



SEP

SES

TecN

TECNOLÓGICO NACIONAL DE MÉXICO

Instituto Tecnológico de Toluca

TESIS DOCTORAL

**EFFECTO DE PARÁMETROS FÍSICOQUÍMICOS
QUE DETERMINAN LA CALIDAD DEL AGUA
SOBRE LA ACCIÓN BACTERICIDA DE LAS
ZEOLITAS - Ag**

TESIS

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE
DOCTORA EN CIENCIAS AMBIENTALES

PRESENTA

MARTHA ALBARRÁN CALZONZIN
NÚMERO DE CONTROL: 1628D0001

DIRECTOR DE TESIS
DR. ISAÍAS DE LA ROSA GÓMEZ

CODIRECTORA DE TESIS
DRA. MARÍA TERESA OLGUÍN GUTIÉRREZ

METEPEC, ESTADO DE MÉXICO, ENERO 2022



SEP

SES

TecN

TECNOLÓGICO NACIONAL DE MÉXICO

Instituto Tecnológico de Toluca

TESIS DOCTORAL

**EFFECTO DE PARÁMETROS FÍSICOQUÍMICOS
QUE DETERMINAN LA CALIDAD DEL AGUA
SOBRE LA ACCIÓN BACTERICIDA DE LAS
ZEOLITAS - Ag**

TESIS

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE
DOCTORA EN CIENCIAS AMBIENTALES

PRESENTA

MARTHA ALBARRÁN CALZONZIN
NÚMERO DE CONTROL: 1628D0001

DIRECTOR DE TESIS
DR. ISAÍAS DE LA ROSA GÓMEZ

CODIRECTORA DE TESIS
DRA. MARÍA TERESA OLGUÍN GUTIÉRREZ

METEPEC, ESTADO DE MÉXICO, ENERO 2022

Metepoc, Edo. de México, 24/enero/2022
DEPI-395-034/2022

C. Martha Albarran Calzonzin
CANDIDATO AL GRADO DE DOCTOR
EN CIENCIAS AMBIENTALES
PRESENTE

De acuerdo con el Reglamento de Titulación del Sistema Nacional de Educación Superior Tecnológica dependiente de la Subsecretaría de Educación Superior de la Secretaría de Educación Pública y habiendo cumplido con todas las indicaciones que la Comisión Revisora realizó con respecto a su trabajo de Tesis titulado **"EFECTO DE PARÁMETROS FÍSICOQUÍMICOS QUE DETERMINAN LA CALIDAD DEL AGUA SOBRE LA ACCIÓN BACTERICIDA DE LAS ZEOLITAS - Ag"**, la División de Estudios de Posgrado e Investigación concede autorización para que proceda a la impresión del mismo.

Sin más por el momento, quedo de usted.

ATENTAMENTE

"Excelencia en educación tecnológica"
"Educación integral y amor"



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



ccp. Archivo
JLGR/IMAB



Av. Tecnológica S/N, Col. Agrícola Belavista, CP.52149, Metepec, Edo. de México. Tels. Dirección T22 208 T2 05,
Subd. Académica T22 208 T307, Subd. de Planeación 208 T304, Subd. Administrativa T22 208 T208,
Comun. T22 208 T2 00, e-mail: info@toluca.termm.mx, secretaria@toluca.termm.mx



Metepac, Edo. de México, 17/enero/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 "EFECTO DE PARÁMETROS FÍSICOQUÍMICOS QUE DETERMINAN LA CALIDAD DEL AGUA SOBRE LA ACCIÓN BACTERICIDA DE LAS ZEOLITAS - Ag", que como parte de los requisitos para obtener el grado académico de Doctor en Ciencias Ambientales presenta la C. Martha Albarran Calzonzin con número de control 0628D0514 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. ISAÍAS DE LA ROSA GÓMEZ
DIRECTOR DE TESIS



DRA. MARÍA TERESA OLGÚN GUTIÉRREZ
CODIRECTORA DE TESIS



DRA. MARÍA DEL CARMEN CARREÑO DE LEÓN
REVISOR DE TESIS



DRA. CLAUDIA ROSARIO MURO URISTA
REVISORA DE TESIS



DRA. CRISTINA BURROLA AGUILAR
REVISOR DE TESIS



DR. LUIS GERARDO ROSSAINZ CASTRO
REVISOR DE TESIS

ccp. Archivo



AGRADECIMIENTOS

Al Instituto Tecnológico de Toluca por las instalaciones brindadas para la realización de esta investigación.

Al Laboratorio de Investigación en Ingeniería Ambiental y al personal que labora en el por el apoyo recibido para llevar a cabo la presente investigación.

Al Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares por las instalaciones brindadas para el desarrollo de esta investigación.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por la beca otorgada para la realización de los estudios de posgrado. Al proyecto TEC NM 5888.16-P por los fondos destinados para la investigación.

Al Dr. Isaías de la Rosa Gómez por sus aportaciones científicas para el desarrollo de esta investigación, sugerencias y observaciones, siempre tan acertadas, reconociendo su templeza, sabiduría, valor y amor a la vida, que me ha transmitido e impulsado durante mi estancia. Gracias Doctor por sus consejos y paciencia, sin duda es una parte fundamental en mi formación.

A la Dra. María Teresa Olguín Gutiérrez por su constante y paciente seguimiento compartiendo su tiempo de manera generosa, por sus apreciados y relevantes enseñanzas, aportes, críticas, comentarios y sugerencias durante el desarrollo del presente trabajo.

A la Dra. María del Carmen Carreño De León, la Dra. Claudia Rosario Muro Urista, la Dra. Cristina Burrola Aguilar y Dr. Luis Gerardo Rossainz Castro por el aporte de su experiencia y conocimientos, que valieron de guía para llevar a cabo la presente investigación.

A la I.Q. Martha Manjarrez Olvera, la Q.F.B. Maribel Verónica Albiter López, I.Q. Enrique Aguirre Miranda por el apoyo profesional y humano brindado a esta investigación.

DEDICATORIAS

Primeramente, quiero dar gracias a Dios, por permitirme llegar a este momento tan importante con mi familia.

Papás esta tesis es más de ustedes que mía, gracias por siempre estar a mi lado. Mamá te agradezco por guiarme por el sendero de la vida de la mano de Dios, siempre orando por mí y alentarme a seguir adelante pese a cualquier circunstancia que se presente. A ti papá por enseñarme a levantarme cada vez que caigo, a enfrentar la vida con templanza, valentía y honor, y por enseñarme a siempre ir hacia adelante.

A mis hermanos (Patricia, Petra, Pedro, David y Xochitl), que me han sido mis compañeros de vida, dándome todo su apoyo, consejos y compañía.

A Robert por acompañarme y apoyarme durante esta aventura que decidí emprender, por la paciencia y comprensión ante las situaciones que se presentaron, además de aconsejarme con amor y alentarme para ser mejor y seguir en un constante aprendizaje.

RESUMEN

El crecimiento de la población ha aumentado considerablemente. Este cambio ha afectado significativamente al agua. Por lo tanto, numerosos investigadores han prestado especial atención a los tratamientos de agua, particularmente la desinfección del agua. Este artículo detalla la muerte microbiana de *Escherichia coli* (*E. coli*) suspendida en agua causada por zeolitas naturales modificadas con plata. La conductividad eléctrica (CE) y el pH se consideran los parámetros fisicoquímicos bajo investigación. Los materiales zeolíticos de diferentes regiones de México se caracterizaron por microscopía electrónica de barrido de bajo vacío (SEM), espectroscopia de rayos X de dispersión de energía (EDS) y difracción de rayos X. Se utilizó el análisis de activación neutrónica (NAA) para determinar la concentración de plata en las zeolitas modificadas con plata (ZGAg y ZChAg). La actividad bactericida de diferentes materiales zeolíticos se determinó a valores de conductividad eléctrica de 7, 100, 150 y 200 $\mu\text{s/cm}$. Para determinar la actividad bactericida de los materiales zeolíticos, se utilizó *E. coli* (ATCC 25922) suspendida en agua destilada estéril. Los datos experimentales sobre el proceso de desinfección se ajustaron al modelo de Chick para obtener la constante de inactivación. Los resultados proporcionan evidencia de las propiedades morfológicas típicas de la clinoptilolita. La cinética de la inactivación microbiana por diferentes materiales zeolíticos reveló que, a diferentes valores de conductividad eléctrica, la constante de desintegración celular es mayor para ZGAg que para ZChAg. En el caso de ZGAg, la constante cinética disminuye a medida que aumenta la conductividad. Sin embargo, el comportamiento opuesto se observa en ZChAg. La desorción de Ag a partir de materiales zeolíticos modificados es mayor para ZGAg que para ZChAg. La actividad bactericida y la desorción de Ag de las muestras zeolíticas están determinadas por la conductividad eléctrica del agua y la concentración de Ag en los materiales zeolíticos.

ABSTRACT

Population growth has increased considerably. This change has significantly affected water. Hence, numerous researchers have paid special attention to water treatments, particularly water disinfection. This paper details the microbial death of *Escherichia coli* (*E. coli*)

suspended in water caused by silver-modified natural zeolites. Electrical conductivity (EC) and pH were considered the physiochemical parameter under investigation. The zeolitic materials from different regions of Mexico were characterized by low-vacuum scanning electron microscopy (SEM), energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS), and X-ray diffraction. Neutron activation analysis (NAA) was used to determine the concentration of silver in the silver-modified zeolites (ZGAg and ZChAg). The bactericidal activity of different zeolitic materials was determined at electrical conductivity values of 7, 100, 150, and 200 $\mu\text{s}/\text{cm}$. The bactericidal activity of the zeolitic materials was against *E. coli* (ATCC 8739) suspended in sterile distilled water. The experimental data regarding the disinfection process were adjusted to Chick's model to obtain the inactivation constant. The results provide evidence of the typical morphological properties of clinoptilolite. The kinetics of microbial inactivation by different zeolitic materials revealed that at different electrical conductivity values, the constant of cell decay is greater for ZGAg than for ZChAg. In the case of ZGAg, the kinetic constant decreases as conductivity rises. However, the opposite behavior is observed in ZChAg. The desorption of Ag from modified zeolitic materials is greater for ZGAg than for ZChAg. The bactericidal activity and desorption of Ag from the zeolitic samples are determined by the electrical conductivity of water and the concentration of Ag in the zeolitic materials.

CONTENIDO

RELACIÓN DE TABLAS	iv
RELACIÓN DE FIGURAS	v
INTRODUCCIÓN	1
1. FUNDAMENTOS	4
1.1 ANTECEDENTES	4
1.2 AGUA.....	10
1.2.1 CALIDAD DEL AGUA	11
1.2.2. CLASIFICACIÓN DEL AGUA.....	12
1.2.2.1 Agua subterránea	12
1.2.2.2 Agua superficial	13
1.2.3 CARACTERÍSTICAS FÍSICO-QUÍMICAS DEL AGUA.....	13
1.2.3.1 Temperatura	13
1.2.3.2 Conductividad	14
1.2.3.3 Potencial de Hidrógeno (pH)	14
1.2.4 CONTAMINACIÓN DEL AGUA.....	15
1.2.4.1 Contaminación química del agua	15
1.4.2.3 Contaminación biológica del agua	16
1.4.2.4 Coliformes Totales y Fecales	17
1.3 DESINFECCIÓN	18
1.4 PLATA	20
1.4.1 EFECTOS DE LA PLATA SOBRE LA SALUD	20
1.4.2 NIVELES MÁXIMOS PERMITIDOS DE PLATA	21
1.4.3 PLATA COLOIDAL	22
1.4.4. MECANISMOS DE ACCIÓN DE LA Ag	22
1.4.4.1 La plata como microbicida	24
1.5 ZEOLITAS	25
1.5.1 ZEOLITAS NATURALES	27
1.5.2 PROPIEDADES DE LAS ZEOLITAS NATURALES	27

1.5.3 APLICACIÓN DE LAS ZEOLITAS	30
1.5.4 IMPORTANCIA DE LA CLINOPTILOLITA	30
1.5 MODELO DE CHICK	34
1.6 MODELO SIGMOIDAL.....	35
2. MÉTODO	36
2.1 PREPARACIÓN DE LA ZEOLITA GUERRERO Y CHIHUAHUA	38
2.1.1 Acondicionamiento con sodio	38
2.1.2 Acondicionamiento con Plata	38
2.2 CARACTERIZACIÓN DE LA ZEOLITA DE GUERRERO	39
2.2.1 Microscopia electrónica de barrido (MEB)	39
2.2.2 Difracción de rayos-X (DRX)	39
2.2.3 Activación Neutrónica (AAN)	39
2.3 MICROORGANISMOS.....	40
2.3.1 Resiembra	40
2.3.2 Cultivo de noche	40
2.4 CARACTERIZACIÓN DEL AGUA DESIONIZADA	41
2.5 DETERMINACIÓN DE LA ACTIVIDAD BACTERICIDA DE LAS ZGAg, ZChAg, EN UN SISTEMA DE LOTE	41
2.5.1 Determinación de Ag en efluente	42
2.6 AGUA DE POZO	43
2.6.1 Muestreo	43
2.6.2 Caracterización físico-química-biológica del agua de pozo	43
2.7 DETERMINACIÓN DE LA ACTIVIDAD BACTERICIDA DE LAS ZGAg, ZChAg EN UN PROCESO EN FLUJO CONTINUO CON AGUA DE POZO	44
2.7.1 Filtración en membrana	44
2.7.2 Determinación de Ag en efluente	45
3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	46
3.1 CARACTERIZACIÓN DE ZEOLITAS	46
3.1.1 Morfología y composición elemental (EDS)	46
3.1.2 Composición mineral y cristalinidad	49
3.1.3 Análisis por Activación Neutrónica (AAN)	50

3.2 INFLUENCIA DE LA CONDUCTIVIDAD ELÉCTRICA (CE) Y pH EN LA ACTIVIDAD ANTIMICROBIANA DE MATERIALES ZEOLÍTICOS FRENTE A <i>E. COLI</i> EN LOTE A 25°C	51
3.2.1 ZGAg	51
3.3.2 ZChAg	56
3.2.3 Cinética del proceso de la mortandad microbiana	60
3.3 INFLUENCIA DE LA CONDUCTIVIDAD ELÉCTRICA (CE) y pH EN LA ACTIVIDAD ANTIMICROBIANA DE LOS MATERIALES ZEOLÍTICOS FRENTE <i>E. coli</i> . EN LOTE A 15°C... 63	
3.3.1 ZGAg	63
3.3.2 ZChAg	66
3.3.3 Cinética del proceso de la mortandad bacteriana	69
3.4 INFLUENCIA DE LA CONDUCTIVIDAD ELÉCTRICA (CE) y pH SOBRE LA ACTIVIDAD ANTIBACTERIANA DE LOS MATERIALES ZEOLÍTICOS FRENTE A <i>E. COLI</i> CON AGUA DE POZO EN SISTEMA DE LOTE.....	72
3.4.1 ZGAg	72
3.4.2 ZChAg	73
3.4.3 Cinética del proceso de la mortandad microbiana	75
3.5 INFLUENCIA DE LA CONDUCTIVIDAD ELÉCTRICA (CE) y pH EN LA ACTIVIDAD ANTIMICROBIANA DE LOS MATERIALES ZEOLÍTICOS FRENTE A <i>E. COLI</i> CON AGUA DE POZO EN FLUJO CONTINUO DE 5mL/MIN	78
3.5.1 ZGAg	78
3.4.2 ZChAg	79
3.5.3 Modelo cinético desinfección de flujo continuo de ZGAg y ZChAg	81
PROPUESTA DE MECANISMO DE DESINFECCIÓN	83
CONCLUSIONES	84
REFERENCIAS.....	86
ANEXO A.....	104
ANEXO B.....	116
ANEXO C.....	118

RELACIÓN DE TABLAS

Tabla 1.1 Comparativo de agua subterránea y de pozo profundo artesano.....	13
Tabla 1.2 Índices de dureza del agua	16
Tabla 1.3 Métodos de desinfección del agua	19
Tabla 1.4 Concentraciones máximas permitidas de metales pesados.....	21
Tabla 1.5 Concentraciones máximas permitidas de metales pesados.....	34
Tabla 2.1 Normas para la caracterización de agua.....	41
Tabla 2.2 Condiciones de operación.....	41
Tabla 2.3 Normas Oficiales Mexicanas para caracterización de agua de pozo.....	43
Tabla 3.1 Composición elemental de los materiales zeolíticos.....	48
Tabla 3.2 Análisis por activación neutrónica de los materiales zeolíticos.....	49
Tabla 3.3 Influencia de la CE sobre la constante de inactivación de <i>E. coli</i> empleando ZGAg y ZChAg como agentes antibacterianos y desorción de la Ag del material zeolítico.....	61
Tabla 3.4. Influencia de la CE sobre la constante de inactivación de <i>E. coli</i> empleando ZGAg y ZChAg como agentes antibacterianos y desorción de la Ag del material zeolítico.....	70
Tabla 3.5. Influencia de la CE y pH sobre la constante de inactivación de <i>E. coli</i> empleando ZGAg y ZChAg como agentes antibacterianos y desorción de la Ag del material zeolítico en un sistema de lote con agua de pozo.....	76
Tabla 3.6. Parámetros obtenidos de modelo cinético de desinfección flujo continuo.....	82

RELACIÓN DE FIGURAS

Figura 1.1 <i>E. coli</i>	18
Figura 1.2 Mecanismo microbicida de la plata.....	24
Figura 1.3 Estructura de la Clinoptilolita.....	32
Figura 1.4 Proceso de formación de una zeolita.....	33
Figura 2.1 Actividades del desarrollo experimental, a) etapa A, b) etapa B.....	36-37
Figura 3.1. Micrografías MEB.....	47
Figura 3.2. Patrones de difracción de rayos-X.....	50
Figura 3.3. Condición ZGAg _{C1,25}	53
Figura 3.4 Condición ZGAg _{C2,25}	54
Figura 3.5. Condición ZGAg _{C3,25}	55
Figura 3.6 Condición ZGAg _{C4,25}	56
Figura 3.7 Condición ZGAg _{C5,15}	65
Figura 3.8 Condición ZGAg _{C6,15}	66
Figura 3.9 Condición ZChAg _{C5,15}	68
Figura 3.10 Condición ZChAg _{C6,15}	68-69
Figura 3. 11 Condición ZGAg _{C7,15}	73
Figura 3.12. Condición ZGAg _{C8,15}	75
Figura 3.13 Condición ZGAg _{C9,15}	79
Figura 3.14 Condición ZChAg _{C10,15}	80-81

INTRODUCCIÓN

La presente investigación refiere a un proceso de desinfección de agua mediante el uso de zeolitas naturales acondicionadas con plata, como un método alternativo para el tratamiento terciario de aguas residuales, considerando la influencia de los parámetros fisicoquímicos.

En el comunicado de las Naciones Unidas sobre el Desarrollo de los Recursos Hídricos en el Mundo 2020 destaca el deterioro de los recursos hídricos. Esto aumenta la probabilidad de fracaso en términos del Objetivo 6 del Programa de las Naciones Unidas para el Desarrollo, a saber, agua limpia y saneamiento. El objetivo es proporcionar agua limpia y saneamiento para el mundo entero en los próximos 10 años (UNESCO, 2020).

El agua es conocido como el "disolvente universal" (Gómez, 2015). Esta propiedad se debe a su estructura molecular, que le permite disolver compuestos iónicos y compuestos polares. Esta característica hace que el agua sea extremadamente importante debido a que tiene numerosas aplicaciones (Pérez, 2016).

Actualmente existen numerosas metodologías para determinar la contaminación microbiana en el agua (Hernández *et al.*, 2016). Sin embargo, la duración y los costos de dichos análisis han demostrado ser obstáculos para el establecimiento de normas de calidad microbiana en el agua para consumo humano (Ríos, 2017).

Existen numerosos métodos para la desinfección del agua, como la cloración, la yodación, la ozonización, los rayos ultravioleta radiación y tratamiento con sales de plata (AgNO_3). Uso de yodo, ozono y cloro para la desinfección química crea subproductos como los trihalometanos que pueden causar cáncer. Otros métodos, como la radiación UV y la ósmosis inversa, son muy costosas (Dirisu *et al.*, 2019; Veliz *et al.*, 2018). Una estrategia para controlar los microorganismos en los sistemas de tratamiento de agua es la implementación de zeolitas naturales modificadas con plata (Ag^+) (Cerrillo *et al.*, 2020; Rodríguez *et al.*, 2017) así como nanopartículas de plata en zeolitas porque son desinfectantes potentes (Kedziora *et al.*, 2018; Aparicio *et al.*, 2021; Park *et al.*, 2017; Lalley *et al.*, 2014; Gonzaga

et al.,2018; Hui *et al.*,2011; Li *et al.*,2008; Jayaprakash *et al.*,2015). La ventaja más importante del uso de zeolitas naturales modificada con plata es la doble funcionalidad que tienen, por un lado, como agentes antimicrobianos, y, por otro lado, como intercambiadores de iones para eliminar cationes contaminados presentes en las aguas residuales. Además, estos naturales las zeolitas pueden disminuir la dureza del agua de pozo.

En diferentes regiones de México y el mundo, se encuentran zeolitas naturales y cada una presenta características diferentes, por lo tanto, distinta capacidad de intercambio catiónico (Park *et al.*, 2017), Estas propiedades están definidas principalmente por la concentración de plata contenida en la zeolita y, en consecuencia, su actividad antimicrobiana (Lehninger,2000). Esa actividad también depende de las propiedades fisicoquímicas del agua que se está tratando. Estos incluyen pH, temperatura y conductividad eléctrica, entre otros. (Soo-Hwan *et al.*, 2011).

El objetivo del presente trabajo, fue describir el comportamiento de la actividad microbicida de zeolitas naturales modificadas con plata, frente a *Escherichia coli* como microorganismo de prueba, a diferentes valores de pH, conductividad eléctrica (CE) y temperatura para determinar su influencia sobre la velocidad de decaimiento celular, en un proceso en lote y flujo continuo. El documento consta de tres apartados.

El apartado de fundamentos explica el recurso agua, describiendo las características fisicoquímicas más importantes; así como zeolitas naturales, sus principales propiedades y características; importancia y efectos de plata iónica, aspectos sobresalientes de la influencia de parámetros fisicoquímicos, como el pH, conductividad eléctrica (CE) y temperatura, así como estudios previos.

El apartado de metodología describe la molienda y tamizado a un tamaño determinado de las zeolitas naturales del Estado de Guerrero, Oaxaca y Chihuahua. Acondicionamiento con sodio y posteriormente con plata. Caracterización por microscopía electrónica de barrido y difracción de rayos X y absorción atómica (AA). Descripción del proceso de desinfección en lote y en flujo continuo.

En el apartado de resultados se analizan y discuten los datos obtenidos en la investigación. Se presentan las conclusiones, así como las recomendaciones para continuar con la línea de investigación.

1. FUNDAMENTOS

1.1 ANTECEDENTES

El agua es el factor abiótico imprescindible para la proliferación de la vida, por lo que es necesario disponer de métodos para obtener agua de calidad, y evitar que sea una vía de transmisión de enfermedades. El control se logra mediante diversos métodos de desinfección, empleado agentes físicos, biológicos o químicos; utilizando el agua como vehículo.

Se han realizado investigaciones para estudiar a la Ag^+ como agente bactericida en sistemas de desinfección de agua, frente a diferentes tipos de microorganismos (Cerrillo *et al.*, 2020; Gonzaga *et al.*, 2018; Betancur *et al.*, 2016 ; Aparicio, 2018; Park *et al.*, 2017), encontrando que tiene propiedades bactericidas cuando es utilizado en zeolitas naturales como medio de soporte; gracias a su capacidad de intercambio iónico, adsorción y tamiz molecular, permitiendo que los iones de plata sean intercambiados en la zeolita y teniendo un medio de desinfección de agua. Diversos autores han estudiado el efecto bactericida de la zeolita acondicionada con plata. A continuación, se presenta el estado del arte respecto a esta investigación.

Cerrillo *et al.* (2020), evaluaron dos zeolitas acondicionadas con plata contra dos microorganismos *S.aureus* y *E.coli*, demostrando que la estructura es cristalina y la relación Si/Al es un factor importante para el decaimiento bacteriano.

Xu *et al.* (2019), investigaron la dependencia de la temperatura del agua en relación entre la conductividad térmica y la saturación de las arcillas lateríticas. Reportaron mediciones de conductividad térmica de dos arcillas lateríticas con agregados y doble porosidad en diferentes saturaciones y temperaturas. Los resultados de las pruebas indicaron que la conductividad térmica aumenta con la temperatura creciente. Las pruebas de porosimetría de intrusión de mercurio (MIP) también se realizaron para observar la distribución de tamaño de poro (PSD) de las arcillas lateríticas, lo que puede explicar la diferencia en el

efecto de la temperatura en la conductividad térmica. El modelo de transferencia de calor de contacto entre partículas (IPCHT) proporciona un buen acuerdo con los datos de prueba a temperaturas que oscilan entre 5 y 90°C para las arcillas lateríticas. Las curvas de retención de agua y suelo desempeñan un papel importante en la predicción de la conductividad térmica por el modelo IPCHT, que puede mejorarse aún más mediante microestructura y la configuración de fase.

Aparicio *et al.* (2018), evaluaron la desinfección de *E. coli* y coliformes en suspensión con agua de pozo artesanal; empleando clinoptilolita-Ag (Ag^+/Ag^0). Se evaluó la eficiencia de inhibición, así como los mecanismos de desorción de plata. Se encontró que la desorción de Ag es proporcional a la inhibición de células microbianas. La desorción de Ag depende de las características fisicoquímicas del agua y de la especie química de Ag.

Gonzaga *et al.* (2018), trabajaron con un consorcio de microorganismos (*Escherichia coli*, *Staphylococcus aureus*, y *Candida albicans*), en un sistema de flujo continuo a 5 mL/min con ZGAg, con un lecho de 300 y 400 mg de zeolita, probado su efecto de microbicida. Encontrando que el volumen de agua fue mayor para *E. coli* que *S. aureus* y *C. albicans* para 300 y 400 mg de ZGAg y el volumen variaba dependiendo de la masa del material zeolítico microbicida. La resistencia de el microorganismo al material zeolítico fue cambiado de acuerdo a los microorganismos adentro un consorcio. Los datos experimentales de desinfección se ajustaron a un modelo logístico no lineal y la masa del ZGAg y el tipo de microorganismo afectan a los parámetros t_{50} y K.

Kedziora *et al.* (2018), encontraron los diferentes métodos de modificación de la estructura química y física de la plata, el cual puede aumentar su potencial antibacteriano. Las propiedades físico-químicas de las nanopartículas de plata y su interacción con células vivas difiere de los iones de plata, además, del modo de acción y probable mecanismo bacteriano de resistencia.

Barros *et al.* (2017), investigo la conductividad de diferentes tipos de agua, así como la influencia de los iones presentes respecto al temperatura.

Rodríguez-Méndez *et al.* (2017), investigaron la formación y crecimiento de nanopartículas y micropartículas de plata, a partir de una zeolita natural modificada con plata (zeolita-Ag), mediante descargas de barrera dieléctrica pulsada (PDBD) en agua destilada. Se reportó que, a mayor tiempo de exposición, se formaron micropartículas con una distribución de espacio sobre la zeolita-Ag. La actividad antibacteriana se determinó cualitativamente frente a *Escherichia coli* basándose en la zona de inhibición producida.

Akhigbe *et al.* (2016), estudiaron la eliminación simultánea de *Escherichia coli* y metales (Pb, Cd y Zn) en un sistema de flujo continuo y proporcionó una visión de los mecanismos implicados que matan las células bacterianas en contacto con zeolita modificada de plata. Los resultados mostraron desinfección completa y extracción de metales a 570 minutos de tiempo de contacto, a partir de entonces *E. coli* avanza seguido de Cd y Zn a 1080 min. Debido a la alta selectividad de la zeolita para la eliminación de Pb, no se observó ningún avance hasta 7920 minutos de tiempo de ejecución del proceso.

Anjum *et al.* en 2016, examinaron la utilización de diversas clases de nanomateriales para los procesos de tratamiento de agua residual, encontrando que las nano-partículas se pueden integrar con procesos biológicos (membrana de algas, digestión anaeróbica, célula de combustible microbiano) para mejorar el proceso de desinfección del agua.

Rossainz-Castro *et al.* (2016), modificaron zeolita proveniente del estado de Chihuahua con iones de plata y cobre, para evaluar el efecto microbicida de *Escherichia coli* y *Candida albicans*, encontrando que cuando la masa de ZChAg aumenta, los microorganismos de supervivencia disminuían notablemente. *E. coli* y *C. albicans* mostraron mayor resistencia al contacto con ZChCu incluso cuando la masa de dicho material era 1020 veces mayor que la masa de ZChAg. Utilizó el modelo matemático de Chick y Chick-Watson para validar los datos, mostrando que la cinética del proceso de desinfección dependía de la desorción del ion de intercambio.

Tekin y Bac (2016), realizaron una aplicación de la zeolita X intercambiada por iones (Zn^{+2} y Cu^{+2}), encapsulados en una molécula fragancia. El comportamiento antimicrobiano de la zeolita X, fueron estudiados por el método de difusión del disco. Las muestras de zeolita mostraron excelentes actividades antimicrobianas contra *Escherichia coli*, *Staphylococcus aureus* y *Pseudomonas aeruginosa*, *Candida albicans* y *Aspergillus niger*. Los resultados mostraron que la encapsulación es eficiente como portador de fragancias con liberación prolongada para la desinfección.

Gutiérrez (2015), realizaron el diseño de una planta compacta flexible para potabilizar agua, utilizando zeolita como material filtrante y alternativa como floculante y sistemas informativos para la planta.

Córdova *et al.* (2014), trabajaron con Pb incorporándolo en las zeolitas como chabazita y acetato de plomo ($Pb(CH_3COO)_2 \cdot 3H_2O$), con el fin de conocer, por una parte, la capacidad del mineral para alojar dicho metal después de ser activada y conocer la capacidad de retención del metal después de un proceso reversible a la incorporación de Pb (activación). La zeolita es capaz de capturar plomo en aproximadamente un 27% (en peso) y que el porcentaje de plomo retenido en las zeolitas después de la activación, sin tratamiento térmico, es de 81% en promedio, mientras que en la zeolita con tratamiento térmico es de 90.6 %.

Dolić *et al.* (2015), modificaron la superficie de carbón activado (GAC), zeolita (Z), y dióxido de titanio (T) y se activaron con Ag^+ , los materiales usados en el tratamiento de agua se estudió la cinética de adsorción y desorción,

Aparicio (2013), estudiaron las constantes cinéticas de la desinfección de agua con plata, para desarrollar un dispositivo de desinfección de agua a base de clinoptilolita mexicana impregnada con dicha especie metálica, para inhibir células bacterianas.

Gonzaga (2013), utilizaron una zeolita Guerrero acondicionada con plata (ZGAg) para evaluar un proceso de desinfección del agua contaminada con un consorcio de bacterias

Gram positivas y negativas, considerando un sistema de flujo continuo. Los resultados mostraron que la desinfección total del agua se alcanza a las 7 horas de iniciado el proceso. La zeolita natural en su forma sódica y el agua amoniacal, no presenta actividad microbicida frente al consorcio microbicida.

Arango (2012), estudió el efecto del pH y la conductividad sobre el proceso de electrocoagulación de aguas residuales de la industria láctea. Se aceptó un diseño experimental factorial 3x2x3 cuyos parámetros fueron: pH, densidad de corriente eléctrica y tiempo de tratamiento. Los mayores porcentajes de remoción de DQO se dieron para pH de 5, una densidad de corriente eléctrica de 43.23 A/m³ y un tiempo de 15 minutos, bajo estas condiciones se removió el 93.99 % de la DQO. Durante este proceso de electrocoagulación se presentó un incremento del pH de la solución acuosa, equivalente 1.5 a 2.0 unidades. Adicionalmente, la conductividad del medio acuoso presenta una disminución durante el tratamiento a estas condiciones

Rossainz (2013), caracterizó por difracción de rayos-X, a la zeolita natural, evaluando la actividad microbicida de la clinoptilolita acondicionada con plata (ZAg) frente a *Escherichia coli*, en presencia del ion sulfato contenido en agua residual de origen municipal, en un sistema de lote. De acuerdo con los resultados obtenidos, los sulfatos no intervienen sobre la actividad microbicida de la ZAg. Se encontró que los contra-iones (Mg²⁺) no incrementan la actividad bactericida de la ZAg y la zeolita acondicionada con sodio ZNa, no favorece la mortalidad microbiana.

