

SEP

SNEST

DGEST

INSTITUTO TECNOLÓGICO DE TOLUCA

**INFLUENCIA DE COMPONENTES INDICADORES
DE CONTAMINACIÓN DEL AGUA RESIDUAL
PROVENIENTE DE UNA PLANTA TRATADORA DEL
VALLE DE TOLUCA SOBRE LA ACTIVIDAD
MICROBICIDA DE LA CLINOPTILOLITA
ACONDICIONADA CON PLATA FRENTE A *E. COLI***

TESIS

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE
MAESTRO EN CIENCIAS EN INGENIERÍA AMBIENTAL

PRESENTA
LUIS GERARDO ROSSAINZ CASTRO

DIRECTOR DE TESIS:
DR. ISAÍAS DE LA ROSA GÓMEZ

CODIRECTOR DE TESIS:
DRA. MARÍA TERESA OLGUÍN GUTIÉRREZ

METEPEC, ESTADO DE MÉXICO, AGOSTO 2013

“ 2013, Año de la Lealtad Institucional y Centenario del Ejército Mexicano”

Metepec, Méx., 05/Agosto/2013


DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO
E INVESTIGACIÓN

DEPI-395-852/2013

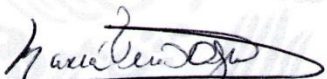
DRA. YESICA IMELDA SAAVEDRA BENITEZ
JEFA DE LA DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO
E INVESTIGACIÓN
P R E S E N T E.

Por este medio comunicamos a usted que la Comisión Revisora designada para analizar la tesis denominada: INFLUENCIA DE COMPONENTES INDICADORES DE CONTAMINACIÓN DEL AGUA RESIDUAL PROVENIENTE DE UNA PLANTA TRATADORA DEL VALLE DE TOLUCA SOBRE LA ACTIVIDAD MICROBICIDA DE LA CLINOPTILOLITA ACONDICIONADA CON PLATA FRENTE A E. COLI, que como parte de los requisitos para obtener el grado académico de Maestría en Ciencia en Ingeniería Ambiental que presenta el C. LUIS GERARDO ROSSAINZ CASTRO, con número de control 0128M1745 para sustentar el acto de Recepción Profesional, ha dictaminado que dicho trabajo reúne las características de contenido y calidad necesario para proceder a la impresión del mismo.

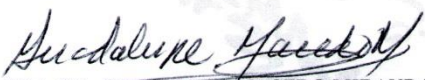
ATENTAMENTE



DR. ISAÍAS DE LA ROSA GÓMEZ
DIRECTOR DE TESIS



DRA. MARÍA TERESA ÓLGUÍN GUTIÉRREZ
REVISORA



DRA. MA. GUADALUPE MACEDO MIRANDA
REVISORA



DRA. MARÍA DEL CARMEN DÍAZ NAVA
REVISORA



DRA. CLAUDIA ROSARIO MURO URISTA
REVISORA

“ 2013, Año de la Lealtad Institucional y Centenario del Ejército Mexicano”

Metepec, Méx., 06/Agosto/2013

DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO
E INVESTIGACIÓN
DEPI-395-853/2013

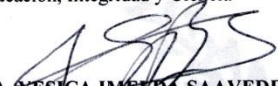
ASUNTO: AUTORIZACIÓN DE IMPRESIÓN DE TESIS

C. LUIS GERARDO ROSSAINZ CASTRO
CANDIDATO AL GRADO DE MAESTRÍA EN CIENCIAS,
EN INGENIERÍA AMBIENTAL
P R E S E N T E.

De acuerdo con el Reglamento de Titulación del Sistema Nacional de Educación Superior Tecnológica 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 **“INFLUENCIA DE COMPONENTES INDICADORES DE CONTAMINACIÓN DEL AGUA RESIDUAL PROVENIENTE DE UNA PLANTA TRATADORA DEL VALLE DE TOLUCA SOBRE LA ACTIVIDAD MICROBICIDA DE LA CLINOPTILOLITA ACONDICIONADA CON PLATA FRENTE A E. COLI”**, que la División de Estudios de Posgrado e Investigación concede autorización para que proceda a la impresión del mismo”.

Sin otro particular, aprovecho la ocasión para enviarle un cordial saludo.

ATENTAMENTE
“Educación, Integridad y Ciencia”


DRA. YESICA IMELDA SAAVEDRA BENÍTEZ
JEFA DE LA DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO
E INVESTIGACIÓN



SECRETARÍA DE
EDUCACIÓN PÚBLICA
INSTITUTO TECNOLÓGICO
DE TOLUCA
DIVISIÓN DE ESTUDIOS
DE POSGRADO E
INVESTIGACIÓN

YISB.



Av. Tecnológico S/N, Fraccionamiento La Virgen, C.P. 52149
Metepec Estado de México. Tels. Dirección (01722) 208 7205, Subd. Académica 208 7207,
Subd. de Planeación 208 7206, Subd. Administrativa 208 7208, Conmut. 208 72 00
e-mail: info@ittoluca.edu.mx, www.ittoluca.edu.mx



*“Porque la muerte no llega con la partida, sino con el olvido,
sus enseñanzas y ejemplos vivirán para siempre en
nuestros corazones y pensamientos”*

En memoria de:

Gerardo Rene Rossainz de Pablo (Padre)

1955 - 2012

Luis Castro Reyes (Abuelo)

1925 - 2013

AGRADECIMIENTOS

A mi madre Amalia Castro Valdes, porque este logro es tuyo, porque tú me has enseñado que con esfuerzo nada te puede vencer y que en los momentos difíciles es cuando más fuertes debemos ser.

A mi padre porque me enseñaste a no rendirme y a jamás dejar de lado los sueños.

A mi abuelo porque me enseñaste a valorar a las personas y sus opiniones; y que la paciencia es una virtud que hay que procurar todos los días.

Al Instituto Tecnológico de Toluca por la formación y las instalaciones brindadas para llevar a cabo la presente investigación.

Al Laboratorio de Investigación en Ingeniería Ambiental y a todo el personal que en él labora por las facilidades brindadas para poder desarrollar esta investigación, que sin su ayuda no podría haberse llevado a cabo.

Al Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares por las instalaciones facilitadas para el desarrollo de la investigación.

Al CONACYT por la beca otorgada para la realización de los estudios de posgrado.

Al proyecto CONACYT número 131174-Q por los fondos destinados para la investigación.

A la Compañía Operadora de Ecosistemas (ECOSYS) por la información y apoyo proporcionado para la investigación.

Al Dr. Isaías de la Rosa Gómez por su guía, paciencia y esfuerzo, usted es un ejemplo de dedicación. Me enseñó que la mejor forma de convencer a las personas es con el ejemplo que uno da.

A la Dra. María Teresa Olguín Gutiérrez por su entereza, responsabilidad y dedicación, porque aun con las dificultades que la vida nos pone usted siempre mostro interés y disposición a ayudarnos.

A la Dra. Claudia Rosario Muro Urista y Dra. María Guadalupe Macedo Miranda por el material aportado para realizar la investigación, así como el tiempo invertido en la revisión de esta.

Dra. María del Carmen Díaz Nava por el apoyo en la revisión del presente trabajo.

Al I.Q. Víctor Enrique Gonzaga Galeana por sus consejos y apoyo incondicional durante toda la maestría que fueron de gran ayuda para llevarla a cabo. Pero sobre todo por su amistad.

A la I.Q. Martha Manjarrez Olvera y la Q.F.B. Maribel Verónica Albiter López por el gran apoyo tanto material y humano, así como la amistad brindada a un servidor en todo momento.

A la M. en C. Beatriz Barrientos Becerra por el apoyo incondicional que demostró desde el principio para que esta investigación se llevara a cabo.

A mis compañeros porque sus consejos, apoyo y guía fueron de gran ayuda para que pudiera resolver muchas de las dificultades que surgieron durante la realización de este proyecto.

RESUMEN

En la presente investigación se utilizó zeolita proveniente del estado de Chihuahua la cual fue sometida a un proceso de acondicionamiento con plata con el fin de verificar el efecto que tiene como agente microbicida frente a *Escherichia coli* en presencia de diferentes iones (NO_3^- , NO_2^- , SO_4^{2-} , Cl^- , Fe^{2+} y Mg^{2+}), encontrados en el efluente de una planta de tratamiento del Valle de Toluca. Para ello se realizó el acondicionamiento del material zeolítico poniéndolo en contacto con una solución de cloruro de sodio y posteriormente con una solución de nitrato de plata; la caracterización de ambos materiales se realizó mediante microscopia electrónica de barrido y difracción de rayos X. Se determinó la concentración de los iones en el efluente de la planta de tratamiento utilizando las normas técnicas correspondientes a cada uno. Posteriormente se preparó una solución conteniendo células de *E. coli* en un proceso tipo lote para investigar cuatro aspectos importantes: a) el efecto bactericida que presenta el material zeolítico acondicionado, b) el efecto de los iones NO_3^- , NO_2^- , SO_4^{2-} , Cl^- , Fe^{2+} y Mg^{2+} sobre el efecto bactericida del material zeolítico acondicionado sobre *E. coli*, c) la influencia de los iones NO_3^- , NO_2^- , SO_4^{2-} , Cl^- , Fe^{2+} y Mg^{2+} sobre la desorción de los iones de plata del material zeolítico acondicionado y d) la cinética de los procesos de desinfección. La cuantificación de bacterias se llevó a cabo con base en el método descrito por la APHA y la determinación de plata se realizó por espectroscopia de absorción atómica. El modelo considerado para describir la cinética de desinfección del agua en presencia de material zeolítico fue el modelo de Chick. De los resultados obtenidos se encontró, que la zeolita proveniente del estado de Chihuahua acondicionada con plata es un agente microbicida eficiente frente a células de *E. coli* y la cantidad de plata desorbida, así como las especies químicas presentes en el momento de la desinfección, son factores que influyen sobre la eficiencia del proceso.

ABSTRACT

In the present study we used zeolite from the state of Chihuahua which was subjected to a conditioning process with silver to verify the effect as microbicidal agent against *Escherichia coli* in the presence of different ions (NO_3^- , NO_2^- , SO_4^{2-} , Cl^- , Fe^{2+} and Mg^{2+}), found in the effluent of a Valle de Toluca treatment plant. The zeolite material was conditioned with a solution of sodium chloride and then with a solution of silver nitrate and was characterized by scanning electron microscopy and X-ray diffraction. Ion concentration was determined in the treatment plant effluent by standards methods specific, for each ion. A solution containing *E. coli* cells in batch type process was used to investigate four important aspects: a) the bactericidal effect that presents the zeolitic material conditioned against *E. coli*, b) the influence of ions NO_3^- , NO_2^- , SO_4^{2-} , Cl^- , Fe^{2+} and Mg^{2+} on the bactericidal effect of the conditioned zeolitic material, c) the effect of the ions NO_3^- , NO_2^- , SO_4^{2-} , Cl^- , Fe^{2+} and Mg^{2+} for the desorption of silver ions from the conditioned zeolite material and d) the kinetics of disinfection processes. The amount of bacteria was determined using APHA method and silver contained in water was determined by atomic absorption spectroscopy. The Chick model was considered to describe the kinetic behavior of the disinfection process. According with the results it was found, that the conditioned zeolite silver from the state of Chihuahua is useful bactericide agent for water disinfection and that the desorbed amount of silver as well as the chemical species present in water at the time of disinfection process are factors that influence the process efficiency.

CONTENIDO

	Pag.
RESUMEN	vii
ABSTRACT	viii
RELACIÓN DE TABLAS	xiii
RELACIÓN DE FIGURAS	xv
INTRODUCCIÓN	1
1. FUNDAMENTOS	3
1.1 Agua	3
1.1.1 El agua y su contaminación	3
1.1.2 Contaminación de cuerpos de agua	4
1.1.2.1 Contaminantes fisicoquímicos	5
1.1.2.2 Contaminantes biológicos	6
1.1.3 Agua residual de origen municipal	7
1.1.3.1 Sistemas de tratamiento del agua residual municipal	8
1.2 La plata	11
1.2.1 La plata y su efecto microbicida	11
1.2.2 Niveles máximos permitidos de plata en México	13
1.3 Zeolitas	14
1.3.1 Propiedades de las Zeolitas	14
1.3.2 Localización de yacimientos zeolíticos en México	15
1.3.3 Clinoptilolita	15
1.3.4 Capacidad de intercambio iónico y selectividad de la zeolita	16
1.3.5 Acondicionamiento de la zeolita con plata	18
1.3.6 Uso de la zeolita en la desinfección del agua	19
1.3.7 Cinética de desinfección del agua	21
1.3.7.1 Modelo de Chick	21

	Pag.	
1.3.7.2	Modelo de Chick – Watson	22
1.3.7.3	Modelo de Hom	23
2.	PARTE EXPERIMENTAL	24
2.1	Molienda y tamizado de la zeolita natural	25
2.2	Acondicionamiento de la zeolita natural con iones de sodio y plata	25
2.3	Caracterización de la zeolita	25
2.3.1	Difracción de rayos X (DRX)	25
2.3.2	Microscopia electrónica de barrido (MEB)	26
2.4	Identificación y determinación de la concentración de los indicadores de contaminación del agua residual	26
2.4.1	Toma de muestra	26
2.4.2	Determinación de nitratos	27
2.4.3	Determinación de nitritos	27
2.4.4	Determinación de sulfatos	27
2.4.5	Determinación de cloruros	27
2.4.6	Determinación de Fe y Mg total	28
2.5	Evaluación del efecto bactericida de la ZAg sobre <i>E. coli</i> , en presencia de indicadores de contaminación del agua residual	28
2.5.1	Preparación de la suspensión de <i>E. coli</i>	28
2.5.2	Cuantificación de coliformes	28
2.5.3	Efecto de la ZNa frente a <i>E. coli</i>	29
2.5.4	Efecto bactericida de la ZAg	29
2.5.5	Influencia de los indicadores de contaminación sobre el efecto bactericida de la ZAg	30
2.5.6	Influencia de la mezcla de los indicadores de contaminación (M IC) sobre el efecto bactericida de la ZAg	31
2.5.7	Influencia de la mezcla de los indicadores de contaminación en ausencia de NaCl sobre el efecto bactericida de la ZAg	32

	Pag.
2.5.8	Influencia de los indicadores de contaminación sobre la desorción de Ag^+ 33
2.6	Efecto de los indicadores de contaminación del agua residual sobre la <i>E. coli</i> 33
2.7	Obtención de la cinética de desinfección 34
3.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN 35
3.1	Caracterización de la zeolita 35
3.1.1	Difracción de rayos-X 35
3.1.2	Microscopía electrónica de barrido (MEB) 37
3.2	Identificación y determinación de la concentración de los indicadores de contaminación del agua residual 40
3.2.1	Toma de muestra 40
3.2.2	Determinación de nitratos 41
3.2.3	Determinación de nitritos 43
3.2.4	Determinación de sulfatos 45
3.2.5	Determinación de cloruros 46
3.3	Influencia de los indicadores de contaminación del agua residual sobre el efecto bactericida de la ZAg frente a <i>E. coli</i> 48
3.3.1	Efecto bactericida de la ZAg 48
3.3.2	Influencia del NO_3^- (KNO_3) sobre el efecto bactericida de la ZAg frente a <i>E. coli</i> 50
3.3.3	Influencia del NO_2^- (NaNO_2) sobre el efecto bactericida de la ZAg frente a <i>E. coli</i> 54
3.3.4	Influencia del SO_4^{2-} (FeSO_4) sobre el efecto bactericida de la ZAg frente a <i>E. coli</i> 60
3.3.5	Influencia del SO_4^{2-} (MgSO_4) sobre el efecto bactericida de la ZAg frente a <i>E. coli</i> 65
3.3.6	Influencia del Cl^- (NaCl) sobre el efecto bactericida de la ZAg frente a <i>E. coli</i> 70

	Pag.	
3.3.7	Influencia de la mezcla de los indicadores de contaminación (MIC) en ausencia de NaCl sobre el efecto bactericida de la ZAg	76
3.3.8	Influencia de la mezcla de los indicadores de contaminación sobre el efecto bactericida de la ZAg	80
	CONCLUSIONES	87
	RECOMENDACIONES	89
	REFERENCIAS	90
	ANEXOS	98

RELACIÓN DE TABLAS

	Pag.
Tabla 1.1. Consumo de agua por la actividad desarrollada por una persona en un día	4
Tabla 1.2. Caracterización de Clinoptilolita mexicana de Sonora	16
Tabla 1.3. Caracterización de Clinoptilolita-heulandita mexicana de Taxco	16
Tabla 2.1. Tabla de interferentes	31
Tabla 3.1. Composición elemental de la zeolita natural (ZN), zeolita sódica (ZNa), zeolita con plata (ZAg)	40
Tabla 3.2. Concentración de NO_3^-	42
Tabla 3.3. Validación para la cuantificación de NO_3^-	42
Tabla 3.4. Concentración de NO_2^-	44
Tabla 3.5. Validación para la cuantificación de NO_2^-	44
Tabla 3.6. Concentración de SO_4^{2-}	45
Tabla 3.7. Validación para la cuantificación de SO_4^{2-}	46
Tabla 3.8. Concentración de Cl^-	47
Tabla 3.9. Validación para la cuantificación de Cl^-	47
Tabla 3.10. Efecto bactericida del material zeolítico sobre <i>E. coli</i> y desorción de plata	48
Tabla 3.11. Influencia del NO_3^- (KNO_3) sobre el efecto bactericida de la ZAg frente a <i>E. coli</i> y desorción de la Ag	51
Tabla 3.12. Actividad bactericida de la ZAg y ZNa con referencia a NO_3^- (KNO_3)	51
Tabla 3.13. Influencia del NO_2^- (NaNO_2) sobre el efecto bactericida de la ZAg frente a <i>E. coli</i> y desorción de la Ag	55
Tabla 3.14. Actividad bactericida de la ZAg y ZNa con referencia a NO_2^- (NaNO_2)	55

	Pag.
Tabla 3.15. Influencia del SO_4^{2-} (FeSO_4) sobre el efecto bactericida de la ZAg frente a <i>E. coli</i> y desorción de la Ag	60
Tabla 3.16. Actividad bactericida de la ZAg y ZNa con referencia a SO_4^{2-} (FeSO_4)	61
Tabla 3.17. Influencia del SO_4^{2-} (MgSO_4) sobre el efecto bactericida de la ZAg frente a <i>E. coli</i> y desorción de la Ag	65
Tabla 3.18. Actividad bactericida de la ZAg y ZNa con referencia a SO_4^{2-} (MgSO_4)	66
Tabla 3.19. Influencia del Cl^- (NaCl) sobre el efecto bactericida de la ZAg frente a <i>E. coli</i> y desorción de la Ag	70
Tabla 3.20. Actividad bactericida de la ZAg y ZNa con referencia a Cl^- (NaCl)	71
Tabla 3.21. Influencia de la MIC en ausencia de NaCl sobre el efecto bactericida de la ZAg frente a <i>E. coli</i> y desorción de la Ag	76
Tabla 3.22. Actividad bactericida de la ZAg y ZNa con referencia a la MIC en ausencia de NaCl	77
Tabla 3.23. Influencia de la MIC sobre el efecto bactericida de la ZAg frente a <i>E. coli</i> y desorción de la Ag	80
Tabla 3.24. Actividad bactericida de la ZAg y ZNa con referencia a la MIC	81
Tabla 3.25. Constantes de velocidad en los procesos de desinfección	86
ANEXO A. Tabla de condiciones del muestreo del agua residual	98
ANEXO B. Tabla de condiciones del muestreo del agua residual (Continuación)	99

RELACIÓN DE FIGURAS

	Pag.	
Figura 2.1	Diagrama desarrollo experimental	24
Figura 3.1a.	Patrón de difracción de rayos-X de a) ZN, b) ZNa y c) ZAg	36
Figura 3.2.	Imágenes MEB de a) ZN, b) ZNa y c) ZAg	37
Figura 3.3a.	Espectro de energías (EDS) de a) ZN, b) ZNa y c) ZAg	39
Figura 3.4.	Flujo promedio del efluente durante el periodo del 2 de marzo al 24 de abril del 2012.	41
Figura 3.5.	Efecto bactericida del material zeolítico sobre las células de <i>E. coli</i> .	49
Figura 3.6.	Modelo de Chick aplicado a la desinfección del agua para ZAg	50
Figura 3.7.	Efecto bactericida de sobre <i>E. coli</i> de (o) ZAg + KNO ₃ y (*) KNO ₃ ; (•) desorción de Ag (IND KNO ₃).	52
Figura 3.8.	Efecto bactericida sobre <i>E. coli</i> de (♦) ZAg y (▲) ZNa; (■) desorción de plata, con referencia a NO ₃ ⁻ (KNO ₃).	52
Figura 3.9.	Comparativo de los procesos de desinfección con referencia a NO ₃ ⁻ (KNO ₃).	53
Figura 3.10.	Efecto bactericida de sobre <i>E. coli</i> de (o) ZAg + NaNO ₂ y (*) NaNO ₂ ; (•) desorción de Ag (IND NaNO ₂).	56
Figura 3.11.	Efecto bactericida sobre <i>E. coli</i> de (♦) ZAg y (▲) ZNa; (■) desorción de plata, con referencia a NO ₂ ⁻ (NaNO ₂).	56
Figura 3.12.	Comparativo de los procesos de desinfección con referencia a NO ₂ ⁻ (NaNO ₂).	57
Figura 3.13.	Modelo de Chick aplicado a la desinfección del agua para ZAg + NaNO ₂	59
Figura 3.14.	Modelo de Chick aplicado a la desinfección del agua para ZAg con referencia a NO ₂ ⁻ (NaNO ₂).	59
Figura 3.15.	Efecto bactericida de sobre <i>E. coli</i> de (o) ZAg + FeSO ₄ y (*) FeSO ₄ ; (•) desorción de Ag (IND FeSO ₄).	61

	Pag.
Figura 3.16. Efecto bactericida sobre <i>E. coli</i> de (◆) ZAg y (▲) ZNa; (■) desorción de plata, con referencia a SO_4^{2-} (FeSO_4).	62
Figura 3.17. Comparativo de los procesos de desinfección con referencia a SO_4^{2-} (FeSO_4).	63
Figura 3.18. Modelo de Chick aplicado a la desinfección del agua para ZAg + FeSO_4	64
Figura 3.19. Modelo de Chick aplicado a la desinfección del agua para ZAg con referencia a SO_4^{2-} (FeSO_4).	64
Figura 3.20. Efecto bactericida de sobre <i>E. coli</i> de (o) ZAg + MgSO_4 y (*) MgSO_4 ; (•) desorción de Ag (IND MgSO_4).	66
Figura 3.21. Efecto bactericida sobre <i>E. coli</i> de (◆) ZAg y (▲) ZNa; (■) desorción de plata, con referencia a SO_4^{2-} (MgSO_4).	67
Figura 3.22. Comparativo de los procesos de desinfección con referencia a SO_4^{2-} (MgSO_4).	68
Figura 3.23. Modelo de Chick aplicado a la desinfección del agua para ZAg + MgSO_4 .	69
Figura 3.24. Modelo de Chick aplicado a la desinfección del agua para ZAg con referencia a SO_4^{2-} (MgSO_4).	69
Figura 3.25. Efecto bactericida de sobre <i>E. coli</i> de (o) ZAg + NaCl y (*) NaCl; (•) desorción de Ag (IND NaCl).	71
Figura 3.26. Efecto bactericida sobre <i>E. coli</i> de (◆) ZAg y (▲) ZNa; (■) desorción de plata, con referencia a Cl^- (NaCl).	72
Figura 3.27. Comparativo de los procesos de desinfección con referencia a Cl^- (NaCl).	73
Figura 3.28. Modelo de Chick aplicado a la desinfección del agua para ZAg + NaCl	74
Figura 3.29. Modelo de Chick aplicado a la desinfección del agua para ZAg con referencia a Cl^- (NaCl)	75

	Pag.
Figura 3.30. Efecto bactericida de sobre <i>E. coli</i> de (o) ZAg + MIC sin NaCl y (*) MIC sin NaCl; (•) desorción de Ag (IND MIC sin NaCl).	77
Figura 3.31. Efecto bactericida sobre <i>E. coli</i> de (♦) ZAg y (▲) ZNa; (■) desorción de plata, con referencia a la MIC sin NaCl.	78
Figura 3.32. Comparativo de los procesos de desinfección con referencia a la MIC sin NaCl.	79
Figura 3.33. Efecto bactericida de sobre <i>E. coli</i> de (o) ZAg + MIC y (*) MIC; (•) desorción de Ag (IND MIC).	81
Figura 3.34. Efecto bactericida sobre <i>E. coli</i> de (♦) ZAg y (▲) ZNa; (■) desorción de plata, con referencia a la MIC	82
Figura 3.35. Comparativo de los procesos de desinfección con referencia a la MIC	83
Figura 3.36. Modelo de Chick aplicado a la desinfección del agua para ZAg + MIC	84
Figura 3.37. Modelo de Chick aplicado a la desinfección del agua para ZAg con referencia a MIC	85

INTRODUCCIÓN

La zeolita acondicionada con plata (ZAg) ha mostrado eficiencia para la eliminación de microorganismos indicadores, como *Escherichia coli* y *Streptococcus faecalis* de aguas preparadas en el laboratorio y residuales de origen municipal, en procesos en batch y en flujo continuo. Sin embargo, trabajos anteriores realizados por De la Rosa *et al.* (2008) y Rivera *et al.* (2000), han encontrado que la eficiencia de la desinfección del agua disminuye, por los componentes asociados al agua residual de origen municipal tratada, en un sistema en flujo continuo.

