones cloruro. 65
Tabla 3.5	Modelo de Chick aplicado al decaimiento celular de <i>E. coli</i> para los diferentes materiales zeolíticos. 77
Tabla 3.6	Modelos de Chick modificado aplicado al decaimiento celular de <i>E. coli</i> para los diferentes materiales zeolíticos. 77
Tabla 3.7	Parámetros del proceso de desinfección de los materiales zeolíticos y compósitos empleando el modelo de Higuchi y Korsmeyer-Peppas. 79
Tabla 3.8	Porcentaje de remoción de los iones cloruro a una concentración inicial de 65 mg /L de la ZAg y ZnAg a diferentes tiempos. 80
Tabla 3.9	Parámetros obtenidos de la aplicación de los modelos cinéticos para la decloración de soluciones acuosas con <i>E. coli</i> por la ZAg y ZnAg. 83
Tabla 3.10	Parámetros obtenidos de la aplicación de los modelos cinéticos para la decloración de soluciones acuosas con <i>E. coli</i> por los compósitos con 10 (ZnAg-Q ₁₀) y 20 mg (ZnAg-Q ₂₀). 85
Tabla 3.11	Parámetros obtenidos con los modelos cinéticos para la decloración de soluciones acuosas con <i>E. coli</i> por los compósitos húmedos con 200 mg. 88

Tabla 3.12	Parámetros obtenidos de los modelos de Lagergren, Ho y McKay y Elovich, a una concentración inicial de 65mg/L de cloruros para PQ50 base seca.	89
Tabla A1	UFC de la cinética de desinfección por los materiales zeolíticos y compósitos en solución acuosa de cloruros.	119
Tabla A2	UFC de la cinética de desinfección por los materiales zeolíticos y compósitos en ausencia de cloruros.	119
Tabla A3	Concentración de plata desorbida de la cinética de desinfección de los compósitos en ausencia de cloruros.	119
Tabla A4	Cinética de sorción de cloruros (65 mg/L) de los diferentes materiales zeolíticos, perla de quitosano y compósito.	120
Tabla A5	Desinfección de solución acuosa con <i>E. coli</i> , en presencia y ausencia de cloruros con compósitos ZnAg-Q ₂₀₀ a flujo continuo.	120
Tabla A6	Decloración de solución acuosa con <i>E. coli</i> y cloruros (65 mg/L) con compósitos húmedos (ZnAg-Q) a flujo continuo.	121

RELACIÓN DE FIGURAS

	Página
Figura 1.1	Las cuatro rutas principales del mecanismo citotóxico de las AgNP. 14
Figura 1.2	Componentes principales en la estructura de la clinoptilolita. 17
Figura 1.3	Nanopartículas encapsuladas en zeolitas. 20
Figura 1.4	Estructura de a) quitina y b) quitosano. 23
Figura 1.5	Estructura de los compuestos quitosano-zeolita. 25
Figura 1.6	Forma esquemática en que ocurre el desplazamiento de la zona de adsorción y la curva de saturación. 29
Figura 2.1	Diagrama de flujo del desarrollo experimental. 32
Figura 3.1	Zeolita de Oaxaca después del acondicionamiento con NaCl. 42
Figura 3.2	Perlas de quitosano con a) 50 μ L de glicerol base húmeda y, b) compósitos ZnAg-Q). 44
Figura 3.3	MEB y EDS de la zeolita natural (ZO). 45
Figura 3.4	MEB y EDS de la zeolita sódica (ZNa). 45
Figura 3.5	MEB y EDS de la zeolita acondicionada con plata (ZAg). 46
Figura 3.6	MEB y EDS de la zeolita plata irradiada con ^{60}Co (ZnAg). 46
Figura 3.7	Imágenes a, b) perlas de quitosano con glicerol; c, d) compósitos ZnAg-Q y e, f) quitosano puro. 47
Figura 3.8	Imágenes TEM y diámetro promedio de las nanopartículas de plata presentes en la ZnAg. 51
Figura 3.9	Diámetro promedio de las nanopartículas de plata fuera de la ZnAg. 52
Figura 3.10	Diámetro promedio de las partículas de plata sin el soporte de la zeolita. 52
Figura 3.11	Patrón de difracción de rayos X de los diferentes materiales zeolíticos y del compósito, C: clinoptilolita, H: heulandita, Q: cuarzo, M: mordenita, Ag: plata. 54

Figura 3.12	Difractograma de las nanopartículas de plata (nAg), quitosano grado alimenticio y perla de quitosano (PQ50)	55
Figura 3.13	Espectro de infrarrojo de zeolita plata irradiada con ^{60}Co (ZnAg), compósito de quitosano-zeolita nanopartículas de plata (ZnAg-Q) y quitosano grado alimenticio.	56
Figura 3.14	Espectro de infrarrojo de los materiales zeolíticos, zeolita natural (ZO), zeolita sódica (ZNa) y zeolita plata (ZAg).	57
Figura 3.15	Cinética de desinfección de la zeolita plata sin iones cloruro (ZAg) y en solución acuosa con iones cloruro (ZAgCl ⁻).	58
Figura 3.16	Modelo de Chick aplicado a la cinética de desinfección de la <i>E. coli</i> con ZAg en soluciones acuosas sin cloruros y modelo de Chick modificado aplicado a la cinética de desinfección de la <i>E. coli</i> con zeolita plata en soluciones de cloruros (ZAgCl ⁻).	61
Figura 3.17	Cinética de desinfección con zeolita nanopartículas de plata con cloruros (ZnAgCl ⁻) y sin cloruros (ZnAg).	62
Figura 3.18	Modelo de Chick aplicado a datos experimentales de la zeolita con nanopartículas de plata con (ZnAgCl ⁻) y sin cloruros (ZnAg).	64
Figura 3.19	Cinética de desinfección por compósitos con 10mg (ZnAg-Q ₁₀ + Cl ⁻) y 20 mg de masa en soluciones de cloruros (ZnAg-Q ₂₀ +Cl ⁻).	66
Figura 3.20	Cinética de desinfección por compósitos con 10 (ZnAg-Q ₁₀) y 20 mg (ZnAg-Q ₂₀). de masa en soluciones acuosas sin cloruros.	67
Figura 3.21	Obtención de la pendiente de la cinética de desinfección con los compósitos en soluciones sin cloruros con 10 mg de masa.	69
Figura 3.22	Obtención de la pendiente de la cinética de desinfección con los compósitos en soluciones sin cloruros con 20 mg de masa.	70
Figura 3.23	Cinética de desinfección por compósitos con 200mg de masa en soluciones acuosas sin cloruros (ZnAg-Q ₂₀₀).	71
Figura 3.24	Cinética de desinfección por compósitos con 200 mg de masa en soluciones acuosas con cloruros (ZnAg-Q ₂₀₀ + Cl ⁻).	72

Figura 3.25	Cinética de desinfección con los compósitos húmedos (ZnAg-Q ₂₀₀ + Cl ⁻) ajustados al modelo de Chick modificado.	74
Figura 3.26	Cinética de desinfección con los compósitos húmedos (ZnAg-Q ₂₀₀) ajustados al modelo de Chick modificado	74
Figura 3.27	Cinética de desinfección por perlas de quitosano en solución acuosa con cloruros (PQ50 + Cl ⁻) y sin cloruros (PQ50).	76
Figura 3.28	Cinética de decloración de la ZAg y ZnAg en solución acuosa de cloruros.	81
Figura 3.29	Modelos cinéticos aplicados a la decloración por la ZAg.	82
Figura 3.30	Modelos cinéticos aplicados a la decloración por la ZnAg	83
Figura 3.31	Cinética de decloración de ZnAg-Q ₁₀ y ZnAg-Q ₂₀ en solución acuosa de cloruros.	84
Figura 3.32	Modelos cinéticos aplicados a la decloración de soluciones acuosas por compósitos con 10 mg (ZnAg-Q ₁₀) y compósitos con 20 mg (ZnAg-Q ₂₀).	85
Figura 3.33	Cinética de decloración de los materiales compuestos con una masa de 200 mg.	86
Figura 3.34	Modelos cinéticos aplicados a la adsorción de cloruros por 200 mg de compósitos húmedos.	87
Figura 3.35	Cinética de sorción de iones cloruro por las PQ50 a una concentración inicial de 65 mg/L.	88
Figura 3.36	Modelos cinéticos aplicados a la sorción de iones cloruro con PQ50 secas.	89
Figura 3.37	Modelo de difusión intraparticular de los compósitos ZnAg-Q ₂₀₀	90
Figura 3.38	Cinética de desinfección a flujo continuo por compósitos en solución de iones cloruro.	92
Figura 3.39	Modelo logístico aplicado a la curva de ruptura de la cinética de desinfección en lecho fijo por los compósitos ZnAg-Q ₂₀₀	94
Figura 3.40	Curva de ruptura de iones cloruro en columna empacada con 1g de compósitos húmedos.	95

Figura B1	a) Modelo de Higuchi (concentración de plata liberada) aplicado a los datos de la cinética de desinfección sin iones cloruro de ZAg y ZnAg, b) aplicado a datos de la cinética de desinfección sin iones cloruro de los compósitos.	122
Figura B2	a) Cinética de desinfección de ZAg, b) ZnAg en soluciones acuosas de <i>E. coli</i> , en presencia y ausencia de cloruros hasta un tiempo de 6 h.	122
Figura B3	Cinética de desinfección de compositos secos (ZnAg-Q ₁₀ y ZnAg-Q ₂₀) y Húmedos (ZnAg-Q ₂₀₀) en soluciones acuosas de <i>E. coli</i> , en ausencia de cloruros hasta un tiempo de 10 h.	122
Figura B4	Cinética de desinfección de compósitos húmedos con una masa de 200 mg en soluciones acuosas de <i>E. coli</i> , en ausencia de cloruros hasta un tiempo de 10 h.	123
Figura B5	a) Modelo de difusión intraparticular aplicado a la zeolita plata (ZAg), b) modelo de difusión intraparticular aplicado a la zeolita con nanopartículas de plata (ZnAg).	123
Figura B6	a) Modelo de difusión intraparticular aplicado a los compósitos ZnAg-Q ₁₀ , b) modelo de difusión intraparticular aplicado a las PQ50.	123

NOMENCLATURA

<i>E. coli</i>	<i>Escherichia coli</i>
<i>C. albicans</i>	<i>Candida albicans</i>
ROS	Especies Reactivas de Oxígeno
⁶⁰ Co	Cobalto 60
ICA	Índice de Calidad del Agua
SST	Sólidos Suspendidos Totales
NOM	Norma Oficial Mexicana
MEB	Microscopía Electrónica de Barrido
TEM	Microscopía Electrónica de Transmisión
ZNa	Zeolita natural sódica
ZAg	Zeolita natural modificada con nitrato de plata
ZnAg	Zeolita natural con nanopartículas de plata
NPsAg	Nanopartículas de plata
ZnAg-Q	Compósito de zeolita natural con nanopartículas de plata- quitosano
PQ50	Perlas de quitosano con 50 microlitros de glicerol
UFC	Unidades Formadoras de Colonias
Ag ⁺	Plata iónica
Ag ⁰	Plata en estado cero de oxidación
Kv	Kilovatio
Pa	Pascales
rpm	Revoluciones por minuto

INTRODUCCIÓN

Actualmente los métodos utilizados en la desinfección de agua para uso potable y agua residual tratada, no aseguran una desinfección residual prolongada contra microorganismos como *E. coli*, considerado principal bioindicador de contaminación fecal. En general se aplican métodos que ofrecen una baja rentabilidad y poca efectividad contra microorganismos patógenos, por lo que ha surgido el interés de probar materiales con características físicoquímicas que ofrezcan alternativas para los procesos de desinfección que inhiban a los microorganismos de manera efectiva.

Las zeolitas naturales modificadas con plata cuentan con propiedades antibacterianas que han sido probadas con diferentes bacterias Gram positivas y negativas en medios acuosos, incluyendo interferentes como: proteínas, ácidos fúlvicos, aminas y iones halogenuro, dentro de los que destacan los cloruros, los cuales forman productos secundarios considerados cancerígenos para el ser humano e interfieren en la acción bactericida de la zeolita plata (Levard *et al.*, 2013).

Por ello se ha generado el interés en la síntesis de materiales compuestos (compósitos) a base de nanopartículas de plata (NPsAg) y biopolímeros para los procesos de desinfección de efluentes contaminados, ya que estos compuestos presentan propiedades mecánicas y de superficie superiores que los propios materiales individuales que permiten la recuperación del material y la desinfección prolongada (Xie *et al.*, 2018).

Por tal motivo, en el presente trabajo tiene como objetivo evaluar la desinfección y decoloración en soluciones acuosas por el compósito de zeolita con nanopartículas de plata y quitosano frente a *E. coli*, considerando la relación entre los componentes de dicho compósito y la concentración de cloro presente en el agua, partiendo de la siguiente hipótesis:

“Los compósitos de zeolita natural con nanopartículas de plata y quitosano desinfectan y decloran la solución acuosa en presencia de *E. coli* tanto en un sistema en lote como en flujo continuo y la eficiencia de ambos procesos depende de la relación entre los componentes del compósito y la concentración del cloro en el agua a tratar”.

En el primer apartado se presentan los antecedentes relacionados con la ZAg, ZnAg y compósitos, además de la descripción del microorganismo, efectos de la plata y NPsAg en los microorganismos, definición de los materiales compuestos y zeolita natural, proceso de adsorción y modelos aplicados a la desinfección y a la adsorción.

En el segundo apartado, se describe la metodología del proceso de desinfección y decloración llevado a cabo en lote y en flujo continuo con los materiales zeolíticos, compósitos de zeolita natural con NPsAg y quitosano, perlas de quitosano y su caracterización.

En el tercer apartado se presentan los resultados obtenidos del proceso de desinfección de los materiales ZAg, ZnAg, PQ50 y ZnAg-Q, el proceso de adsorción de los cloruros, su discusión y conclusiones.

1. FUNDAMENTOS

1.1 Agua

La calidad del agua se mide con base al uso al que se le destina, ya sea para la producción de alimentos, fabricación de textiles, fármacos, consumo humano o con fines recreativos, la cual debe cumplir con características físicas, químicas y biológicas recomendables de acuerdo con normas y estándares establecidos.

Una de las herramientas estadísticas que ayuda a estimar la calidad de un cuerpo de agua es el índice de calidad del agua (ICA) que incorpora múltiples parámetros como la temperatura (T), conductividad eléctrica (CE), turbidez, carbono orgánico total (COT), cloruros (Cl^-), dureza total (DT), potencial de hidrógeno (pH), sólidos disueltos totales (SDT), nitrógeno (N), nitratos (NO_3), fósforo y fosfatos (P-PO_3), entre otros, los cuales son determinados de acuerdo al uso que se destine (Price y Heberling, 2018).

La salubridad del agua en México se mide a través de la materia orgánica como el contaminante principal, sin considerar la amplia gama de contaminantes tóxicos y peligrosos que se generan. Se utilizan tres indicadores en general: la demanda química de oxígeno (DQO), la demanda bioquímica de oxígeno a cinco días (DBO_5) y los sólidos suspendidos totales (SST) (CONAGUA, 2016). Tanto la DBO_5 y la DQO, son índices de la cantidad de materia orgánica en los cuerpos de agua de origen residual, la cual es la primera causa del decremento de la calidad del agua por la presencia de la contaminación antropogénica. Los SST, son los sólidos que provienen especialmente de las aguas residuales y la erosión del suelo (Ibarrarán *et al.*, 2017).

El consumo de agua de mala calidad afecta a millones de personas alrededor del mundo, debido a que se encuentra contaminada con diferentes microorganismos y compuestos químicos al igual que las aguas subterráneas, donde actualmente existe un exceso de sales, contaminantes químicos y de iones en concentraciones

por arriba del límite máximo permitido por la normatividad vigente. Se estima que alrededor de 2,000 millones de personas se abastecen de agua contaminada con heces fecales, la cual puede transmitir enfermedades como disentería, diarrea, fiebre tifoidea y cólera, incluso se calcula que 502,000 muertes por año se deben a la contaminación del agua potable (OMS, 2018a).

Para uso y consumo humano, el agua debe contar con límites permisibles de calidad, de acuerdo con la modificación a la Norma Oficial Mexicana NOM-127-SSA1-1994, no debe contener microorganismos patógenos y estar libre de bacterias indicadoras de contaminación fecal, por lo que la calidad hídrica del agua potable en zonas conurbadas de nuestro país es controlada mediante la aplicación de desinfectantes de acción prolongada, como derivados del cloro.

1.1.1 Microorganismos patógenos

Dentro de los principales microorganismos que se hallan en aguas residuales procedentes de los hogares están los microorganismos patógenos, que generalmente incluyen a las bacterias y virus, los cuales pueden proceder de desechos fecales, puesto que el tracto intestinal contiene numerosas bacterias conocidas como organismos coliformes y la mayoría se adhieren a los sólidos en suspensión en el agua, causando efectos agudos o crónicos a la salud, por lo que se debe presentar especial atención para prevenir problemas de salud pública. La mayor parte de estos microorganismos son considerados indicadores microbiológicos de contaminación del agua, habitualmente bacterias de la flora saprófita intestinal, entre las que se encuentran *Streptococcus. Faecalis*, *Bacteroides fragilis* (*B. fragilis*), *E. coli*, coliformes totales y bacterias mesófilas (Salgot y Folch, 2018).

1.1.1.1 Coliformes totales

Los coliformes totales comprenden todas aquellas bacterias en forma de bacilos aerobios y anaerobios facultativos, pertenecientes a la familia *Enterobacteriaceae*, Gram negativos no esporulados, que tiene la capacidad de desarrollarse en sales biliares (Rompré *et al.*, 2002)., su presencia en agua se debe principalmente por la contaminación de desechos fecales por la lixiviación de estiércol de animales o inadecuadas descargas sépticas y de alcantarillado lo que ocasiona a nivel mundial diversas enfermedades hídricas.

La presencia de coliformes totales en agua potable, revela una contaminación bacteriana y un mal proceso de desinfección, puesto que cualquier agua para beber no debe contener coliformes, incluyendo los fecales. Actualmente los coliformes totales son utilizados como indicadores microbiológicos de la calidad del agua, por su resistencia a los procesos de tratamiento y desinfección para consumo humano, suelen estar presentes a concentraciones mucho más altas en fuentes de aguas residuales de origen municipal y ser relativamente más resistentes al cloro (Ríos *et al.*, 2017; Santo *et al.*, 2015), tal es el caso de la *E. coli*, coliforme más común que se presenta en el agua, asociada principalmente a la contaminación fecal, su presencia en agua potable debe ser de cero por cada 100 mL, de acuerdo con la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (USEPA por sus siglas en inglés).

1.1.1.2 Escherichia coli

La *E. coli* es un bacilo Gram negativo, anaerobio facultativo, proveniente de la familia *Enterobacteriaceae*, que habita en los intestinos de los animales de sangre caliente, cuya función es ayudar a digerir los alimentos. Sin embargo, ciertos tipos de *E. coli* provocan una variedad de enfermedades, una vez que se encuentra fuera del organismo, como la diarrea y la disentería (Donnenberg, 2002).

El género *Escherichia* es utilizado como bioindicador necesario en el sistema para el control y protección de la calidad del agua para consumo humano e indicador principal en la inocuidad de los alimentos. Algunas cepas patógenas y no patógenas de *Escherichia*, corresponden a un porcentaje menor al 90% de la microflora intestinal, donde suele ser es inofensiva. Hoy en día están descritas cepas patógenas para el humano causantes de enfermedades graves, como infecciones de vías urinarias, meningitis y bacteriemia. La respuesta de estas cepas a los medios de desinfección es similar a la de las cepas no patógenas, por lo que en varios países se instituye como bioindicador (Ríos *et al.*, 2017).

1.2 Desinfección del agua

La desinfección del agua potable a menudo se lleva a cabo para reducir el nivel de microorganismos patógenos, con la finalidad de preservar el agua para evitar enfermedades al ser humano. Dentro de los medios de desinfección se encuentran los procesos físicos y químicos, tales como luz ultravioleta, temperatura, ozono y el uso de halógenos como bromo, yodo y cloro, siendo este último el más empleado en procesos de desinfección de agua potable y agua residual.

El proceso de desinfección con cambios de temperatura es uno de los métodos más conocidos que se han empleado desde años atrás, el cual consiste en aumentar la temperatura del agua a punto de ebullición, obteniendo como resultado la muerte de la mayor parte de los microorganismos presentes (Méndez y Solsona, 2002), ya que la mayoría son susceptibles al calor. No obstante, algunas bacterias son termotolerantes a este proceso y no se alcanzan a destruir debido a la turbiedad del agua y la concentración inicial de las células.

En el caso del tratamiento con ozono, se utiliza principalmente para el tratamiento del agua potable, por su poder desinfectante en la eliminación de microorganismos patógenos. Actualmente existe un creciente interés en la aplicación de ozono para el tratamiento de aguas residuales, ya que cuenta con características oxidativas

para la remoción de compuestos recalcitrantes (López *et al.*, 2017), pues no se ve afectado por el pH o el amoníaco presente en el agua tratada.

Para el caso de la luz ultravioleta, su eficacia se reduce en los tratamientos de aguas residuales, por la presencia de sustancias que dañan la transmisión de rayos UV en el agua, como sustancias húmicas, compuestos fenólicos, sulfonatos de lignina y hierro (Osorio *et al.*, 2010), además de la fotorreactivación de muchos microorganismos, ya que tienen la capacidad de reparar sus ácidos nucleicos dañados por la luz ultravioleta, lo que limita su uso, al no proporcionar una protección residual duradera contra la recontaminación del agua (Weber, 2009).

Otros tratamientos empleados son los agentes químicos, como el yodo, que al entrar en contacto con el agua produce ácido hipoyodoso capaz de destruir el 99 % de *E. coli* con dosis de 0.5 mg / L (CONAGUA, 2018). Sin embargo, la desventaja que presenta al producirse como ácido requiere el uso de neutralizantes, lo que genera costos adicionales en el proceso de desinfección, por lo que no es conveniente en grandes volúmenes de agua.

En el caso del bromo, éste presenta un poder desinfectante menor que el del yodo, cuando el agua presenta valores de pH por arriba de cuatro. En cuanto al costo de este halogenuro, su precio es más elevado y suele ser más aplicable en la desinfección de agua con volúmenes menores al de un tren de tratamiento convencional, por ejemplo, su uso como alguicida para el mantenimiento de piscinas.

Por último, el cloro se utiliza como un desinfectante en trenes de tratamientos de agua potable y residual, ya que logra una inactivación efectiva de una gran variedad de microorganismos patógenos, con un costo redituable en comparación con otros halógenos, además de presentar un efecto residual en el agua.

1.2.1 Cloro

El cloruro es uno de los iones halogenuro que se hallan en mayor proporción en aguas naturales, residuales y residuales tratadas. Su presencia en agua potable, ha sido necesario debido a su gran poder desinfectante y su persistencia en los sistemas de distribución, debido a que cuenta con propiedades residuales que pueden medirse fácilmente y vigilarse en las redes de abastecimiento, además de detectar un sabor salado si se encuentra presente el catión sodio.

Este ion en aguas residuales de origen municipal es de 64 mg/L aproximadamente, en pozos de origen artesanal es de 9.8 mg/L (Aparicio, 2018), la concentración presente en el agua potable puede ser de 25 mg/L o estar ausente con un contenido de hasta 1g / L en presencia de los cationes calcio y magnesio (NMX-AA-073-SCFI-2001).

La mayor parte del cloro presente en el agua se debe a la adición de hipoclorito de sodio y cloro gaseoso, produciendo ácido hipocloroso el cual se disocia en iones hidrógeno (H^+) e hipoclorito (ClO^-), de esta manera adquiere sus propiedades oxidativas. Por lo tanto, al variar las concentraciones de H^+ y ClO^- representan una diferencia con respecto al poder antibacteriano del cloro, ya que ambos iones presentan diferentes propiedades germicidas. En realidad, el poder germicida del $HClO$ es por lo menos 80 veces mayor que la del ClO^- (Méndez y Solsona, 2002), pero ambas fracciones de la especie son microbicidas, consideradas idóneas para inhibir la actividad enzimática de algunos virus y bacterias.

A pesar de que el cloro reduce el riesgo de enfermedades y una posible regeneración de microorganismos en la distribución del agua, este cuenta con limitaciones contra patógenos, protozoarios y algunos virus (OMS, 2018b; Suthar y Gao, 2017), puesto que promueve el intercambio de genes de resistencia a los antibióticos entre géneros bacterianos (Jin *et al.*, 2020), y en presencia de materia orgánica e inorgánica, produce compuestos como cloraminas, dicloraminas y

tricloraminas (Lee y Westerhoff, 2009), incluso genera subproductos secundarios tales como los trihalometanos que son potencialmente carcinogénicos para el ser humano (How *et al.*, 2017; Nieuwenhuijsen *et al.*, 2000) por lo que es necesario llevar a cabo procesos de dechloración para retirar parte de estos compuestos presentes, debido a su mayor persistencia que el cloro residual.

No obstante, la desinfección con cloro gaseoso frente a otros halógenos presenta algunos inconvenientes, ya que es enormemente corrosivo y tóxico, por lo que su uso requiere rigurosas reglas de seguridad; como la disposición de medios técnicos y personal capacitado, para disminuir y vigilar riesgos inherentes a las instalaciones de las plantas tratadoras, ya que fugas no detectadas y no controladas a tiempo podría generar graves accidentes que ponen en peligro vidas humanas, por lo que se ha optado por otros agentes químicos derivados del cloro como el uso de dióxido de cloro que resulta ser más efectivo para la remoción de coliformes totales y fecales de los efluentes de agua tratada (Akhlaghi *et al.*, 2018), incluso la aplicación de sales de plata como agente desinfectante.

1.2.2 Plata

La plata es un agente químico con propiedades antibacterianas que ha sido puesta a prueba en procesos de desinfección de agua para consumo humano, por no ser tóxica para los seres humanos, ya que el cuerpo solo absorbe fracciones muy pequeñas de ella, no se generan sabores, olores ni colores anormales en el agua, tampoco hay formación de subproductos tóxicos, incluso se sabe que al usar sales de plata para el tratamiento del agua a concentraciones de 0.1 mg/L, se podría tolerar sin generar algún riesgo a la salud (Fewtrell, 2014).

La dosis recomendada para una mayor eficiencia germicida está en el rango 0.025 –0.075 µg/L, no obstante, la cantidad que permanece en el agua debe ser considerada. En México el límite máximo permitido es de 0.05 a 0.1 mg/L (NOM -

127-SSA1-2017) y de acuerdo con la OMS en agua potable es de 100 $\mu\text{g} / \text{L}$ (OMS, 2018a).

La plata en su forma coloidal no elimina la mayor parte de los virus, pero se considera de gran eficacia para destruir bacterias como coliformes totales, hongos, virus y levaduras, además de permanecer periodos prolongados de tiempo en el agua (Petrik *et al.*, 2012).

De acuerdo con Dhanalakshmi *et al.* (2013) el mecanismo de acción de la plata está relacionado con la interacción de los grupos tiol que se localizan en las enzimas respiratorias de las células bacterianas. En el caso de la *E. coli*, la plata inhibe la captación de fosfato y lo libera al mismo tiempo, junto con manitol, succinato, prolina y glutamina de las células (Ahmad *et al.*, 2020).

Por otra parte Kędziora *et al.* (2018) mencionan diferentes mecanismos de acción de la plata iónica en los microorganismos: 1) la interacción con la membrana celular de la bacteria donde existe una desestabilización por la pérdida de iones K^+ y una disminución del ATP, unido con fosfolípidos, 2) una interacción con moléculas dentro de la célula (por ejemplo, ácidos nucleicos y enzimas), 3) producción de especies reactivas de oxígeno (ROS), donde existe una interacción de los iones plata en el interior de la bacteria, lo que conduce al estrés oxidativo, daño proteico, ruptura de la cadena de ADN y en consecuencia la muerte celular.

Sin embargo, a nivel experimental se ha demostrado que la plata iónica en presencia de cloro, tioles, azufre y oxígeno no tiene un fuerte impacto en el poder de desinfección (Maurer y Meyer, 2016), por lo que se ha buscado una opción viable para impedir su envenenamiento mediante la síntesis de nanopartículas de plata como agentes antibacterianos debido a su dimensión y su relación superficie-volumen que interactúan conjuntamente con las membranas microbianas y no únicamente con los iones metálicos en solución (Biao *et al.*, 2017). Las NPsAg evitan la regeneración de las bacterias (Fewtrell, 2014), aumentan el poder de

desinfección, y mejoran la eficiencia antibacteriana frente a bacterias como: *E. coli*, *C. albicans*, *S. aureus*, *Bacillus sp*, *Proteus sp.*, *Pseudomonas sp.*, *Serratia sp* y *Klebsiella sp*.

1.2.2.1 Nanopartículas de plata

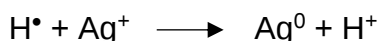
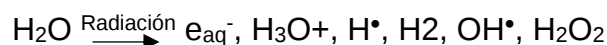
Actualmente las nanopartículas de plata son utilizadas a bajas concentraciones en varios campos científicos (Franci *et al.*, 2015), por su eficiencia contra 150 tipos de microorganismos (Gutiérrez, 2006), incluso pueden tener el mismo efecto, que con el uso del hipoclorito de sodio cuando este se encuentra a concentraciones más altas (Lotfi *et al.*, 2011).

En general las nanopartículas de plata se pueden obtener mediante dos métodos, el primero es el método top down, el cual parte de una estructura molecular más grande para la formación de las nanopartículas, y el método bottom up, el cual parte de átomos y moléculas para su formación (Lee y Jun, 2019). Actualmente la obtención de las NPsAg se clasifica de acuerdo con el método empleado: métodos químicos (agentes reductores, radiación UV, rayos gamma), físicos (métodos electroquímicos, ablación laser, termólisis, irradiación con microondas) y biológicos (uso de bacterias, hongos y levaduras) (Faxian *et al.*, 2017).

El método más común es la reducción química, donde se utilizan sales de plata junto con agentes reductores como: borohidruro de sodio, citrato de sodio, hidrazina o ascorbato, que permiten obtener nanopartículas de menor tamaño en tiempos más cortos, con el inconveniente de llevar a cabo una purificación adicional para eliminar al agente reductor. No obstante, la obtención de las NPsAg puede llevarse a cabo mediante métodos más simples, como es el caso de la radiación gamma, donde se induce las reacciones químicas a cualquier temperatura sin la presencia de un reductor, dando lugar a la reducción controlada de iones metálicos que propician nanopartículas completamente reducidas, de alta pureza y estabilidad (Dehghani *et*

al., 2018). Este método es considerado eficiente y de bajo costo con grandes posibilidades de ser usado en la industria textil, farmacéutica e ingeniería ambiental (Naghavi *et al.*, 2010).

La radiación gamma resulta ser más eficiente en la reducción de los iones plata a concentraciones de 0.001 M de AgNO₃, puede alcanzar una concentración más alta de coloides Ag por un simple incremento de la concentración molar en la solución (Taihua *et al.*, 2005), se crean electrones solvatados y radicales primarios, donde los electrones solvatados, e_{aq}⁻ y átomos de H• son fuertes agentes reductores, fácilmente reducen los iones de plata dando un estado de valencia cero, los átomos de plata formados por la irradiación tienden a coalescer en oligómeros, los cuales progresivamente crecen en clusters (Akhavan *et al.*, 2014; Belloni *et al.*, 2019) y los electrones hidratados y los átomos de hidrógeno reaccionan con los iones Ag⁺, libres o absorbidos sobre clusters de Ag con relativa estabilidad, como se muestra en la siguiente reacción.



1.2.2.2 Mecanismo de acción de las nanopartículas de plata en microorganismos

A pesar de que no se sabe con exactitud el mecanismo de acción de las nanopartículas de plata en microorganismos como bacterias Gram-positivas, Gram-negativas, hongos filamentosos y virus (Salomoni *et al.*, 2015), se sugiere que el mecanismo de toxicidad es similar a la plata iónica, se genera ROS y radicales libres, que en cantidades excesivas causan una hiperoxidación en proteínas,

lípidos, DNA y en la membrana celular. La forma en que se adhieren las nanopartículas en bacterias Gram-negativas, es mediante moléculas de lipopolisacáridos que ayudan a las nanopartículas a adherirse a la superficie de la bacteria (Buchman *et al.*, 2018), una vez adheridas comienza el proceso de toxicidad.

La forma y tamaño de las nanopartículas también se considera como un mecanismo de actividad antibacterial, principalmente cuando las NPsAg oscilan entre valores de 1 a 10 nm (Tang y Zheng, 2018; Morones *et al.*, 2005), suelen ser más eficaces en microorganismos Gram negativos. La forma de las nanopartículas (triangulares, esféricas, cúbica, de plaquetas y varilla) influye en cómo se relaciona el área específica y la tasa de disolución (Franci *et al.*, 2015) en la citotoxicidad contra diferentes microorganismos. De acuerdo con la literatura las nanopartículas con mayor actividad antibacterial son las de forma esférica y triangular (Dutta y Wang, 2019).

El posible mecanismo de toxicidad que pueden seguir las nanopartículas de plata y cómo reaccionan con células de bacterias Gram-negativas y Gram-positivas es mediante: 1) contacto con la envoltura celular (p. ej., membrana, peptidoglucano, 2) con moléculas estructurales (por ejemplo, proteínas, ácidos nucleicos) y 3) vías bioquímicas (Kędziora *et al.*, 2018). Sin embargo, Lee y Jun (2019), sugieren que las rutas principales de las NPsAg son: adhesión a la membrana celular, penetración en la célula, generación de ROS y su genotoxicidad como se muestra en la Figura 1.1.