Lee *et al.* (2011), estudiaron las actividades antibacterianas de las nanopartículas de plata (Ag-nps) en *Stapilococcus aureus* y *Escherichia coli*, midiendo las curvas de crecimiento, formación de especies reactivas de oxígeno, fuga de proteínas y la actividad deshidrogenasa de lactato implicadas en la cadena respiratoria, bajo condiciones de temperaturas (17, 25 y 37°C) y pH (5.6, 7.2, y 8.2) de incubación, mostrando que fueron inhibidas por las Ag-nps y la actividad antibacteriana de Ag-NPs no fluctuó con la temperatura o el pH.

Reiff y Witt (2010), encontraron que, en cambios bruscos, continuos y radicales de pH, sirven para desinfectar aguas contaminadas; así como la relación de temperatura vs tiempo, produce desinfección.

Teutli-Sequeira *et al.* (2009), trabajaron con zeolitas, para la eliminación del cadmio en soluciones acuosas, estudiando el efecto del pH y el tiempo de contacto en el proceso de adsorción. Encontrando que la adsorción óptima fue en el rango de pH de 4 a 6. El equilibrio de la sorción se obtuvo en aproximadamente 48 h a una temperatura de 25 °C.

Contreras (2009), encontraron que la zeolita cúprica es un agente microbicida eficiente al 100%, para la *E. coli* suspendida en agua de la llave, a partir de las 2 horas; sin embargo, para el caso de la *C. albicans*, la eficiencia es de alrededor del 95%, para un tiempo de 24 horas. La cantidad de zeolita que se emplea para el proceso de desinfección del agua, depende de las características del microorganismo considerado como indicador de contaminación.

De la Rosa (2007), determinaron la cantidad de plata en los efluentes de desinfección utilizando espectroscopia de absorción atómica. La inactivación de la Zeolita Guerrero fue determinada mediante las curvas de progreso del modelo reportado por Gupta *et al.*, (2000). En este se encontró que cuando la concentración de plata en los efluentes es de menos de 0.6 mg/mL el porcentaje de supervivencia bacteriana incrementa y por lo tanto el volumen de desinfección del agua disminuye.

De la Rosa (2007), trabajaron con zeolitas provenientes del estado de Oaxaca y Sonora, y determinó el coeficiente de letalidad específica del agua utilizando el método Chick-Watson. La desinfección cinética fue llevada a cabo en dos pasos, dependiendo de la naturaleza del agua en contacto con zeolitas acondicionadas con plata usada como agente bactericida. Los coeficientes específicos de letalidad mostraron que la zeolita Oaxaca es más eficiente como agente bactericida en presencia de *E. coli* en agua residual.

Kim *et al.* (2005), demostraron que la eficacia antimicrobiana de las nanopartículas de plata era aproximadamente una vigésima que la del ión de plata. En donde la Ag-nps, era más biocida en pH más alto en contraste con el ión de plata. Además, se demostró que las partículas nano plateadas alteraban la membrana externa de *E. coli*, causando posteriormente su agregación. Por otro lado, los iones de plata difusos en la célula, dañan la membrana citoplasmática sin alterar la membrana externa de *E. coli*.

Sánchez (2005), construyeron un concentrador solar de paredes planas en el cual indagó el método de desinfección solar del agua de consumo humano, para comunidades rurales, logrando una desinfección de ln 4-5 UFC de coliformes totales y *E. coli* empleando de 3-4 h de exposición a la radiación solar.

Rivera (2000), caracterizaron una zeolita natural utilizando rayos-X, microscopia y espectrofotometría de infrarrojo. La composición elemental de la zeolita fue determinada por absorción atómica y microanálisis. *Escherichia coli* y *Streptococcus faecalis* como indicadores de contaminación fecal del agua, donde se observó el efecto antibacterial en la zeolita acondicionada con plata. *Escherichia coli* y *Streptococcus faecalis* del agua, con alta concentración de plata soportado en el material zeolítico en contacto durante 2 horas. Dentro de estas condiciones el nivel de plata retirado del agua es de 50 mg.

Kusnetsov *et al.* (2001), reportaron que los iones de plata a una concentración de $3\mu\text{g}/\text{L}$ era suficientemente para controlar el crecimiento de *Legionella* en agua caliente, sin embargo, contra *Mycobacterium* no tuberculosas y otras bacterias heterotróficas, esta concentración no es suficiente.

1.2 AGUA

El informe sobre el Desarrollo Mundial del Agua (2020), hace mención sobre la afectación de los recursos hídricos mundiales asentando un peligro para el logro del Objetivo de Desarrollo Sostenible N° 6 de la Agenda 2030 de las Naciones Unidas, cuya meta es conseguir el acceso al agua limpia y saneamiento para los próximos diez años.

Considerando que, en el mundo existen 2.200 millones de personas privadas de acceso al agua potable y 4.200 millones que sufren estrés hídrico, escasez severa de agua (WATER, 2020).

Se considera que el agua es el solvente universal (Bejarano *et al.*, 2019), esta propiedad está relacionada con su estructura molecular, que le permite disolver compuestos iónicos y polares, y solubilizar compuestos de carácter lipídico. Esta característica le confiere al agua gran importancia, teniendo diversas aplicaciones (Pérez, 2016).

Las mejoras en el suministro de agua son oportunidades para solucionar problemas de Salud Pública. De ahí la importancia de establecer modelos de evaluación y gestión integral que permitan su calidad (Ríos *et al.*, 2017).

Diversos investigadores han realizado investigación y desarrollo de tecnologías sustentables para la desinfección de agua; contando con una normatividad cada vez más estricta.

Actualmente existen múltiples metodologías para detectar la contaminación microbiológica del agua. Sin embargo, los costos que representan los tiempos de análisis y el aislamiento de los microorganismos en cultivo puro, han sido obstáculo para establecer la calidad microbiana del agua para consumo humano (Ríos *et al.*, 2017).

Existiendo la necesidad de establecer métodos de tratamiento que eviten o limiten la propagación de enfermedades infecciosas.

1.2.1 CALIDAD DEL AGUA

La calidad del agua para el consumo humano es un atributo definido, que depende de las condiciones ambientales del lugar en donde se encuentran las fuentes de suministro; cada uso requiere un determinado estándar de calidad. Por esta razón hay que preservar y

mantener libre de contaminación el área natural que proporciona la fuente de agua (Henniger *et al.*, 2000; Barahona-Martínez *et al.*, 2010).

1.2.2. CLASIFICACIÓN DEL AGUA

En el año de 2018, el 60.8 % del agua para uso de consumo provino de fuentes superficiales (ríos, arroyos, lagos y presas), el resto de fuentes subterráneas (CONAGUA, 2019).

De acuerdo con las estimaciones, el 97% del volumen de agua existente en el planeta es salada y se encuentra en océanos, mientras que menos del 3% es agua dulce o de baja salinidad (CONAGUA, 2016):

1.2.2.1 Agua subterránea

El agua subterránea en México es la fuente principal de abastecimiento de ciudades y zonas rurales, ya que más de 65 % del total de agua de estos lugares, se necesitan para el desarrollo de sus actividades diarias (CONAGUA, 2016). Actualmente, la gestión del agua subterránea en México no es práctica, pues no existen mecanismos eficientes para su disponibilidad en los acuíferos, volumen de extracción y grado de contaminación (Barranco, 2018).

El agua subterránea presenta por naturaleza: menos pérdidas por evaporación, exposición a la contaminación y es menos afectada por las variaciones climáticas, gran distribución espacial, no hay pérdida en el almacenamiento y la temperatura del agua es constante (CONAGUA, 2016). En la tabla 1.1 se muestran parámetros fisicoquímicos del agua subterránea, considerando de 30 m (pozo artesano) a 300 m (pozo profundo) de profundidad.

Tabla 1.1. Comparativo de agua subterránea de pozo profundo y artesano

ORIGEN DE MUESTRA	POZO ARTESANO	POZO PROFUNDO
Profundidad de Pozo	<30 m	>30m
Conductividad ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	3,400	1,000
Cloro (mg/L)	599	203
HCO_3 (mg/L)	751	239
NO_3 (mg/L)	13.5	6.0
Na (mg/L)	227	44
pH	7.22	7.20

Fuente: Foster *et al.*, 2002.

1.2.2.2 Agua superficial

El agua superficial en México se encuentra en más de 5 mil presas y bordos (CONAGUA, 2016). Es importante conocer de disponibilidad de agua superficial almacenada en las principales presas del país. Esta agua se puede utilizar para riego, como agua potable, para generación de energía eléctrica y otros usos; también se encuentra en los ríos del territorio nacional. La disponibilidad del recurso se encuentra relacionada con la calidad del mismo, para el uso que se quiera destinar (CONAGUA, 2021).

1.2.3 CARACTERÍSTICAS FÍSICO-QUÍMICAS DEL AGUA

Se han realizado experimentos haciendo cambios radicales del pH con el fin de desinfectar aguas contaminadas. Otros experimentos han mostrado que los cambios bruscos y repentinos de alta a baja temperatura, sin requerimiento de tiempo de permanencia, también son efectivos para eliminar microorganismos (Reiff y Witt, 2010). A continuación, se explican los factores físicos, tales como temperatura, pH y conductividad.

1.2.3.1 Temperatura

La temperatura es un factor abiótico que regula procesos vitales para los organismos vivos, así como también afecta las propiedades químicas y físicas de otros factores abióticos en

un ecosistema. Revela que existe un contraste o gradiente de energía que provoca transferencia de calor (Fuentes y Massol, 2002).

Las variaciones de temperatura afectan la solubilidad de sales y gases en agua, tanto químicas como microbiológicas. Aunque la temperatura del agua superficial está ligada a la irradiación (Marin, 2010).

La temperatura tiene efecto en el metabolismo, la nutrición y reproducción de microorganismos y adaptación ambiental, para sobrevivir en el medio ambiente con temperaturas extremas ha sido ampliamente discutida en la literatura científica (Madigan, 2011).

1.2.3.2 Conductividad

Es producida por los electrolitos disueltos en agua, influyendo: terreno drenado, composición mineralógica, tiempo de contacto, pH y gases disueltos (Marin, 2010). La conductividad puede relacionarse a la pureza química del agua, cantidad de sólidos disueltos, concentración de sales, concentración de sólidos disueltos (mg/L) (Ribner, 1994).

1.2.3.3 Potencial de Hidrógeno (pH)

Indica la concentración de iones de Hidrógeno presentes en determinadas disoluciones. Influye en el equilibrio carbónico y en la actividad vital de los microorganismos acuáticos. Respecto a la secuencia de equilibrio de disolución del CO_2 , y CO_3^{2-} e insolubilización de HCO_3^- , son aniones que determinan el pH de un agua (Marin, 2010).

La fotosíntesis reduce el CO_2 disuelto de un agua, mientras que la respiración de los organismos heterótrofos produce CO_2 causando efectos contrarios. El valor de pH de aguas superficiales está entre 6-8,5, siendo las aguas subterráneas más ácidas que las superficiales (Marin, 2010).

1.2.4 CONTAMINACIÓN DEL AGUA

La contaminación del agua con materia orgánica e inorgánica está aumentando debido a las descargas de aguas residuales municipales e industriales, la intensificación de los cultivos (incluida la ganadería) y la reducción de la capacidad de dilución de los ríos, señala la ONU en el informe agua y cambio climático del 2020 (UNESCO, 2020). Los agentes infecciosos pueden ser transmitidos al hombre y seres vivos por el aire y alimentos, siendo el más común es el agua para consumo humano (Rocha, 2010).

Aproximadamente un tercio de la población mundial no tienen acceso a infraestructuras sanitarias de forma segura. Esto equivale a 2,100 millones de personas que no tienen acceso a potable (We are water, 2021).

Existen gran cantidad de cuerpos de agua, superficiales y subterráneos, contaminados (Flores y Montesillo, 2006). Cada 20 segundos muere una persona por consumo de agua contaminada. Esto significa 2 millones de muertes al año, la mayoría son niños menores (We are water, 2021).

La contaminación de agua tiene su origen por diferentes tipos de vertidos: aguas de procesos, aguas residuales de origen municipal y aguas blancas. El primero es un vertido de procesos productivos, por lo que su carga contaminante depende de la actividad industrial. El segundo es generado por aguas residuales de origen doméstico y el último, se les suele llamar “aguas crudas” por su carácter previo a la potabilización. Su importancia está en que son la base de la producción de agua para el consumo humano masivo (Flores y Montesillo, 2006).

1.2.4.1 Contaminación química del agua

Los contaminantes químicos del agua incluyen compuestos orgánicos e inorgánicos disueltos en el agua. Los contaminantes orgánicos e inorgánicos son compuestos que

proviene de desechos domésticos, agrícolas, industriales y de la erosión del suelo (Ecología, 2009). Siendo como principal el siguiente:

1.2.4.2 Dureza

Los cationes metálicos no alcalinos presentes en el agua como iones de calcio, sodio, estroncio, bario y magnesio en forma de carbonatos o bicarbonatos, se expresan como equivalentes de calcio y constituyen parámetros significativos en la calidad del agua. Estas sales resultan ser nocivas para consumo humano (NOM-127-SSA1-1994), ver tabla 1.2.

Tabla 1.2 Índices de dureza del agua

DENOMINACIÓN ppm DE CaCO₃	
Muy suaves	0-15
Suaves	16-75
Medias	76-150
Duras	150-300
Muy duras	Mayor a 300

Fuente: Valenzuela, 2004.

1.4.2.3 Contaminación biológica del agua

La contaminación biológica del agua, está asociada con la actividad agrícola ganadera y minera, debido a que los patógenos eliminados a través de las deyecciones y orinas animales son transportadas por escurrimiento de vías a los mantos acuíferos (Chagas *et al.*, 2006). Las concentraciones de virus y bacterias, son detectadas en las aguas vertidas al ambiente y en los biosólidos generados en plantas de tratamiento de aguas residuales (Bofill-Mas *et al.*, 2005).

Por lo que se reconoce que el agua es un vehículo importante para transportar los microorganismos causantes de enfermedades provenientes del aparato digestivo del hombre y de animales de sangre caliente (Murray *et al.*, 2009). La OMS (1994) establece

que el agua es apta bacteriológicamente para consumo humano si se encuentra exenta de microorganismos patógenos de origen entérico y parasitario intestinal (Bautista *et al.*, 2013).

Por otro lado, el uso de aguas residuales para el riego de cultivos es una práctica que aumenta día a día en áreas donde el agua, para este fin, es escasa. Sin embargo, los usuarios, al estar en contacto directo con las aguas residuales, adquieren enfermedades gastrointestinales causadas por coliformes totales y fecales y parásitos (Hernández-Acosta *et al.*, 2014).

1.4.2.4 Coliformes Totales y Fecales

El término “coliformes” describe a los microorganismos del tipo bacilos Gram negativos, no esporulados, aerobios o anaerobios facultativos que fermentan la lactosa con producción de ácidos y gases, aunque algunos pueden ser fermentadores tardíos o no fermentadores, como *Citrobacter* y *Serratia*, respectivamente (APHA, 1992).

La mayoría de los coliformes se encuentran en la flora del tracto digestivo del hombre o animales, por lo cual son expulsados especialmente en las heces, por ejemplo, *Escherichia coli*. Los coliformes son el grupo de microorganismos que se pueden encontrar en alimentos y bebidas, indicando prácticas higiénicas inadecuadas (Chagas *et al.*, 2006). Como los coliformes también pueden vivir en otros ambientes, se distingue entre coliformes totales y coliformes fecales.

Coliformes totales: son un grupo de microorganismos que comprenden varios géneros de la familia enterobacteriaceae, estas se encuentran ampliamente difundidas en la naturaleza, agua y suelo; es habitante normal del tracto intestinal del hombre y animales de sangre caliente; no forman esporas y son capaces de fermentar la lactosa con producción de ácidos y gases a una temperatura de 35° C en un tiempo máximo de 48 horas (Ramos-Ortega *et al.*, 2008).

Coliformes fecales (termotolerantes): Soportan temperaturas de hasta 45°C, en su mayoría se representan por *Escherichia Coli*, la presencia de coliformes fecales en el agua y alimentos, indica contaminación con materia orgánica de tipo fecal humana y animal (Camacho *et al.*, 2009)

***Escherichia coli*:** La denominación genérica coliformes significa con forma de *coli*, refiriéndose a la bacteria principal del grupo (*Escherichia coli*), el cual es un indicador de contaminación fecal, Gram negativo (figura 1.1), fermenta glucosa, lactosa, producen ácidos y gases, pero no acetilmetilcarbinol (Murray *et al.*, 2009; Díaz *et al.*, 2003).

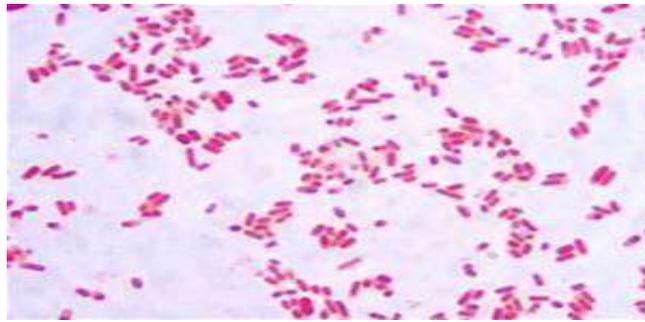


Figura 1.1 *E. coli* Fuente: Murray *et al.*, 2009.

1.3 DESINFECCIÓN

La desinfección del agua es un proceso selectivo y tiene como objetivo la eliminación y desactivación de microorganismos infecciosos. Un agente antimicrobiano es un compuesto químico que inhibe el crecimiento de los microorganismos (Oves *et al.*, 2015; Kahrs, 2008).

Existen diversos métodos de desinfección del agua físicos y químicos (Kahrs, 2008), tales como la cloración, yodación, ozonificación, radiación ultravioleta y el tratamiento con sales de plata (AgNO_3), (ver tabla 1.3).

Tabla 1.3: Métodos de desinfección de agua

Tratamientos	Observaciones	Ejemplos
Métodos Químicos		
Ozono	El O ₃ debe generarse <i>in situ</i> y usarse inmediatamente. La ozonización posee un elevado potencial oxidante, permitiendo eliminar e inactivar a los microorganismos patógenos del agua. Teniendo como característica principal la ausencia de efecto residual.	Gas ozono generado insitu.
Cloro y derivados	Logra la inactivación efectiva de una gran gama de patógenos su costo es bajo, y tiene un efecto residual fácilmente controlado y monitorizado que protege al agua de una reinfección.	Hipoclorito de calcio y/o sodio, cloro gaseoso, cloraminas, dióxido de cloro.
Bromo y sus derivados	Es empleado en pocas ocasiones.	Bromo y óxido de bromo.
Yodo y sus derivados	Utilizado en sanidad animal y plantas de transformación alimenticia.	Yodatos.
Ácidos y álcalis	Se emplea en procesos de reciclado de agua	Cal, hidróxido de sodio, ácido sulfúrico y ácido clorhídrico
Sales metálicas	Se emplea para desinfectar alimentos, raras veces para desinfectar agua	
UV	Procedimiento de alto costo, se garantiza la eliminación de entre el 99,9% y el 99,99 de agentes patógenos. Un inconveniente que tiene este tratamiento es su baja eficiencia cuando existe alta turbidez en el agua.	UV, rayos X y rayos γ
Tratamientos	Observaciones	Ejemplos
Métodos físicos		
Osmosis inversa	Es un fenómeno en el que se produce el paso o difusión de un disolvente a través de una membrana semipermeable, considerando una disolución más diluida a otra más concentrada.	Osmosis

Fuente: Kahrs, 2008; Solsona y Méndez, 2002.

Una estrategia para el control de microorganismos en sistemas de tratamiento de agua, es la implementación de zeolitas modificadas con plata (Ag⁺) (Rodríguez *et al.*, 2017) y nano

partículas de plata soportadas en zeolitas, debido a su capacidad de desinfección (Aparicio, 2018; Lalley *et al.*, 2014; Gonzaga, 2013; Hui *et. al.*, 2011; Li *et al.*, 2008).

1.4 PLATA

Posee las más altas conductividades térmica y eléctrica de todos los metales, se utiliza en puntos de contacto eléctrico y electrónico (Emsley, 2011). La plata ha sido utilizada desde la antigüedad para el tratamiento de quemaduras, heridas e infecciones bacterianas. Debido a que presenta propiedades antifúngicas y antibacterianas (Trejo, 2009).

Los persas mencionan en sus escritos el empleo de recipientes de plata para la conservación del agua. De la misma manera las civilizaciones Babilonias y griegas empleaban este mineral como desinfectante. Los romanos emplearon la plata como conservador de agua y de leche, evitando la descomposición de la última (Fontaine, 2004; Trejo, 2009).

Los usos más comunes de las sales de plata (nitrato de plata) son en fotografía porcelana, electroplateado, manufactura de tintas y acondicionamiento de zeolitas naturales (Leyva *et al.*, 2005, De la Rosa *et al.*, 2007).

1.4.1 EFECTOS DE LA PLATA SOBRE LA SALUD

Las sales de plata (AgNO_3), son letales en concentraciones de 2 g. Son absorbidos lentamente por los tejidos corporales, con la consecuente pigmentación azulada o negruzca de la piel llamada argiria (Lenntech, 2021).

Contacto con los ojos: Causa graves daños en la córnea.

Contacto con la piel: Causa irritación de la piel, cuando se tiene contacto repetido y prolongado, puede causar dermatitis alérgica.

Peligros de la inhalación: Exposición a altas concentraciones del vapor puede causar mareos, dificultades para respirar, dolores de cabeza o irritación respiratoria (Lenntech, 2021).

Peligros de la ingestión: Moderadamente tóxico. Puede causar molestias estomacales, náuseas, vómitos, diarrea y narcosis.

1.4.2 NIVELES MÁXIMOS PERMITIDOS DE PLATA

En México, la NOM-041-SSA1-1993, establece la concentración máxima permitida de plata en agua para el consumo humano, el cual es de a 50 ($\mu\text{g/L}$). metales pesados, establecidas por la Agencia de Protección al medio Ambiente de los Estados Unidos de Norte América (EPA), para agua potable (Tabla 1.4).

Tabla 1.4 Concentraciones máximas permitidas de metales pesados de acuerdo con la EPA

METAL	CONCENTRACIÓN DEL METAL (mg/L)
Cadmio	0.010
Cromo	0.050
Hierro	0.300
Cobre	1.000
Magnesio	0.050
Níquel	0.015
Plata	0.050
Plomo	0.050
Zinc	5.000

Fuente: EPA, 1986.

1.4.3 PLATA COLOIDAL

La plata tiene propiedades desinfectantes en su estado coloidal (0.01 a 0.001 micras) que permanecen en suspensión y que por su tamaño se cargan eléctricamente con mucha facilidad. En ese estado también es conocida como proteína de plata, sales de plata, proteína de plata ligera y proteína de plata fuerte. Las sales que se utilizan son: cloruro de plata y yoduro de plata (Solsona y Méndez, 2002).

La plata coloidal se utiliza como antiséptico, germicida, astringente, cáustico y para la esterilización del agua y dos hemorragias de la detención coagulando la sangre (LaFontaine, 2004). No elimina a los virus, pero se considera de gran eficacia para destruir diversas bacterias. Puede permanecer largo tiempo en el agua, pero debido a esa lentitud en las reacciones de eliminación de materia orgánica (Solsona y Méndez, 2002).

Las dosis recomendadas para una alta eficiencia germicida de la plata, están en el intervalo de 25 a 75 µg/L (Solsona y Méndez, 2002).

1.4.4. MECANISMOS DE ACCIÓN DE LA Ag

Los agentes antimicrobianos han sido reportados por interrumpir el proceso bioquímico en la membrana externa de las células según lo demostrado en el caso de los iones de plata (Ag^+). Este efecto se observa en concentraciones con una mayor magnitud de 10 veces que las utilizadas para las nano partículas de plata (Durán *et al.*, 2010).

El mecanismo exacto de la acción microbicida de la plata no ha sido investigado. Sin embargo, existen varios modelos que se han propuesto para describir los posibles mecanismos de acción con iones metálicos (Ag^0 , Ag^+) y nanopartículas metálicas (Ag), con base en los cambios morfológicos al interactuar con la superficie celular y estructurales encontrados en las células bacterianas (Simeonidis *et al.*, 2016; Rai *et al.*, 2009). Es importante mencionar que el mecanismo biocida de las nanopartículas Ag no ha sido bien

diferenciado del proceso de inhibición de los iones Ag. Existen reportes que establecen que son mecanismos que están ligados o colaboran en el mismo sentido (Su *et al.*, 2009).

La acción antimicrobiana de partículas de plata está ligada a cuatro mecanismos bien definidos:

- i. Adherencia de partículas de plata sobre la superficie de la pared celular y membrana
- ii. Penetración partículas de plata dentro de la célula y causar daño las estructuras intracelulares (mitocondrias, vacuolas, ribosomas) y biomoléculas (proteínas, lípidos y ADN).
- iii. Partículas de plata inducida por la toxicidad celular y el estrés oxidativo por generación de especies reactivas de oxígeno (ROS) y radicales libres.
- iv. La modulación de las vías de transducción de señales (Dakal *et al.*, 2016).

Varios estudios han demostrado que la generación de especies reactivas de oxígeno (ROS) y células de estrés oxidativo fueron los dos principales mecanismos responsables de la toxicidad o actividad antibacteriana de las partículas de Ag la presencia de partículas Ag conduce a la rotura de la membrana celular en la endocitosis y otras partes, a través de las cuales las partículas o los iones penetran en las células. Posteriormente, las partículas de Ag reaccionan con otras especies en matriz celular, tales como proteínas o glutatión para generar radicales de ROS o hidroxilo a través de reacciones Fenton. El exceso de ROS generados eventualmente lleva a la muerte celular a través de la destrucción de varias especies dentro de la matriz celular, (ver figura 1.2) por ejemplo, el ROS generado podría dañar el ADN por la inhibición del crecimiento celular, mediante la activación de la señalización cascadas en vía mitocondrial o por peroxidación lipídica. Los resultados de los va sugieren que hay una interacción significativa de las nanopartículas de Ag con las proteínas a través de los procesos metabólicos de purina (Simeonidis *et al.*, 2016; Kędziora *et al.*, 2018; Dakal *et al.*, 2016).

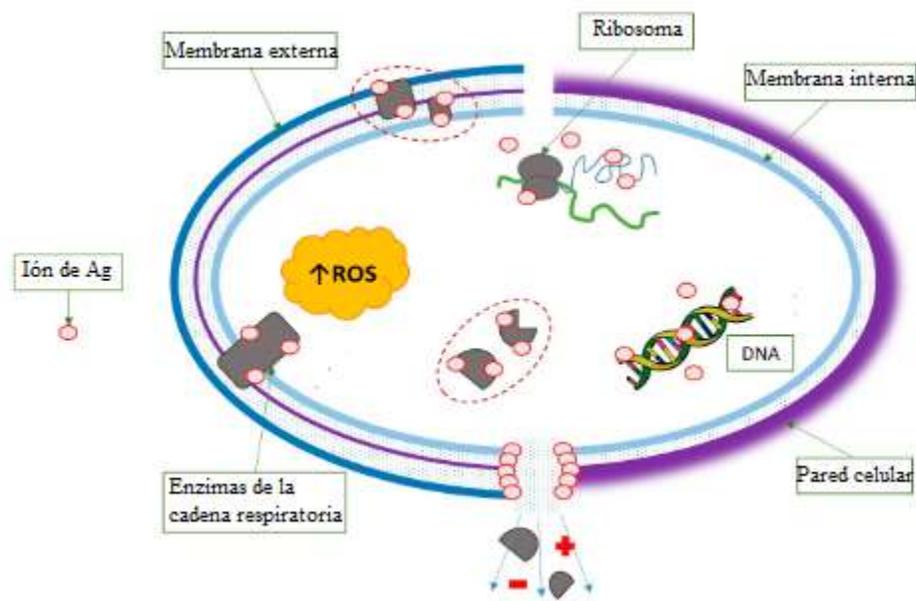


Figura 1.2 Mecanismo microbicida de la plata iónica Fuente:Kędziora *et al.*, 2018

1.4.4.1 La plata como microbicida

Los metales como la plata, el cobre, el mercurio, el manganeso y el hierro, entre otros; son buenos desinfectantes en el agua. Sin embargo, de todos ellos y por variadas razones, solo la plata ha tenido algún uso en la desinfección del agua para consumo humano (Park *et al.*, 2017; Betancur *et al.*, 2016; Jayaprakash *et al.*, 2015; Reiff y Witt, 2010; Solsona y Méndez, 2002), ha presentado una actividad germicida desde épocas muy remotas 400 años a. C.

En los años 70's surge el interés de la plata para la purificación del agua para beber y de piscinas, al colocar filtros de arena, grava o partículas de sílica gel cubiertas o impregnadas con pequeñas cantidades de plata. En Alemania, se empezaron a utilizar filtros caseros de cuarzo recubiertos con plata para la potabilización del agua, a este sistema se le llamó "Katadyn", el cual se utiliza en la actualidad (Namasivayam, 2014; De La Rosa, 2007; Ayala, 2010).

En los años 80's, se utilizó el nitrato de plata como antiséptico y servía para evitar infecciones en los ojos. En muchos lugares de Estados Unidos de América, se está

legislando el colocar gotas de 1 ó 2% de nitrato de plata en los ojos de los recién nacidos (De La Rosa, 2007).

Margraf, inventó material quirúrgico de plata, para evitar infecciones, así como de vestimentas tratadas con plata para pacientes con quemaduras, también se utilizó la plata en el tratamiento de úlceras estomágales e inclusive en enfermedades de transmisión sexual. Se observó que esta tiene un espectro bactericida mayor, en comparación de antibióticos y sulfamidas (Rivera, 1999).

La plata, presenta un amplio espectro antimicrobiano, siendo activo contra diversas bacterias, hongos, virus, levaduras y algas (Anfray *et al.*, 2017).

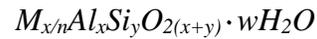
El mecanismo quimiosmótico de la actividad antimicrobiana de la plata en *Vibrio cholerae*, fue estudiado por Dibrov *et al.* (2002) y en sus investigaciones encontraron, que la plata a bajas concentraciones (milimolar), induce una fuga masiva de protones a través de la membrada de *Vibrio cholerae*, resultando una completa denergización, con un alto grado de probabilidad de muerte celular.

1.5 ZEOLITAS

El término zeolita viene del griego *zéo* y *líthos* que significa piedra que hierve o piedra efervescente (Córdova *et al.*, 2014 y Curi *et al.*, 2006). En 1756, con el descubrimiento de la stilbita por el mineralogista sueco Consted, las zeolitas fueron reconocidas por primera vez (Curi *et al.*, 2006).

Las zeolitas son rocas de origen mineral, de tipo aluminosilicato hidratado que pueden contar con metales alcalinotérreos y alcalinos en algunos de los sitios de su estructura cristalina, dado que cuando estos minerales se calientan a altas temperaturas se hinchan y desprenden burbujas. Su origen puede derivarse de múltiples materiales (Córdova *et al.*, 2014).

Durante las últimas décadas, diversos científicos y técnicos han estudiado sobre las zeolitas, llevando a cabo una labor de investigación muy amplia sobre su síntesis, estructura y propiedades (Curi *et al.*, 2006; Leyva y Sánchez, 2001). La fórmula general de la composición de las zeolitas es:



Donde los cationes M de valencia n neutralizan las cargas negativas del esqueleto estructural aluminosilicatos (Menconi, 2002).

Actualmente las zeolitas se usan exitosamente como un soporte de metales como Ag^+ , Cu^{2+} , Zn^{2+} , y Ni^{2+} , para la desinfección de aguas residuales, en donde su función principal es tener agua apta para reciclar o para su descarga a la red de drenaje (Gonzaga, 2013). Se clasifican de acuerdo a su origen (Ackley *et al.*, 2003)

a) Zeolitas naturales

Mordenita

Clinoptilolita

Chabazita

Erionita

Ferrierita

Analcima

Filipsita.

b) Zeolitas sintéticas

Zeolita Zc2

Zeolita Zc10

Zeolita ZCMC

Zeolita Z120

1.5.1 ZEOLITAS NATURALES

Se forman a partir de la precipitación de fluidos contenidos en los poros, tal como en la alteración de vidrios volcánicos. Los factores determinantes para la formación de diferentes zeolitas son: condiciones de presión, temperatura, actividad de las especies iónicas y presión parcial del agua. Existen cerca de 40 especies de zeolitas naturales conocidas, sin embargo, sólo algunas especies son ampliamente utilizadas (Sercalia, 2018; Curi *et al.*, 2006).