Algunos de los principales componentes que inhiben el efecto microbicida de la plata son compuestos inorgánicos, principalmente el Cl^- , en condiciones aerobias. Además algunos parámetros como el pH y la temperatura, juegan un papel importante dentro de la capacidad microbicida que tiene la ZAg.

Por esta razón, fue necesario identificar algunos componentes indicadores de contaminación como SO_4^{-2} , Cl^- , NO_3^- , NO_2^- , Fe^{2+} y Mg^{2+} presentes en el agua residual de origen municipal, proveniente de una planta tratadora del valle de Toluca, y verificar cuales pudieran actuar como interferentes de la capacidad microbicida de la ZAg. Esta investigación se basó en identificar estos componentes del agua residual municipal y determinar su capacidad de alterar la acción microbicida de la ZAg al ponerlos en contacto con una solución conteniendo células de *E. coli* y de esta manera establecer las bases para proponer alternativas de solución que ayuden en posteriores investigaciones a evaluar la factibilidad de este método para ser usado en el proceso de desinfección del agua residual municipal.

El objetivo general de este trabajo fue determinar la presencia y concentración de algunos indicadores de contaminación (interferentes) en el agua residual de origen municipal de una planta tratadora y evaluar el efecto que presentaron sobre la actividad microbicida de la zeolita acondicionada con plata frente a *E. coli*

considerando el tiempo de desinfección, la naturaleza química del interferente y la desorción del ion plata en un sistema en lote.

Este documento está conformado por tres apartados: en la parte de fundamentos se presenta información acerca de la temática del agua, plata, zeolita y contaminación biológica; debido a que son el marco sobre el cual se desarrolló esta investigación.

En el apartado de metodología se hace una descripción del desarrollo experimental; se inicia con la preparación y acondicionamiento de la zeolita, la caracterización por medio de microscopía electrónica de barrido y de difracción de rayos X. Se describe también el muestreo y análisis de los compuestos interferentes buscados en el agua residual de origen municipal y finalmente se describe cada una de las pruebas de desinfección realizadas con la zeolita plata y con cada una de los compuestos interferentes estudiados.

En el último apartado, se muestran los resultados de la investigación y la discusión de los mismos. Al final se presentan las conclusiones y recomendaciones obtenidas y las referencias utilizadas.

1. FUNDAMENTOS

1.1 Agua

1.1.1 El agua y su contaminación

Desde el punto de vista biológico, el agua es un elemento crítico para la proliferación de la vida ya que permite a los compuestos orgánicos diversas reacciones que en último término posibilitan la replicación de ADN. De un modo u otro, todas las formas de vida conocidas dependen del agua, por lo que una cantidad suficiente de esta debe estar disponible para cada organismo. Sus propiedades la convierten en un agente activo y esencial en muchos de los procesos metabólicos que los seres vivos realizan (Rastogi, 2005; De la Rosa *et al.*, 2008).

El consumo humano representa un porcentaje reducido del volumen de agua que es utilizado a diario en el mundo. Se estima que un habitante de un país desarrollado, consume alrededor de 5 litros diarios en forma de alimentos y bebidas. Estas cifras se elevan dramáticamente, si se considera el consumo doméstico. Un cálculo aproximado del consumo de agua/persona/día en un país desarrollado, considerando el doméstico, arroja los datos mostrados en la Tabla 1.1 (Rosegrant *et al.*, 2002).

El aumento en su consumo debido al aumento de las actividades antropogénicas provoca a su vez un incremento en la contaminación del agua, lo que puede acarrear riesgos al bienestar de la población, debido a la cantidad de enfermedades que pueden ser propagadas por el agua contaminada (Inoue *et al.*, 2002; Ramalho, 2005).

Tabla 1.1. Consumo de agua por la actividad desarrollada por una persona en un día.

Actividad	Consumo de agua/persona/día
Lavado de ropa	60-100 litros
Limpieza de la casa	15-40 litros
Limpieza de la vajilla utilizando una lavadora	18-50 litros
Limpieza de la vajilla a mano	100 litros
Cocción de alimentos	6-8 litros
Darse una ducha	35-70 litros
Bañarse	200 litros
Lavarse los dientes	30 litros
Lavarse los dientes (cerrando el grifo)	1.5 litros
Lavarse las manos	1.5 litros
Afeitarse	40-75 litros
Afeitarse (cerrando el grifo)	3 litros
Lavar el coche con manguera	500 litros
Descargar la cisterna	10-15 litros
Media descarga de cisterna	6 litros
Riego de un jardín pequeño	75 litros
Riego de plantas domésticas	15 litros
Ingesta de agua	1.5 litros

1.1.2 Contaminación de cuerpos de agua

Se considera que el agua está contaminada cuando ésta ya no reúne las condiciones requeridas para los usos a la que se hubiera destinado en su estado natural. En la actualidad, en México sólo se considera que el 26% de los ríos, lagos y embalses que son de buena calidad, mientras el 74% restante presenta algún grado de contaminación. Los principales contaminantes son la materia orgánica, nutrientes

(nitrógeno y fósforo) y microorganismos (coliformes totales), así como metales en áreas con actividad industrial (Pérez *et al.*, 2007).

1.1.2.1 Contaminantes fisicoquímicos

Una vez que el agua ha sido utilizada en las residencias, instituciones y locales comerciales, se les denomina aguas residuales. Las cuales pueden contener una variedad de contaminantes dependiendo de sus usos. Estos pueden incluir productos químicos orgánicos e inorgánicos y metales pesados, procedentes de fuentes industriales, agrícolas y de la escorrentía urbana (Manahan, 2007). Por ejemplo, las aguas residuales domésticas se encuentran contaminadas principalmente con sustancias fecales y orina procedentes de los desechos humanos o animales, además de los desechos procedentes de los productos de limpieza los cuales se conocen como aguas grises. El agua además es un medio de transporte de muchos agentes patógenos ya que es un acarreador de desechos humanos como el excremento, por lo que un gran número de decesos están directamente asociados al consumo de agua contaminada y a su disposición final (Rivera *et al.*, 2000).

Las ARM están formadas por un 99% de agua y un 1% de sólidos tanto disueltos como en suspensión. Estos sólidos pueden clasificarse en orgánicos e inorgánicos. Los sólidos inorgánicos están formados principalmente por nitrógeno, fósforo, cloruros, sulfatos, carbonatos y bicarbonatos. Los sólidos orgánicos se pueden clasificar en nitrogenados y no nitrogenados. Los nitrogenados, son proteínas, ureas, aminas y aminoácidos. Los no nitrogenados son principalmente celulosa, grasas y jabones (Acosta, 2008).

El aspecto fundamental de la contaminación por compuestos orgánicos es la disminución de oxígeno como resultante de la utilización del existente en el proceso de degradación biológica de dichos compuestos. En el caso de la contaminación derivada de la presencia de compuestos inorgánicos el resultado más importante es

su posible efecto tóxico, más que la disminución de oxígeno. Aunque hay casos en que los compuestos inorgánicos presentan una demanda de oxígeno, contribuyendo a la disminución del mismo (Ramalho, 2005).

La fabricación de productos químicos inorgánicos es una fuente potencial de contaminación del agua con elementos traza (arsénico, berilio, boro, cobre, cromo, flúor, hierro, manganeso, mercurio, molibdeno, plomo, yodo, selenio y zinc). Entre las industrias reguladas por su potencial para contaminar el agua con elementos traza, están la industria cloro – álcali y las que producen ácido fluorhídrico, dicromato de sodio, fluoruro de aluminio, pigmentos de cromo, sulfato de cobre, sulfato de níquel, bisulfato y bisulfito de sodio, dióxido de titanio y cianuro de hidrógeno o ácido cianhídrico (Manahan, 2007).

1.1.2.2 Contaminantes biológicos

Además de la contaminación fisicoquímica del agua, la contaminación microbiológica es un factor importante a cuidar debido a los daños a la salud que puede provocar, llegando inclusive a causar la muerte (Inoue *et al.*, 2002). Las bacterias han sido usadas como indicadores de la calidad sanitaria del agua desde la época de 1800, cuando Von Fristch reportó que la *Klebsiella pneumoniae* y la *Klebsiella rhinoscleromatis*, eran los microorganismos comúnmente encontrados en las heces y que eran, y son la mayor amenaza de microorganismos patógenos en las aguas naturales (Rivera *et al.*, 2000).

Ya que la variedad de microorganismos presentes en el agua es muy elevada, se hace prácticamente imposible el verificar mediante análisis rutinarios la ausencia de toda esta potencial flora microbiana. Por ello, se recurre a la determinación de organismos normalmente presentes en las deyecciones humanas y de animales, que actúan como organismos indicadores de contaminación fecal, lo que posibilita el asegurar la calidad del agua. La presencia de estos microorganismos, que no

forzosamente son patógenos por sí mismos, indica de manera confiable la presencia de otros que sí lo son (Marín, 2003). Los grupos coliformes fecales y totales se utilizan como indicadores de contaminación biológica debido a su rápida multiplicación y pequeño tamaño (Pierce, 2010). Los coliformes fecales, subgrupo de los coliformes totales, es un indicador más específico de contaminación fecal. Del total de los coliformes en las heces humanas el 96.4% es de este tipo. Siendo *E. coli* el miembro predominante (Rivera *et al.*, 2000). Aunque la *E. coli* constituye parte del tubo digestivo del hombre y de los animales de sangre caliente se ha demostrado que algunas cepas poseen factores de virulencia y producen enteritis. El espectro de infecciones causadas por *E. coli* es muy amplio, desde aquellas en que puede considerarse patógeno primario hasta las puramente oportunistas (Ausina y Moreno, 2005).

La Organización Mundial de la Salud (OMS) recomienda que el agua para beber contenga cuentas de coliformes fecales y totales de 0 UFC en 100 mL de cualquier muestra (World Health Organization, 2004).

La gran mayoría de los problemas de salud relacionados con el agua son el resultado de la contaminación microbiológica (bacteriológica, viral o protozoaria), por lo que la desinfección del agua es de incuestionable importancia para evitar estos problemas en la población. Agentes físicos y químicos, como el cloro, ozono y luz ultravioleta son usados para este propósito (De la Rosa *et al.*, 2008).

1.1.3 Agua residual de origen municipal

Los residuos que excretan los humanos conforman la mayor parte de las aguas negras sanitarias. Las aguas residuales de las áreas residenciales, se describen como aguas negras domésticas, e incluyen residuos provenientes de cocinas, baños, lavado de ropa y drenaje de pisos. Éstas, junto con los residuos líquidos de los establecimientos comerciales e industriales, se designan como aguas residuales

municipales (ARM). Estas normalmente se recogen en un sistema de alcantarillado público y se envían a los centros de tratamiento (Henry y Heinke; 1999).

1.1.3.1 Sistemas de tratamiento del agua residual municipal

El tratamiento del ARM consiste en una serie de procesos físicos, químicos y biológicos que tienen como finalidad eliminar la mayor cantidad de contaminantes posibles. El objetivo del tratamiento es producir agua limpia y dependiendo de su calidad, puede llegar a ser potable o de uso agrícola.

Comúnmente, el tratamiento de aguas residuales comienza por la separación física de sólidos grandes (basura) de la corriente de aguas domésticas o industriales, empleando para ello un sistema de rejillas (mallas), aunque también pueden ser triturados esos materiales por un equipo especial; posteriormente se aplica un desarenado (separación de sólidos pequeños muy densos como la arena), seguido de una sedimentación primaria (o tratamiento similar), que separe los sólidos suspendidos existentes en el agua residual. A continuación sigue la conversión progresiva de la materia biológica disuelta a una masa biológica sólida, utilizando las bacterias adecuadas generalmente presentes en estas aguas. Una vez que la masa biológica es separada o removida (proceso llamado sedimentación secundaria), el agua tratada puede experimentar otros procesos adicionales (tratamiento terciario) como desinfección, filtración, por mencionar algunos de ellos.

En resumen, un proceso de tratamiento de aguas residuales básicamente consta de las siguientes etapas (Ramalho, 2005):

- a) Tratamiento primario, que se refiere al asentamiento de sólidos.
- b) Tratamiento secundario, para llevar a cabo un tratamiento biológico de la materia orgánica disuelta presente en el agua residual, transformándola en sólidos suspendidos que se eliminan fácilmente

- c) Tratamiento terciario, que es en donde se define la calidad de agua tratada, empleando lagunas de estabilización, microfiltración o desinfección.

La remoción o inactivación de los agentes microbianos patógenos o desinfección es el último paso en el tratamiento de las aguas residuales. Para llevar esto a cabo se utilizan tanto agentes físicos como químicos, que incluyen el cloro y sus derivados, AgNO_3 , luz UV y ozonización como los más frecuentes.

El tratamiento con cloro sigue siendo la forma más común de desinfección de las aguas residuales en México, debido a su bajo costo y a su eficacia. Una desventaja es que la desinfección con cloro puede generar compuestos organoclorados que pueden ser carcinógenos o dañinos al ambiente. Las cloraminas residuales, puede interaccionar en el ambiente acuático natural. La cloramina es tóxica para especies acuáticas, por lo que el efluente tratado debe ser químicamente desclorinado, agregándose complejidad y costo al tratamiento.

En el Tratamiento UV la radiación UV se utiliza para dañar la estructura genética de las bacterias, virus, y otros patógenos, haciéndolos incapaces de reproducirse. Las desventajas de la desinfección UV son la necesidad del mantenimiento y del reemplazo frecuente de la lámpara y tener un efluente con baja carga de componentes orgánicos que absorban la radiación UV, para asegurarse de que los microorganismos no estén protegidos de esta (es decir, cualquier sólido presente en el efluente tratado puede proteger a los microorganismos contra la luz UV) (Weber, 2003).

En la ozonización del agua el ozono (O_3) es generado por el paso del oxígeno a través de un potencial de alto voltaje, resultando un tercer átomo de O que al combinarse con el O_2 da origen al O_3 . Es muy inestable y reactivo, oxida la mayoría del material orgánico con que entra en contacto de tal manera que destruye muchos microorganismos causantes de enfermedades. Se considera ser más seguro que la

cloramina, porque mientras que ésta tiene que ser almacenada en el sitio (altamente venenosa, en caso de una liberación accidental), el ozono es dosificado según se requiera. La ozonización también produce pocos subproductos de la desinfección con respecto al cloro. Una desventaja de la desinfección por ozono, es el alto costo del equipo para su generación y que se requiere mano de obra especializada (Weber, 2003).

La ultrafiltración, hiperfiltración y microfiltración son procesos en los cuales, a través de una membrana semipermeable y con baja presión (0.37 a 7 Kg/cm²), se separan del solvente los materiales de alto peso molecular como coloides, sólidos suspendidos en el agua y hasta microorganismos. La microfiltración tiene como objetivo principal la remoción de microorganismos. Frecuentemente se utiliza después de la adsorción con carbón activado. Aunque es efectiva para la eliminación de microorganismos como bacterias y protozoarios, requiere de un proceso posterior de desinfección para la eliminación de microorganismos virales, además de requerir de operadores con conocimientos intermedios a avanzados del tratamiento (Jimenez 2001; Álvarez, 2008).

A pesar de que los métodos como la cloración y la ozonización, son eficientes en el tratamiento de aguas para el control de organismos patógenos, diversos microorganismos han mostrado resistencia a agentes antibacteriales, como es el *Staphylococcus aureus* (MRSA) (Inoue *et al.*, 2002); o la contaminación con *Vibro sp* que es difícil de controlar químicamente (Krishnani *et al.*, 2012). Estos potentes oxidantes pueden reaccionar con la materia orgánica natural formando un amplio rango de subproductos de la desinfección, algunos de los cuales han sido identificados como carcinogénicos (Lin *et al.*, 2012).

Por lo que es necesario encontrar nuevos mecanismos para el control de la contaminación microbiológica del agua que tengan una buena relación costo – eficiencia (Inoue *et al.*, 2002) y que reduzcan al mínimo la generación de

subproductos de la desinfección (Krishnani *et al.*, 2012; Lin *et al.*, 2012). Compuestos inorgánicos como los metales pueden satisfacer estos requerimientos ya que muestran propiedades microbidas (Slawson *et al.*, 1990; Hong y Sheng, 2005; Top y Ülkü, 2003; Hrenovicet *al.*, 2012).

1.2 La Plata

1.2.1 La plata y su efecto microbida

La plata es un metal blanco y dúctil que existe de manera natural, regularmente se encuentra depositado como un mineral o en asociación con otros elementos.

Algunos compuestos de la plata son extremadamente fotosensibles y son estables en el aire y agua, sin embargo cuando están expuestos a compuestos de azufre pueden reaccionar con ellos.

La plata metálica es insoluble en el agua, pero muchas sales de plata, como el nitrato de plata (AgNO_3) son solubles. En el ambiente natural la plata aparece principalmente en forma de sulfuro (Ag_2S) o es inmediatamente asociada con otros sulfuros metálicos, especialmente los de plomo, cobre, hierro y oro que son esencialmente insolubles. Los iones de plata monovalente (Ag^+) son escasos en la naturaleza. La plata rápidamente forma compuestos con el antimonio, arsénico, selenio y telurio (World Health Organization, 2002).

Es conocido que algunos elementos metálicos, como la plata, zinc, cobre, mercurio, estaño, plomo, bismuto, cadmio, cromo y talio, poseen propiedades antibacteriales (Top y Ülkü, 2003).

En los últimos años, se han llevado a cabo numerosos estudios sobre los efectos que tiene la plata como agente microbida, sobre organismos indicadores de la calidad

del agua y agentes patógenos para la salud humana (De la Rosa *et al.*, 2008; Inoue *et al.*, 2002; Rivera *et al.*, 2000).

Los iones de plata pueden ser acondicionados en una amplia variedad de materiales los cuales han sido probados para la eliminación de microorganismos patógenos en el agua (De Gusseme *et al.*, 2011; De la Rosa *et al.*, 2007; Krishnani *et al.*, 2012; Lin *et al.*, 2012; Rai *et al.*, 2009; Zodrow *et al.*, 2009), y aunque los iones de plata han mostrado efectividad en la eliminación de los microorganismos, el material en el que se soportan interfiere con la eficiencia del proceso. Estudios realizados utilizando membranas poliméricas conteniendo nano partículas de plata encontraron que un problema al utilizar éstas, es la rápida liberación de los iones de plata lo cual repercute en el rendimiento del proceso además de que en algunos casos requiere tiempos de retención superiores a una hora (De Gusseme *et al.*, 2011; Zodrow *et al.*, 2009).

Procesos utilizando otros materiales de soporte como perlas de alginato o material zeolítico conteniendo iones de plata han mostrado una buena eficacia en el proceso de desinfección de agua en flujo continuo, además de permitir una liberación adecuada de los iones de plata (De la Rosa *et al.*, 2008; Lin *et al.*, 2012).

Hoy en día la plata se utiliza para controlar el crecimiento microbiano en una gran variedad de aplicaciones, como trabajos dentales y heridas por quemaduras. Agregando una alta concentración (milimolar) de iones de Ag^+ , se inhiben un gran número de reacciones enzimáticas, reaccionando con un grupo donador de electrones, principalmente con grupos sulfhídricos. Aunque el mecanismo molecular de estos iones, a concentraciones menores (micro molar), es controversial.

Kusnetso *et al.* (2001), hace mención que los iones de plata inhiben el crecimiento microbiano, ya que interfieren con el transporte de electrones, blindando el DNA e interactuando con la membrana de la célula.

Inoue *et al.* (2002), encontró que el oxígeno, es un componente indispensable para que se promueva el efecto microbicida de la Zeolita acondicionada con plata (ZAg) y que a condiciones anaeróbicas este efecto se ve disminuido, debido a que el efecto microbicida de la ZAg se debe a la formación de aniones superóxidos y peróxido de hidrógeno que tienen un efecto microbicida sobre las células de *E. coli*, sin embargo la cantidad de aniones superóxidos y peróxido de hidrógeno formados por la adición de ZAg no son suficientes para disminuir significativamente el efecto de las células viables de *E. coli* (Inoue *et al.*, 2002). Trabajos más recientes, comprobaron a través del estudio por microscopia electrónica de transmisión filtrada en energías (EFTEM) el efecto microbicida de los iones de Ag, demostrando que los iones de plata se infiltran en el interior de la célula de *E. coli* interactuando con el ribosoma celular causando la subsecuente supresión de la formación de enzimas y proteínas esenciales para la formación de adenosina trifosfato (ATP) lo cual a su vez permite la formación de especies reactivas de oxígeno al interior de la célula que contribuyen en por lo menos la mitad del efecto bactericida (Yamanaka *et al.*, 2005; Jin *et al.*, 2009).

1.2.2 Niveles máximos permitidos de plata en México

En México, el límite máximo permitido (LPM) de plata en aguas debe ser menor a 50µg / litro (NOM-041-SSA1-1993).

Un informe de la World Health Organization, (2002) de plata que en ríos, lagos y estuarios usando técnicas limpias, han mostrado niveles de aproximadamente 0.01 µg / litro en aéreas sin contaminación y de 0.01 a 0.1 µg / litro en aéreas urbanas e industrializadas.

La medición de los iones libres de plata es el único método directo que puede ser usado para evaluar acertadamente los efectos de esta sobre los organismos. Es necesario tener conocimiento de las especies de la plata y su biodisponibilidad para

entender el riesgo potencial que éstas representan a la salud humana, siendo la argiria único efecto documentado hasta ahora (World Health Organization, 2002).

1.3 Zeolitas

1.3.1 Propiedades de las Zeolitas

Las zeolitas pueden ser naturales o sintéticas y son aluminosilicatos cristalinos hidratados, con propiedades de adsorción e intercambio iónico (Rosabal *et al.*, 2005). Una de las propiedades más importantes de las zeolitas es la presencia de un sistema de poros y canales en su estructura. La localización y dimensiones de estos canales son importantes en los procesos de sorción y catálisis. Además estos canales pueden presentarse de forma unidimensional, bidimensional y tridimensional. Si el sistema es tridimensional, un catión o molécula de tamaño apropiado se puede difundir a cualquier sitio dentro del cristal, si es bidimensional, la molécula solo puede moverse en el plano; y si se trata de un sistema unidimensional el movimiento es posible en una sola dirección.

La zeolita tiene una porosidad natural debido a su estructura cristalina con ventanas, cavidades y supercavidades. Las zeolitas naturales tienen ventanas de tamaño limitado (tamaño de poro) y son hidrofílicas (tienen afinidad por el agua), aunque algunas zeolitas sintéticas se parecen al carbón, ya que se pueden considerar hidrofóbicas (tienen afinidad por compuestos orgánicos, con poca o ninguna afinidad por el agua) y pueden adsorber vapores orgánicos con moléculas de tamaño más pequeño que el de sus poros. La zeolita tiene un tamaño de poro uniforme, lo cual hace que se le denomine como tamiz molecular, mientras que los carbones, tienen poros de tamaños variables (EPA, 1999; Bosch *et al.*, 2011).

1.3.2 Localización de yacimientos zeolíticos en México

Algunas manifestaciones de rocas zeolíticas en México, son las de Oaxaca y Sonora, que contienen las siguientes cantidades de zeolitas:

- a) Oaxaca, Municipio Laollaga: 15,120,000 toneladas (Clinoptilolita, Modernita)
- b) Sonora, El Cajón: 10,000,000 toneladas (Clinoptilolita)
- c) Sonora, Agua Prieta: 3,000,000 toneladas (Erionita)

Existen otros depósitos en los estados de San Luis Potosí (El Chap Ben - 2,708,000 toneladas, Clinoptilolita), Guanajuato, Puebla y posiblemente también en Tlaxcala, Veracruz, Guerrero, Michoacán (Ostroumov *et al.*, 2002).