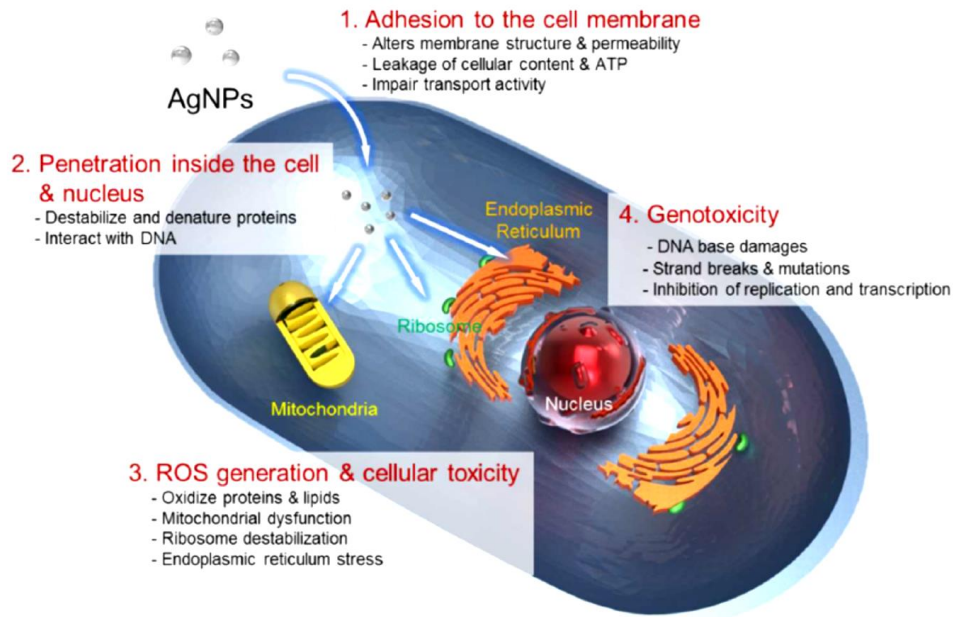


Figura 1.1 Las cuatro rutas principales del mecanismo citotóxico de los NP_{sAg}.
(Lee y Jun, 2019).

1.3 Decloración

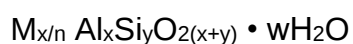
En la mayor parte de los efluentes tratados se lleva a cabo el proceso de eliminación de microorganismos patógenos a base de cloro, la mayoría presentan cloro residual en exceso lo que genera efectos tóxicos sobre los organismos acuáticos (límites de cloro residual total en aguas residuales debe ser < 0.01 mg/L) por lo que se recomienda aplicar un proceso de decloración (Sathasivan *et al.*, 2017) hasta llegar a un límite máximo permitido.

Esta eliminación se puede llevar a cabo mediante la reacción de un agente reductor como el dióxido de azufre, el uso de resinas como intercambiador iónico (Liu *et al.*, 2019), el empleo de materiales arcillosos para procesos de adsorción (Colmenares y Mare, 2017), el uso de carbón activado, como una alternativa para eliminar el cloro residual y las cloraminas mediante la oxidación de la superficie de carbón activado, el uso de peróxido de hidrógeno que reacciona con el cloro libre a pH mayores de

7, que no suele ser muy conveniente en presencia de otra sustancia que esté presente (Sathasivan *et al.*, 2017) y el uso de agentes químicos que puede ayudar al proceso de decoloración. A pesar de que se pueden emplear todos estos medios, la mayoría presenta riesgos a la salud o son de difícil manejo y altos costos, por lo que se busca procesos que sean capaces de decolorar el agua bajo lineamientos seguros, efectivos e inofensivos para la salud, como el uso de polímeros biodegradables o materiales compuestos que sean capaces de quitar la mayor parte de cloro residual.

1.4 Características y propiedades de la zeolita

La palabra zeolita se deriva del griego *zeo* (hervir) y *lithos* (piedra), término acuñado por Cronstedt en 1756, las zeolitas son consideradas aluminosilicatos conformados de aluminio, silicio, y oxígeno, con estructuras basadas en tetraedros que están formadas por cuatro átomos de oxígeno enlazados con un átomo de silicio $[\text{SiO}_4]^{4-}$ por medio de sus cuatro electrones de valencia, o en dado caso de aluminio. Estos tetraedros se conectan en las esquinas de los oxígenos para formar los cristales y las diferentes formas de coordinación de los tetraedros, así como la relación silicio/aluminio que da origen a los distintos tipos de zeolitas (Bosch y Schifter, 2003). Su fórmula general es:



Las zeolitas presentan un tamaño de poro uniforme, lo cual hace que se les denomine como tamices moleculares, con un esqueleto que contiene canales y espacios vacíos interconectados, los cuales son ocupados por cationes y moléculas de agua, que suelen ser bastante móviles y se pueden intercambiar por otros cationes. Dentro de sus propiedades caben destacar su diámetro de poro que oscila de 2 a 12 Å, con una superficie interna de 500-1000 m²/g, capacidad de intercambio

catiónico de 0 a 650 meq / 100 g y estabilidad térmica de 200 °C hasta más de 1000 °C (Olguín, 2004).

Cabe destacar que la adsorción es una de las propiedades más prominentes de la zeolita, ya que al ser calentadas a vacío pierden agua y presentan la capacidad de adsorber moléculas que puedan penetrar en sus cavidades, además de que la adsorción se puede mejorar al modificar el tamaño de poro o la fuerza de interacción con los adsorbatos.

En particular, la propiedad de intercambio iónico es la capacidad que tiene la zeolita para intercambiar sus cationes (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+}) por otros cationes en solución, tales como plata, plomo, zinc, cadmio, cobre, entre muchos otros, mostrando una selectividad diferente hacia determinados cationes alcalinos y alcalinotérreos, lo que las hace excelentes materiales para estudiar los fenómenos de intercambio iónico.

La menor o mayor capacidad de intercambio iónico de una zeolita depende primordialmente de la presencia de aluminio en su estructura, la naturaleza y tamaño del catión, la temperatura, la concentración de las especies catiónicas en disolución, naturaleza del disolvente (acuoso u orgánico), especies aniónicas asociadas con las catiónicas en disolución, así como características estructurales de cada zeolita en particular (Auerbach *et al.*, 2003).

1.4.1 Clinoptilolita

Existen muchas zeolitas naturales identificadas en el mundo, dentro de las que destacan: la mordenita, estilbita, chabasita y clinoptilolita, ésta última es considerada una de las más abundantes y usadas ampliamente en tratamientos de agua residual (Petrik *et al.*, 2012; Wang y Peng, 2010). La clinoptilolita se describe como un mineral de tipo Na-Ca-K, perteneciente al grupo de las heulanditas, con fórmula química $(\text{Na}, \text{K}, \text{Ca}_{0.5}, \text{Ba}_{0.5}, \text{Mg}_{0.5})_6[\text{Al}_6\text{Si}_{30}\text{O}_{72}]\sim 20\text{H}_2\text{O}$ (Figura 1.2),

altamente estable a la deshidratación y temperatura, así como ser considera como una especie de “alta silica”.

La relación silicio / aluminio de la clinoptilolita determina su capacidad de intercambio catiónico, ya que a mayor contenido de aluminio ocupando los sitios tetraédricos, mayor es la cantidad de iones compensadores de carga en el material (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+}) y por lo tanto mayor es la capacidad de intercambio catiónico de este material, su capacidad oscila entre 1.2 a 1.8 meq / g (Olguín, 2004).

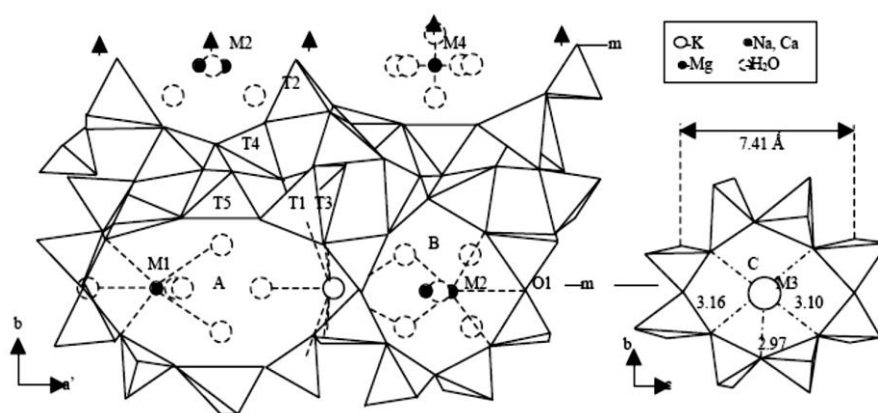


Figura 1.2. Componentes principales en la estructura de la clinoptilolita. (Olguín, 2004).

1.4.2 Zeolitas modificadas con iones metálicos

Las zeolitas por poseer características fisicoquímicas únicas son un foco de estudio, principalmente al ser modificadas con iones metálicos como plata, zinc, cobre, mercurio, cadmio, cromo y plomo (Milenkovic *et al.*, 2017), que ayudan en procesos de desinfección y de eliminación de coliformes totales presentes en agua, no así para zeolitas no modificadas.

Las zeolitas con zinc y cobre, al estar en contacto con *E. coli*, *S. aureus* y *Pseudomona. aeruginosa*, levaduras como la *C. albicans* y hongos como

Aspergillus niger, en medios acuosos mejoran el proceso de inhibición y reducción del crecimiento de estos microorganismos (Rossainz *et al.*, 2016; Tekin y Bac, 2016).

Sin embargo, los tiempos y concentración requeridos para inhibirlos, no es tan eficaz en comparación con la Ag^+ , la zeolita modificada con este ion exhibe una mayor actividad antibacterial en medios acuosos (Aparicio *et al.*, 2021; Sánchez *et al.*, 2017; Salim y Malek, 2016; Akhigbe *et al.*, 2014; Demirci *et al.*, 2014; Petrik *et al.*, 2012; Copcia *et al.*, 2011).

Para llevar a cabo su acondicionamiento con sales de plata, se sugiere que la zeolita se someta a un proceso de intercambio iónico con Na^+ , para homoionizar el material y aumentar el intercambio con los iones Ag^+ (Rossainz *et al.*, 2016; Fonseca y Neves, 2013; Ferreira *et al.*, 2012), debido a que el sodio tiene mayor afinidad por este ion. Una vez que la zeolita se ha convertido en un material sódico, los iones de Ag son polarizados por los fuertes campos eléctricos dentro de la estructura, lo que resulta en una atracción entre la Ag^+ y la estructura de la zeolita, convirtiéndola en un agente antimicrobiano.

Al obtener una zeolita cargada con iones plata, la liberación de la Ag^+ de los materiales zeolíticos en el medio circundante, puede ser inactivada por interferentes, por ejemplo, en muestras de caldos complejos con especies de proteínas y péptidos (Dutta y Wang, 2019), o en ambientes naturales donde estén presentes iones cloruro que pueden generar precipitados, que en altas concentraciones disminuyen su efecto antibacterial (De la Rosa *et al.*, 2010), incluso en medios alcalinos la cantidad de iones OH^- generan precipitación de AgOH que pueden ser transformados en óxidos de plata (Zhou *et al.*, 2014).

Para evitar la inactivación de la Ag^+ algunos autores (Martínez *et al.*, 2021; Li *et al.*, 2020) han propuesto la síntesis de nanopartículas de plata en matrices zeolíticas, para ayudar en el proceso microbicida en medios acuosos.

1.4.3 Zeolitas modificadas con nanopartículas de plata

La incorporación de nanopartículas de plata en zeolitas como: chabacita, clinoptilolita y clinoptilolita-estilbita, proporcionan excelentes propiedades mecánicas, físicas y químicas (Flores *et al.*, 2020; Clifford *et al.*, 2017), que prevén la formación de aglomerados y lixiviados en el medio acuoso (Martínez *et al.*, 2021; Torres *et al.*, 2021), además de inhibir a los microorganismos como bacterias Gram positivas y negativas de forma controlada (Contreras *et al.*, 2020; Jędrzejczyk *et al.*, 2017; Missengue *et al.*, 2016), gracias a la concentración de plata presente en la zeolita y a la fuerza iónica del medio circundante (Dutta y Wang, 2019).

La ventaja de sintetizar nanopartículas de plata en un material de soporte es controlar su tamaño y distribución, que ayudan en los procesos de inhibición de diferentes bacterias, hongos y virus. En gran parte el tamaño y distribución de las NPsAg depende del método seleccionado para la reducción de la plata Ag^+ a Ag^0 (Machado *et al.*, 2019).

Se pueden considerar cinco clases diferentes de nanopartículas metálicas presentes en la zeolita (Figura 1.3): (a) nanopartículas subnanométricas en poros y cavidades de la estructura de la zeolita, (b) nanopartículas en mesoporos intracristalinos, (c) nanopartículas en mesoporos intercristalinos formados por cristales apilados con morfologías no convencionales (placas, nano hojas., etc), (d) en corazas policristalinas y, (e) nanopartículas en cristales individuales huecos (Farrusseng y Tuel, 2016)., que dependen del tipo de zeolita en el cual se encuentren soportadas y de la concentración de plata para su formación, que posteriormente influirá en la actividad bactericida.

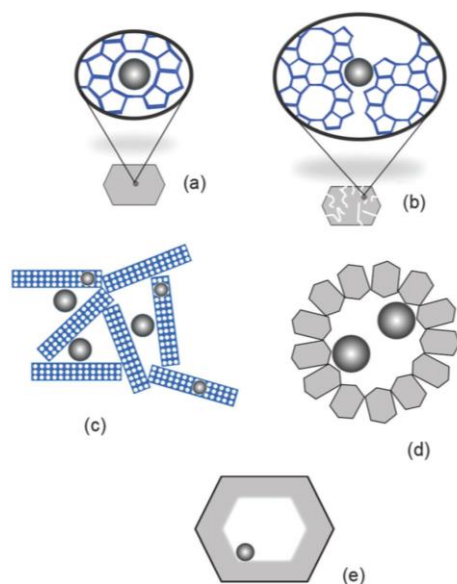


Figura 1.3 Nanopartículas encapsuladas en zeolita (Farrusseng y Tuel, 2016).

Panayotova *et al.* (2018), emplearon zeolita natural con nanopartículas de plata obtenidas mediante tratamiento térmico a temperaturas de 200, 400 y 600 °C en presencia de 1×10^5 UFC / mL de *E. coli* para evaluar la actividad antibacterial de soluciones acuosas de peptona mediante densidad óptica. Los materiales presentaron una desinfección total en las soluciones con bajas concentraciones de peptona y tamaño de nanopartículas de plata de 20 a 25 nm en la superficie del material y de 3 a 5 nm en los defectos microestructurales de la zeolita.

Aparicio (2018), evaluó la desinfección de soluciones acuosas y de agua de pozo empleando clinoptilolita con Ag^+ y Ag^0 , en presencia de *E. coli* y coliformes, así como los métodos de síntesis para la fabricación de NPsAg soportadas en zeolita, los resultados indicaron que la velocidad de desorción de Ag y la constante de decaimiento celular es mayor en la zeolita con plata iónica, seguida de la zeolita irradiadas con ^{60}Co . Estos mismos autores, analizaron la cinética de desorción de Ag desde la matriz cristalina de la zeolita, la cual depende de las características fisicoquímicas del agua a tratar y de la especie química de plata.

Machado *et al.* (2019) mencionan, que la síntesis de nanopartículas de plata utilizando un material zeolítico como soporte, permite el control de las propiedades

fundamentales de las nanopartículas, además de que el tipo, el tamaño y la distribución de las nanopartículas dependen fuertemente de la cantidad de plata presente en la zeolita.

Martínez *et al.* (2021) evaluaron la actividad antimicrobiana de la zeolita natural con nanopartículas de Ag, Cu, y Zn, obtenidas mediante irradiación gama, contra *Salmonella typhimurium* y *C. albicans*, en la que se observó mayor actividad con la zeolita con nanopartículas de plata.

Adicionalmente, Nam *et al.* (2015), investigaron sobre la síntesis de las nanopartículas de plata, empleando una zeolita tipo ZSM-5, a diferentes concentraciones de la especie metálica, encontrando que las nanopartículas con un tamaño de 2 a 3 nm se formaron en la superficie de la zeolita y se dispersaron en un 59 %, además de obtener diferentes porcentajes de plata en la ZSM-5. Estos materiales se probaron para la desinfección seleccionando a la *E. coli* como microorganismo de prueba, encontrando que la zeolita con un 0.251 % masa de plata, eliminó de un 99 a 100% a la bacteria en un tiempo de 10 a 60 min, con una concentración inicial de 10^5 UFC / mL.

No obstante, la demanda creciente del uso de nanopartículas de plata cargadas en medios o matrices varía ampliamente, incluyendo recubrimiento en espumas de poliuretano, fibra de vidrio, perlas de resina de poliestireno, perlas compuestas de alginato, cerámica, compuesto de carbono activado que incorpora magnetita, entre muchos otros, haciendo que el enfoque del uso de nanopartículas en el agua aumente en el proceso de desinfección, un ejemplo claro es el uso de biopolímeros como el quitosano como agente reductor o estabilizador en la síntesis de NPsAg (Fan *et al.*, 2018; Kalaivani *et al.*, 2018; Shah *et al.*, 2018; Xie *et al.*, 2018).

1.5 Características del quitosano

El quitosano es usado en aplicaciones en ingeniería ambiental para procesos de adsorción, catálisis, aplicaciones biomédicas, preparación de membranas, liberación de fármacos, entre otros estudios (Mahmodi *et al.*, 2020). Este compuesto se halla de forma natural en las paredes celulares de algunos hongos y plantas, su fuente de extracción más importante de quitosano en la industria lo forma la quitina, un amino-polisacárido lineal que consiste en $\beta(1-4)$ -2-acetamida-2-desoxi-D-glucopiranososa (Figura 1.4a), obtenida principalmente de subproductos de la industria pesquera (El Knidri *et al.*, 2018; Colina *et al.*, 2014).

Dentro de las características que presenta la quitina, es su insolubilidad en agua por los grupos voluminosos de $-\text{NHCOCH}_3$, alcohol y álcalis no concentrados, no así en ácido clorhídrico (HCl) y ácido sulfúrico (H_2SO_4)., además de presentar una baja reactividad y un alto peso molecular. Es considerada la sustancia orgánica más cuantiosa del planeta después de la celulosa.

A través del proceso de desacetilación de la quitina se puede obtener el quitosano mediante la hidrólisis de los grupos acetamido presentes en el carbono dos de la quitina, llevando a cabo un tratamiento a elevadas temperaturas para conseguir el quitosano. Sin embargo, cuando la desacetilación es superior al 50 % se considera quitosano, y al alcanzar el 100 % se obtiene quitano.

El grado de desacetilación figura la proporción de unidades N-acetil-D-glucosamida con respecto al número total de unidades en el biopolímero y se puede asumir como una medida de la pureza del biomaterial.

El quitosano cuenta con cadenas lineales de $\beta(1-4)$ -2-acetoamido-2-desoxi-D-glucosa (Figura 1.4b), cuyas propiedades determinan sus parámetros estructurales como el peso molecular, el grado de desacetilación, su solubilidad y rigidez de la cadena (Yang *et al.*, 2016), además de que la mayor parte de sus propiedades

fisicoquímicas se atribuyen al grupo amino. En su estructura el quitosano tiene abundantes grupos amino libres a lo largo de su cadena principal, estos están protonados en medio ácido, pasando de grupos funcionales NH_2 a NH_3^+ , comportándose el quitosano como un polielectrolito catiónico (Yassue *et al.*, 2018; Xie *et al.*, 2013), además de presentar grupos hidroxilo, que pueden servir como sitios activos (Wan *et al.*, 2012).

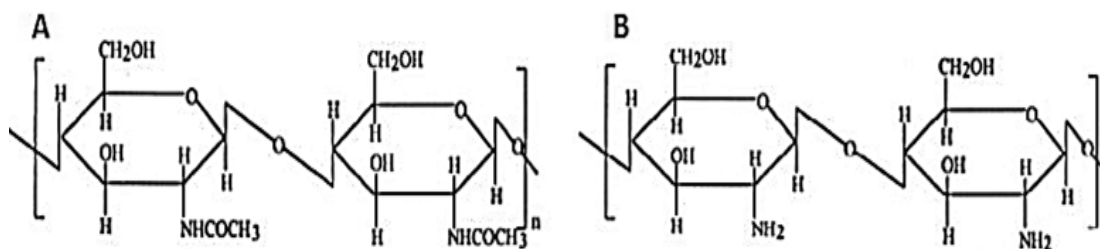


Figura 1.4 Estructura de a) quitina y b) quitosano (El Knidri *et al.*, 2018).

Dentro de las características del quitosano, se presenta la coagulación -floculación que contribuye a la remoción de diferentes aniones y contaminantes presentes en agua, debido a que el quitosano actúa como un polielectrolito catiónico para neutralizar las cargas.

Por otra parte, el quitosano presenta excelentes propiedades antibacterianas, el mecanismo básico propuesto es mediante las interacciones entre los grupos amino del quitosano, que están cargados positivamente y la membrana celular cargada negativamente, causando interrupción y liberación de compuestos intracelulares (Vaz *et al.*, 2018).

A pesar de las grandes características que presenta este biopolímero, el quitosano se degrada a temperaturas mayores a 60°C y muchas veces no se puede recuperar en medios acuosos, no presenta la suficiente resistencia mecánica para evitar su disgregación en agua, por lo que el empleo de materiales de soporte junto con el quitosano le da propiedades de resistencia favorables en el uso de procesos de desinfección o adsorción.

1.6 Compósitos

El término compósito se refiere a un material sólido resultante de la combinación de dos o más materiales simples que se presentan en dos fases: la fase continua o matriz y la fase dispersa o carga, donde la fase dispersa puede estar en escala micrométrica o nanométrica (1 a 100 nm) de tipo esférica, fibrosa y laminar, mientras que la fase continua puede estar constituida por polímeros sintéticos como el propileno, alcohol polivinílico, poliacrilamida, entre otros y, polímeros naturales como el alginato y el quitosano, que pueden brindar características de resistencia mecánica, resistencia a la abrasión, estabilidad térmica, propiedades de barrera, propiedades optoelectrónicas, propiedades bactericidas que son aplicadas en cosméticos, textiles, fármacos y en la remoción de contaminantes presentes en agua (Azizi *et al.*, 2021; Hernández *et al.*, 2017).

La elección de los polímeros se guía mediante el comportamiento mecánico, térmico, eléctrico, óptico y magnético, entre otras propiedades tales como el equilibrio hidrofóbico / hidrofílico, la estabilidad química y la biocompatibilidad (Khan *et al.*, 2018).

Los compósitos de zeolita- quitosano, son considerados materiales prometedores para procesos de catálisis, adsorción de contaminantes polares y moléculas de fármacos (Mahmodi *et al.*, 2020), o ser soporte de iones metálicos para procesos de desinfección, gracias a la presencia de zeolita. La forma en que se entrelaza con el quitosano es mediante su carga y los grupos NH^{3+} para forman un excelente lecho de soporte como se muestra en la Figura 1.5.

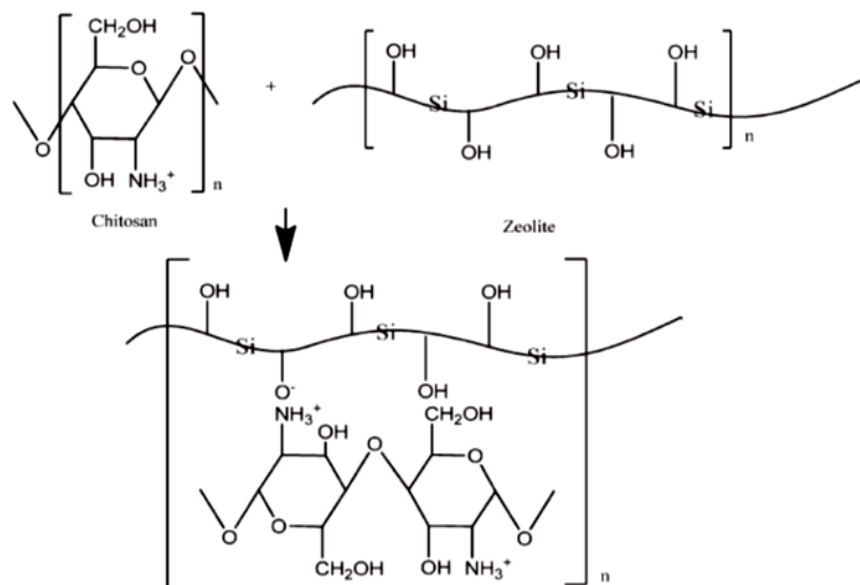


Figura 1.5 Estructura de los compuestos quitosano-zeolita (Wan *et al.*, 2012).

El empleo de compósitos de quitosano - zeolita cargados con iones metálicos se ha empleado para procesos en la actividad bactericida ya que incrementa fuertemente las propiedades antimicrobianas del material (Gong *et al.*, 2021; Matharu *et al.*, 2018).

Yu *et al.* (2012), emplearon el compósito de la zeolita–quitosano cargado con partículas de plata, el cual demostró una eficiente actividad microbicida de la *E. coli*, a una concentración inicial de 9×10^6 UFC/mL, la cual disminuyó a 5.3×10^3 y 10×10^3 UFC/mL

Scacchetti *et al.* (2020), sintetizaron los compósitos con partículas de quitosano y zeolitas dopadas con plata realizados mediante un proceso de gelificación iónica con tripolifosfato de sodio, donde se muestra una actividad antimicrobiana en tres tipos de microorganismos: *E. coli*, *Staphylococcus aureus* y *C. albicans*.

Taaca *et al.* (2019) y Taaca *et al.* (2020), investigaron la respuesta térmica y respuesta microbiana de los compósitos sintetizados de zeolita natural modificada con plata, quitosano y glicerol con tratamientos de plasma. Los resultados obtenidos

mostraron que la degradación de los compósitos comienza a partir de los 44 a 69 °C, dependiendo de la cantidad de masa de zeolita modificada con plata en el compósito. En el compósito se determinó que la zeolita contiene especies de plata Ag^0 y Ag^+ y la interacción con el quitosano se debe a la atracción electrostática en los extremos terminales del polímero con los grupos $-\text{OH}$, $-\text{NH}_2$ o NH_3^+ . En cuanto a su actividad microbica, después de la incubación en agar en placa; puesto con el compósito, se dio en el orden de $< 10 \text{ UFC} / \text{cm}^2$.

Por lo anterior, se ha considerado a los compósitos como buenos candidatos para aplicaciones en diferentes sectores de consumo, ya que poseen características de versatilidad, biocompatibilidad, biodegradabilidad y baja toxicidad, que constituyen una base importante en los procesos de desinfección de diferentes microorganismos.

1.7 Adsorción

El proceso de adsorción nace del resultado de aquellas fuerzas moleculares insaturadas y desequilibradas que están presentes en la superficie de un sólido. Cuando se coloca en contacto la superficie del sólido con un soluto, existe una fuerza de interacción entre ambos, en donde la superficie del sólido tiende a equilibrar estas fuerzas residuales (Ismadji *et al.*, 2015), atrayendo y deteniendo en su superficie las moléculas del soluto.

El proceso de adsorción involucra la acumulación en la interfaz o la concentración de sustancias en una superficie y esta puede llevarse a cabo en: líquido-sólido ó líquido-líquido, donde el adsorbato se considera el soluto que se retiene en la superficie y la fase que se adsorbente se llama adsorbente (Weber, 2009).

Estas fuerzas de atracción entre el adsorbato y el adsorbente pueden ser mediante fuerzas de Van der Waals, donde el adsorbato no está adherido fuertemente al

adsorbente lo que tiende a ser un proceso reversible en el que predomina una menor temperatura en el sistema y se alcanza el equilibrio con mayor rapidez. Por el contrario, el adsorbato se puede mantener unido a la superficie del sólido mediante enlaces químicos, su fuerza de adhesión es mayor en comparación con las fuerzas de Van der Waals y por lo general se cataloga como un proceso irreversible. A estos dos procesos de adsorción se les clasifica como fisisorción y quimisorción (Carretero y Pozo, 2008).

A diferencia de estos dos procesos de adsorción, existe la atracción electrostática entre el adsorbente y el adsorbato, en donde los iones de una solución se concentran en una superficie, siendo la carga del ion un factor importante para esta interacción. A este proceso se le conoce con el nombre de intercambio iónico (Weber, 2009).

1.7.1 Cinética de sorción

La cinética de adsorción se define como el tiempo transcurrido en el que las fases (adsorbato/disolución) llegan al equilibrio, contribuyendo a determinar su naturaleza. Para predecir la cinética que existe en el proceso de adsorción del contaminante, se han desarrollado modelos que permiten evaluar esta interfaz. Un ejemplo es el modelo de pseudo-primer orden descrito por Lagergren, en el cual supone que a cada ion se le asigna un sitio en el material sorbente. La ecuación que describe al modelo es:

$$q_t = q_e(1 - e^{-k_1*t}) \text{ Forma no lineal} \quad \text{ec. (1.1)}$$

En donde q_e es la capacidad de sorción al equilibrio (mg/g), q_t es la cantidad de sorbato sorbido en un tiempo t (mg/g) y k_1 es la constante de pseudo-primer orden (1/min).

Otro ejemplo es el modelo de pseudo-segundo orden desarrollado por Ho y McKay, supone que el sorbato se sorbe en dos sitios activos del sorbente (Ho y McKay, 1999), la ecuación que describe a este modelo es:

$$q_t = \frac{k_2 q_e^2 t}{1 + k_2 q_e t} \quad \text{ec. (1.2)}$$

Donde k_2 es la constante cinética dada en (g/mg·min).

El modelo de Elovich describe la cinética de quimisorción de gases sobre sólidos, aunque también se utiliza para la adsorción de contaminantes en soluciones acuosas, la ecuación generalmente se expresa como (Ho, 2003; Chien y Clayton, 1980).

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(1 + \alpha \beta t) \quad \text{ec. (1.3)}$$

La forma simplificada de la ecuación (Chien y Clayton, 1980), asumiendo $\alpha \beta t \gg 1$ y aplicando las condiciones $q_t = 0$ cuando $t = 0$ y $q_t = q_t$ cuando $t = t$, se puede expresar como:

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha \beta) + \frac{1}{\beta} \ln(t) \quad \text{ec. (1.4)}$$

Donde q_t es la cantidad de contaminante removido en el tiempo t por el material adsorbente (mg/g), α y β son los parámetros de la ecuación de velocidad de Elovich, α es la constante de velocidad de sorción del contaminante (g/mg·h), β es la constante de desorción del contaminante (mg/g) y t el tiempo (h).

1.7.2 Adsorción mediante flujo continuo

El método de flujo continuo en columna tiene ventajas en experimentos por adsorción en lote, la velocidad de adsorción depende de la concentración del soluto en la solución que deba tratarse, por lo tanto, la concentración de la disolución en contacto con el material adsorbente en la columna es relativamente constante.

En la Figura 1.6 se muestra el proceso de adsorción que normalmente se lleva a cabo para un adsorbente en estado no estacionario, de lecho fijo. La zona primaria de adsorción se encuentra en la entrada de la columna de lecho fijo, las capas superiores del adsorbente llegan a saturarse con el soluto y la zona primaria de adsorción se desplaza hacia abajo, en la región del adsorbente más fresco, por lo tanto, más y más soluto pasa por el efluente hasta llegar al punto de saturación, donde la columna está en equilibrio con el agua de alimentación.

Al trazar la grafica la concentración inicial entre la concentración final del soluto en función del volumen de agua tratada, se genera una curva, conocida como curva de ruptura que presenta una forma de S con diferentes grados de inclinación que depende de parámetros como: concentración del soluto, pH, velocidad de adsorción, condiciones de equilibrio, tamaño de partícula, la altura del lecho y la velocidad de flujo, etc. Una vez construida la gráfica, se puede determinar el punto de ruptura, en el cual la concentración del adsorbato en la solución eluida por la columna deja de ser cercana a cero, como se observa en la Figura 1.6.

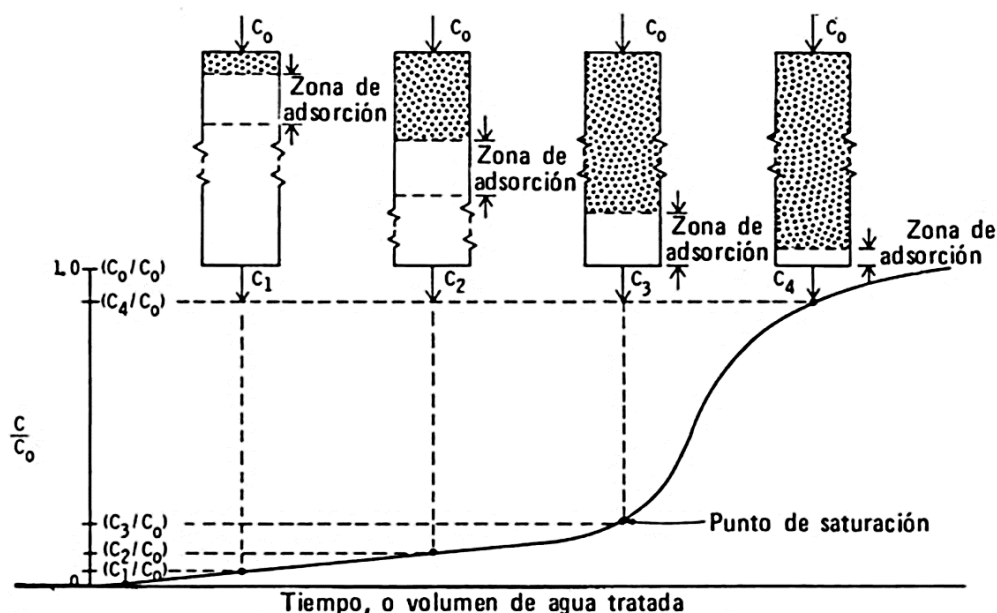


Figura 1.6 Forma esquemática en que ocurre el desplazamiento de la zona de adsorción y la curva de saturación (Weber, 2009).

1.8 Modelo aplicado a la cinética de desinfección

Para el proceso de desinfección en lote se considera el modelo de Chick, el cual representa la tasa de inactivación de los microorganismos mediante una reacción química de primer orden.

$$\ln N_t = -kt + \ln(N_0) \quad \text{ec. (1.5)}$$

Donde k es la constante de decaimiento celular ($1/t$) N_0 es el número de microorganismos en el tiempo cero, N_t es el número de microorganismos en el tiempo t (López *et al.*, 2017).

Sin embargo, no todos los resultados obtenidos en el proceso de desinfección obedecen al modelo Chick, en algunos casos existen periodos de latencia que no permiten un ajuste adecuado a este modelo, para ello se puede emplear la ecuación modificada de Chick (Contreras *et al.*, 2020).

$$N = N_0 e^{-k_m(t-t_{lat})} \text{ para } t > t_{lat} \quad \text{ec. (1.6)}$$

Donde el tiempo de latencia en horas t_{lat} es el tiempo en que el microorganismo se readapta al medio en el que es expuesto y K_m es la constante de velocidad de inactivación, considerando el periodo de latencia.

Para el proceso en columna existen modelos sigmoidales que interpretan el decaimiento celular a un tiempo dado en un lecho fijo, como el modelo logístico, el cual es usado para analizar los datos obtenido en la curva de ruptura.

$$\ln\left(\frac{N_t}{N_i - N_t}\right) = k(t - t_{50}) \quad \text{ec. (1.7)}$$

Donde k (min^{-1}) es la constante de velocidad la cual es una medida de la inclinación de la pendiente de la curva de ruptura, t_{50} es el tiempo que se tarda en alcanzar la

concentración media (la mitad de N_i) del recuento bacteriano, N_i es la concentración de *E. coli* a través de la columna, N_t es el número de colonias a un tiempo t .