Las zeolitas poseen propiedades físicas y químicas de adsorción, intercambio iónico, tamiz molecular y catálisis, que han sido utilizadas en diferentes aplicaciones industriales (Fleitas y Rodríguez, 2011; Sercalia, 2018). Las zeolitas naturales, están constituidas principalmente de dos tipos de porosidad (Cejka y Colella, 2005):

- a) Primaria, atribuible a la presencia de microporos: confiere propiedades adsorbentes y una gran capacidad de intercambio catiónico debido a un desequilibrio de cargas que es función de la relación Si y Al.
- b) Secundaria, debida a los mesoporos

1.5.2 PROPIEDADES DE LAS ZEOLITAS NATURALES

Aunque existen más de cuarenta zeolitas naturales, sólo siete mordenita, clinoptilolita, chabazita, erionita, ferrierita, analcima y filipsita, resultan en cantidad y pureza suficientes para ser consideradas como explotables de fuentes naturales (Evangelista *et al.*, 2008). Poseen diferentes propiedades a continuación se mencionan la más relevante para la presente investigación.

1.5.2.1 Intercambio Iónico

Eichhorne en 1858, fue el primero que evidenció la capacidad de intercambio catiónico de las zeolitas (Bosch *et al.*, 2010). El intercambio catiónico surge del posicionamiento

isomorfa de aluminio en coordinación tetraédrica dentro de sus marcos Si/Al (Cejka y Heyrovsky, 2005).

Esto impone una carga negativa neta del marco, contrapesada por cationes mantenidos dentro de las cavidades y canales. El carácter iónico del enlace entre cationes intersticiales y el marco proporcionan intercambio catiónico; zeolitas con marcos abiertos permiten frecuentemente el intercambio con otros cationes en solución acuosa (Cejka y Heyrovsky, 2005).

En el caso de las zeolitas ocurre una sustitución por átomos trivalentes de aluminio lo que produce una carga neta negativa en la estructura que se compensa por cationes fuera de ella. Estos cationes son intercambiables de ahí la propiedad intrínseca de intercambio catiónico que también es una manifestación de la naturaleza de estructura cristalina microporosa, pues las dimensiones de sus cavidades y de los cationes que se intercambian determinan el curso del proceso (Cejka y Heyrovsky, 2005). El comportamiento de intercambio catiónico en las zeolitas depende de diversos factores que determinan la selectividad para determinados cationes:

- a) Naturaleza de los cationes: tamaño, carga iónica, forma.
- b) Temperatura
- c) Concentración de los cationes en solución.
- d) Aniones asociados con los cationes en solución.
- e) Solvente (agua, solventes orgánicos)
- f) Estructura de la zeolita-topología de la red, densidad de carga

1.5.2.2 Adsorción

La superficie de los sólidos es una región singular, que es responsable de muchas de sus propiedades. Los átomos que se encuentran en ella no tienen las fuerzas de cohesión compensadas, como ocurre en los átomos situados en el seno del sólido que es, en definitiva, responsable de las propiedades de adsorción de los sólidos. A distancias

suficientemente grandes, no existe interacción apreciable entre una molécula acercándose a una superficie, por lo tanto, la energía de este sistema es próxima a cero. A medida que la molécula se acerca a la superficie la energía del sistema comienza a disminuir debido a que las fuerzas de cohesión de los átomos de la superficie empiezan a verse compensadas. En otras palabras, el potencial de adsorción produce una fuerza atractiva que provoca el acercamiento de la molécula a la superficie de la zeolita (Curi *et al.*, 2006).

Cuando la distancia entre la superficie y la molécula libre comienza a disminuir, las fuerzas de repulsión (debidas a la proximidad de las capas de electrones de los átomos de la superficie con los átomos de la molécula libre) comienzan a ser importantes. Por lo tanto, existe una distancia para la cual la energía del sistema es mínima. La alta eficiencia de adsorción de las zeolitas está relacionada a la gran superficie interna que esta posee. Cuando el tamaño del poro disminuye se produce un incremento significativo del potencial de adsorción, ocasionado por el acercamiento de los potenciales de las paredes del poro. Así, para un mismo adsorbato, la interacción con las paredes del poro es mayor cuanto menor es el tamaño del poro, por tanto, mejor el confinamiento de la molécula adsorbida (García y Pérez, 2003).

1.5.2.3 Tamiz molecular

Las zeolitas son capaces de intercambiar sus iones metálicos en disoluciones acuosas; una vez hidratados, podían adsorber selectivamente distintos compuestos, por todo ello también se les llamaron tamices moleculares (Baerlocher *et al.*, 2007).

Las moléculas que tienen diámetros representativos eficaces lo bastante pequeños como para pasar a través de los canales, se fijan fácilmente por adsorción en los canales deshidratados y las cavidades centrales. Las moléculas demasiado grandes para pasar a través de los canales de la entrada se excluyen, dando lugar al "tamiz molecular", propiedad de la mayoría de zeolita (Carballo, 2004). La distribución de los poros en las zeolitas es uniforme, lo que les da un carácter de tamiz molecular (Gómez, 2001).

Los hidrocarburos de bajo peso molecular, como pentano y octano, poseen diámetros ideales seccionados transversalmente de alrededor de 4.3 Å, estos son atrapados fácilmente por las zeolitas; sin embargo, los hidrocarburos ramificados tales como iso-pentano e iso-octano, con diámetros de 5.0 Å más grandes, no son fijados por adsorción en este material (Carballo, 2004).

1.5.3 APLICACIÓN DE LAS ZEOLITAS

Las aplicaciones industriales de las zeolitas son consecuencia de sus propiedades físico químicas y la estructura de sus poros (Conradsom *et al.*, 2000). Estas propiedades resultan ventajosas, que han ocasionado la sustitución de otros productos convencionales por zeolitas en diversos procesos industriales. De estas propiedades, podemos distinguir como importantes (García y Pérez, 2003):

- a) Refinación de petróleo
- b) Adsorción
- c) Purificación del agua
- d) Separación-remoción de gases y solventes
- e) Agricultura y construcción
- f) Alimentación de ganado
- g) Intercambiador iónico
- h) Actividad catalítica

1.5.4 IMPORTANCIA DE LA CLINOPTILOLITA

Pirsson en el año de 1890, fue el primero en mencionar la clinoptilolita, pero la describió como ptililita (mordenita cristalizada). Schaller en el año de 1936, rectificó el nombre y le dio el prefijo “clino”, por su extensión oblicua, Mumpton en 1960, caracterizó la clinoptilolita por su composición química, sus propiedades ópticas y térmicas (De la Rosa, 2007). La clinoptilolita es la más abundante de las zeolitas naturales. De acuerdo con la clasificación de Breck 1974, la relación típica de Si/Al es de 4.1 a 5.6 y se encuentra en el

grupo estructural perteneciente a la familia de la Heulandita (Bosch *et al.*, 2010). En la cual predominan Na^+ , Ca^{2+} y K^+ como cationes de intercambio la zeolita que existe en forma natural. Se encuentra en los estados de Chihuahua, Guanajuato, Guerrero, Hidalgo, Jalisco, Michoacán, Oaxaca, Puebla, San Luis Potosí, Sinaloa, Sonora, Tlaxcala, Veracruz (Ostrooumov, 2006).

Este tipo de zeolitas presentan un gran potencial para ser aplicadas en distintos procesos de contaminación ambiental como eliminación de compuestos clorados, de hidrocarburos aromáticos, de alcanos y, sobre todo, de contaminantes en medios acuosos. Sobresale por su abundancia, bajo costo y disponibilidad; es una zeolita que tiene una estructura similar a una jaula consistiendo en tetraedros de aluminosilicatos (SiO_4 y AlO_4) unidos por átomos de oxígeno compartidos (Evangelista *et al.*, 2008).

La presencia de AlO_4 origina un exceso local de carga la cual es neutralizada por los denominados cationes de compensación, tales como Na, K, Ca, Sr, Mg, Fe, etc. Los cationes de compensación presentes en la estructura de la clinoptilolita pueden ser desplazados o sustituidos, de acuerdo a su radio iónico y concentración de carga. A esto se le conoce como capacidad de intercambio catiónico (CIC), que está relacionada con la cantidad de Al presente en la red zeolítica como iones $(\text{AlO}_4)^-$ y depende directamente de su composición química. Un alto CIC corresponde a zeolitas con baja relación Si/Al (Armenta *et al.*, 2002).

La clinoptilolita natural y modificada, han demostrado tener efectividad en el tratamiento de diversas afecciones debido a las propiedades adsorbentes, tamiz molecular y de intercambio iónico (Pavón *et al.*, 2000). Es estable a la deshidratación y rápidamente re-adsorbe H_2O y CO_2 , algunas variantes adsorben N_2 y O_2 . Poseen una estabilidad térmica de hasta 700°C en aire, estabilidad química en ácidos, sin embargo, en medio alcalinos es inestable incluso a bajas temperaturas.

De los cationes intercambiadores el sodio es característico de la heulandita y el potasio es más común en la clinoptilolita; aunque hay clinoptilolita que existen en la naturaleza con

alto contenido de sodio (Pavón *et al.*, 2000). La estructura porosa de la clinoptilolita (HEU) presenta tres canales huecos: un canal formado por anillos contiguos de ocho miembros con un acceso libre de 0.26 x 0.47 nm, y dos canales paralelos, uno de ocho miembros con ventanas de acceso de 0.33 x 0.46 nm y un canal de 10 miembros con acceso de 0.3 x 0.76 nm (Rosabal *et al.*, 2005), (ver figura 1.3).

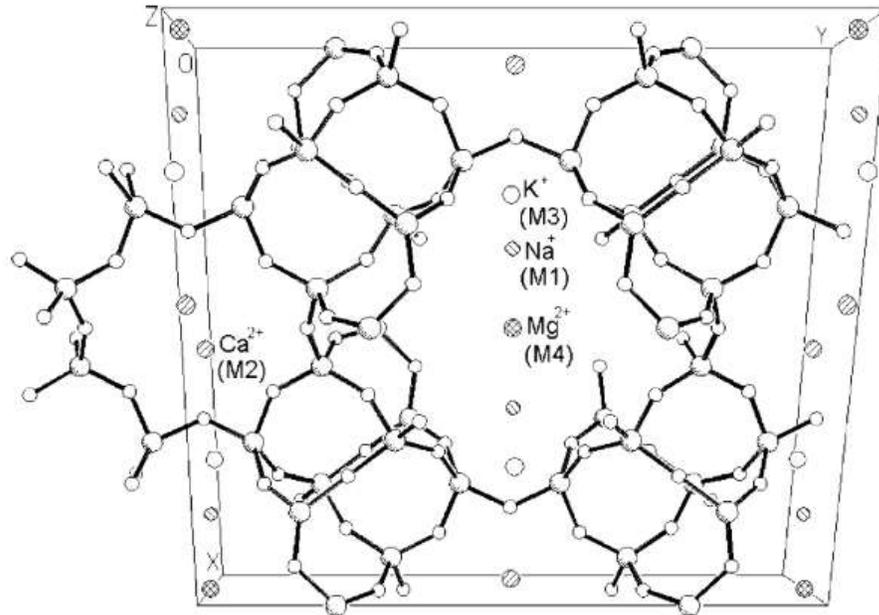


Figura 1.3 Estructura de la Clinoptilolita. Fuente: Rosabal *et al.*, 2005.

Pequeños cationes hidratados, como Na⁺, K⁺, Ca²⁺ y Mg²⁺, pueden entrar libremente en estos canales y ocupar determinados sitios denominados M1, M2, M3 y M4. Los sitios y cationes están localizados y distribuidos de la siguiente manera: M1 está en el canal A, donde los cationes Na⁺, Ca²⁺ (Na⁺ > Ca²⁺) se ubican en la intersección de los canales A y C; M2 está en el canal B con Ca²⁺ > Na⁺; M3 está en el canal C en donde hay solamente K⁺ y M4 está en el canal A en donde hay solamente Mg²⁺ (Jayaraman *et al.*, 2004).

La matriz sólida insertada entre las partículas mesoscópicas de estos sólidos ocasiona la presencia de mesoporos y permite que en ellos se realicen fenómenos importantes como la adsorción de moléculas relativamente grandes que juegan un papel muy importante en procesos específicos como la difusión y la catálisis heterogénea (Liu *et al.*, 2004).

Las diferentes formas de coordinación de los tetraedros, así como la relación Silicio/Aluminio originan los distintos tipos de zeolitas (figura 1.4). La estructura puede ser vinculada mediante cavidades o canales interconectados, que son lo suficientemente grandes para permitir que las moléculas pequeñas entren; permitiendo el fácil desplazamiento de los iones y moléculas residentes dentro y fuera de la estructura. Está cargada negativamente y atrae a los cationes positivos que residen en los huecos para compensar la carga negativa de la estructura. Cada átomo de aluminio que sustituye isomórficamente a uno de silicio proporcionando una carga negativa, la cual se neutraliza con las cargas positivas que aportan los cationes (Curi *et al.*, 2006).

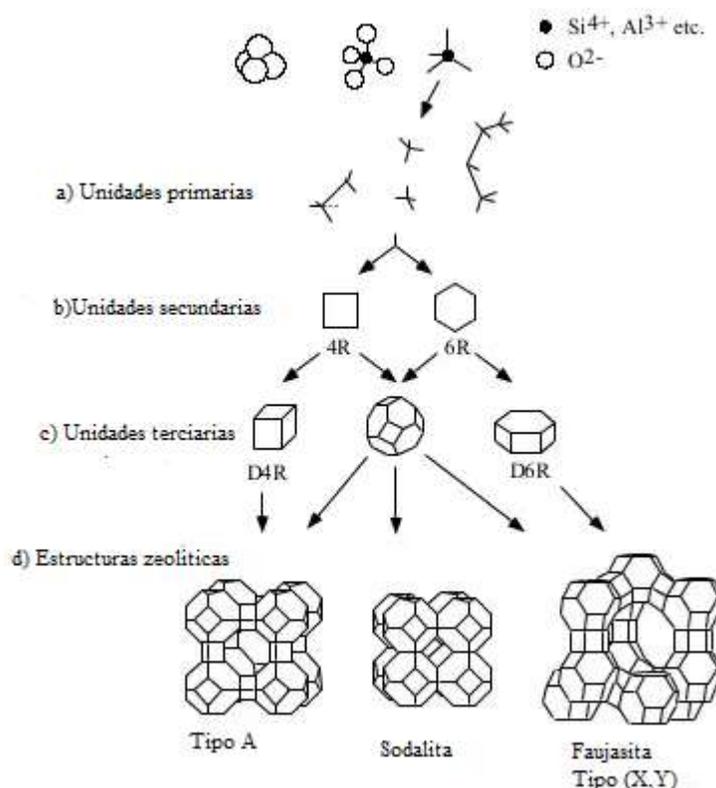


Figura 1.4 Proceso de formación de una zeolita. Fuente: Curi *et al.*, 2006.

La clinoptilolita es la zeolita que más se ha estudiado como material de intercambio iónico y se usa comercialmente en el tratamiento de aguas residuales industriales y municipales, entre otras, para disminuir la concentración del nitrógeno amoniacal (Leyva *et al.*, 2005). En la tabla 1.5 se observa la relación Si/Al de las zeolitas en cuestión provenientes del Estado de Guerrero, Oaxaca y Chihuahua, reportadas por diferentes autores.

Tabla 1.5 Relación Si/Al de zeolitas

ZEOLITA PROVENIENTE	AUTORES	RELACIÓN Si/Al
Estado de Guerrero	Rivera, 1999	5.3736
	Gonzaga, 2013	4.7085
	Aparicio, 2013	5.6086
	Pavón <i>et al.</i> , 2000	5.6086
	Burrola, 2001	5.3072
Oaxaca	De la Rosas, 2007	5.5714
Chihuahua	Rossainz, 2013	5.6951

1.5 MODELO DE CHICK

La cinética de desinfección de *Escherichia coli*, mediante el uso de zeolita Ag+ fue evaluada utilizando el modelo de Chick, obteniéndose una cinética de primer orden, considerando que la concentración del desinfectante es constante (Chick, 1908). La forma linealizada de este modelo se expresa mediante la ecuación (2.1).

$$\ln\left(\frac{N}{N_0}\right) = -kt \dots\dots\dots(1)$$

- N = número de microorganismos
- N_0 = Numero inicial de microorganismos
- k = constante de velocidad
- t = tiempo

1.6 MODELO SIGMOIDAL

La forma general de la ecuación logística utilizada para validar los datos es la siguiente (Mthombeni *et al.*, 2012).

$$N_t = \frac{N_i}{1 + e^{-k(t-t_{50})}} \quad (\text{Ec. 2.2})$$

Donde resolviendo la Ec. 2.1

$$\ln\left(\frac{N_t}{N_i - N_t}\right) = k(t - t_{50}) \quad (\text{Ec. 2.3})$$

Donde:

k (min^{-1}): es la constante de velocidad que es una medida de la inclinación de la pendiente de las curvas de avance.

t_{50} (*minutos*): tiempo en el cual se alcanza la mitad del crecimiento de la población bacteriana antes de llegar al máximo crecimiento

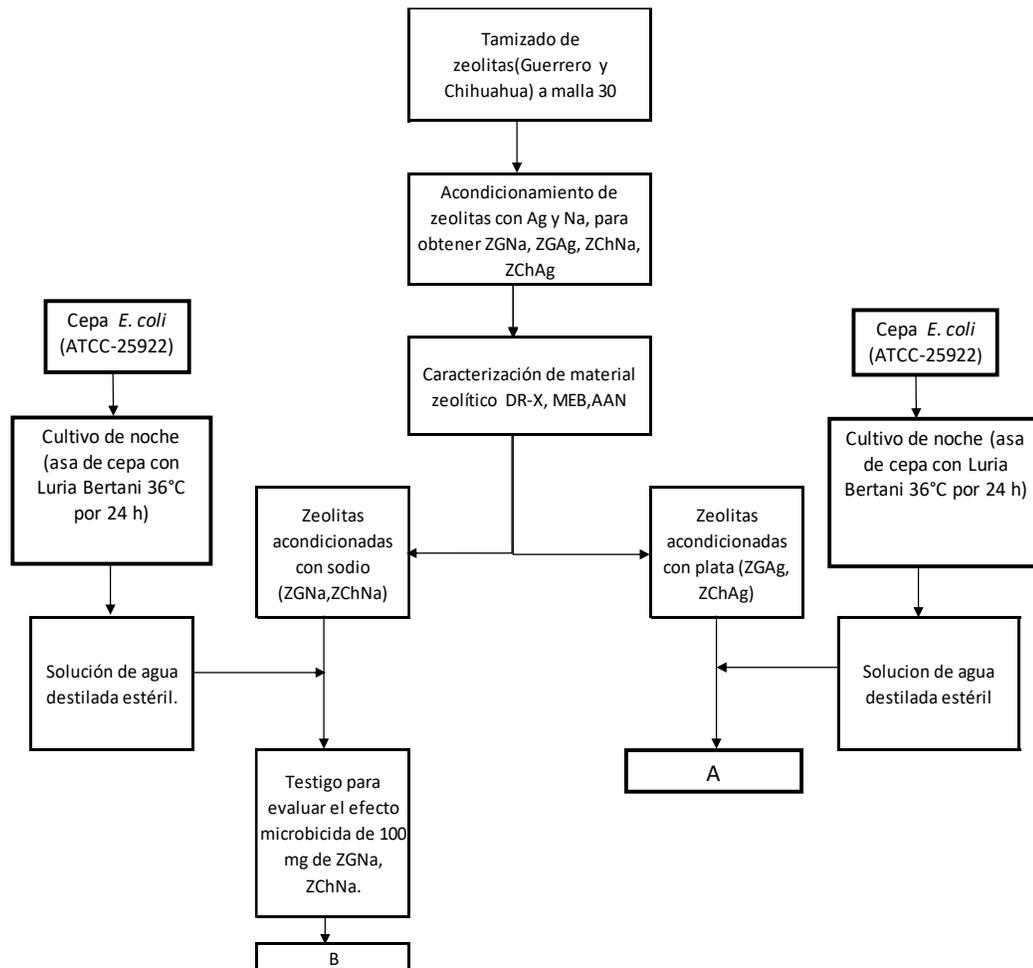
N_i (UFC/mL): concentración inicial de los microorganismos

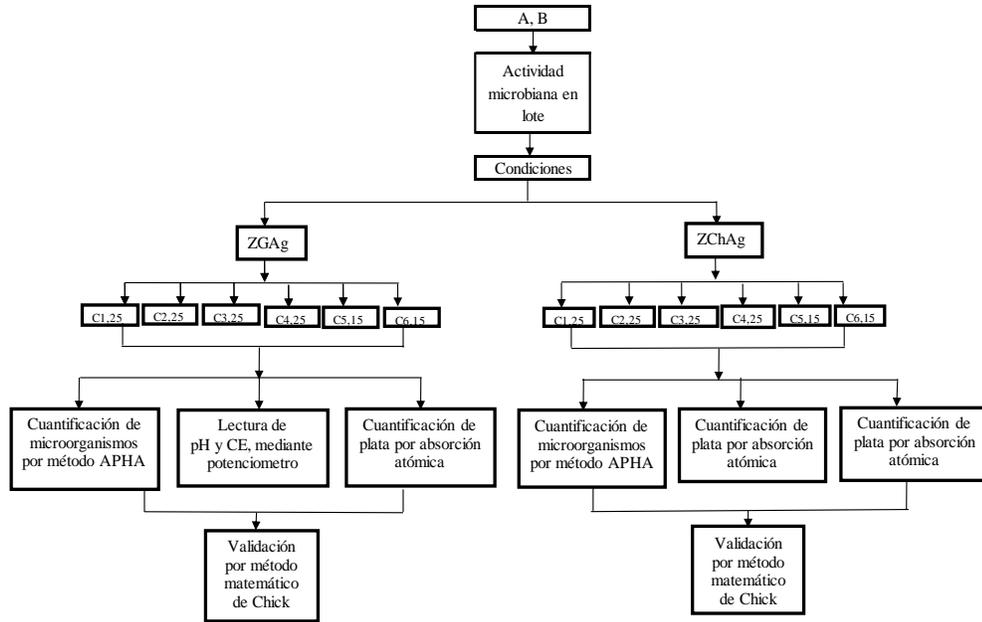
N_t (UFC/mL): concentración de colonias sobrevivientes obtenidas en intervalos de tiempo t

2. MÉTODO

En la figura 2.1, se describe el procedimiento que se siguió para el proyecto de investigación titulado “Efecto de parámetros fisicoquímicos que determinan la calidad del agua sobre la acción bactericida de las zeolitas acondicionadas con Ag”. El cual se desarrolló en dos etapas:

ETAPA A





ETAPA B

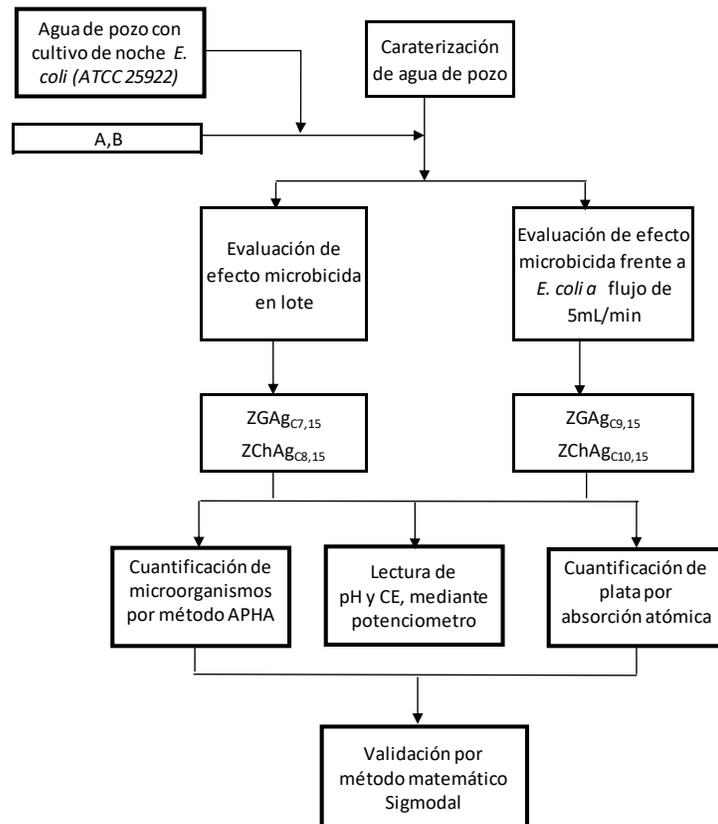


Figura 2.1 Actividades del desarrollo experimental, ETAPAS A y B

2.1 PREPARACIÓN DE LA ZEOLITA GUERRERO Y CHIHUAHUA

Se utilizaron zeolitas naturales de los estados de Guerrero (ZG), Chihuahua (ZCh), proporcionadas por: laboratorio de Ingeniería Ambiental del Instituto Tecnológico de Toluca (LIIA) e Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares (ININ).

2.1.1 Acondicionamiento con sodio

Se tomaron muestras de 40 g de cada una de las zeolitas (ZG, ZCh), con un tamaño de grano equivalente a malla 30, se colocó con una solución de NaCl 1M, durante un periodo de 8 días a 25°C, con agitación constante de 183 rpm (Heldoph, 1020). La solución de cada zeolita se decantó y el material zeolítico se lavó con 150mL de agua desionizada, hasta la eliminación de iones Cl⁻, verificando la solución de lavado con una solución de AgNO₃ 0.1 M. El mineral zeolítico se secó en un horno (Riosa HCF-12), a 80°C durante 5 horas para obtener zeolitas acondicionada con sodio (ZGNa, ZChNa) (Rivera, 1999).

2.1.2 Acondicionamiento con Plata

Una muestra de 30 g de Zeolita Guerrero y Chihuahua acondicionada con sodio (ZGNa, ZChNa), se suspendieron en una solución de AgNO₃ 0.1 M, durante 8 días a temperatura ambiente, con agitación de 183 rpm (Heldoph, 1020). La solución se decantó y el material zeolítico se lavó con 250 mL de agua desionizada, hasta eliminar precipitado color blanco caseoso, el cual indica la presencia de cloruros, los materiales zeolíticos se secaron a 80°C durante 5 horas en un horno (Riossa, modelo HCF-62), obteniendo la zeolitas acondicionadas con plata, denotadas como ZGAg y ZChAg, respectivamente (Gonzaga, 2013; De-La-Rosa Gomez, 2007; Burrola, 2001).

2.2 CARACTERIZACIÓN DE LA ZEOLITA DE GUERRERO

Se caracterizaron las ZG, ZCh, ZGNa, ZChNa, ZGAg, ZChAg, para conocer la morfología, composición de sus elementos y cristalinidad, utilizando las siguientes técnicas:

2.2.1 Microscopia electrónica de barrido (MEB)

En un microscopio electrónico JOEL JSM-66 10 a 20 Kv y 25 Pa, con un detector Oxford INCAX acoplado al microscopio, se realizaron bajo vacío de 25 Pa. (Aparicio, 2018; Rossainz *et al.*, 2016; Gonzaga, 2013) a 500X y 1500X. Las muestras de material zeolítico limpias, secas y resistentes al alto vacío, se cubrieron con una delgada capa metálica de oro (Ipohorski y Bozzano, 2013; Rossainz *et al.*, 2016). El análisis elemental de Espectroscopia de energía dispersa (EDS) se midió en regiones puntuales de los materiales con amplificación de 1500X.

2.2.2 Difracción de rayos-X (DRX)

La caracterización de las zeolitas se hizo mediante la difracción de Rayos X para la determinación de la fase y la estructura cristalina de la zeolita. Los patrones de difracción de rayos-X de las muestras de los materiales zeolíticos se obtuvieron utilizando un difractor Siemens D5000, acoplado a un tubo de rayos-X con un ánodo de cobre, dentro del intervalo de 4 a 70° 2-theta (Gonzaga, 2013; Díaz-Nava *et al.*, 2005). Los patrones de difracciones de rayos-X se compararon con las tarjetas de la “Joint Committee of Powder Diffraction Standards (JCPDS)”.

2.2.3 Activación Neutrónica (AAN)

Para medir la concentración de Ag y Na, en las zeolitas naturales, antes y después de la modificación con plata, se realizó un análisis por activación neutrónica (IAEA, 2018; Urdaniz and Real, 2004; Iturbe, 2003), empleando la posición SIRCA de un reactor TRIGA MARK III, del Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares, con un flujo aproximado de

10^{12} a 10^{13} neutrones/s/cm². Las muestras se irradiaron durante dos horas, junto con un patrón calibrado para realizar la cuantificación de los elementos mediante un método comparativo.

Para la determinación del Na, la muestra irradiada se dejó secar 2 días y posteriormente se detectó su radiactividad durante 1800 segundos, utilizando un detector de Ge-Hi. En el caso de la Ag, el tiempo de decaimiento fue de 63 días y la detección de la radiactividad se realizó durante una hora. Las concentraciones se determinaron con un nivel de confianza del 95 % y con un factor de cobertura de $K= 2$ (Aparicio, 2018). El análisis se realizó por duplicado.

2.3 MICROORGANISMOS

Se utilizó *E. coli* ATCC-25922, como indicador de contaminación fecal en el agua, empleando caldo Luria Bertani (LB) como medio de cultivo. Para las pruebas de cuantificación y desinfección se empleó caldo endo (FC).

2.3.1 Resiembra

Se realizó resiembra del cultivo de *E. coli* en agar de soya de tripticaseína (TSA), por estría cruzada; se incubó en una incubadora Shel Lab L15 a $37^{\circ}\text{C} \pm 0.5$ por 24 horas, con el fin de verificar su viabilidad. Haciendo morfología macroscópica y microscópica por medio de tinción de Gram. Esta actividad se realiza cada mes durante el avance del proyecto de investigación

2.3.2 Cultivo de noche

Células de *E. coli*, se resembraron, en un tubo de ensayo, con 14mL de caldo Luria Bertani (LB); se incubaron a $37^{\circ}\text{C} \pm 0.5$ °C en baño María (Lab-Line Shak-R-Bath), durante 18 horas con agitación de 100 rpm. y se centrifugaron dos veces (Hettich Zentrifugen Universal 32R) a 10,000 rpm durante 10 min a 4°C, El sedimento (células de *E. coli*) se lavó con 150 mL agua desionizada estéril para eliminar Cl⁻ del medio de cultivo, se re-suspendió en 10 mL agua destilada estéril (De-La-Rosa, 2007).

2.4 CARACTERIZACIÓN DEL AGUA DESIONIZADA

En la tabla 2.1, se muestran las normas utilizadas para determinar parámetros fisicoquímicos, al agua

Tabla 2.1 Normas para la caracterización de agua

Parámetro	Norma Mexicana
Conductividad	NMX-AA-093-SCFI, 2000
pH	NMX-AA-008-SCFI, 2016
Temperatura	NMX-AA-007-SCFI, 2013

2.5 DETERMINACIÓN DE LA ACTIVIDAD BACTERICIDA DE LAS ZGAg, ZChAg, EN UN SISTEMA DE LOTE

Los procesos utilizados para determinar la actividad bactericida se codificaron de acuerdo a las condiciones mostradas en la tabla 2.2.

Tabla 2.2 Nomenclatura utilizada para determinar la actividad bactericida de las ZGAg y ZChAg

Sistemas	pH	Conductividad eléctrica ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	T ($^{\circ}\text{C}$)
ZGAgc _{1,25}	6	7	25
ZGAgc _{2,25}	7	100	
ZGAgc _{3,25}	7	150	
ZGAgc _{4,25}	7	200	
ZChAgc _{1,25}	6	7	15
ZChAgc _{2,25}	7	100	
ZChAgc _{3,25}	7	150	
ZChAgc _{4,25}	7	200	
ZGAgc _{5,15}	6	7	15
ZGAgc _{6,15}	7	150	
ZChAgc _{5,15}	7	7	15
ZChAgc _{6,15}	7	150	
ZGAgc _{7,15}	7	114	15
ZChAgc _{8,15}	7	114	
ZGAgc _{9,15}	7	124	15
ZChAgc _{10,15}	7	124	

Se consideró como blanco a la zeolita acondicionada con sodio (ZNa), debido a que no presenta efecto bactericida sobre las células de *E. coli* (De-La-Rosa *et al.*, 2007). Para verificar el efecto bactericida de la ZAg se realizaron los siguientes pasos:

Condiciones C1-C6: Con agua destilada estéril a condiciones de agua de pozo a temperatura de 25°C.