1.3.3 Clinoptilolita

La clinoptilolita es un aluminosilicato de sodio, potasio y calcio hidratado, que tiene la fórmula molecular $(\text{Na}, \text{K}, \text{Ca}_{0.5}, \text{Sr}_{0.5}, \text{Ba}_{0.5}, \text{Mg}_{0.5})_6 [\text{Al}_6\text{Si}_{30}\text{O}_{72}] \cdot 20\text{H}_2\text{O}$. Es una zeolita perteneciente a la familia de la heulandita, junto con la laumontita y la modernita, entre otras. La composición química de las series heulandita-clinoptilolita (heu-clino) se caracterizan por cambios marcados en la relación Si/Al, así como en la composición de cationes intercambiables. Los miembros de estas series se distinguen de acuerdo a su contenido de sílica (alta sílica y baja sílica). Las zeolitas de baja sílica son ricas en Ca^{2+} , K^+ , Na^+ y Mg^{2+} . De los cationes de metales alcalinos, el potasio es el más común en la clinoptilolita, aunque algunas existen en la naturaleza con alto contenido de sodio.

En dos estudios realizados con base en la clinoptilolita mexicana de Sonora y Taxco, se encontró la composición elemental que se presentan en las Tablas 1.2 (De la Rosa *et al.*, 2008) y 1.3 (Rivera *et al.*, 2000).

Tabla 1.2. Caracterización de Clinoptilolita mexicana de Sonora

Elemento	% peso
O	39.81 ± 2.58
Na	0.13 ± 0.03
Mg	1.04 ± 0.21
Al	7.82 ± 0.13
Si	36.47 ± 1.16
K	0.85 ± 11
Ca	6.35 ± 0.74
Ti	0.68 ± 0.68
Fe	6.82 ± 2.82

Tabla 1.3. Caracterización de Clinoptilolita-heulandita mexicana de Taxco

Componente	% peso
SiO ₂	66.2
Al ₂ O ₃	9.7
Fe ₂ O ₃	1.5
MgO	4.5
CaO	2.9
Na ₂ O	0.5
K ₂ O	3.7
H ₂ O	11.0

1.3.4 Capacidad de intercambio iónico y selectividad de la zeolita

Las zeolitas naturales poseen estructuras microporosas bien definidas, que constan de un andamiaje formado por tetraedros de [SiO₄]⁴⁻ y [AlO₄]⁵⁻, unidos a través de los átomos de oxígeno en los vértices. El andamiaje contiene canales y cavidades con dimensiones moleculares de 3 a 10 Å y ocupadas por cationes metálicos alcalinos o alcalinotérreos y moléculas de agua. Los tetraedros de [SiO₄]⁴⁻ son eléctricamente

neutros cuando se conectan entre sí, en un retículo tridimensional como el cuarzo. Sin embargo la sustitución de Si (IV) por Al (III) crea un desequilibrio de carga y ocasiona que cada tetraedro de $[\text{AlO}_4]^{5-}$ tenga una carga negativa (sitio catiónico). La neutralidad total de la estructura de la zeolita se preserva equilibrando cada tetraedro de $[\text{AlO}_4]^{5-}$ con una carga positiva que la proporcionan los cationes intercambiables (K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+}), unidos electrostáticamente a la estructura de la zeolita. Estos cationes tienen una gran libertad de movimiento y pueden ser intercambiados por otros cationes (Leyva, 2004; Bosch *et al.*, 2011).

El consumo de zeolitas naturales se ha incrementado debido principalmente, a la demanda de materiales baratos como intercambiadores iónicos y adsorbentes. Las zeolitas tienen importantes aplicaciones industriales, como desecantes o deshidratantes por su gran afinidad por el agua; como tamices moleculares por sus canales y cavidades que solo permiten el paso de moléculas de un determinado tamaño y como intercambiadores iónicos por sus sitios catiónicos (Leyva, 2004).

La capacidad de intercambio iónico de una zeolita, es una magnitud que da una medida del monto de equivalentes de un catión que es capaz de retener, por intercambio iónico, una masa de zeolita. Esta capacidad está directamente relacionada con la cantidad de Al presente en la red zeolítica y depende directamente de su composición química. Una alta capacidad de intercambio iónico corresponde a zeolitas con baja relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$. El comportamiento del intercambio iónico en las zeolitas, depende de varios factores que determinan una mayor selectividad, hacia determinados cationes (Rodríguez y Rodríguez, 1997), siendo:

- a) Naturaleza de los cationes: tamaño, carga, 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.

También la composición de la roca zeolítica, así como sus tratamientos químicos y físicos, juegan un papel importante dentro de su capacidad de intercambio iónico. Un significativo número de estudios ha sugerido, que un pre-tratamiento de las rocas zeolíticas puede aumentar su capacidad de intercambio iónico. Las zeolitas normalmente proveen un número de diferentes ambientes para los cationes dentro de su red cristalina. Estos cationes tienen diferentes propiedades de intercambio para cada ambiente y es por esto que es recomendado un pre-tratamiento para alcanzar un estado final homoiónico, mejorando su capacidad de intercambio efectiva (Díaz *et al.*, 2005).

Top y Ülkü, 2003 realizaron un estudio sobre la selectividad de la zeolita de Gördes (al oeste de Anatolia), la cual fue caracterizada, para verificar los componentes que la contenían.

Tras haber llevado a cabo un pre-tratamiento para el mismo tipo de zeolita con solución de NaCl y ponerla en contacto con soluciones de AgNO_3 , $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ y $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$, se observó que la Na-clinoptilolita presenta una selectividad hacia los iones de Ag (Top y Ülkü, 2003).

1.3.5 Acondicionamiento de la zeolita con plata

Un interesante avance en la tecnología de las zeolitas, ha sido el descubrimiento de varios agentes microbiológicos que tienen como base zeolitas tanto naturales como sintéticas. Uno muy importante es la zeolita acondicionada con Ag, ya que el elemento metálico posee una alta actividad antibacteriana, alta estabilidad y su amplio espectro antibacteriano.

Para la preparación de dichos materiales, la zeolita se usa como intercambiador iónico y lento dispersor de los iones de Ag^+ (Rosabal *et al.*, 2005).

En solución de AgNO_3 , los cationes de Ag^+ pueden ser intercambiados, debido a la capacidad de intercambio iónico que tienen las zeolitas naturales, las cuales cuentan con una serie de cationes intercambiables como K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} (Leyva *et al.*, 2004). Sin embargo se han llevado a cabo numerosos estudios que indican que un pre-tratamiento en la zeolita con NaCl , aumenta su capacidad de intercambio iónico (De la Rosa *et al.*, 2008; Rosabal *et al.*, 2005; Díaz *et al.*, 2005; Top y Ülkü, 2003; Rivera *et al.*, 2000; Inoue *et al.*, 2002).

1.3.6 Uso de la zeolita en la desinfección del agua

En los últimos 20 años se han realizado importantes investigaciones referentes al uso de zeolitas, tanto naturales como sintéticas (A, X, Y, Z y clinoptilolita), acondicionadas con iones metálicos (Ag, Cu, Fe, Zn, Hg, Sn, Pb, Bi, Cd, Cr, Ti) los cuales presentan un efecto microbicida para la desinfección del agua (Rivera *et al.*, 2000; Hrenovic *et al.*, 2012; Lee *et al.*, 2008). Se ha reportado por ejemplo que la clinoptilolita-heulandita mexicana acondicionada con plata, puede eliminar microorganismos patógenos como la *E. coli* y *S. faecalis* del agua. Sin embargo, es bien sabido que las variaciones en la pureza y composición, así como la existencia de algunas impurezas dentro de estos materiales, son directamente reflejadas en su capacidad de intercambio iónico (Rivera *et al.*, 2000; De la Rosa *et al.*, 2008)

Los trabajos realizados hasta ahora se han enfocado principalmente en la desinfección del agua, utilizando sistemas por lotes, logrando comprobar el efecto microbicida de la zeolita acondicionada con plata (ZAg) frente a indicadores microbianos como *E. coli*, *S. faecalis* y *Salmonella typhi*, a diferentes periodos de tiempo (Rosabal *et al.*, 2006; Rivera *et al.*, 2000; Guerra *et al.*, 2012, Magaña *et al.*, 2008).

Existen pocos trabajos enfocados a la desinfección del agua residual en un sistema en flujo continuo (De la Rosa *et al.*, 2008; Milán *et al.*, 2001) y solo uno de ellos se ha enfocado al uso de la ZAg. De la Rosa *et al.*, (2008), propusieron el uso de un sistema en flujo continuo, empleando una columna empacada con ZAg, como método para la desinfección de ARM no cloradas, provenientes de la planta de tratamiento ECOSYS (Compañía Operadora de Ecosistemas). Reportando que existe una disminución de la capacidad microbicida de la ZAg, debida a los componentes asociados a las aguas residuales municipales (ARM), ya que pueden estar interactuando los compuestos orgánicos e inorgánicos (iones amonio o cloruro) con los iones Ag^+ .

La World Health Organization (2002), encontró que los iones de plata son extremadamente tóxicos para los microorganismos. Sin embargo, no tienen un efecto altamente inhibitorio en las plantas de tratamiento de aguas, por su reducida biodisponibilidad, debido a la rápida complejación y adsorción de los mismos.

Se han reportado investigaciones para verificar la inhibición de la toxicidad de las nanopartículas de plata sobre los microorganismos, en presencia de algunos componentes de agua residual (SO_4^{2-} , S^{2-} , Cl^- , PO_4^{3-} , EDTA^- , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Na^+), encontrando que todos estos iones inhiben en mayor o menor medida el efecto tóxico de la plata sobre los microorganismos, sin embargo debido a su disponibilidad en las aguas residuales y su rápida reacción con los iones Ag^+ para formar compuestos se considera como el más importante inhibidor al ion Cl^- (Choi *et al.*, 2009; Zhang *et al.*, 2012), debido a que remueve a la plata disponible en el agua por precipitación (Wang *et al.*, 2003).

Matsumura *et al.* (2003), realizó una investigación sobre el efecto inhibitorio que presentaban varias sustancias sobre la actividad microbicida de la ZAg encontrando que L-cisteína (1 mM y 5 mM), L-histidina (5 mM y 50 mM), albumina de suero bovino

(0.01%), extracto de levadura (0.1%), NaCl (100 mM), MgSO₄ (1 mM), MnSO₄ (1 mM), EDTA (5 mM) y FeSO₄ (1 mM) disminuyen el efecto microbicida de la ZAg, mientras que el 2,2'-dipiridilo (1 mM), o-fenantrolina (1 mM) y FeSO₄ (1 mM) incrementan este efecto.

Por lo anterior, se hace necesario conocer más sobre los compuestos que pueden inhibir el efecto microbicida de la ZAg para encontrar la manera de potenciar el efecto de la zeolita en el tratamiento de las ARM.

1.3.7 Cinética de desinfección del agua

El proceso de desinfección del agua no es instantáneo sino que se realiza progresivamente, con la velocidad de muerte microbiana a través del tiempo y se considera terminado cuando un 100% de los microorganismos que se tratan de destruir han muerto.

La velocidad de destrucción de los microorganismos puede determinarse en base a una serie de modelos cinéticos como el de Chick, Chick – Watson y Holm entre los más importantes que consideran la concentración del microorganismo con respecto al tiempo.

1.3.7.1 Modelo de Chick

Comúnmente expresada por una ecuación cinética de primer orden, sugiere que la desinfección se puede expresar como una ley de velocidad similar a una reacción química de la siguiente manera:

$$-\frac{dN}{dt} = kN$$

N = número de microorganismos

k = constante de velocidad

t = tiempo

De la integración de la ecuación anterior:

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

N_0 = Numero inicial de microorganismos

Reajustando la ecuación anterior:

$$\ln(N) = -kt + \ln(N_0)$$

Por lo tanto un gráfico de N/N_0 frente al tiempo da como resultado una línea recta para que los datos de desinfección sean consistentes con la ley de Chick.

La ley de Chick establece que la velocidad de destrucción bacterial es directamente proporcional al número de microorganismos que sobreviven en un tiempo determinado (Weber, 2003; De la Rosa, 2007).

1.3.7.2 Modelo de Chick – Watson

El modelo de Chick – Watson es un modelo complementario al de Chick, donde Watson propone que k está relacionada con la concentración C por la relación:

$$k = k' C^n$$

donde n se refiere al coeficiente de dilución; k' se asume que es independiente a la concentración del desinfectante y a la concentración del microorganismo.

En un sistema en batch la integración del modelo de Chick – Watson establece (Weber, 2003):

$$\ln\left(\frac{N}{N_0}\right) = -k' C^n t$$

N = número de microorganismos

k = constante de velocidad

t = tiempo

N_0 = Numero inicial de microorganismos

C = concentración del desinfectante a través del tiempo

1.3.7.3 Modelo de Hom

Se refiere a un modelo que describe un tipo de relación curvilínea entre la concentración de bacterias sobrevivientes y el tiempo de contacto con el desinfectante (Weber, 2003).

$$\ln\left(\frac{N}{N_0}\right) = -k' C^n t^m$$

N = número de microorganismos

k = constante de velocidad

t = tiempo

N_0 = Numero inicial de microorganismos

C = concentración del desinfectante a través del tiempo

2. PARTE EXPERIMENTAL

La presente investigación se llevó a cabo siguiendo los pasos del diagrama de flujo de la figura 2.1

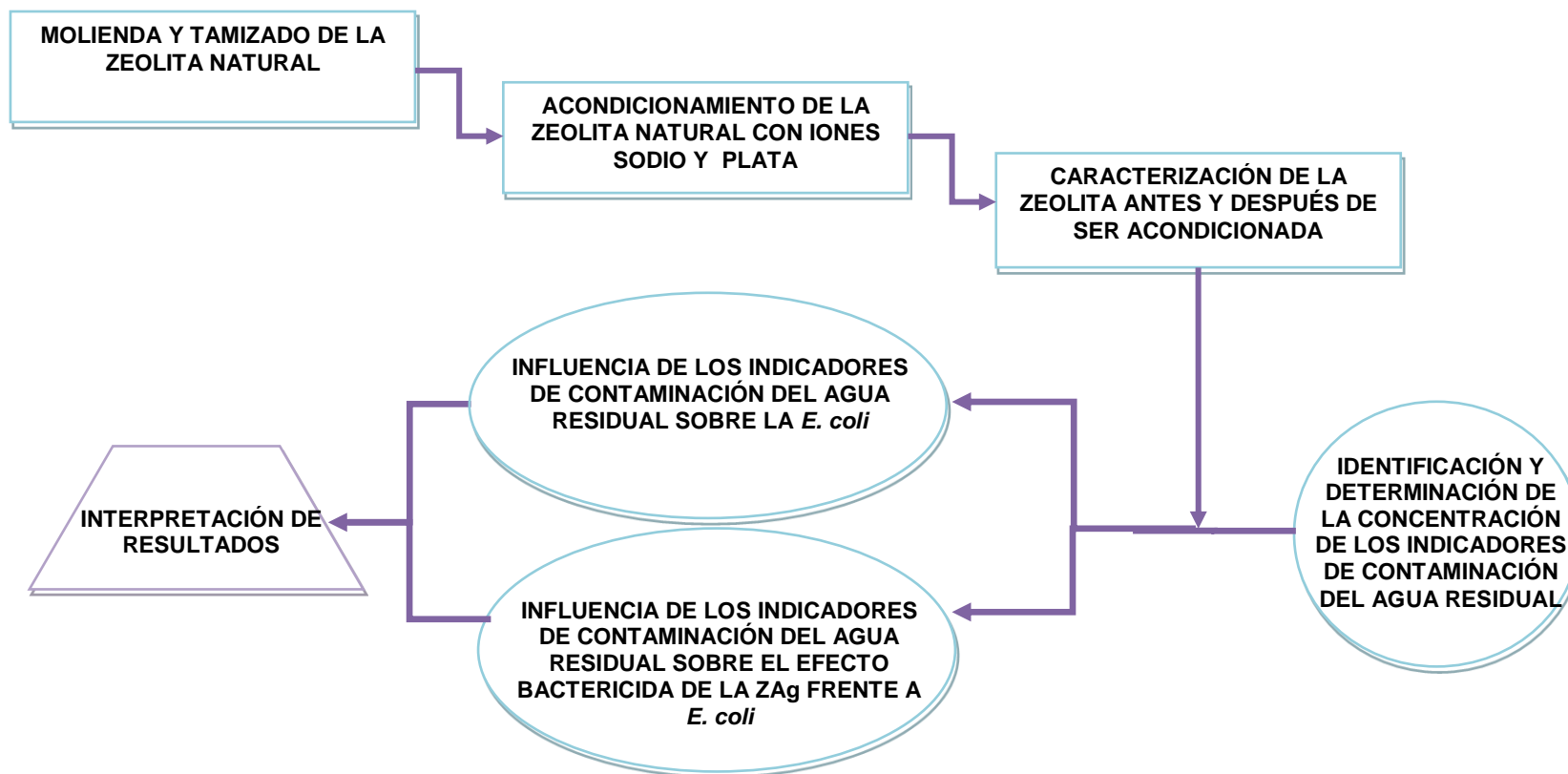


Figura 2.1 Diagrama desarrollo experimental

2.1 Molienda y tamizado de la zeolita natural

La clinoptilolita del estado de Chihuahua se trituró utilizando un martillo y lona para recubrir la muestra de zeolita, para después molerla en un mortero de ágata y ser tamizarla seleccionando la malla 30. Posteriormente se lavó, para eliminar los polvos más finos y se secó a temperatura ambiente obteniendo un material de tamaño de partícula de entre 0.595 y 0.841 mm.

2.2 Acondicionamiento de la zeolita natural con iones de sodio y plata

La zeolita se puso en contacto con una solución de NaCl 1M durante un periodo de 12 horas a 90 °C. Este procedimiento se repitió dos veces para después separar la mezcla por centrifugación. Los sólidos se lavaron con agua desionizada hasta que los iones de Cl⁻ no fueron detectados en el medio acuoso, usando una solución de AgNO₃ para ello. La zeolita fue secada a 85°C por 5 horas. De esta manera se obtuvo zeolita acondicionada con sodio (ZNa).

La mitad de la ZNa fue tratada con una solución de AgNO₃ 0.1M en reflujo durante 12 horas dentro de un cuarto oscuro (De la Rosa *et al.*, 2008). Este procedimiento se repitió dos veces, para después separar los sólidos por centrifugación, los cuales fueron lavados y secados a 85°C durante 5 horas. De esta manera se obtuvo zeolita acondicionada con Ag (ZAg).

2.3 Caracterización de la zeolita

2.3.1 Difracción de rayos X (DRX)

A través de la difracción de rayos X se analizaron los cambios estructurales que presentó la zeolita natural antes y después del acondicionamiento con plata

utilizando un equipo SIEMENS D5000, con un ánodo de Cu. Se usaron los difractogramas de cuarzo y clinoptilolita cálcica para identificar los minerales contenidos.

2.3.2 Microscopia electrónica de barrido (MEB)

Se utilizó un microscopio electrónico de barrido JEOL JSM-6610LV al bajo vacío, a un voltaje de 20 kV con una presión de 35 Pa y una amplificación de 2000X, acoplado a un detector para R-X (Oxford instruments INCAx-act), con el cual se pudieron observar las características morfológicas y la composición elemental de la zeolita.

2.4 Identificación y determinación de la concentración de los indicadores de contaminación del agua residual

2.4.1 Toma de muestra

Para la identificación y la cuantificación de los indicadores de contaminación, se hizo una toma de muestra simple de agua, para cada uno de los indicadores de contaminación con base en la NMX-AA-003-1980, en el influente y efluente de la planta de tratamiento.

La muestra simple de agua, se tomó en el horario de mayor descarga de agua para lo que se analizaron los flujos de los dos meses anteriores y con ello garantizar el flujo más representativo cuantitativamente a lo largo día.

2.4.2 Determinación de nitratos

La determinación de nitratos se realizó con base en el método espectrofotométrico UV (Espinosa *et al.*, 2006), utilizando un espectrofotómetro Thermo Spectronic Genesys 10uV, a una longitud de onda (λ) de 220 nm para la lectura de nitratos y a una λ de 275 nm para la lectura de la materia orgánica como interferente. Se diluyeron las muestras considerando un factor de dilución de 10 para las muestras del efluente y de 50 para los del influente.

2.4.3 Determinación de nitritos

La determinación de nitritos se realizó bajo la norma técnica NMX-AA-099-SCFI-2006, con un espectrofotómetro Thermo Spectronic Genesys 10uV a una λ de 543 nm, considerando un factor de dilución de 10 para las muestras de agua, tanto del influente como del efluente.

2.4.4 Determinación de sulfatos

La determinación de sulfatos se realizó bajo la norma técnica NMX-AA-074-1981, con un espectrofotómetro Thermo Spectronic Genesys 10uV a una λ de 420 nm, tomando un factor de dilución de 10 para las muestras de agua, tanto del influente como del efluente.

2.4.5 Determinación de cloruros

La determinación de cloruros se realizó, bajo la norma técnica NMX-AA-073-SCFI-2001, titulando de forma directa una alícuota de 20 mL de cada una de las muestras de agua, tanto del influente como del efluente.

2.4.6 Determinación de Fe y Mg total

Se realizó la determinación por espectrofotometría de absorción atómica, utilizando un equipo Perkin Elmer modelo 3110 a una λ de 248.1 y 285.2 nm para la determinación de Fe y Mg respectivamente, bajo la norma NMX-AA-051-SCFI-2001.

2.5 Evaluación del efecto bactericida de la ZAg sobre *E. coli*, en presencia de indicadores de contaminación del agua residual

2.5.1 Preparación de la suspensión de *E. coli*

En un medio líquido de Luria Bertani se sembraron células de *E. coli*, de la cepa número ATCC 25922 en cultivo de noche, se purificaron por centrifugación a 10,000 rpm durante 10 minutos a 4 °C (centrifuga Hettich Zentrifugen Universal 32 R), desechando el sobrenadante y re-suspendiendo el sedimento de células de *E. coli* en 9 mL de agua destilada estéril, repitiendo el proceso por duplicado. Una vez obtenida esta suspensión se hicieron diluciones de la misma en agua destilada estéril, hasta llegar a una concentración de 2×10^8 UFC /100 mL.

2.5.2 Cuantificación de coliformes

Con el fin de conocer la cuenta de coliformes totales, se utilizó el método de filtración por membrana, que consiste en diluir la alícuota tomada de la muestra con 30 mL de solución buffer de fosfatos 0.01M, para posteriormente ser filtrada con membranas Millipore con un tamaño de poro de 0.45 μ m. Las membranas son colocadas sobre paths Millipore que contienen 2 mL de medio de cultivo de m-EndoBroth MF marca Difco y puestas en incubación a 36 ± 0.5 °C por 24 horas, para posteriormente ser contabilizadas (NOM-181-SSA1-1998, 2000; APHA, 1992).

2.5.3 Efecto de la ZNa frente a *E. coli*

Debido a que la zeolita acondicionada con sodio (ZNa) no presenta efecto bactericida sobre las células de *E. coli* (De la Rosa *et al.*, 2008), se tomó como muestra comparativa del crecimiento, realizando los siguientes pasos:

- a) En 12 matraces Erlenmeyer de 125 mL con 100 mL de agua destilada estéril, identificados con los tiempos 0, 5, 10, 15, 20, 30, 40, 50, 60, 80, 100 y 120 minutos, se vertió 1 mL de la suspensión de *E. coli* preparada como se describió en el punto 2.5.1, llegando a una concentración de 2×10^6 UFC/100 mL.
- b) Se adicionaron a cada uno de los matraces 10 mg de ZNa, a excepción del identificado como tiempo “0 minutos”.
- c) Adicionada la ZNa a cada uno de los matraces, se inició el tiempo de contacto. Los matraces se mantuvieron (en un equipo marca Heidolph Inkubator 1000 – Promax 1020) con agitación constante de 100 ciclos por minuto (cpm) y recirculación de aire a 37 °C.
- d) A los tiempos de 5, 10, 15, 20, 30, 40, 50, 60, 80, 100 y 120 minutos, se tomaron alícuotas de 1 mL de las suspensiones que se encontraban en contacto con el material zeolítico, para que los microorganismos se contabilizaran por el método de filtración por membrana (punto 2.5.2).

2.5.4 Efecto bactericida de la ZAg

Para verificar el efecto microbicida de la ZAg sobre las células de *E. coli* se realizaron los mismos pasos descritos en el punto 2.5.3, agregando 10 mg de ZAg en lugar de los 10 mg de ZNa.

Como muestra comparativa de crecimiento se llevó a la par el punto 2.5.3.