1.9 Modelos aplicados a la desorción de plata

Algunos modelos aplicados a la desorción de la plata a partir de una matriz sólida como las zeolitas o polímeros se basan en la ecuación de Higuchi. El modelo surgió originalmente para la liberación de fármacos en el cual existe una mayor cantidad de fármaco por unidad de volumen, que se ve influido por el proceso de difusión (Lee, 2011). La ecuación de Higuchi describe la porción de fármaco liberado como una función de la raíz cuadrada del tiempo, que sigue la primera Ley de Fick.

$$\frac{M_t}{M_0} = k * t^{0.5} \quad \text{ec. (1.8)}$$

Donde M_t es la fracción de fármaco liberado a un tiempo t , M_0 es la concentración total del fármaco retenido inicialmente en el sólido y k es la constante de velocidad de liberación de Higuchi.

Otro modelo aplicado a la desorción de plata es el modelo de Korsmeyer-Peppas, considera la difusión del agua en la matriz polimérica, en la cual la liberación de los fármacos se da por una combinación de una difusión no fickiana y fickiana, debido a las cadenas de la matriz polimérica, donde la constante n es el exponente de liberación, que está parcialmente relacionado con la geometría de la matriz, y k que es la constante de velocidad cinética (Kim *et al.*, 2019).

$$\frac{M_t}{M_0} = k * t^n \quad \text{ec. (1.9)}$$

2. MÉTODO

En la Figura 2.1 se encuentra el diagrama de flujo para la decloración y desinfección de agua residual tratada de origen municipal con zeolita nanopartículas de plata y quitosano.

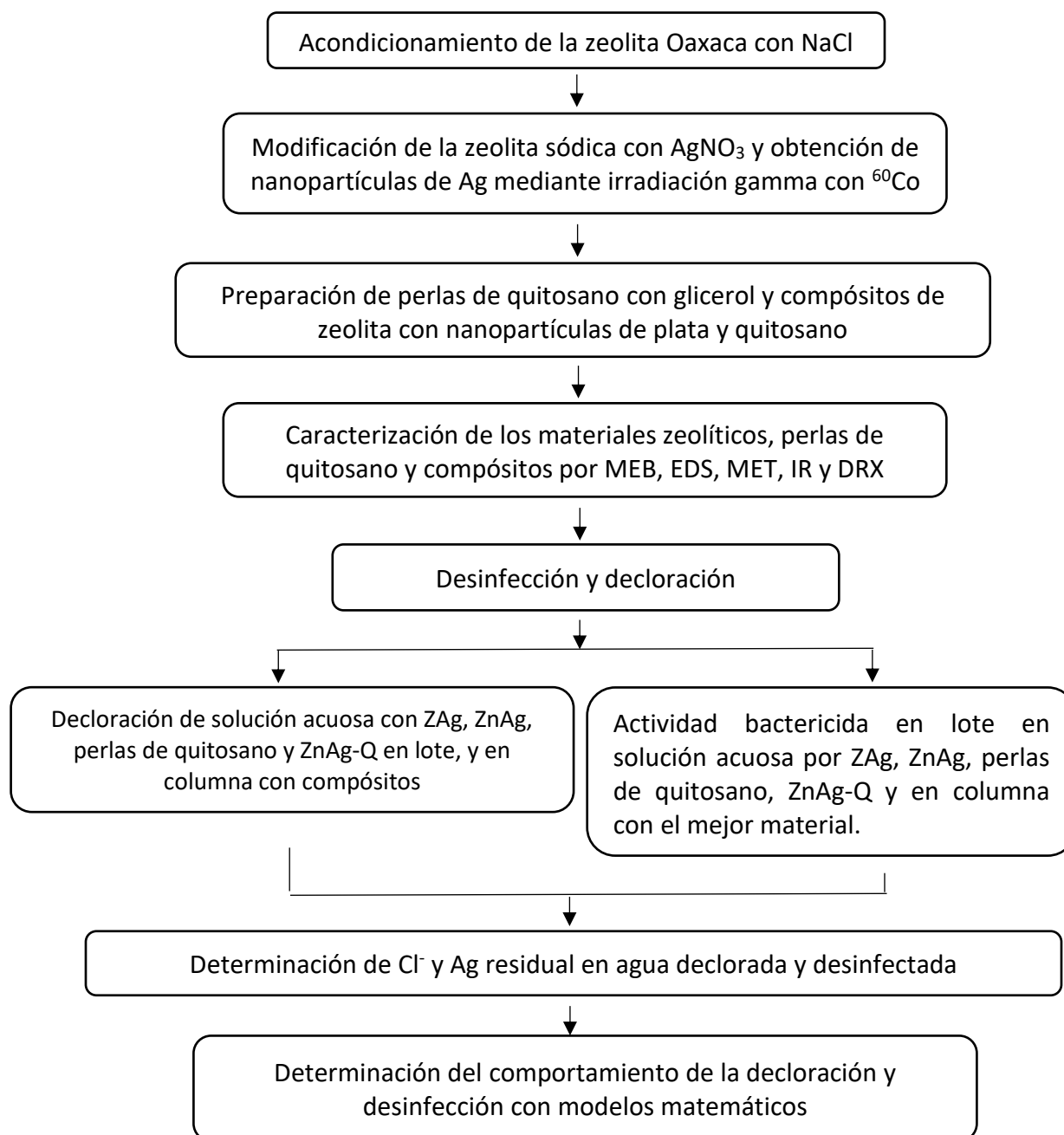


Figura 2.1 Diagrama de flujo del desarrollo experimental.

2.1 Acondicionamiento de la zeolita natural con NaCl

La zeolítica natural proveniente del estado de Oaxaca (ZO) se trituró y tamizó, a través de una malla 30 (0.60 mm), después se colocó 150 g del material en 500 mL de una solución de cloruro de sodio NaCl 1 M por un periodo de 6 h a reflujo a una temperatura de 140 °C, este procedimiento se realizó dos veces cambiando la solución (De la Rosa *et al.*, 2008).

Al término del acondicionamiento, la fase sólida se lavó con abundante agua desionizada hasta eliminar los iones cloruro, para ello se llevó a cabo una prueba con nitrato de plata hasta que no se observó ningún precipitado, posteriormente la zeolita sódica se puso a secar en un horno a 85 °C por 5 h, a esta zeolita se le nombró ZNa.

2.2 Acondicionamiento de la zeolita sódica con AgNO₃

Se suspendieron 60 g de la zeolita sódica (ZNa) en una solución 0.1 M de AgNO₃ a reflujo continuo durante 6 h y 140 °C en un cuarto oscuro para evitar la reducción de la plata, esto se realizó una vez más cambiando la solución de AgNO₃, al término del acondicionamiento se lavó la zeolita con abundante agua desionizada para quitar el exceso de plata que no quedo retenida en el material zeolítico, para ello se tomó una cantidad pequeña de los lavados y se añadió NaCl 1 M ,hasta no observar ningún precipitado.

Después de los lavados, la zeolita se colocó en el horno de secado a 85°C por 8 h, a esta zeolita se nombró ZAg.

2.3 Obtención de las nanopartículas de plata a partir de la zeolita plata

Se colocaron 25 g de la zeolita acondicionada con AgNO_3 en un frasco ámbar con tapa hermética y se adicionó una solución de alcohol isopropílico (1:15), posteriormente el frasco se puso en agitación constante, adicionando gas nitrógeno a 0.4 mL/s por 10 min, transcurrido el tiempo de dosis se procedió a irradiar la muestra por rayos gamma en el equipo Transelektro LGI-1 a una razón de dosis de 0.676 KGy/h con una dosis total de 40 KGy. Esta zeolita se nombró como ZnAg.

Este mismo procedimiento se realizó para una solución de AgNO_3 al 0.1 M, para obtener nanopartículas de plata de referencia. Se nombró a este material como nAg

Ambos materiales se lavaron con agua desionizada y después fueron secados con recirculación continua de aire a 80 °C por 5 h.

2.4 Obtención de perlas de quitosano con glicerol

Para la obtención de las perlas de quitosano se preparó una solución de ácido acético al 0.4 M y una solución de hidróxido de sodio 1 M. Se pesó 0.5 g de quitosano grado alimenticio y se colocó en vasos de precipitado, donde se les añadió 25 mL de la solución de ácido acético, se mantuvo en agitación continua durante 1 h a 60 °C, posteriormente se agregó 50 μL de glicerol y se dejó agitar por 1h más, la solución obtenida se dejó enfriar y reposar toda la noche y al día siguiente con una bomba peristáltica se goteó en soluciones de NaOH a razón de 3.4 mL/min, una vez formadas las perlas se dejaron reposar por 6 h en la misma solución con agitación suave, concluido el tiempo de agitación se filtraron las perlas y se dejaron en agua desionizada, después se lavaron las perlas hasta conseguir un pH neutro y se colocaron en un desecador, a estas perlas se les nombró PQ50.

Para determinar su masa promedio y diámetro, se tomaron 30 muestras en base húmeda, y base seca, se pesaron en una balanza analítica y se midieron los diámetros con un vernier.

2.5 Compósitos zeolita nanopartículas de plata y quitosano

Se pesó 0.5 g de quitosano y se disolvió en una solución de ácido acético al 0.4 M (25 mL) a 250 rpm y 60°C durante un periodo de una hora, se añadió 0.5 g de ZnAg y 50 µL de glicerol dejándolo en agitación por una hora más. Posteriormente, la solución se dejó reposar hasta llegar a temperatura ambiente y se goteó con una bomba peristáltica en una solución de NaOH 1 M, una vez formados los compósitos se dejaron en agitación constante por 6 h en la solución de NaOH, los compósitos se colocaron en un vaso de precipitado con agua desionizada, al día siguiente se lavaron hasta alcanzar un pH cercano a 7, los compósitos fueron nombrados como ZnAg-Q.

2.5.1 Degradación de perlas de quitosano y compósitos

Se pesaron 100 mg de perlas de quitosano y compósitos húmedos en matraces Erlenmeyer y se añadió un volumen de 100 mL de agua destilada, se puso en agitación continua (100 rpm) durante 5 días, posteriormente se decantaron las fases, y se observó si existieron fracturas o disgregación de los materiales.

2.5.2 Cálculo del porcentaje de humedad de las perlas de quitosano con glicerol y de los compósitos

Se pesó 1 g de perlas húmedas y de compósitos por separado, previamente filtradas para retirar el exceso de agua, y se colocaron en el desecador hasta obtener un

peso constante, se determinó el porcentaje de humedad utilizando la siguiente ecuación:

$$\% \text{ Humedad} = \frac{\text{masa inicial} - \text{masa final}}{\text{masa inicial}} * 100$$

2.6 Caracterización de los materiales

La caracterización de los materiales zeolíticos, perlas de quitosano (PQ50) y compósitos (ZnAg-Q), se llevaron a cabo con la finalidad de determinar su morfología y sus principales componentes, así como identificar la estructura cristalina. Para ello, se realizaron análisis por microscopía electrónica de barrido, espectroscopia de energía dispersa de rayos-X, difracción de rayos-X, microscopía electrónica de transmisión (MET), espectroscopia de infrarrojo, los cuales se describen a continuación.

2.6.1 Microscopía electrónica de barrido (MEB) y análisis elemental por espectroscopia de rayos X de energía dispersa (EDS)

Se llevó a cabo el análisis de la morfología de los materiales mediante microscopía electrónica de barrido, para ello todas las muestras se recubrieron con oro, enseguida se observaron en el microscopio marca JEOL JSM ®, modelo 6610LV a 20 KV y 2000X.

El análisis químico elemental semicuantitativo por espectroscopia de energía dispersa de rayos-X (EDS) se llevó a cabo con una sonda acoplada marca OXFORD ® INCAx-act acoplada al microscopio, las muestras se colocaron en cinta de cobre y se realizó el análisis a 500X por triplicado.

2.6.2 Difracción de rayos X (DRX)

Se llevó a cabo el análisis por DRX de los minerales zeolíticos, perlas de quitosano y compósitos, mediante un difractómetro de Rayos-X SIEMENS D5000 acoplado a un tubo de rayos-X, con un ánodo de cobre; empleando una tasa de escaneo de $0.03^\circ \text{ s}^{-1}$ en un rango de 2θ a partir de 4 a 80° , los patrones de difracción obtenidos se compararon con las tarjetas PDF del equipo.

2.6.3 Análisis por espectroscopia de infrarrojo (IR)

Este método se utilizó para analizar la presencia de grupos funcionales en el material zeolítico, perlas de quitosano y compósitos, utilizando un espectrofotómetro de infrarrojo marca Varian 640IR. Las muestras se analizaron en las regiones de 4000 a 400 cm^{-1} .

2.6.4 Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

Se trituró zeolita con nanopartículas de plata y nanopartículas de plata individuales, en un mortero de ágata, que se caracterizaron por (TEM) en un microscopio JEOL JEM 2010, con un voltaje de operación de 200 KV , y con vacío de 4×10^{-7} Pascales (Pa), utilizando una rejilla de cobre malla 200 para observar su tamaño y forma. La distribución del tamaño fue obtenida de más de 1000 partículas, mediante el programa ImageJ.

2.7 Preparación del cultivo de noche

Para el proceso de desinfección con los materiales zeolíticos, perlas de quitosano y compósitos; se utilizó un cultivo de noche, utilizando una cepa *E. coli* ATCC 8739

seleccionado como indicador de contaminación fecal en agua, colocando en un tubo de ensaye 5 mL de caldo Luria Bertani (LB) poniéndolas a incubación durante 20 h a 36.5 °C en un baño maría; trascurrida la incubación, se colocó el tubo de ensaye en una centrífuga Hettich Zentrifugen Universal 32R a 10000 revoluciones por minuto (rpm) por 10 min y 4 °C, posteriormente se decantó el sobrenadante y se le añadió 5 mL de agua destilada estéril, se resuspendió durante 1 min utilizando un agitador vortex y se centrifugó utilizando las condiciones descritas anteriormente, esto con la finalidad de lavar el cultivo y eliminar los cloruros presentes en la solución.

2.8 Cinética de desinfección con los diferentes materiales en sistema en lote

La cinética de desinfección se realizó en soluciones acuosas, en presencia de cloruros y en ausencia de este ion en sistema en lote (“batch”), para ello se consideró a la *E. coli*, como microorganismo de prueba. Las condiciones a las que se llevaron a cabo fue 25 °C y 100 rpm en un baño de agitación continuo, en donde se empleó la zeolita natural en su forma sódica, la zeolita natural modificada con plata, la zeolita natural con nanopartículas de plata, los compósitos y las perlas de quitosano.

Cada cinética se desarrolló por duplicado, colocando 10 mg del material en una solución de 65 mg/L de cloruros y una concentración inicial de 1.0×10^8 UFC/100 mL de *E. coli*, a diferentes tiempos de contacto (0.083, 0.166, 0.25, 0.5, 1, 2, 3,4, 5, 6 h). Después de finalizar cada tiempo, se tomó una alícuota de 1 mL y se realizaron diluciones hasta 1.0×10^{-5} . Se tomó 1 mL de cada dilución y se diluyó con 35 mL de agua desionizada estéril, para ser filtradas con membrana Millipore, con tamaño de poro 0.45 µm, estas membranas fueron colocadas sobre almohadillas, a las cuales se le agregaron 2 mL del medio de cultivo m-Endo Broth, para favorecer el

crecimiento de coliformes, incubándose a 37 °C por 24 h, pasado este tiempo, se contabilizaron el número de colonias (APHA, 1992).

Este mismo experimento se realizó para los compósitos secos duplicando la masa (ZnAg-Q₂₀) y para los compósitos húmedos, con una masa de 200 mg (ZnAg-Q₂₀₀), hasta un tiempo de 10 h.

2.9 Cinética de decloración de soluciones acuosas en presencia de *E. coli*

Se llevó a cabo las cinéticas de sorción de los iones cloruro en sistema en lote, empleando los diferentes materiales: zeolita intercambiada con plata (ZAg), zeolita con nanopartículas de plata (ZnAg), perlas de quitosano seas (PQ50) y compósitos de zeolita natural con nanopartículas de plata y quitosano (ZnAg-Q), a condiciones de 25 °C y 100 rpm en un baño de agitación continuo.

Para ello, se agregaron 10 mg de cada uno de los materiales a una solución de 65 mg/L de cloruros (100 mL) y una concentración inicial de 1.0×10^8 UFC/100 mL de *E. coli* a diferentes tiempos de contacto (0.083, 0.166, 0.25, 0.5, 0.75, 1, 2, 3, 4, 5, 6 h), y para los materiales compuestos se aumentó el tiempo hasta las 10 h con una variación de masa de 20 y 200 mg. Al finalizar cada tiempo, las fases líquidas y sólidas se separaron y se tomaron 50 mL para la determinación de la concentración de cloruros, mediante la Norma Mexicana NMX-AA-073-SCFI-2001, y 20 mL para determinar la plata por absorción atómica, los cuales fueron acidificados hasta alcanzar un pH de 2.

Para contrastar los resultados, el procedimiento anterior se llevó a cabo sin la presencia de cloruros, únicamente empleando agua estéril y *E. coli*. Todos los experimentos de adsorción de los iones cloruro, se llevaron a cabo por duplicado.

La capacidad de adsorción de iones cloruro por los diferentes materiales se determinó mediante la siguiente ecuación:

$$q_t = \frac{(C_i - C_f) * V}{m}$$

Donde C_i es la concentración inicial de cloruros, C_f es la concentración final de cloruros después de cada tiempo propuesto, V es el volumen de la muestra, m es la masa del material adsorbente, así como la capacidad de adsorción (q_t).

El porcentaje de remoción se presenta en la ecuación siguiente:

$$\% \text{ remoción} = \frac{(C_0 - C_f)}{m} * 100$$

Se ocuparon los modelos de Lagergren, Ho y McKay para describir las cinéticas de dechloración por las perlas de quitosano con glicerina y compósitos.

2.10 Sistema en flujo continuo para compósitos de zeolita nanopartículas de plata y quitosano

Las condiciones a las cuales se llevó a cabo el proceso de desinfección en sistema en flujo continuo para los compósitos fue la siguiente:

En una columna de vidrio de 1cm de diámetro y 30 cm de altura se colocó un lecho inerte de 1 cm de diámetro junto con 1g de los compósitos húmedos, por el cual se hizo pasar una solución de *E. coli* (1×10^{-8} UFC) a un flujo constante de 2 mL/min durante 12 h, la altura del lecho de compósitos fue de 2 cm y la altura de la solución acuosa con el microorganismo de prueba fue de 5 a 7 cm. Posteriormente, se tomaron muestras de la solución acuosa a diferentes tiempos (0.083, 0.166, 0.25, 0.5, 1.5, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11 y 12 h), utilizando alícuota

de 1 mL y se realizaron diluciones hasta 1.0×10^{-4} . Se tomó 1 mL de cada dilución y se diluyó con 35 mL de agua desionizada estéril, para ser filtradas con membrana Millipore, con tamaño de poro 0.45 μm , estas membranas fueron colocadas sobre almohadillas, conteniendo 2 mL del medio de cultivo m-Endo Broth, para favorecer el crecimiento de coliformes, incubándose a 37 °C por 24 h, pasado este tiempo, se contabilizaron el número de colonias. Por otra parte, se tomó 5 mL para la lectura de plata por absorción atómica.

Este mismo experimento se realizó para la determinación de cloruros con los compósitos en una solución acuosa con una concentración de 65 mg/L con *E. coli*.

3. RESULTADOS

3.1 Acondicionamiento de la zeolita Oaxaca con NaCl

La zeolita Oaxaca, antes y después de su modificación no presentó ningún cambio en su coloración, ni en apariencia física, mantiene el mismo color jade característico de la clinoptilolita. La cantidad obtenida después del acondicionamiento con NaCl fue de 143.2 g. (Figura 3.1).



Figura 3.1 Zeolita de Oaxaca después del acondicionamiento con NaCl.

3.2 Acondicionamiento de la zeolita ZNa con AgNO₃

Al finalizar el acondicionamiento de la zeolita sódica con nitrato de plata, se obtuvieron 56.5 g del material, no se observó ningún cambio visible en su coloración ni en apariencia física, la zeolita se colocó en un frasco ámbar para evitar la reducción de la plata.

3.3 Irradiación gamma con ⁶⁰Co

Después de llevar a cabo la irradiación de la ZAg con ⁶⁰Co, se realizaron varios lavados con agua desionizada para eliminar el exceso de la solución de isopropanol, enseguida la zeolita se colocó en el horno a 80 °C por 5 h para su secado. Se observó un cambio en su coloración, se tornó ligeramente oscura debido a la

reducción del ion Ag^+ a plata cero Ag^0 para la formación de las AgNP. El peso total de la ZnAg seca fue de 22 g la cual fue almacenada en un frasco ámbar para su posterior uso.

3.4 Obtención de perlas de quitosano y compósitos

Al reticular la disolución de quitosano con glicerol en la solución de hidróxido de sodio, se formaron las perlas de quitosano con una coloración blanquizca, sin deformaciones ni rupturas visibles. El diámetro y peso promedio determinado de en base húmeda fue de 3.5 ± 0.01 mm y 0.0253 ± 0.0001 g, después del secado su diámetro y peso promedio fue de 1.1 ± 0.002 mm y de 0.0012 ± 0.001 g, lo que representa una disminución de 2.8 veces su tamaño y una pérdida del 98% de agua evaporada de los materiales, físicamente no presentaron ningún cambio en su geometría.

Los compósitos sintetizados presentaron formas esféricas, de color oscuro (Figura 3.1) debido a la zeolita con nanopartículas de plata, con un peso promedio en base húmeda de 0.0407 ± 0.002 g y en base seca de 0.0022 ± 0.003 g, que representa un 93% de pérdida de agua, el diámetro promedio de compósitos húmedos fue de 3.51 ± 0.01 mm y en base seca de 1.23 ± 0.001 mm.

Con los compósitos húmedos y perlas de quitosano se realizaron las pruebas de resistencia, colocando en matraces Erlenmeyer 100 mg de cada material, con 100 mL de agua desionizada bajo agitación constante (100rpm) durante un periodo de 5 días. A simple vista no se observaron rupturas ni disgregación del material, ambos conservaron su forma esférica (Figura 3.2).

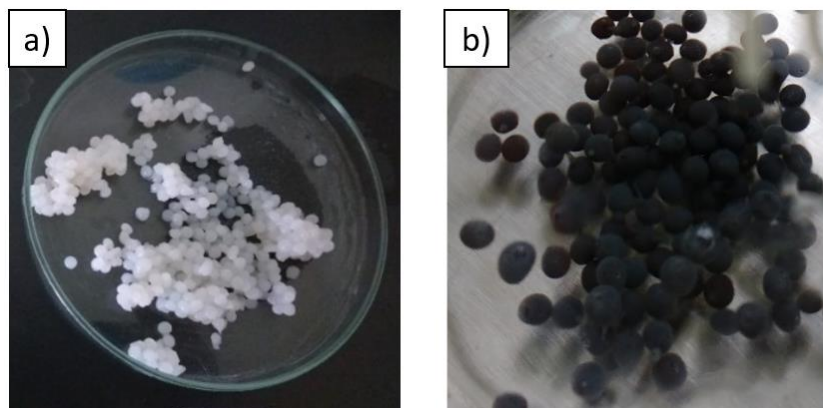


Figura 3.2 Perlas de quitosano con a) 50 μL de glicerol base húmeda y, b) compósitos ZnAg-Q.

3.5 Caracterización de los materiales por SEM y EDS

A continuación, se presenta la caracterización de los materiales zeolíticos, perlas de quitosano y compósitos, por microscopia electrónica de barrido a una magnificación de 2000X.

3.5.1 Materiales zeolíticos ZAg y ZnAg

El análisis realizado por MEB mostró que el material zeolítico natural ZO (Figura 3.3), presenta una superficie heterogénea con cristales no definidos y material que no es de tipo zeolítico, que podría ser cuarzo y feldespatos, no se pudo apreciar con claridad la simetría monoclinica de la clinoptilolita, este fenómeno se atribuyó probablemente a que no se realizó ningún lavado previo a su caracterización.

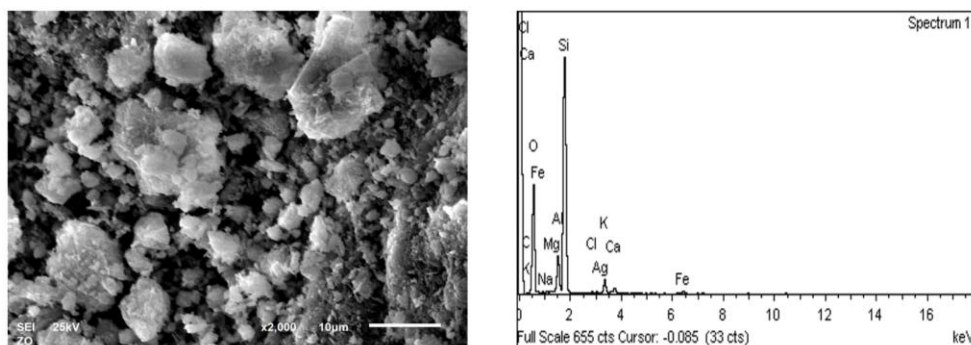


Figura 3.3 MEB y EDS de la zeolita natural (ZO).

En la Figura 3.4 se muestra la micrografía de la zeolita sódica (ZNa), se observaron cristales con simetría monoclinica característicos de la clinoptilolita, con las aristas bien definidas en la mayor parte del material, además de material fibroso que pertenece a la mordenita.

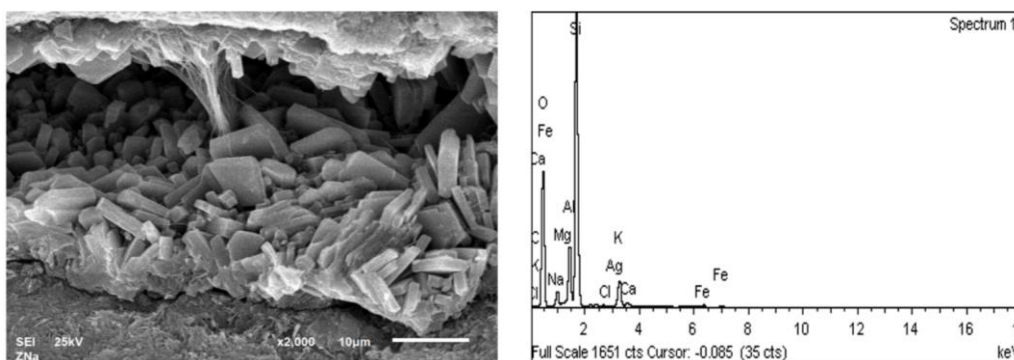


Figura 3.4 MEB y EDS de la zeolita sódica (ZNa).

Para la zeolita acondicionada con nitrato de plata (ZAg) no se observaron cambios en su morfología después del acondicionamiento, al igual para la zeolita plata irradiada con ^{60}Co (ZnAg), la morfología se mantuvo durante la formación de las NPsAg (Figura 3.5 y 3.6), resultados similares fueron encontrados para una zeolita de Oaxaca modificada con Ag y para zeolita irradiada con ^{60}Co (Souza *et al.*, 2018; Martínez *et al.*, 2021).

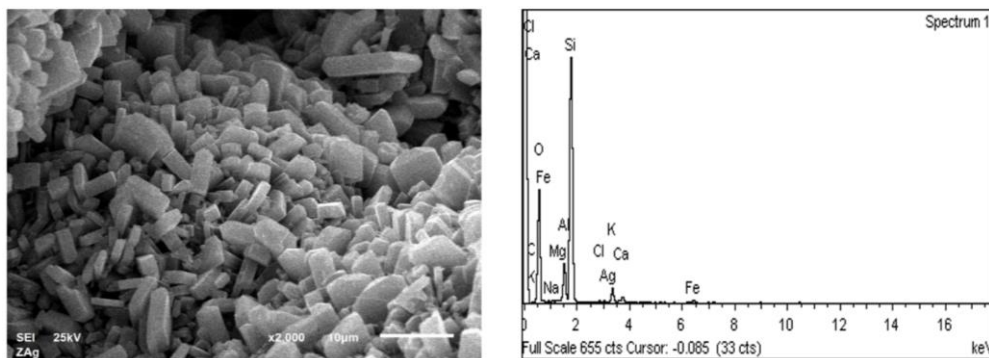


Figura 3.5 MEB y EDS de la zeolita acondicionada con plata (ZAg).

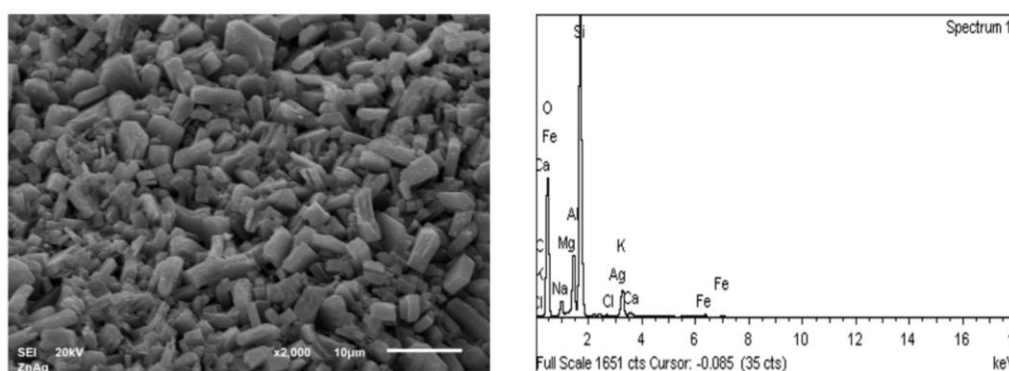


Figura 3.6 MEB y EDS de la zeolita plata irradiada con ^{60}Co (ZnAg).

3.5.2 Perlas de quitosano y compósitos

En las Figuras 3.7 a) y b), las perlas de quitosano con 50 μL de glicerol fueron analizadas a 80X., los materiales presentaron una forma semiesférica, con pequeñas partículas en toda su superficie atribuidas al glicerol al momento de su formación, además se observaron poros en toda la superficie de la perla. Por otra parte, se observó el compósito a 50X, presentando una morfología en forma semiesférica con cúmulos atribuidos a la zeolita ZnAg, distribuidos homogéneamente dentro y fuera del material (Figura 3.7c), con pequeñas partículas de calcio que corresponden al quitosano y a la zeolita utilizada para la síntesis del compósito. En la Figura 3.7d, se observa un corte transversal del compósito, apreciando la morfología de los cristales de la zeolita modificada con plata. En la

Figura 3.7 e y f corresponden al quitosano puro, se observan hojuelas con superficie lisa y pequeñas partículas del calcio (confirmadas mediante el análisis de EDS), que son características de este biopolímero.

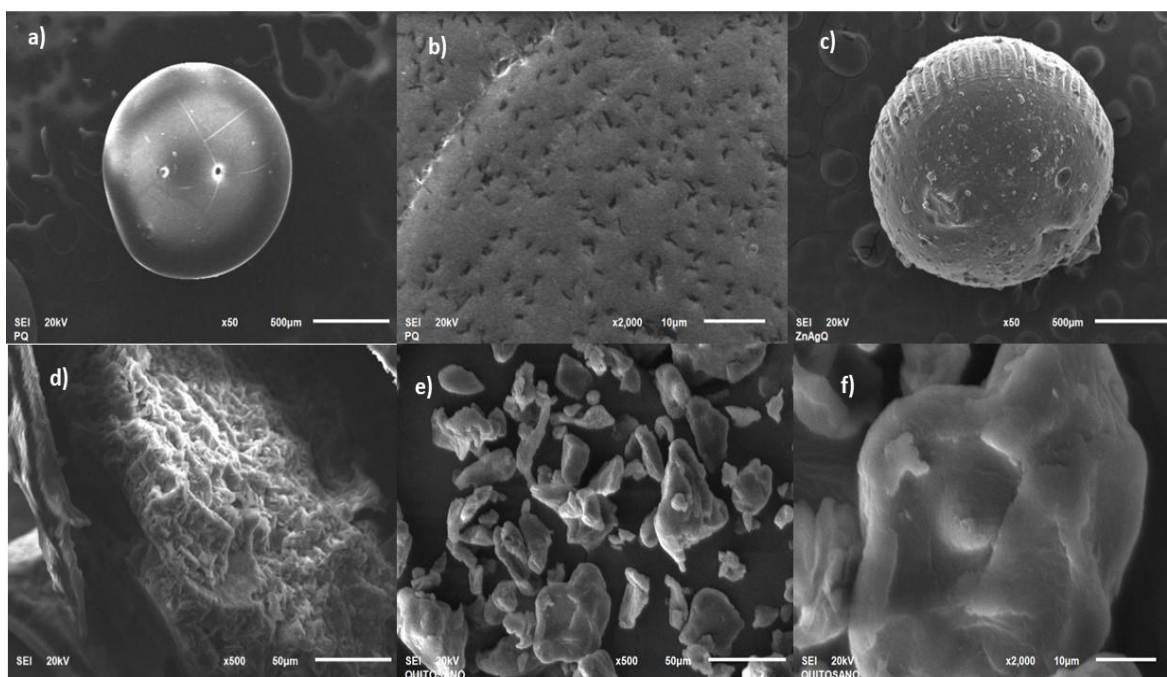


Figura 3.7 Imágenes a, b) perla de quitosano con glicerol; c, d) compuesto ZnAg-Q y e, f) quitosano puro.

3.5.3 Análisis elemental por EDS del material zeolítico

Los resultados obtenidos mediante el análisis elemental EDS de los materiales zeolíticos (ZO, ZNa, ZAg, ZnAg), se muestran en la Tabla 3.1. Se observa que todas las zeolitas modificadas y sin modificar presentan los cationes: sodio, calcio, potasio y hierro, los cuales se encuentran de forma natural en la mayor parte de las zeolitas naturales.

La ZO presentó un mayor porcentaje en peso de potasio con un valor de 3.09 ± 0.310 , en relación con el sodio y el calcio, la relación Si/Al encontrada fue de 6.007, valor reportado en la literatura para zeolitas de tipo clinoptilolita (De la Rosa *et al.*,

2010). Este valor de Si/Al expresa la cantidad total de cationes intercambiables en una cantidad específica del material (CIC), a menor valor de relación de Si/Al, mayor capacidad de intercambio catiónico.

Al homoionizar la zeolita natural con NaCl, se pudo observar un aumento de forma considerable del catión sodio, el cual representó 8.4 veces (2.2%) este ion, a diferencia del calcio el cual disminuyó hasta un porcentaje de 0.1 ± 0.207 , siendo el principal catión de intercambio, gracias a la selectividad de la zeolita, y para el porcentaje de K^+ se mantuvo durante el acondicionamiento. Esto mismo se ha observado en investigaciones reportadas para materiales zeolíticos (Sánchez *et al.*, 2017; Rossainz *et al.*, 2016).