Se ajustó el pH, la conductividad y temperatura, utilizando soluciones de 0.001M NaHCO₃. En 14 matraces Erlenmeyer de 125 mL se adicionaron 100mL de agua destilada estéril y se identificaron con los tiempos de 0 a 1200 minutos, se colocaron en baño María a 25°C y 100 rpm. Se agregó a cada matraz 1 mL de células de *E. coli*, con una concentración de 1.0x10⁶ UFC/100mL. A cada matraz se adicionaron 10 mg de ZGAg, y de ZChAg, a excepción del identificado como tiempo “0 minutos”. Iniciando el control del tiempo. De cada uno de los tiempos, se tomaron alícuotas de 5 mL, para realizar la prueba por filtración en membrana. De la alícuota se tomó 1mL de cada muestra, diluyéndola con 30 mL de solución de fosfatos 0.01 M, se filtró en membrana con tamaño de poro de 0.45 micras, conforme al método APHA (1992), para cuantificar bacterias coliformes. Las membranas se incubaron a 37°C ± 0.5 durante 24 horas (Shel Lab L15). Las colonias de bacterias se cuantificaron con un contador (Sol-Bat-Q-20).

2.5.1 Determinación de Ag en efluente

Se tomaron muestras del efluente de agua de destilada estéril a los tiempos del proceso de desinfección, agregando 0.4 mL de ácido nítrico concentrado para obtener un pH de 3 y evitar la precipitación de la plata. Se utilizó un espectrofotómetro de absorción atómica (Perkin Elmer 3110) a una longitud de onda de 328.1 nm. Las lecturas se realizaron por triplicado, los resultados se reportaron como promedio y se determinó la desviación estándar (Gonzaga, 2013). Obtenidos los parámetros fisicoquímicos de operación óptimos para la desinfección, se escalaron a un sistema de desinfección en flujo continuo, con agua de pozo.

2.6 AGUA DE POZO

El agua de pozo proviene de la Delegación de San Bartolomé Tlatelulco, (19.22806348117673, -99.63129814682839) en donde se cuenta con pozo (<30m), cuya agua proveniente de mantos freáticos del Nevado de Toluca.

2.6.1 Muestreo

Se tomó 1 L de agua de pozo en un frasco de vidrio, se conservó en refrigeración para su posterior análisis en el laboratorio de investigación. El muestreo se realizó de acuerdo con la NOM-230-SSA1, 2002.

2.6.2 Caracterización físico-química-biológica del agua de pozo

Se realizó de acuerdo a las siguientes normas oficiales, ver tabla 2.3

Tabla 2.3 Normas Oficiales Mexicanas para caracterización de agua de pozo

Parámetro físicos y biológicos	Norma Oficial Mexicana
pH	NMX-AA-008-SCFI, 2016
Conductividad	NMX-AA-093-SCFI, 2000
Temperatura	NMX-AA-007-SCFI, 2013
Dureza total	NMX-AA-072-SCFI, 2001
Coliformes totales	APHA, AWWA, 1992
Nitratos	NMX-AA-082-SCFI-1986
Nitritos	NMX-AA-099-SCFI-2006
Cloruros	NMX-AA-073-SCFI, 2001
Sulfatos	NMX-AA-074-SCFI-2014
Nitrógeno amoniacal Kjeldahl	NMX-AA-026-SCFI-2010

Condiciones C7-C8: Con agua de pozo a temperatura de 15°C.

En una muestra de agua de pozo, se realizó la lectura de pH, conductividad y temperatura. En 14 matraces Erlenmeyer de 125 mL, se colocaron 100 mL de agua de pozo, desde 0 hasta las 24 h., se colocó en baño María a temperatura de 15°C. Se agregó 1 mL de la suspensión de *E. coli*, con concentración de 1.0×10^6 UFC/100mL en cada uno de los matraces. A cada uno de los matraces se adicionaron 10 mg de ZGAg, ZChAg, a excepción del identificado como tiempo “0 minutos”. Los matraces se mantuvieron con agitación constante de 100 ciclos por minutos (cpm) (Heidolph Inkubator 1000 – Promax 1020). Se muestrearon alícuotas de 5 mL para la siembra de células sobrevivientes de *E.coli*. De la alícuota del efluente se tomó 1 mL diluyéndola con 30 mL de solución de fosfatos 0.01 M, para filtrarla a través de una membrana con tamaño de poro de 0.45 micras, conforme de acuerdo al método APHA (1992), para cuantificar bacterias coliformes. Las membranas se incubaron a $37^\circ\text{C} \pm 0.5$ durante 24 horas (Shel Lab L15). Las colonias de bacterias se cuantificaron con un contador (Sol-Bat-Q-20) (De la Rosa, 2007).

2.7 DETERMINACIÓN DE LA ACTIVIDAD BACTERICIDA DE LAS ZGAg, ZChAg EN UN PROCESO EN FLUJO CONTINUO CON AGUA DE POZO

Condiciones C9-C10: A temperatura 15°C.

En una columna de vidrio de 1 cm de diámetro por 40 cm de altura y se colocó 100 mg de ZGAg, y ZChAg (malla 30) sobre un soporte inerte, se pasó una solución conteniendo *E. coli* con una concentración de 1×10^6 UFC/mL a un flujo de 5 (mL/min); tomando muestras a los 15, 30, 45, 60, 75, 90, 105, 120, 150, 180, 210 minutos. Se realizó el mismo procedimiento usando ZGNa y ZChNa como testigo.

2.7.1 Filtración en membrana

Se tomó 1 mL de cada muestra, se diluyó con 30 mL de solución de fosfatos 0.01 M, para filtrarla a través de una membrana con tamaño de poro de 0.45 micras, conforme al método APHA (1992), para cuantificar bacterias coliformes. Las membranas se colocaron en cajas

Petri y se incubaron a $37^{\circ}\text{C} \pm 0.5$ durante 24 horas en estufa de cultivo (Shel Lab L15). Las colonias de bacterias se cuantificaron con un contador (Sol-Bat-Q-20) (De-La-Rosa, 2007).

2.7.2 Determinación de Ag en efluente

Para determinar la concentración de plata en el efluente se tomaron muestras a los tiempos indicados en 2.8.1 agregando ácido nítrico concentrado hasta obtener un pH de 3 con el fin de conservar el estado de oxidación de plata. Se utilizó un espectrofotómetro de absorción atómica (Perkin Elmer 3110) a una longitud de onda de 328.1 nm. Las lecturas se realizaron por triplicado, reportando el promedio de los resultados (Gonzaga, 2013).

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 CARACTERIZACIÓN DE ZEOLITAS

3.1.1 Morfología y composición elemental (EDS)

Los cristales de clinoptilolita exhiben una forma típica con simetría monoclinica. la figura 3.1 muestra la estructura de baldosas hexagonales, apoyando los hallazgos en Sand y Mumpton, 1978. Esta morfología típica se encontró en ambas zeolitas de los estados de Guerrero y Chihuahua. Estos resultados son similares a los encontrados en otras zeolitas naturales, donde se observó la morfología química típica de los cristales de clinoptilolita (Contreras *et al.*, 2020; Breck, 1974). Cuando se acondiciona la zeolita natural rica en clinoptilolita para obtener la zeolita sódica, la morfología es similar (ver Figura 3.1) a la de la zeolita natural no tratada. Esto confirma el hallazgo de Aparicio *et al.*, 2021 con respecto a este tipo de zeolita. Se encontraron diferentes tipos de cristales cuando las zeolitas naturales modificadas con sodio (ZGNa y ZChNa) se pusieron en contacto con una solución de 1 M de AgNO_3 . Estos resultados correspondieron a la plata depositada en la superficie de estos materiales. Los resultados fueron similares a los encontrados por Praus y Rybková, 2011, que usaron montmorillonita que fue tratada con una solución de 15 mM de AgNO_3 , y similares a los encontrados por Dolic *et al.*, 2015, quienes trataron zeolitas con una solución de 1.5 M de la misma sal de plata. La presencia de plata en la superficie de las zeolitas naturales en su forma sódica tomadas de los estados de Guerrero y Chihuahua fue confirmada por el análisis elemental de cada una de las muestras (Tabla 3.1).

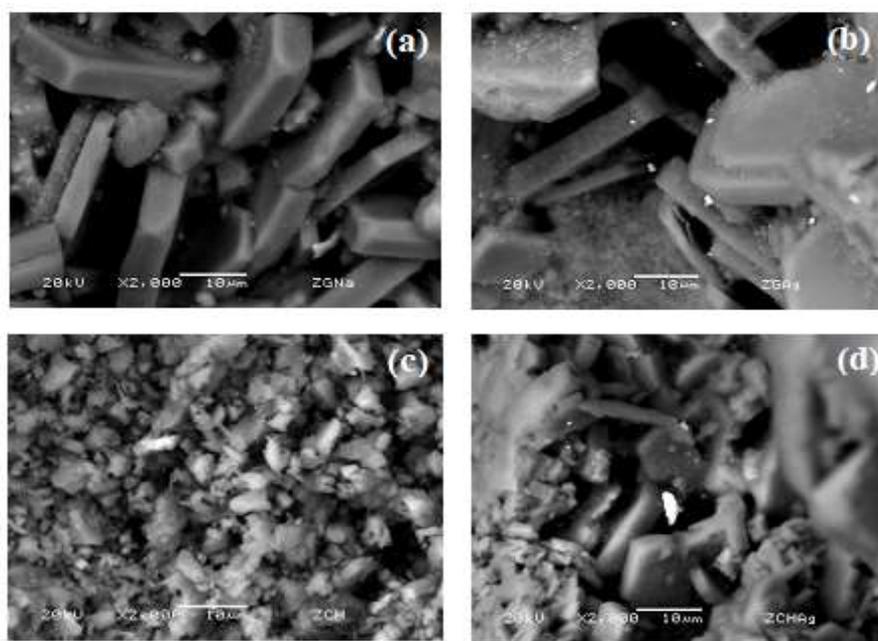


Figura 3.1. Micrografía MEB de a) ZGNa, b) ZGAg, c) ZChNa y d) ZChAg.

El análisis elemental de zeolitas naturales tratadas con sodio mostró que el magnesio, el potasio, el calcio y el hierro estaban presentes, así como elementos estructurales como el oxígeno, el aluminio y el silicio (Breck, 1974; Montes *et al.*, 2014; Akhigbe *et al.*, 2014). Las zeolitas del estado de Guerrero en su forma sódica tienen concentraciones particularmente altas de potasio (5.1 ± 0.7 en peso). Sin embargo, la zeolita del estado de Chihuahua (también en su forma sódica) contiene la mayor cantidad de calcio (2.45 ± 0.22 en peso). La zeolita natural del estado de Chihuahua en su forma sódica contiene más sodio (0.97 ± 0.07 % en peso) que la zeolita recolectada del estado de Guerrero en su forma sódica (0.54 ± 0.10 en peso). El magnesio se encuentra en porcentajes similares en zeolitas naturales tratadas con sodio de los estados de Guerrero y Chihuahua. Estos porcentajes fueron inferiores al 0,9 % del peso total de las zeolitas (Tabla 3.1). El hierro representó un porcentaje de peso similar (2,0 a 2,8 %, considerando el error experimental) tanto en zeolitas ZGNa como ZChNa. Se debe tomar en cuenta que el hierro se puede encontrar como un mineral asociado en las rocas zeolíticas (Petranovskii y Hernández, 2015).

Tabla 3.1. Composición elemental de materiales zeolíticos en sus formas de sodio y plata

Elemento	Zeolitas naturales			
	ZGNa	ZGAg	ZChNa	ZChAg
	% peso			
O	44.8±2.5	48.8±1.3	45.4±2.2	45.7±3.0
Na	0.5±0.1	0.2±0.1	0.9±0.1	0.5±0.1
Mg	0.8±0.1	0.5±0.2	0.7±0.1	0.7±0.2
Al	6.7±0.5	7.7±0.6	7.1±0.4	7.2±0.6
Si	37.4±3.1	33.7±2.3	38.8±2.0	36.1±1.2
Cl	< 0.1	ND	< 0.1	<< 0.1
K	5.1±0.7	4.1±2.6	2.4±0.3	2.5±1.2
Ca	1.6±0.3	1.2±0.3	2.4±0.2	1.9±0.1
Fe	2.7±1.7	1.8±0.9	2.0±0.3	2.1±1.2
Ag	ND	7.7±5.1	ND	3.1±0.2

ND: no detectado

Cuando las zeolitas naturales en su forma sódica se modificaron con la solución de AgNO_3 , al final del proceso, se encontraron diferentes porcentajes de Ag en el material zeolítico. El contenido de plata fue del 7,7 % en peso en ZGAg y del 3,1 % en peso en ZChAg (Tabla 3.1). Nótese que el error experimental fue mayor en el caso de las zeolitas tomadas del estado de Guerrero. Esto podría indicar que la plata no está distribuida uniformemente en la superficie del material zeolítico. Este porcentaje de plata en diferentes materiales zeolíticos se debe al intercambio iónico entre los iones de plata en la solución acuosa y los iones de sodio, potasio o calcio que provienen de la zeolita (ZGNa y ZChNa) (Cerrillo *et al.*, 2020). Como se verá más adelante, el contenido de plata en cada uno de los materiales afectará su actividad antimicrobiana contra *E. coli* (Aparicio *et al.*, 2021).

Las relaciones Si/Al para ZGNa, ZGAg, ZChNa y ZChAg se calcularon como 5.6, 4.4, 5.5 y 5.00, respectivamente. Estos resultados muestran que después del proceso de modificación con solución de nitrato de plata, hay una pérdida de silicio. Esto podría causar la pérdida de lugares para el intercambio iónico dentro de la red cristalina de clinoptilolita. Varios autores han reportado resultados similares (Martínez *et al.*, 2021; Roshanferkr y Anbia, 2021; Breck, 1974; Montes *et al.*, 2014)

3.1.2 Composición mineral y cristalinidad

La Figura 3.2 muestra los patrones de difracción de rayos X de rocas zeolíticas de los estados de Guerrero y Chihuahua en su forma sódica. El componente principal de los materiales antes mencionados es la clinoptilolita (De la Rosa *et al.*, 2010). Esto fue confirmado por microscopía electrónica de barrido. Los reflejos de estos patrones son similares a los del patrón de referencia de clinoptilolita proporcionado por la tarjeta JCPDS 39-1383. Además, se observó cuarzo (tarjeta JCPDS 33-1161). Gonzaga *et al.*, (2018), Martínez *et al.*, (2021) y Contreras *et al.* (2020) encontraron patrones de difracción de rayos X similares para las zeolitas naturales.

Tomar en cuenta que no se observaron cambios en las reflexiones de difracción de rayos X de los patrones en las zeolitas naturales modificadas con plata en comparación con los patrones obtenidos para las zeolitas naturales en su forma sódica. Por lo tanto, la modificación no afectó la estructura cristalina de la clinoptilolita, el componente principal de los materiales zeolíticos. Resultados similares han sido reportados por otros investigadores (Montes *et al.*, 2014; Quispe *et al.*, 2009; Rosabal *et al.*, 2005).

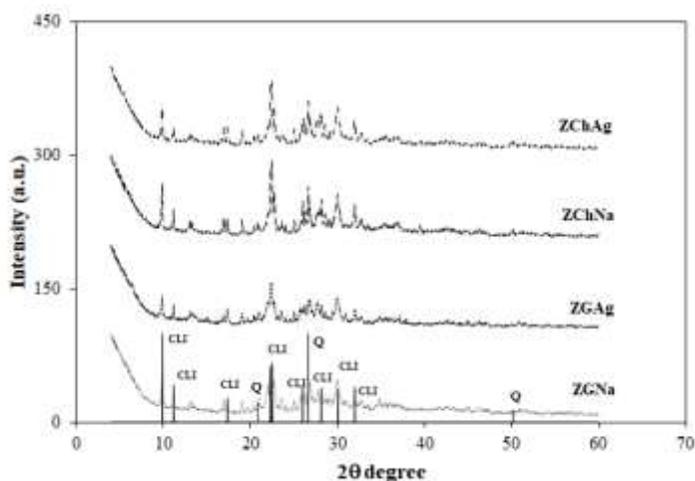


Figura 3.2 Patrones de difracción de rayos X de zeolitas naturales en su forma de sodio (ZGNa, ZChNa) y formas modificadas con plata (ZGAg, ZChAg) en comparación con los patrones de referencia de clinoptilolita (CLI), JCPDS 39-383 y cuarzo (Q), JCPDS 33-1161.

3.1.3 Análisis por Activación Neutrónica (AAN)

Los resultados de la Tabla 3.2 confirman que el tratamiento de ZG y ZCh con solución de NaCl aumenta la cantidad de sodio en 6,9 y 1,3 veces para ZChNa y ZGNa, respectivamente. Al modificar el material zeolítico de sodio a plata, existe una reducción notable en el contenido de sodio debido a la presencia de plata. Como se mencionó anteriormente, esto podría deberse a un proceso de intercambio iónico: Na^+ (zeolita) / Ag^+ (solución acuosa).

Tabla 3.2 Análisis por activación neutrónica de los materiales zeolíticos

Identificación	Sodio (%)	Plata (%)
ZGNa	0.800±0.024	<LD
ZGAg	0.433±0.013	3.000±0.120
ZChNa	1.032±0.030	<LD
ZChAg	0.800±0.023	1.460±0.060

<LD: menor al límite de detección

Basado en el análisis de activación de neutrones, ZGNa contiene 0.3478 ± 0.0104 meqNa/g, y ZGAg contiene 0.1882 ± 0.0056 meqNa/g y 0.2782 ± 0.0111 meqAg/g. Por lo tanto, 0.1596 meqAg/g se intercambiaron con los iones Na de la zeolita natural del estado de Guerrero después de la modificación con la solución de AgNO_3 . Además, se encontró 0.1186 meqAg/g como plata acumulada en la superficie del material (Figura 3.1b). En el caso de ZChNa, los miliequivalentes encontrados son 0.4486 ± 0.01304 meqNa/g. Sin embargo, ZChAg contiene 0.3478 ± 0.0100 meqNa/g y 0.1354 ± 0.0055 meqAg/g. Por lo tanto, 0.1008 meqAg/g se intercambiaron con iones Na de la zeolita natural del estado de Chihuahua, y se depositaron 0.0346 meqAg/g en la superficie del material zeolítico, como en el caso de ZGAg. Estas diferencias entre las zeolitas en términos de sitios de intercambio iónico ocupados por los iones de plata en la red cristalina y en la superficie influirán en la actividad microbicida de estos materiales zeolíticos (Díaz *et al.*, 1993; Busca, 2017; Cejka y Kubicka, 2010).

3.2 INFLUENCIA DE LA CONDUCTIVIDAD ELÉCTRICA (CE) Y pH EN LA ACTIVIDAD ANTIMICROBIANA DE MATERIALES ZEOLÍTICOS FRENTE A *E. COLI* EN LOTE A 25°C

3.2.1 ZGAg

La supervivencia de *E. coli* disminuyó considerablemente al aumentar el tiempo de contacto con ZGAg en las diferentes concentraciones de CE. Con la ZGAg_{C1,25}, tardó 120 min en alcanzar el 100 % de la muerte microbiana de *E. coli* (Figura 3.3). Sin embargo, con las ZGAg_{C2,25}, ZGAg_{C3,25} y ZGAg_{C4,25}, los tiempos se redujeron a 15 min, 30 min y 45 min, respectivamente (Figuras 3.4, 3.5 y 3.6). Después de los tiempos mencionados anteriormente, la muerte bacteriana continuó hasta 1,200 min, y no se observó recuperación de *E. coli*. Según estos resultados, las ZGAg_{C3,25} y ZGAg_{C4,25} tardaron dos y tres veces más en alcanzar el 100 % de muerte microbiana cuando la CE del medio acuoso fue de 154.83, y 197.67 $\mu\text{S/cm}$, con respecto a 107.92 $\mu\text{S/cm}$ (ZGAg_{C2,15}). El tiempo se redujo en un factor de 8, 4 y 2.6 en los casos de ZGAg_{C2,25}, ZGAg_{C3,25} y ZGAg_{C4,25}, en comparación con el de ZGAg_{C1,25}.

En cuanto al pH, no se observa afectación en los procesos de la ZGAg.

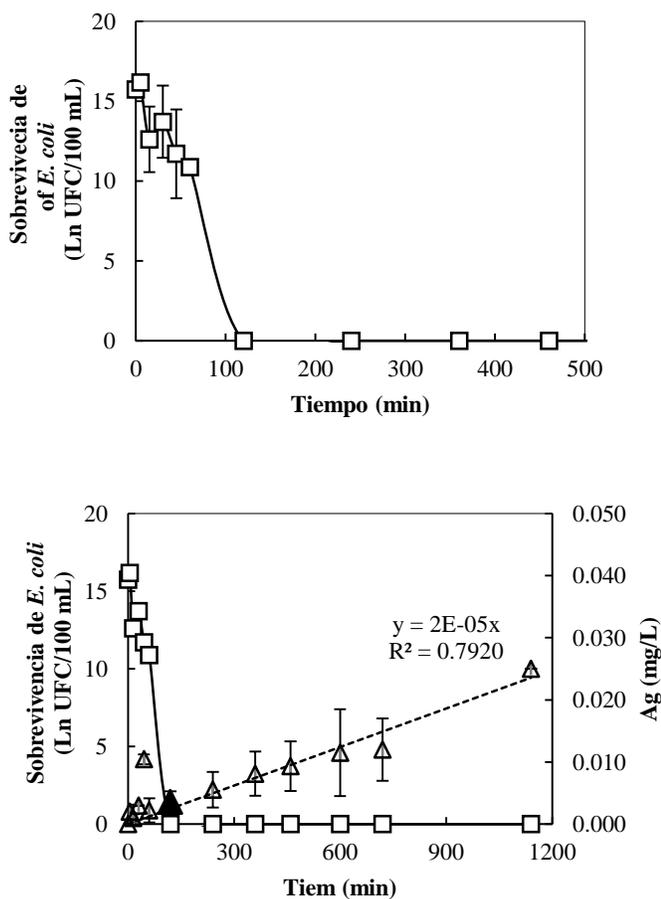
En cuanto a la CE, se observó un cambio notable durante el proceso de muerte microbiana. En el caso de la ZGAg_{C1,25}, la concentración CE inicial fue de 7.43 $\mu\text{S/cm}$ y alcanzó un valor de 30.20 ± 0.10 $\mu\text{S/cm}$, correspondiente al 306.4 % del incremento. Para la ZGAg_{C2,25} el valor CE fue de 107.92 $\mu\text{S/cm}$ al comienzo del proceso, y aumentó a 122.39 $\mu\text{S/cm}$, lo que corresponde al 13,4 % del incremento. El valor de la concentración de la CE la ZGAg_{C3,25} fue de 153.67 $\mu\text{S/cm}$ al principio, y aumentó ligeramente a 153.67 $\mu\text{S/cm}$ al final del proceso, lo que correspondió al 0,7 %. Finalmente, para la ZGAg_{C4,25}, el valor inicial de la CE fue de 197.67 $\mu\text{S/cm}$, y aumentó a 215 $\mu\text{S/cm}$, lo que corresponde al 8.7 % del incremento. En los casos de la ZGAg_{C1,25} y ZGAg_{C2,25} los cambios en la conductividad fueron más notables. Estos cambios podrían atribuirse a la desorción de los iones que se intercambian a partir del material zeolítico modificado con plata ZGAg. En consecuencia, esto afectó a las CE del medio acuoso al final del proceso (Busca,2017; Cejka y Kubicka,2010; González *et al.*,2013).

Cuando se alcanzó un valor de supervivencia de *E. coli* de 0 UFC/100 ml, se observó la concentración de plata en el medio acuoso. La concentración cambió de un sistema a otro. La liberación de plata de ZGAg_{C1,25} fue de 0.004 mg Ag/L. La tendencia a la desorción de plata fue lineal en términos de tiempo ($r^2=0.7920$) cuando el ZGAg_{C1,25} estuvo en contacto con la suspensión de *E. coli*. Sin embargo, no se observó una tendencia clara con respecto a la supervivencia de *E. coli* en función de la concentración de Ag en el medio acuoso considerando la CE inicial de 7.43 $\mu\text{S/cm}$, como se muestra en la Figura A1. En la ZGAg_{C2,25}, cuando no se observó *E. coli* en la suspensión acuosa, la concentración de plata en el medio fue de 0.018 mg/L. Esto es 4.5 veces mayor que el encontrado para la ZGAg_{C1,25}. La tendencia a la desorción de la plata de ZGAg_{C2,25} no fue lineal (Figura 3.4).

No se observó una tendencia clara con respecto a la supervivencia de *E. coli* en función de la concentración de Ag en medios acuosos cuando la CE fue de 107.92 $\mu\text{S/cm}$ (Figura A2). Para ZGAg_{C3,25}, cuando se alcanzó un valor de *E. coli* de 0 UFC/100 ml, la concentración de plata fue de 0.017 mg/L. Esta concentración es similar a la ZGAg_{C2,25} y 4.25 veces mayor que la ZGAg_{C1,25}. La tendencia a la desorción de plata no fue lineal (Figura 3.5) en términos de tiempo cuando el ZGAg_{C3,25} estuvo en contacto con la suspensión de *E. coli*, de manera similar a ZGAg_{C2,25}. En este caso (ZGAg_{C3,25}), la CE era de 153.67 $\mu\text{S/cm}$ al comienzo del proceso. La supervivencia de *E. coli* en función de la concentración de Ag en medios acuosos para la ZGAg_{C3,25} mostró una tendencia inversa lineal cuando la concentración de Ag aumentó, luego la supervivencia de *E. coli* disminuyó. Sin embargo, nótese que el coeficiente de determinación (R^2) fue de 0.7455. En este caso, la CE fue de 153.67 $\mu\text{S/cm}$, una diferencia con ZGAg_{C1,25} con una CE de 7.43 $\mu\text{S/cm}$; y ZGAg_{C2,25} con una CE de 107.92 $\mu\text{S/cm}$. La figura A3 muestra este comportamiento. Con respecto a ZGAg_{C4,25}, se encontraron 0.005 mg/L de plata cuando se observó la muerte total de *E. coli*. La tendencia a la desorción de plata fue lineal (Figura 3.6) en términos de tiempo cuando la zeolita ZGAg estuvo en contacto con la suspensión de *E. coli*, similar al ZGAg_{C1,25}. La supervivencia de *E. coli* en función de la concentración de Ag en medios acuosos para la ZGAg_{C4,25} mostró una tendencia inversa lineal como se encontró para ZGAg_{C3,25}. Sin embargo, el coeficiente de determinación fue mayor ($R^2=0.9549$). En este caso, las CE fueron de 197.67 $\mu\text{S/cm}$, una diferencia con respecto a las demás (ZGAg_{C1,25} con

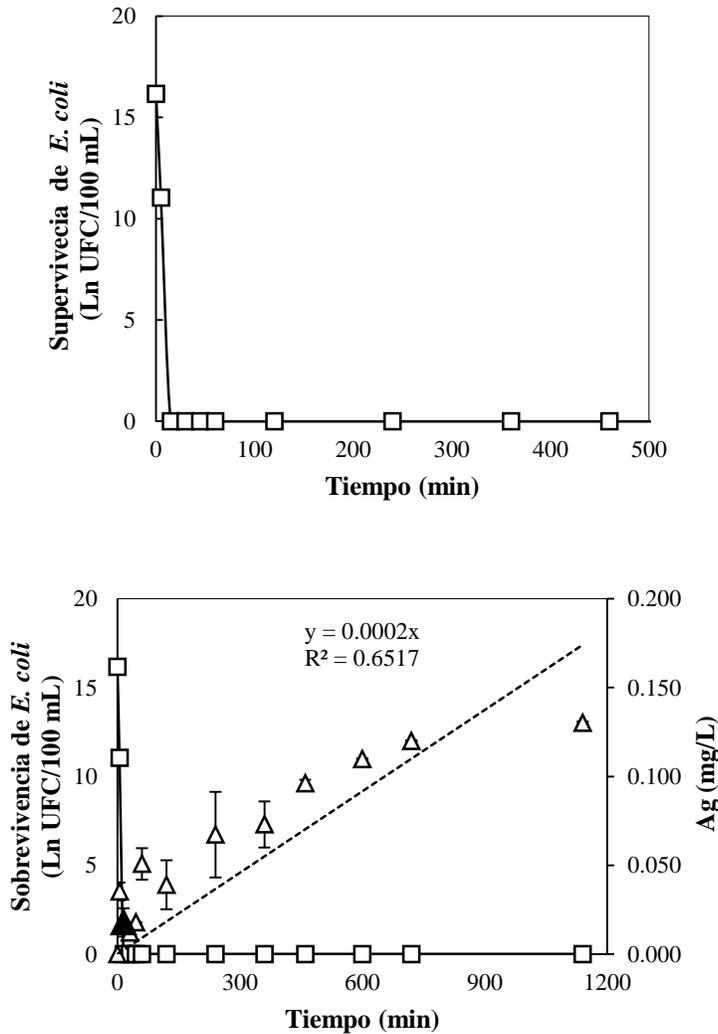
una CE de 7.43 $\mu\text{S}/\text{cm}$; ZGAg_{C2,25} con una CE de 107.92 $\mu\text{S}/\text{cm}$; ZGAg_{C3,25} con una CE de 153.67 $\mu\text{S}/\text{cm}$). La figura A4 muestra esta tendencia. Es importante tener en cuenta que la actividad antimicrobiana del ZGAg frente a *E. coli* depende del contenido de plata liberada del material zeolítico, que está influenciado por la CE.

Para garantizar que la plata en el material zeolítico fuera realmente responsable de la muerte microbiana, se consideraron las ZGNa_{C1,25}, ZGNa_{C2,25}, ZGNa_{C3,25} y ZGNa_{C4,25}. Los resultados mostraron que ZGNa no tuvo acción antimicrobiana sobre *E. coli* en las mismas condiciones de CE en el medio acuoso de las diferentes zeolitas (7.43, 107.02, 153.67 y 197.67 $\mu\text{S}/\text{cm}$). Gonzaga-Galeana *et al.*, 2018 obtuvieron resultados similares mediante el uso de una zeolita en su forma sódica del estado de Guerrero. Esta zeolita exhibió actividad antibacteriana contra *Escherichia coli* (*E. coli*), *Staphylococcus aureus* (*S. aureus*) y *Candida albicans* (*C. albicans*).



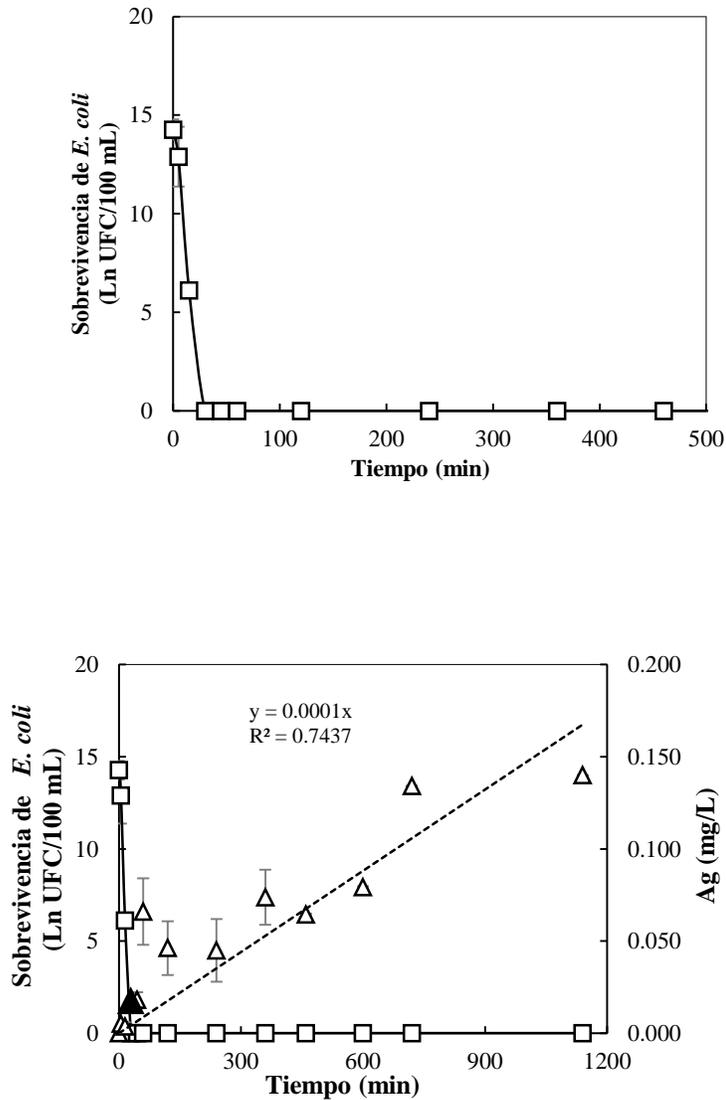
▲ Máxima concentración de plata cuando se alcanza la mortandad total de *E.coli*

Figure 3.3. Supervivencia de *E. coli*, y concentración de plata en función del tiempo de contacto con ZGAg en suspensión acuosa con un valor de conductividad eléctrica inicial de 7.43 $\mu\text{S}/\text{cm}$ (ZGAg_{C1,25}).