2.5.5 Influencia de los indicadores de contaminación sobre el efecto bactericida de la ZAg

Para verificar la influencia que cada uno de los indicadores de contaminación tienen sobre el efecto bactericida de la ZAg se utilizaron las sales que se muestran en la tabla 2.1, Los pasos que se siguieron para cada uno de los interferentes por separado fueron:

- a) En 12 matraces Elermeyer de 125 mL con 100 mL de agua destilada estéril, identificados con los tiempos 0, 5, 10, 15, 20, 30, 40, 50, 60, 80, 100 y 120 minutos, se vertió 1 mL de la suspensión de *E. coli* preparada en el punto 2.5.1, llegando a una concentración de 2×10^6 UFC/100 mL.
- b) En un matraz aforado se preparó una solución del interferente con la concentración marcada en la tabla 2.1.
- c) Se adicionó 1 mL del interferente a cada uno de los matraces, a excepción del que se encontraba identificado como tiempo “0 minutos”.
- d) Se adicionaron a cada uno de los matraces 10 mg de ZAg, a excepción del que se encontraba identificado como tiempo “0 minutos”.
- e) Adicionada la ZAg a cada uno de los matraces se inició el tiempo de contacto. Los matraces se mantuvieron (en un equipo marca Heidolph Inkubator 1000 – Promax 1020) con agitación constante de 100 cpm y recirculación de aire a 37 °C.
- f) A los tiempos de 5, 10, 15, 20, 30, 40, 50, 60, 80, 100 y 120 minutos se tomaron alícuotas de 1 mL de las soluciones que se encontraban en contacto con el material zeolítico, para posteriormente contabilizar los microorganismos por el método de filtración por membrana (punto 2.5.2).

Como muestra comparativa del crecimiento se llevó a la par el punto 2.5.3.

Como muestra comparativa de la desinfección se llevó a la par el punto 2.5.4.

Para verificar el efecto que presenta el interferente sobre las células de *E. coli* se corrió a la par el punto 2.6.

Tabla 2.1. Tabla de interferentes

Sales	Concentración del interferente
KNO ₃	1813.2 µg/mL de NO ₃ ⁻
NaNO ₂	152.5 µg/mL de NO ₂ ⁻
FeSO ₄	8021.0 µg/mL de SO ₄
MgSO ₄	8021.0 µg/mL de SO ₄
NaCl	6341.1µg/mL de Cl

2.5.6 Influencia de la mezcla de los indicadores de contaminación (MIC) sobre el efecto bactericida de la ZAg

Para verificar la influencia que la mezcla de los indicadores de contaminación tiene sobre el efecto bactericida de la ZAg, se utilizaron las sales que se muestran en la tabla 2.1. Los pasos que se siguieron fueron:

- a) En 12 matraces Elermeyer de 125 mL con 100 mL de agua destilada estéril, identificados con los tiempos 0, 5, 10, 15, 20, 30, 40, 50, 60, 80, 100 y 120 minutos, se vertió 1 mL de la solución de *E. coli* preparada en el punto 2.5.1, llegando a una concentración de 2×10^6 UFC/100 mL.
- b) En diferentes matraces aforados se prepararon soluciones de las sales mostradas en la tabla 2.1, a la concentración establecida.
- c) Se adicionó 1 mL de cada interferente a cada uno de los matraces, a excepción del que se encontraba identificado como tiempo “0 minutos”, llegando a las concentraciones de 18.132 µg/mL de NO₃⁻, 1.525 µg/mL de NO₂⁻, 80.21 µg/mL de SO₄⁻² y 63.411µg/mL de Cl⁻.

- d) Se adicionaron a cada uno de los matraces 10 mg de ZAg, a excepción del que se encontraba identificado como tiempo “0 minutos”.
- e) Adicionada la ZAg a cada uno de los matraces, se inició el tiempo de contacto. Los matraces se mantuvieron (en un equipo marca Heidolph Inkubator 1000 – Promax 1020) con agitación constante de 100 cpm y recirculación de aire a 37 °C.
- f) A los tiempos de 5, 10, 15, 20, 30, 40, 50, 60, 80, 100 y 120 minutos se tomaron alícuotas de 1 mL de las soluciones que se encontraban en contacto con el material zeolítico, para posteriormente cuantificar los microorganismos por el método de filtración por membrana (punto 2.5.2).

Como muestra comparativa del crecimiento se llevó a la par el punto 2.5.3.

Como muestra comparativa de la desinfección se llevó a la par el punto 2.5.4.

Para verificar el efecto que la mezcla de interferentes presenta sobre las células de *E. coli*, se realizó a la par una prueba siguiendo los pasos del punto 2.6.

2.5.7 Influencia de la mezcla de los indicadores de contaminación en ausencia de NaCl sobre el efecto bactericida de la ZAg

Debido a que los iones Cl^- , provenientes de la sal de NaCl, se consideran el principal interferente de la actividad bactericida de la ZAg, se decidió verificar el comportamiento del resto de los iones presentes en la mezcla (tabla 2.1) en ausencia de los iones Cl^- , para lo cual se siguieron los pasos del punto 2.5.6, sin preparar la solución de NaCl en el inciso b.

Como muestra comparativa del crecimiento se llevó a la par el punto 2.5.3.

Como muestra comparativa de la desinfección se llevó a la par el punto 2.5.4.

Para verificar el efecto que la mezcla de interferentes presenta sobre las células de *E. coli* se corrió a la par una prueba siguiendo los pasos del punto 2.6.

2.5.8 Influencia de los indicadores de contaminación sobre la desorción de Ag⁺

Para verificar la influencia que tienen los indicadores de contaminación (tabla 2.1) sobre la desorción de Ag⁺ de la zeolita, en los puntos 2.5.4, 2.5.5, 2.5.6 y 2.5.7, se tomó una alícuota de 20 mL aproximadamente a los 5, 10, 15, 20, 30, 40, 50, 60, 80, 100 y 120 minutos, en un frasco de plástico recubierto de color negro, separándola del material zeolítico, para determinar posteriormente la plata utilizando un espectrofotómetro de absorción atómica Perkin Elmer modelo 3110, a una λ de 328.1 nm.

2.6 Efecto de los indicadores de contaminación del agua residual sobre la *E. coli*

Para verificar el efecto que cada uno de los indicadores de contaminación tienen sobre las células de *E. coli*, se utilizaron las sales que se muestran en la Tabla 2.1. Para ello se llevaron a cabo los siguientes pasos:

- a) En 12 matraces Erlenmeyer de 125 mL con 100 mL de agua destilada estéril, identificados con los tiempos 0, 5, 10, 15, 20, 30, 40, 50, 60, 80, 100 y 120, minutos se vertió 1 mL de la solución de *E. coli* preparada en el punto 2.5.1, llegando a una concentración de 2×10^6 ufc/100 mL.
- b) En un matraz aforado se preparó una solución del interferente con la concentración indicada en la Tabla 2.1.

- c) Se adicionó 1 mL del interferente a cada uno de los matraces, a excepción del identificado como tiempo “0 minutos”, llegando a las concentraciones de 18.132 $\mu\text{g/mL}$ de NO_3^- , 1.525 $\mu\text{g/mL}$ de NO_2^- , 80.21 $\mu\text{g/mL}$ de SO_4^{2-} y 63.411 $\mu\text{g/mL}$ de Cl^- .
- d) Adicionado el interferente a cada uno de los matraces, se inició el tiempo de contacto. Los matraces se mantuvieron (equipo Heidolph Inkubator 1000 – Promax 1020) con agitación constante de 100 cpm y recirculación de aire a 37 °C.
- e) A los tiempos de 5, 10, 15, 20, 30, 40, 50, 60, 80, 100 y 120 minutos, se tomaron alícuotas de 1 mL de las soluciones que se encontraban en contacto con el material zeolítico, para cuantificar a los microorganismos por el método de filtración por membrana (punto 2.5.2).

2.7 Obtención de la cinética de desinfección

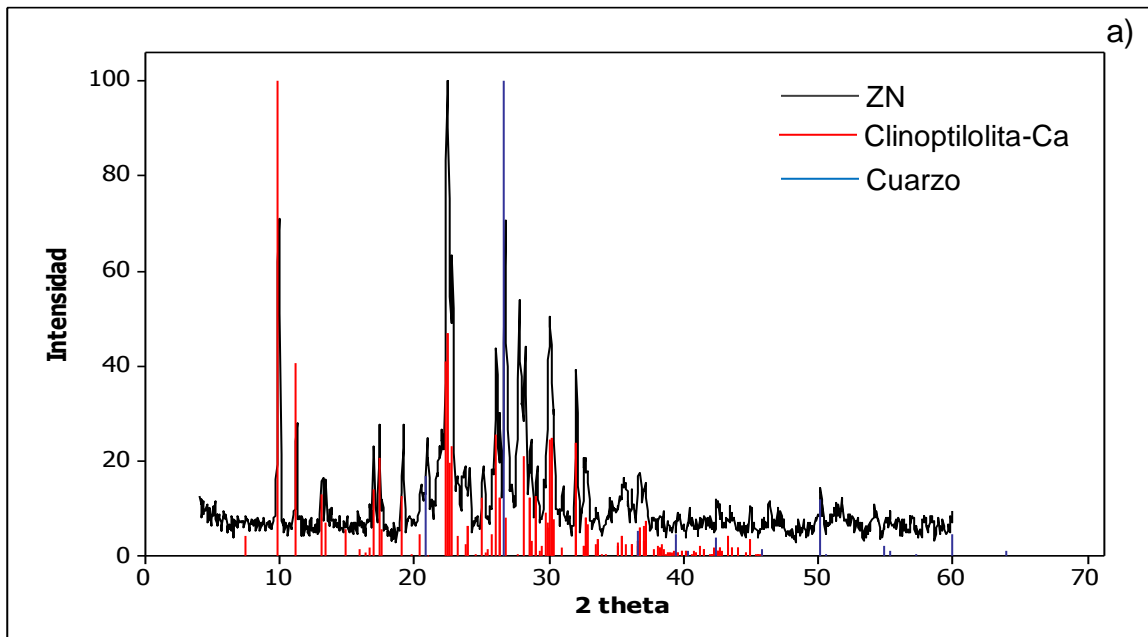
Para verificar la cinética de desinfección de los datos obtenidos en los puntos 2.5.4 a 2.5.7 se analizaron las gráficas de logaritmo de la concentración de microorganismos contra el tiempo y se estableció que el modelo que mejor se adecuaba de acuerdo su comportamiento fue el correspondiente a la ley de Chick.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Caracterización de la zeolita

3.1.1 Difracción de rayos-X

Para el análisis de los patrones de difracción de rayos-X (DRX) se compararon las tarjetas de referencia de la clinoptilolita-Ca (JCPDS 01-083-1261) y el cuarzo (JCPDS 03-065-0466), con aquellas de las muestras de zeolita provenientes del Estado de Chihuahua, tanto en su forma natural, como sódica y con plata; presentando concordancia entre ellos. Confirmando que el componente principal de dicho material es la clinoptilolita, y como impureza principal el cuarzo. Es importante mencionar, que no se presentaron desplazamientos de los picos de difracción de rayos X entre las zeolitas natural, acondicionada con sodio y con plata, esto indica que el acondicionamiento no modificó la estructura cristalina de la zeolita; como se muestra en las figuras 3.1a, b y c.



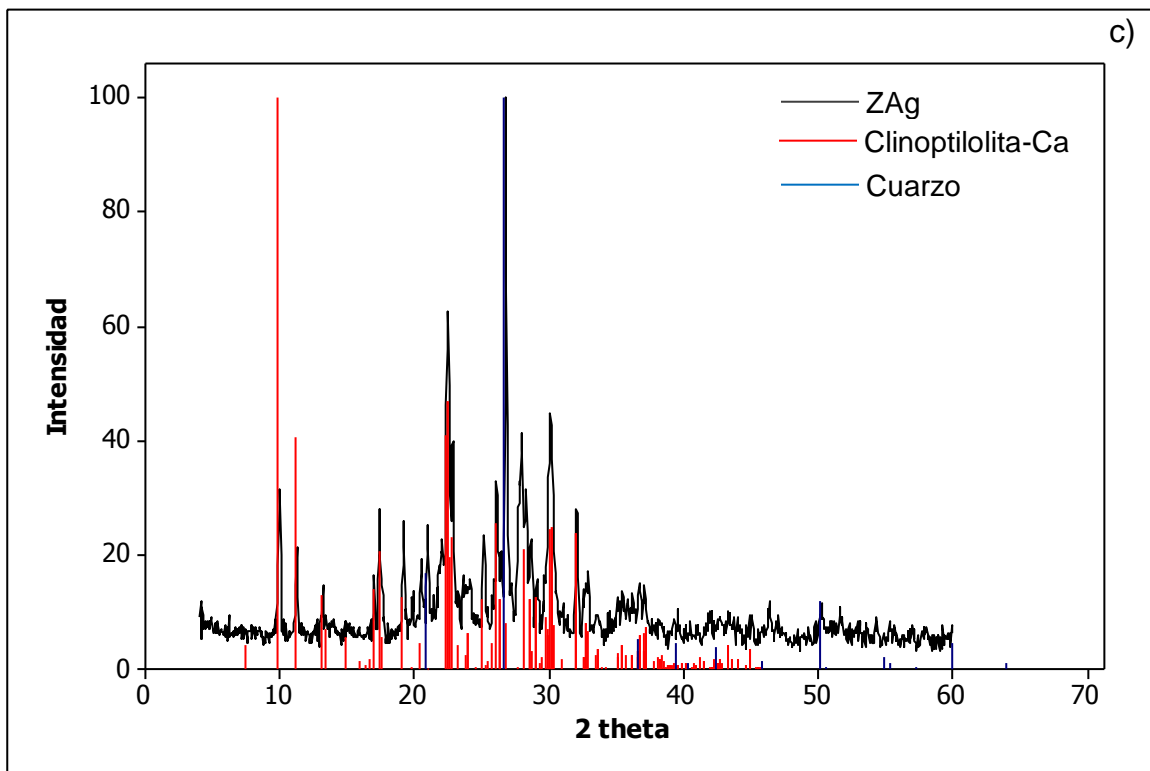
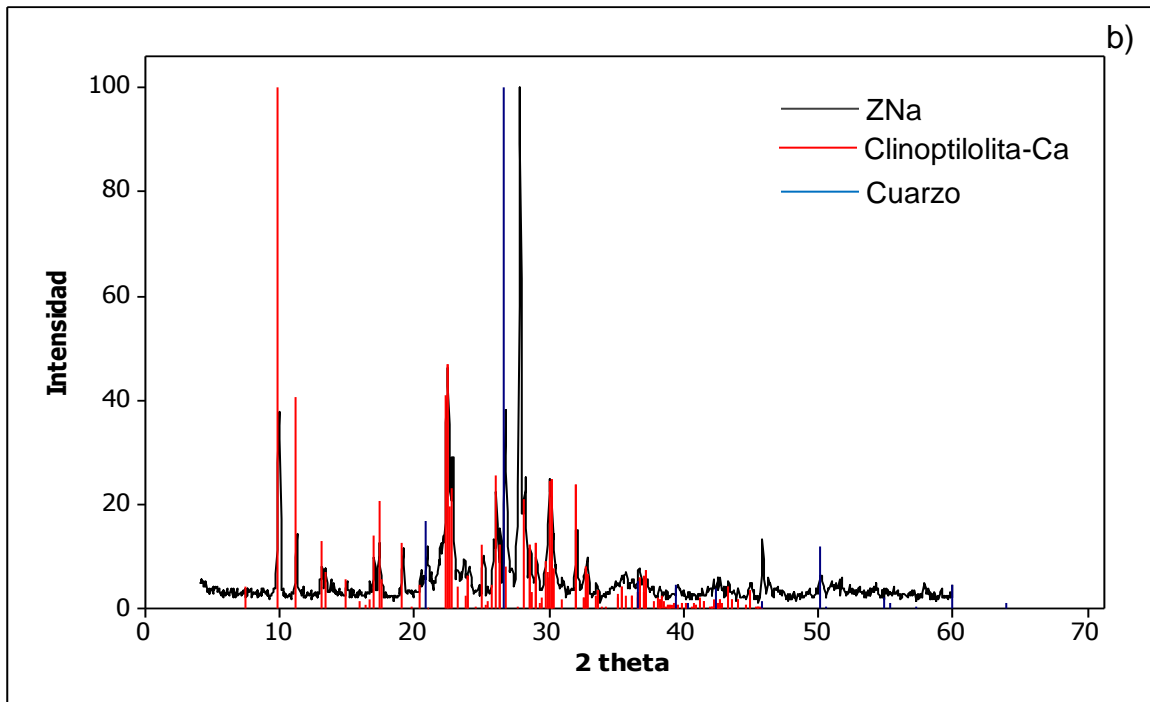


Figura 3.1. Patrón de difracción de rayos-X de a) ZN, b) ZNa y c) ZAg

3.1.2 Microscopia electrónica de barrido (MEB)

Del análisis por MEB en bajo vacío se obtuvieron las imágenes de la figura 3.2, donde se muestra la morfología de la zeolita, que es típica de la clinoptilolita por su forma de lápidas, las cuales fueron observadas también en las investigaciones realizadas por De la Rosa *et al.* (2008). Una morfología similar se muestra en la ZNa y ZAg.

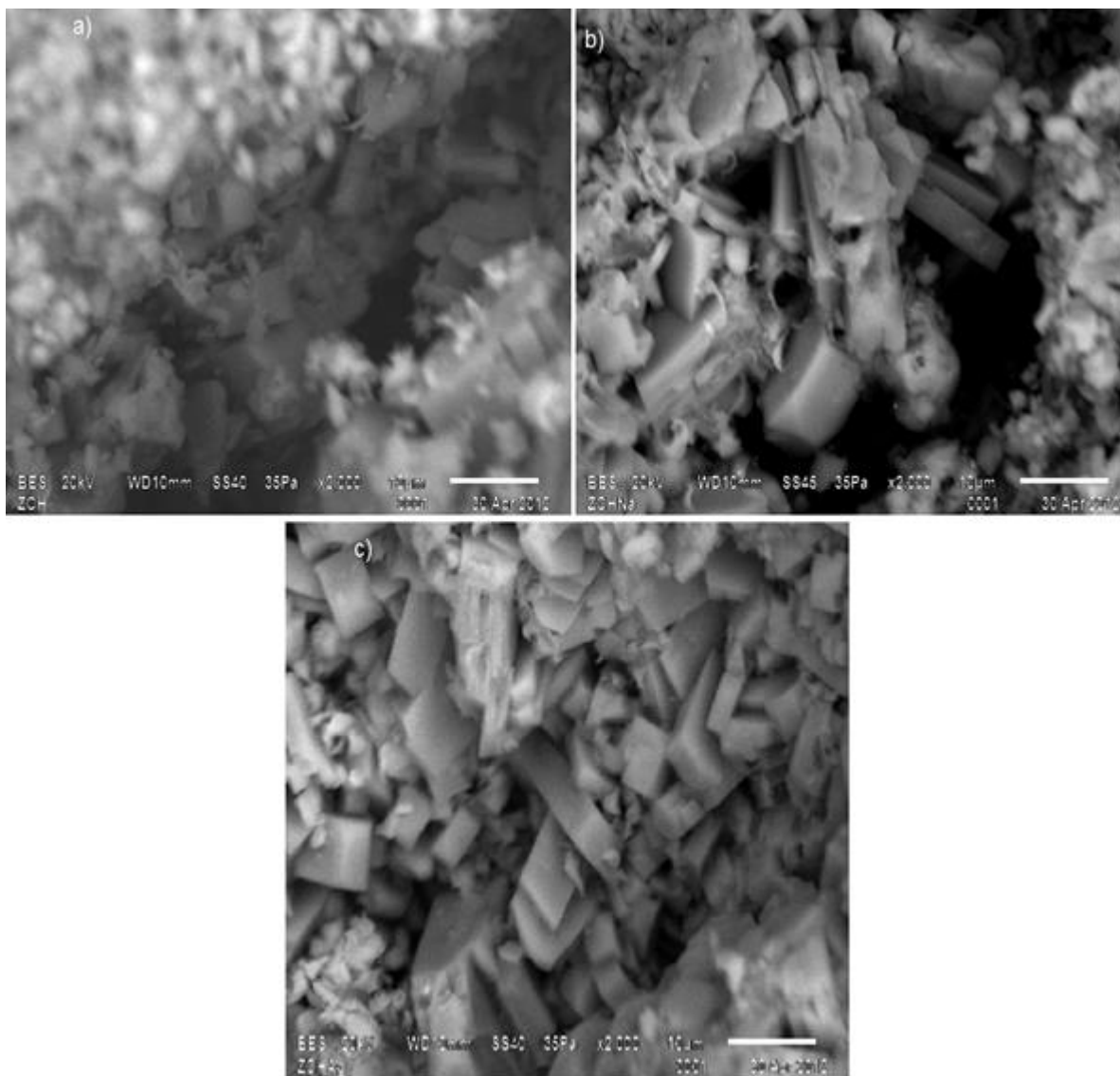
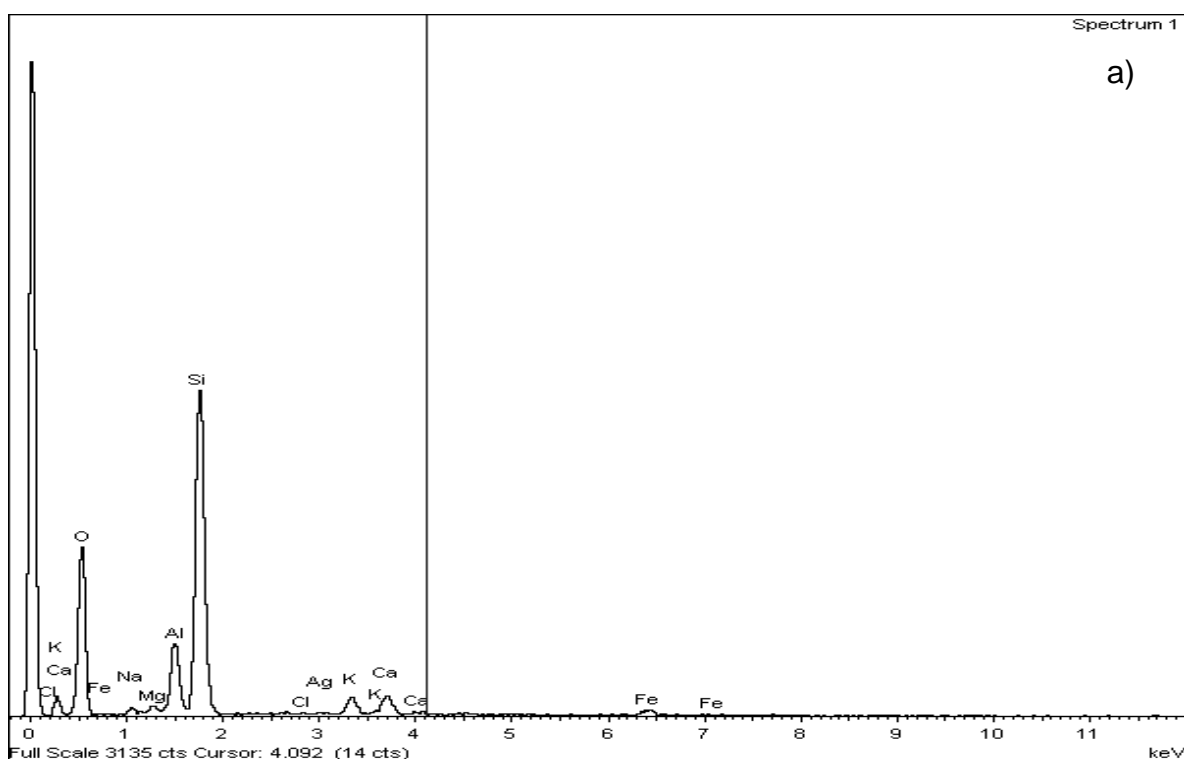


Figura 3.2. Imágenes MEB de a) ZN, b) ZNa y c) ZAg

En la figura 3.3, se muestran los espectros de energías (EDS) de las muestras zeolíticas y del análisis, se obtuvieron los datos que se presentan en la tabla 3.1, en donde se observan los elementos que la componen como son oxígeno, sodio, magnesio, aluminio, silicio, cloro, potasio, calcio y hierro; encontrando plata en el caso de la zeolita acondicionada con AgNO_3 . Al comparar las figuras 3.3a y b se puede observar un incremento en la intensidad de la señal del Na, mientras en la figura 3.3c se observa la aparición de la señal correspondiente a la Ag, que no se observó en las figuras 3.3a y b, como era de esperarse.