Después del acondicionamiento de la ZNa con nitrato de plata, la variación del porcentaje en peso de los iones Na^+ y Ca^{2+} por la plata Ag^+ fue notable, a medida que se incrementó el porcentaje de plata los iones sodio y calcio disminuyeron hasta alcanzar el 0% en peso y substancialmente se incrementó la plata en un 7.3%, que corresponde a 0.676 meq Ag/g. Para la zeolita con nanopartículas de plata no se evidenció una disminución o pérdida de Ag^+ en el material zeolítico, el porcentaje en peso determinado fue de 7.5% que representó el 0.695 meq Ag/g.

En el caso del cloro, no se observó este ion durante el acondicionamiento con las sales de NaCl, tampoco en los lavados realizados a los materiales zeolíticos, lo cual confirma que en la cinética de desinfección no hubo interacción con los cloruros.

. Tabla 3.1 Resultado EDS de la ZO, ZNa, ZAg y ZnAg.

Elemento	Material (Porcentaje en peso %)			
	ZO	ZNa	ZAg	ZnAg
C	0	0	0	0
O	57.36±1.29	55.1±0.54	54.16±0.34	54.08±1.33
Na	0.26±0.44	2.2±0.20	0	0
Mg	0	0	0	0
Al	5.36±0.93	5.8±0.14	5.83±0.08	5.22±0.25
Si	32.20±1.77	31.7±1.05	28.43±0.48	28.56±0.45
Cl	0	0	0	0
K	3.09±0.30	4.2±0.87	3.72±1.37	3.14±0.55
Ca	1.01±0.21	0.1±0.20	0	0
Fe	0.72±0.65	0.8±0.69	0.57±0.49	1.42±0.49
Ag	0	0	7.30±1.14	7.56±1.68

3.5.4 Análisis elemental por (EDS) en perlas de quitosano y compósitos

Los datos obtenidos mediante el análisis EDS para las perlas de quitosano y compósitos con quitosano – zeolita nanopartículas de plata se muestran en la Tabla 3.3. El quitosano presentó un 47% del carbono total de la muestra, valor similar a las perlas de quitosano con un porcentaje del 50%. En cuanto a la composición elemental de los compósitos secos mostraron la presencia de 36% de carbono que corresponde al glicerol y al quitosano. Se encontró, además una disminución de la plata (5.1%), el aluminio (1.4%) y el silicio (7.7%), que corresponden a la ZnAg. Este comportamiento se atribuye a la menor cantidad de masa de la ZnAg contenida en el compósito, además de la interacción que se podría establecer entre el -NH^{3+} del quitosano y el AlO^{4-} de la zeolita natural (Barbosa *et al.*, 2016).

Tabla 3.2. Resultado del EDS del quitosano, PQ50 y ZnAg-Q.

Material (Porcentaje en peso %)			
	Quitosano	PQ50	ZnAg-Q
Elemento			
C	47.12±0.56	50.14±1.21	36.05±15.96
O	52.77±0.38	49.18±0.54	47.06±4.36
Na	ND	ND	0.53±0.53
Mg	ND	ND	0
Al	ND	ND	1.43±1.72
Si	ND	ND	7.76±8.62
Cl	ND	ND	0
K	ND	ND	1.06±1.14
Ca	ND	ND	0.58±0.83
Fe	ND	ND	0.16±0.27
Ag	ND	ND	5.17±3.31

ND: No detectado

3.6 Caracterización por TEM de la zeolita con nanopartículas de plata y nanopartículas de plata sin la zeolita

La imagen de TEM y el histograma de la distribución de las nanopartículas para la zeolita plata irradiada con ^{60}Co se presenta en la Figura 3.8. Se observaron nanopartículas de plata distribuidas en toda la superficie de la zeolita, con formas pseudo-esféricas con tendencia a formar caras planas y partículas visiblemente uniformes, con un diámetro promedio de 4.00 ± 0.02 nm. Al utilizar la clinoptilolita como matriz de soporte de las nanopartículas, se pudo obtener una disminución del tamaño de la partícula, menor a 10 nm, resultados similares fueron obtenidos por Torres *et al.*, 2021, en la síntesis de nanopartículas en clinoptilolita, donde se observaron tamaños de 4 y 6 nm.

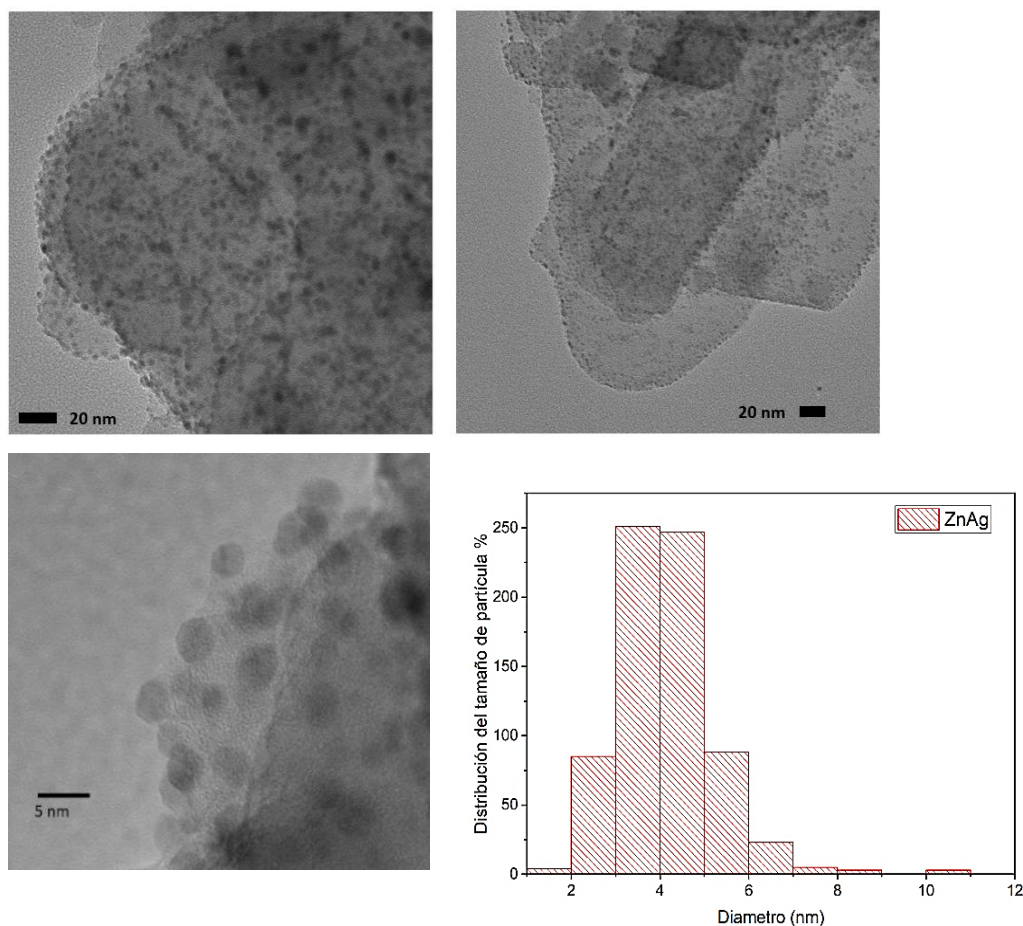


Figura 3.8 Imágenes TEM y diámetro promedio de las nanopartículas de plata presentes en la ZnAg.

También se observaron nanopartículas fuera de la superficie de la zeolita, con formas pseudo-esféricas, con un diámetro promedio de 1.44 ± 0.04 nm, que se presentan en la Figura 3.9. El tamaño de las nanopartículas de plata obtenidas dependió en gran parte del tiempo de irradiación γ al cual fue sometida la zeolita plata y la concentración de plata en el material, puesto que es posible controlar el tamaño al variar el tiempo de irradiación (Flores *et al.*, 2020; Faxian *et al.*, 2017; Yoksan y Chirachanchai, 2009).

Las partículas de plata (nAg) obtenidas como referentes a partir de una solución 0.1 M de AgNO_3 e irradiadas con ^{60}Co , se observaron diámetros de 0.776 ± 13.842 μm (Figura 3.10). La diferencia de diámetros en comparación con las nanopartículas

presentes en la ZnAg es en gran parte por la falta de ligandos orgánicos, agentes de recubrimiento o polímeros solubles, por lo que las nanopartículas al tener una elevada energía presentan una gran inestabilidad y tienden a aglomerarse (Farrusseng y Tuel, 2016; Polshettiwar y Varma, 2010).

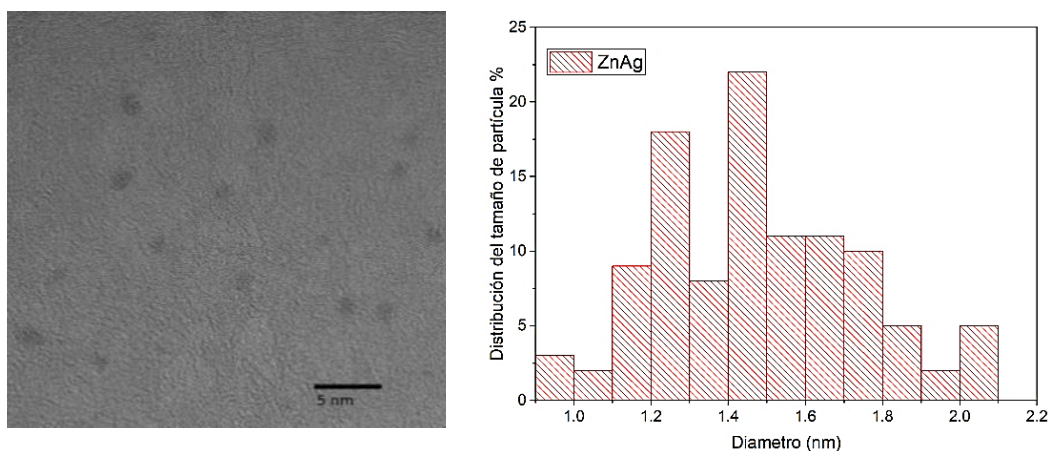


Figura 3.9 Diámetro promedio de las nanopartículas de plata fuera de la ZnAg.

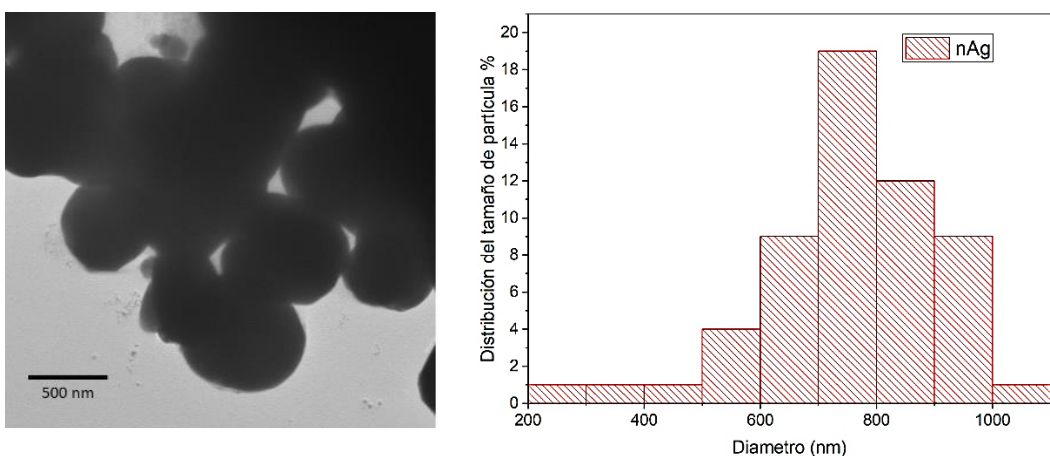


Figura 3.10 Diámetro promedio de las partículas de plata sin el soporte de la zeolita.

3.7 Análisis por difracción de rayos X (DRX)

Los difractogramas obtenidos de los materiales zeolíticos se muestran en la Figura 3.11. Para el análisis de difracción de rayos X de la zeolita natural (ZO) y zeolita

sódica (ZNa) se utilizaron las tarjetas correspondientes a la biblioteca PDF (Power Diffraction Files), clinoptilolita 25-1349, heulandita 13-0196, mordenita 11-0155, estilbita 02-0065 y cuarzo 01-0649, las cuales corroboraron que la zeolita natural corresponde a una clinoptilolita potásica, con fórmula general $(\text{Na}, \text{K}, \text{Ca})_6 (\text{Si}, \text{Al})_{36} \text{O}_{72} 20\text{H}_2\text{O}$, con valores de reflexión máxima a 2θ de 9.85° , 22.33° y 26.8° .

El patrón DRX de la zeolita natural acondicionada con sodio (ZNa), fue similar a la zeolita natural, ya que no se encontró un desplazamiento de los picos pertenecientes a la clinoptilolita, lo que supone que no se presentaron cambios en la estructura del material zeolítico después de la homoionización con cloruro de sodio.

Por otra parte, los picos de la zeolita plata y zeolita natural son en esencia idénticos, lo que indica que la estructura se conservó durante la modificación con nitrato de plata. Para ZnAg no se distinguió la intensidad de reflexión máxima de la plata a $38.12^\circ 2\theta$, no se observaron desplazamientos en las reflexiones del material zeolítico, ni la correspondiente a óxidos de plata a $32.3^\circ 2\theta$, probablemente debido a la concentración de dicha especie metálica en el volumen total del material zeolítico y a la solución de isopropanol utilizado antes de la irradiación, que frenó la formación de radicales hidroxilo, considerados agentes oxidantes que propician la formación de los óxidos de plata. Martínez *et al.* (2021) y Taaca *et al.* (2019) encontraron resultados similares.

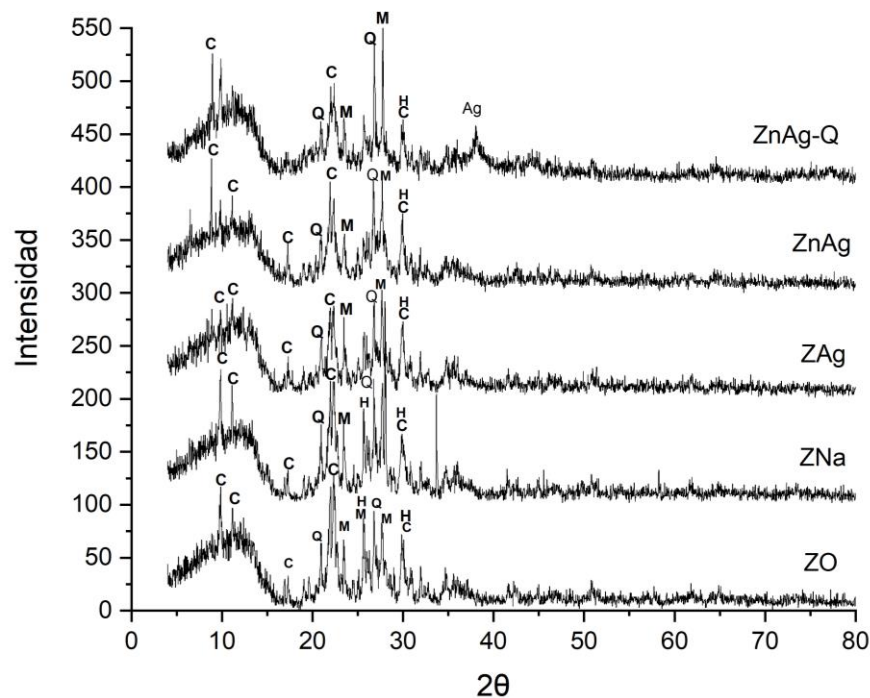


Figura 3.11 Patrón de difracción de rayos X de los diferentes materiales zeolíticos y del compósitos, C: clinoptilolita, H: heulandita, Q: cuarzo, M: mordenita, Ag: plata.

En la Figura 3.12 se muestran los difractogramas pertenecientes a las nanopartículas de plata, quitosano grado alimenticio y perlas de quitosano. Se observaron picos bien definidos con las NPsAg a 2θ de 38.14° , 44.29° , 64.45° , 77.35° (tarjeta PDF 65-2871) pertenecientes a los cristales de Ag, en cambio en la Figura 3.11, no se observó la reflexión máxima de la plata en 38.14° , debido a la baja cantidad de plata presente en la zeolita natural. Efectos similares fueron observados por Panayatova *et al.*, 2018 y Missengue *et al.*, 2016.

Para las perlas de quitosano y el quitosano grado alimenticio, se utilizó la tarjeta PDF 40-1518 la cual presenta una fórmula $(C_6H_3NO_5)_n \cdot xHNO_3$, y en 2θ se presentó el pico principal del quitosano a 19.78° , un pico no bien definido por ser un material no cristalino compuesto principalmente de carbono.

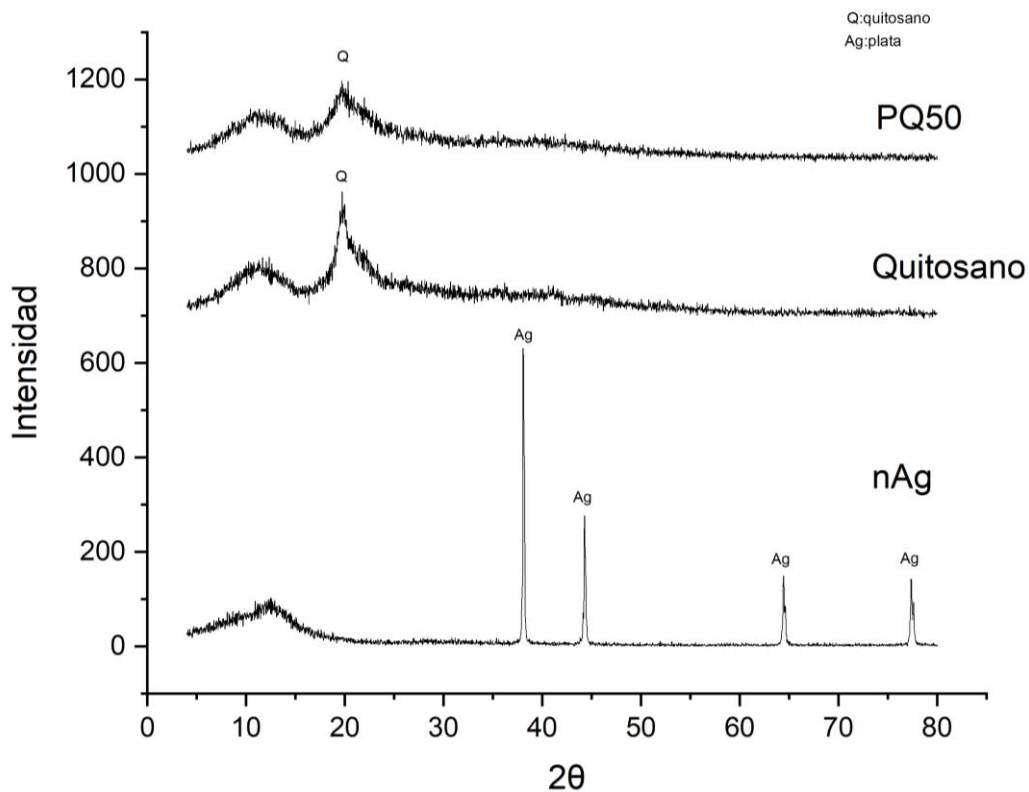


Figura 3.12 Difractograma de las partículas de plata (nAg), quitosano grado alimenticio y perla de quitosano (PQ50).

3.8 Espectroscopia de Infrarrojo (IR)

En la Figura 3.13 y 3.14 se presentan los espectros de infrarrojo de los materiales zeolíticos y compósitos, medidos desde los 500 hasta los 4000 cm^{-1} .

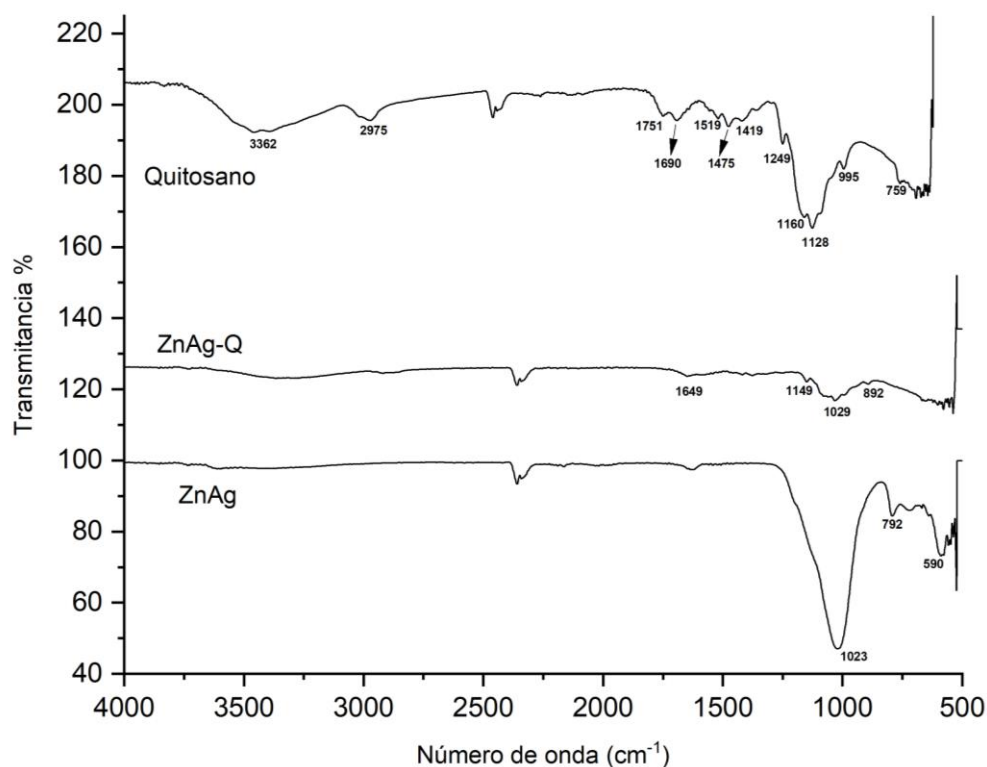


Figura 3.13 Espectro de infrarrojo de zeolita plata irradiada con ^{60}Co (ZnAg), compósito de quitosano-zeolita nanopartículas de plata (ZnAg-Q) y quitosano grado alimenticio.

En el espectro del quitosano comercial se puede observar la banda más representativa de este polímero a una longitud de onda de 3362 cm^{-1} , que corresponde al estiramiento N-H para la amida I y una banda ancha de tensión del grupo hidroxilo OH- y enlaces C-H que pertenecen a la banda de 2975 cm^{-1} (Taaca *et al.*, 2017).

La banda localizada a 1690 cm^{-1} corresponde al estiramiento C=O de la amida I, mientras que en 1519 cm^{-1} se debe a la vibración de flexión del NH-R (amida II) (Plaza *et al.*, 2017), a 1419 cm^{-1} se asigna al grupo -CH de la amida secundaria, y en 1373 cm^{-1} corresponde a la vibración de estiramiento de C-N (Li *et al.*, 2013), la señal a 1249 cm^{-1} es debida a la vibración del grupo C-O y a $1160 - 1128\text{ cm}^{-1}$ por el enlace C-O-C (Li *et al.*, 2020).

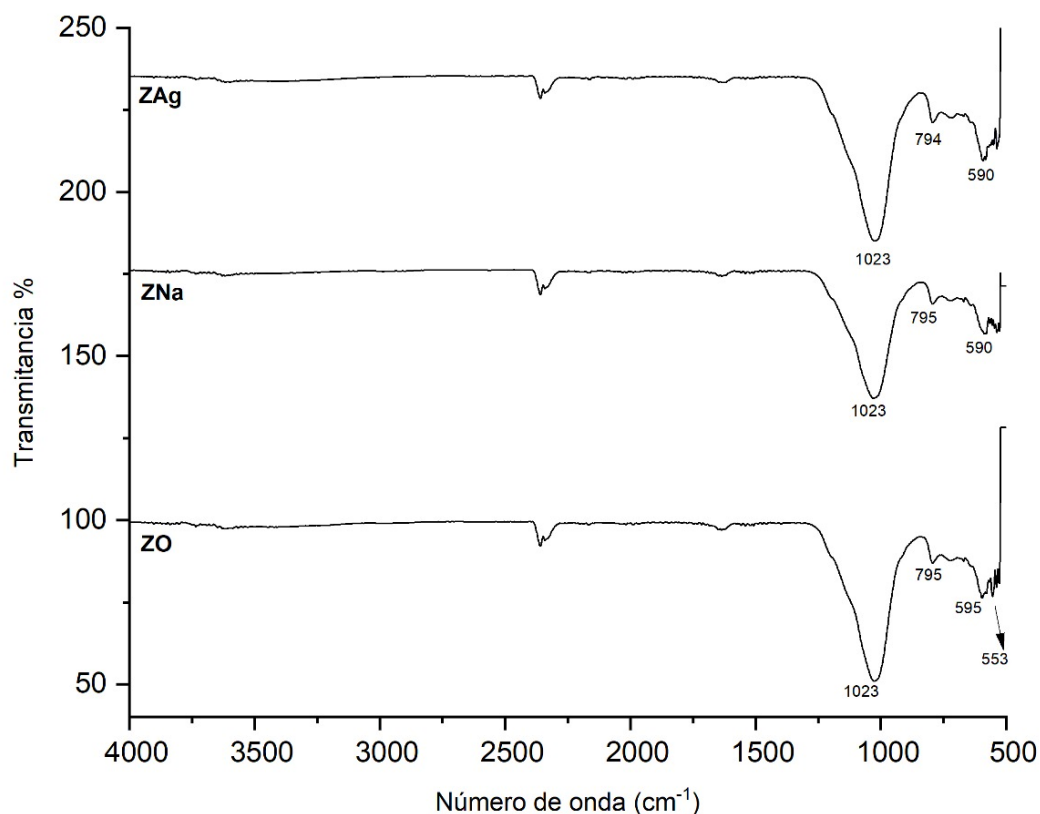


Figura 3.14 Espectro de infrarrojo de los materiales zeolíticos, zeolita natural (ZO), zeolita sódica (ZNa) y zeolita plata (ZAg).

En la Figura 3.14, la banda ubicada en 1025 cm^{-1} corresponde a las vibraciones asimétricas de los enlaces Si-O y Al-O, a 1623 cm^{-1} se debe a las vibraciones del agua presente en la zeolita (Torres *et al.*, 2021; Korkuna *et al.*, 2006). La pequeña banda en la longitud de onda de 3625 cm^{-1} se asigna a las vibraciones del grupo funcional OH⁻ en la zeolita natural, mientras que a 792 cm^{-1} son vibraciones de flexión correspondientes a O-Si-O, la banda ubicada a 595 cm^{-1} es asignada a la deformación de Al-O (Missengue *et al.*, 2016). Finalmente, la banda de 715 y 553 cm^{-1} corresponde a las vibraciones de Si-O (Al) y al Si-O (Si) (Plaza *et al.*, 2017).

3.9 Cinética de desinfección por la zeolita natural modificada con plata (ZAg) en solución acuosa en ausencia y presencia de iones cloruro

Al llevar a cabo la cinética de desinfección con la zeolita plata, primero se probó la zeolita sódica (ZNa) con los microorganismos de prueba, en suspensión acuosa de cloruros y sin este ion. Se determinó que este material no promueve un efecto antibacterial en la *E. coli*, ya que no se aprecia la disminución de UFC durante las 6 h que duró el experimento. De acuerdo con Rossainz *et al.*, 2016, la zeolita homoionizada con sodio no causa la muerte celular de la *E. coli*.

En la Figura 3.15 se muestra el comportamiento de la cinética de desinfección de la zeolita plata a los diferentes tiempos propuestos, el número de colonias de *E. coli* se determinó mediante el método de filtración por membrana, reportando los resultados en Ln UFC / 100mL.

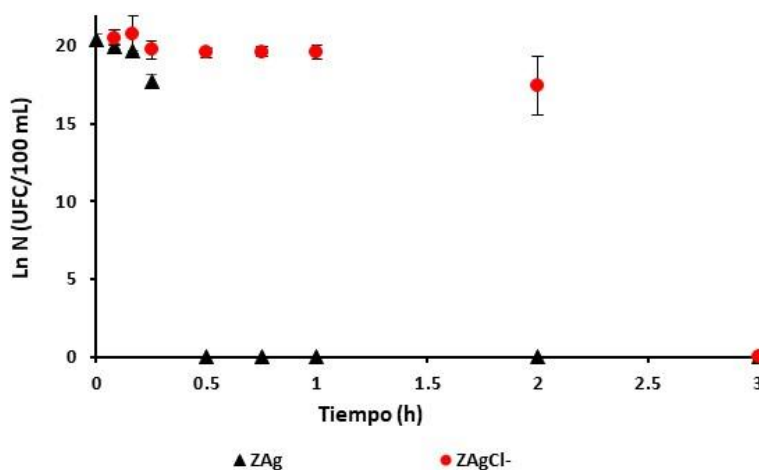


Figura 3.15 Cinética de desinfección de la zeolita plata sin iones cloruro (ZAg) y en solución acuosa con iones cloruro (ZAgCl⁻).

En la Figura 3.15 se muestra el decaimiento progresivo de la *E. coli* en solución acuosa con cloruros, con un decaimiento total a las 3 h. Concluida la cinética, no se observó el crecimiento de número de colonias en las cajas Petri. Este

comportamiento se atribuyó a los iones cloruro, que al estar en contacto con la Ag^+ en la solución y en la zeolita, forman precipitados de AgCl que afectan en mayor o menor medida la acción de la plata iónica, impidiendo su efecto antibacterial en la *E. coli* y evitando el decaimiento del microorganismo con mayor rapidez.

La concentración de plata total en las disoluciones con cloro se determinó por absorción atómica. Sin embargo, la formación de precipitados en las disoluciones remanentes influyó en la detección de la plata total. De acuerdo con Singh *et al.* (2020), la determinación de la concentración de iones plata en soluciones de cloruros es menor en comparación con los precipitados formados con Cl^- , a pesar de que no se pueden observar a simple vista, supone que la mayoría de AgCl y AgCl_2 se depositan en el poro del material. En su estudio llevado a cabo con cerámica impregnada con plata y cobre, para la desinfección de soluciones con *E. coli*, los iones cloruro (250 mg/L) presentaron mayor afinidad por la Ag^+ que, por el cobre, donde la concentración de los precipitados de AgCl fue mayor (59%) que la plata (5%) y AgCl_2 (37%), observando una disminución de la *E. coli* a las 4h.

Comparando los resultados obtenidos en esta investigación con ZAg en soluciones de cloruros con una masa de 10 mg, el tiempo de decaimiento de la *E. coli* fue menor (3 h) a una concentración de 65 mg/L de Cl^- , con mayor presencia de precipitados de cloruro de plata, no pudiendo determinar la concentración de plata total en las soluciones decantadas después de la cinética de sorción.

Por otra parte, el tiempo de decaimiento total de la cinética de desinfección sin la presencia de cloruros se presentó a los 30 min, un tiempo menor que el obtenido en presencia de este ion, este efecto se atribuyó a la liberación de especies de Ag^+ del material zeolítico (Zhou *et al.*, 2014), que al estar en contacto con la *E. coli* impide que las células se repliquen (Mahmodi *et al.*, 2020; De la Rosa *et al.*, 2008) debido a que los iones plata sin la interferencia de aniones inorgánicos u orgánicos se unen a componentes del citoplasma, proteínas y ácidos nucleicos (Kędziora *et al.*, 2018) inhibiendo el crecimiento bacteriano (Jung *et al.*, 2008).

Resultados similares fueron reportados por Akhigbe *et al.*, 2014, con un tiempo de desinfección total de 30 min en presencia de *E. coli*, con una zeolita tipo clinoptilolita modificada con plata y una masa inicial de 2mg/mL, en presencia y ausencia de iones como Pb^{2+} , Cd^{2+} y Zn^{2+} , demostrando su actividad bactericida.

La concentración de plata presente en las disoluciones sin cloruros, en el tiempo de decaimiento fue de 0.071 mg/L, valor que representa el 0.97% en peso de Ag en la zeolita (Tabla 3.3), porcentaje calculado teóricamente con los valores obtenidos en EDS. Para las disoluciones de cloruros, la concentración de plata disminuyó, por la generación de AgCl, por lo que la concentración se encuentra por debajo del límite de detección del equipo.

Tabla 3.3 Concentración de plata medida hasta el tiempo de decaimiento total de la cinética de desinfección de la ZAg sin iones cloruro.

Tiempo (h)	mg Ag /L
0.083	0.027±0.0
0.166	0.004±0.0
0.25	0.061±0.016
0.5	0.071±0.0

Los datos experimentales obtenidos de la cinética de desinfección con ZAg en ausencia de cloruros, se ajustaron al modelo de Chick, y los datos obtenidos con solución de cloruros se ajustaron al modelo de Chick modificado, para emplear este modelo modificado se consideraron los tiempos de contacto donde comenzó a disminuir la población del microorganismo hasta su decaimiento total, como se muestra en la Figura 3.16.

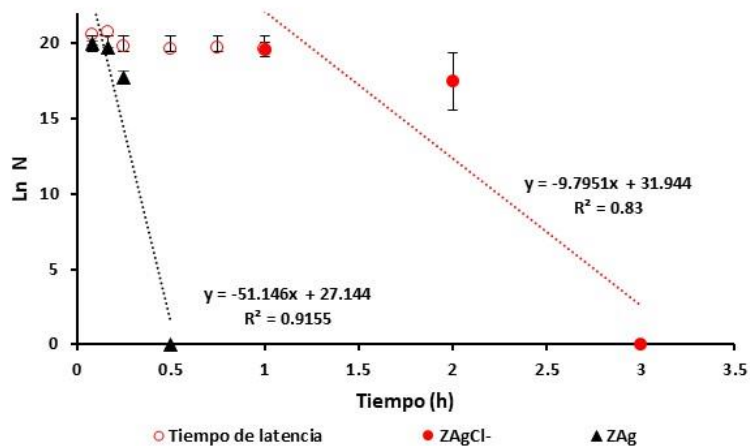


Figura 3.16. Modelo de Chick aplicado a la cinética de desinfección de la *E. coli* con ZAg en soluciones acuosas sin cloruros y modelo de Chick modificado aplicado a la cinética de desinfección de la *E. coli* con zeolita plata en soluciones de cloruros (ZAgCl⁻).