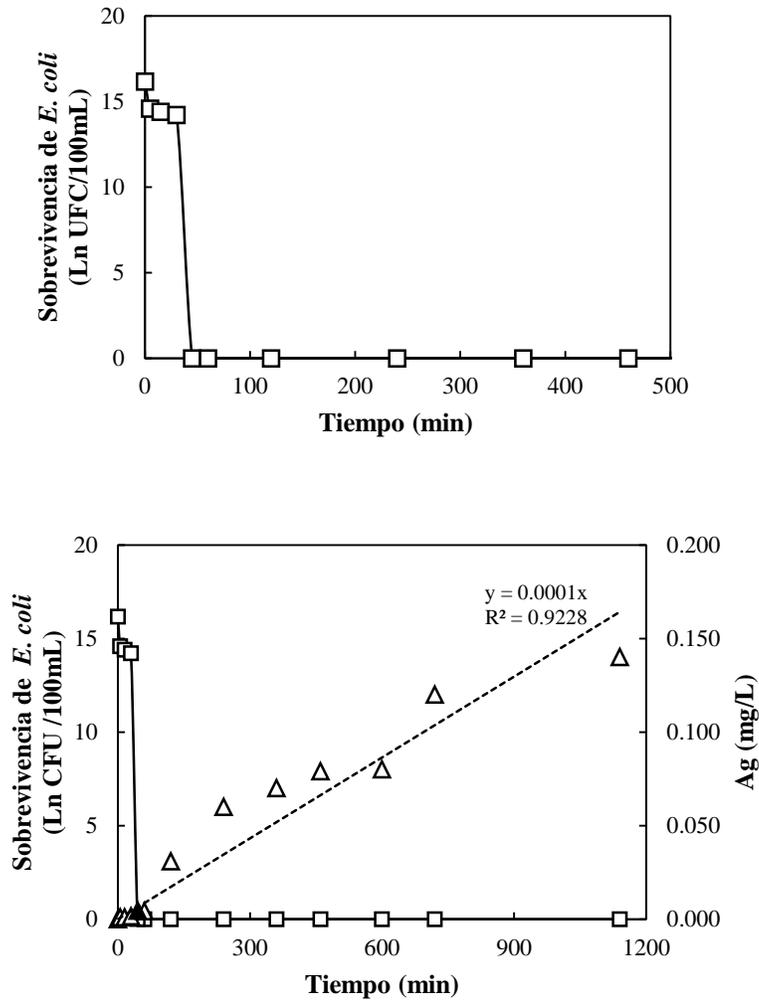
▲ Máxima concentración de plata cuando se alcanza la mortandad total de *E.coli*

Figure 3.4. Supervivencia de *E. coli*, y concentración de plata en función del tiempo de contacto con ZGAg en suspensión acuosa con un valor de conductividad eléctrica inicial de 107.92 $\mu\text{S}/\text{cm}$ (ZGAg_{C2,25}).



▲ Máxima concentración de plata cuando se alcanza la mortandad total de *E.coli*

Figure 3.5. Supervivencia de *E. coli*, y concentración de plata en función del tiempo de contacto con ZGAg en suspensión acuosa con un valor de conductividad eléctrica inicial de 153.67 $\mu\text{S}/\text{cm}$ (ZGAg_{C3,25}).



- ▲ Máxima concentración de plata cuando se alcanza la mortandad total de *E.coli*

Figure 3.6. Supervivencia de *E. coli*, y concentración de plata en función del tiempo de contacto con ZGAg en suspensión acuosa con un valor de conductividad eléctrica inicial de 197.67 $\mu\text{S}/\text{cm}$ (ZGAg_{C4,25}).

3.3.2 ZChAg

La actividad antimicrobiana de ZChAg es diferente de la encontrada para ZGAg basada en la comparación de la desintegración celular de *E. coli* a diferentes conductividades eléctricas. Las tasas de supervivencia de *E. coli* disminuyeron considerablemente con el aumento del

contacto con $ZChAg_{C1,25}$ de 0 a 240 min. Después de este tiempo, la muerte bacteriana continuó hasta el final del proceso (Figura A5). Las tasas de supervivencia de *E. coli* disminuyeron a los 120 min, 60 min y 45 min en contacto con las $ZChAg_{C2,25}$, $ZChAg_{C3,25}$ y $ZChAg_{C4,25}$, respectivamente. El tiempo para observar el 100 % de la muerte bacteriana fue 2.4 y 5.3 veces más corto para $ZChAg_{C2,25}$, $ZChAg_{C3,25}$ y $ZChAg_{C3,25}$ que para $ZChAg_{C1,25}$, respectivamente (Figuras A6, A7, A8).

Se observó un cambio notable en la conductividad eléctrica durante el proceso de muerte microbiana. El valor inicial de 7.43 $\mu\text{S}/\text{cm}$ alcanzó un valor de 33.30 ± 0.10 $\mu\text{S}/\text{cm}$, un aumento del 348.2%. Este cambio observado para $ZChAg_{C1,25}$ fue un 41.8 % superior al encontrado para la $ZChAg_{C1,25}$. Cuando se alcanzó un valor de *E. coli* de 0 UFC/100 ml, la concentración de plata en el medio fue de 0.01 mg/L. La tendencia a la desorción de plata no fue lineal en términos de tiempo (Figura A5) cuando la zeolita $ZChAg_{C1,25}$ estuvo en contacto con la suspensión de *E. coli* para una conductividad eléctrica de 7.43 $\mu\text{S}/\text{cm}$. El comportamiento de desorción de plata en $ZChAg_{C1,25}$ fue diferente del observado en la $ZChAg_{C1,25}$. Se encontró una tendencia lineal inversa con respecto a la supervivencia de *E. coli* en función de la concentración de Ag en el medio acuoso. Sin embargo, el valor R^2 fue de 0.6666, como se muestra en la figura A9.

El valor inicial de CE fue de 107.33 $\mu\text{S}/\text{cm}$ en la $ZChAg_{C2,25}$. Este valor aumentó a 134 $\mu\text{S}/\text{cm}$, un aumento del 24.8 % durante el proceso de desinfección. En este caso, se observó un aumento gradual. Este aumento se ajustó al modelo lineal en el que la tasa de cambio en la conductividad eléctrica fue de 0.0238 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Sin embargo, esto no afectó el comportamiento de supervivencia de *E. coli*. El cambio del valor de conductividad eléctrica inicial (CE_i) al valor de conductividad eléctrica final (CE_f) para la $ZChAg_{C1,25}$ fue mucho mayor que la $ZChAg_{C2,25}$. La plata de $ZChAg_{C2,25}$ se liberó gradualmente en el medio acuoso. Cuando se alcanzó un valor de supervivencia de *E. coli* de 0 UFC/100 ml, la concentración de plata fue de 0.015 mg/L, 1.5 veces mayor que la $ZChAg_{C1,25}$. La tendencia a la desorción de plata no fue lineal (Figura A7) en términos del tiempo en que la zeolita $ZChAg_{C2,25}$ estuvo en contacto con la suspensión de *E. coli*. No se observó una tendencia clara con respecto a la

supervivencia de *E. coli* en función de la concentración de Ag en el medio acuoso considerando una CE inicial de 107.33 $\mu\text{S}/\text{cm}$, como se muestra en la Figura A10.

Cuando ZChAg_{C3,25} estuvo en contacto con la suspensión de *E. coli* para observar la desintegración celular, la conductividad eléctrica cambió durante el proceso de desinfección de 146.89 $\mu\text{S}/\text{cm}$ a 159.67 $\mu\text{S}/\text{cm}$, un aumento del 8.7 %. Para ZChAg_{C4,25}, el valor de conductividad eléctrica inicial fue de 193.50 $\mu\text{S}/\text{cm}$, y aumentó a 220 $\mu\text{S}/\text{cm}$, un aumento del 13.69 %. En el caso de las ZChAg_{C1,25} y ZChAg_{C2,25}, el cambio fue más notable. Sin embargo, estos cambios no afectaron el comportamiento de supervivencia de *E. coli*, que es similar a la ZGAg.

Al igual que con las zeolitas anteriores, la plata de ZChAg_{C3,25} se liberó gradualmente en el medio acuoso. Cuando se alcanzó un valor de *E. coli* de 0 UFC/100 mL, la concentración de plata fue de 0,011 mg/L. Esto es 1.1 veces más alto que para ZChAg_{C1,25} y 1.5 veces más bajo que para la ZChAg_{C2,25}. El tiempo de desorción de plata fue típicamente lineal (Figura A7) cuando la zeolita ZChAg_{C3,25} estaba en contacto con la suspensión de *E. coli*. La conductividad eléctrica fue de 146.89 $\mu\text{S}/\text{cm}$ al inicio del proceso, y la supervivencia de *E. coli* mostró una tendencia lineal inversa como función de concentración de Ag. Sin embargo, el valor R^2 fue 0.7036, como muestra la Figura A11.

Al igual que con las zeolitas anteriores (ZChAg_{C1,25}, ZChAg_{C2,25} y ZChAg_{C3,25}), la plata de ZGAg_{C4,25} se liberó gradualmente en el medio acuoso. Cuando se alcanzó un valor de *E. coli* de 0 UFC/100 ml, la concentración de plata fue de 0.012 mg/L. El tiempo de desorción de plata no fue lineal (Figura A8) cuando la zeolita ZGAg_{C4,25} estaba en contacto con la suspensión de *E. coli*. Esta tendencia fue la misma en los casos de ZChAg_{C1,25} y ZChAg_{C2,25}. Además, se observó una tendencia lineal inversa con respecto a la supervivencia de *E. coli* en función de la concentración de Ag con un valor de R^2 de 0.9968, como muestra la Figura A12.

La sobrevivencia de *E. coli* disminuyó notablemente, a medida en que entró en contacto con ZChAg, en un periodo de 0 a 240 min y después de este tiempo, la mortandad bacteriana se

mantuvo hasta los 1200 min, bajo la condición de ZChAg_{C1} (Figura 3.7). La conductividad eléctrica, se observó un cambio notable durante el proceso de mortandad microbiana, de un valor inicial de 7.43 μS/cm llegó a un valor de 33.30±0.10 μS/cm, que correspondió a un 348.18%.

Se observaron fluctuaciones de la CE a lo largo del proceso. Sin embargo, ello no modificó el comportamiento de sobrevivencia de la *E. coli*. Este cambio en CE se pudo deber a que existió una desorción de los iones de intercambio contenidos en el material zeolítico del estado de Chihuahua modificada con plata con ZChAg_{C1,25}, que repercutió sobre la conductividad del medio acuoso al final del proceso (Busca, 2017; Cejka, and Heyrovsky, 2005). La concentración de plata varió de 0 a 0.013 mg/g, desde el inicio hasta el final del proceso (1200 min). Cuando se observó 0 UFC/100 mL de sobrevivencia de *E. coli*; se tuvo una concentración de plata en el medio de 0.01 mg/L. La tendencia de la desorción de la plata no fue lineal con respecto al tiempo (Figura 3.7), cuando la zeolita ZChAg entró en contacto con la suspensión de *E. coli*, partiendo de una CE de 7.43 μS/cm. Este comportamiento de la desorción de la plata de la ZChAg, fue diferente al observado para las condiciones ZGAg_{C1,25}.

A pesar de estas condiciones, el pH no se ve afectado el proceso de mortandad bacteriana en un sistema de lote con agua destilada estéril, resultados similares fueron encontrados por Lee *et al.* (2011) y Kim *et al.* (2005).

ZChNa_{C1,25}, ZChNa_{C2,25}, ZChNa_{C3,25} y ZChNa_{C4,25} se consideraron para confirmar que la plata en el material zeolítico es de hecho responsable de la muerte microbiana observada en los sistemas ZGAg. Los resultados confirman que ZChNa no había mostrado actividad antibacteriana en *E. coli*.

Nótese que, cuando los datos experimentales se ajustaron al modelo lineal inverso correspondiente a la supervivencia de *E. coli* en función de la liberación de concentración de plata de los materiales zeolíticos, el coeficiente de determinación (R^2) fue superior a 0.66 cuando la CE es superior a 145 μS/cm en medios acuosos para los sistemas ZGAg y ZChAg.

3.2.3 Cinética del proceso de la mortandad microbiana

Los datos relativos a la supervivencia de *E. coli* en función del tiempo se ajustaron al modelo de Chick para obtener la constante de tasa de inactivación (k) para cada conjunto de condiciones experimentales utilizando ZGAg y ZChAg como agentes antimicrobianos (Tabla 3.3).

Tabla 3.3 Influencia de la conductividad eléctrica en la constante de tasa de inactivación de *E. coli* utilizando ZGAg y ZChAg como agentes antimicrobianos y la correspondiente desorción de Ag a partir de la zeolita natural modificada con plata.

Sistema	CE ($\mu\text{S}/\text{cm}$)		Tiempo de mortandad completa de <i>E.</i> <i>coli</i> (min)	[Ag] desorbida (mg/L) from ZAg at time de ZAg en el momento de la mortalidad completa de <i>E.</i> <i>coli</i>	k (min^{-1})	R ²
	CE _i	CE _f				
ZGAg _{C1}	7.43	30.20±0.10	120	0.004±0.002	0.1267	0.9320
ZGAg _{C2}	107.02±1.67	122.39±0.10	15	0.018±0.008	1.0811	0.9970
ZGAg _{C3}	153.67±3.67	154.83±3.44	30	0.017	0.4947	0.9850
ZGAg _{C4}	197.67±0.58	215	45	0.005±0.003	0.3010	0.6951
ZChAg _{C1}	7.43	33.30±0.26	240	0.01±0.002	0.0607	0.9030
ZChAg _{C2}	107.33±0.58	134	120	0.015±0.009	0.1377	0.8760
ZChAg _{C3}	146.89±6.88	159.67±6.17	60	0.011±0.003	0.1794	0.7340
ZChAg _{C4}	193.50	220	45	0.031	0.3081	0.9223

Como se muestra en la Tabla 3.3, la conductividad eléctrica (CE) de los medios acuosos influye en la constante de la tasa de inactivación celular (k , min^{-1}). El origen del material zeolítico y su contenido de plata después del tratamiento con la solución de AgNO_3 también juega un papel importante. En el caso de ZGAg, cuanto mayor sea el valor de conductividad eléctrica, menor será la constante de la tasa de inactivación celular, excepto en el caso de la ZGAg_{C1,25}. Sin embargo, el comportamiento es el opuesto en el caso de ZChAg, donde la constante de la tasa de inactivación celular aumenta cuando el valor de conductividad eléctrica aumenta en medio acuoso. Esto se observó en todos los casos para esta zeolita. Esto se puede explicar en función de los lugares ocupados por la plata dentro de la red cristalina de la zeolita (clinoptilolita). Del mismo modo, la concentración de masa de plata en cada material zeolítico modificado fue del 3% en peso para ZGAg y del 1.46% en peso para ZChAg (Rodríguez *et al.*, 2017; Busca, 2017; Lihareva *et al.*, 2010).

La Tabla 3.3 muestra que cuando la conductividad eléctrica es de aproximadamente 200 $\mu\text{S}/\text{cm}$, las constantes de desintegración celular de *E. coli* son similares cuando se usan ZGAg y ZChAg como agentes antibacterianos.

Tenga en cuenta que varios investigadores han encontrado que Ag^+ tiene propiedades antibacterianas que son mayores que las de Ag-NP debido a sus propiedades oligodinámicas (Kędziora *et al.*, 2018; Li *et al.*, 2017; Sadeghi *et al.*, 2012; Lee *et al.*, 2011; Kim *et al.*, 2007).

3.3 INFLUENCIA DE LA CONDUCTIVIDAD ELÉCTRICA (CE) y pH EN LA ACTIVIDAD ANTIMICROBIANA DE LOS MATERIALES ZEOLÍTICOS FRENTE *E. coli*. EN LOTE A 15°C

3.3.1 ZGAg

La sobrevivencia de *E. coli* disminuyó considerablemente en contacto con la ZGAg, a diferentes condiciones de CE. En el caso del sistema ZGAg_{C5,15} 240 min en alcanzar el 100 % de la muerte bacteriana de *E. coli* (Figura 3.7). Sin embargo, en las ZGAg_{C1,25} ZGAg_{C3,25}, ZGAg_{C6,15} los tiempos se redujeron a 120 min, 30 min y 30 min respectivamente (figura 3.3, 3.5,3.8). Después de los tiempos mencionados anteriormente, la muerte bacteriana continuó hasta 1200 min, y no se observó recuperación de *E. coli*. Según estos resultados, las ZGAg_{C3,25}, ZGAg_{C6,15}, tardaron cuatro veces respectivamente, más en alcanzar el 100% de muerte microbiana cuando la CE del medio acuoso fue de 154.83 y 154.89 $\mu\text{S}/\text{cm}$, con respecto a 27.13 $\mu\text{S}/\text{cm}$ (ZGAg_{C5,15}). El tiempo se redujo en un factor de 2, 8 y 8 en los casos de ZGAg_{C1,25} ZGAg_{C3,25}, ZGAg_{C6,15}, en comparación con el de ZGAg_{C5,15}. En cuanto al pH, no se observa afectación en los procesos de la ZGAg.

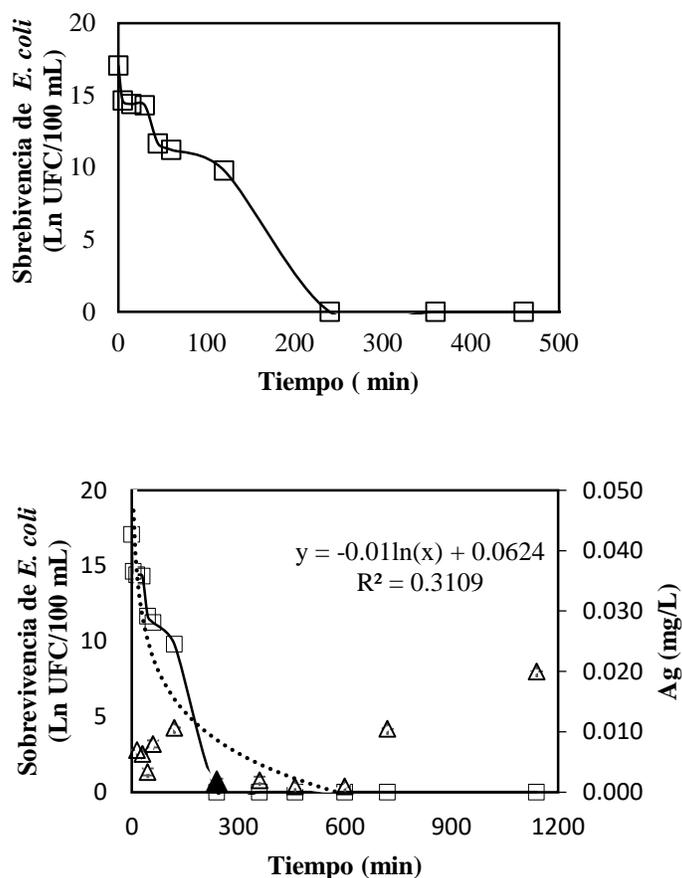
En cuanto a la CE, se observó un cambio notable durante el proceso de muerte microbiana. En el caso del sistema ZGAg_{C2,25}, el valor inicial de 7.43 $\mu\text{S}/\text{cm}$ alcanzó un valor de 30,20 \pm 0,10 $\mu\text{S}/\text{cm}$, correspondiente al 306,4 % del incremento. Para el sistema ZGAg_{C2,25} el valor CE fue de 107.92 $\mu\text{S}/\text{cm}$ al comienzo del proceso, y aumentó a 122.39 $\mu\text{S}/\text{cm}$, lo que corresponde al 13,4 % del incremento. El valor de la CE en el sistema ZGAg_{C3,25} fue de 153.67 $\mu\text{S}/\text{cm}$ al principio, y aumentó ligeramente a 154.83 \pm 3,44 $\mu\text{S}/\text{cm}$ al final del proceso, lo que correspondió al 0,7 %. Finalmente, para el sistema ZGAg_{C4,25}, el valor inicial de la CE fue de 197.67 $\mu\text{S}/\text{cm}$, y aumentó a 215 $\mu\text{S}/\text{cm}$, lo que corresponde al 8,7 % del incremento. En los casos de las ZGAg_{C1,25} y ZGAg_{C2,25} los cambios en la conductividad fueron más notables. Estos cambios podrían atribuirse a la desorción de los iones que se intercambian a partir del material zeolítico modificado con plata ZGAg. En consecuencia, esto afectó a las CE del medio acuoso al final del proceso (Busca, 2017; Cejka y Kubicka, 2010; González *et al.*, 2013).

En cuanto a la CE, se observó un cambio notable durante el proceso de muerte microbiana. En el caso del sistema ZGAg_{C5,15}, el valor inicial de $7.46 \pm 0.01 \mu\text{S/cm}$ llegó a hasta un valor de $27.13 \pm 0.06 \mu\text{S/cm}$, que correspondió a un 72.5% de aumento. Para la ZGAg_{C6,15} el valor inicial de $153.44 \pm 2.55 \mu\text{S/cm}$ legó a hasta un valor de $154.89 \pm 12.3 \mu\text{S/cm}$ al final del proceso, lo que correspondió a un 0.93 %. En comparación del valor de la CE en la ZGAg_{C3,25} fue de $153.67 \mu\text{S/cm}$ al principio, y aumentó ligeramente a $154.83 \pm 3,44 \mu\text{S/cm}$ al final del proceso, lo que correspondió al 0.7 %. Sin embargo, este cambio no modificó el patrón de comportamiento de la mortandad bacteriana. Estos cambios podrían atribuirse a la desorción de los iones que se intercambian a partir del material zeolítico modificado con plata ZGAg. En consecuencia, esto afectó a las CE del medio acuoso al final del proceso (Busca, 2017; Cejka y Kubicka, 2010; González *et al.*, 2013).

Respecto a los valores de pH en la ZGAg_{C5,15}, se observó un ligero aumento durante el proceso de 6.05 ± 0.005 a 6.39, aumentando 5.32%. En el caso de la ZGAg_{C6,15} los valores de pH, se observó un pequeño aumento durante el proceso de un valor inicial de 7.38 ± 0.005 a 7.70, que correspondió a un 4.15%. A pesar de estas condiciones, no se vio afectado el proceso de mortandad bacteriana (Lee *et al.*, 2011 y Kim *et al.*, 2005).

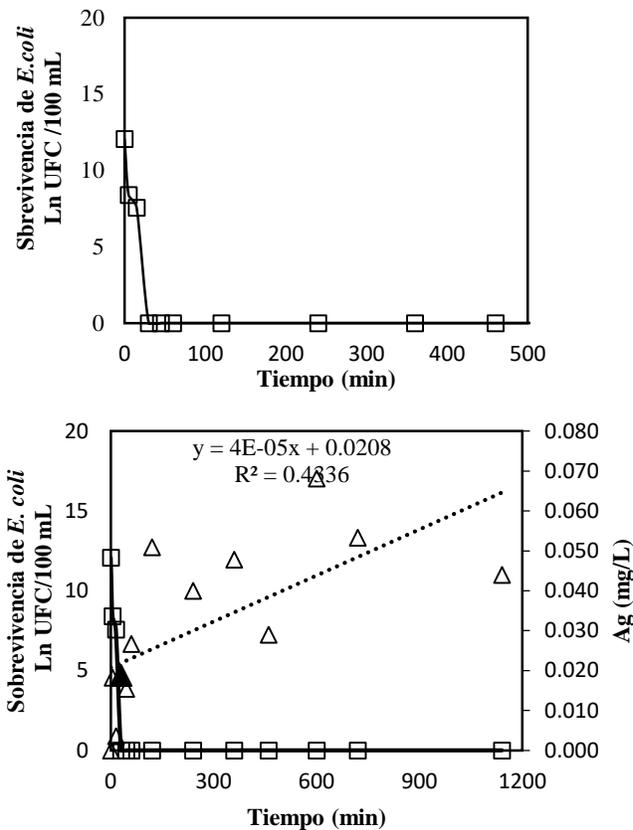
Cuando se alcanzó un valor de supervivencia de *E.coli* de 0 UFC/100 mL, se observó la concentración de plata en el medio acuoso. La concentración cambio de una zeolita a otra. La liberación de plata de la ZGAg_{C5,15} fue de $0.002 \pm 0.001 \text{ mg/L}$. La tendencia de la desorción de la plata no fue lineal respecto al tiempo, cuando la zeolita ZGAg en contacto con la suspensión de *E. coli*, partiendo de una CE de $7.46 \pm 0.01 \mu\text{S/cm}$ (Figura 3.7). La velocidad de desorción de plata fue de 0.00002 mg/L min . En la ZGAg_{C6,15} la liberación de plata fue de 0.019 mg/L , siendo 9.5 veces mayor que las condiciones utilizadas en ZGAg_{C5,15}. La desorción de la plata fue lineal (Figura 3.8) con la zeolita ZGAg en suspensión de *E.coli*, utilizando una CE de $153.44 \mu\text{S/cm}$. La velocidad de desorción de plata fue de 0.0002 mg/L min , siendo 10 veces mayor que para ZGAg_{C5,15}.

Para asegurar que la zeolita plata fue el agente bactericida, se utilizó ZGNa_{C5,15} y ZGNa_{C6,15}. Los resultados mostraron que la ZGNa no tuvo una actividad sobre *E. coli*. Gonzaga *et al.*, en 2018, encontraron resultados similares, empleando una zeolita en su forma sódica del estado de Guerrero frente a *Escherichia coli*, *Staphylococcus aureus*, y *Candida albicans*.



▲ Máxima concentración de plata cuando se alcanza la mortandad total de *E. coli*

Figura 3.7. Supervivencia de *E. coli*, y concentración de plata en función del tiempo de contacto con ZGAg en suspensión acuosa con un valor de conductividad eléctrica inicial de CE inicial de 7.46 μ s/cm, pH 6.05 (ZGAg_{C5,15}).



▲ Máxima concentración de plata cuando se alcanza la mortandad total de *E. coli*

Figure 3.8. Supervivencia de *E. coli*, y concentración de plata en función del tiempo de contacto con ZGAg en suspensión acuosa con un valor de conductividad eléctrica inicial de CE inicial de 153.44 $\mu\text{s}/\text{cm}$, pH inicial de 7.38 (ZGAg_{C6,15}).

3.3.2 ZChAg

La sobrevivencia de *E. coli* disminuyó considerablemente en contacto con la ZGAg, a diferentes condiciones de CE. En el caso de la ZChAg_{C5,15} tardó 360 min en alcanzar el 100 % de la muerte de *E. coli* (Figura 3.9). Sin embargo, al utilizar ZChAg_{C1,25} ZChAg_{C3,25}, y ZChAg_{C6,15} los tiempos se redujeron a 240 min, 30 min y 30 min respectivamente (figura A5, A7,3.10). Después de los tiempos mencionados anteriormente, la muerte bacteriana continuó hasta 1200 min, sin observar recuperación de *E. coli*. Según estos resultados, los sistemas ZChAg_{C3,25} y ZChAg_{C6,15}, tardaron 0.6 y cuatro veces más respectivamente más

respectivamente en alcanzar la muerte microbiana cuando la CE del medio acuoso fue de 159.67 y 152.11 $\mu\text{S}/\text{cm}$, con respecto a 27.20 $\mu\text{S}/\text{cm}$ (ZChAg_{C5,15}). El tiempo se redujo en un factor de 15, 12 y 12 en los casos de ZChAg_{C1,25}, ZChAg_{C3,25}, ZChAg_{C6,15}, en comparación con el de ZChAg_{C5,15}. En cuanto al pH, no se observó afectación en los procesos de la ZGAg.

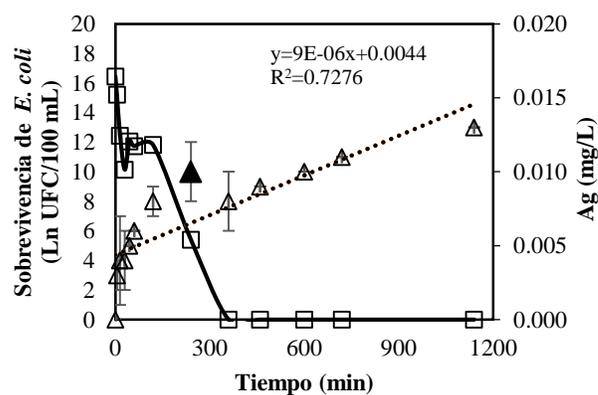
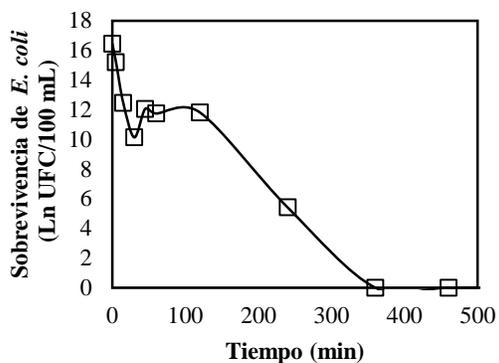
Al utilizar la ZChAg_{C5,15}, el valor inicial de conductividad eléctrica 7.44 $\mu\text{S}/\text{cm}$, al final del proceso alcanzó un valor de 27.20 ± 0.010 $\mu\text{S}/\text{cm}$, correspondiente al 2.65 % del incremento. Para la ZChAg_{C6,25} el valor CE utilizado fue de 151.22 $\mu\text{S}/\text{cm}$, teniendo un ligero aumento a 152.11 $\mu\text{S}/\text{cm}$, lo que corresponde al 0.58 % del incremento. Estos cambios podrían atribuirse a la desorción de los iones que se intercambian a partir del material zeolítico modificado con plata ZGAg (Busca, 2017; Cejka y Kubicka, 2010; González *et al.*, 2013).

Respecto a los valores de pH en el sistema ZChAg_{C5,15}, se observó un ligero aumento durante el proceso de 6.04 ± 0.005 a 6.77, teniendo un incremento de 12%. En el caso del sistema ZChAg_{C6,15} los valores de pH, se observó un pequeño aumento durante el proceso de un valor inicial de 7.26 ± 0.28 a 7.41, que correspondió a un 2.06%. A pesar de estas condiciones, no se vio afectado el proceso de mortandad bacteriana (Lee *et al.*, 2011 y Kim *et al.*, 2005).

Cuando se alcanzó un valor de supervivencia de *E.coli* de 0 UFC/100 mL, se observó la concentración de plata en el medio acuoso. La concentración cambio de un sistema a otro. La liberación de plata del sistema ZChAg_{C5,15} fue de 0.008 ± 0.002 mg/L. La tendencia de la desorción de la plata fue lineal respecto al tiempo, cuando la zeolita ZChAg_{C5,15} entró en contacto con la suspensión de *E. coli*, utilizando una CE de 151.22 ± 4.961 $\mu\text{S}/\text{cm}$ (Figura 3.9). En la ZChAg_{C6,15} la liberación de plata fue de 0.038 mg/L, siendo 4.5 veces mayor que las condiciones utilizadas en la ZChAg_{C5,15}. La tendencia de la desorción de la plata fue lineal con $R^2=0.8781$ (Figura 3.10), cuando la zeolita ZGAg, se utilizó con la suspensión con *E.coli*.