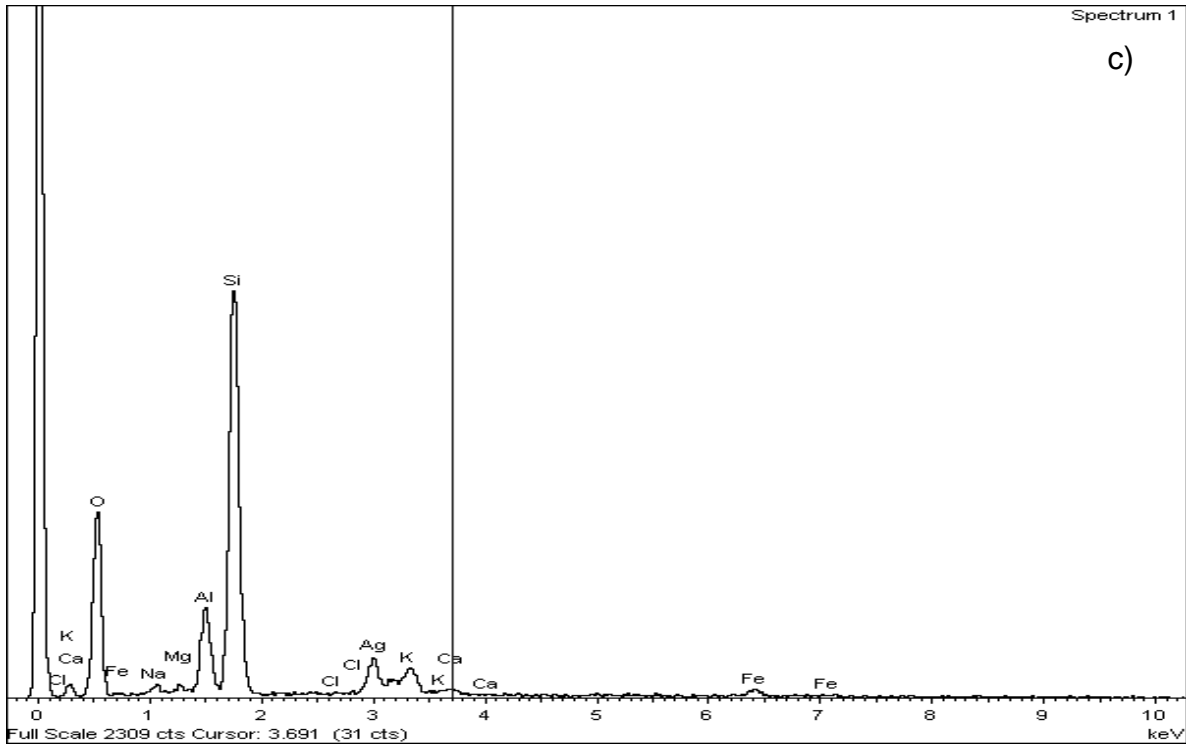
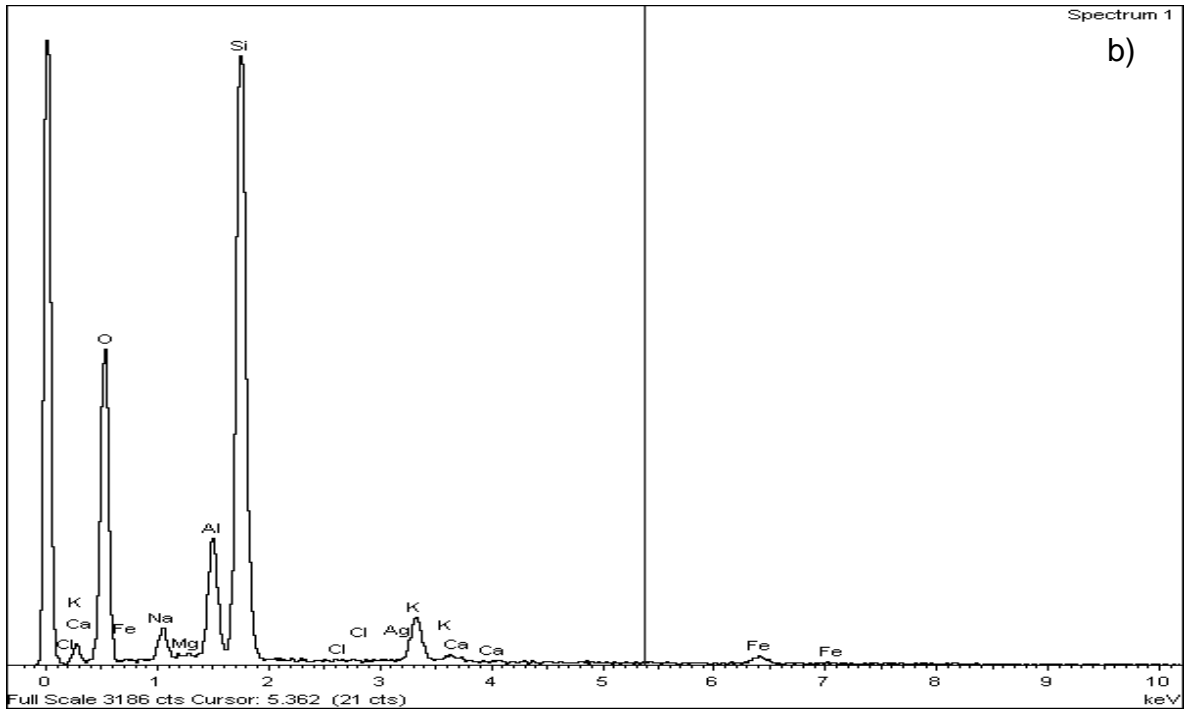


Figura 3.3. Espectro de energías (EDS) de a) ZN, b) ZNa y c) ZAg

Tabla 3.1. Composición elemental de la zeolita natural (ZN), zeolita sódica (ZNa), zeolita con plata (ZAg)

Elemento	% peso		
	ZN	ZNa	ZAg
O	57.23 ± 1.88	58.49 ± 1.39	54.66 ± 1.16
Na	0.67 ± 0.12	2.58 ± 0.20	0.74 ± 0.15
Mg	0.73 ± 0.09	0.38 ± 0.16	0.44 ± 0.13
Al	5.15 ± 0.24	5.31 ± 0.62	4.94 ± 0.26
Si	29.33 ± 1.07	29.62 ± 1.58	27.46 ± 1.26
Cl	0.13 ± 0.06	0.02 ± 0.04	0.01 ± 0.05
K	2.05 ± 0.35	1.98 ± 0.88	1.78 ± 0.37
Ca	2.43 ± 0.40	0.45 ± 0.11	0.48 ± 0.10
Fe	2.19 ± 0.55	1.28 ± 0.14	1.52 ± 0.50
Ag	0.10 ± 0.11	0	7.97 ± 0.47

Como se puede observar el acondicionamiento con NaCl promovió un intercambio principalmente del ion Na^+ con los iones Ca^{2+} , al aumentar de 0.67 ± 0.12 a $2.58 \pm 0.20\%$ en peso de la zeolita, mientras en el acondicionamiento con AgNO_3 , los iones Ag^+ se intercambian principalmente con iones Na^+ al aumentar de 0 a $7.97 \pm 0.47\%$ en peso de la zeolita (Top y Ülkü, 2003).

3.2 Identificación y determinación de la concentración de los indicadores de contaminación del agua residual

3.2.1 Toma de muestra

En la figura 3.4 se muestra el promedio de los flujos del efluente, registrados durante el periodo del 02 de marzo al 24 de abril del 2012 a las diferentes horas del día.

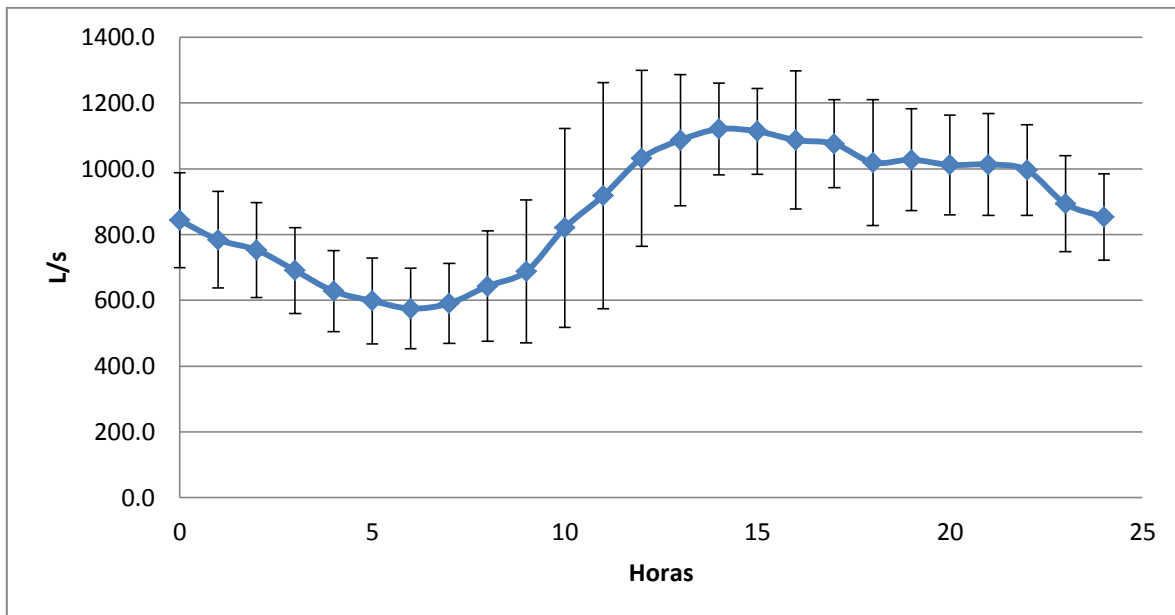


Figura 3.4. Flujo promedio del efluente durante el periodo del 2 de marzo al 24 de abril del 2012.

En las gráficas de la figura 3.4 se observa que el flujo máximo se encuentra en el horario de las 13 a las 16 horas, por lo que se definió este horario como el más adecuado para la toma de muestra, por ser el más representativo del flujo del efluente a lo largo del día, de la planta de tratamiento de aguas (NOM-001-SEMARNAT-1996, 2003).

Con el fin de conocer la concentración de los componentes a investigar, se realizaron cuatro muestreos de agua, registrando las variables correspondientes, así como las condiciones del muestreo que pudieran causar una variante en las determinaciones, las cuales se reportan en las tablas del anexo A y B.

3.2.2 Determinación de nitratos

La determinación de nitratos se realizó por espectroscopia UV como se mencionó en el punto 2.4.2, por lo que fue necesario elaborar previamente una curva de calibración. En la tabla 3.2 se reportan los resultados obtenidos para cada una de las muestras de agua residual.

Tabla 3.2. Concentración de NO_3^- ($\mu\text{g}/\text{mL}$)

Tipo de caudal	Muestreo				
	1°	2°	3°	4°	5°
Influyente	13.218	11.848	15.296	16.627	11.758
Efluente	9.347	17.021	13.402	18.132	13.690

Para validar estos resultados, en la tabla 3.3 se reportan los datos de control, observando que el coeficiente de determinación (R^2), para todos los muestreos, es mayor a 0.98 y el porcentaje de recobro, utilizando una muestra patrón (MP), se encuentra entre 90 y 107%, por lo que se puede considerar a este método como válido (Venegas-Molina, 2010).

Tabla 3.3. Validación para la cuantificación de NO_3^-

Análisis	Muestreo				
	1°	2°	3°	4°	5°
R^2 de la curva de calibración	0.9996	0.9997	0.9996	0.9997	0.9998
Ecuación de la curva	$y = 4.3568x + 0.1772$	$y = 4.2455x - 0.1347$	$y = 4.2033x - 0.0626$	$y = 4.3105x - 0.0651$	$y = 4.2971x - 0.065$
Concentración teórica de la MP ($\mu\text{g NO}_3^-/\text{mL}$)	No	2	2	2	1.8
Concentración obtenida MP ($\mu\text{g NO}_3^-/\text{mL}$)	No	1.992	1.938	1.928	1.693
Porcentaje de recobro (%)	No	99.6	96.9	96.4	94.1

Debido a que las bacterias pueden utilizar nitratos en varios procesos para su conversión a otras formas nitrogenadas (Rodríguez, 2006), es posible que en el primer y tercer muestreo se observe un decremento en la cantidad de nitratos que entran en el influente, sin embargo en el segundo y cuarto muestreo los nitratos aumentaron, por lo que se decidió realizar un quinto muestreo, para confirmar los resultados.

Con el quinto muestreo se corroboró, que la cantidad de nitratos aumenta, siendo esto consistente con un proceso de nitrificación, en donde el nitrógeno amoniacal, proveniente del influente de la planta, es oxidado a nitritos y luego nitratos mediante la actividad de las bacterias autotróficas (Nitrosomonas y Nitrobacter), durante el proceso aerobio del reactor biológico y debido a que no existe un proceso anaerobio en donde se de la desnitrificación de los productos de dicho proceso (NO_3^- y NO_2^-), el aumento de estos se ve favorecido (Espino, 2002).

La concentración más alta de nitratos en el efluente ($18.132 \mu\text{g/mL}$), se consideró para las pruebas de desinfección con la ZAg.

3.2.3 Determinación de nitritos

En la tabla 3.4 se reportan los resultados correspondientes a la cuantificación de nitritos contenidos en cada una de las muestras de agua.

Tabla 3.4. Concentración de NO_2^- ($\mu\text{g}/\text{mL}$)

Tipo de caudal	Muestreo			
	1°	2°	3°	4°
Influente	0.119	0.108	0.096	0.141
Efluente	1.271	1.525	0.868	0.633

Para validar estos resultados en la tabla 3.5, se reportan los datos de control, observando que la R^2 para los muestreos es mayor a 0.98 y el porcentaje de recobro se encuentra entre 90 y 107%, por lo que se puede considerar a este método como válido (Venegas-Molina, 2010).

Tabla 3.5. Validación para la cuantificación de NO_2^-

Análisis	Muestreo			
	1°	2°	3°	4°
R^2 de la curva de calibración	0.9999	0.9999	0.9999	0.9998
Ecuación de la curva	$y = 0.2814x + 0.0009$	$y = 0.2847x - 0.0009$	$y = 0.295x - 0.0004$	$y = 0.2725x - 0.0005$
Concentración teórica de la MP ($\mu\text{g NO}_2^-/\text{mL}$)	0.14	0.18	0.18	0.18
Concentración obtenida MP ($\mu\text{g NO}_2^-/\text{mL}$)	0.147	0.177	0.165	0.177
Porcentaje de recobro (%)	105	98.3	91.7	98.3

En la tabla 3.4 se observa un incremento en la concentración de nitritos en el efluente en todos los muestreos con respecto al influente, esto es consistente con un proceso de nitrificación por parte de las bacterias en el tratamiento biológico del agua residual, como se explicó en el punto 3.4.2.

La concentración de nitritos más alta en el efluente (1.525 $\mu\text{g/mL}$), fue la que se consideró para las pruebas de desinfección con la ZAg.

3.2.4 Determinación de sulfatos

En la tabla 3.6 se reportan los resultados correspondientes para cada uno de los muestreos realizados.

Tabla 3.6. Concentración de SO_4^{2-} ($\mu\text{g/mL}$)

Tipo de caudal	Muestreo			
	1°	2°	3°	4°
Influente	152.275	115.421	159.58	127.461
Efluente	80.210	61.277	67.232	77.640

Para validar estos resultados, en la tabla 3.7 se reportan los datos de control, observando que la R^2 para los muestreos es mayor a 0.98 y el porcentaje de recobro, se encuentra entre 90 y 107%, por lo que se puede considerar a este método como válido (Venegas-Molina, 2010).

Tabla 3.7. Validación para la cuantificación de SO_4^{2-}

Análisis	Muestreo			
	1°	2°	3°	4°
R² de la curva de calibración	0.9852	0.9923	0.9913	0.9946
Ecuación de la curva	y = 122.52x + 3.6562	y = 87.731x + 1.3166	y = 95.098x + 1.2498	93.261x + 0.7
Concentración teórica de la MP ($\mu\text{gSO}_4^{2-}/\text{mL}$)	18	18	18	18
Concentración obtenida MP ($\mu\text{gSO}_4^{2-}/\text{mL}$)	18.45	18.21	17.95	17.62
Porcentaje de recobro (%)	102.5	101.2	99.7	97.9

Se puede observar que la concentración de los sulfatos en el efluente es menor a la concentración en el influente debido a los tratamientos aplicados al agua residual.

La concentración más alta de sulfatos en el efluente (80.210 $\mu\text{g}/\text{mL}$), fue la que se consideró para las pruebas de desinfección con ZAg.

3.2.5 Determinación de cloruros

La determinación de cloruros se realizó por el método volumétrico. En la tabla 3.8, se reportan los resultados del análisis realizado, en cada una de las muestras de agua.

Tabla 3.8. Concentración de Cl⁻ (µg/mL)

Tipo de caudal	Muestreo			
	1°	2°	3°	4°
Influyente	71.188	55.933	87.339	101.697
Efluente	58.027	55.933	56.232	63.411

La concentración más alta de cloruros en el efluente (63.411µg/mL), fue la seleccionada para las pruebas de desinfección con ZAg.

Para validar estos resultados, en la tabla 3.9 se reportan los datos de control. En este caso el coeficiente de recobro se encuentra entre 90 y 107%, por lo que se puede considerar a este método como válido (Venegas-Molina, 2010).

Tabla 3.9. Validación para la cuantificación de Cl⁻

Análisis	Muestreo			
	1°	2°	3°	4°
Concentración teórica de la MP (µg Cl ⁻ /mL)	612.08	609.66	609.05	609.05
Concentración obtenida MP (µg Cl ⁻ /mL)	614.97	610.18	605.40	611.38
Porcentaje de recobro (%)	100.5	100.09	99.40	100.38

Diversos trabajos han reportado la concentración de algunos de los componentes indicadores de contaminación, que se seleccionaron para la presente investigación, sin embargo es importante considerar que los valores reportados corresponden a situaciones muy específicas del lugar, dependiendo del tipo de agua, el sitio en donde se tomó la muestra, el tamaño de la población, su actividad, el periodo en el que se tomó la muestra y si el agua fue tratada o

no. Sin embargo para fines comparativos, los resultados de la presente investigación se encuentran dentro de los intervalos reportados en trabajos realizados en la cuenca del río Lerma (Lomelí, 2009; López *et al.*, 2007) y en plantas de tratamiento (Espino, 2002).

3.3 Influencia de los indicadores de contaminación del agua residual sobre el efecto bactericida de la ZAg frente a *E. coli*

3.3.1 Efecto bactericida de la ZAg

De las pruebas de desinfección con ZAg y ZNa, realizadas al agua residual preparada en el laboratorio, se obtuvieron los resultados que se muestran en la tabla 3.10, en la cual se considera el logaritmo de las unidades formadoras de colonias por 100 mL (Ln UFC/100mL) como lo marca la NOM-127-SSA1-1994 y con la finalidad de poder ser usados para las sintéticas de desinfección, además de la concentración de plata (en mg/L), que se determinó en las muestras de agua durante el tiempo que duro el proceso.

Tabla 3.10. Efecto bactericida del material zeolítico sobre *E. coli* y desorción de Ag

Tiempo (min)	ZAg	ZNa	Concentración de Ag
	Ln UFC/100mL	Ln UFC/100mL	mg/L
0	19.01 ±2.42	18.66 ±2.60	0
5	16.41 ±1.52	19.58 ±0.09	0.012 ±0.01
10	16.25 ±3.83	17.67 ±0.02	0.019 ±0.014
15	12.41 ±2.23	19.15 ±0.05	0.032 ±0.027
20	7.41 ±0.59	17.89 ±1.48	0.021 ±0.014
30	6.55 ±0.24	18.16 ±0.45	0.033 ±0.003
40	5.30 ±0.78	18.93 ±0.40	0.073 ±0.036
50	0	17.70 ±2.45	0.063 ±0.015
60	0	17.51 ±1.56	0.048 ±0.026
80	0	18.11 ±0.31	0.088 ±0.035
100	0	18.94 ±0.95	0.133 ±0.061
120	0	18.60 ±0.36	0.161 ±0.071

En esta tabla se observa la disminución de la población de células de *E. coli* cuando estuvieron en contacto con el material de ZAg a través del tiempo, observándose que a los 50 minutos se da la muerte total de las bacterias, mientras que las células en contacto con el material de ZNa, mantuvieron su nivel inicial a lo largo del proceso. El comportamiento de la desinfección del agua se presenta en la figura 3.5.

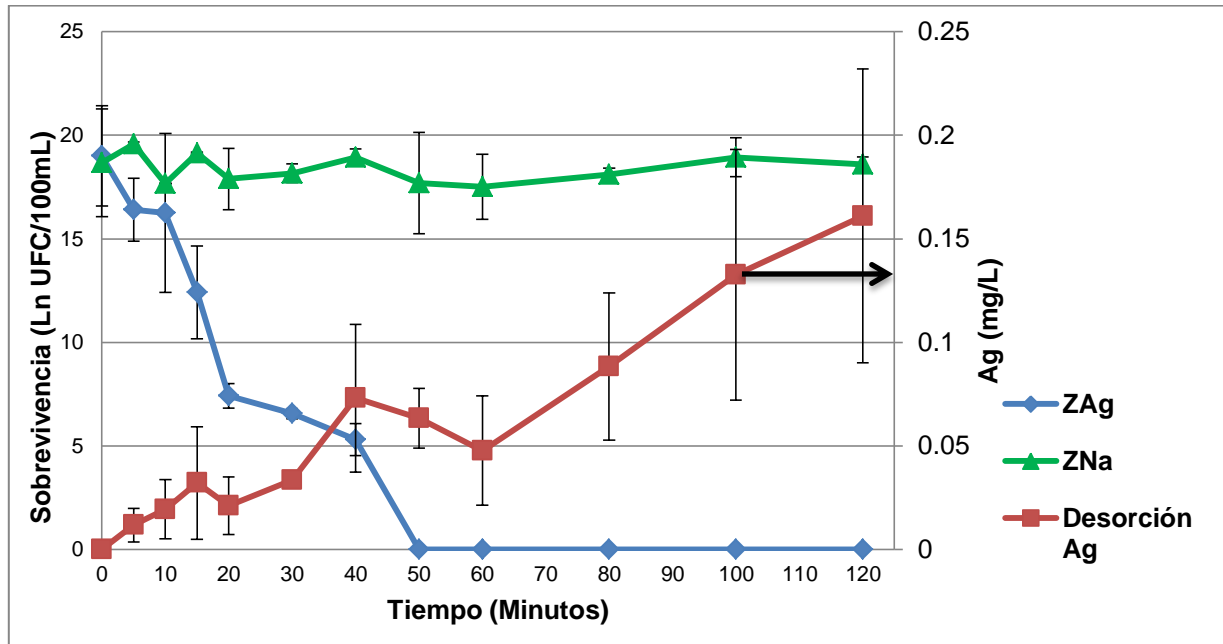


Figura 3.5. Efecto bactericida del material zeolítico sobre las células de *E. coli*.

La figura 3.5 muestra que la desinfección completa ocurre a los 50 minutos de contacto de la suspensión de *E. coli* con el material de ZAg, sin embargo la cantidad de microorganismos se mantiene constante, a lo largo del tiempo cuando se usa ZNa (Inoue *et al.*, 2002; Rosabal *et al.*, 2006). También se observa, que en la solución acuosa, la concentración de plata va aumentando conforme transcurre el tiempo, de 0.012 a 0.161 mg/L, esto debido a la desorción de iones de plata de la ZAg. Con lo cual se comprueba, que la desinfección es debida a los iones de plata desorbidos y no a la zeolita como tal (De la Rosa *et al.*, 2008; De la Rosa *et al.*, 2007; Rivera *et al.*, 2000) y que al aumentar la concentración de iones de plata en el medio acuoso, la desinfección también aumenta, encontrándose que en una concentración de 0.06 mg/L (De la Rosa *et al.*, 2007; De la Rosa, 2002), la desinfección es total.

Como puede observarse la concentración de los iones de plata rebasa los LMP, por lo cual es importante buscar métodos para la recuperación de la plata, de tal manera que se elimine o se minimice del agua residual tratada.

Los datos experimentales (figura 3.5), se ajustaron al modelo cinético de Chick, encontrándose un coeficiente de determinación (R^2) igual a 0.918 (figura 3.6).