Para la cinética de desinfección con la presencia de cloruros, la constante de velocidad de decaimiento (K) fue de 9.79 h^{-1} y sin cloruros fue de 51.14 h^{-1} , valor cinco veces mayor sin la presencia de este ion respectivamente, con un coeficiente de determinación (R^2) de 0.91. Estos valores y el tiempo de desinfección se vieron influenciados por los iones Cl^- , obteniendo tiempos de latencia que se presentaron desde el inicio del proceso de desinfección hasta los 60 min. Por otra parte, también se observó que la adición de cloruros aumentó la liberación de la plata Ag^+ (Lyon *et al.*, 2018) formando precipitados que no interactuaron con el microorganismo, solo una pequeña parte de Ag^+ actuó sobre la *E. coli*.

De acuerdo con Contreras *et al.* (2020) los tiempos de latencia se definen como periodos en donde el microorganismo se adapta al medio para evitar su muerte celular.

El aumento y disminución de la actividad antibacteriana en ausencia y presencia de iones cloruro en el medio acuoso, empleando las mismas condiciones experimentales y los mismos materiales zeolíticos, se atribuye a la interacción que

los iones Cl^- establecen con las especies químicas de Ag^+ , lo que evita que la bacteria se replique y muera. A su vez, los precipitados de AgCl no pueden causar un efecto sobre la *E. coli* (Zhang *et al.*, 2019), debido a su gran tamaño comparado con los iones plata y los coloides. Es por ello por lo que la química del agua es de gran interés, ya que impacta sobre la cinética de la liberación y especiación química de la plata.

3.10 Cinética de desinfección por la zeolita plata irradiada con ^{60}Co (ZnAg) en solución acuosa de Cl^- y sin cloruros

En la Figura 3.17 se muestra el comportamiento del proceso de desinfección con la zeolita con nanopartículas de plata ZnAg frente a la *E. coli* en presencia y ausencia de cloruros.

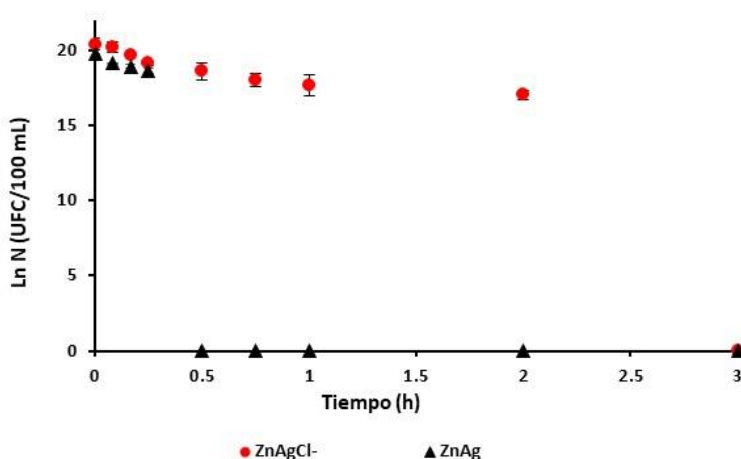


Figura 3.17 Cinética de desinfección con zeolita nanopartículas de plata con cloruros (ZnAgCl⁻) y sin cloruros (ZnAg).

En la Figura 3.17 se observa el decaimiento de las células de *E. coli* en soluciones de cloruros, desde el primer tiempo de contacto (5 min) y conforme avanzó la cinética, disminuyeron gradualmente las UFC/100 mL, en un tiempo total de 3 h, no se presentó ningún crecimiento de las colonias después de este tiempo.

De acuerdo con Levard *et al.* (2013), la estabilidad de las nanopartículas de plata se ve afectada por la presencia de Cl^- , por la formación de una capa de AgCl sobre las nanopartículas, que inhibe su disolución a una baja relación Cl/Ag , lo contrario sucede cuando se tiene un valor superior de Cl/Ag , existe una mayor disolución de las especies de plata que actúan sobre la *E. coli*.

Estas especies de plata se suelen formar cuando las NPsAg en ambientes acuosos se oxidan en presencia de oxígeno y de protones, liberando cierta cantidad de Ag^+ a medida que la superficie de las nanopartículas se disuelve (Lok *et al.*, 2007), no así en ausencia de oxígeno. Cabe señalar que todos los experimentos llevados a cabo en el proceso de desinfección se realizaron en condiciones de oscuridad, sin la presencia de luz solar, ya que las nanopartículas de plata en contacto con luz tienden a disminuir la concentración de plata disuelta.

De acuerdo con Li *et al.* (2017), la velocidad de disolución y la máxima concentración liberada de Ag^+ de las nanopartículas de plata bajo condiciones de irradiación UV sometidas en ausencia de luz visible, pueden verse inhibidas a concentraciones 0.01 M de Cl^- , esta inhibición puede ser debida a la encapsulación de las nanopartículas por los AgCl , por lo que a altas o bajas concentraciones de cloruros se puede afectar la velocidad de disolución, incluso en las soluciones con cloruros no se puede potenciar la fotoconversión de Ag^+ en nanopartículas de plata debido a la formación de estos precipitados (Yuan *et al.*, 2020).

Al llevar a cabo la cinética de desinfección en ausencia cloruros se observó el mismo comportamiento que con la ZAg , la mortandad del microorganismo comenzó a los 5 min de contacto, alcanzando el decaimiento total de la *E. coli* a los 30 min, y a partir de este tiempo hasta la culminación de la cinética no se observó el crecimiento de las colonias, por lo que las especies de plata presentes en la zeolita Ag^+ y Ag^0 actúan con mayor eficacia sin la presencia de cloruros.

El efecto causado por la ZnAg en la *E. coli* sin cloruros se atribuyó a las nanopartículas presentes en el material, puesto que tienen la capacidad de adherirse a la superficie de la membrana celular (Buchman *et al.*, 2018) y no los aglomerados de partículas en la matriz de soporte (Morones *et al.*, 2005). En el caso de las nanopartículas de plata existen diferentes formas y concentraciones de plata, en las formas de Ag^0 y Ag^+ ; solo una parte de las nanopartículas se oxidan para formar iones de plata, por lo tanto, la proporción de Ag^+ es pequeña en relación con la Ag^0 (Stabryla *et al.*, 2018) los cuales son parcialmente responsables del efecto antibacteriano.

La forma de pseudo-esferas y la carga de la superficie de las nanopartículas de plata obtenidas mediante radiación gamma también favoreció la actividad antimicrobiana (Dutta y Wang, 2019; Ahmad *et al.*, 2020), afectando la velocidad, ubicación y tiempo de liberación de las nanopartículas en la solución (Salomoni *et al.*, 2015), además de ser dependiente de la cantidad total de NPsAg (Akhavan *et al.*, 2014). En la Figura 3.18 se muestra el ajuste al modelo de Chick con datos obtenidos de desinfección con ZnAg en soluciones acuosas de cloruros y sin cloruros.

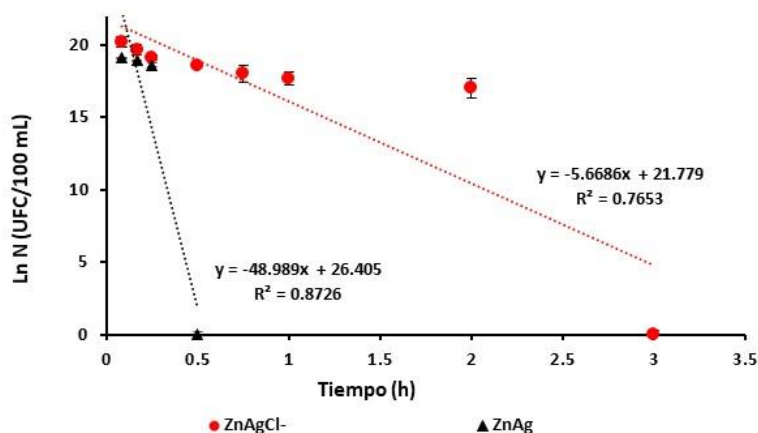


Figura 3.18 Modelo de Chick aplicado a datos experimentales de la zeolita con nanopartículas de plata con (ZnAgCl⁻) y sin cloruros (ZnAg).

El modelo de Chick se aplicó a los datos experimentales obtenidos con la ZnAg hasta el tiempo de decaimiento total de microorganismo en presencia de cloruros, el cual fue de 3 h, en donde la constante de velocidad fue de 5.66 h^{-1} , y para la cinética sin cloruros, el decaimiento se presentó hasta los 30 min con un valor de la constante de velocidad de 48.98 h^{-1} , valor 7.6 veces mayor que en presencia de cloruros. En ambas cinéticas los coeficiente de correlación encontrados fueron de bajos, debido a que las nanopartículas están influenciadas por la especie química de plata que se tenga presente. A pesar de que el decaimiento de la *E. coli* es un ligeramente más lenta en comparación con la ZAg, no pierde su capacidad antibacteriana.

La concentración de plata en la cinética de desinfección con ZnAg en ausencia de cloruros osciló en un intervalo de 0.004 a 0.049 mg Ag/L (Tabla 3.4), tomando el tiempo desde 5 min hasta los 30 min, que fue el tiempo de decaimiento de la *E. coli*, como se muestra en Tabla 3.4. La concentración de plata liberada de la ZnAg fue 0.22 veces menor a la encontrada con ZAg, esta concentración no excedió los límites permitidos por la Unión Europea de 10 mg/L (Azizi *et al.*, 2021).

Cabe señalar que empleando nanopartículas de plata soportadas en una matriz zeolítica no se liberan fácilmente de este medio, en comparación con la plata iónica, lo que evita en mayor medida la lixiviación del metal nanoparticulado. De hecho, al emplear materiales zeolíticos, se pudo mejorar la distribución y tamaño de las nanopartículas.

Tabla 3.4 Concentración de plata total de la cinética de desinfección de la ZnAg sin iones cloruro.

Tiempo (h)	mg Ag / L
0.08	0.004±0.0
0.16	0.01±0.0
0.25	0.07±0.03
0.5	0.04±0.0

3.11 Cinética de desinfección por los compósitos secos (ZnAg-Q₁₀ y ZnAg-Q₂₀) en solución acuosa en ausencia y presencia de iones cloruro

La cinética de desinfección de los compósitos secos en presencia de cloruros (65 mg/L), se realizó con los diferentes tiempos propuestos, con una masa del material de 10 y 20 mg, los resultados se presentan en la Figura 3.19.

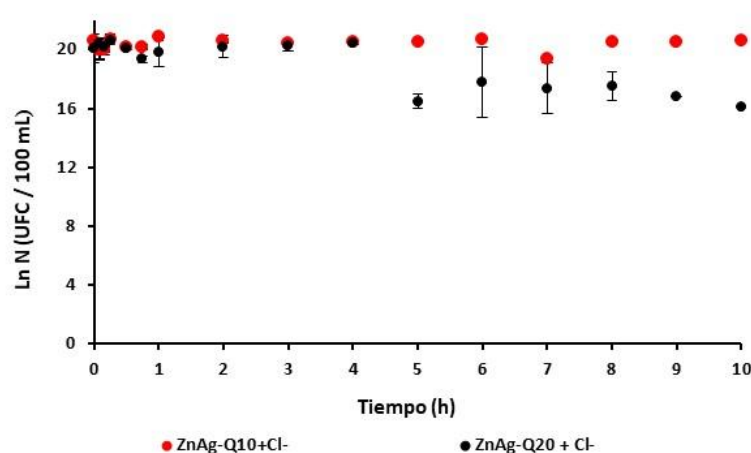


Figura 3.19 Cinética de desinfección por compósitos con 10 mg (ZnAg-Q₁₀ + Cl⁻) y 20 mg de masa en soluciones de cloruros (ZnAg-Q₂₀ + Cl⁻).

Se observó que, al llevar a cabo la cinética con los compósitos en presencia de cloruros hasta un tiempo de 6 h, no se promovió la inhibición de la *E. coli*, manteniéndose la concentración inicial de los microorganismos. Un comportamiento similar, se encontró al duplicar la masa del compósito (ZnAg-Q₂₀ + Cl⁻). La concentración de microorganismos disminuyó ligeramente entre las 5 y 6 h sin alcanzar el 0% de sobrevivencia a las 10 h.

La baja actividad antibacteriana de los compósitos secos en presencia de cloruros se atribuyó a la baja movilidad de las nanopartículas de plata hacia el medio acuoso, debido a que se encuentran soportadas en la zeolita y está a su vez se encuentra envuelta en quitosano con glicerol, lo que impide su fácil liberación, incluso al estar

en contacto las nanopartículas con el quitosano evitan su aglomeración gracias a los grupos amina que tiene un doble electrón libre, responsable de la absorción de las nanopartículas (Kalaivani *et al.*, 2018). Este efecto también se atribuyó a la concentración de cloro que afectó significativamente la disolución de las NPsAg (Yuan *et al.*, 2020), lo que redujo la disponibilidad de los iones de plata y mitigó su toxicidad.

La liberación de las nanopartículas de plata en el compósito en función del tiempo dependió fuertemente del medio en que se encontró, ya que a bajas concentraciones de 12.5 mg/g de cloruros no tienen efecto sobre las propiedades antibacterianas de las nanopartículas de plata (Lehtonen *et al.*, 2019), no así a concentraciones altas, en donde se forma una capa de AgCl alrededor de las nanopartículas (Yuan *et al.*, 2020) que inhibe su función antibacteriana contra la *E. coli*. En el caso del presente trabajo, la concentración de iones Cl^- (65 mg/L) fue mayor, lo que implicó que el tiempo de contacto del compósito seco con las soluciones acuosas debió ser mayor, para alcanzar una reducción significativa de la carga bacteriana. En la Figura 3.20 se presenta la cinética de desinfección de los materiales compuestos secos.

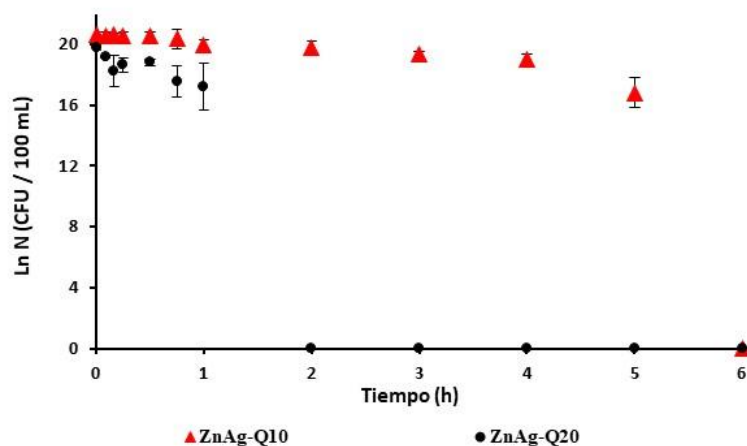


Figura 3.20 Cinética de desinfección por compósitos con 10 (ZnAg-Q₁₀) y 20 mg (ZnAg-Q₂₀).de masa en soluciones acuosas sin cloruros.

Al utilizar masas de 10 y 20 mg del compósito seco (ZnAg-Q₁₀ y ZnAg-Q₂₀), se encontró que ambos presentaron una actividad antibacteriana sobre la *E. coli*, como lo muestra la Figura 3.20., sin embargo, el comportamiento fue diferente de acuerdo con la masa empleada. En cuanto a la cinética del decaimiento celular de la *E. coli*, empleando una masa de 10 mg, el tiempo de latencia se presentó a los 5 min y perduró hasta las tres horas, en la cual no se observó una mortandad significativa del microorganismo, sino hasta las 6 h, obteniendo el 0% de sobrevivencia. Al duplicar la masa del compósito a 20 mg, el tiempo de latencia también se presentó desde los primeros minutos de contacto, hasta los 45 min, alcanzando el 0% de sobrevivencia a las 2 h. A partir de este tiempo, no se apreció crecimiento celular hasta las 6 h que duró la experimentación. Los resultados indicaron que hubo una reducción notable de la *E. coli*, conforme la masa del compósito incrementó, siendo dicha reducción del 67%. Estas variaciones del comportamiento antibacteriano del compósito a masas variables se atribuyó a la concentración de nanopartículas de plata, la concentración inicial de bacterias (Lehtonen *et al.*, 2019), las especies de plata presentes en la zeolita como Ag⁺ y Ag⁰ y a la morfología y tamaño de las nanopartículas.

De acuerdo con Lu *et al.* (2013) y Pal *et al.* (2007), el tamaño de las nanopartículas de 5 nm exhibe mejor actividad antibacteriana en *E. coli*. En este estudio, la zeolita irradiada con ⁶⁰Co (ZnAg) formaron nanopartículas con un tamaño promedio de 4.005 ± 0.020 nm y de 1.444 ± 0.045 nm, con forma semiesférica, que pudieron promover la muerte celular de la *E. coli*, debido a que, a menor tamaño las nanopartículas presentan mayor solubilidad.

Morones *et al.* (2005) destacan que las nanopartículas son capaces de salir de la matriz de soporte, e interactúan con la bacteria y no los aglomerados de partículas en la matriz. La generación de aglomerados ocurre a menudo cuando las nanopartículas se exponen la luz del sol e inducen la desestabilización de las NPsAg (Yuan *et al.*, 2020). En esta investigación se tomó en cuenta la exposición del

material a luz solar, todo se llevó a cabo en cuarto oscuro, lo que asegura que las nanopartículas fueron el principal medio de actuación sobre la *E. coli*.

Este hecho es de interés debido a que existen diferentes formas y concentraciones de plata presentes en el sistema de las nanopartículas de plata disuelta, se sabe que solo una parte de las NPsAg se oxidan para formar iones de plata y como resultado, la proporción de Ag^+ es pequeña en relación con la Ag^0 (Stabryla *et al.*, 2018).

En la Figura 3.21 se muestra las pendientes de los datos experimentales ajustados al modelo de Chick modificado, con 10 y 20 mg de compósitos sin cloruros. Para la cinética de desinfección con 10 mg se tomó en cuenta la pendiente generada a partir del decaimiento de los microorganismos ocurriendo a las 4 h y para los compósitos con 20 mg a partir de 30 min.

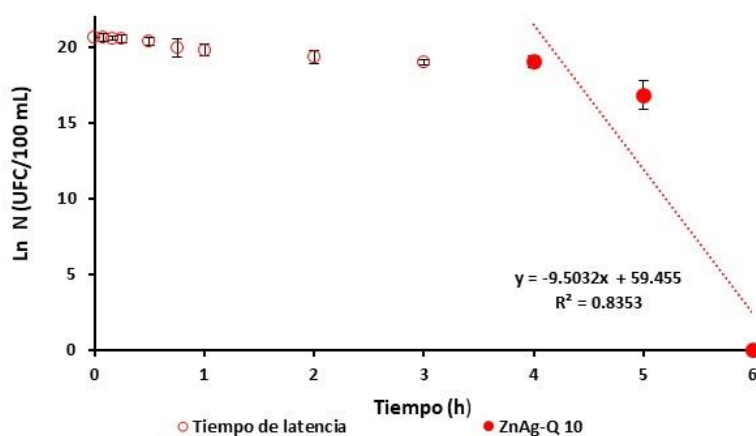


Figura 3.21 Obtención de la pendiente de la cinética de desinfección con los compósitos en soluciones sin cloruros con 10 mg de masa.

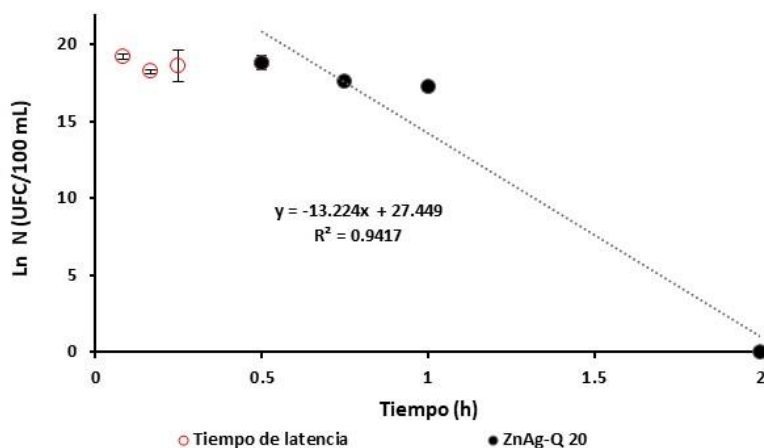


Figura 3.22 Obtención de la pendiente de la cinética de desinfección con los compósitos en soluciones sin cloruros con 20 mg de masa.

En las Figuras 3.21 y 3.22 se muestran las pendientes del compósito con 10 mg (ZnAg-Q₁₀) y 20 mg (ZnAg-Q₂₀) respectivamente. Para la cinética con ZnAg-Q₁₀, el valor de la pendiente fue de $K = 9.5032 \text{ h}^{-1}$, este resultado indicó que el proceso de desinfección fue más lento en comparación con 20 mg (ZnAg-Q₂₀) con un valor de 13.22 h^{-1} . Este fenómeno pudo deberse a la concentración de nanopartículas de plata disponible, ya que al duplicar la masa a 20 mg disminuyó el tiempo de desinfección a 2 h.

Comparando ambos valores, los datos experimentales se ajustaron de mejor manera al modelo de Chick modificado, debido a tiempos de latencia prolongados, obteniendo coeficientes de determinación de 0.83 para una masa de 10 mg y de 0.94 para 20 mg. A pesar de que el tiempo de decaimiento de la *E.coli* fue mayor para los compósitos secos en comparación con la ZAg y la ZnAg, la concentración de plata encontrada en disoluciones sin cloruro fue la más baja en ambos casos, la concentración de plata total con 10 mg de compósito osciló de 0.004 a 0.02 mg Ag/L, y para 20 mg de 0.004 a 0.03 mg Ag/L, valores que se encuentran por debajo del límite permitido por la Normatividad Mexicana vigente (0.5 – 0.1 mg Ag/L), lo que sugiere que a bajas concentraciones de nanopartículas de plata se pudo llevar a cabo la actividad bactericida en *E. coli*.

3.12 Cinética de desinfección por compósitos húmedos (ZnAg-Q₂₀₀) en solución acuosa en ausencia y presencia de iones cloruro

Como se muestra en la Figura 3.23, la cinética llevada a cabo con los compósitos en base húmeda con una masa de 200 mg (ZnAg-Q₂₀₀) en soluciones acuosas sin cloruros, se observaron periodos de latencia, hasta el decaimiento de la *E. coli* a las 2 h y para las soluciones con Cl⁻ hasta las 7 h (Figura 3.24).

Es importante hacer notar que las nanopartículas de plata en la matriz zeolítica tuvieron un comportamiento antibacteriano en menor tiempo cuando el compuesto se encuentra en base húmeda. Este resultado puede explicarse cuando quitosano protonado (NH³⁺) puede atraer a la *E. coli* cargada negativamente, permitiendo el contacto con las nanopartículas de plata en el material (Hu *et al.*, 2019; Wang *et al.*, 2018; Yu *et al.*, 2012). Y otra parte del quitosano atrae a los iones cloruro donde se forman los precipitados de AgCl, ambos procesos pueden coexistir en el sistema de desinfección ZnAg-Q₂₀₀ + Cl⁻.

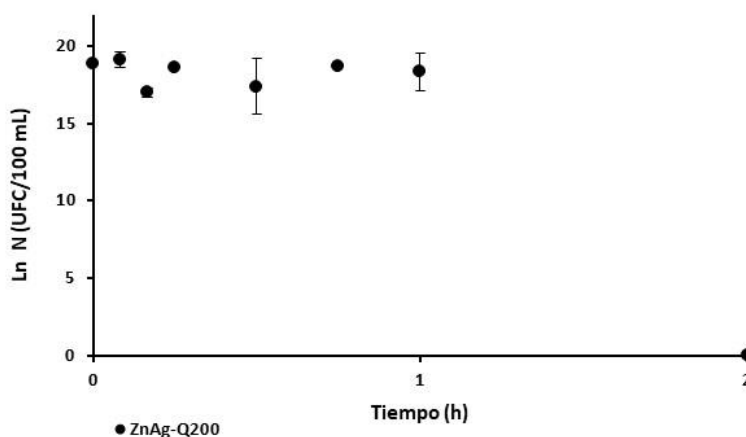


Figura 3.23 Cinética de desinfección por compósitos con 200 mg de masa en soluciones acuosas sin cloruros (ZnAg-Q₂₀₀).

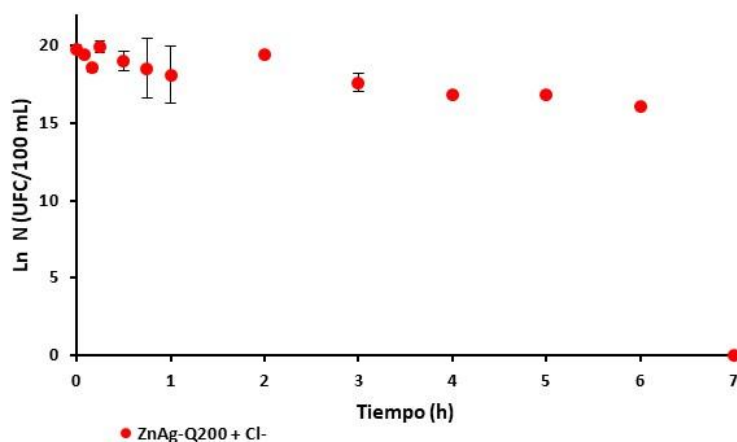


Figura 3.24 Cinética de desinfección por compósitos con 200 mg de masa en soluciones acuosas con cloruros (ZnAg-Q₂₀₀ + Cl⁻).

Sin embargo, tanto en base seca para una masa de 20 mg, como en base húmeda 200 mg, es evidente la actividad antibacteriana de los compósitos, encontrando que el decaimiento celular total se alcanzó en el mismo tiempo (2h).

Gong *et al.* (2021) en la síntesis de películas híbridas de xerogel zeolita A-quitosano impregnadas con Ag⁺, observaron que la actividad antibacteriana llevada a cabo en soluciones de *E. coli* a una concentración de 1×10^6 UFC disminuyó en un tiempo de 7 h, casi hasta llegar a las cero colonias, con un 35% de zeolita en el material. En la presente investigación el tiempo de decaimiento con los compósitos húmedos 200 mg a una concentración más alta de 1×10^8 células *E. coli* /100 mL el tiempo de decaimiento celular fue menor en comparación con las películas híbridas de xerogel, lo que sugiere que el material compuesto de zeolita con nanopartículas de plata y quitosano presenta una mayor actividad antibacterial en un menor tiempo.

Taca *et al.* (2019) mencionan que la desinfección llevada a cabo con materiales compuesto de quitosano/zeolita con nanopartículas de plata presenta una actividad bactericida contra la *E. coli*. Li *et al.* (2020), demostraron que la actividad antibacteriana con *S. aureus*, *E. coli* y *Aspergillus niger* con el compósito de quitosano-plata/sepiolita es mayor que con la sepiolita-plata, debido a que el

quitosano evitó la agregación de iones de plata mediante la interacción de los grupos amino e hidroxilo en su estructura, y evitó que los iones de plata se acumularan bajo fuerzas electrostáticas.

Por otra parte, la concentración de plata determinada en el efluente durante el decaimiento total de la *E. coli* sin la presencia de cloruros fue de 0.06 mg Ag/L, indicando que la mayor cantidad de plata liberada es mediante el empleo de compósitos húmedos y no cuando han perdido una gran cantidad de agua, esta diferencia se puede atribuir a la mayor movilidad de la plata a través de la estructura zeolítica y llegar al medio acuoso, cuando los compósitos se encuentran húmedos (Vaz *et al.*, 2018; Yassue *et al.*, 2018). No obstante, la concentración de plata determinada en las soluciones remanentes sin cloruros se encontró por debajo de límite permitido en agua para consumo humano, que es de 0.1 mg/L de acuerdo con la OMS (OMS, 2018a).

El mecanismo de la liberación de las NPsAg de los compósitos poliméricos, puede ocurrir mediante diferentes mecanismos como la difusión, disolución, desorción y degradación (Azizi *et al.*, 2021). En el caso de los compósitos de ZnAg-Q₂₀₀ se sugiere que estos tres mecanismos que se pudieron llevar a cabo. El mecanismo de la disolución se presentó mediante la liberación de las nanopartículas de la ZnAg presentes en el compósito, en el medio acuoso y estas pudieron presentar un cierto grado de disolución, debido a que el proceso de desinfección se llevó a cabo en condiciones aerobias ya que una parte de las ZnAg se encuentran como Ag⁺ y otra como Ag⁰. Por otra parte, el proceso de difusión se presentó en el compósito húmedo, las nanopartículas se pudieron difundir a través de los poros y sobre la superficie del material. Por último, la desorción de la plata fue el mecanismo que se presentó en el sistema con disoluciones de *E. coli* y cloruros, al encontrar una baja concentración de plata, puesto que la Ag⁺ presente en el compósito pudo verse fuertemente atraída por los iones Cl⁻ y viceversa.

Estos resultados sugieren que los compósito ZnAg-Q₂₀₀ húmedos presentan una buena actividad antibacteriana en *E. coli* con soluciones acuosas de cloruros y sin este ion.

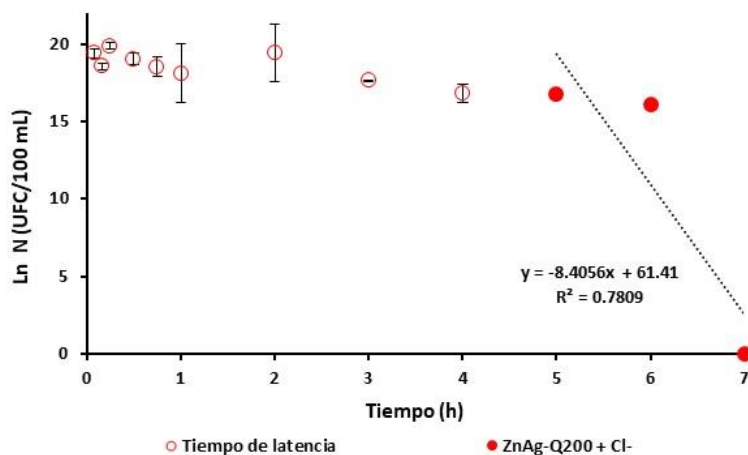


Figura 3.25 Cinética de desinfección con los compósitos húmedos (ZnAg-Q₂₀₀ + Cl⁻) ajustados al modelo de Chick modificado.

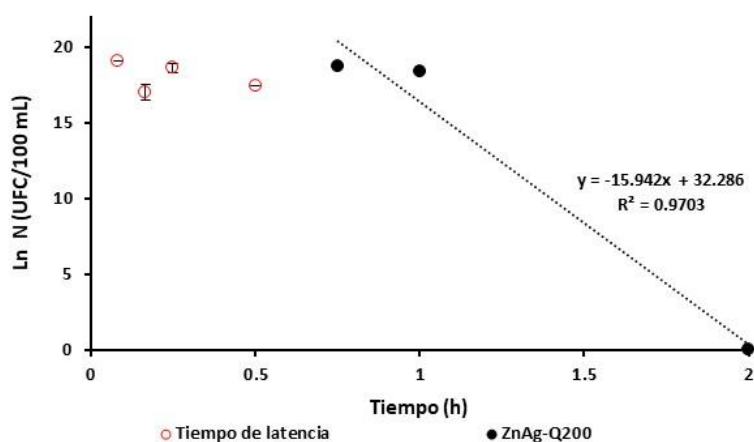


Figura 3.26 Cinética de desinfección con los compósitos húmedos (ZnAg-Q₂₀₀) ajustados al modelo de Chick modificado.

En la Figura 3.25 se muestran los datos experimentales de los compósitos húmedos (ZnAg-Q₂₀₀) ajustados al modelo de Chick modificado para la cinética con iones cloruro, el valor de la constante K fue de 8.40 h⁻¹, valor ocho veces menor que la constante de la cinética sin cloruros (K = 15.94 h⁻¹) como se observa en la Figura

3.26, lo que corrobora que se necesita el triple del tiempo para inhibir a la *E. coli* en presencia de cloruros hasta un tiempo de 7 h. A diferencia de los compósitos secos, la permeabilidad de los compósitos húmedos permitió observar el decaimiento de los microorganismos a un menor tiempo, considerando que el proceso de difusión es mayor con compósitos húmedos.

Barbosa *et al.* (2016), en la síntesis del compósito zeolita plata –quitosano, mencionan que en este material existe menos permeabilidad debido a la relación de masa zeolita-quitosano, lo que puede repercutir en una baja difusión de la solución en la que se encuentre el material. Gong *et al.* (2021), mencionan que al aumentar la cantidad de zeolita en la síntesis de películas híbridas de xerogel zeolita A-quitosano se disminuye la capacidad de adsorción de agua por parte de los materiales compuestos, por lo que la relación de zeolita y quitosano en la formación de los compuestos es importante a considerar.

3.13 Cinética de desinfección con perlas de quitosano (PQ) en soluciones acuosas en ausencia y presencia de iones cloruro

De acuerdo con algunos autores (Mahmodi *et al.*, 2020; Vieira *et al.*, 2019; Vaz *et al.*, 2018), mencionan que el quitosano cuenta con propiedades desinfectantes, donde se puede alterar la permeabilidad de la *E. coli* al reaccionar con la superficie de la célula (Chung *et al.*, 2004 y Lyon *et al.*, 2018), incluso la interacción entre los sitios $R-N(CH_3)^{3+}$ cargados positivamente y la membrana celular cargada negativamente supone una actividad antimicrobiana (Goy *et al.*, 2016). Para ello se llevó a cabo la cinética de desinfección con las perlas de quitosano secas (PQ50) en ausencia y presencia de cloruros, como se muestra en la Figura 3.27.

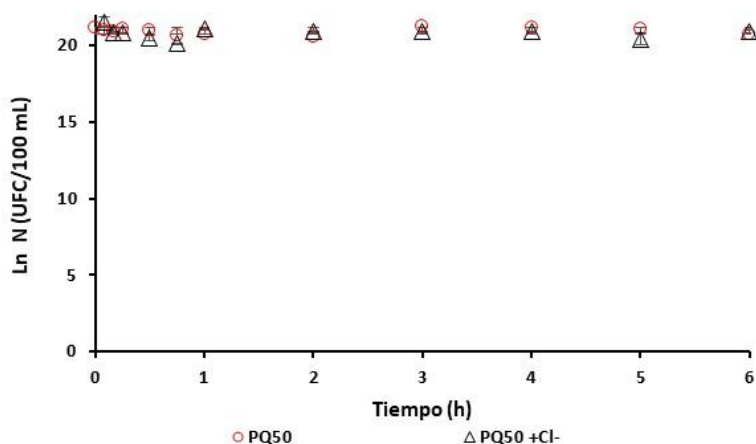


Figura 3.27 Cinética de desinfección por perlas de quitosano en solución acuosa con cloruros (PQ50 + Cl⁻) y sin cloruros (PQ50).