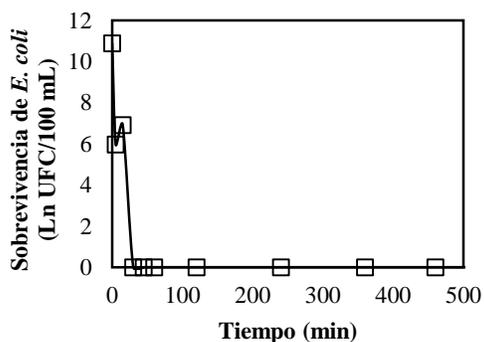
Para asegurar que la plata en el material zeolítico fuera la responsable de la mortandad bacteriana, se consideró ZChNa_{C5,15} y ZChNa_{C6,15}. Los resultados mostraron que la ZChNa no tuvo una actividad sobre *E. coli*. Gonzaga *et al.*, (2018), encontraron resultados similares,

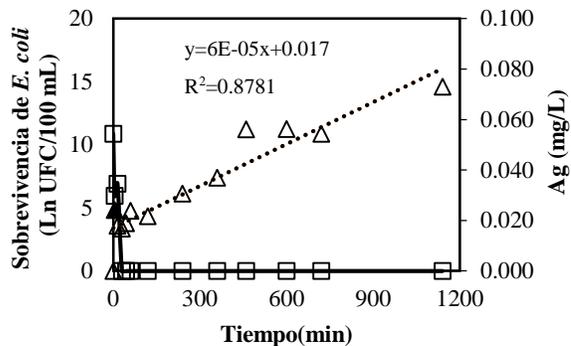
empleando una zeolita en su forma sódica del estado de Guerrero frente a *Escherichia coli*, *Staphylococcus aureus*, y *Candida albicans*.



▲ Máxima concentración de plata cuando se alcanza la mortandad total de *E. coli*

Figura 3.9. Supervivencia de *E. coli*, y concentración de plata en función del tiempo de contacto con ZGAg en suspensión acuosa con un valor de conductividad eléctrica inicial de 7.44 $\mu\text{s}/\text{cm}$, pH inicial de 6.04 (ZChAg_{C5,15}).





▲ Máxima concentración de plata cuando se alcanza la mortandad total de *E.coli*

Figure 3.10. Supervivencia de *E. coli*, y concentración de plata en función del tiempo de contacto con ZChAg en suspensión acuosa con un valor de conductividad eléctrica inicial de 151.22 $\mu\text{s}/\text{cm}$, pH inicial de 7.26 (ZChAg_{C6,15}).

3.3.3 Cinética del proceso de la mortandad bacteriana

Los datos de supervivencia de la *E. coli* como una función del tiempo, se ajustaron al modelo de Chick, a fin de obtener las constantes de inactivación (k), para cada condición experimental, empleando ZGAg y ZChAg como agentes antimicrobianos (Tabla 3.4).

Tabla 3.4. Influencia de la CE y pH sobre la constante de inactivación de *E. coli* empleando 100 mg ZGAg y ZChAg como agentes antibacterianos y desorción de la Ag del material zeolítico en un sistema de lote.

Condición	CE ($\mu\text{S}/\text{cm}$)		pH		Tiempo al 100% de mortandad bacteriana (min)	[Ag] desorbida (mg/L) cuando no se observa sobrevivencia de <i>E. coli</i> (0 UFC/mL)	k (min^{-1})	R ²
	CE _i	CE _f	pH _i	pH _f				
ZGAg _{C5,15}	7.46±0.01	27.13±0.06	6.05±0.005	6.39	240	0.002±0.01	0.0483	0.9211
ZGAg _{C6,15}	153.44±2.55	154.89±12.3	7.38±0.2	7.70±0.21	30	0.019±0.01	0.2053	0.8195
ZChAg _{C5,15}	7.44±0.01	27.20±0.010	6.04	6.77±0.18	360	0.008±0.002	0.0384	0.8934
ZChAg _{C6,15}	151.22±4.96	152.11±2.22	7.26±0.28	7.41±0.20	30	0.038±0.02	0.2319	0.8301

Como puede observarse en la Tabla 3.4, la conductividad eléctrica (CE) y pH, influye sobre la constante de inactivación celular (k , min^{-1}), así como la procedencia del material zeolítico y su contenido de plata, después del tratamiento con la solución de AgNO_3 . Para el caso de la ZGAg y ZChAg, se observó que entre mayor sea la conductividad, la constante de inactivación celular aumenta. Esto se puede explicar, con base en los sitios que ocupe la plata, dentro de la red cristalina de la zeolita (clinoptilolita), así como la concentración misma de plata en cada material zeolítico modificado el cual fue del 3% en peso para la ZGAg y 1.46% en peso para la ZChAg (Busca, 2017).

En la misma Tabla 3.4, se puede observar que, para un pH de aproximadamente de 7, la constante de decaimiento celular de la *E. coli* es similar, tanto utilizando la ZGAg como la ZChAg, como agentes antibacterianos.

Es importante mencionar que varios investigadores han encontrado que la Ag^+ posee una actividad antibacteriana mayor con respecto a Ag-NPs, debido a sus propiedades oligodinámicas (Kędziora *et al.*, 2018; Li *et al.*, 2017; Sadeghi *et al.*, 2012; Lee *et al.*, 2011).

La velocidad de reacción es 2.67 mayor para las condiciones ZGAg_{C1,25}, respecto a la ZGAg_{C5,15}, indicando que el proceso de desinfección se lleva a cabo en menor tiempo. Se observa el mismo caso para las condiciones ZGAg_{C3,25} es 2.40 veces más respecto a ZGAg_{C6,15}. Cabe señalar que para estas condiciones de la zeolita a 15 y 25 °C, la desinfección total se llevó a cabo a los 30 min, la diferencia de constantes de velocidad cinética se le atribuyen al intercambio iónico entre la solución y la naturaleza de la zeolita, resultados similares fueron encontrados por Busca, 2017.

Respecto a la ZCh, bajo la condición ZChAg_{C1,25} se observó que incremento 1.58 veces más comparada con ZChAg_{C5,15}, se apreció el mismo comportamiento para la ZChAg_{C3,25} ZChAg_{C6,15}.

3.4 INFLUENCIA DE LA CONDUCTIVIDAD ELÉCTRICA (CE) y pH SOBRE LA ACTIVIDAD ANTIBACTERIANA DE LOS MATERIALES ZEOLÍTICOS FRENTE A *E. COLI* CON AGUA DE POZO EN SISTEMA DE LOTE

3.4.1 ZGAg

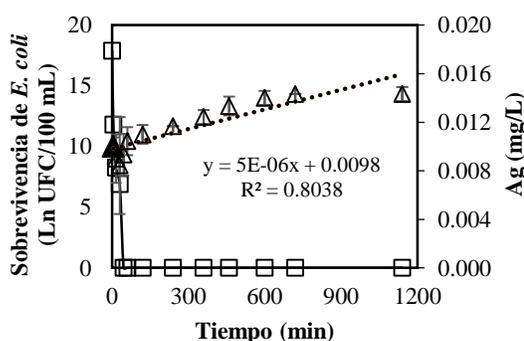
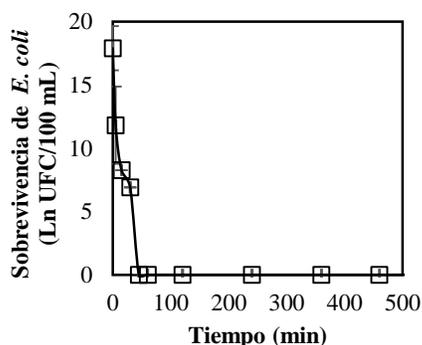
La sobrevivencia de *E. coli* disminuyó notablemente, cuando estuvo en contacto con la ZGAg, dentro del periodo de 0 a 45 min, después de este tiempo, la mortandad bacteriana se mantuvo hasta los 1200 min, bajo la condición ZGAg_{C7,15} (Figura 3.11). En la conductividad eléctrica no se observó un cambio notable durante el proceso de mortandad bacteriana, de un valor inicial de 115.50 ± 1.04 $\mu\text{S/cm}$ llegó a hasta un valor de 116.67 ± 1.53 $\mu\text{S/cm}$, teniendo un aumento de 1%. Sin embargo, ello no modificó el comportamiento de sobrevivencia de la *E. coli*. La CE, pudo provocar mayor desorción de los iones de intercambio contenidos en el material zeolítico del estado de Guerreo modificado ZGAg y a los iones del medio acuoso (CaCO_3 (38.34 mg/L), sodio (9.30 mg/L), sulfatos (1.30 mg/L), cloruros (1.89 mg/L)) (ver anexo B), que repercutió sobre la conductividad del medio acuoso (Busca, 2017; Cejka y Heyrovsky, 2005). Es importante señalar que existió liberación de la plata, con una tendencia lineal. La concentración de plata varió de 0 a 0.014 mg/g, desde el inicio hasta el final del proceso (1200 min).

Cuando se alcanzó el 0 UFC/100 mL de sobrevivencia de *E. coli*, se tuvo una concentración de plata en el medio de 0.009 ± 0.001 mg/L. La tendencia de la desorción de la plata fue lineal con respecto al tiempo ($R^2=0.8039$) cuando la zeolita ZGAg entró en contacto con la suspensión de *E. coli* (Figura 3.11).

En el pH, se observó un pequeño aumento durante el proceso de un valor inicial de 7.06 ± 0.002 a 7.68, aumentando 8%. A pesar de estas condiciones, no se ve afectado el proceso de mortandad bacteriana en un sistema de lote a flujo de 5mL/min, con agua de pozo.

Para asegurar que la plata fue la responsable de la mortandad microbiana, se consideró la condición ZGNa_{C7,15}. Los resultados mostraron que la ZGNa no tuvo una actividad

microbicida frente a *E. coli*, con la misma conductividad en medio acuoso que para ZGAg_{C7,15}. Gonzaga *et al.*, en 2018, encontraron resultados similares, empleando una zeolita en su forma sódica del estado de Guerrero frente a *Escherichia coli*, *Staphylococcus aureus*, y *Candida albicans*.



▲ Máxima concentración de plata cuando se alcanza la mortandad total de *E.coli*

Figura 3.11 Supervivencia de *E. coli*, y concentración de plata en función del tiempo de contacto con ZGAg en suspensión acuosa con un valor de conductividad eléctrica inicial de 115.50 μ s/cm, pH 7.06 (ZGAg_{C7,15}).

3.4.2 ZChAg

La supervivencia de *E. coli* disminuyó notablemente, a medida en que entró en contacto con la ZChAg, en un periodo de 0 a 360 min y después de este tiempo, la mortandad bacteriana se mantuvo hasta los 1200 min, bajo la ZChAg_{C8,15} (Figura 3.12). En la conductividad eléctrica se observó un ligero cambio durante el proceso de mortandad bacteriana de un valor

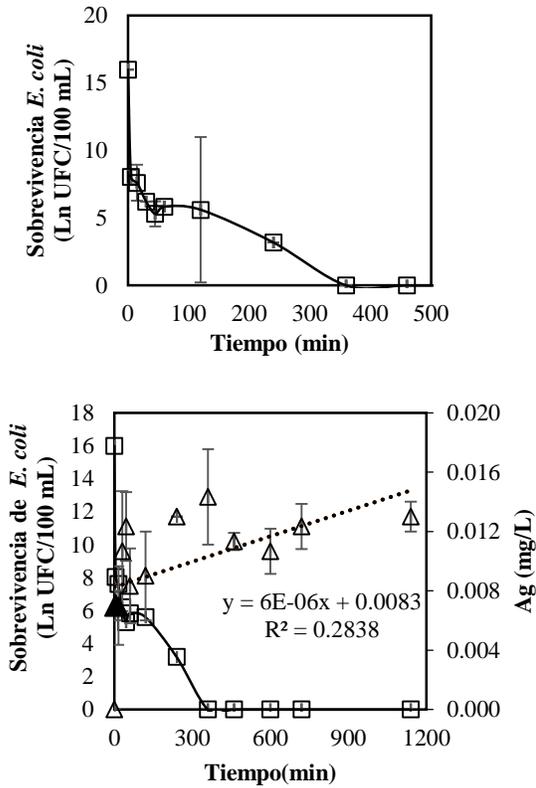
inicial de 112.75 ± 0.74 $\mu\text{S}/\text{cm}$ llegó a hasta un valor de 118 ± 4.41 $\mu\text{S}/\text{cm}$, que correspondió a un aumento de 4.44%. Sin embargo, ello no modificó el comportamiento de sobrevivencia de la *E. coli*. Este cambio en CE, se pudo deber a que existió una desorción de los iones de intercambio contenidos en el material zeolítico de Chihuahua modificado (ZGAg) y a los iones del medio acuoso como, que repercutió sobre la conductividad del medio acuoso al final del proceso (Busca, 2017; Cejka y Heyrovsky, 2005).

Es importante señalar que existió liberación de la plata, con una tendencia lineal. La concentración de plata varió de 0 a 0.013 mg/L, desde el inicio hasta el final del proceso (1200 min).

Cuando se alcanzó el 0 UFC/100 mL de sobrevivencia de *E. coli*, se tuvo una concentración de plata en el medio de 0.014 ± 0.001 mg/L. La tendencia de la desorción de la plata no fue lineal con respecto al tiempo ($R^2=0.2038$) y cuando la zeolita ZGAg entró en contacto con la suspensión de *E. coli*, partiendo de una CE de 112.75 $\mu\text{S}/\text{cm}$ (Figura 3.12).

En el pH, se observó un pequeño aumento durante el proceso de un valor inicial de 7.19 ± 0.126 a 7.64 ± 0.23 , que correspondió a un 5.89%. A pesar de estas condiciones, no se ve afectado el proceso de mortandad bacteriana en un sistema de lote con agua de pozo.

Para asegurar que la plata contenida en el material zeolítico $\text{ZChNa}_{\text{C}8,15}$ fuera el responsable de la mortandad microbiana, se consideraron los resultados de ZGNa, los cuales no presentaron actividad microbicida frente a *E. coli*, con la misma conductividad en medio acuoso que para $\text{ZGAg}_{\text{C}8,15}$. Gonzaga *et al.*, en 2018, encontraron resultados similares, empleando una zeolita en su forma sódica del estado de Guerrero frente a *Escherichia coli*, *Staphylococcus aureus*, y *Candida albicans*.



▲ Máxima concentración de plata cuando se alcanza la mortandad total de *E.coli*

Figure 3.12. Supervivencia de *E. coli*, y concentración de plata en función del tiempo de contacto con ZGAg en suspensión acuosa con un valor de conductividad eléctrica inicial de inicial de $112.75\mu\text{s}/\text{cm}$, pH 7.19 (ZChAg_{C8,15}).

3.4.3 Cinética del proceso de la mortandad microbiana

Los datos de supervivencia de la *E. coli* como una función del tiempo, se ajustaron al modelo de Chick, a fin de obtener las constantes de inactivación (k), para cada condición experimental, empleando ZGAg y ZChAg como agentes antimicrobianos (Tabla 3.5).

Tabla 3.5. Influencia de la CE y pH sobre la constante de inactivación de *E. coli* empleando 100 mg ZGAg y ZChAg como agentes antibacterianos y desorción de la Ag del material zeolítico en un sistema de lote con agua de pozo.

Condición	CE ($\mu\text{S}/\text{cm}$)		pH		Tiempo al 100% de mortandad bacteriana (min)	[Ag] desorbida (mg/L) cuando no se observa sobrevivencia de <i>E. coli</i> (0 UFC/mL)	k (min^{-1})	R ²
	CE _i	CE _f	pH _i	pH _f				
ZGAg _{C7,15}	115.50±1.04	116.67±1.53	7.06±0.002	7.68	45	0.009±0.001	0.0098	0.8039
ZChAg _{C8,15}	112.75±0.74	118±4.41	7.19±0.126	7.64±0.23	360	0.014±0.002	0.0083	0.8934

Como puede observarse en la Tabla 3.5, la conductividad eléctrica (CE), influye sobre la constante de inactivación celular (k , min^{-1}), y el tiempo de desinfección, así como la procedencia del material zeolítico y su contenido de plata. Para el caso de la ZGAg y ZChAg, se observó que entre mayor sea la conductividad, la constante de inactivación celular aumenta. Esto se puede explicar, con base en los sitios que ocupe la plata, dentro de la red cristalina de la zeolita (clinoptilolita), así como la concentración misma de plata en cada material zeolítico modificado el cual fue del 3% en peso para la ZGAg y 1.46 % en peso para la ZChAg (Busca, 2017).

Es importante mencionar que varios investigadores han encontrado que la Ag^+ posee una actividad antibacteriana mayor con respecto a Ag-NPs, debido a sus propiedades oligodinámicas (Kędziora *et al.*, 2018; Li *et al.*, 2017; Sadeghi *et al.*, 2012; Lee *et al.*, 2011; Kim *et al.*, 2007).

La velocidad de reacción es 1.18 veces mayor para las condiciones ZGAg_{C7,15}, respecto a la ZChAg_{C8,15}, indicando que el proceso de desinfección se lleva a cabo en menor tiempo. La diferencia de constantes de velocidad cinética se le atribuyen al intercambio iónico entre la solución y la naturaleza de la zeolita, resultados similares fueron encontrados por Busca, 2017.

3.5 INFLUENCIA DE LA CONDUCTIVIDAD ELÉCTRICA (CE) y pH EN LA ACTIVIDAD ANTIMICROBIANA DE LOS MATERIALES ZEOLÍTICOS FRENTE A *E. COLI* CON AGUA DE POZO EN FLUJO CONTINUO DE 5mL/MIN

3.5.1 ZGAg

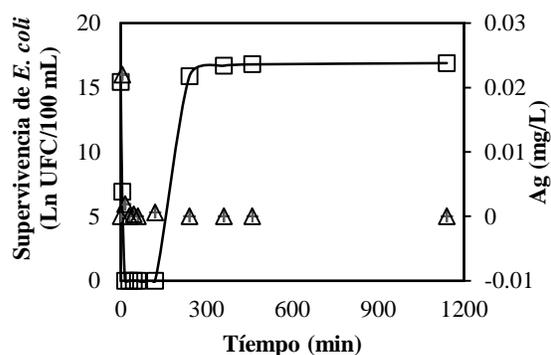
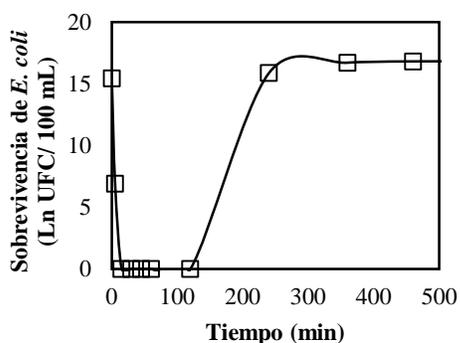
La sobrevivencia de *E. coli* disminuyó notablemente, a medida en que entró en contacto con la ZGAg, dentro del periodo de 0 a 15 min y después de este tiempo, la mortandad bacteriana se presentó hasta los 1200 min, bajo la condición ZGAg_{C9,15} (Figura 3.13). En la conductividad eléctrica se observó un cambio durante el proceso de mortandad microbiana, de un valor inicial de 124.50 $\mu\text{S/cm}$ llegó a hasta un valor de $131.67 \pm 0.58 \mu\text{S/cm}$, que correspondió a un aumento de 5.44%. Sin embargo, ello no modificó el comportamiento de sobrevivencia de la *E. coli*. Este cambio en CE, se pudo deber a que existió una desorción de los iones de intercambio contenidos en el material zeolítico del estado de Guerreo modificado con plata (ZGAg) y a los iones del medio acuoso como calcio (38.34 mg/L), sodio (9.30 mg/L), sulfatos (1.30 mg/L), cloruros (1.89 mg/L)) (ver anexo B), que repercutió sobre la conductividad del medio acuoso, al final del proceso (Busca, 2017; Cejka y Heyrovsky, 2005).

Cuando se alcanzó el 0 UFC/100 mL de sobrevivencia de *E. coli*, se tuvo una concentración de plata en el medio de 0.022 mg/L a 0.006 mg/L y una CE de 124 $\mu\text{S/cm}$ (Figura 3.13).

En el pH, se observó un pequeño aumento de 7.14 ± 0.005 a 7.56, que correspondió a un aumento de 5.55%. A pesar de estas condiciones, no se vio afectado la mortandad bacteriana en un sistema de flujo continuo (5mL/min) con agua de pozo.

Para asegurar que la plata contenida en el material zeolítico fuera la responsable de la mortandad microbiana, se consideró la condición de la ZGNa_{C9,15}. Los resultados mostraron que la ZGNa_{C9,15} no tuvo actividad microbicida frente a *E. coli*, bajo las mismas condiciones de proceso Gonzaga *et al.*, en 2018, encontraron resultados similares, empleando una zeolita

en su forma sódica del estado de Guerrero frente a *Escherichia coli*, *Staphylococcus aureus*, y *Candida albicans*.



▲ Máxima concentración de plata cuando se alcanza la mortandad total de *E.coli*

Figure 3.13 Supervivencia de *E. coli*, y concentración de plata en función del tiempo de contacto con ZGAg en suspensión acuosa con un valor de conductividad eléctrica inicial de 124 μ S/cm, pH 7.14 (ZGAg_{C9,15}).

3.4.2 ZChAg

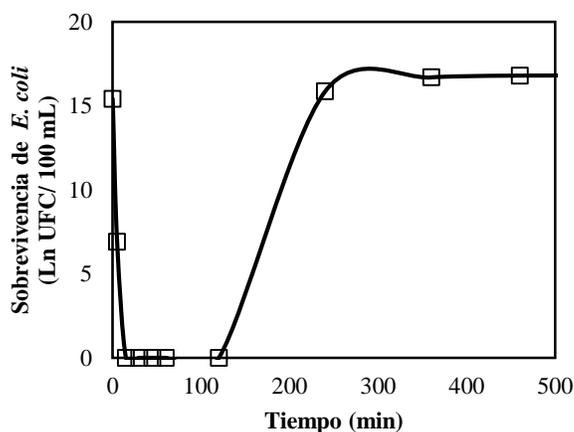
La supervivencia de *E. coli* disminuyó notablemente, a medida en que entró en contacto con la ZChAg, en un periodo de 0 a 15 min presentándose crecimiento hasta los 1200 min, bajo las mismas condiciones la ZChAg_{C10,15} (Figura 3.14). la conductividad eléctrica observó un cambio un valor de 124.50 μ S/cm hasta un valor de 121 \pm 0.58 μ S/cm, se observa un decremento al final del proceso de 2.41%. Sin embargo, ello no modificó el comportamiento de supervivencia de la *E. coli*. Este cambio en CE, se pudo deber a la desorción de los iones de intercambio contenidos en el material zeolítico del Estado de Guerrero modificado con

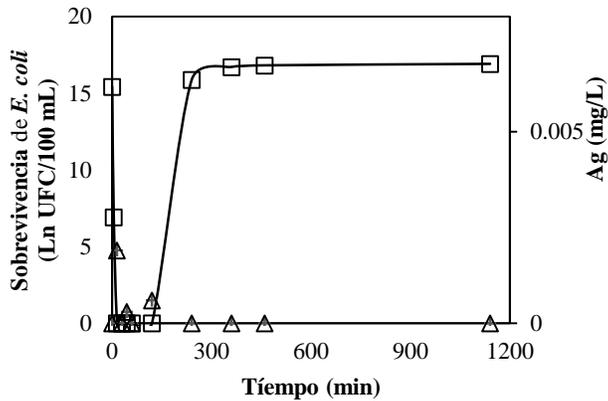
plata (ZChAg) y a los iones del medio acuoso, que repercutieron sobre la conductividad del medio acuoso, al final del proceso (Busca, 2017; Cejka y Heyrovsky, 2005).

Cuando se alcanzó el 0 UFC/100 mL de sobrevivencia de *E. coli*, se tuvo una concentración de plata en el medio de 0.0014 mg/L a 0.0001 mg/L. Cuando la zeolita ZChAg entró en contacto con la suspensión de *E. coli*, partiendo de una CE de 124.50 $\mu\text{S}/\text{cm}$ (Figura 3.14).

En el pH, se observó un pequeño aumento durante el proceso de un valor inicial de 7.14 ± 0.005 a 7.46, que correspondió a un aumento de 4.48 %. A pesar de estas condiciones, no se afectó el proceso de mortandad bacteriana en un sistema de flujo continuo (5mL/min) con agua de pozo.

Para asegurar que la plata contenida en el material zeolítico fuera la responsable de la mortandad microbiana, se consideró ZChNa_{C10,15}. Los resultados mostraron que la ZChNa no tuvo una actividad microbicida frente a *E. coli*, con la misma conductividad en medio acuoso que para ZChAg_{C10,15}. Gonzaga *et al.* en 2018, encontraron resultados similares, empleando una zeolita en su forma sódica del Estado de Chihuahua frente a *Escherichia coli*, *Staphylococcus aureus*, y *Candida albicans*.





- ▲ Máxima concentración de plata cuando se alcanza la mortandad total de *E.coli*

Figure 3.14. Supervivencia de *E. coli*, y concentración de plata en función del tiempo de contacto con ZGAg en suspensión acuosa con un valor de conductividad eléctrica inicial de 124.50 $\mu\text{s}/\text{cm}$, pH 7.14 (condición ZChAg_{C10,15}).

3.5.3 Modelo cinético desinfección de flujo continuo de ZGAg y ZChAg

Los datos experimentales de los procesos de desinfección en presencia de pH, CE y temperatura (pH=7 \pm 0.5, CE=124 \pm 0.5, T=15°C) se ajustaron al modelo Logístico de crecimiento poblacional para su validación, permitiendo obtener la cinética de velocidad de la muerte bacteriana, mediante el paquete de Origin 7.1.

En la tabla 3.6 se presentan los parámetros cinéticos que ajustan al aplicar los datos experimentales al modelo, se considera la constante cinética (k), que indica la velocidad de la reacción, dada por la pendiente de la curva (min^{-1}) y t_{50} tiempo (min) en el cual el proceso alcanza la mitad del crecimiento poblacional bacteriana antes de llegar al máximo crecimiento. Los parámetros que se utilizaron fueron agua de pozo de la localidad de San Bartolome Tlatlelulco, microorganismo *E. coli*, dos zeolitas (ZGAg, ZChAg) y un flujo de 5 mL/min.

Tabla 3.6. Parámetros obtenidos de modelo cinético de desinfección flujo continuo (5 mL/min)

Condición	Tiempo total de Desinfección (min)	k (min ⁻¹)	t ₅₀ (min)	R ²
ZGAg _{C9,15}	15	0.111	214.75	0.999
ZChAg _{C10,15}	15	0.089	215.79	0.999

El análisis de las constantes cinéticas del modelo logístico, permite dar una explicación más detallada de lo que sucede en el proceso de desinfección, mostrando la velocidad de muerte celular de *E. coli*.

Se observa un crecimiento bacteriano más rápido con la ZGAg, debido a que la constante cinética (k) es mayor $k=0.111 \text{ min}^{-1}$ en relación con la ZChAg, cuya constante cinética es 0.089 min^{-1} ; mientras que el tiempo que tarda en alcanzar la población media del proceso t_{50} es de 214.75 min para ZGAg y 215.79 min para la ZChAg. Estos datos son similares, considerando que los dos materiales son buenos desinfectantes, sin embargo, se muestra que existe mayor efecto residual del material zeolítico para la ZChAg, comparada con la ZGAg, esto se debe a mayor intercambio catiónico entre la solución acuosa (agua de pozo) y naturaleza de la zeolita.

Por lo que se puede decir que a menor concentración de Ag en la estructura zeolítica, menor cinética de desorción del metal.

PROPUESTA DE MECANISMO DE DESINFECCIÓN

La actividad antibacteriana de los iones de Ag^+ es directamente proporcional al medio en concentraciones de plata, debido al efecto oleodinámico que este presenta, la plata muestra una alta eficacia antibacteriana incluso en bajas concentraciones (Jung *et al.*, 2008)

Las acciones antibacterianas de los iones de plata siguen el siguiente mecanismo:

La interacción de los iones de plata con el interior bacteriano de la membrana celular es uno de los mecanismos de toxicidad más importantes, desestabilizando a la membrana celular debido a la pérdida de iones K^+ y disminución del nivel de ATP, unido con fosfolípidos, este hecho es seguido por la separación citoplasmática de la membrana de la pared celular en bacterias Gram-negativas (Sütterlin *et al.*, 2012; Percival *et al.*, 2005).

Los iones de plata entran en las células de la bacteria Gram negativa a través de las principales proteínas de la membrana externa (OMP's), especialmente OMPF, interactuando con la estructura de las proteínas estructurales y funciones, especialmente aquellas con grupos tiol (-SH). La inhibición de las principales proteínas de la cadena respiratoria (Citocromo B), provocando un aumento en las especies reactivas de oxígeno (ROS), que lleva a la tensión oxidativa, dañando la proteína, rotura de ADN y en consecuencia muerte celular. Se ha demostrado que los iones de plata interactúan con los ácidos nucleicos formando enlaces de piridina, inhibiendo la condensación del ADN y la replicación (Percival *et al.*, 2005; Kędziora *et al.*, 2018)

CONCLUSIONES

El contenido de sodio es 1.8 veces mayor en la zeolita natural de Chihuahua que en la zeolita de Guerrero después de la modificación con solución de NaCl. La relación Si/Al varía según la precedencia de la zeolita natural. La zeolita natural de Guerrero contiene la mayor cantidad de plata después del acondicionamiento con nitrato de plata; además presenta una gran cantidad de agregados de plata en su superficie.

La conductividad eléctrica a temperatura de 25°C de las suspensiones acuosas de las zeolitas naturales modificadas con plata juega un papel importante en la actividad antimicrobiana. El tiempo en que se alcanza la mortalidad total en diferentes conductividades eléctricas utilizando las zeolitas naturales modificadas con plata sigue el orden $t_{ZGAg_{C2}} < t_{ZGAg_{C3}} < t_{ZGAg_{C4}} < t_{ZGAg_{C1}}$ para ZGAg, y en el caso de ZChAg, el orden es $t_{ZGAg_{C1}} > t_{ZGAg_{C2}} > t_{ZGAg_{C3}} > t_{ZGAg_{C4}}$. En general, la desorción de plata de ambas zeolitas (ZGAg y ZChAg) no mostró una tendencia clara cuando la conductividad eléctrica en la suspensión acuosa de *E. coli* aumentó.

La tasa de inactivación (k) para *E. coli* depende de la conductividad eléctrica del medio acuoso a 25°C, sigue el orden $k_{ZGAg_{C2}} > k_{ZGAg_{C3}} > k_{ZGAg_{C4}} > k_{ZGAg_{C1}}$ para ZGAg. En el caso de ZChAg, el orden es $k_{ZChAg_{C1}} < k_{ZChAg_{C2}} < k_{ZChAg_{C3}} < k_{ZChAg_{C4}}$. Las características de cada zeolita natural modificada con plata determinan su respuesta como agente microbicida a diferentes conductividades eléctricas del agua.

El tiempo en el que *E. coli* no sobrevive a una conductividad eléctrica y pH igual, para materiales zeolíticos diferentes son los mismos (30 min). Mientras que a conductividad eléctrica y pH diferentes utilizando las zeolitas naturales modificadas con plata sigue el orden: $t_{ZChAg_{C5,15}} > t_{ZGAg_{C5,15}}$. La desorción de plata de ambas zeolitas (ZGAg y ZChAg) no muestra una clara tendencia cuando aumenta la conductividad eléctrica, ni pH en la suspensión acuosa de *E. coli*. La cantidad de desorción de plata fluctúa de 0,002 a 0,038 mg/L. Estas concentraciones están por debajo del nivel máximo permisible de plata en el agua potable (0.05 mg/L).

La mortalidad bacteriana observada en flujo continuo es menor respecto al proceso en lote, siguiendo la siguiente tendencia $tZGAg_{c7,15} > tZGAg_{c9,15}$ y $tZChAg_{c9,15} > tZGAg_{c10,15}$. La desorción de plata fluctúa de 0.0002 a 0.014 mg/L.

La temperatura juega un papel importante debido a que a mayor temperatura los iones se dispersan en el medio, fue el caso de las zeolitas ZGAg y ZChAg a 25°C.

REFERENCIAS

Ackley, M. W., Rege, S. U., y Saxena, H. (2003). Application of natural zeolites in the purification and separation of gases. *Microporous and Mesoporous Materials*, 61, 25–42.

Akhigbe, L., Ouki, S. y Saroj, D. (2014). Desinfección and removal for *Escherichia coli* and heavy metals by silver- modified zeolite in a fixed bed column. *Chemical Engineering Journal*.ISSN 1385-8947.

American Public Health Association (APHA). (1992). Standard methods for the examination of water and wastewater. 18 ed. APHA, AWWA, WPCF. Washington.

Anfray, C., Dong, B., Komaty, S., Mintova, S., y Valable, S. (2017). Acute Toxicity of Silver Free and Encapsulated in Nanosized Zeolite for Eukaryotic Cells. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 9(16), 13849–13854.

Anjum, M., Miandad, R., Waqas, M., Gehany, F. y Barakat, M. (2019). Remediation of wastewater using various nano-materials. *Arabian Journal of Chemistry*,12, 4897-4919.