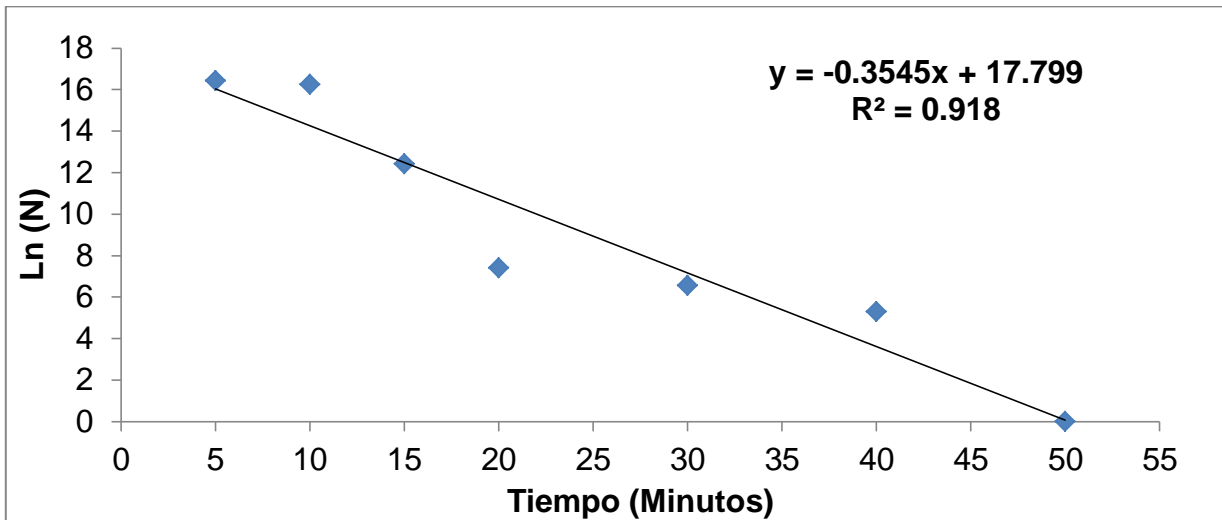


Figura 3.6. Modelo de Chick aplicado a la desinfección del agua para ZAg.

De la ecuación de la recta (figura 3.6) se obtuvo el valor de la constante de velocidad (k) el cual fue de 0.3545 min^{-1} , valor que permitirá posteriormente comparar la cinética del proceso de desinfección entre los diferentes sistemas.

3.3.2 Influencia del NO_3^- (KNO_3) sobre el efecto bactericida de la ZAg frente a *E. coli*

En la tabla 3.11 se muestran los resultados sobre la actividad bactericida de la ZAg frente a *E. coli* en presencia de nitrato de potasio considerando la concentración de NO_3^- ($18.13 \mu\text{g/mL}$) que se encuentra en el efluente de una planta tratadora de agua residual de origen municipal. En esta misma tabla, se presentan los datos correspondientes a la supervivencia de los microorganismos que entraron en contacto con el KNO_3 .

Tabla 3.11. Influencia del NO_3^- (KNO_3) sobre el efecto bactericida de la ZAg frente a *E. coli* y desorción de la Ag

Tiempo	ZAg + KNO_3	KNO_3	Concentración de Ag
	Ln UFC/100mL	Ln UFC/100mL	mg/L
0	19.18 ±0.39	18.32 ±0.68	0
5	4.20 ±3.06	18.59 ±0.35	0.330 ±0.274
10	0	18.81 ±3.03	0.297 ±0.168
15	0	19.17 ±1.77	0.366 ±0.060
20	0	19.13 ±0.72	0.398 ±0.059
30	0	18.23 ±2.83	0.699 ±0.097
40	0	19.52 ±0.29	0.859 ±0.365
50	0	18.17 ±0.29	0.773 ±0.103
60	0	18.38 ±2.43	1.051 ±0.237
80	0	19.02 ±0.38	1.081 ±0.150
100	0	19.02 ±0.18	1.391 ±0.321
120	0	18.51 ±0.86	1.650 ±0.377

Para fines comparativos se evaluó la actividad bactericida tanto de la ZAg como de la ZNa obteniéndose los resultados que se aprecian en la tabla 3.12.

Tabla 3.12. Actividad bactericida de la ZAg y ZNa con referencia a NO_3^- (KNO_3)

Tiempo	ZAg	ZNa	Concentración de Ag
	Ln UFC/100mL	Ln UFC/100mL	mg/L
0	19.01 ±0.20	19.10 ±0.60	0
5	16.03 ±1.36	19.44 ±0.23	0.010 ±0.004
10	15.92 ±1.68	18.83 ±0.84	0.010 ±0.004
15	12.19 ±0.97	19.54 ±0.08	0.013 ±0.004
20	10.51 ±2.72	18.87 ±1.50	0.019 ±0.014
30	8.71 ±2.28	18.66 ±0.37	0.019 ±0.014
40	8.34 ±2.63	18.71 ±0.40	0.042 ±0.035
50	6.40 ±5.30	18.26 ±0.66	0.047 ±0.039
60	0	18.07 ±1.88	0.057 ±0.039
80	0	18.28 ±0.10	0.088 ±0.036
100	0	18.84 ±1.03	0.133 ±0.061
120	0	18.80 ±0.41	0.161 ±0.071

De la tabla 3.11 se obtuvo la gráfica que se muestra en la figura 3.7, mientras que de la tabla 3.12 se obtuvo la gráfica de la figura 3.8.

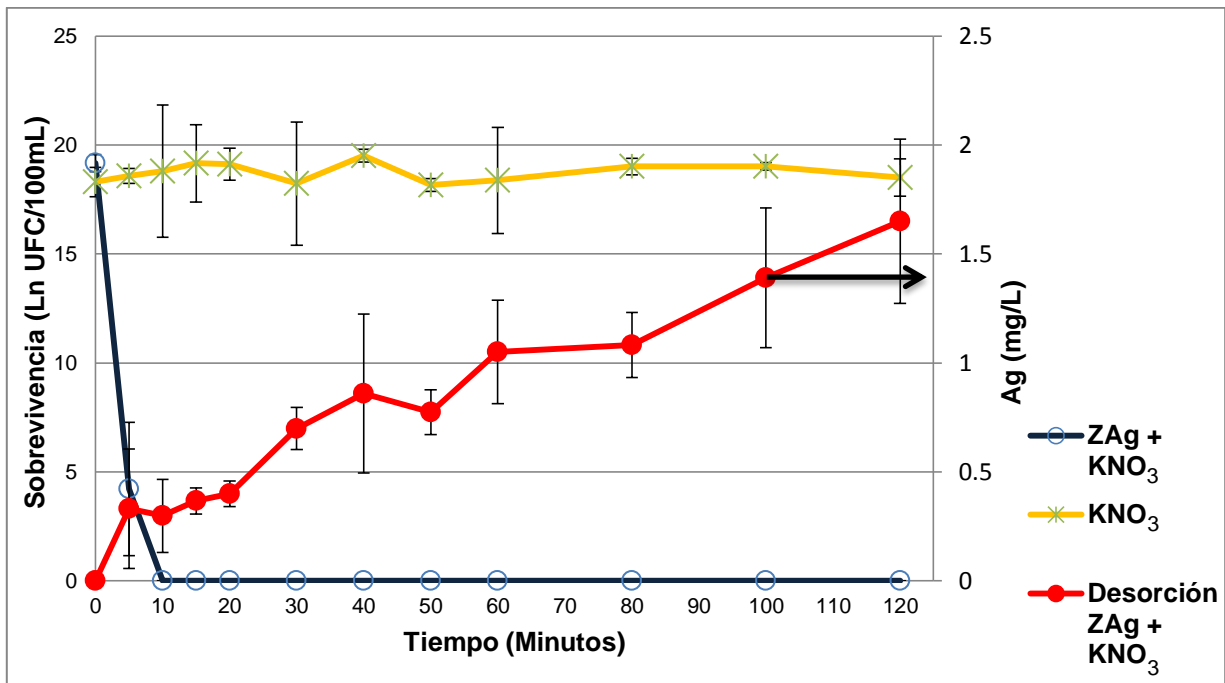


Figura 3.7. Efecto bactericida de sobre *E. coli* de (o) ZAg + KNO₃ y (*) KNO₃; (•) desorción de Ag (IND KNO₃).

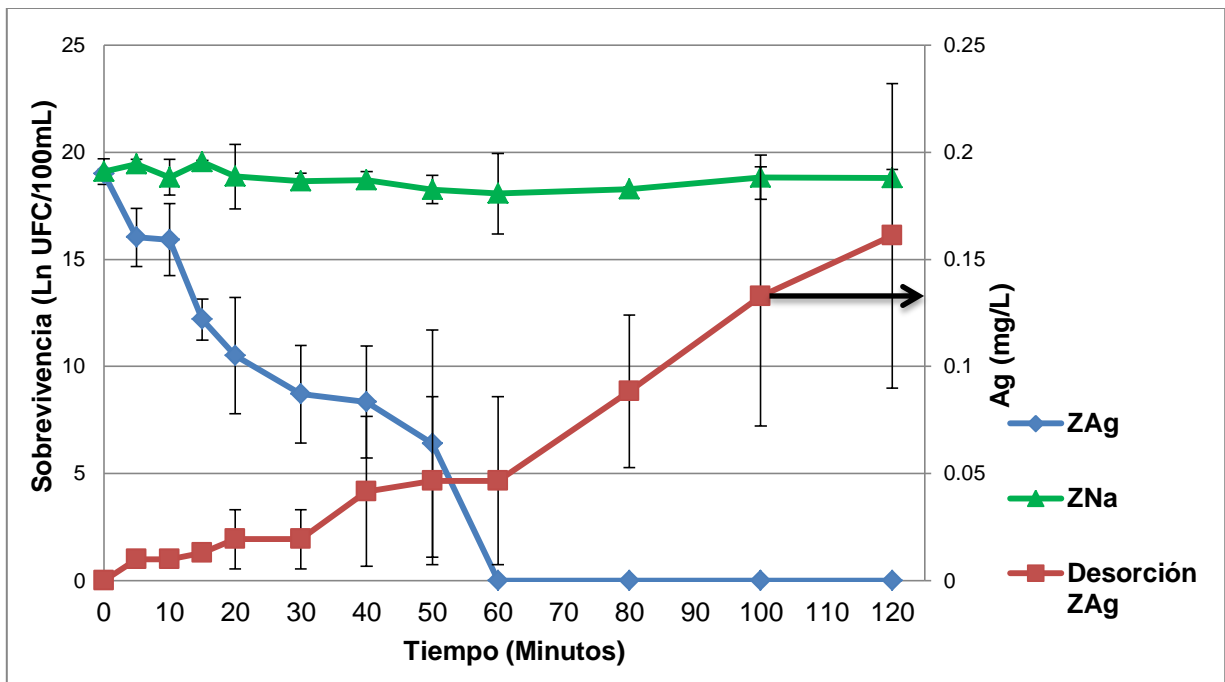


Figura 3.8. Efecto bactericida sobre *E. coli* de (♦) ZAg y (▲) ZNa; (■) desorción de plata, con referencia a NO₃⁻ (KNO₃).

En la tabla 3.11 y figura 3.7 se observa que el KNO_3 no presenta acción bactericida sobre las células de *E. coli*, ya que la concentración inicial de éstas, se mantiene a lo largo del tiempo (120 minutos), sin embargo dicha acción en la ZAg se ve favorecida al agregar el KNO_3 , ya que disminuye notablemente el tiempo de desinfección, en comparación con la ZAg (tabla 3.12 y figura 3.8). Esta capacidad de desinfección de la ZAg en presencia de KNO_3 se considera es debida al aumento de la concentración de los contraiones, que en este caso fueron K^+ , que se encuentran presentes en la solución por la adición de la sal de KNO_3 (Rodríguez y Rodríguez, 1997; Bosch *et al.* 2011), lo cual permite una mayor desorción de los iones de plata contenidos en la ZAg (figura 3.7), lo que explica el menor tiempo para que se lleve a cabo la desinfección (De la Rosa *et al.*, 2007; De la Rosa *et al.*, 2008; Rivera *et al.*, 2000).

En la figura 3.9 se muestra la comparación de la desinfección de la suspensión de *E. coli* con ZAg y la ZAg en presencia de KNO_3 , también se aprecia la diferencia en la desorción de plata y como esta se ve promovida, al agregar el KNO_3 .

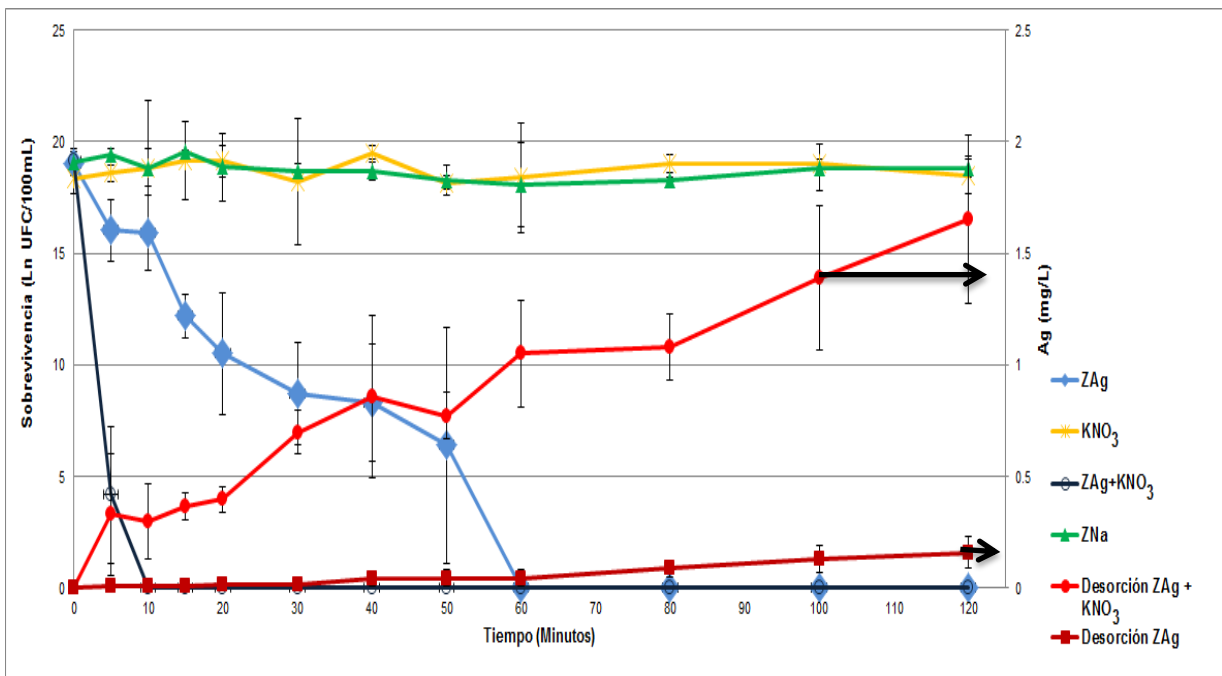


Figura 3.9. Comparativo de los procesos de desinfección con referencia a NO_3^- (KNO_3).

La figura 3.9 muestra que el efecto bactericida de la ZAg se ve favorecido al agregar KNO_3 a la suspensión de *E. coli*, disminuyendo el tiempo de desinfección de 60 a 10 minutos, siendo esta disminución del tiempo proporcional a un aumento en la cantidad de plata desorbida de la ZAg en presencia de KNO_3 , que va de 0.330 a 1.65 mg/L, con lo cual se confirma que a mayor cantidad de plata disponible, es más rápido el proceso de desinfección. Además el aumento en la cantidad de plata disponible en la solución, hace notar que los aniones NO_3^- no están inhibiendo el efecto microbicida de la plata, hacia las células de *E. coli* (De la Rosa *et al.*, 2008).

De la figura 3.9 se observa también, que la ZNa se comporta de igual manera que el KNO_3 por lo que se puede afirmar que el KNO_3 no presenta ningún efecto bactericida sobre las células de *E. coli*.

Aunque se analizaron los datos de desinfección obtenidos en la tabla 3.11, no se considera posible el llevar a cabo el ajuste al modelo de Chick, debido a los pocos puntos que se presentan debido al rápido proceso de desinfección.

3.3.3 Influencia del NO_2^- (NaNO_2) sobre el efecto bactericida de la ZAg frente a *E. coli*

En la tabla 3.13 se muestran los resultados sobre la actividad bactericida de la ZAg frente a *E. coli* en presencia de NaNO_2 considerando la concentración de NO_2^- (1.53 $\mu\text{g/mL}$) que se encuentra en el efluente de una planta tratadora de agua residual de origen municipal, también se presentan los datos correspondientes a la supervivencia de los microorganismos que entraron en contacto con el NaNO_2 .

Tabla 3.13. Influencia del NO_2^- (NaNO_2) sobre el efecto bactericida de la ZAg frente a *E. coli* y desorción de la Ag

Tiempo	ZAg + NaNO_2	NaNO_2	Concentración de Ag
	Ln UFC/100mL	Ln UFC/100mL	mg/L
0	20.19 ±0.33	20.20 ±0.04	0
5	12.47 ±0.22	20.09 ±0.16	0.035 ±0.008
10	10.99 ±2.63	20.26 ±0.02	0.042 ±0.018
15	7.31 ±4.86	19.98 ±0.29	0.048 ±0.011
20	6.45 ±4.36	19.87 ±0.59	0.048 ±0.011
30	0	20.11 ±0.18	0.063 ±0.011
40	0	20.06 ±0.35	0.094 ±0.011
50	0	20.52 ±0.39	0.117 ±0.022
60	0	20.11 ±0.13	0.140 ±0.011
80	0	20.44 ±0.22	0.137 ±0.037
100	0	20.09 ±0.03	0.171 ±0.011
120	0	20.03	0.319 ±0.127

Para fines comparativos se evaluó la actividad bactericida tanto de la ZAg como de la ZNa obteniéndose los resultados que se aprecian en la tabla 3.14.

Tabla 3.14. Actividad bactericida de la ZAg y ZNa con referencia a NO_2^- (NaNO_2)

Tiempo	ZAg	ZNa	Concentración de Ag
	Ln UFC/100mL	Ln UFC/100mL	mg/L
0	20.19 ±0.33	18.97 ±0.57	0
5	16.86 ±1.53	19.36 ±0.26	0.012 ±0.004
10	16.98 ±1.13	18.76 ±0.69	0.012 ±0.004
15	13.55 ±1.07	19.36 ±0.53	0.012 ±0.004
20	11.83 ±2.70	18.84 ±1.24	0.012 ±0.004
30	8.08 ±0.58	18.77 ±0.37	0.019 ±0.014
40	7.71 ±0.96	18.76 ±0.35	0.027 ±0.004
50	6.45 ±0.66	18.58 ±0.76	0.027 ±0.004
60	5.59 ±3.86	18.41 ±1.75	0.037 ±0.004
80	0	18.55 ±0.41	0.088 ±0.036
100	0	18.83 ±0.86	0.133 ±0.061
120	0	19.28 ±0.72	0.161 ±0.071

De la tabla 3.13 se obtuvo la gráfica que se muestra en la figura 3.10, mientras que de la tabla 3.14 se obtuvo la gráfica de la figura 3.11.

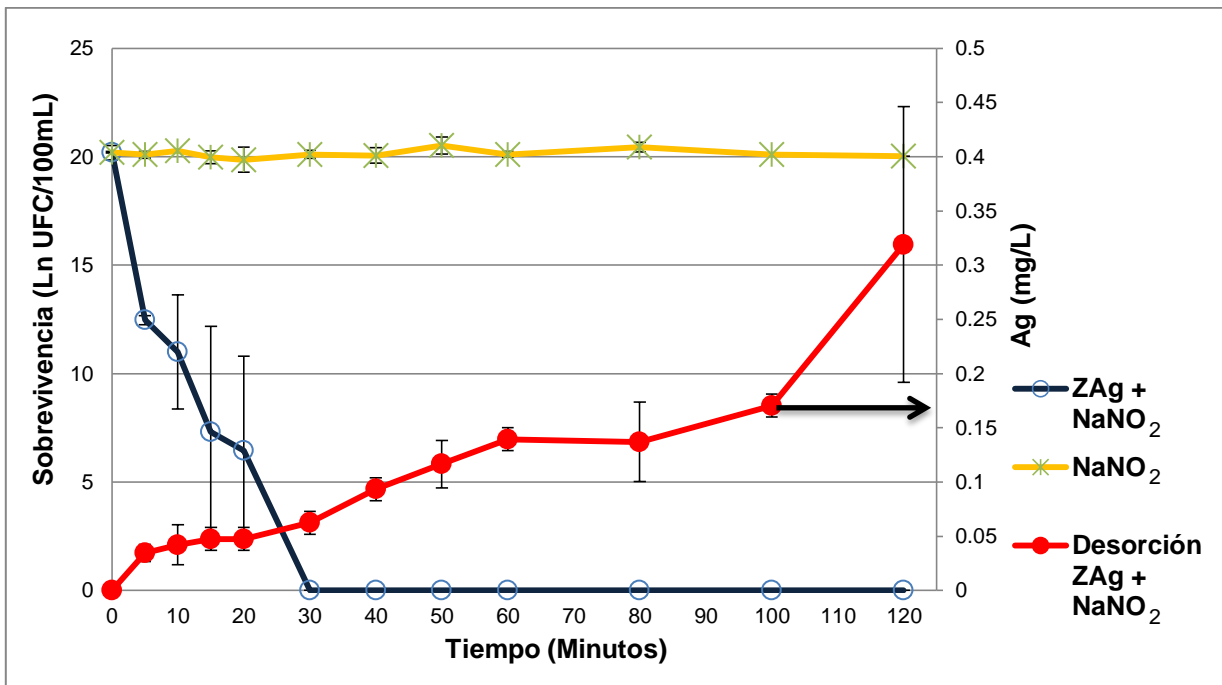


Figura 3.10. Efecto bactericida de sobre *E. coli* de (o) ZAg + NaNO₂ y (*) NaNO₂; (•) desorción de Ag (IND NaNO₂).

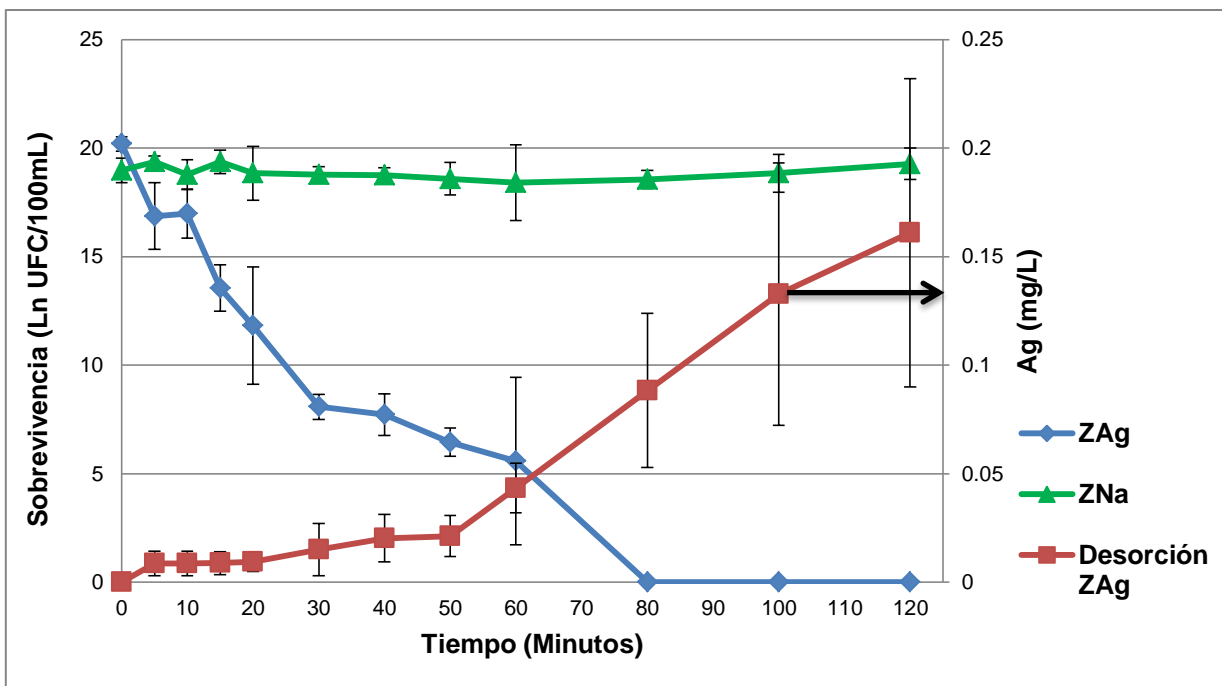


Figura 3.11. Efecto bactericida sobre *E. coli* de (♦) ZAg y (▲) ZNa; (■) desorción de plata, con referencia a NO₂⁻ (NaNO₂).