De acuerdo con la Figura 3.27, no se observa un efecto bactericida de las perlas de quitosano secas, las células de *E. coli* se mantienen a lo largo del tiempo hasta culminar la cinética de desinfección, esto corrobora que la ZnAg influyó en mayor medida en el proceso de desinfección de los compósitos en soluciones acuosas con y sin cloruros.

3.14 Cinética del proceso de desinfección

En las Tablas 3.5 y 3.6 se presentan los parámetros cinéticos obtenidos con el modelo de Chick y Chick modificado con los diferentes materiales, la constante de velocidad de la muerte celular de *E. coli* (k) y su eficiencia.

Tabla 3.5 Modelo de Chick aplicado al decaimiento celular de *E. coli* para los diferentes materiales zeolíticos.

Material	Ausencia de iones cloruro			Presencia de iones cloruro		
	Tiempo de decaimiento total (h)	Constante cinética (h ⁻¹)	R ²	Tiempo de decaimiento total (h)	Constante cinética (h ⁻¹)	R ²
ZAg	0.53	51.14	0.91	NA	NA	NA
ZnAg	0.53	48.98	0.87	3.84	5.66	0.76
NA (No aplica)						

Tabla 3.6 Modelo de Chick modificado aplicado al decaimiento celular de *E. coli* para los diferentes materiales zeolíticos.

Materiales	Ausencia de iones cloruro				Presencia de iones cloruro			
	Tiempo de latencia (h)	Tiempo de decaimiento total (h)	Constante cinética (h ⁻¹)	R ²	Tiempo de latencia (h)	Tiempo de decaimiento total (h)	Constante cinética (h ⁻¹)	R ²
ZAg	NA	NA	NA	NA	1	3.26	9.79	0.83
ZnAg-Q₁₀	4	6.25	9.50	0.83	NA	NA	NA	NA
ZnAg-Q₂₀	0.5	2.07	13.22	0.94	NA	NA	NA	NA
ZnAg-Q₂₀₀	0.75	2.43	15.94	0.97	5	7.30	8.40	0.78
NA (No aplica)								

Se encontró, de manera general, que las constantes cinéticas de decaimiento celular fueron mayores en ausencia de los iones cloruro, en el medio acuoso, así como el tiempo en el que se alcanzó la mortandad total de la *E. coli*. Los coeficientes de determinación (R²) fluctuaron entre 0.91 y 0.76, en el caso del modelo de Chick y de 0.97 a 0.78 en el caso del modelo de Chick modificado. Siendo los valores de R² mayores para los casos de ZAg y ZnAg-Q₂₀₀, aplicando el modelo de Chick y Chick modificado, respectivamente.

De acuerdo con el modelo de Chick, la ZAg y la ZnAg, presentan constantes de decaimiento celular similares, cuando no existen cloruros en el medio acuoso. Sin

embargo, en ambos casos, el decaimiento celular total se alcanza en el mismo tiempo (0.53 h). Cuando la ZnAg, se encuentra en el medio acuoso en presencia de iones cloruro, la constante de decaimiento celular disminuye drásticamente de 48.98 a 5.66 h^{-1} , lo que hace evidente la influencia de los iones cloruro sobre la actividad antibacteriana que muestran los materiales zeolíticos.

La constante cinética del decaimiento celular de *E. coli*, aplicando el modelo de Chick modificado, fue 1.9 veces mayor para el compósito húmedo (ZnAg-Q₂₀₀), en ausencia de iones cloruro en el medio acuoso, que cuando están presentes. La ZAg muestra una constante cinética de decaimiento celular mayor, que la encontrada para el compósito húmedo, en presencia de iones cloruro. Esto corrobora que la plata iónica tiene una acción antibacteriana más rápida que las nanopartículas soportadas en el material zeolítico del compósito en estado húmedo, considerando que existe una baja cantidad de masa zeolítica presente en el material. Con las masas de 10 y 20 mg del compósito seco en el medio acuoso en presencia de iones cloruro, no se determinaron las constantes de decaimiento celular, debido a que no se apreció una acción microbicida del compósito hacia la *E. coli*, durante el tiempo que duró la experimentación. Estos datos confirman que, se necesita mayor tiempo para observar la actividad antimicrobiana del compósito seco frente a *E. coli*, en presencia de una concentración inicial de 65 mg/L de cloruros.

3.15 Cinética de desorción de la plata

En la Tabla 3.7 se presentan los parámetros de desorción de la plata obtenidas de la cinética de desinfección con *E. coli* sin la presencia de cloruros, estas constantes se obtuvieron mediante el ajuste de los datos experimentales a los modelos de Higuchi y Korsmeyer- Peppas, utilizando como referencia los valores obtenidos por EDS.

Tabla 3.7 Parámetros del proceso de desinfección de los materiales zeolíticos y compósitos empleando el modelo de Higuchi y Korsmeyer- Peppas.

Materiales	Higuchi		Korsmeyer- Peppas		
	K ($h^{0.5}$)	R ²	K (h^{-n})	n	R ²
ZAg	0.012	0.85	0.017	0.82	0.85
ZnAg	0.010	0.78	0.012	0.65	0.76
ZnAg-Q₁₀	0.006	0.44	0.009	0.24	0.31
ZnAg-Q₂₀	0.002	0.50	NA	NA	NA
ZnAg-Q₂₀₀	0.009	0.96	0.008	0.29	0.99

NA: no aplica

Como se muestra en la Tabla 3.7, los parámetros obtenidos de la liberación de plata de la ZAg aplicando ambos modelos, el de Higuchi y Korsmeyer fueron muy similares. Sin embargo, el exponente de difusión con el modelo de Korsmeyer-Peppas al ser mayor a 0.5 y menor a uno ($n = 0.82$), se puede interpretar como el proceso en el cual la plata es liberada de la ZAg a través de la difusión y mediante la relajación de la matriz, es decir, cuando el agua o solución se adsorbe en el material, existiendo un incremento en el volumen del la ZAg, en la presente investigación la zeolita al ser del tipo clinoptilolita exhibe mayor capacidad de adsorción de agua respecto a la alúmina, la sílice, o al carbón activado. Por lo tanto, el fenómeno de transporte es anómalo (Andreetta, 2003).

En el caso de la ZnAg las constantes de velocidad de liberación de la plata con el modelo de Higuchi y Korsmeyer -Peppas fueron muy similares, con un valor de K = 0.010 y 0.012, con un coeficiente de correlación de $R^2 = 0.78$ y 0.76, llevándose a cabo el mismo fenómeno anómalo que la ZAg. Para los compósitos ZnAg-Q₁₀ y ZAg-Q₂₀, los modelos empleados no se ajustaron a los datos experimentales, esto se atribuyó a una baja penetración de las moléculas de agua en los compósitos secos y una baja difusión de las nanopartículas de plata en contacto con la disolución de *E. coli* sin cloruros. Por lo tanto, la capacidad de absorción de agua en la matriz polimérica (compósitos) es importante para la liberación de los iones plata (Kim *et al.*, 2019) y de las nanopartículas de plata.

Por último, para el compósito ZnAg-Q₂₀₀ los datos obtenidos se ajustaron de mejor manera al modelo de Korsmeyer-Peppas, obteniendo un valor de $n = 0.29$, valor 2.82 veces menor con respecto a la ZAg, sugiriendo una difusión fickiana.

3.16 Cinética de decoloración por la zeolita natural modificada con plata (ZAg) y zeolita plata irradiada con ⁶⁰Co (ZnAg).

El estudio de la cinética de decoloración consistió en determinar la cantidad de cloruros adsorbidos por la zeolita plata (ZAg) y zeolita plata irradiada con ⁶⁰Co (ZnAg) a diferentes intervalos de tiempo, con una concentración inicial de 65 mg/L de cloruros y 10 mg de masa en un volumen de 100 mL. En la Tabla 3.8 y Figura 3.28 se presentan los resultados de la decoloración con la zeolita plata (ZAg) y zeolita con nanopartículas de plata (ZnAg).

Tabla 3.8 Porcentaje de remoción de los iones cloruro a una concentración inicial de 65 mg/L de la ZAg y ZnAg a diferentes tiempos.

Tiempo (h)	ZAg Remoción (%)	ZnAg Remoción (%)
0.083	3	4
0.166	3	4
0.25	6	4
0.5	6	5
0.75	6	6
1	8	7
2	8	8
3	9	9
4	9	9
5	8	7
6	8	9

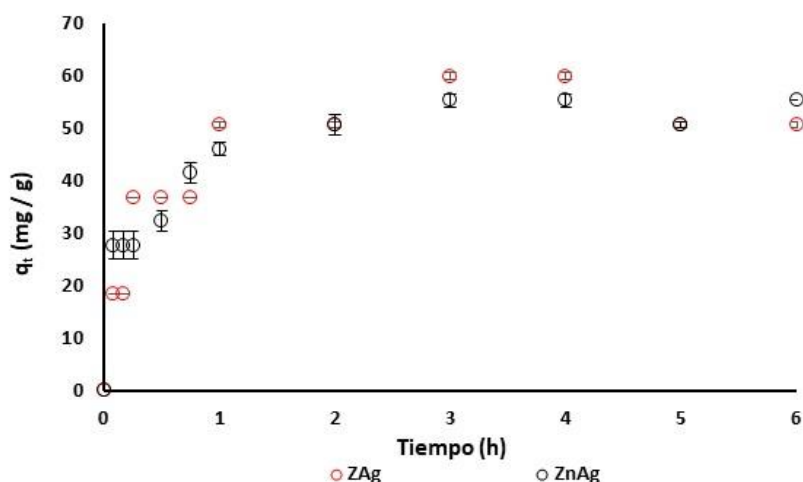


Figura 3.28 Cinética de dechloración de la ZAg y ZnAg en solución acuosa de cloruros.

De acuerdo con los datos observados en la Figura 3.28 los materiales zeolíticos ZAg y ZnAg presentaron un comportamiento similar, con porcentajes de remoción del 8% a un tiempo de equilibrio de 2 h y una capacidad de sorción al equilibrio de 50.69 mg/g. Si se compara el comportamiento de estos materiales, se puede observar que la concentración de iones cloruro es un factor significativo para la disminución de los iones de plata, y formar complejos de AgCl insolubles que dependen de la relación Cl/Ag.

Para el caso de la Ag^+ presente en la ZAg, fácilmente puede formar complejos y puede impactar la cinética de la liberación y especiación de la plata Ag^+ , evitando que la plata Ag^+ pueda desactivar las enzimas y la membrana celular de la *E. coli*.

En el caso de las nanopartículas de plata en condiciones medioambientales se oxidan a Ag^+ que luego puede reaccionar con cloruros Cl^- para formar una capa de AgCl que puede servir como protección en contra de agentes oxidantes como H_2O_2 . Sin embargo, si existe una fotorreducción de AgCl, la capa que forma alrededor de las nanopartículas se desvanece y las AgNPs quedan expuestas a diversos agentes que causen su oxidación (Yuan *et al.*, 2020).

Los cloruros también pueden actuar como grabador para manipular la morfología de las nanopartículas o afectar de manera significativa las propiedades de las nanopartículas. Zhang *et al.* (2015) encontraron que al ser expuestas las nanopartículas triangulares a concentraciones de cloruros por más de 50 días estas tendieron a perder su forma.

Cuando no existen complejos o ligandos a los cuales se pueda unir la plata Ag^+ de las NPsAg, el efecto de la toxicidad celular aumenta, pero no siempre suele llevarse a cabo, ya que el estudio realizado por Guo *et al.* (2017) demostró que las nanopartículas de plata no siempre son dañinas a los microorganismos en presencia de aniones, ya que las nanopartículas al ser expuestas a concentraciones de 12.5 mg/L de iones Cl^- y PO_4^{3-} , los iones no impactan de manera significativa a la plata iónica liberada de las nanopartículas.

Por otra parte, se probó el ajuste de los datos experimentales de la cinética de deoloración con los materiales zeolíticos, empleando el modelo cinético de pseudo-primer orden (Lagergren), pseudo-segundo orden (Ho y McKay) y segundo orden (Elovich) por análisis de regresión no lineal. Los resultados se muestran en la Figura 3.29 y 3.30.

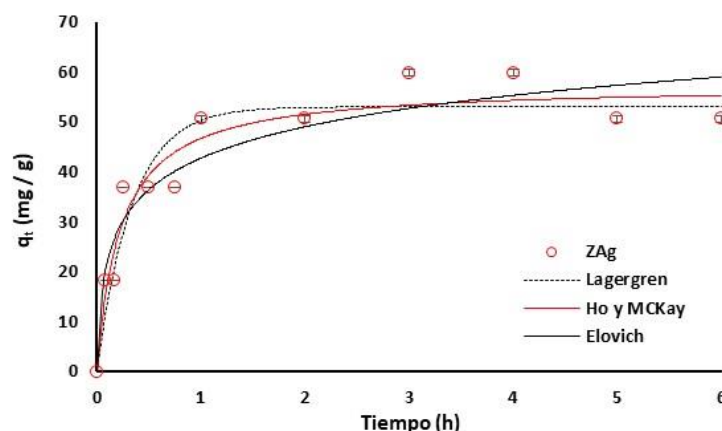


Figura 3.29 Modelos cinéticos aplicados a la deoloración por la ZAg.

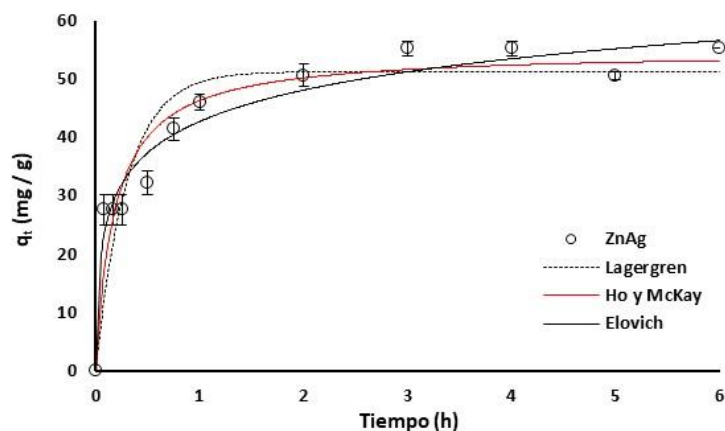


Figura 3.30 Modelos cinéticos aplicados a la decoloración por ZnAg.

En ambas gráficas se observó que el modelo de Ho y McKay presentó buen ajuste a los datos obtenidos, no así el modelo de Lagergren, lo que sugiere que predomina el mecanismo de quimisorción, el cual puede ser resultado de las fuerzas de atracción de los iones cloruro y la plata Ag^+ . En la Tabla 3.9 se presentan los parámetros obtenidos de los modelos cinéticos antes mencionados.

Tabla 3.9 Parámetros obtenidos de la aplicación de los modelos cinéticos para la decoloración de soluciones acuosas con *E. coli* por la ZAg y ZnAg.

	q_{exp} mg/g	Lagergren			Ho y McKay			Elovich		
		q_e mg/g	K_1 h^{-1}	R^2	q_e mg/g	K_2 $\text{g/mg}\cdot\text{h}$	R^2	α $\text{mg/g}\cdot\text{h}$	β mg/g	R^2
ZAg	50.69	53.06	2.96	0.90	57.47	0.07	0.92	1013.28	0.11	0.90
ZnAg	55.30	51.31	3.34	0.85	54.85	0.09	0.92	1924.08	0.12	0.95

Los datos obtenidos se ajustaron al modelo de Elovich, en el cual se observó una velocidad de adsorción de $\alpha = 1013.28 \text{ mg/g}\cdot\text{h}$ perteneciente a la ZAg, este valor fue menor en comparación con la ZnAg de $\alpha = 1924.08 \text{ mg/g}\cdot\text{h}$, posiblemente se debió a la especie química predominante (Ag^0) en la ZnAg. La capacidad de adsorción al equilibrio (q_e) obtenida con el modelo de Ho y McKay en ambos materiales, fue muy cercana a la q_e experimental (q_{exp}), con valores de 57.47 mg/g para la ZAg y 54.85 mg/g para la ZnAg, con coeficientes de determinación en ambos materiales de 0.92

aplicando el modelo de Ho y McKay, los cuales fueron ligeramente mayores que los obtenidos con el modelo de Lagergren, lo que indica que predomina la quimisorción.

Por otra parte, la constante de velocidad de pseudo-segundo orden para la ZnAg fue ligeramente mayor ($K_2 = 0.09 \text{ h}^{-1}$) en comparación con la constante de velocidad de la ZAg ($K_2 = 0.07 \text{ h}^{-1}$), ambos valores indican la fuerte atracción de la Ag^+ por los iones cloruro.

3.17 Cinética de decloración por los compósitos de zeolita con nanopartículas de plata y quitosano (ZnAg-Q₁₀ y ZnAg-Q₂₀).

La cinética de decloración con los compósitos se llevó a cabo con 10 mg del material (ZnAg-Q₁₀) y para la segunda cinética con 20 mg (ZnAg-Q₂₀). Los datos obtenidos de las cinéticas de decloración se muestran en la Figura 3.31.

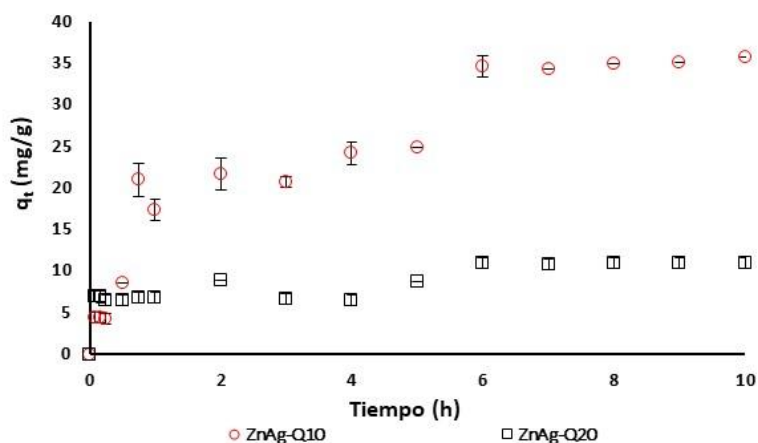


Figura 3.31 Cinética de decloración de ZnAg-Q₁₀ y ZnAg-Q₂₀ en solución acuosa de cloruros.

Al llevar a cabo la cinética de decloración con los compósitos con una masa inicial de 10 mg, se observó en los primeros tiempos la capacidad de adsorción al equilibrio experimental (q_{exp}), la cual incrementó a partir de los 45 min. Posteriormente, se incrementó hasta las 6 h, en donde la capacidad de adsorción del compuesto fue de

34.61 mg/g. Sin embargo, bajo las mismas condiciones la cinética de deoloración al duplicar la masa a 20 mg, el equilibrio se alcanzó a los 5 min y se encontró una capacidad máxima de adsorción de Cl^- de 6.94 mg/g. y un porcentaje de remoción final del 4 % la cual se mantuvo hasta las 10 h. Este fenómeno se atribuyó a la presencia de cloruros en el medio, ya que, a mayor cantidad de plata disponible, mayor cantidad de precipitados de AgCl , además de considerar que la baja permeabilidad del compósito seco no permite una buena remoción de estos iones halogenuro. En la Tabla 3.10 se muestran los parámetros obtenidos a los modelos cinéticos de pseudo-primer orden, pseudo-segundo orden y modelo de Elovich.

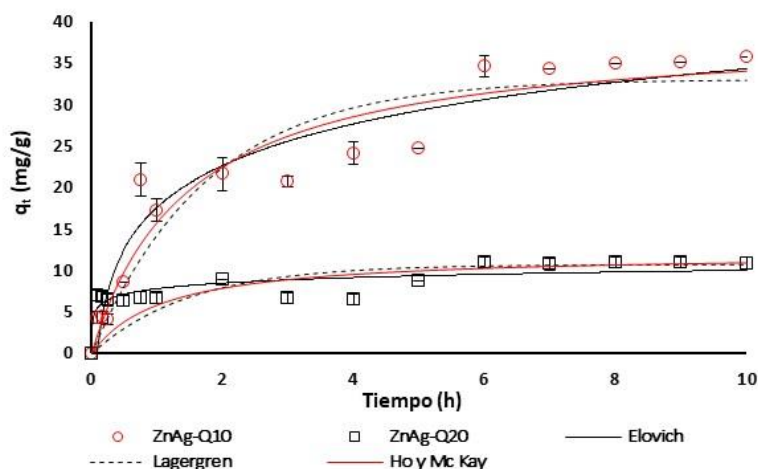


Figura 3.32 Modelos cinéticos aplicados a la deoloración de soluciones acuosas por compósitos con 10 mg (ZnAg-Q₁₀) y compósitos con 20 mg (ZnAg-Q₂₀).

Tabla 3.10 Parámetros obtenidos de la aplicación de los modelos cinéticos para la deoloración de soluciones acuosas con *E. coli* por los compósitos con 10 (ZnAg-Q₁₀) y 20 mg (ZnAg-Q₂₀).

	q_{exp}	Lagergren			Ho y McKay			Elovich		
		q_e	K_1	R^2	q_e	K_2	R^2	α	β	R^2
		mg/g	h^{-1}		mg/g	g/mg·h		mg/g·h	mg/g	
ZnAg-Q10	34.6	33.06	0.56	0.89	39.05	0.01	0.92	82.53	0.13	0.93
ZnAg-Q20	10.9	10.74	0.67	0.94	12.13	0.07	0.95	3273.89	1.03	0.80

En la Figura 3.32 y Tabla 3.10 se observa que el modelo de Ho y McKay los coeficientes de determinación fueron mayores que los obtenidos con Lagergren, con valores de 0.89 para los compósitos con 10 mg y de 0.73 para los compósitos de 20 mg, lo que indica que el modelo cinético de pseudo- segundo orden presenta el mejor ajuste a los datos experimentales, lo que indica que predomina la quimisorción en el proceso de adsorción de los iones cloruro por los compósitos.

3.18 Cinética de deoloración por los compósitos húmedos de zeolita con nanopartículas de plata y quitosano

La cinética de deoloración se llevó a cabo con 200 mg de los compósitos (ZnAg-Q₂₀₀) y una concentración de 65 mg/L de cloruros. Los datos obtenidos de las cinéticas se muestran en la Figura 3.33.

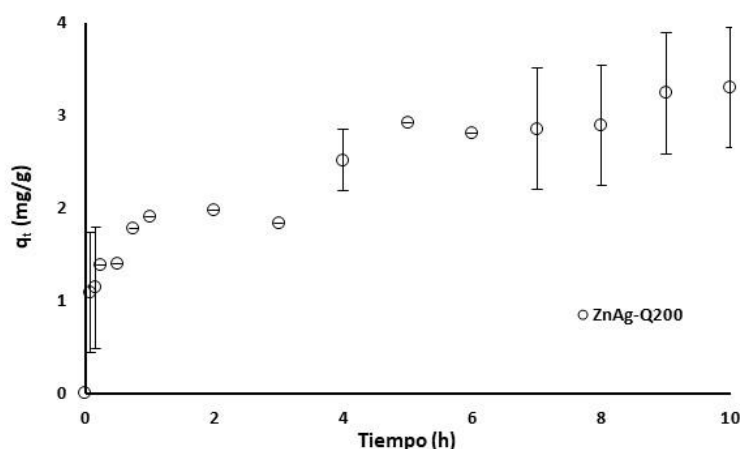


Figura 3.33 Cinética de deoloración de los materiales compuestos con una masa de 200 mg.

Cuando se partió del compósito húmedo con una masa inicial de 200 mg bajo las mismas condiciones experimentales que en los casos anteriores, se observó que la capacidad de adsorción al equilibrio experimental (q_{exp}) incrementó a partir de los

45 min con un valor de 1.77 mg/g y fue aumentando gradualmente hasta alcanzar el equilibrio a las 5 h con una capacidad de adsorción de 2.92 mg/g.

El tiempo en el que se alcanzó el equilibrio fue menor comparado con los compósitos secos ZnAg-Q₁₀ y mayor al del compósito ZnAg-Q₂₀ (Figura 3.33). Cabe destacar que el quitosano presente en los compósitos contribuyó a la adsorción de los iones cloruro y no únicamente la zeolita con nanopartículas de plata.

La baja capacidad de adsorción de cloruros se atribuyó a la presencia de precipitados alrededor de las nanopartículas presentes en el material, cuando la concentración se encuentra alrededor de 65 mg/L, ya que a concentraciones menores de 12.5 mg/L no se presenta interferencia de los cloruros sobre las nanopartículas de plata (Guo *et al.*, 2017).

El ajuste de los datos experimentales se llevó a cabo empleando el modelo cinético de pseudo primer orden (Lagergren) y pseudo segundo orden (Ho y McKay) por análisis de regresión no lineal, como se observa en la Tabla 3.11 y Figura 3.34.

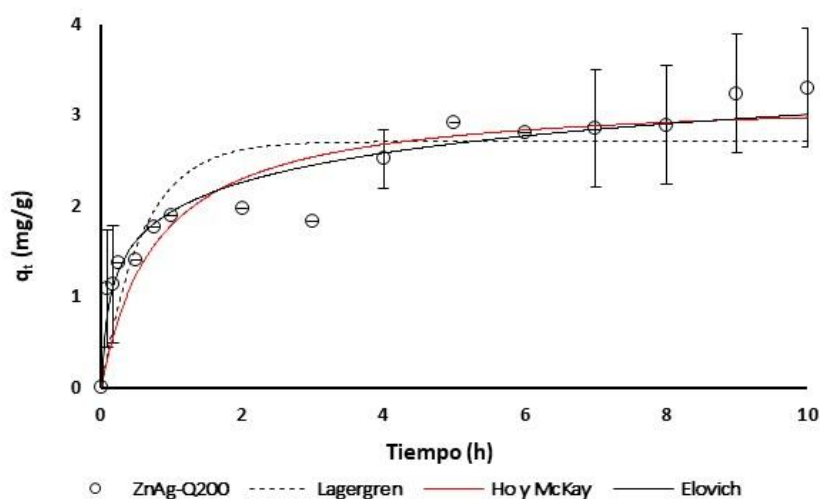


Figura 3.34 Modelos cinéticos aplicados a la adsorción de cloruros por 200 mg de compósitos húmedos.

Tabla 3.11 Parámetros obtenidos con los modelos cinéticos para la decloración de soluciones acuosas con *E. coli* por los compósitos húmedos con 200 mg.

	q_{exp}	Lagergren			Ho y McKay			Elovich		
		q_e mg/g	K_1 h^{-1}	R^2	q_e mg/g	K_2 g/mg·h	R^2	α mg/g·h	β mg/g	R^2
ZnAg-Q₂₀₀	2.92	2.70	1.69	0.76	3.20	0.39	0.97	30.44	2.15	0.93

Los resultados determinaron que el modelo de Ho y McKay presentó un buen ajuste a los datos obtenidos, con un coeficiente de determinación de R^2 de 0.97, no así el modelo de Lagergren, lo que sugiere que a pesar de que existen ambos procesos de fisisorción y quimisorción, la quimisorción es el proceso predominante en la cinética con los compósitos ZnAg-Q₂₀₀.

3.19 Decloración con perlas de quitosano

Las perlas con 50 microlitros de glicerol se probaron para la sorción de los iones cloruro. Esta cinética permitió conocer la interacción que se lleva a cabo entre el quitosano y los cloruros en solución acuosa. Los resultados se muestran en Figura 3.35.

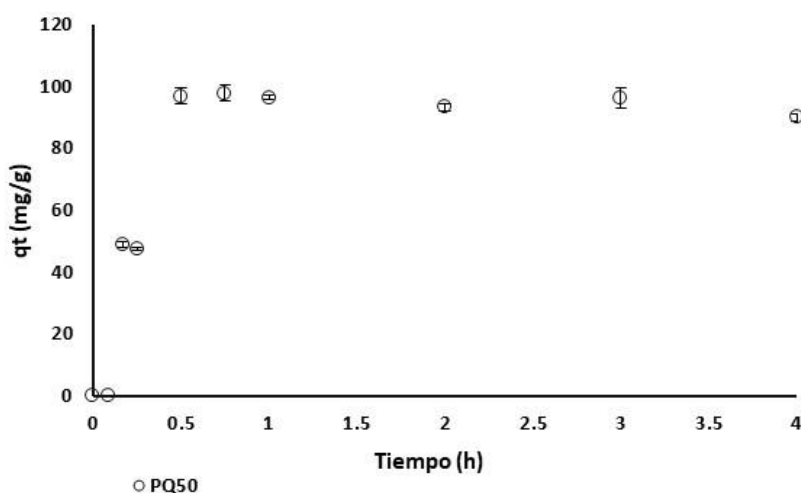


Figura 3. 35 Cinética de sorción de iones cloruro por las PQ50 a una concentración inicial de 65 mg/L.

La sorción de los cloruros ocurrió en los primeros 5 minutos en que se colocó la PQ50 en la solución acuosa, alcanzando el tiempo de equilibrio a los 30 min, con una capacidad de sorción de 97.08 ± 2.66 mg/g. Este comportamiento se atribuyó al glicerol, que no permitió con facilidad la adsorción del agua, ya que el glicerol es considerado un plastificante que da soporte a las perlas de quitosano evitando su ruptura y disgregación en el medio acuoso bajo condiciones de agitación y temperatura, además de que la capacidad de hinchamiento de las perlas de quitosano una vez entrecruzado y secas, fue muy baja., por lo que la difusión del adsorbato a través de la perla fue más lenta lo que suele ser una limitante en el proceso de adsorción. Se ajustaron los datos obtenidos de las PQ50 a los principales modelos cinéticos propuestos en la literatura: Lagergren, Ho y McKay, además del modelo de Elovich, tal y como se aprecia en la Figura 3.36 y Tabla 3.12.

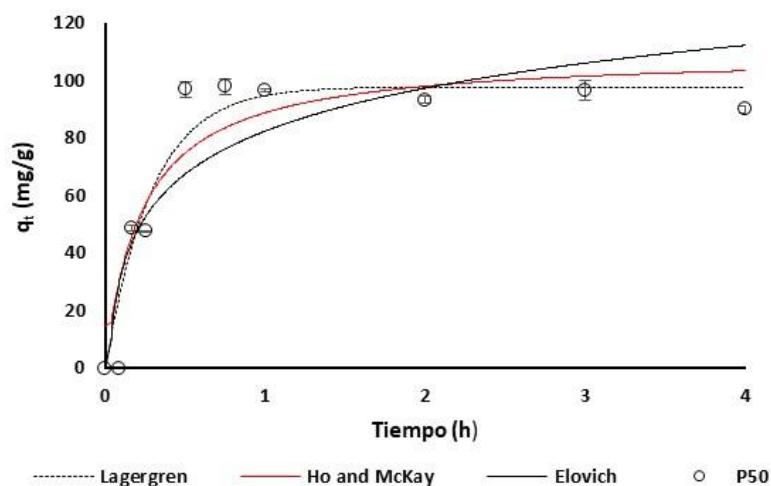


Figura 3.36 Modelos cinéticos aplicados a la sorción de iones cloruro con PQ50 secas.

Tabla 3.12 Parámetros obtenidos de los modelos de Lagergren, Ho y McKay y Elovich, a una concentración inicial de 65 mg/L de cloruros para PQ50 base seca.

	q_{exp}	Lagergren			Ho y McKay			Elovich		
		q_e mg/g	K_1 h^{-1}	R^2	q_e mg/g	K_2 g/mg·h	R^2	α mg/g·h	β mg/g	R^2
PQ50	98.03	97.90	3.46	0.92	109.47	0.03	0.86	1×10^3	0.04	0.79

Los datos obtenidos para la PQ50 tuvieron un buen ajuste al modelo de Lagergren, con un valor para q_e de 97.89 mg/g muy cercano a la q_e experimental (q_{exp}) con un coeficiente de determinación del 0.92, esto se debe a la existencia de una mayor disponibilidad de grupos amino protonados que interactúan con los iones Cl^- , donde la velocidad de adsorción es mayor que la constante de desorción 1×10^3 y 0.04 mg /g · h de acuerdo con el modelo de Elovich, y el valor de q_e determinado con el modelo de Ho y Mckay no se ajusta a los datos experimentales, con un coeficiente de R^2 menor a la de Lagergren, por lo que se descarta un proceso de quimisorción para este material.

3.20 Difusión Intraparticular

Para determinar si el proceso de difusión intraparticular predomina en la cinética de deoloración de los compósitos secos húmedos (ZnAg-Q₂₀₀), se graficó la concentración de cloruros adsorbidos en un tiempo dado (q_t) vs la raíz cuadrada del tiempo de contacto ($t^{0.5}$), si al trazar la grafica los datos dan una línea recta que pase por el origen, indica que el proceso es controlado por la difusión intraparticular. Las gráficas se presentan en las Figura 3.37.

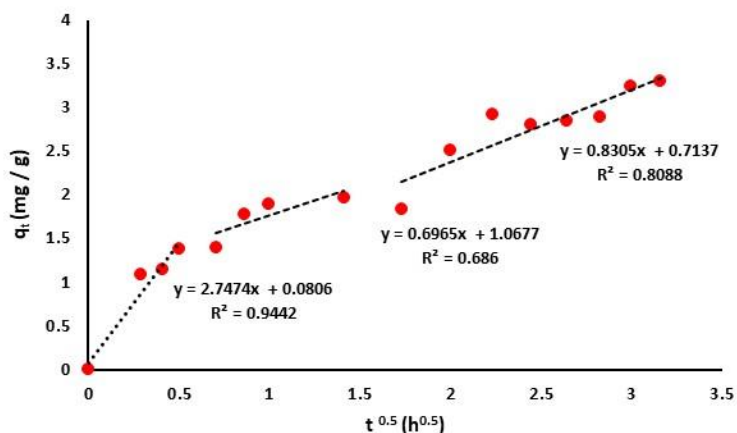


Figura 3.37 Modelo de difusión intraparticular de los compósitos ZnAg-Q₂₀₀.

En la primera etapa se trazó una línea recta que corresponde a los primeros tiempos de contacto de cero a $0.5 \text{ h}^{0.5}$, donde se observó una mayor adsorción de cloruros sobre la superficie externa de los compósitos, con una constante de velocidad de $k_i = 2.74 \text{ mg/g} \cdot \text{h}^{0.5}$, el valor encontrado fue mayor en comparación con la etapa dos y tres. La segunda etapa corresponde a la difusión intraparticular, que es la adsorción gradual de los cloruros a través de los poros, para esta etapa también se trazó una línea recta que corresponde al tiempo de 0.7 a $1.4 \text{ h}^{0.5}$, donde k_i fue de $0.69 \text{ mg/g} \cdot \text{h}^{0.5}$. Por último, la tercera etapa corresponde a los tiempos de 1.73 a $3.6 \text{ h}^{0.5}$, aquí se observa el equilibrio alcanzado entre el soluto y el adsorbente, con una R^2 de 0.80 y una constante de velocidad de $k_i = 0.83 \text{ mg/g} \cdot \text{h}^{0.5}$.