Aparicio S. (2013). Zeolitas modificadas con plata para el desarrollo de un sistema de desinfección de agua. Universidad Autónoma del Estado de México. Tesis de Maestría. México.

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

Aparicio-Vázquez, S. Fall, C., Islas-Espinoza, M., Alcántara D. y Olguín, 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. Inn., 23, 101707.

Arango, A. (2012). Effects of the pH and the conductivity on the electrocoagulation of waste water from dairy industries. Producción más Limpia,7(1),59-67.

Armenta, G., y Iglesias-Patillo, E.M. (2002). Influencia del intercambio iónico de clinoptilolita natural en la cinética de adsorción de CO₂, N₂ y CH₄ a 20 °C. Journal of the Mexican Chemical Society, 46(4), 324–329.

Ayala-Núñez, V. N. (2010). Nanopartículas de plata como microbicidas: actividad y mecanismos de acción contra la infección por el virus de inmunodeficiencia humana (VIH) y diferentes bacterias resistentes a infección por el virus de inmunodeficiencia humana (VIH) y diferentes bacterias resistentes a antibióticos. Universidad Autónoma de Nuevo León. Tesis de Doctorado. Nuevo León.

Baerlocher, C., McCusker, L.B. y Olson, D. H. (2007). Atlas of zeolite framework types. El servier. 6ta edición. ISBN978-0-444-53064-6.

Barahona-Martínez, A.M., Mozaquites-Ledezm, J. y Castillo-Bremez, E. (2010). Mecanismos e instrumentos para el monitoreo de la calidad del agua. Proyecto de Salud Rural MINSAs / Banco Mundial, pp. 1–37.

Barranco-Salazar, A. (2018). El agua subterránea y su importancia socioambiental. Universitarios potosinos, 16-21, 227.

Bautista, L., Salinas-Tovar, J., Villa-Mancilla, O., Magdaleno-Flores, H., Ayala-Ramírez, C., Arteaga-Ramírez, R. y Peña-Vázquez, A. (2013). Calidad microbiológica del agua obtenida por condensación de la atmósfera en Tlaxcala, hidalgo y ciudad de México. revista internacional de contaminación ambiental, 29,165-167.

Bejarano, A., Inga, T., Jorge, Y. y Ruiz M. (2019). Calidad del agua potable para consumo humano de la zona urbana de la provincia de Huancayo. Universidad Continental. Reporte técnico.

Betancur, C., Hernández-Montes, V. y Buitrago-Sierra, R. (2016). Nanopartículas para materiales antibacterianos y aplicaciones del dióxido de titanio. *Revista Cubana de Investigaciones Biomedical*, 35 (4), 366-381.

Bofill-Mas, S., Clemente-Casares, P., Albiñana-Giménez, N., Maluquer de Motes, C., Hundesa-Gonfa, A. y Girones-Llop, R. (2005). Efectos sobre la salud de la contaminación de agua y alimentos por virus emergentes humanos. *Revista Española de Salud Pública*, 79(2), 253-269.

Bosch, P., Olguín, M. T., Bulbulian, S. (2010). Zeolitas naturales, características, propiedades y usos. Universidad Nacional Autónoma de México. México. ISBN 6070228405.

Breck D.W. (1974). *Zeolite Molecular Sieves: Structure. Chemistry and Use*. John Wiley & Sons Inc. New York.

Burrola C. (2001). Cinética del proceso de desinfección del agua al utilizar clinoptilolita natural intercambiada con iones metálicos como microbicida. Universidad Autónoma del Estado de México. Tesis de Maestría. México.

Busca G. (2017). Acidity and basicity of zeolites: A fundamental approach. *Microporous and Mesoporous Materials*, 254, 3–16.

Camacho, A., Giles, M., Ortigón, A., Palao, M., Serrano, B. y Velázquez, O. (2009). Determinación de coliformes totales por cuenta en placa. Facultad de Química, UNAM. Reporte técnico.

Cejka, J. y Heyrovsky, J. (2005). Zeolites and other micro-and mesoporous molecular sieves. Enciclopedia of Chemical Technology. Republica Checa. ISBN 9780471484943.

Cejka, J. y Kubicka, D. (2010). Zeolites and other micro- and mesoporous molecular sieves, Kirk- Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, Copyright John Wiley & Sons, Inc, 1-27.

Cerrillo, J. L., Palomares, E., y Rey, F. (2020). Silver exchanged zeolites as bactericidal additives in polymeric materials. Microporous and Mesoporous Materiales, 305, 1-26.

Chagas, C., Morettón, J., Santanatoglia, O., Paz, M., Muzio, H., De Siervi, M., Castiglioni, M. (2006). Indicadores de contaminación biológica asociados a la erosión hídrica en una cuenca de pampa ondulada Argentina. Ciencia del suelo.24 (1), 21-27.

Chavez-Rivas, I., Rodríguez-Iznaga, V. P. (2014). Caracterización por SEM , EDS y micro-Raman de la influencia de la relación molar $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$ y temperatura de reducción sobre el sistema CuZSM5. Revista Mexicana de Física, 60, 340–349.

Comisión Nacional del agua (CONAGUA). (2016). Clasificación del agua. Disponible: <https://www.gob.mx/conagua/acciones-y-programas/agua-subterranea#> . Consultado:[dicimbre, 2016].

Comisión Nacional del agua (CONAGUA). (2019). Usos del Agua. Disponible: <https://www.gob.mx/conagua/acciones-y-programas/usos-del-agua>. Consultado: [agosto,2019].

Comisión Nacional del agua (CONAGUA). (2021). Agua superficial. Disponible: <http://201.116.60.182/AguasNacionales/AguaSuperficial>. Consultado: [enero 2021].

Conradson, T., Dadach, M.S. y Zou, X.D. (2000). Síntesis and structure determination of high porosity thermal stable germinate with a novel zeotype and 3D interconnected 12 membered ring channels. *Micro and Mesoporous Mater*, 41.

Contreras-Arzeta, D., Olguín-Gutiérrez, M. T. y Burrola Aguilar, C. (2009). Zeolitas naturales cúpricas como microbicidas. México. Memorias de XIX Congreso ININ-SUTIN.

Córdova, A., Valenzuela, J., Acosta, M., Solano, J. y Moreno, F. (2014). Estudio sobre la incorporación y retención de plomo en zeolita natural. *EPISTEMUS*.16-22, 17.

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

Cortés, A. C. (2009). La Importancia De Las Zeolitas. Universidad de Salamanca, 1, pp. 211–227. ISSN 1889-5328.

Curi, A., Granda, W. J. V, Lima, H. M. y Sousa, W. T. (2006). Las Zeolitas y su Aplicación en la Descontaminación de Efluentes Mineros. *Información Tecnológica*, 17(6), 111–118.

Dakal, T., Kumar, A.,Majumdar, R. y Yadav, V. (2016). Mechanistic basis of antimicrobial actions of silver nanoparticles. *Frontiers in Microbiology*, 7,pp. 1–17.

De la Rosa G., I. (2007). Comportamiento de rocas zeolíticas acondicionadas con plata, en el proceso de desinfección de agua residual de origen municipal. Instituto Tecnológico de Toluca. Tesis de Doctorado. México.

De la Rosa-Gómez, I., Olguín, M. T., y Alcántara, D. (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.

De-la-Rosa-Gómez, I., Olgúin, M. T., Alcántara, D. (2007). Antibacterial behavior of silver-modified clinoptilolite-heulandite rich tuffon coliform microorganisms from wastewater in columnsystem. *Environmental Management*, pp. 1–11.

Díaz-Delgado, C., Fall, C., Quentin, E., Jiménez, M., Esteller-Alberich, M.C., Garrido Hoyos, V., López Vázquez, S. y García-Pulido, C. (2003). Agua potable para comunidades rurales, reuso y tratamientos avanzados de aguas residuales. *Revista VirtualPRO*, Consultado en línea en la Biblioteca Digital de Bogotá (<https://www.bibliotecadigitaldebogota.gov.co/resources/2205364/>). Consultado [Julio, 2019]

Díaz-Nava, M. C., Olgúin, M. T., Solache-Ríos, M., Alarcón-Herrera, M. T., Aguilar-Elguezabal, A. (2005). Characterization and improvement of ion exchange capacities of Mexican clinoptilolite-rich tuffs. *Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry*, 51(3–4), 231–240.

Díaz-Rizol, O., Suárez-García, J.C., Gómez Saunderst, M., Zhuk, L. (1993). Thermal neutron activation analysis of cuban natural Zeolites. *Nucleus (Havana)*, 14 9–13.

Dibrov, P., Dzioba, J., Gosink, K. K., y Häse, C. C. (2002). Chemiosmotic Mechanism of Antimicrobial Activity of Ag Z in *Vibrio cholerae*. *Antimicrobial Agents and Chemotherapy*, 46(8), 2668–2670.

Dolić, M., Rajaković-Ognjanović, V., Štrbac, S., Rakočević, Z., Veljović, D., Dimitrijević, S. y Rajaković, L. (2015). The antimicrobial efficiency of silver activated sorbents. *Applied Surface Science*, 357.

Durán, N., Marcato, P., Conti, R., Alves, O., Costa, F. y Brocchi, M. (2015). Potential Use of Silver Nanoparticles on Pathogenic Bacteria, their Toxicity and Possible Mechanisms of Action. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 21 (6), 949-959.

Ecologia, B. (2009). Contaminación Química del Agua. Disponible en: <http://ecologiacbta85.blogspot.mx/2009/06/contaminacion-quimica-del-agua.html>. Consultado: [Febrero, 2019].

Emsley, J. (2011). An A-Z Guide to the Elements, Nature's Building Blocks. Oxford University Press. Segunda Edición. ISBN 978-0199605637.

EPA. (1986). Gold Book of Quality Criteria for Water. EUA. Reporte técnico.

Evangelista, E., Hernández, A. y Portillo, R. (2008). Tratamiento químico de clinoptilolita natural para la adsorción de gases contaminantes de bajo peso molecular. Universidad Autónoma de Puebla. Reporte técnico. Puebla.

Fleitas-Estévez, A.S. y Rodríguez-Fuentes, G. (2011). Zeolitas naturales de utilidad en la práctica médica. Revista cubana angiología y cirugía vascular, 11 (2) 2011.

Flores, C. y Montesillo-Cedillo, J. L. (2006). El agua en México: lo que todas y todos debemos saber. Editorial Centro Mexicano de derecho Ambiental. primera Edición. ISSBN 0071508708.

Fondo para la Comunicación y la Educación Ambiental, A. C. (2017). Home Internacionales Contaminación del agua: causas, consecuencias y soluciones Contaminación del agua: causas, consecuencias y soluciones. Disponible en: <https://agua.org.mx/contaminacion-del-agua-causas-consecuencias-soluciones/#comment-839>. Consultado [agosto, 2019].

Foster, S. Hirata, R., Gomes, D., D'Elia, M. y Paris, M. (2002). De la calidad del agua. Banco. Mundial. Primera Edición. ISBN 84-8476-146-0.

Fuentes, F. y Massol-Deyá, A. (2002). Parámetros Fisicoquímicos: Temperatura. Reporte técnico, pt, 3, pp. 1–15.

García-Martínez, J. y Pérez-Pariente, J. (2003). Materiales zeolíticos: síntesis, propiedades y aplicaciones. Universidad de Alicante. Edición ilustrada. ISBN 8479087326.

Gómez-Martin, J. M. (2001). Síntesis, caracterización y aplicaciones catalíticas de zeolitas básicas. Universidad Complutense Madrid. ISBN 8466918256

Gómez, A. C., Campos, C., Pérez, A., Montalvo, M., Díaz, I. C. y Terry, Á. (2015). Análisis cuantitativo de fases por difracción de Rayos-X del material de referencia zecuar-2 Para Su Certificación. Congreso cubano de Minería. MIN5-P2.1–7.

Gonzaga, V. E. (2013). Interacción del ión amonio con zeolita natural acondicionada con plata y su efecto sobre la desinfección de agua contaminada frente a un consorcio de microorganismos Gram (+) y Gram (-). Instituto Tecnológico de Toluca. Tesis de Maestría. México.

Gonzaga, V.E., De la Rosa, G.I. y Olguín, M. T., (2013). Interacción del ión amonio con zeolita natural acondicionada con plata y su efecto sobre la desinfección de agua contaminada frente a un consorcio de microorganismos Gram (+) y Gram (-). Academia Mexicana de Investigación y Docencia en Ingeniería Química. 978-607-95593-1-1. Puerto Vallarta.

Gonzaga-Galeana, V. E., De-La Rosa-Gómez I. y Olguín, M.T. (2018). Silver-modified clinoptilolite-heulandite-rich tuff as microbicide agent in a column system for specific microorganisms and consortium from a deionized water suspensión. Desalination and Water Treatment, 109-118, 123.

González-Campos, J.B., Mota-Morales, J.D., Kumar, S., Zárate-Triviño, D., Hernández-Iturriaga, M., Prokhorov, Y. y G. Luna-Bárceñas. (2013). New insights into the bactericidal

activity of chitosan-Ag bionanocomposite: The role of the electrical conductivity. *Colloid Surface B.*, 111 741–746.

Gutiérrez-Duque, M. (2015). *Planta Compacta Potabilizadora De Aguas Con Zeolita*. Instituto Superior Politécnico. Reporte técnico.

Henninger, N., Revenga, C., Brunner, J., Kassem, K. y Payne, R. (2000). *Pilot Analysis of global ecosystems: Freshwater systems*. Word Resources Institute. ISBN 1-56973-460-7.

Hernández-Acosta, E., Quiñones-Aguilar, E., Cristóbal-Acevedo, D., Rubiños-Panta, J. (2014). Calidad biológica de aguas residuales utilizadas para riego de cultivos forrajeros en Tulancingo, Hidalgo, México. *Revista Chapingo, Serie Ciencias Forestales y del Ambiente*, 20 (1), 89-100.

Hui, Y., Li D., Simón, G. P. y Garnier, G. (2011). Paper surfaces functionalized by nanoparticles. *Advances in Colloid and Interface Science*, 163 (1), 23–38.

Ipohorski, M. y Bozzano, P. B. (2013). Microscopía Electrónica de Barrido (SEM): en la Caracterización de Materiales. *Ciencia e Investigación*, 63(3), 43–53.

Jayaprakash, N., Judith, V. J., Kennedy, J. L., Priadharsini K. y Palani, P. (2015). Antibacterial activity of silver nanoparticles synthesized from serine. *Materials Science and Engineering C*, 49, 316–322.

Jayaraman, A., Hernández-Maldonado, A., Yang, R., Chinn, D., Munson, C. y Mohr, D. (2004). Clinoptilolites for nitrogen/methane separation. *Chemical Engineering Science*, 59(12), pp. 2407–2417.

Kahrs, R.F. (2008). Principios generales de la desinfección, *Organización Mundial de Sanidad Animal*, 14 (1) pp. 143–163.

Kahrs, R.F. (1995). Principios generales de desinfección. *Science Technique off int epiz*, 14 (1), 143-163.

Kędziora, A., Speruda, M., Krzyżewska, E., Rybka, J., Łukowiak, A., y Bugla-Płoskońska, G. (2018). Similarities and differences between silver ions and silver in nanoforms as antibacterial agents. *International Journal of Molecular Sciences*, 19, 444.

Kim, J.Y., Kim, S.E., Kim, J.E., Lee, J.C. y Yoon, J.Y. (2005). The Biocidal Activity of Nano-sized Silver Particles Comparing with Silver Ion. *Journal of Korean Society of Environmental Engineers*, 27 (7), 771-776.

Kusnetsov, J., Iivanainen, E., Elomaa, N., Zacheus, O. y Martikainen, P.S. (2001). Copper and silver ions more effective against *Legionellae* than against mycobacteria in a hospital warm water system. *Water Research*. 35(17), pp. 4217–4225.

LaFontaine, S. (2004). Suppressed Miracle Drug Re-Discovered. Disponible en: https://www.quantumbalancing.com/news/cs_miracle.htm. Consultado [febrero, 2019].

Lalley, J., Dionysiou, D. D., Varma, R. S., Shankara S., Yang, D. J., y Nadagouda, M. N. (2014). Silver-based antibacterial surfaces for drinking water disinfection - An overview. *Current Opinion in Chemical Engineering*, 3, 25–29.

Lenntech. (2021). Propiedades químicas de la Plata - Efectos de la Plata sobre la salud - Efectos ambientales de la Plata. Disponible: <http://www.lenntech.es/periodica/elementos/ag.htm#ixzz3wOCbgZBi>. Consultado [enero 2021].

Leyva, R., Medellín, N. Castillo, R., Guerrero, C., Berber, M.R., Aragón, A. y Jacobo, A. (2005). Intercambio iónico de plata (I) en solución acuosa sobre clinoptilolita, *Revista Internacional de Contaminación Ambiental*, 21, pp. 193–200.

Leyva, R. y Sánchez, M.A. (2001). Remoción de Metales pesados de solución acuosa por medio de clinoptilolitas naturales. *Revista Internacional de Contaminación Ambiental*, 17 (3), pp. 129–136.

Li, Q., Mahendra, S., Lyon, D. Y., Brunet, L., Liga M. V, Li D. y Álvarez, P. J. (2008). Antimicrobial nanomaterials for water disinfection and microbial control: Potential applications and implications. *Water Research*. 42 (18). 4591–4602.

Li, W. R., Sun, T. L., Zhou, S. L., Ma, Y. K., Shi, Q. S., Xie, X. B., y Huang, X. M. (2017). A comparative analysis of antibacterial activity, dynamics, and effects of silver ions and silver nanoparticles against four bacterial strains. *International Biodeterioration and Biodegradation*, 123, 304–310.

Lihareva, N., Dimova, L., Petrov, O. y Tzvetanova, Y. (2010). Ag⁺ sorption on natural and Na-exchanged clinoptilolite from Eastern Rhodopes, Bulgaria. *Microporous and Mesoporous Material*, 130 32–37.

Luna, M., Mercado, P. y León C. (2015). Caracterización de clinoptilolita natural y modificada con Ca²⁺ por distintos métodos físico-químicos para su posible aplicación en procesos de separación de gases. *Sociedad mexicana de ciencia y tecnología de superficies y materiales*, 28(1),5-11.

Madigan, M., Martinko, J. y Dunlla, A. (2011). *Biología de los microorganismos*. 12th edición. Pearson-Prentice.10a edición España. ISBN 978-84-7829-097-0

Marin-Galvin, R. (2010). *Características físicas, químicas y biológicas de las aguas*. Empresa Municipal de Córdoba S.A., 14006-Córdoba, 1-37.

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

Menconi Cardín, I. J. (2002). Estudio y predicción de acidez de cúmulos estilo zeolitas usando la teoría del propagador electrónico. Universidad Nacional Autónoma de México. Tesis de maestría. México.

Montes, A., López, C., Fuentes, N., Mercado, A., Perera, Y., Pérez, O., Castruita, G., García, S., García, M., Rodríguez, P. G. S. y Zamora, G. M. (2014). Caracterización de clinoptilolita natural y modificada con Ca^{2+} por distintos métodos físico - químicos para su posible aplicación en procesos de separación de gases. Sociedad Mexicana de Ciencia y Tecnología de Superficies y Materiales, 28,5–11.

Morante-Carballo, E.F. (2004). Las zeolitas de la costa de Ecuador (Guayaquil): Geología, caracterización, aplicaciones. Universidad Politécnica de Madrid. Escuela técnica superior de ingenieros de minas de Madrid. Tesis de Doctorado.

Mthombeni, N., Mpenyana-Monyatsim, L., Onyango, M. y Momba, M. (2012). Breakthrough analysis for water disinfection using silver nanoparticles coated resin beads in fixed-bed column. Journal of Hazardous Materials, 217–218, pp. 133–140.

Murray, R. Rosenthal, K., Pfaller, M. (2009). Microbiología Médica. El sevier. 6ta edición .ISBN 978-84-7829-097-0.

Namasivayam, S. K. R. (2014). Evaluation of anti-bacterial activity of silver nanoparticles synthesized from *Candida glabrata* and *Fusarium oxysporum*. Medicobiological Research Publications, 1(3):131-136.

Norma Oficial Mexicana NMX-AA-007-SCFI-2013. Medición de la temperatura en aguas naturales, residuales y residuales tratadas. Diario oficial de la Federación. México.

Norma Oficial Mexicana NMX-AA-026-SCFI-2010. Medición de nitrógeno total Kjeldahl en aguas naturales, residuales y residuales tratadas. Diario oficial de la Federación. México.

Norma Oficial Mexicana NMX-AA-072-SCFI-2001. Análisis de agua - determinación de dureza total en aguas naturales, residuales y residuales tratadas. Diario oficial de la Federación. México.

Norma Oficial Mexicana NMX-AA-073-SCFI-2001. Determinación de cloruros totales en aguas naturales, residuales y residuales tratadas. Diario oficial de la Federación. México.

Norma Oficial Mexicana NMX-AA-074-SCFI-2014. Medición del ión sulfito en aguas naturales, residuales y residuales tratadas. Diario oficial de la Federación. México.

Norma Oficial Mexicana NMX-AA-082-SCFI-1986. Determinación de nitrógeno de nitratos en agua. Diario oficial de la Federación. México.

Norma Oficial Mexicana NMX-AA-093-SCFI-2000. Análisis de agua - determinación de la conductividad electrolítica. Diario oficial de la Federación. México.

Norma Oficial Mexicana NMX-AA-099-SCFI-2066. Determinación de nitrógeno de nitritos en aguas naturales y residuales. Diario oficial de la Federación. México.

Norma Oficial Mexicana NOM-127-SSA1-1994. Salud Ambiental. Agua para uso y consumo humano-límites permisibles de calidad y tratamientos a que debe someterse el agua para su potabilización. Diario oficial de la Federación. México.

Norma Oficial mexicana NMX-AA-008-SCFI-2016. Medición del pH en aguas naturales, residuales y residuales tratadas. Diario oficial de la Federación. México.

Ostrooumov, M. (2006). Zeolitas de México, diversidad mineralógica y aplicaciones. Universidad Michoacana de San Nicolas de Hidalgo. Reporte técnico. Morelia.

Oves, M., Arshad M., Khan, M., Ahmed, A., Azam, A. y Ismail, I. (2015). Anti-microbial activity of cobalt doped zinc oxide nanoparticles. Targeting water borne bacteria. *Journal of Saudi Chemical Society*, King Saud University, 19(5), pp. 581–588.

Park, S. J., Park, H. H., Ko, Y. S., Lee, S. J., Le, T. S., Woo, K. y Ko, G. P. (2017). Disinfection of various bacterial pathogens using novel silver nanoparticle-decorated magnetic hybrid colloids. *Science of the Total Environment*, 609, 289–296.

Pavón, T.B, Campos, E. y Olguín, M. T. (2000). Remoción de Níquel, Cadmio, Zinc, utilizando Clinoptilonita. *Ciencia Ergo Sum*, 7, 251–258.

Peña A. (2016). *Bioquímica*. Limusa. 2ª edición. México. ISBN 978-968-18-2660-4.

Percival, S.L., Bowler, P.G. y Russell, D. (2005). Bacterial resistance to silver in wound care. *J. Hospital Infection*, 60,1–7.

Pérez-López, E. (2016). Quality control of water for human consumption in the region of the West in Costa Rica. *Tecnología en Marcha*, 29, pp. 3–14.

Petranovskii, V. y Hernández, M. Á. (2015). Zeolita – una roca útil. *RD ICUAP*,1,1-10.

Praus, P. y Rybková Z. (2011). Antibacterial and antifungal activities of silver, copper and zinc montmorillonites. *Applied Clay Science*, 53, 642–645.

Quispe, A., Cabrera and M. Blanco. (2009). Mineralogical and Crystallo-Chemical Characterization of Bolivian Natural Zeolites. *Revista Boliviana de Química*, 36 (2009) 126–138.

Rai, M., Yadav, A. y Gade, A. (2009). Silver nanoparticles as a new generation of antimicrobials, *Biotechnology Advances*. Elsevier Inc., 27(1), pp. 76–83.

Ramos-Ortega, L. M., Vidal, L. A., Vilardy, S., y Saavedra-Díaz, L. (2008). Análisis de la contaminación microbiológica (coliformes totales y fecales) en la bahía de Santa Marta, caribe colombiano. *Acta Biológica Colombiana*, 13(3), 87–98.

Reiff, F. y Witt, V. (2010). Guías para la calidad del agua residual con humedales. Reporte técnico.

Ribner, D. B. (1994). Parámetros Físicoquímicos: Conductividad. Reporte técnico, pp 402-405.

Ríos-Tobón, S., Agudelo-Cadavid, R. M. y Gutiérrez-Builes, L. A. (2017). Patógenos e indicadores microbiológicos de calidad del agua para consumo humano, *Revista Facultad Nacional de Salud Pública*, 35(2) pp. 236–247.

Rivera-Garza, M., Olguín, M.T., De la Rosa, I., Alcántara, D. y Rodríguez-Fuentes, G. (2000). Silver supported on natural Mexican zeolite as an antibacterial material, *Microporous and Mesoporous Materials*, pp. 01–14.

Rocha, C. E. (2010). Ingeniería de tratamiento y acondicionamiento de aguas. Edited by U. A. de Chihuahua. Chihuahua. ISBN 978-607-7691-56-3

Rodríguez, B. G., López, R., Olguín, M. T., Valencia, R., Mercado, A., Peña, R., y Muñoz, A. E. (2017). Growth of Ag particles from Ag-zeolite by pulsed discharges in water and their antibacterial activity. *Microporous and Mesoporous Materials*, 244, 235–243.

Rodríguez-Méndez, B., López-Callejas, R., Olguín M.T., Valencia-Alvarado, R., Mercado-Cabrera A., Peña-Eguiluz, R., Muñoz-Castro A. (2017). Growth of Ag particles from Ag-zeolite by pulsed discharges in water and their antibacterial activity. *Microporous and Mesoporous Materials*. Elsevier Ltd, 244, pp. 235–243.

Rosabal, C., Rodríguez-Fuentes, G., Bogdanchikova, N., Bosch, P., Avalos, M. y Lara, V.H. (2005). Comparative study of natural and synthetic clinoptilolites containing silver in different states. *Microporous and Mesoporous Materials*, 86, 249–255.

Rossainz- Castro, L. G. (2013). Influencia de componentes indicadores de contaminación del agua residual proveniente de una planta tratadora del valle de Toluca sobre la actividad microbica de la clinoptilolita acondicionada con plata frente *E. coli*. Instituto Tecnológico de Toluca. Tesis de maestría. México.

Rossainz, L.G., De-La-Rosa, I., Olguín, M. T., y Alcántara, 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.

Rossainz-Castro, L.G., De-La-Rosa-Gómez, I., Olguín, M. T. y Alcántara-Díaz, 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, pp. 763–770.

Roshanfekar-Rad, L y Anbia, M. (2021). Zeolite-based composites for the adsorption of toxic matters from water: review. *Journal Environmental Chemistry Engineering*, 9 106088.

Sadeghi, B., Garmaroudi, F. S., Hashemi, M., Nezhad, H. R., Nasrollahi, A., Ardalan, S., y Ardalan, S. (2012). Comparison of the anti-bacterial activity on the nanosilver shapes: Nanoparticles, nanorods and nanoplates. *Advanced Powder Technology*, 23(1), 22–26.

Sánchez, V. J. (2005). Desinfección de agua de consumo humano en comunidades rurales mediante radiación solar. Universidad Nacional Autónoma de México. Tesis de maestría. México

Sand, L B, y Mumpton, F. A. (1978). Natural zeolites: occurrence, properties, and use. Segunda Edición. Pergamon Press, p. 356. USA. ISBN 0080219225.

Sercalia. (2018). Zeolita Natural. Disponible en: <https://www.sercalia.com/zeolita-natural/>. Consultado [abril 2018].

Simeonidis, K., Mourdikoudis, S., Kaprara, E., Mitrakas, M., y Polavarapu, L. (2016). Inorganic engineered nanoparticles in drinking water treatment: A critical review. *Environmental Science: Water Research and Technology*, 2(1), 43–70.

Solsona, F. y Méndez, J. P. (2002). Desinfección de agua. Tecnología Delta SA de CV. Panama: Centro Panamericano de Ingeniería Sanitaria y Ciencias del Ambiente. OPS/CEPIS/PUB/02.83.

Su, H., Chou, C., Hung, D., Lin, S., Pao, I., Lin, J. y Lin, J. (2009). Biomaterials The disruption of bacterial membrane integrity through ROS generation induced by nanohybrids of silver and clay. *Biomaterials*, 30 (30), 5979–5987.

Sütterlin, S., Tano, E., Bergsten, A., Tallberg, A. y Melhus, A. (2012). Effects of silver-based wound dressings on the bacterial flora in chronic leg ulcers and its susceptibility in vitro to silver. *Acta Derm. Venereol*, 92, 34–39.

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

Teutli-Sequeira, A., Solache-Ríos, M. y Olguín, M. T. (2009). Influence of Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} and NH_4^+ on the sorption behavior of Cd^{2+} from aqueous solutions by a Mexican zeolitic material *Hydrometallurgy*. Elsevier, 97(1–2), pp. 46–52.

Trejo, B. R. (2009). Evaluación del efecto germicida de productos a base de plata coloidal en la desinfección del agua para consumo humano. Universidad Nacional Autónoma de México. Facultad de Estudios Superiores de Cuautitlán. Reporte técnico.

United Nations World Water Development. (2020). Informe sobre el Desarrollo Mundial del Agua 2020. Reporte técnico.

Véliz Flores, R., Aronés Medina E., Palomino Malpartida, Y. y Huincho-Rodríguez R. (2018). Desinfección del efluente secundario de la planta de agua residual de Ayacucho con radiación ultravioleta para su reutilización en riego agrícola. *Revista de la Sociedad Química del Perú*, 84(1), pp. 41–56.

We are water, F. (2021) Las cifras del agua. Disponible: https://www.wearewater.org/es/lafundacion_253356: Consultado [marzo,2018].

Xu, Y., Sun, D., Zeng, Z. y Lv, H. (2019). Effect of temperature on thermal conductivity of lateritic clays over a wide temperature range. *International Journal of Heat and Mass Transfer*. Elsevier Ltd, 138, pp. 562–570.

ANEXO A

En este apartado se encuentra información complementaria de la investigación.

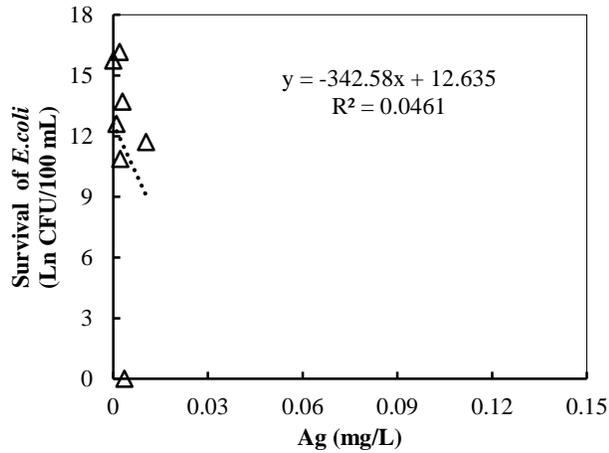


Figura A1. Comportamiento de supervivencia de *E. coli* en función de la concentración de Ag en el medio acuoso para ZGAg_{C1,25} y el valor inicial de CE de 7.43 $\mu\text{S}/\text{cm}$.

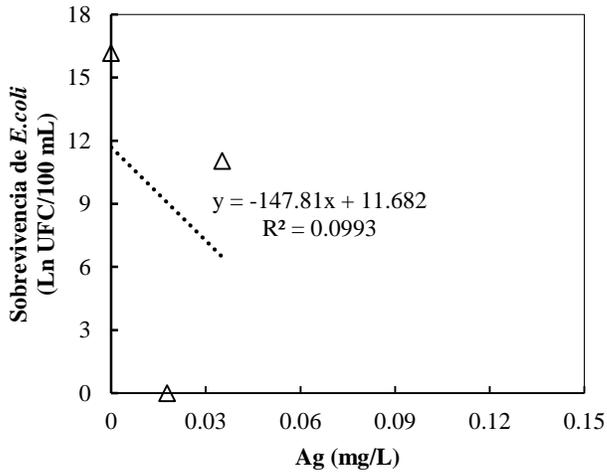


Figura A2. Comportamiento de supervivencia de *E. coli* en función de la concentración de Ag en el medio acuoso para ZGAg_{C2,15} y el valor inicial de CE de 107.92 $\mu\text{S}/\text{cm}$.