En la tabla 3.13 y figura 3.10 se observa que al igual que el KNO_3 , el NaNO_2 no presenta acción bactericida sobre las células de *E. coli*, ya que la concentración inicial de éstas, se mantiene a lo largo del tiempo (120 minutos), e igualmente promueve el efecto bactericida de la ZAg, ya que disminuye notablemente el tiempo de desinfección de la solución acuosa preparada en el laboratorio, si se compara con los datos de la tabla 3.14 y figura 3.11. Esto se considera se debe al aumento de la concentración de los contraiones, que en este caso fueron Na^+ , que se encuentran presentes en la solución por la adición de la sal de NaNO_2 (Rodríguez y Rodríguez, 1997; Bosch *et al.*, 2011), lo cual permite una mayor desorción de los iones de plata contenidos en la ZAg (figura 3.10), lo que explica el menor tiempo para que se lleve a cabo la desinfección (De la Rosa *et al.*, 2007; De la Rosa *et al.*, 2008; Rivera *et al.*, 2000).

En la figura 3.12 se muestra la comparación de la desinfección de la suspensión de *E. coli* con ZAg y la ZAg en presencia NaNO_2 , también se aprecia la diferencia en la desorción de plata y como esta se ve promovida, al agregar el NaNO_2 .

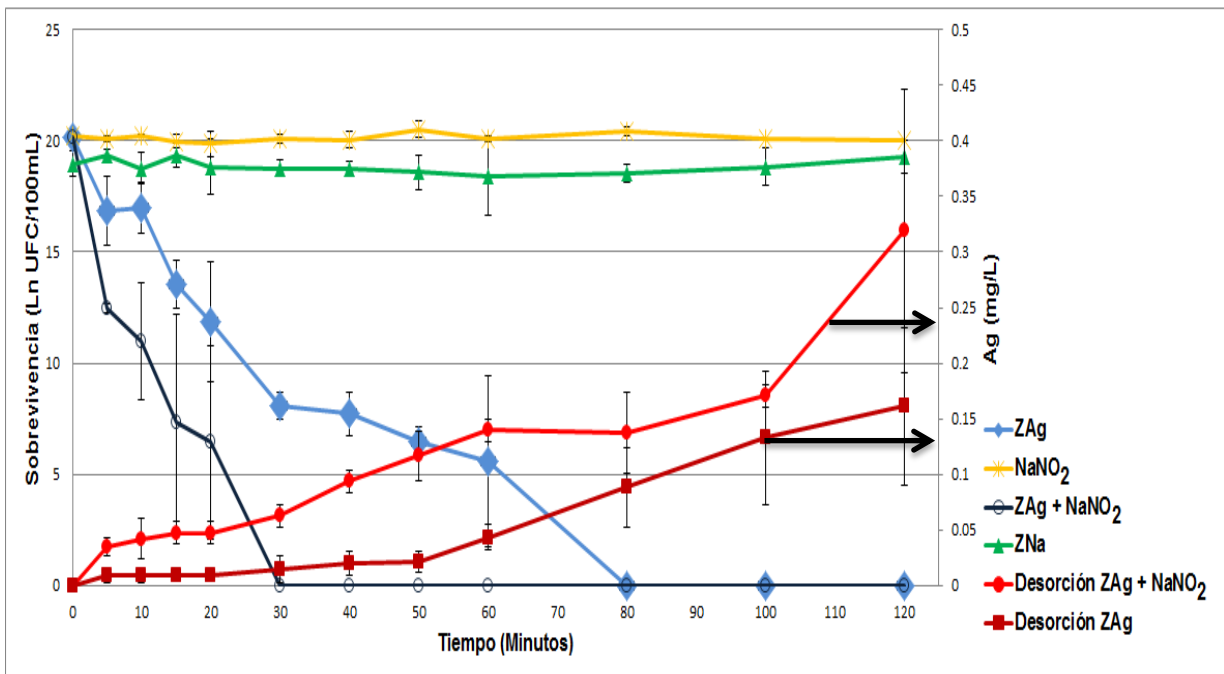


Figura 3.12. Comparativo de los procesos de desinfección con referencia a NO_2^- (NaNO_2).

La figura 3.12 muestra que el efecto bactericida de la ZAg se ve favorecido al agregar NaNO_2 a la suspensión de *E. coli*, disminuyendo el tiempo de desinfección de 80 a 30 minutos, siendo esta disminución del tiempo proporcional a un aumento en la cantidad de plata desorbida de la ZAg en presencia de NaNO_2 , si se comparan estos datos con los obtenidos al agregar la sal de KNO_3 se puede observar que el hecho de que no se llegue a un tiempo de desinfección total más bajo, es debido a que la cantidad de plata desorbida en la prueba con KNO_3 es mucho mayor (0.330-1.65 mg/L), que la obtenida durante la prueba con NaNO_2 (0.035-0.319 mg/L), esto debido a la cantidad de cationes disponibles en la solución, ya que mientras en la prueba con KNO_3 la concentración de cationes disponibles en la solución fue de 50.62 $\mu\text{g/mL}$ de K^+ , en la prueba con NaNO_2 , la cantidad de cationes disponibles fue de solo 2.50 $\mu\text{g/mL}$ de Na^+ (Rodríguez y Rodríguez, 1997). Además el aumento con respecto al tiempo, de la cantidad de plata disponible en la solución al agregar la sal de NaNO_2 , confirma que los aniones NO_2^- no están inhibiendo el efecto bactericida de la plata hacia las células de *E. coli* (De la Rosa *et al.*, 2008).

De la figura 3.12 se observa también, que la ZNa se comporta de igual manera que el NaNO_2 , por lo que se puede afirmar que el NaNO_2 no presenta ningún efecto bactericida sobre las células de *E. coli*.

Los datos experimentales que se muestran en las tablas 3.13 y 3.14 se ajustaron al modelo de Chick con la finalidad de obtener los parámetros cinéticos del proceso de desinfección y como se observa en las figuras 3.13 y 3.14, se obtiene un coeficiente de determinación de $R^2 = 0.9786$ y $R^2 = 0.9404$, respectivamente.

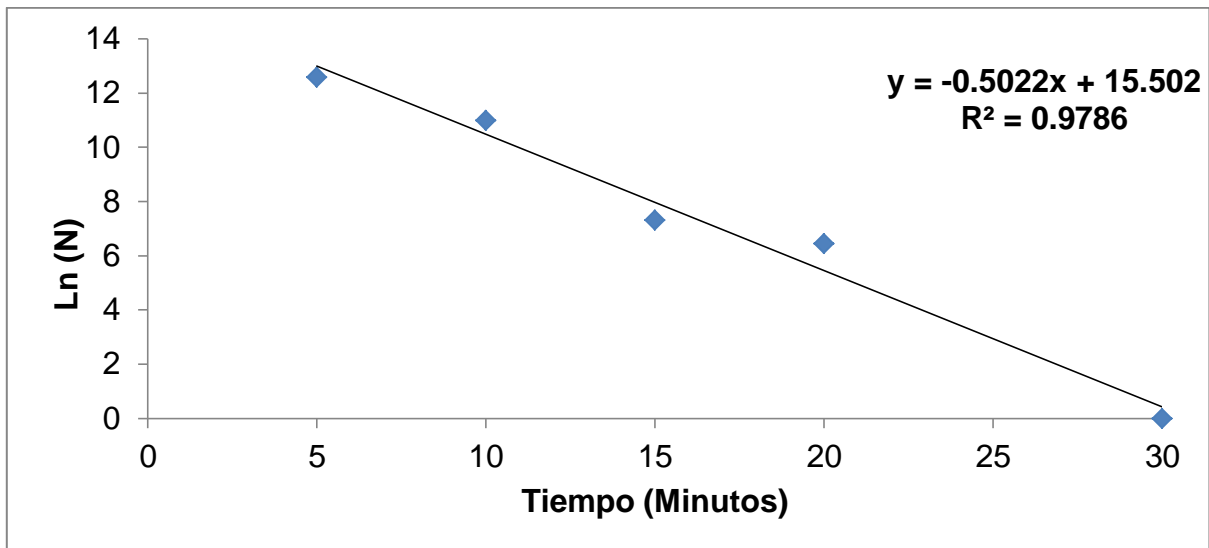


Figura 3.13. Modelo de Chick aplicado a la desinfección del agua para ZAg + NaNO₂

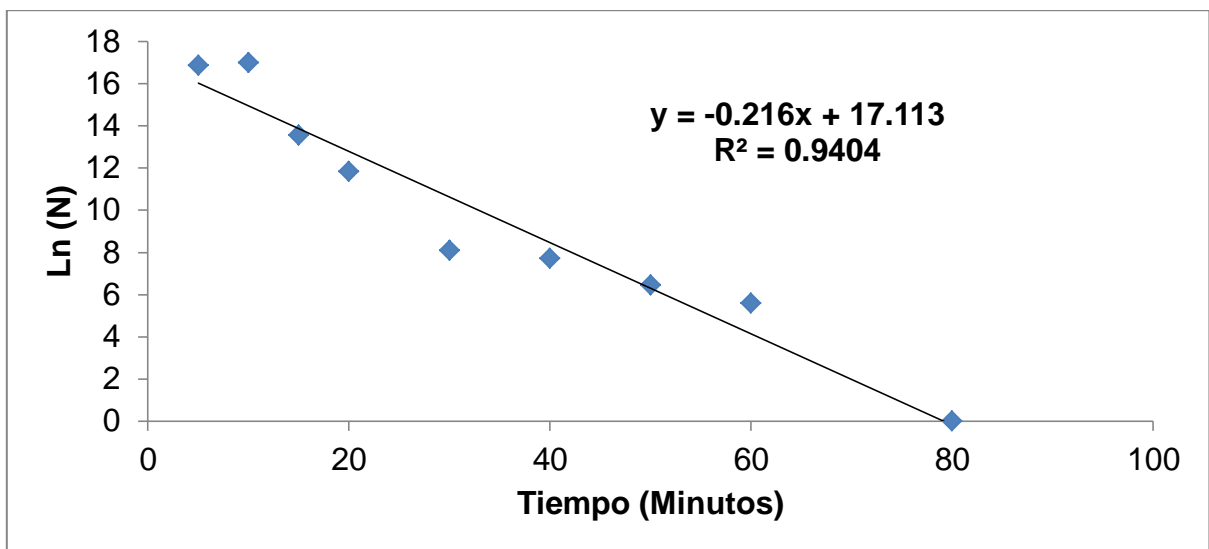


Figura 3.14. Modelo de Chick aplicado a la desinfección del agua para ZAg con referencia a NO₂⁻ (NaNO₂).

De las ecuaciones de las rectas se obtuvieron las constantes de velocidad (k) siendo para el caso del sistema ZAg + NaNO₂ igual a 0.5022 min⁻¹ y para la ZAg de comparación fue de 0.216 min⁻¹, lo que indica que el proceso de desinfección es 2.3 veces más rápido cuando se tiene la presencia de iones Na⁺ en la suspensión de *E. coli*.

3.3.4 Influencia del SO_4^{2-} (FeSO_4) sobre el efecto bactericida de la ZAg frente a *E. coli*

En la tabla 3.15 se muestran los resultados sobre la actividad bactericida de la ZAg frente a *E. coli* en presencia de FeSO_4 considerando la concentración de SO_4^{2-} (80.21 $\mu\text{g/mL}$) que se encuentra en el efluente de una planta tratadora de agua residual de origen municipal, también se presentan los datos correspondientes a la supervivencia de los microorganismos que entraron en contacto con el FeSO_4 .

Tabla 3.15. Influencia del SO_4^{2-} (FeSO_4) sobre el efecto bactericida de la ZAg frente a *E. coli* y desorción de la Ag

Tiempo	ZAg + FeSO_4	FeSO_4	Concentración de Ag
	Ln UFC/100mL	Ln UFC/100mL	mg/L
0	19.12 ±0.13	18.37 ±0.07	0.000
5	12.10 ±1.13	16.93 ±1.47	0.050 ±0.033
10	11.26 ±0.39	17.59 ±0.45	0.034 ±0.019
15	9.66 ±0.12	17.80 ±0.42	0.069 ±0.002
20	8.79 ±0.34	17.92 ±0.11	0.079 ±0.016
30	6.55 ±1.81	18.12 ±0.27	0.120 ±0.028
40	5.86 ±4.63	17.78 ±0.07	0.143 ±0.005
50	5.52 ±4.39	18.18 ±0.10	0.191 ±0.036
60	0.00 0.00	18.40 ±0.33	0.221 ±0.038
80	0.00 0.00	19.07 ±0.46	0.269 ±0.007
100	0.00 0.00	19.34 ±0.23	0.278 ±0.003
120	0.00 0.00	18.52 ±1.06	0.303 ±0.003

Para fines comparativos se evaluó la actividad bactericida tanto de la ZAg como de la ZNa obteniéndose los resultados que se aprecian en la tabla 3.16.

Tabla 3.16. Actividad bactericida de la ZAg y ZNa con referencia a SO_4^{2-} (FeSO_4)

Tiempo	ZAg	ZNa	Concentración de Ag
	Ln UFC/100mL	Ln UFC/100mL	mg/L
0	18.63 ±2.21	19.10 ±0.60	0
5	15.12 ±0.00	19.44 ±0.23	0.004 ±0.002
10	15.77 ±1.61	18.83 ±0.84	0.004 ±0.002
15	14.73 ±1.64	19.54 ±0.08	0.005 ±0.001
20	13.52 ±0.95	18.87 ±1.50	0.005 ±0.000
30	12.82 ±0.99	18.66 ±0.37	0.013 ±0.005
40	11.15 ±1.01	18.71 ±0.40	0.013 ±0.004
50	8.52 ±0.84	18.26 ±0.66	0.014 ±0.003
60	7.44 ±4.41	18.07 ±1.88	0.033 ±0.020
80	0	18.28 ±0.10	0.049 ±0.033
100	0	18.84 ±1.03	0.060 ±0.035
120	0	18.80 ±0.40	0.065 ±0.034

De la tabla 3.15 se obtuvo la gráfica que se muestra en la figura 3.15, mientras que de la tabla 3.16 se obtuvo la gráfica de la figura 3.16.

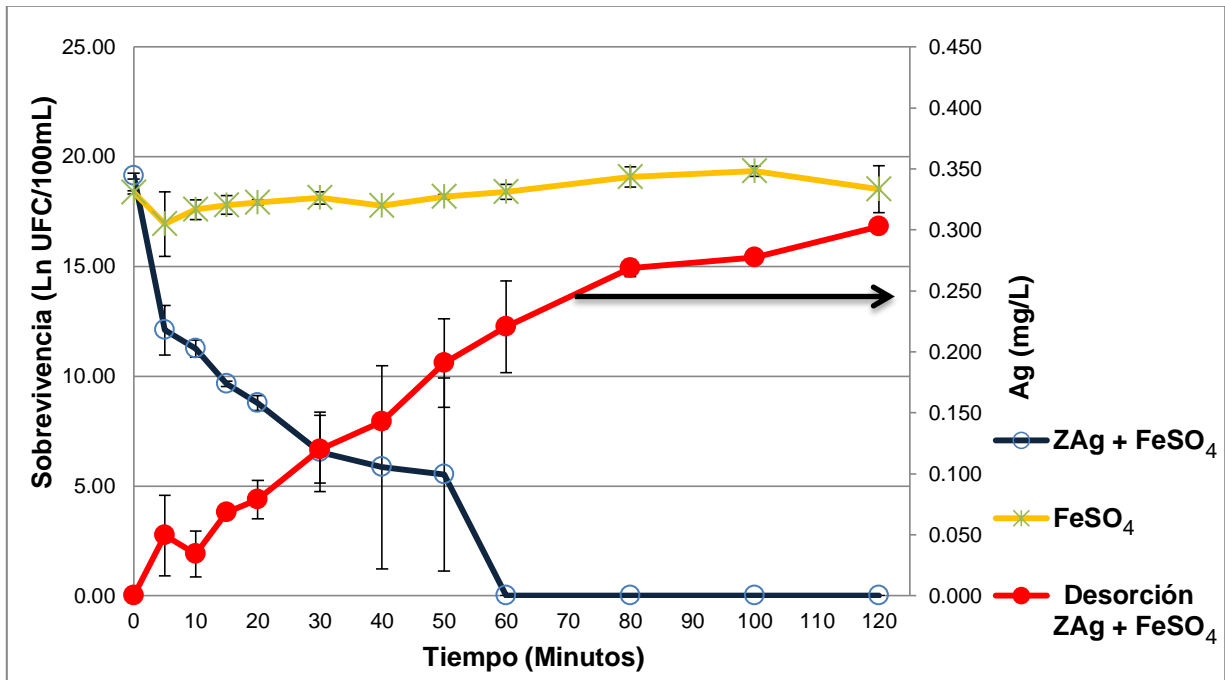


Figura 3.15. Efecto bactericida de sobre *E. coli* de (o) ZAg + FeSO_4 y (*) FeSO_4 ; (●) desorción de Ag (IND FeSO_4).

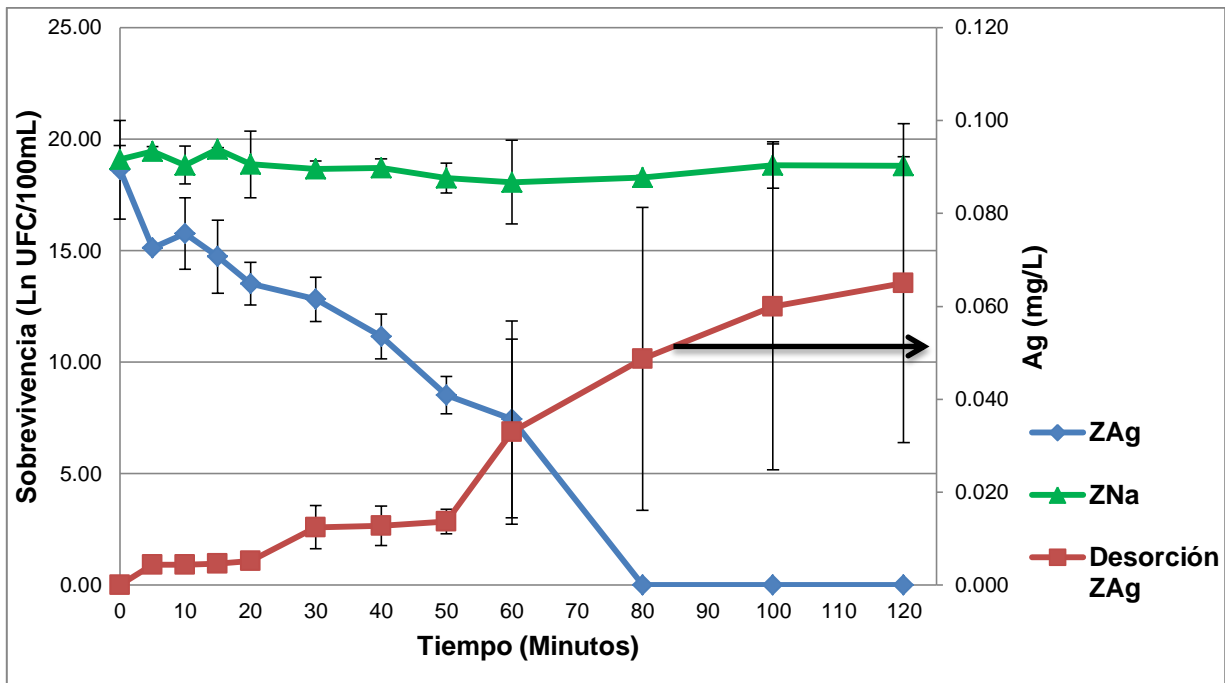


Figura 3.16. Efecto bactericida sobre *E. coli* de (♦) ZAg y (▲) ZNa; (■) desorción de plata, con referencia a SO_4^{2-} (FeSO_4).

En la tabla 3.15 y figura 3.15 se observa que el FeSO_4 no presenta acción bactericida sobre las células de *E. coli*, ya que la concentración inicial de éstas, se mantiene a lo largo del tiempo (120 minutos), sin embargo dicha acción de la ZAg, al agregar FeSO_4 , se ve favorecida, ya que disminuye el tiempo de desinfección en comparación con la ZAg (tabla 3.16 y figura 3.16), esto debido al aumento de la desorción de plata producto del aumento de cationes Fe^{2+} en la solución provenientes de la adición de la sal de FeSO_4 (Rodríguez y Rodríguez, 1997; Bosch *et al.*, 2011).

En la figura 3.17 se muestra la comparación de la desinfección de la suspensión de *E. coli* con ZAg y la ZAg en presencia de FeSO_4 , también se aprecia la diferencia en la desorción de plata y como esta se ve promovida, al agregar el FeSO_4 .

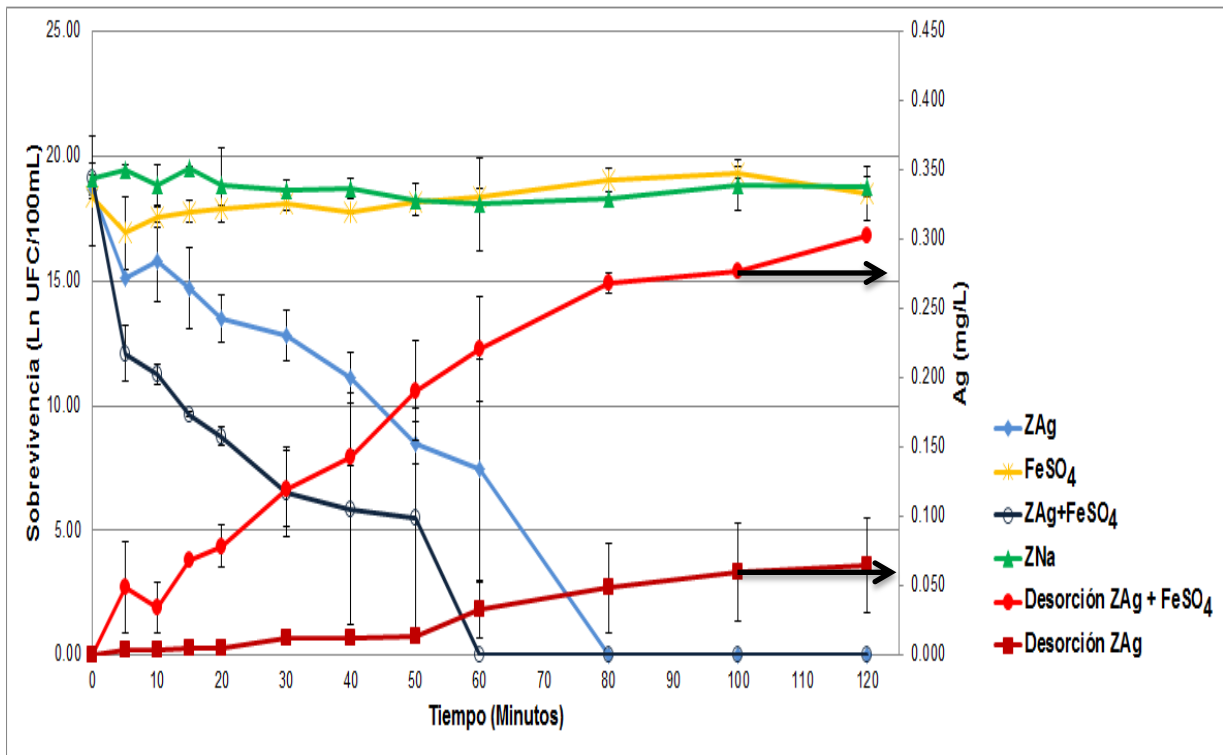


Figura 3.17. Comparativo de los procesos de desinfección con referencia a SO_4^{2-} (FeSO_4).

La figura 3.17 muestra que aunque el tiempo de desinfección disminuye de 80 a 60 minutos al agregar la sal de FeSO_4 , sin embargo esta disminución no es proporcional con la concentración de plata desorbida, ya que al comparar el tiempo en que se da la desinfección con la concentración de plata desorbida al agregar el FeSO_4 (60 minutos y 0.221 mg Ag/L) con lo obtenido al agregar el NaNO_2 (30 minutos y 0.063 mg Ag/L), se observa que el tiempo de desinfección al estar en contacto el NaNO_2 es de la mitad con 3.5 veces menos concentración de plata. Esto indica que aunque los cationes Fe^{2+} promueven la desorción de los iones Ag^+ contenidos en la ZAg los aniones SO_4^{2-} disminuyen el efecto bactericida de los iones Ag^+ desorbidos, posiblemente formando complejos de $\text{Ag}^+ - \text{SO}_4^{2-}$, y si los iones de Ag^+ no se ven completamente inhibidos es debido a la baja constante de estabilidad entre estos ($\log K^a = 4.8$), lo cual permite que los iones de Ag^+ continúen actuando (Choi *et al.*, 2009).