En general para la cinética de decoloración con los compósitos húmedos existe una multilinealidad, lo que sugiere más de dos etapas involucradas en el proceso de adsorción de los cloruros (Sivashankar *et al.*, 2014); por lo tanto, no se considera como paso limitante la difusión intraparticular.

3.21 Desinfección por los compósitos húmedos de zeolita con nanopartículas de plata y quitosano (ZnAg-Q) en flujo continuo en ausencia y presencia de iones cloruro

La desinfección de solución acuosa de *E. coli* con y sin cloruros se realizó con 1 g de compósitos húmedos en un sistema de flujo continuo, se tomaron muestras de la solución a diferentes tiempos donde se calculó el número de colonias de *E. coli* y la concentración de cloruros, los resultados se presentan en la Figura 3.38.

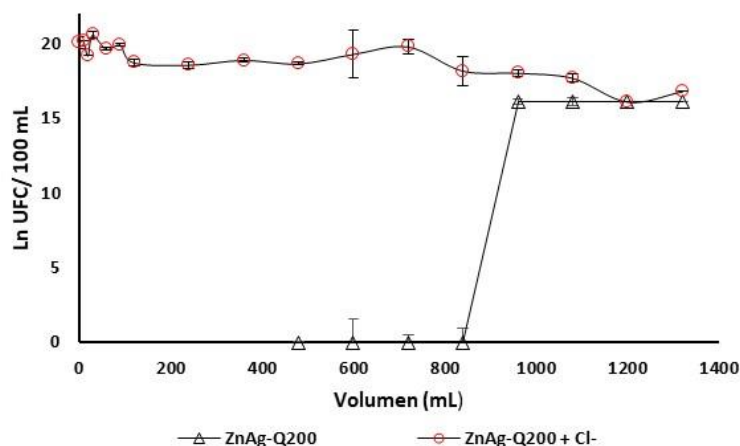


Figura 3.38 Cinética de desinfección a flujo continuo por compósitos en solución de iones cloruro.

Como se observa en la Figura 3.38 la cinética de desinfección en flujo continuo sin la presencia de cloruros comenzó a partir de los 480 mL y no en el punto de inicio (5 mL), debido al tiempo de latencia que siguen presentando las nanopartículas. La concentración de plata determinada a este volumen fue de 0.05 mg/L. Posteriormente, se presentó el aumento del número de colonias a partir de 960 mL, debido al aumento de células de *E. coli* y una disminución de la plata liberada en el medio. La concentración de plata a este volumen fue de 0.01 mg/L.

Es importante mencionar, que a medida que aumenta el flujo volumétrico, aumenta el tiempo de ruptura y por lo tanto el proceso de desinfección es menor y en consecuencia el volumen de agua tratada disminuye. Sin embargo, a medida de aumenta la masa del lecho, el tiempo de ruptura también aumenta (Mpenyana *et al.*, 2017). Por lo tanto, las condiciones en las cuales se llevó a cabo la cinética de desinfección en flujo continuo fueron adecuadas para que disminuyera significativamente el microorganismo de prueba (*E. coli*).

Se tiene que considerar las características de la nanopartícula, tamaño, forma y concentración, puesto que las nanopartículas cargadas en la matriz zeolítica se encuentran tanto en la superficie como en los microporos de la zeolita, lo que

permite que el proceso de desinfección se lleve a cabo. Incluso el revestimiento con biopolímeros permite que aumente la resistencia del material para evitar su disgregación en reactores de lecho fijo (Monpezat *et al.*, 2019).

Por otra parte, se calculó la tasa de agotamiento de los compósitos, como se expresa en la siguiente ecuación:

$$AER = \frac{\text{Masa del material antibacteriano}}{\text{Volumen de agua tratado}}$$

El valor encontrado para la tasa de agotamiento fue de 0.75 g/L, este valor fue más bajo que el reportado por Mthombeni *et al.*, 2012, en el proceso de desinfección de *E. coli* con nanopartículas de plata revestidas con resina catiónica, se considera que entre más bajo sea el valor, el rendimiento de la columna aumentará y se llevará a cabo un buen desempeño de la cama de lecho.

Ajustando los datos experimentales sin la presencia de cloruros al modelo sigmoideal (ecuación logística) Figura 3.40, la constante de velocidad de crecimiento de la *E. coli* encontrada fue de $K = 0.003 \text{ min}^{-1}$, valor que representa una pendiente poco pronunciada de la curva de ruptura (baja velocidad de crecimiento), prácticamente con un tiempo de concetración media de células del microorganismo de $t_{50} = 292.26 \text{ min}$. Estos valores se ven afectados debido a la disminución de plata hasta 0.010 mg/L, en el cual la concetración de células de *E. coli* aumentan abruptamente a partir de 7 h.

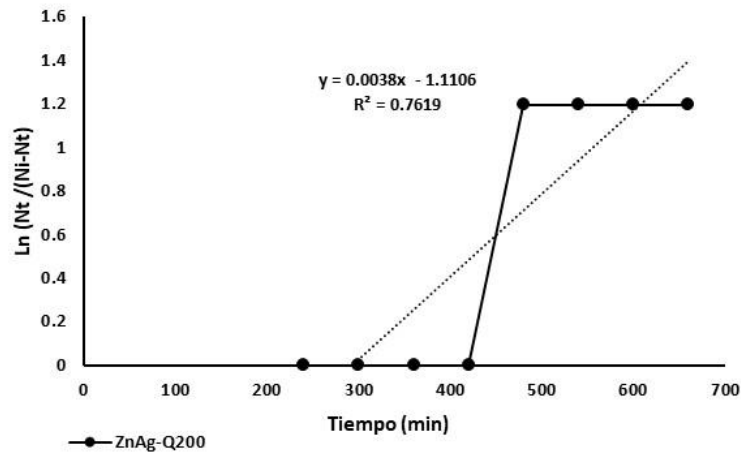


Figura 3.39. Modelo logístico aplicado a la curva de ruptura de la cinética de desinfección en lecho fijo por los ZnAg-Q₂₀₀.

3.22 Decloración por compósitos de zeolita con nanopartículas de plata y quitosano en sistema de flujo continuo

En el proceso de desinfección del medio acuoso en presencia de iones cloruros, no se observó la curva de ruptura, manteniéndose los microorganismos a lo largo del tiempo a una concentración de 16.11 UFC/100 mL. Esta interferencia de los iones cloruro, ocasionó la disminución del volumen de agua desinfectada, que probablemente sea debido a la baja concentración de Ag (<0.01 mg/L) en el medio acuoso. La baja concentración de iones de plata o nanopartículas de plata en el medio acuoso, en presencia de los iones cloruro, pueden inhibir el crecimiento de *E. coli* (Qu *et al.*, 2013) debido a la interacción que se puede establecer entre ambas especies. En el caso de Ag^+ : $Ag^+ + Cl^- \rightarrow AgCl$ y para las nanopartículas de plata $AgNp \rightarrow Ag^+ + Cl^- \rightarrow AgCl$, dando como resultado la precipitación del AgCl.

En la Figura 3.40 se muestra la curva de ruptura de los cloruros obtenida a partir de la columna empacada con 1 g de los compósitos húmedos y solución acuosa de *E. coli* con cloruros, a una concentración de 65 mg/L, donde se trazó la gráfica de la

concentración de cloruro en el efluente (C_f) entre la concentración inicial (C_0), vs tiempo (h).

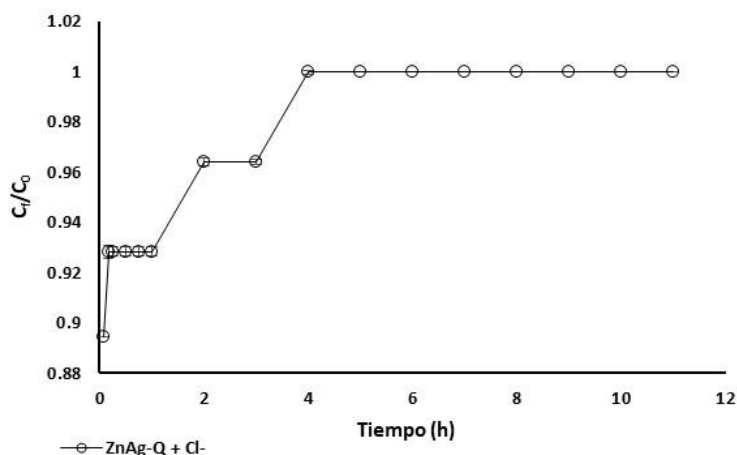


Figura 3.40 Curva de ruptura de iones cloruro en columna empacada con 1 g de compósitos húmedos.

En la Figura 3.40 se muestra la adsorción de los iones cloruro por los compósitos, en un sistema en flujo continuo, se observó que la curva de ruptura aumentó desde el primer tiempo de iniciado el proceso (0.083 h), por lo que la forma de la curva de ruptura no fue similar a una S, probablemente debido a la altura del lecho y a la concentración de los iones cloruro en la solución, repercutiendo en el volumen de solución tratada. Al determinar la concentración de los iones cloruros adsorbidos por los compósitos, en el punto de ruptura, se obtuvo un valor de 6.91 mg/L que corresponde a un 10 % del valor inicial. Este valor fue aumentando gradualmente, hasta alcanzar la concentración inicial de 65 mg Cl⁻/L. Como se mencionó anteriormente, la plata no se detectó ni al inicio ni al final del proceso de desinfección.

La capacidad de adsorción del lecho q_b para los iones cloruros en el punto de ruptura, se determinó mediante la siguiente ecuación:

$$q_b = \frac{Q_V t_{5\%} C_0}{m}$$

Donde q_b (mg/g), es la cantidad de soluto adsorbido en el punto de ruptura, $t_{5\%}$ es el tiempo de servicio (min) obtenido cuando la concentración del efluente alcanzó el 5% de la concentración del influente, C_0 es la concentración del ion cloruro en el influente (mg/L), Q_v es el flujo volumétrico (L/min) y m es la masa del adsorbente (g).

En este caso, el porcentaje de ruptura se seleccionó como el 5% de la concentración inicial de cloruros y el tiempo al que se alcanzó la ruptura, bajo las condiciones propuestas en este experimento. El valor encontrado para q_b fue de 0.62 mg/g, este valor representa la cantidad de cloruro que el lecho adsorbió en el punto de ruptura y que pudo verse influido por la altura de dicho lecho y el flujo volumétrico (2 mL/min).

4. CONCLUSIONES

Mediante espectroscopia de infrarrojo (IR), se identificaron los principales grupos funcionales de los materiales zeolíticos y del compuesto.

Con la caracterización por MEB se observó la superficie de los materiales zeolíticos, conformados por clinoptilolita en su mayoría y para las perlas de quitosano se presentó una superficie con pliegues, muy diferente al compuesto, con una superficie con cúmulos debida a la ZnAg, sin agrietamientos visibles.

Con el análisis elemental por espectroscopia de rayos X de energía dispersa (EDS) la concentración de sodio aumentó significativamente al ser modificada la zeolita natural con cloruro de sodio. En la zeolita modificada con plata la concentración de iones Na^+ disminuyó y la plata aumentó hasta un 7.3% en peso y para los compósitos se presentó una menor cantidad de plata (5%) por la contribución de masa del quitosano y glicerol.

Los difractogramas de rayos X confirman que la zeolita natural bajo investigación posee mayoritariamente clinoptilolita de tipo potásica, así como en menor cantidad se aprecia el cuarzo.

Al obtener las nanopartículas de plata en la ZAg, mediante irradiación gamma, el tamaño de las nanopartículas fue uniforme, con forma pseudo-esférica con un tamaño promedio de 4nm que favoreció el decaimiento de la *E. coli* en el proceso de desinfección con y sin la presencia de cloruros.

La zeolita modificada con plata y la zeolita con nanopartículas de plata, presentan una actividad antibacteriana sobre la *E. coli* suspendida en medios acuosos, en tiempos similares (30 min) sin la presencia de cloruros y en presencia de este ion, el tiempo es 6 veces mayor, los cuales influyen en la formación de precipitados de

AgCl e inhiben el efecto antibacteriano de la plata Ag^+ , repercutiendo en la constante de decaimiento celular.

La cinética de desinfección con los compósitos en ausencia y presencia de cloruros se ve influenciada por la cantidad de masa de ZnAg presente en el proceso y por la presencia de iones cloruros que promueve la generación de precipitados de AgCl en presencia de Ag^+ , además de la adaptación de la *E. coli* en el medio acuoso prolongando el decaimiento celular de la bacteria.

El compósito húmedo (200 mg) presentó actividad antibacteriana en presencia y ausencia de iones cloruro, lo que favoreció al decaimiento de la *E. coli* en relación con el compósito seco (10 y 20 mg).

La cinética del decaimiento celular de *E. coli* en suspensiones acuosas y en ausencia de iones cloruro, depende de la masa inicial del compósito. Entre mayor sea la masa, la velocidad de decaimiento celular aumenta.

La concentración de plata total determinada en la cinética de desinfección en ausencia de iones cloruro, para un sistema en lote y en columna, empleando los materiales zeolíticos y compósitos se encuentra por debajo del límite permitido por la Normatividad Mexicana vigente (0.5 – 0.1 mg/L) y para las soluciones en presencia de cloruros con células de *E. coli*, forma precipitados de cloruro de plata que interfieren en el análisis de plata total por absorción atómica.

La sorción de iones cloruro en sistema en lote por los materiales zeolíticos y el compósito sigue una cinética de pseudo - segundo orden, lo que indica que el proceso de adsorción predominante es la quimisorción y para las perlas de quitosano con glicerol la fisisorción.

La difusión intraparticular no limita la velocidad de adsorción de los iones Cl^- en la cinética de adsorción con compósitos húmedos ZnAg-Q₂₀₀.

El aumento de UFC/100mL en el sistema de flujo continuo con compósitos húmedos, en ausencia de Cl^- se presentó hasta las 7 h y en presencia de este ion, no se alcanzó la mortandad total de la *E. coli*.

5. REFERENCIAS

Andreetta, H.A. (2003). Fármacos de Acción Prolongada: Mecanismos de Liberación. Usos de Distintos Modelos. *Latin American Journal of Pharmacy*. 22(4), 355-364.

Ahmad, S. A., Das, S. S., Khatoon, A., Ansari, M. T., Afzal, M., Hasnain, M. S. & Nayak, A. K. (2020). Bactericidal activity of silver nanoparticles: a mechanistic review. *Materials Science for Energy Technologies*. 3, 756-769.

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.

Akhigbe, L., Ouki, S. S. D. & Min, L. X. (2014). Silver-modified clinoptilolite for the removal of *Escherichia coli* and heavy metals from aqueous solutions. *Environmental Science and Pollution Research*. 21(18), 10940-10948.

Akhlaghi, M., Dorost, A., Karimyan, K., Narooie, M. R. & Sharafi, H. (2018). Data for comparison of chlorine dioxide and chlorine disinfection power in a real dairy wastewater effluent. *Data in Brief*. 18, 886-890.

APHA (1992). Standard methods for the examination of water and wastewater. AWWA and WPCF, Washington, DC (18th Ed.). Part 9000 Microbiological Examination. pp 9-1, 9-231.

Aparicio-Vázquez, S. (2018). Desinfección de agua de composición química diversa a base de clinoptilolita-Ag (Ag^+/Ag^0). Tesis de doctorado, Universidad Autónoma del Estado de México, México.

Aparicio, V. S., Fall, C., Islas, E.M., Alcántara, D., Petranovskii, V., & Olguin, M. T. (2021). Influence of experimental conditions to obtain silver-modified zeolite-rich tuffs on the antimicrobial activity for *Escherichia coli* suspended in aqueous media. *Environmental Technology & Innovation*, 23, 101707.

Auerbach, S. M., Carrado, K. A., & Dutta, P. K. (2003). Handbook of zeolite science and technology. CRC press.

Azizi-Lalabadi, M., Garavand, F. & Jafari, S. M. (2021). Incorporation of silver nanoparticles into active antimicrobial nanocomposites: Release behavior, analyzing techniques, applications and safety issues. *Advances in colloid and interface science*, 102440.

Barbosa, G. P., Debone, H. S., Severino, P., Souto, E. B. & da Silva, C. F. (2016). Design and characterization of chitosan/zeolite composite films—Effect of zeolite type and zeolite dose on the film properties. *Materials Science and Engineering: C*, 60, 246-254.

Belloni. J., Marignier J.L. & Mostafavi, M. (2019). Mechanisms of metal nanoparticles nucleation and growth studied by radiolysis. *Radiation Physics and Chemistry*, 1-8.

Biao, L., Tan, S., Wang, Y., Guo, X., Fu, Y., Xu, F. & Liu, Z. (2017). Synthesis, characterization and antibacterial study on the chitosan-functionalized Ag nanoparticles. *Materials Science and Engineering: C*, 76, 73-80.

Bosch P. & Schifter, I. (2003). La zeolita una piedra que Hierve. Fondo de Cultura Económica, 2ª edición, México.

Buchman, J. T., Rahnamoun, A., Landy, K. M., Zhang, X., Vartanian, A. M., Jacob, L. M. & Haynes, C. L. (2018). Using an environmentally-relevant panel of Gram-negative bacteria to assess the toxicity of polyallylamine hydrochloride-wrapped gold nanoparticles. *Environmental Science: Nano*, 5(2), 279-288.

Carretero M.I. & Pozo, R. M. (2008). Mineralogía aplicada: salud y medio ambiente. Thomson, México.

Chien, S. H. & Clayton, W. R. (1980). Application of Elovich equation to the kinetics of phosphate release and sorption on soils. *Soil Sci. Am. J*, 44, 265–268.

Chung, Y. C., Su, Y. P., Chen, C. C., Jia, G., Wang, H. L., Wu, J. G., & Lin, J. G. (2004). Relationship between antibacterial activity of chitosan and surface characteristics of cell wall. *Acta pharmacologica sinica*, 25(7), 932-936.

Clifford, D.M., Castano, C.E. & Rojas, J.V. (2017). Supported transition metal nanomaterials: Nanocomposites synthesized by ionizing radiation. *Radiation Physics and Chemistry*. 132, 52-64.

Colmenares, M. C. & Mare, E. (2017). Remoción de iones cloruros presentes en efluentes utilizando hidrotalcitas como materiales adsorbentes. *Revista Ingeniería UC*, 24(2), 204-217.

Colina, M., Ayala, A.; Rincón D., Molina J., Medina J., Ynciarte R., Vargas J. & Montilla, B. (2014). Evaluación de los procesos para la obtención química de quitina y quitosano a partir de desechos de cangrejos, escala piloto e industrial. *Revista Iberoamericana de Polímeros*, 15(1), 21-43.

CONAGUA (Comisión Nacional del Agua), Estadística el Agua en México, México, Conagua, 2016.

CONAGUA (Comisión Nacional del Agua). Manual de Agua Potable, Alcantarillado y Saneamiento, Desinfección Para Sistemas de Agua Potable y Saneamiento, Búsqueda en línea realizada 17/08/2018. México, <http://aneas.com.mx/wp-content/uploads/2016/04/SGAPDS-1-15-Libro23.pdf>

Contreras-Arzate, D., Islas-Espinoza, M., Fall, C., Alcántara-Díaz, D., Olguin, M. T., López-Callejas, R. & Peña-Eguiluz, R. (2020). Microbial mortality behavior promoted by silver (Ag^+/Ag^0)-modified zeolite-rich tuffs for water disinfection. *Journal of Environmental Health Science and Engineering*, 18(2), 755-768.

Copcia, V. E., Luchian, C., Dunca, S., Bilba, N. & Hristodor, C. M. (2011). Antibacterial activity of silver-modified natural clinoptilolite. *Journal of materials science*, 46(22), 7121-7128.

Dhanalakshmi, M., Thenmozhi, S., Devi, K. M. & Kameshwaran, S. (2013). Silver nanoparticles and its antibacterial activity. *International Journal of Pharmaceutical Biological Archive*, 4, 819-826.

Dehghani, Z., Noghreiyani, A. V., Nadafan, M. & Ara, M. M. (2018). The effect of different doses of γ -ray irradiation on the third order nonlinear optical properties, molecular structure and mass attenuation coefficients of synthesized colloidal silver nanoparticles. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, 103, 423-429.

De la Rosa, G.I., Olguín, M.T. & Alcántara, D. (2008). Bactericides of coliform microorganisms from wastewater using silver-clinoptilolite rich tuffs. *Applied Clay Science*, 40 (1-4), 45-53.

De la Rosa, G.I. (2010). Silver-modified Mexican clinoptilolite-rich tuffs with various particle sizes as antimicrobial agents against *Escherichia coli*. *Journal of the Mexican Chemical Society*, 54 (3), 139-142.

Demirci, S., Ustaoglu, Z., Yilmazer, G. A., Sahin, F., & Baç, N. (2014). Antimicrobial properties of zeolite-X and zeolite-A ion-exchanged with silver, copper, and zinc against a broad range of microorganisms. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 172(3), 1652-1662.

Donnenberg, M. S. (2002). *Escherichia coli: virulence mechanisms of a versatile pathogen* (pp. xxi-xxv). San Diego, CA: Academic press.

Dutta, P. & Wang, B. (2019). Zeolite-supported silver as antimicrobial agents. *Coordination Chemistry Reviews*, 383, 1-29.

El Knidri, H., Belaabed, R., Addaou, A., Laajeb, A. & Lahsini, A. (2018). Extraction, chemical modification and characterization of chitin and chitosan: A review. *International journal of biological macromolecules*, 120, 1181-1189.

Fan, M., Gong, L., Huang, Y., Wang, D. & Gong, Z. (2018). Facile preparation of silver nanoparticle decorated chitosan cryogels for point-of-use water disinfection. *Science of The Total Environment*, 613, 1317-1323.

Farrusseng, D. & Tuel, A. (2016). Perspectives on zeolite-encapsulated metal nanoparticles and their applications in catalysis. *New Journal of Chemistry*, 40(5), 3933-3949.

Faxian, L., Jie, L. & Xueling, C. (2017). Microwave-assisted Synthesis Silver Nanoparticules and Their Surface Enhancement Raman Scattering, *Rare Metal Materials and Engineering*, 46(99), 2395-2398.

Ferreira, L., Fonseca, A. M., Botelho, G., Almeida-Aguiar, C., & Neves, I. C. (2012). Antimicrobial activity of faujasite zeolites doped with silver. *Microporous and Mesoporous Materials*, 160, 126-132.

Fewtrell L. (2014). Silver: water disinfection and toxicity. *Aberystwyth University, Aberystwyth*.

Flores, R.G.G., López, S.F., & Bucio, E. (2020). Gamma-irradiation applied in the synthesis of metallic and organic nanoparticles; A short review. *Radiation Physics and Chemistry*.169,107962.

Fonseca, A. M., & Neves, I. C. (2013). Study of silver species stabilized in different microporous zeolites. *Microporous and mesoporous materials*, 181, 83-87.

Franci, G., Falanga, A., Galdiero, S., Palomba, L., Rai, M., Morelli, G., & Galdiero, M. (2015). Silver nanoparticles as potential antibacterial agents. *Molecules*, 20(5), 8856-8874.

Guo, Z., Chen, G., Zeng, G., Yan, M., Huang, Z., Jiang, L., & Xiao, Z. (2017). Are silver nanoparticles always toxic in the presence of environmental anions?. *Chemosphere*, 171, 318-323.

Gutiérrez, W.C.E. (2006). Las NANOPARTÍCULAS: pequeñas estructuras con gran potencial. *Contacto Nuclear*. 24-29.

Gong, J., Tong, F., Wang, B., Ma, D., Zhang, C., Jiang, J., & Zhang, L. (2021). Zeolite A enhanced chitosan films with high water absorption ability and antimicrobial activity. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 33, 337-343.

Goy, R. C., Morais, S. T., & Assis, O. B. (2016). Evaluation of the antimicrobial activity of chitosan and its quaternized derivative on *E. coli* and *S. aureus* growth. *Revista Brasileira de Farmacognosia*, 26, 122-127.

Hernández, H. K. A., Illescas, J., Díaz, N. M d C., Muro, U.C.R., Martínez, G. S., & Ortega, A. R.E. (2017). Polymer-Clay Nanocomposites and Composites: Structures, Characteristics, and their Applications in the Removal of Organic Compounds of Environmental Interest. *Medicinal Chemistry (Los Angeles)*, 6, 201-210.

Ho, Y.S & McKay (1999). Pseudo-second order model for sorption processes. *Process Biochemistry*, 34, 451-465.

Ho Y.S. (2003). "Selection of optimum sorption isotherm". *Carbon*, 42(10), 2115-2116.

How, Z. T., Kristiana, I., Buseti, F., Linge, K. L., & Joll, C. A. (2017). Organic chloramines in chlorine-based disinfected water systems: A critical review. *Journal of Environmental Sciences*, 58, 2-18.

Hu, Z., Zhang, L., Zhong, L., Zhou, Y., Xue, J., & Li, Y. (2019). Preparation of an antibacterial chitosan-coated biochar-nanosilver composite for drinking water purification. *Carbohydrate polymers*, 219, 290-297.

Ibarrarán, M. E., Mendoza, A., Pastrana, C., & Manzanilla, E. J. (2017). Determinantes socioeconómicos de la calidad del agua superficial en México. *Región y sociedad*, 29(69), 89-125.

Ismadji S., Soetaredjo F.E., & Ayucitra A. (2015). "Modification of Clay Minerals for Adsorption Purpose". Chapter 3, pp: 42-52. In: Sanjay K. Sharma (Ed) Clay Materials for Environmental Remediation. Springer Briefs in Molecular Science Green chemistry for sustainability.

Jędrzejczyk, R. J., Turnau, K., Jodłowski, P. J., Chlebda, D. K., Łojewski, T., & Łojewska, J. (2017). Antimicrobial properties of silver cations substituted to faujasite mineral. *Nanomaterials*, 7(9), 240.

Jin, M., Liu, L., Wang, D. N., Yang, D., Liu, W. L., Yin, J., & Li, J. W. (2020). Chlorine disinfection promotes the exchange of antibiotic resistance genes across bacterial genera by natural transformation. *The ISME journal*, 14(7), 1847-1856.

Jung, W. K., Koo, H. C., Kim, K. W., Shin, S., Kim, S. H., & Park, Y. H. (2008). Antibacterial activity and mechanism of action of the silver ion in *Staphylococcus aureus* and *Escherichia coli*. *Applied and environmental microbiology*, 74(7), 2171-2178.

Kalaivani, R., Maruthupandy, M., Muneeswaran, T., Beevi, A. H., Anand, M., Ramakritinan, C. M., & Kumaraguru, A. K. (2018). Synthesis of chitosan mediated silver nanoparticles (Ag NPs) for potential antimicrobial applications. *Frontiers in Laboratory Medicine*, 2(1), 30-35.

Kędziora, A., Speruda M., Krzyżewska, E., Rybka, J., Łukowiak, A. & Bugla P. G. (2018). Similarities and Differences between Silver Ions and Silver in Nanoforms as Antibacterial Agents. *International Journal of Molecular Science*, 19(444), 1-17.

Khan, A., Parwaz, K. A. A., Asiri, A. M., Khan, S. A., Khan, I. & Ali, K. M. M. (2018). Polymer-Inorganic Nanocomposite and Biosensors. Chapter 3, pp: 47-63. In: Germany (Ed) *Electrically Conductive Polymers and Polymer Composites*. Wiley-VCH.

Kim, M.H., Kim, T.H., Ko, J. A., Ko, S., Oh, J.M. & Park, H.J. (2019). Kinetic and thermodynamic studies of silver migration from nanocomposites. *Journal of Food Engineering*, 243, 1–8.

Korkuna, O., Leboda, R., Skubiszewska-Zie, B. J., Vrublevs'Ka, T., Gun'Ko, V. M., & Ryczkowski, J. (2006). Structural and physicochemical properties of natural zeolites: clinoptilolite and mordenite. *Microporous and Mesoporous Materials*, 87(3), 243-254.

Lee, P. I. (2011). Modeling of drug release from matrix systems involving moving boundaries: Approximate analytical solutions. *International journal of pharmaceuticals*, 418(1), 18-27.

Lee, S. H., & Jun, B. H. (2019). Silver nanoparticles: synthesis and application for nanomedicine. *International journal of molecular sciences*, 20(4), 865.

Lee, W., & Westerhoff, P. (2009). Formation of organic chloramines during water disinfection—chlorination versus chloramination. *Water research*, 43(8), 2233-2239.

Lehtonen, J., Hassinen, J., Honkanen, R., Kumar, A. A., Viskari, H., Kettunen, A., & Ikkala, O. (2019). Effects of Chloride Concentration on the Water Disinfection Performance of Silver Containing Nanocellulose-based Composites. *Scientific Reports*, 9(1), 1-10.

Levard, C., Mitra, S., Yang, T., Jew, A. D., Badireddy, A. R., Lowry, G. V., & Brown Jr, G. E. (2013). Effect of chloride on the dissolution rate of silver nanoparticles and toxicity to *E. coli*. *Environmental science & technology*, 47(11), 5738-5745.

Li, B., Shan, C. L., Zhou, Q., Fang, Y., Wang, Y. L., Xu, F., & Sun, G. C. (2013). Synthesis, characterization, and antibacterial activity of cross-linked chitosan-glutaraldehyde. *Marine drugs*, 11(5), 1534-1552.

Li, D., Gao, X., Huang, X., Liu, P., Xiong, W., Wu, S., & Luo, H. A. (2020). Preparation of organic-inorganic chitosan@ silver/sepiolite composites with high synergistic antibacterial activity and stability. *Carbohydrate Polymers*, 249, 116858.

Liu, W., Lü, L., Lu, Y., Hu, X., & Liang, B. (2019). Removal of chloride from simulated acidic wastewater in the zinc production. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 27(5), 1037-1043.

Li, Y., Zhao, J., Shang, E., Xia, X., Niu, J., & Crittenden, J. (2017). Effects of chloride ions on dissolution, ROS generation, and toxicity of silver nanoparticles under UV irradiation. *Environmental science & technology*, 52(8), 4842-4849.

Lyon-Marion, B. A., Mittelman, A. M., Rayner, J., Lantagne, D. S., & Pennell, K. D. (2018). Impact of chlorination on silver elution from ceramic water filters. *Water research*, 142, 471-479.

Lok, C. N., Ho, C. M., Chen, R., He, Q. Y., Yu, W. Y., Sun, H., & Che, C. M. (2007). Silver nanoparticles: partial oxidation and antibacterial activities. *BIC Journal of Biological Inorganic Chemistry*, 12(4), 527-534.

Lotfi, M., Vosoughhosseini, S., Ranjkesh, B., Khani, S., Saghiri, M., & Zand, V. (2011). Antimicrobial efficacy of nanosilver, sodium hypochlorite and chlorhexidine gluconate against *Enterococcus faecalis*. *African Journal of Biotechnology*, 10(35), 6799-6803.

López, V.C.M., Buitrón, M. G., Cervantes, C.F.J., & Hernández, G.H.A. (2017). Tratamiento biológico en aguas residuales: principios, modelación y diseño, *IWA Publishing*, 263-267.

Lu, Z., Rong, K., Li, J., Yang, H., & Chen, R. (2013). Size-dependent antibacterial activities of silver nanoparticles against oral anaerobic pathogenic bacteria. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 24(6), 1465-1471.

Machado, G. E., Pereyra, A. M., Rosato, V. G., Moreno, M. S., & Basaldella, E. I. (2019). Improving the biocidal activity of outdoor coating formulations by using zeolite-supported silver nanoparticles. *Materials Science and Engineering: C*, 98, 789-799.

Mahmodi, G., Zarrintaj, P., Taghizadeh, A., Taghizadeh, M., Manouchehri, S.; Dangwal, S., & Saeb, M. R. (2020). From microporous to mesoporous mineral frameworks: An alliance between zeolite and chitosan. *Carbohydrate Research*, 489, 107930

Martínez-Vieyra, C., Gutiérrez-Segura, E., López-Tellez, G., Alcántara-Díaz, D., & Olguín, M. T. (2021). Antimicrobial composites of nanoparticles generated by gamma irradiation supported in clinoptilolite-rich tuff. *Applied Nanoscience*, 11(4), 1183-1195.

Maurer, L. L., & Meyer, J. N. (2016). A systematic review of evidence for silver nanoparticle-induced mitochondrial toxicity. *Environmental Science: Nano*, 3(2), 311-322.

Matharu, R. K., Ciric, L., & Edirisinghe, M. (2018). Nanocomposites: suitable alternatives as antimicrobial agents. *Nanotechnology*, 29(28), 282001.

Méndez, J. P. & Solsona, F. (2002). Desinfección de agua. Agencia de Protección ambiental de los Estados Unidos (USEPA).

Milenkovic, J., Hrenovic, J., Matijasevic, D., Niksic, M. & Rajic, N. (2017). Bacterial activity of Cu-, Zn-, and Ag- containind zeolites toward *Escherichia coli* isolates. *Environmental Science and Polution Research*, 24 (25), 20273–20281.

Missengue, R. N., Musyoka, N. M., Madzivire, G., Babajide, O., Fatoba, O. O., Tuffin, M. & Petrik, L. F. (2016). Leaching and antimicrobial properties of silver nanoparticles loaded onto natural zeolite clinoptilolite by ion exchange and wet impregnation. *Journal of Environmental Science and Health, Part A*, 51(2), 97-104.

Modificación a la Norma Oficial Mexicana NOM-127-SSA1-1994. Salud ambiental, agua para uso y consumo humano-límites permisibles de calidad y tratamiento a que debe someterse el agua para su potabilización.

Morones, J. R., Elechiguerra, J. L., Camacho, A., Holt, K., Kouri, J. B., Ramírez, J. T., & Yacaman, M. J. (2005). The bactericidal effect of silver nanoparticles. *Nanotechnology*, 16(10), 2346.

Monpezat, A., Topin, S., Thomas, V., Pagis, C., Aouine, M., Burel, L. & Roiban, L. (2019). Migration and growth of silver nanoparticles in Zeolite socony mobil 5 (ZSM-5) observed by environmental electron microscopy: Implications for heterogeneous catalysis. *ACS Applied Nano Materials*, 2(10), 6452-6461.

Mpenyana-Monyatsi, L., Mthombeni, N. H., Onyango, M. S., & Momba, M. N. B. (2017). The effects of material loading and flow rate on the disinfection of pathogenic microorganisms using cation resin-silver nanoparticle filter system. *Physics and Chemistry of the Earth, Parts A/B/C*, 100, 181-188.