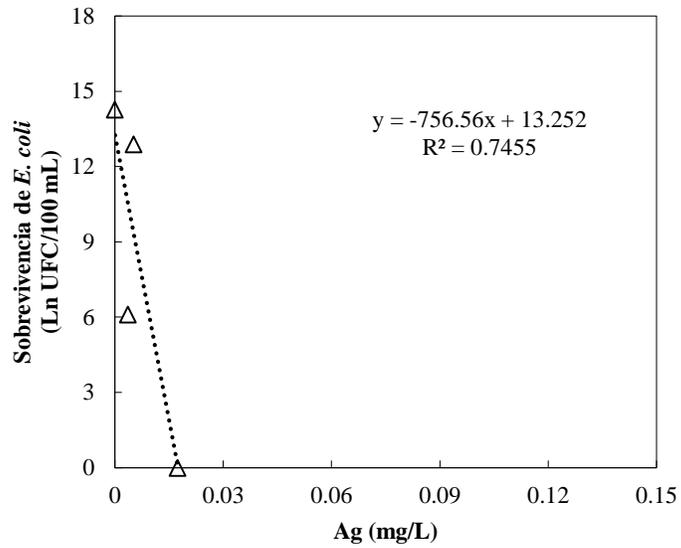


Figura A3. Comportamiento de supervivencia de *E. coli* en función de la concentración de Ag en el medio acuoso para ZGAgC3 y el valor inicial de CE de 153.67 $\mu\text{S}/\text{cm}$.

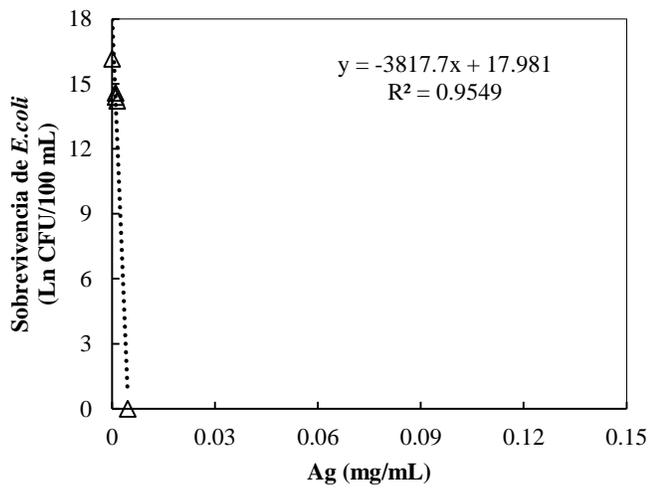
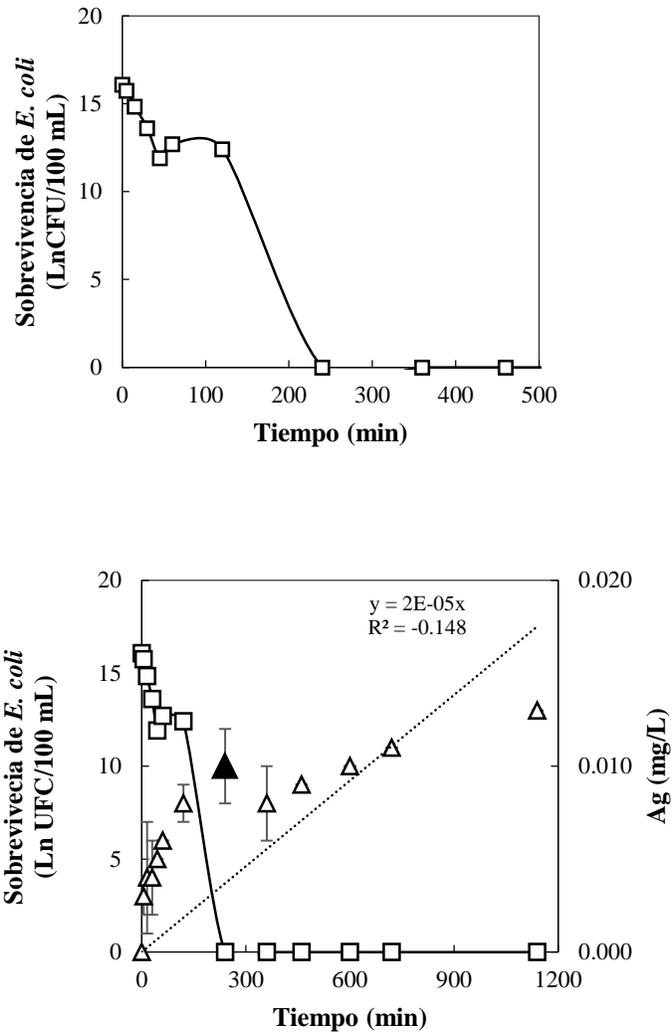
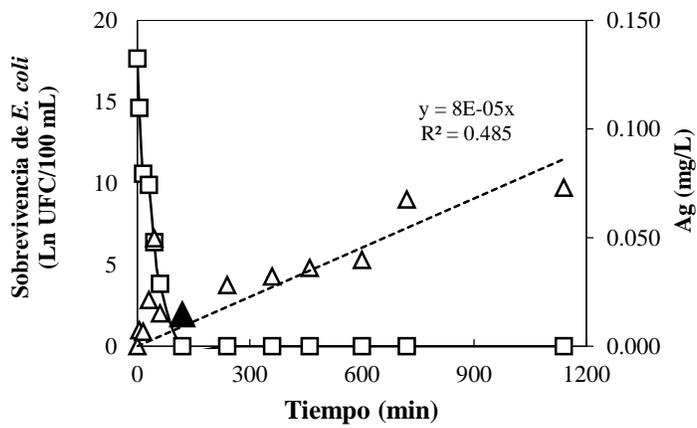
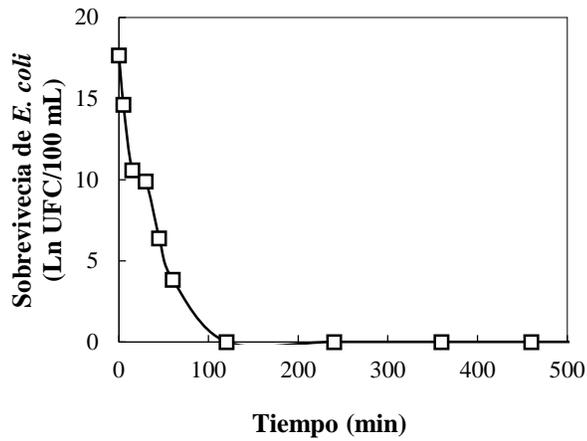


Figura A4. Comportamiento de supervivencia de *E. coli* en función de la concentración de Ag en el medio acuoso para ZGAgC4 y el valor inicial de CE de 197.67 $\mu\text{S}/\text{cm}$.

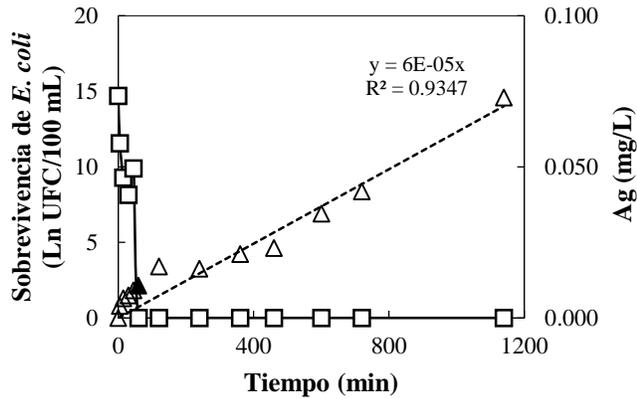
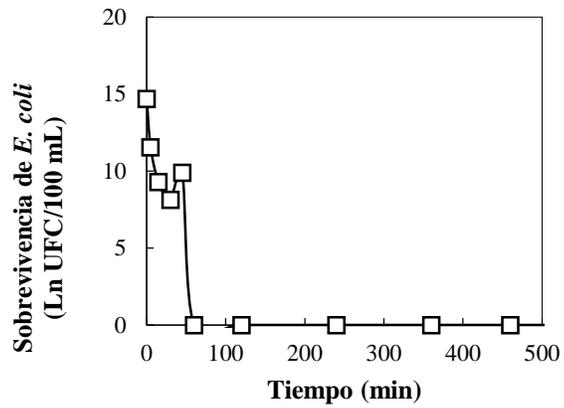


- ▲ Concentración máxima de plata cuando se alcanza la mortalidad total de *E. coli*

Figura A5. La supervivencia de *E. coli*, y la concentración de plata en función del tiempo de contacto con ZChAg en un medio acuoso con un valor de conductividad eléctrica inicial de $7.43\mu\text{S}/\text{cm}$ (sistema ZChAg_{C1,25}).

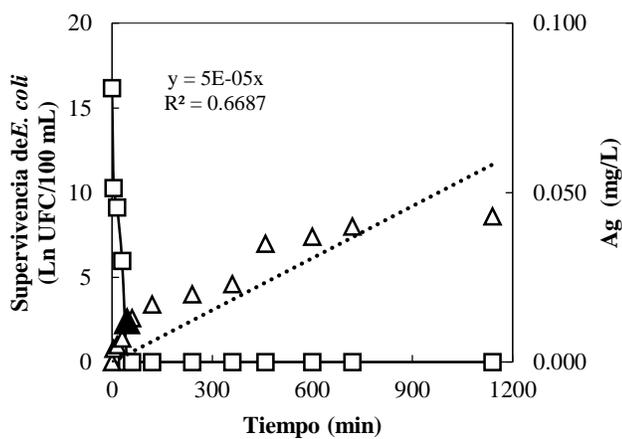
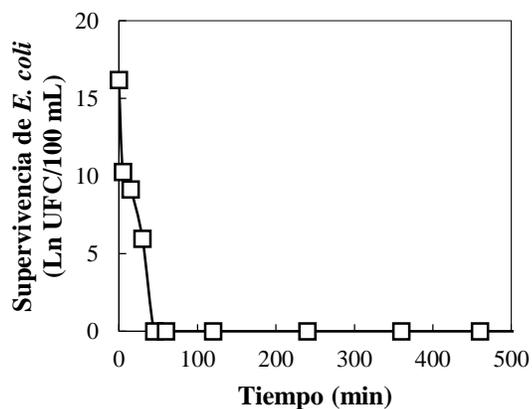


▲ Concentración máxima de plata cuando se alcanza la mortalidad total de *E. coli*
 Figura A6. La supervivencia de *E. coli*, y la concentración de plata en función del tiempo de contacto con ZChAg en un medio acuoso con un valor de conductividad eléctrica inicial de 107.33 $\mu\text{S}/\text{cm}$ (ZChAg_{C2,25}).



- ▲ Concentración máxima de plata cuando se alcanza la mortalidad total de *E. coli*

Figura A7. La supervivencia de *E. coli*, y la concentración de plata en función del tiempo de contacto con ZChAg en un medio acuoso con un valor de conductividad eléctrica inicial de 146.89 $\mu\text{S}/\text{cm}$ (sistema ZChAg_{C3,25}).



- ▲ Concentración máxima de plata cuando se alcanza la mortalidad total de *E. coli*
- Figura A8. La supervivencia de *E. coli*, y la concentración de plata en función del tiempo de contacto con ZChAg en un medio acuoso con un valor de conductividad eléctrica inicial de 193.50 $\mu\text{S}/\text{cm}$ (ZChAg_{C4,25}).

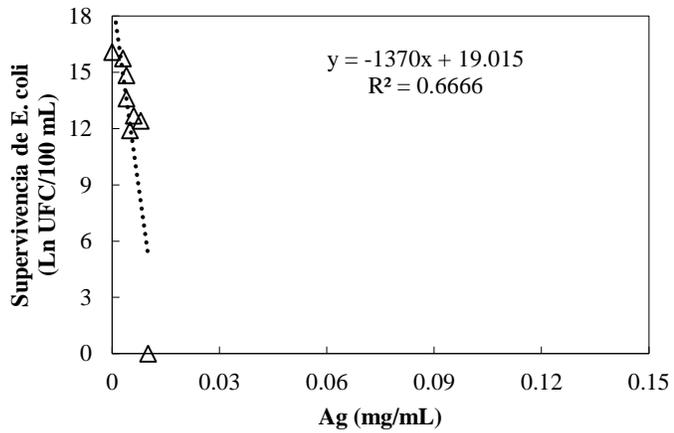


Figura A9. Comportamiento de supervivencia de *E. coli* en función de la concentración de Ag en el medio acuoso para ZChAg_{C1}, y el valor inicial de CE de 7.43 μ S/cm.

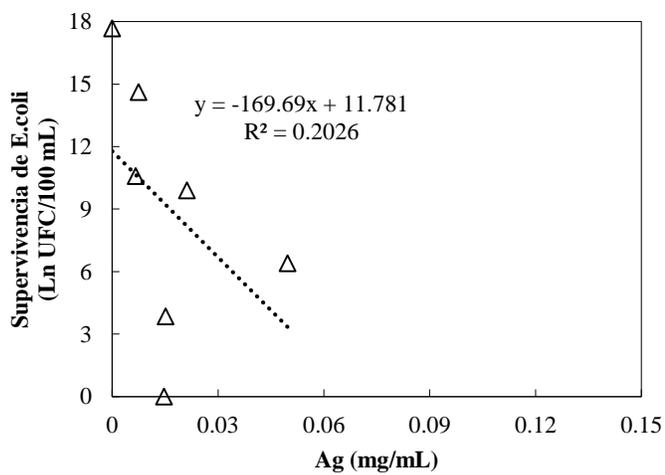


Figura A10. Comportamiento de supervivencia de *E. coli* en función de la concentración de Ag en el medio acuoso para ZChAg_{C2,25} y el valor inicial de CE de 107.33 μ S/cm.

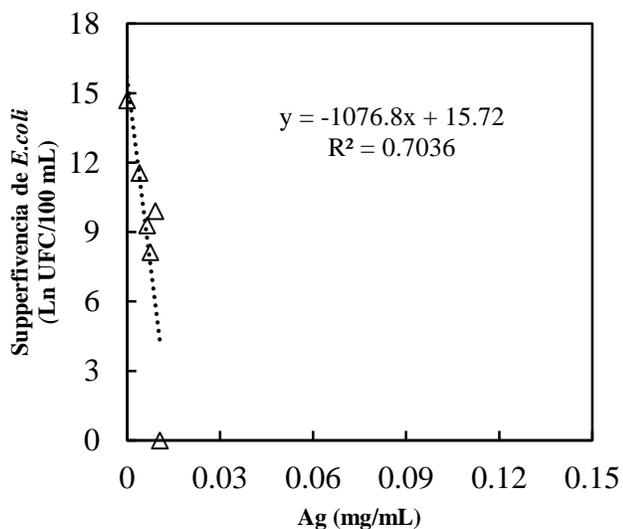


Figura A11. Comportamiento de supervivencia de *E. coli* en función de la concentración de Ag en el medio acuoso para ZChAg_{C3,25} y el valor inicial de CE de 146.85 μ S/cm.

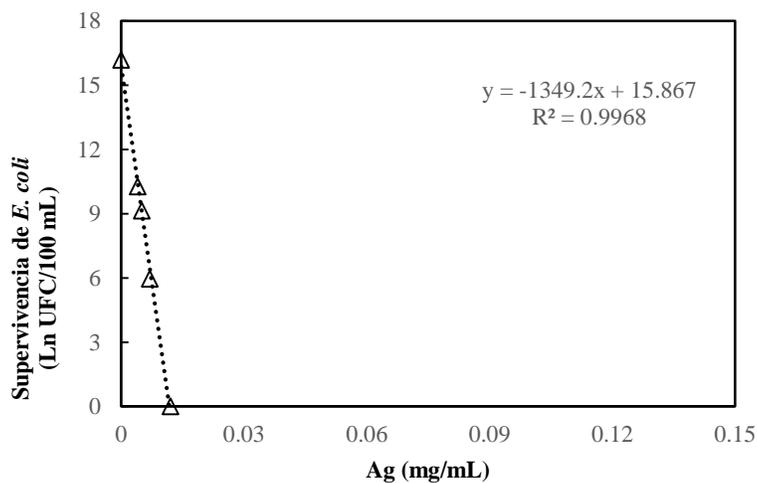


Figura A12. Comportamiento de supervivencia de *E. coli* en función de la concentración de Ag en el medio acuoso para ZChAg_{C4,25} y el valor inicial de CE de 19.50 μ S/cm.

ANEXO A: Se encuentra la caracterización de la zeolita y proceso de desinfección de la Zeolita Oaxaca (ZOAg, ZONa) frente a *E. coli*.

Zeolita Oaxaca

A continuación, se presentan los datos obtenidos de la zeolita procedente del estado de Oaxaca, acondicionada con plata.

En la tabla 1 se observa la composición elemental (EDS) de las zeolitas naturales, acondicionadas con sodio y con plata.

Elemento	ZONa	ZOAg
O	43.13±1.33	45.35±1.97
Na	1.32±1.19	2.74±1.171
Mg	0.38±0.17	0.23±0.17
Al	6.18±0.85	8.79±1.74
Si	41.02±3.09	35.29±2.17
Cl	0.03±0.02	0.03±0.02
K	4.79±2.70	2.24±0.81
Ca	1.02±0.65	1.21±0.90
Fe	2.14±0.19	1.14±0.95
Ag	0	2.98±0.88

La zeolita del estado de Oaxaca se encuentran en el grupo estructural perteneciente a la familia de la Heulandita (Gómez *et al.*, 2015; Luna *et al.*, 2015; Bosch *et al.*, 2010; Ostrooumov, 2006; Rosabal *et al.*, 2005; Morante-Carballo, 2004). El análisis elemental muestra los elementos y su concentración en la estructura de la zeolita, en donde además de los elementos estructurales oxígeno, aluminio y silicio; se aprecian los elementos de compensación sobresaliendo por su elevada concentración el potasio con 4.79±2.70, calcio con 1.02±0.65 y el hierro con 2.14±0.19 (tabla 1).

La zeolita acondicionada con NaCl intercambio 1.32 ± 1.19 de sodio. Para el caso del acondicionamiento con AgNO_3 se intercambi6 2.98 ± 0.88 (tabla 1), resultados similares fueron encontrados por (Rossainz *et al.*, 2016; Gonzaga *et al.*, 2013; De-La-Rosa *et al.*, 2007; Rivera *et al.*, 2000).

La relaci6n $\text{SiO}_4/\text{AlO}_4$ que se determin6 para la zeolita Oaxaca fue de 6.64; indicando que la capacidad de intercambio cati6nico es deficiente debido a menor n6mero de sitios disponibles para el intercambio cati6nico en donde los iones de compensaci6n tiene menores sitios de disponibles acuerdo con (G6mez *et al.*, 2015, Luna *et al.*, 2015; Gonzaga, 2013; Rossainz, 2013 Bosch *et al.*, 2010; Ostrooumov, 2006).

Difracci6n de rayos X (DRX).

En la figura 1 se muestra el patr6n de difracci6n de rayos X de la Zeolita Oaxaca, acondicionada con NaCl y AgNO_3 , en donde se observa que el componente principal de dicho material es la clinoptilolita, ya que los picos de difracci6n concuerdan con la tarjeta JCPDS 39-1383 de la clinoptilolita. A dem6s se observa la presencia de cuarzo (tarjeta JCPDS 33-1161). Demostrando que no se observaron cambios en las posiciones de los picos de la difracci6n entre la zeolita natural y la acondicionada con sodio y plata, por lo que el acondicionamiento no modific6 la estructura cristalina del componente mayoritario del material zeol6tico. Resultados similares encontr6 G6mez *et al.* (2015), Luna *et al.* (2015), Aparicio (2013), Evangelista *et al.* (2008), Rosabal *et al.* (2005) y Rivera (1999).

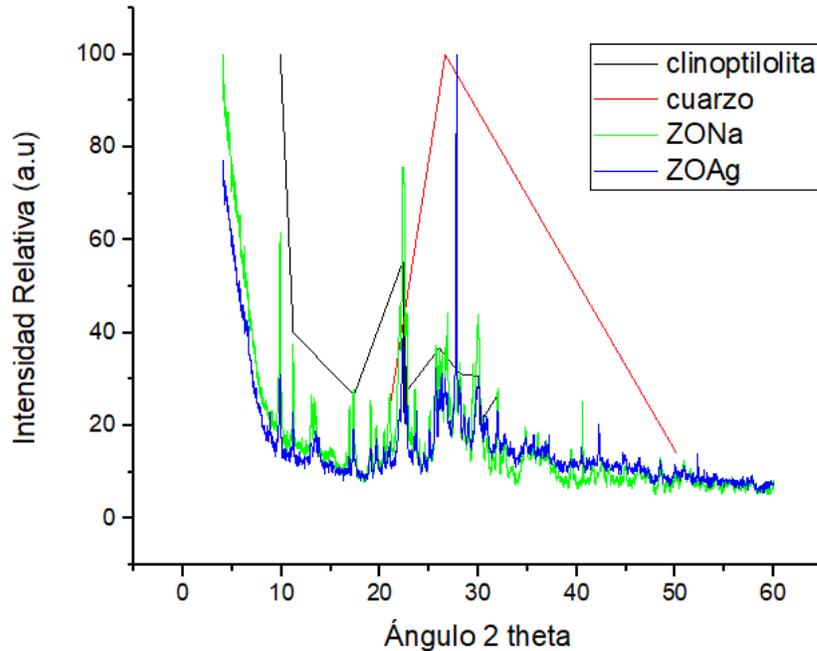


Figura 1. Patrones de difracción de rayos-X de la zeolita Oaxaca naturales en su forma sódica y modificadas con plata, comparadas con los patrones de referencia de la clinoptilolita (JCPDS 39-383) y del cuarzo (JCPDS 33-1161).

INFLUENCIA DE LA CONDUCTIVIDAD ELÉCTRICA (CE) y pH SOBRE LA ACTIVIDAD BACTERIANA DE LOS MATERIALES ZEOLÍTICOS FRENTE A *E. coli*

Zeolita natural del Estado de Oaxaca modificada con plata (ZOAg)

La sobrevivencia de *E. coli*, decreció notablemente a medida en que entró en contacto con la ZOAg, dentro del periodo de 0 a 60 min y después de este tiempo, la mortandad bacteriana se mantuvo hasta 1200 min, para una CE de 109.33 $\mu\text{S}/\text{cm}$ y pH de 6.64 ± 0.015 en medio acuoso (Figura 1). La conductividad eléctrica cambió durante el proceso de desinfección. La CE de su valor inicial de 109.33 $\mu\text{S}/\text{cm}$, se incrementó a un valor de 116.67 ± 0.58 $\mu\text{S}/\text{cm}$, lo que correspondió a un 5.74 %. Sin embargo, este cambio no modificó el patrón de comportamiento de la mortandad microbiana.

Es importante señalar, que existió una liberación de la plata de la ZOAg al medio acuoso de manera gradual, variando la concentración de 0 a 0.43 mg/L, desde el inicio hasta el final de la experimentación (1200 min). Cuando se observó 0 UFC/100 mL de *E. coli*, se tuvo una concentración de plata en el medio de 0.009 mg/L. La tendencia de la desorción de la plata fue lineal (Figura 2) con respecto al tiempo, cuando la zeolita ZGAg entró en contacto con la suspensión de *E. coli*, partiendo de una CE de 109.333 $\mu\text{S}/\text{cm}$ y pH de 6.64 ± 0.058 .

Respecto a los valores de pH, se observó un ligero aumento durante el proceso de un valor inicial de 6.64 ± 0.015 a 7.39 ± 0.029 , que correspondió a un 10.14%. A pesar de estas condiciones, no se ve afectado el proceso de mortandad bacteriana en un sistema de lote con agua destilada estéril, resultados similares fueron encontrados por Lee *et al.* (2011) y Kim *et al.* (2005). Para asegurar que la plata contenida en el material zeolítico era la responsable de la mortandad microbiana, se consideró a la ZONa. La ZONa no posee actividad microbicida frente a *E. coli*, con la misma conductividad en medio acuoso que para ZGAg (Gonzaga *et al.*, en 2018).

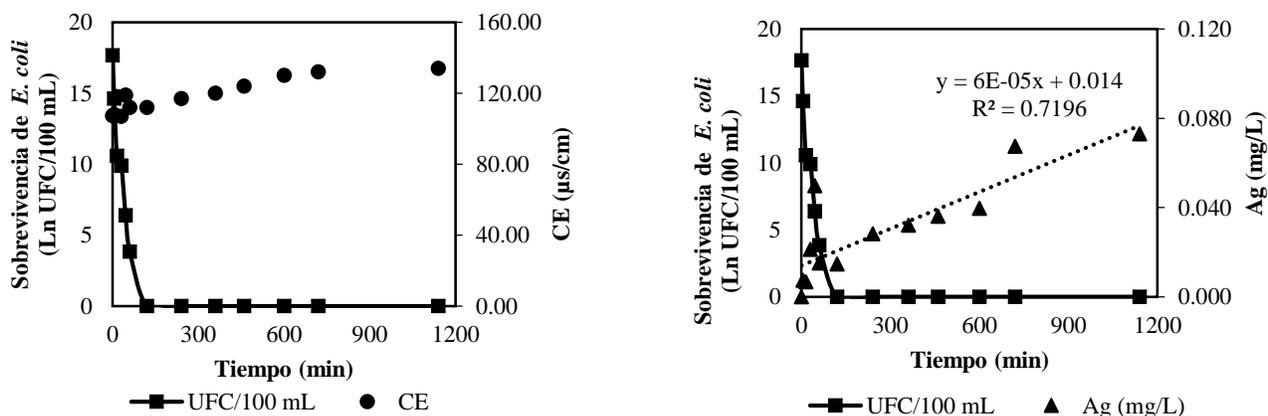


Figura 2. Sobrevivencia de *E. coli*, CE y concentración de plata, como una función del tiempo de contacto con ZOAg en medio acuoso, con una CE inicial de 109.33 y pH de 6.64 con ZOAg.

ANEXO B



INSTITUTO TECNOLÓGICO DE TOLUCA
LABORATORIO DE INVESTIGACIÓN EN INGENIERÍA AMBIENTAL
INFORME DE RESULTADOS DE ENSAYOS



Informe No. 20004/022
 Página 1 de 3
 Fecha de elaboración: 2020/03/19
 Cliente: Dr. Isaias de la Rosa Gómez

DATOS DE MUESTREO

Lugar de muestreo: No especificado
 Tipo de muestra: Líquida
 Tipo de muestreo: No especificado

Procedimiento de muestreo establecido por el LIIA

Procedimiento de muestreo definido por el cliente

RESULTADOS

LUGAR DE ANÁLISIS

Campo

Instalaciones del LIIA

Otro: No aplica

Punto de muestreo	Fecha de muestreo	Condiciones ambientales	
		Temperatura °C	Humedad Relativa %
No especificado	---	---	---

Fecha de recepción de muestras: 2020/02/24

Identificación de la muestra	Parámetro	Resultado	Unidades	Fecha de análisis	Condiciones ambientales	
					Temperatura °C	Humedad Relativa %
M1	Hierro	NQ	mg/L	2020/02/27	20,6	24
	Cobre	NQ	mg/L	2020/02/27	20,1	24
	Plomo	ND	mg/L	2020/02/27	20,4	24
	Sodio	9,30	mg/L	2020/02/18	20,6	<20
	Zinc	NQ	mg/L	2020/02/27	20,4	24
	Nitrógeno amoniacal	ND	mg/L	2020/02/25	20,1	<20
	N-Nitritos	0,54	mg/L	2020/02/27	---	---
	N-Nitratos	0,36	mg/L	2020/02/27	---	---
	Sulfatos	1,30	mg/L	2020/03/02	---	---
	Cloro residual	Ausente	mg/L	2020/02/25	---	---
	Cloruros	1,89	mg/L	2020/02/25	20,1	<20
	Dureza total (como CaCO ₃)	38,34	mg/L	2020/02/25	20,1	<20
	pH	8,15	Unidades de pH	2020/02/17	17,1	41
	Conductividad	107,23	µS/cm	2020/02/17	17,1	41

NA: No aplica, NQ: No cuantificable, ND: No detectable
 PO-10-FR-02

VIII R04



INSTITUTO TECNOLÓGICO DE TOLUCA
LABORATORIO DE INVESTIGACIÓN EN INGENIERÍA AMBIENTAL
INFORME DE RESULTADOS DE ENSAYOS



Informe No. 20004/022
Página 2 de 3

NA: No aplica, NQ: No cuantificable, ND: No detectable

Observaciones:
No aplica

NORMAS Y PROCEDIMIENTOS DE REFERENCIA

Método de ensayo	Procedimiento	Norma
Metales	PT-14	NMX-AA-051-SCFI-2001
Nitrógeno amoniacal Kjeldahl	PT-09	NMX-AA-026-SCFI-2010
Cloro residual	----	NMX-AA-034-SCFI-2001
Cloruros	----	NMX-AA-030-SCFI-2001
pH	PT-07	NMX-AA-008-SCFI-2011
Conductividad	PT-15	NMX-AA-093-SCFI-2000
Sulfatos	----	NMX-AA-074-1981
Dureza total	----	NMX-AA-072-SCFI-2001
Nitratos	----	NMX-AA-082-1986
Nitritos	----	NMX-AA-099-SCFI-2006

IMPORTANTE

- ❖ Los efectos de los resultados se relacionan únicamente a los elementos ensayados en la muestra sometida a prueba.
- ❖ El LIIA no se responsabiliza de la interpretación de los resultados de ensayo.
- ❖ Los resultados de ensayo se obtuvieron bajo condiciones de temperatura y humedad propias del laboratorio.
- ❖ El informe de ensayo no debe ser modificado total o parcialmente sin previa autorización por escrito del LIIA.

ANEXO C

Validaciones matemáticas y Estadísticas.

Autor	Título de artículo	Validación
Gonzaga-Galeana <i>et al.</i> , 2018	Silver-modified clinoptilolite-heulandite-rich tuff as microbiocide agent in a column system for a specific microorganisms and consortium from desionized water suspension	Modelo sigmoidal
Hernández-Mata, 2010	Desinfección de agua mediante un filtro a base de clinoptilolita	Análisis de varianza de Friedman
Hrenovic <i>et al.</i> , 2012	Antibacterial activity of heavy metal-loaded natural zeolite	ANOVA
De-La-Rosa-Gomez <i>et al.</i> , 2007	Comportamiento de rocas zeolíticas, acondicionadas con plata en el proceso de desinfección de agua residual de origen municipal	Modelo Chick y Watson
Rossainz-Castro <i>et al.</i> , 2016	Comparison between silver- and copper-modified zeolite-rich tuffs as microbicide agents for <i>Escherichia coli</i> and <i>Candida albicans</i>	Modelo Higuchi

Validaciones variadas

Autor	Título de artículo	Validación
Tacha-Pérez, 2020	Desarrollo de nanocompuestos de plata como agentes	Técnica de Kirby Bauer y dilución de caldo
Cerrillo et al., 2020	Silver exchanged zeolites as bactericidal additives in polymeric materials	Validación por R (biocidal parameter)
Roy <i>et al.</i> , 2017	Synthesis, characterization and antibacterial properties of novel nano-silver loaded acid activated montmorillonite	Método de difusión de disco
Rodríguez-Méndez <i>et al.</i> , 2016	Growth of Ag particles from Ag-zeolite by pulsed discharges in water and their antibacterial activity	Pulsaciones bioléctricas (PDBD)
Tekin y Bac, 2015	Antimicrobial behavior of ion-exchanged zeolite X containing fragrance	Método de difusión de disco
Maja <i>et al.</i> , 2015	The Antimicrobial Efficiency Of Silver Activated sorbents	Validación por R (biocidal parameter)
Delkash <i>et al.</i> , 2015	Using zeolitic adsorbents to cleanup special wastewater streams: A review	Isotermas de Lagmiur y Freundlich
Rodríguez-Méndez <i>et al.</i> , 2014	Bacterial inactivation in water by means of a combined process of pulsed dielectric barrier discharge and silver-modified natural zeolite	Pulsaciones dieléctricas (PDBD-Ag Zeolita)
Sadeghi <i>et al.</i> , 2010	Comparison of the anti-bacterial activity on the nanosilver shapes: Nanoparticles, nanorods and nanoplates	Método difusión de disco
Kim <i>et al.</i> , 2007	Antimicrobial effects of silver nanoparticles	Validación por concentración mínima inhibitoria (MIC)
Kim <i>et al.</i> , 2005	The biocidal activity of nano-sized silver particles comparing with ion	Verificación por el daño microbiológico.