Mthombeni, N. H., Mpenyana-Monyatsi, L., Onyango, M. S., & Momba, M. N. (2012). Breakthrough analysis for water disinfection using silver nanoparticles coated resin beads in fixed-bed column. *Journal of hazardous materials*, 217, 133-140.

Naghavi, K., Saion, E., Rezaee, K., & Yunus, W. M. M. (2010). Influence of dose on particle size of colloidal silver nanoparticles synthesized by gamma radiation. *Radiation Physics and Chemistry*, 79(12), 1203-1208.

Nam, H., Thi, L., Vinh, T. Q., Loan, T., Thi, N., Nhiem, N. T., & Radnik, J. (2015). Study on the Synthesis and Characterization of Nano Silver Loaded ZSM-5 Zeolite for Bacterial Elimination. *Journal of nanoscience and nanotechnology*, 15(9), 7275-7279.

Nieuwenhuijsen, M.J., Toledano, M.B., Eaton, N.E., Fawell, J., & Elliott P. (2000). Chlorination disinfection by products in water and their association with adverse reproductive outcomes: a review. *Occupational and environmental medicine*, 57(2), 73-85.

NMX-AA-073-SCFI-2001, 2001. Análisis de Agua- Determinación de cloruros d totales en aguas naturales, residuales y residuales tratadas-Método de prueba. Diario Oficial de la Federación., México.

Olguín, G. M. T. (2004). Zeolitas, Características Y Propiedades. Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares (ININ), Depto. de Química, Informe publicado en versión electrónica.

Organización Mundial de la Salud (OMS a), “Agua”, Búsqueda en línea realizada 17/07/2018. México, <http://www.who.int/es/news-room/fact-sheets/detail/drinking-water>.

Organización Mundial de la Salud (OMS b), Silver in Drinking-water, Background document for development of WHO Guidelines for Drinking-water Quality. Búsqueda en línea realizada 17/09/2018. México, http://www.who.int/water_sanitation_health/dwq/chemicals/silver.pdf

Osorio, R. F., Torres R. J. C., & Sánchez B. M. (2010). Tratamiento de aguas para la eliminación de microorganismos y agentes contaminantes, Aplicación de procesos industriales a la reutilización de aguas residuales, Madrid, Díaz de Santos, 18-20.

Ostrooumov, M., Ortiz, L., Corona, P. (2002). Zeolitas de México: Diversidad Mineralógica y aplicaciones. *GEOS* 22, 284–285.

Plaža, A., Kołodyńska, D., Hałas, P., Gęca, M., Franus, M., & Hubicki, Z. (2017). The zeolite modified by chitosan as an adsorbent for environmental applications. *Adsorption Science & Technology*, 35(9-10), 834-844.

Pal, S., Tak, Y. K., & Song, J. M. (2007). Does the antibacterial activity of silver nanoparticles depend on the shape of the nanoparticle? A study of the gram-negative bacterium *Escherichia coli*. *Applied and environmental microbiology*, 73(6), 1712-1720.

Panayotova, M. I., Mintcheva, N. N., Gemishev, O. T., Tyuliev, G. T., Gicheva, G. D., & Djerahov, L. P. (2018). Preparation and antimicrobial properties of silver nanoparticles supported by natural zeolite clinoptilolite. *Bulg. Chem. Commun*, 50, 211-218.

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, No KV, 297*, 12.

Polshettiwar, V. & Varma, R. S. (2010). Green chemistry by nano-catalysis. *Green Chemistry*, 12(5), 743-754.

Price, J.I. & Heberling, M.T. (2018). The Effects of Source Water Quality on Drinking Water Treatment Costs: A Review and Synthesis of Empirical Literature. *Ecological Economics*, 151, 195-209.

Qu, X., Alvarez, P. J., & Li, Q. (2013). Applications of nanotechnology in water and wastewater treatment. *Water research*, 47(12), 3931-3946.

Ríos, T. S., Agudelo, C. R. M., & Gutiérrez B. L. A. (2017). Patógenos e indicadores microbiológicos de calidad del agua para consumo humano. *Revista. Facultad Nacional de Salud Pública*, 35(2), 236-247.

Rompré, A., Servais, P., Baudart, J., De Roubin, M.R.; & Laurent P. (2002). Detection and enumeration of coliforms in drinking water: current methods and emerging approaches. *Journal of Microbiological Methods*, 49, 31-54.

Rossainz, C L. G., De la-Rosa, G.I., Olguín, M. T., & Alcantara, D. D. (2016). Comparison between silver-and copper-modified zeolite-rich tuffs as microbicide agents for *Escherichia coli* and *Candida albicans*. *Journal of environmental management*, 183, 763-770.

Salim, M. M., & Malek, N. A. N. N. (2016). Characterization and antibacterial activity of silver exchanged regenerated NaY zeolite from surfactant-modified NaY zeolite. *Materials Science and Engineering: C*, 59, 70-77.

Salgot, M. & Folch, M. (2018). Wastewater treatment and water reuse. *Current Opinion in Environmental Science & Health*, 2, 64-74.

Salomoni, R., Léo, P., & Rodrigues, M.F.A. (2015). Antibacterial Activity of Silver Nanoparticles (AgNPs) in *Staphylococcus aureus* and Cytotoxicity Effect in Mammalian Cells. *The Battle Against Microbial Pathogens: Basic Science, Technological Advances and Educational Programs*, Ed A. Mendez-Vilas.851-857.

Sánchez, M. J., Mauricio, J. E., Paredes, A. R., Gamero, P., & Cortés, D. (2017). Antimicrobial properties of ZSM-5 type zeolite functionalized with silver. *Materials Letters*, 191, 65-68.

Santo, D.J.W., Asbolt, N.; Rice, & E. W. (2015). Drinking Water. *Reference Module in Biomedical Sciences*, 121-137.

Sathasivan, A., Herath, B. S.; Senevirathna, S. T. M. L. D.; Kastl, G. (2017). Dechlorination in Wastewater Treatment Processes. *Current Developments in Biotechnology and Bioengineering*. 359-380.

Scacchetti, F. A., Fernandes, F., Ribeiro, A., Cavaco-Paulo, A., Carneiro, J. O., & Soares, G. (2020). Antimicrobial Properties of Composites of Chitosan-Silver Doped Zeolites. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 20(10), 6295-6304.

Shah, A., Hussain, I., & Murtaza, G. (2018). Chemical synthesis and characterization of chitosan/silver nanocomposites films and their potential antibacterial activity. *International journal of biological macromolecules*, 116, 520-529.

Singh, R., Kim, W., & Smith, J. A. (2020). Effect of Chloride Ions on the Point-of-Use Drinking Water Disinfection Performance of Porous Ceramic Media Embedded with Metallic Silver and Copper. *Water*, 12(6), 1625.

Sivashankar, R., Sathya, A. B., Vasantharaj, K., & Sivasubramanian, V. (2014). Magnetic composite an environmental super adsorbent for dye sequestration—A review. *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management*, 1, 36-49.

Souza, A.F., Behrenchsen, L., Souza, S.J., Yamashita, F., Leimann F.V., Shirai M.A. (2018). Production and characterization of starch composite films with silver loaded zeolite. *International Food Research Journal*, 25(3), 1309-1314.

Stabryla, L. M., Johnston, K. A., Millstone, J. E., & Gilbertson, L. M. (2018). Emerging investigator series: it's not all about the ion: support for particle-specific contributions to silver nanoparticle antimicrobial activity. *Environmental Science: Nano*, 5(9), 2047-2068.

Suthar, R. G. & Gao, B. (2017). Nanotechnology for drinking water purification. *In Water Purification*, 75-118.

Taaca, K. L. M., Nakajima, H., Thumanu, K., Janphuang, P., Chanlek, N., & Vasquez Jr, M. R. (2020). Spectroscopic studies of plasma-modified silver-exchanged zeolite and chitosan composites. *Materials Chemistry and Physics*, 122980.

Taaca, K. L. M., Olegario, E. M., & Vasquez, M. R. (2019). Impregnation of silver in zeolite–chitosan composite: thermal stability and sterility study. *Clay Minerals*, 54(2), 145-151.

Taaca, K. L. M., & Vasquez Jr, M. R. (2017). Fabrication of Ag-exchanged zeolite/chitosan composites and effects of plasma treatment. *Microporous and Mesoporous Materials*, 241, 383-391.

Taihua, L., Hyun, G. P., & Seong-Ho, C. (2005). γ -Irradiation- induced preparation of Ag and Au nanoparticles and their characterizations. *Materials Chemistry and Physics*, 105, 325-330.

Tang, S., & Zheng, J. (2018). Antibacterial activity of silver nanoparticles: structural effects. *Advanced healthcare materials*, 7(13), 1701503.

Tekin, R. & Bac, N. (2016). Antimicrobial behavior of ion-exchanged zeolite X containing fragrance. *Microporous and Mesoporous Materials*, 234, 55-60.

Torres F.E. I., Flores-L. N. S., Martínez N.C. E., Tánori C.J. C., Flores A.M., & Cortez V. M. (2021). Silver nanoparticles in natural zeolites incorporated into commercial coating: antibacterial study. *Applied Physics A*, 127(1), 1-11.

Vaz, J. M., Taketa, T. B., Hernandez-Montelongo, J., Chevallier, P., Cotta, M. A., Mantovani, D., & Beppu, M. M. (2018). Antibacterial properties of chitosan-based coatings are affected by spacer-length and molecular weight. *Applied Surface Science*, 445, 478-487.

Vieira, M. L., Pinheiro, C. P., Silva, K. A., Lutke, S. F., Cadaval, T. R. S. A., Dotto, G., & Pinto, L. A. D. A. (2019). Chitosan and cyanoguanidine-crosslinked chitosan coated glass beads and its application in fixed bed adsorption. *Chemical Engineering Communications*, 206(11), 1485-1497.

Wan Ngah W. S., Teong, L. C., Wong, C. S., & Hanafiah, M. A. K. M. (2012). Preparation and characterization of chitosan–zeolite composites. *Journal of Applied Polymer Science*, 125(3), 2417-2425.

Wang, S., & Peng, Y. (2010). Natural zeolites as effective adsorbents in water and wastewater treatment. *Chemical Engineering Journal*, 156(1), 11-24.

Wang, L., Wu, W., Xie, X., Chen, H., Lin, J., & Dionysiou, D. D. (2018). Removing *Escherichia coli* from water using zinc oxide-coated zeolite. *Water research*, 141, 145-151.

Weber W. J. (2009). Control de la calidad del agua. Barcelona, España. Editorial Reverté. S. A.

Xie, J., Li, C., Chi, L., & Wu, D. (2013). Chitosan modified zeolite as a versatile adsorbent for the removal of different pollutants from water. *Fuel*. 103, 480-485.

Xie, Y., Liao, X., Zhang, J., Yang, F., & Fan, Z. (2018). Novel chitosan hydrogels reinforced by silver nanoparticles with ultrahigh mechanical and high antibacterial properties for accelerating wound healing. *International journal of biological macromolecules*, 119, 402-412.

Yang, R., Li, H., Huang, M., Yang, H., & Li, A. (2016). A review on chitosan-based flocculants and their applications in water treatment. *Water Research*. 95, 59-89.

Yassue, C. P. H., Severino, P., Souto, E. B., Gomes, E. L., Yoshida, C. M., de Moraes, M. A., & da Silva, C. F. (2018). Chitosan-based nanocomposites for drug delivery. Chapter 1, pp: 1-26, *Applications of Nanocomposite Materials in Drug Delivery*, Woodhead Publishing.

Yoksan, R., & Chirachanchai, S. (2009). Silver nanoparticles dispersing in chitosan solution: Preparation by γ -ray irradiation and their antimicrobial activities. *Materials Chemistry and Physics*, 115(1), 296-302.

Yu, L., Gong J., Zeng C., & Zhang L. (2012). Synthesis of Monodisperse Zeolite A/Chitosan Hybrid Microspheres and Binderless Zeolite A Microspheres, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 51, 2299–2308.

Yuan, B., Sui, M., Lu, H., Wang, J., & Qin, J. (2020). The combined effect of light irradiation and chloride on the physicochemical properties of silver nanoparticles. *Rsc Advances*, 10(1), 228-235.

Zhang, J., Feng, C., & Yu, C. (2019). The Use of Functional Nanoparticles for Water Purification. *Revolutionizing Tropical Medicine: Point-of-Care Tests, New Imaging Technologies and Digital Health*, 600-614.

Zhang, L., Li, X., He, R., Wu, L., Zhang, L., & Zeng, J. (2015). Chloride-induced shape transformation of silver nanoparticles in a water environment. *Environmental pollution*, 204, 145-151.

Zhou, Y., Deng, Y., He, P., Dong, F., Xia, Y., & He, Y. (2014). Antibacterial zeolite with a high silver-loading content and excellent antibacterial performance. *Rsc Advances*, 4(10), 5283-5288.

ANEXO A LECTURA DE UFC Y SORCION DE CLORUROS

Tabla A1: UFC de la cinética de desinfección por los materiales zeolíticos y compósitos en solución acuosa de cloruros.

	ZAg	ZnAg	ZnAg-Q 10	ZnAg-Q 20	ZnAg-Q 200	PQ50
Tiempo (h)	Ln UFC/100 mL	Ln UFC/100 mL	Ln UFC/100 mL	Ln UFC/100 mL	Ln UFC/100 mL	Ln UFC/100 mL
0	22.41±2.39	20.39±0.37	20.58±0.08	20.05±0.96	19.74±0.31	21.89±0.06
0.08333333	20.56±0.46	20.18±0.37	20.00±0.69	20.45±0.29	19.42±.20	21.16±0.15
0.16666667	20.76±1.24	19.67±0.19	20.02±0.14	20.20±0.55	18.58±0.23	20.88±0.05
0.25	19.78±0.56	19.12±0.13	20.72±0.26	20.60±0.28	19.91±0.37	20.84±0.16
0.5	19.59±0.30	18.60±0.57	20.16±0.14	20.10±0.15	19.04±0.62	20.78±0.10
0.75	19.67±0.27	18.01±0.41	20.15±0.12	19.32±0.22	18.55±1.89	20.44±0.07
1	19.59±0.44	17.68±0.69	20.86±0.24	19.81±0.99	18.11±1.84	20.85±0.09
2	17.47±1.91	17.01±0.28	20.58±0.08	20.19±0.74	19.43±0.07	20.68±0.02
3	0±0.0	0±0.0	20.43±0.0	20.22±0.33	17.64±0.59	21.03±0.10
4	0±0.0	0±0.0	20.55±0.08	20.43±0.11	16.81±0.0	20.97±0.10
5	0±0.0	0±0.0	20.56±0.0	16.46±0.49	16.81±0.0	20.87±0.19
6	0±0.0	0±0.0	20.69±0.06	17.80±2.38	16.11±0.0	20.86±0.06
7		0±0.0	19.36±0.12	17.36±1.75	0±0.0	
8			20.50±0.13	17.50±0.98	0±0.0	
9			20.51±0.07	16.81±0.0	0±0.0	
10			20.56±0.07	16.11±0.0	0±0.0	

Tabla A2: UFC de la cinética de desinfección por los materiales zeolíticos y compósitos en ausencia de cloruros.

	ZAg	ZnAg	ZnAg-Q 10	ZnAg-Q 20	ZnAg-Q 200	PQ50
Tiempo (h)	Ln UFC/100 mL	Ln UFC/100 mL	Ln UFC/100 mL	Ln UFC/100 mL	Ln UFC/100 mL	Ln UFC/100 mL
0	20.43±0.38	19.75±0.03	20.63±0.0	19.77±0.18	18.89±0.0	21.14±0.0
0.08333333	19.99±0.14	19.12±0.03	20.59±0.24	19.18±0.09	19.11±0.51	21.00±0.02
0.16666667	19.68±0.0	18.89±0.12	20.60±0.11	18.22±1.02	17.01±0.28	20.90±0.04
0.25	17.75±0.39	18.60±0.17	20.55±0.29	18.63±0.44	18.60±0.0	21.09±0.31
0.5	0±0.0	0±0.0	20.52±0.25	18.81±0.18	17.40±1.81	20.98±0.04
0.75	0±0.0	0±0.0	20.36±0.63	17.56±1.06	18.72±0.05	20.68±0.06
1	0±0.0	0±0.0	19.91±0.41	17.21±1.55	18.35±1.20	20.77±0.13
2	0±0.0	0±0.0	19.78±0.42	0±0.0	0±0.0	20.52±0.0
3	0±0.0	0±0.0	19.31±0.17	0±0.0	0±0.0	21.29±0.19
4	0±0.0	0±0.0	19.00±0.38	0±0.0	0±0.0	21.16±0.17
5	0±0.0	0±0.0	16.81±0.98	0±0.0	0±0.0	21.04±0.0
6	0±0.0	0±0.0	0±0.0	0±0.0	0±0.0	20.71±0.05

Tabla A3: Concentración de plata desorbida de la cinética de desinfección de los compósitos en ausencia de cloruros.

Tiempo (h)	ZnAg-Q ₁₀ mg Ag / L	ZnAg-Q ₂₀ mg Ag / L	ZnAg-Q ₂₀₀ mg Ag / L
0.08	0.094±0.12	0.01±0.01	0.02±0.03
0.16	0.02±0.03	0.03±0.04	0.03±0.02
0.25	0.11±0.12	0.004±0.0	0.03±0.006
0.50	0.004±0.0	0.004±0.0	0.04±0.01
0.75	0.004±0.0	0.01±0.01	0.05±0.002
1.00	0.004±0.0	0.01±0.01	0.05±0.02
2.00	0.004±0.0	0.01±0.01	0.06±0.002
3.00	0.13±0.15		
4.00	0.02±0.03		
5.00	0.22±0.31		
6.00	0.02±0.03		

Tabla A4 Cinética de sorción de cloruros (65 mg/L) de los diferentes materiales zeolíticos, perla de quitosano y compuesto.

Tiempo	ZAg	ZnAg	ZnAg-Q10	ZnAg-Q20	ZnAg-Q200	PQ50
(h)	qt(mg/g)	qt(mg/g)	qt(mg/g)	qt(mg/g)	qt(mg/g)	qt(mg/g)
0	0	0	0	0	0	0
0.08333333	18.43±5.02E-15	27.65±2.60	4.36±0.65	6.94±0.65	1.09±0.65	0±0
0.16666667	18.43±5.02E-15	27.65±2.60	4.38±0.65	6.87±0.65	1.13±0.65	48.97±1.01
0.25	36.86±0.0	27.65±2.60	4.18±0.65	6.46±0.65	1.37±1.0E-14	47.58±0.31
0.5	36.86±0.0	32.25±1.95	8.53±0.0	6.43±0.65	1.40±1.0E-14	97.08±2.66
0.75	36.86±0.0	41.47±1.95	20.94±1.95	6.76±0.65	1.77±0.0	98.03±2.71
1	50.69±0.65	46.08±1.30	17.30±1.30	6.72±0.65	1.89±0.0	96.61±0.66
2	50.69±0.65	50.69±1.95	21.63±1.95	8.90±5.02E-15	1.97±0.0	93.45±1.23
3	59.91±0.65	55.30±1.30	20.75±0.65	6.64±0.65	1.83±0.0	96.61±3.30
4	59.91±0.66	55.30±1.30	24.14±1.30	6.53±0.65	2.51±0.32	90.09±1.14
5	50.69±0.65	50.69±0.65	24.79±1.5E-14	8.73±0.0	2.92±1.5E-14	
6	50.69±0.65	55.30±1.0E-14	34.61±1.30	10.97±0.65	2.80±1.5E-14	
7			34.29±0.0	10.76±0.65	2.85±0.65	
8			34.94±0.0	10.97±0.65	2.89±0.65	
9			35.11±0.0	10.97±0.65	3.23±0.65	
10			35.79±0.0	10.92±0.65	3.29±0.65	

Tabla A5 Desinfección de solución acuosa con *E. coli*, en presencia y ausencia de cloruros con compósitos ZnAg-Q₂₀₀ a flujo continuo

Volumen	ZnAg-Q 200 + Cl ⁻	ZnAg-Q200
(mL)	Ln UFC/100 mL	Ln UFC/100 mL
0	20.07±0.37	20.99±0.07
10	20.19±0.0	16.81±0.98
20	19.20±0.0	17.70±0.69
30	20.60±0.22	18.30±2.11
60	19.64±0.08	17.92±2.55
90	19.92±0.09	17.88±1.51
120	18.74±0.20	17.93±1.59
240	18.58±0.23	18.55±0.91
360	18.91±0.12	17.15±1.47
480	18.68±0.10	0±0.0
600	19.31±1.58	0±0.0
720	19.81±0.51	0±0.0
840	18.19±0.98	0±0.0
960	18.05±0.20	16.11±0.0
1080	17.07±0.28	16.11±0.0
1200	16.11±0.0	16.11±0.0
1320	16.81±0.0	16.11±0.0

Tabla A6 Decloración de solución acuosa con *E. coli* y cloruros (65 mg/L) con compósitos húmedos (ZnAg-Q) a flujo continuo.

Tiempo (h)	ZnAg-Q200+Cl- Cf/Ci
0.08333333	0.89±0.002
0.16666667	0.92±0.001
0.25	0.92±0.001
0.5	0.92±0.001
0.75	0.92±0.001
1	0.92±0.001
2	0.96±8.7E-4
3	0.96±8.7E-4
4	01±0.0
5	01±0.1
6	01±0.2
7	01±0.3
8	01±0.4
9	01±0.5
10	01±0.6
11	01±0.7

ANEXO B CINÉTICA DE DESINFECCIÓN Y MODELO DE HIGUCHI

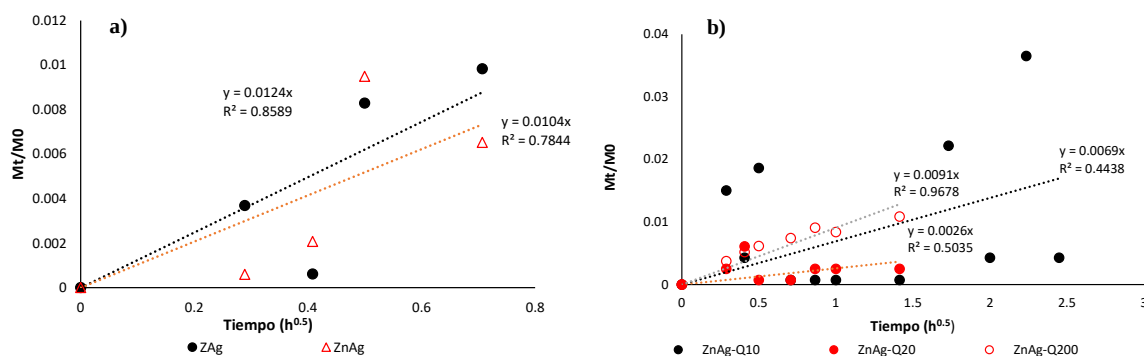


Figura B1 a) Modelo de Higuchi (concentración de plata liberada) aplicado a los datos de la cinética de desinfección sin iones cloruro de ZAg y ZnAg, b) aplicado a datos de la cinética de desinfección sin iones cloruro de los compósitos.

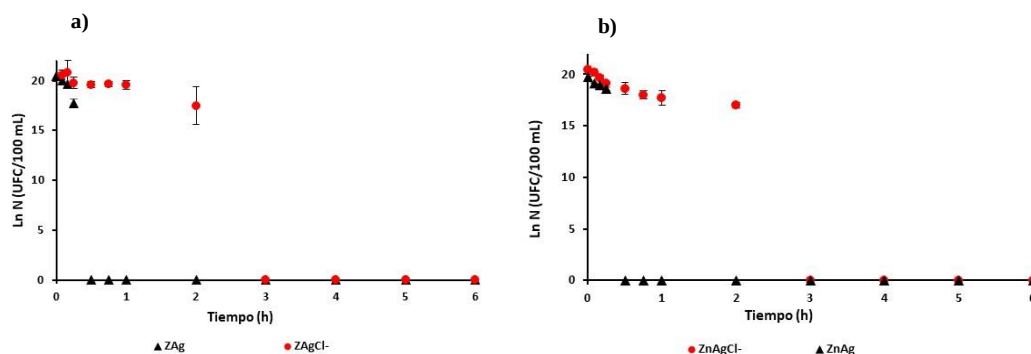


Figura B2 a) Cinética de desinfección de ZAg, b) ZnAg en soluciones acuosas de *E. coli*, en presencia y ausencia de cloruros hasta un tiempo de 6 h.

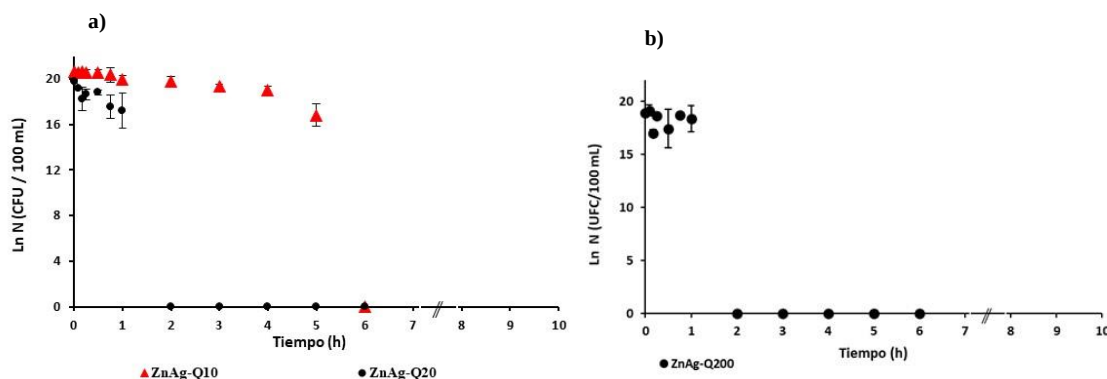


Figura B3 Cinética de desinfección de compósitos secos (ZnAg-Q₁₀ y ZnAg-Q₂₀) y Húmedos (ZnAg-Q₂₀₀) en soluciones acuosas de *E. coli*, en ausencia de cloruros hasta un tiempo de 10 h.

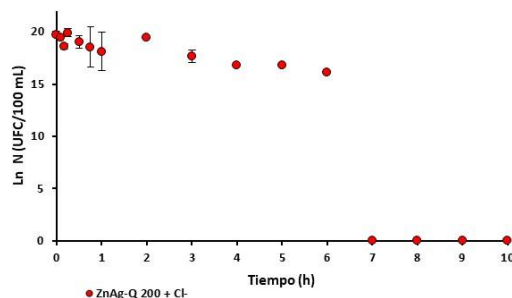


Figura B4 Cinética de desinfección de compositos húmedos con una masa de 200 mg en soluciones acuosas de *E. coli*, en presencia de cloruros hasta un tiempo de 10 h.

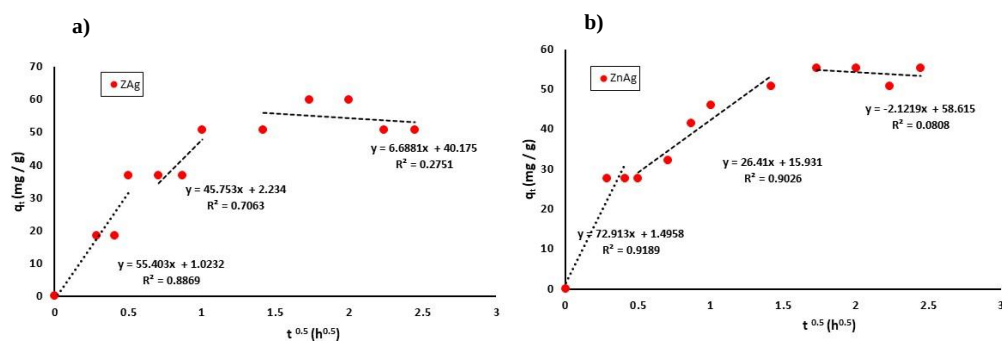


Figura B5 a) Modelo de difusión intraparticular aplicado a la zeolita plata (ZAg), b) modelo de difusión intraparticular aplicado a la zeolita con nanopartículas de plata (ZnAg).

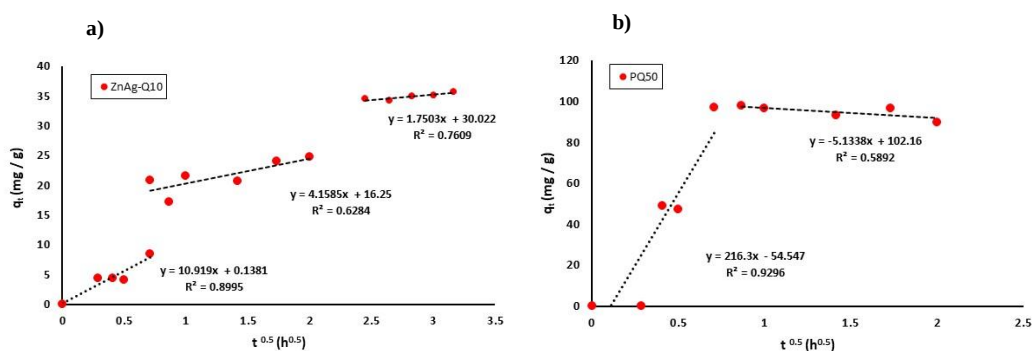


Figura B6 a) Modelo de difusión intraparticular aplicado a los compósitos ZnAg-Q10, b) modelo de difusión intraparticular aplicado a las PQ50.

ANEXO C PRODUCCIÓN CIENTÍFICA

International Journal of Environmental Science and Technology
<https://doi.org/10.1007/s13762-022-04324-3>

ORIGINAL PAPER



Antimicrobial activity of silver composites in the presence of chloride ions in aqueous media

Y. Pérez-Jiménez^{1,2} · I. De-La-Rosa-Gómez¹ · D. Alcántara² · M. T. Olguín²

Received: 13 April 2022 / Revised: 23 May 2022 / Accepted: 26 May 2022

© The Author(s) under exclusive licence to Iranian Society of Environmentalists (IRSEN) and Science and Research Branch, Islamic Azad University 2022

Abstract

The effect of chloride ions on the antimicrobial activity of silver composites was investigated. The adsorption of chloride ions by a composite formed by chitosan and natural zeolite with supported silver nanoparticles obtained by gamma irradiation (ZO-AgNP_{sy}-Ch) was also considered. *Escherichia coli* was chosen as the test microorganism and suspended in aqueous solutions in the absence and presence of chloride ions, which are one of the common water components that can interfere with the microbial deactivation process using natural zeolites modified with silver. To avoid this interference, chitosan was selected for its anionic adsorptive properties. Total microbial mortality in solutions is found to be reached within a time of 30 min when placed into contact with 10 mg of silver-modified natural zeolite (ZO-Ag) and natural zeolite with supported silver nanoparticles obtained by gamma irradiation (ZO-AgNP_{sy}). However, the cell decay time is found to be increased for solutions containing chlorides. For 200 mg of the wet composite (ZO-AgNP_{sy}-Ch200wet), microbial mortality is reached after 2 h in the absence of chloride ions. The experimental data obtained for chloride-ion adsorption by ZO-AgNP_{sy}-Ch are found to fit well a pseudo-second-order model. The *E. coli* cell decay kinetic constant (*k*) is affected by the presence of chloride ions in the aqueous media and by the kind of microbicide agent used. When Cl⁻ ions are present in the aqueous media, the chitosan in the ZO-AgNP_{sy}-Ch composite delays cell decay due to a latency time. However, Cl⁻ ions are adsorbed by the composite.

Keywords Antimicrobial activity · *Escherichia coli* · Natural zeolites · Silver nanoparticles · Chitosan · Chloride ions

Introduction

The methods used in the disinfection of drinking water contaminated with bacteria do not result in prolonged residual inactivation, generating health problems in the population due to microbiological contamination because of the existence of microorganisms with greater resistance to frequently used chemicals (Ríos et al. 2017). Among the most common microorganisms is *Escherichia coli*, which is a gram-negative bacterium widely used as a bioindicator of water

contamination. Its presence is mainly due to the contamination of animal feces and inadequate septic discharges, which causes gastrointestinal diseases and infectious diarrhea. It is estimated that at least 1.8 billion people worldwide drink water contaminated with this bacterium (CDP 2018; Zhang et al. 2019; EPA 2020).

A viable option for disinfecting water is the use of silver as an antimicrobial agent due to its broad spectrum against gram-negative and gram-positive microorganisms, fungi, and viruses (Fewtrell 2014). In various investigations (Akhigbe et al. 2014; Rossainz et al. 2016; Milenkovic et al. 2017), the use of ionic silver (Ag⁺) has been shown to be efficient for the inactivation of *E. coli* cells via inhibition of the uptake of phosphate by bacteria (Dhanalakshmi et al. 2013). However, there are limitations to its use since silver in its ionic form, Ag⁺, in aqueous medium and in the presence of chlorides forms precipitates that do not act on microorganisms. Furthermore, in water, chlorine generates a significant impact on the silver released in the aqueous medium, reducing the antibacterial activity over time (Lyon

Editorial responsibility: Maryam Shabani.

✉ M. T. Olguín
teresa.olguin@inin.gob.mx

¹ Laboratorio de Investigación en Ingeniería Ambiental, Instituto Tecnológico de Toluca, Av. Tecnológico s/n, Ex. Rancho La Virgen, Metepec, México

² Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares, Carretera México-Toluca S/N, La Marquesa, Ocoyoacac, México

Published online: 20 June 2022



Springer



6TH CONFERENCE
IWA-MEXICO
YOUNG WATER
PROFESSIONALS
2022

LA UNIVERSIDAD TECNOLÓGICA DE CULIACÁN
Y EL COMITÉ ORGANIZADOR DEL
6TH CONFERENCE IWA-YWP MEXICO 2022,
LE EXTIENDE EL PRESENTE

RECONOCIMIENTO

A:

**Y. Pérez Jiménez, I. De la Rosa G,
M. T. Olguín,**

por su participación con la PONEANCIA ORAL titulada
“**ACTIVIDAD ANTIMICROBIANA DE ZEOLITA MODIFICADA
CON PLATA Y NANOPARTÍCULAS DE PLATA FRENTE A Escherichia coli**”,
en el marco del congreso que se llevó a cabo del 25 al 27 de mayo de 2022.

**CULIACÁN, SINALOA
MÉXICO
MAYO DE 2022**

Dra. Aurora Margarita Pat Espadas
Presidenta YWP México
Investigadores por México
ERNO-Instituto de Geología UNAM

Dra. Adriana Roé Sosa
Presidenta Comité organizador
Profesora Tiempo Completo
Universidad Tecnológica de Culiacán