De la figura 3.17 se observa también, que la ZNa se comporta de manera similar que el FeSO_4 , por lo que se puede afirmar que el FeSO_4 no presenta ningún efecto bactericida sobre las células de *E. coli*.

De los datos experimentales de las tablas 3.15 y 3.16 se ajustaron al modelo de Chick con la finalidad de obtener los parámetros cinéticos del proceso de desinfección y como se observa en las figuras 3.18 y 3.19, se obtiene un coeficiente de determinación de $R^2 = 0.9259$ y $R^2 = 0.9412$, respectivamente.

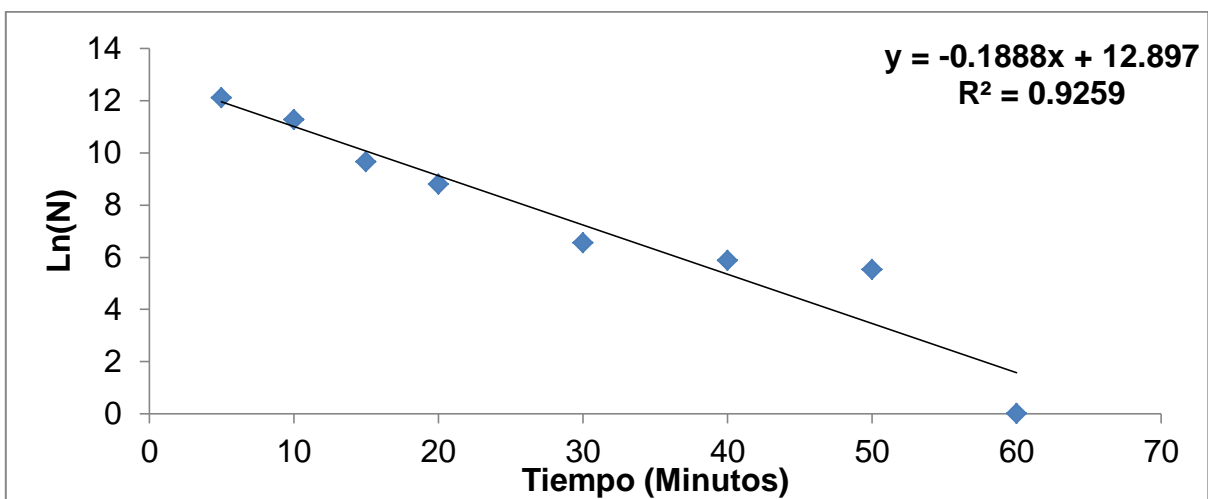


Figura 3.18. Modelo de Chick aplicado a la desinfección del agua para ZAg + FeSO_4

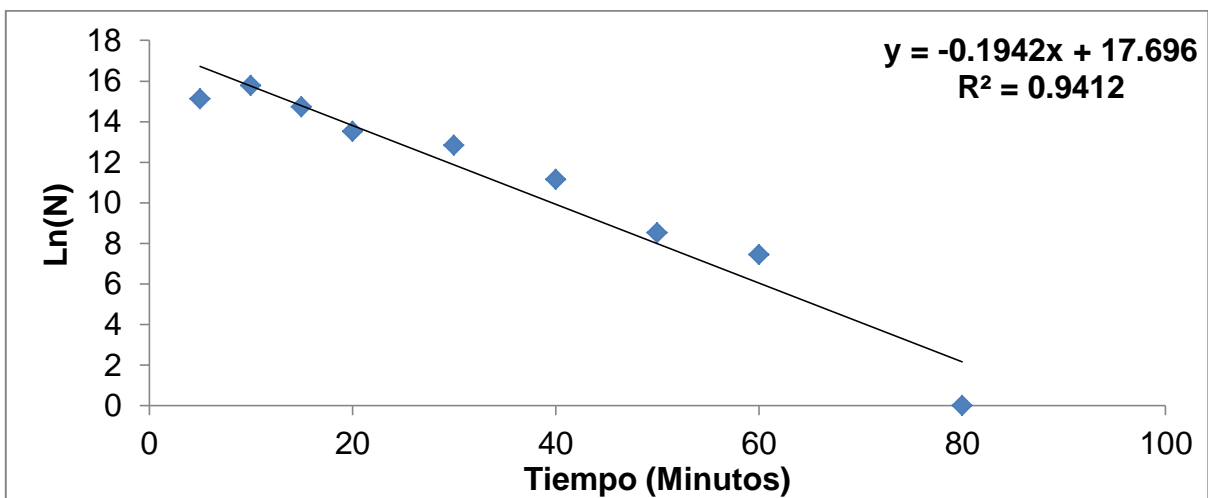


Figura 3.19. Modelo de Chick aplicado a la desinfección del agua para ZAg con referencia a SO_4^{2-} (FeSO_4)

De las ecuaciones de las rectas se obtuvieron los valores de las k siendo para el caso del sistema ZAg + FeSO₄ igual a 0.1888 min⁻¹ y para la ZAg de comparación fue de 0.1942 min⁻¹ lo que confirma que el proceso de desinfección ZAg + FeSO₄ se ve afectado ya que la velocidad de desinfección es similar a pesar de que los iones de Fe²⁺ ayudan a desorber una mayor cantidad de plata en la suspensión (figura 3.17).

3.3.5 Influencia del SO₄²⁻ (MgSO₄) sobre el efecto bactericida de la ZAg frente a *E. coli*

En la tabla 3.17 se muestran los resultados sobre la actividad bactericida de la ZAg frente a *E. coli* en presencia de MgSO₄ considerando la concentración de SO₄²⁻ (80.21 µg/mL) que se encuentra en el efluente de una planta tratadora de agua residual de origen municipal, también se presentan los datos correspondientes a la supervivencia de los microorganismos que entraron en contacto con el MgSO₄.

Tabla 3.17. Influencia del SO₄²⁻ (MgSO₄) sobre el efecto bactericida de la ZAg frente a *E. coli* y desorción de la Ag

Tiempo	ZAg + MgSO ₄	MgSO ₄	Concentración de Ag
	Ln UFC/100mL	Ln UFC/100mL	mg/L
0	18.73 ±0.30	18.86 ±0.09	0
5	18.69 ±0.85	19.57 ±0.76	0.010 ±0.000
10	15.16 ±0.89	19.16 ±0.00	0.030 ±0.010
15	15.10 ±0.45	18.80 ±0.43	0.050 ±0.010
20	14.61 ±3.81	19.11 ±0.14	0.067 ±0.015
30	10.73 ±3.18	19.90 ±0.18	0.073 ±0.032
40	9.14 ±6.95	19.70 ±0.04	0.083 ±0.021
50	7.24 ±5.61	20.65 ±0.07	0.080 ±0.000
60	5.86 ±4.63	20.51 ±0.14	0.107 ±0.012
80	0	20.60 ±0.58	0.117 ±0.021
100	0	20.52 ±0.10	0.110 ±0.036
120	0	20.89 ±0.04	0.170 ±0.017

Para fines comparativos se evaluó la actividad bactericida tanto de la ZAg como de la ZNa obteniéndose los resultados que se aprecian en la tabla 3.18.

Tabla 3.18. Actividad bactericida de la ZAg y ZNa con referencia a SO_4^{2-} (MgSO_4)

Tiempo	ZAg	ZNa	Concentración de Ag
	Ln UFC/100mL	Ln UFC/100mL	mg/L
0	18.11 ±0.74	18.97 ±0.57	0
5	16.78 ±0.42	19.36 ±0.26	0.005 ±0.002
10	15.95 ±2.04	18.76 ±0.69	0.005 ±0.002
15	14.18 ±0.13	19.36 ±0.53	0.007 ±0.004
20	12.85 ±3.05	18.84 ±1.24	0.015 ±0.009
30	10.15 ±2.77	18.77 ±0.37	0.020 ±0.010
40	9.43 ±7.15	18.76 ±0.35	0.020 ±0.000
50	8.73 ±6.66	18.58 ±0.76	0.036 ±0.012
60	5.30 ±4.24	18.41 ±1.75	0.057 ±0.012
80	0	18.55 ±0.41	0.41 ±0.063
100	0	18.83 ±0.86	0.86 ±0.077
120	0	19.28 ±0.72	0.72 ±0.087

De la tabla 3.17 se obtuvo la gráfica que se muestra en la figura 3.20, mientras que de la tabla 3.18 se obtuvo la gráfica de la figura 3.21.

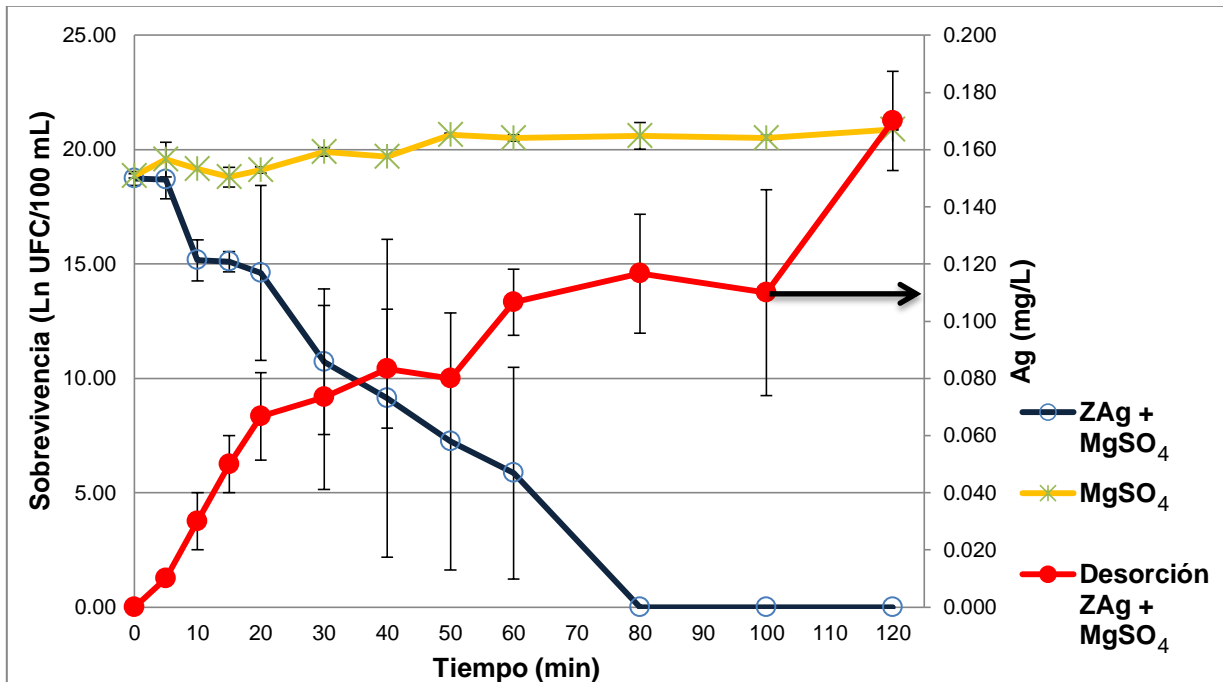


Figura 3.20. Efecto bactericida de sobre *E. coli* de (o) ZAg + MgSO_4 y (*) MgSO_4 ; (•) desorción de Ag (IND MgSO_4).

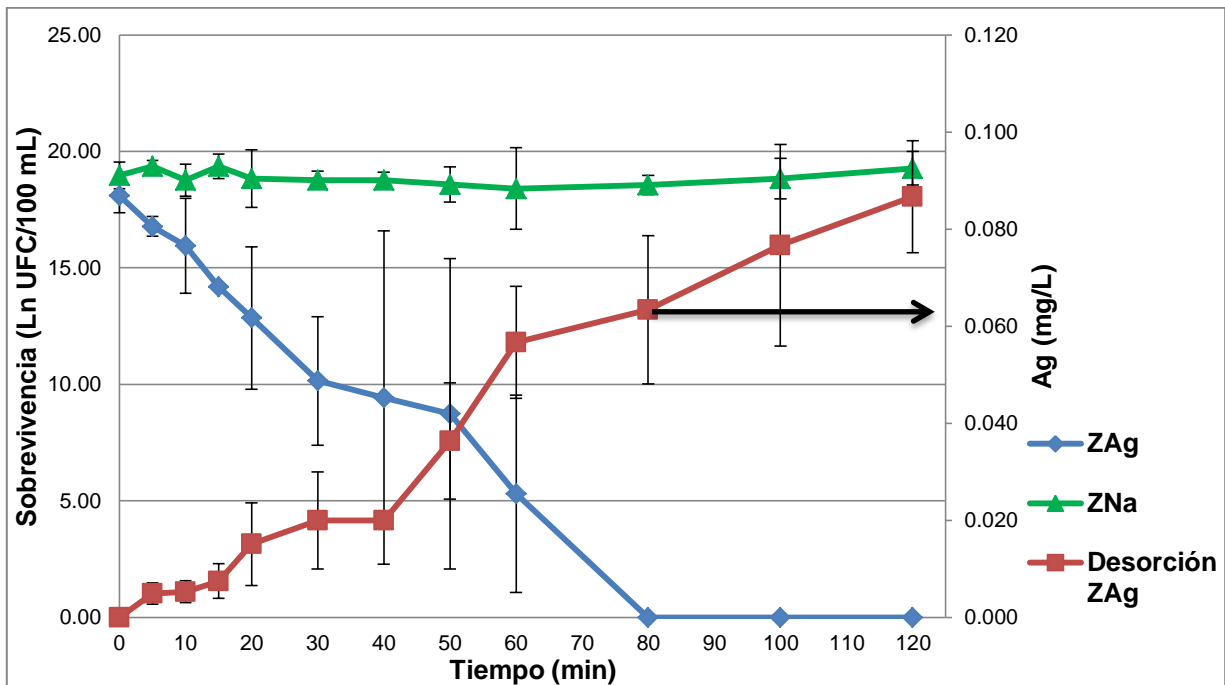


Figura 3.21. Efecto bactericida sobre *E. coli* de (♦) ZAg y (▲) ZNa; (■) desorción de plata, con referencia a SO_4^{2-} (MgSO_4).

En la tabla 3.17 y figura 3.20 se observa que el MgSO_4 no presenta acción bactericida sobre las células de *E. coli*, ya que la concentración inicial de estas se mantiene a lo largo del tiempo (120 minutos). Además en el proceso ZAg + MgSO_4 el tiempo de desinfección es igual comparativamente con la ZAg (tabla 3.18 y figura 3.21), lo cual en primera instancia indicaría que la sal de MgSO_4 no tiene ningún efecto sobre la ZAg al no disminuir ni aumentar el tiempo de desinfección, sin embargo al observar el comparativo de la desinfección de la suspensión de *E. coli* con la ZAg y la ZAg en presencia de MgSO_4 (Figura 3.22) se aprecian las diferencias en el proceso de desinfección, principalmente al observar las líneas de desorción de plata.

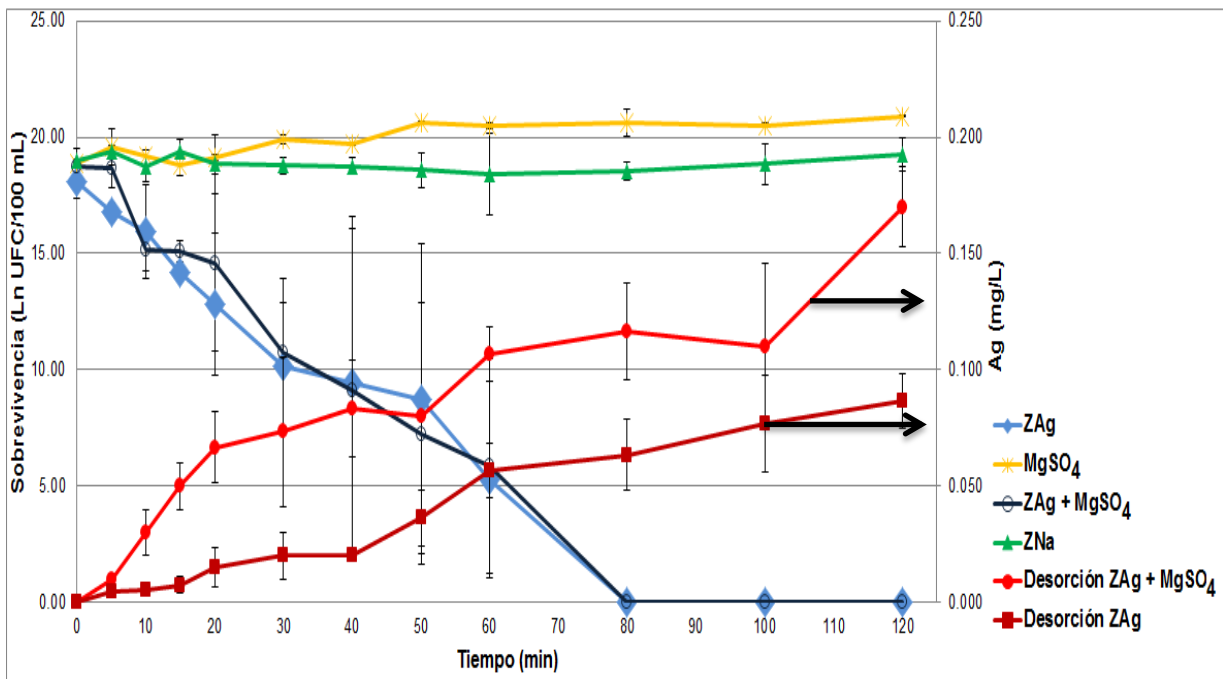


Figura 3.22. Comparativo de los procesos de desinfección con referencia a SO_4^{2-} (MgSO_4).

La figura 3.22 muestra que aunque el tiempo de desinfección entre el proceso con ZAg y ZAg en presencia de MgSO_4 es el mismo, la desorción de plata en dichas pruebas no es igual teniendo una desorción 3.2 veces, en promedio, mayor al agregar estar en presencia de MgSO_4 . Esto indica que aunque hay un aumento en la cantidad de plata desorbida debido a la presencia de iones de intercambio Mg^{2+} en la solución (Rodríguez y Rodríguez, 1997; Bosch *et al.*, 2011), no es suficiente para disminuir el tiempo de desinfección, lo cual confirma lo propuesto en el punto 3.3.4, que los iones SO_4^{2-} forman complejos con los iones Ag^+ disminuyendo la eficiencia de la desinfección pero no inhibiéndola por completo debido a la baja constante de estabilidad entre estos ($\log K_a = 4.8$), permitiendo a los iones Ag^+ la desinfección (Choi *et al.*, 2009).

De la figura 3.22 se observa también, que la ZNa se comporta de manera similar que el MgSO_4 , por lo que se puede afirmar que el MgSO_4 no presenta ningún efecto bactericida sobre las células de *E. coli*.

Los datos experimentales de las tablas 3.17 y 3.18 se ajustaron al modelo de Chick con la finalidad de obtener los parámetros cinéticos del proceso de desinfección y como se observa en las figuras 3.23 y 3.24, se obtiene un coeficiente de determinación de $R^2 = 0.9801$ y $R^2 = 0.9765$, respectivamente.

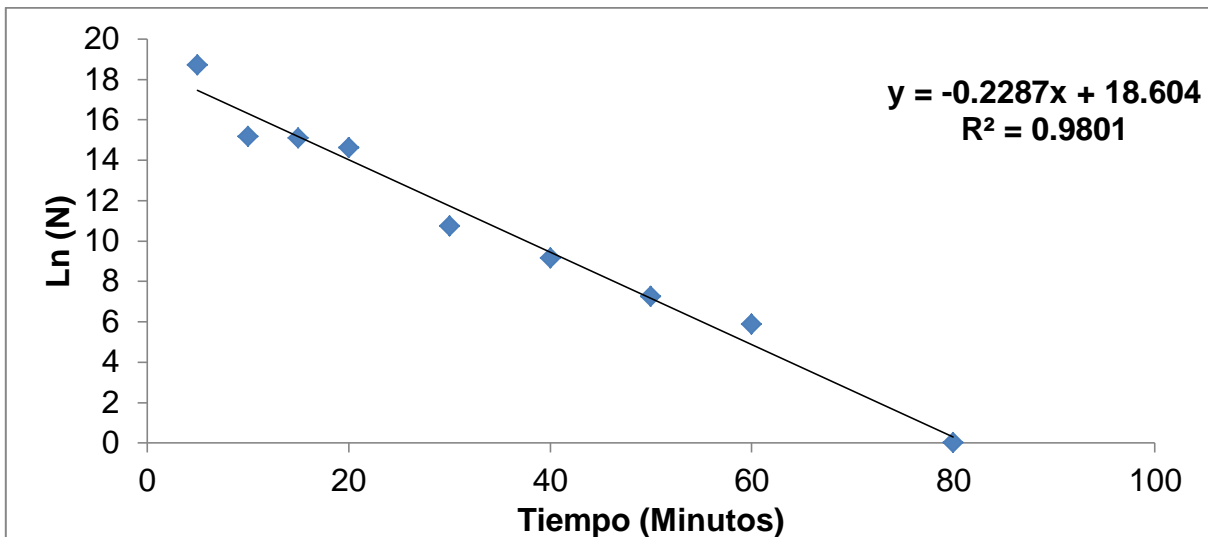


Figura 3.23. Modelo de Chick aplicado a la desinfección del agua para ZAg + MgSO₄

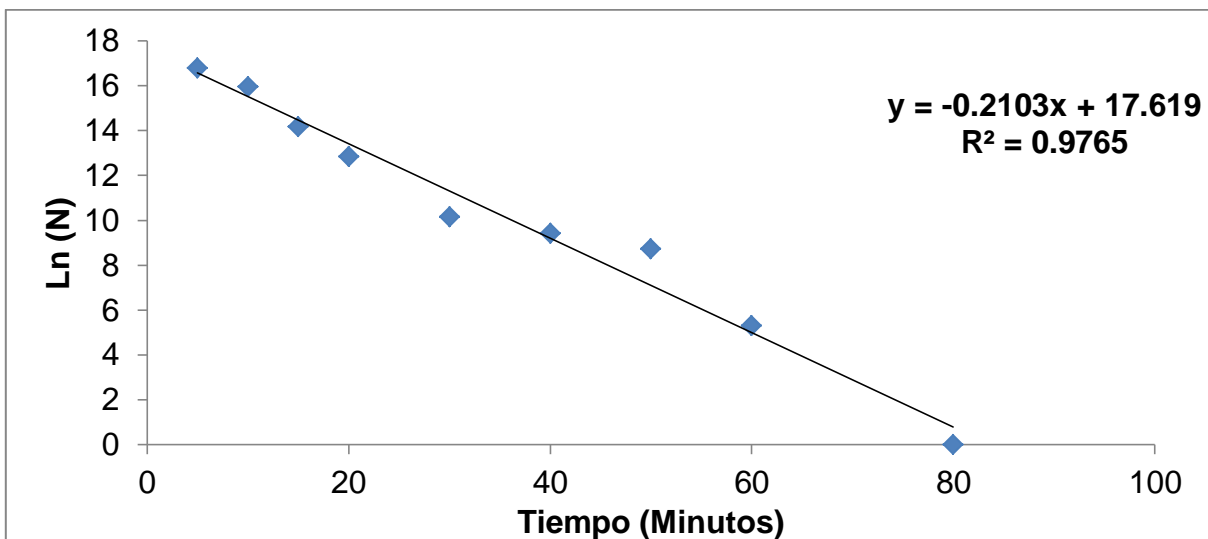


Figura 3.24. Modelo de Chick aplicado a la desinfección del agua para ZAg con referencia a SO₄²⁻ (MgSO₄)

De las ecuaciones de las rectas se obtuvieron los valores de las k siendo para el caso del sistema ZAg + MgSO₄ igual a 0. 2287 min⁻¹ y para la ZAg de comparación fue de 0.2103 min⁻¹ lo que confirma que el proceso de desinfección ZAg + MgSO₄ se ve afectado al no haber un aumento significativo en la velocidad de destrucción de microorganismos a pesar del aumento en la cantidad de plata desorbida (figura 3.25) comprobando lo comentado en el punto 3.3.4.

3.3.6 Influencia del Cl⁻ (NaCl) sobre el efecto bactericida de la ZAg frente a *E. coli*

En la tabla 3.19 se muestran los resultados sobre el efecto bactericida de la ZAg frente a *E. coli* en presencia de NaCl considerando la concentración de Cl⁻ (63.41 µg/mL) que se encuentra en el efluente de una planta tratadora de agua residual de origen municipal, también se presentan los datos correspondientes a la supervivencia de los microorganismos que entraron en contacto con el NaCl.

Tabla 3.19. Influencia del Cl⁻ (NaCl) sobre el efecto bactericida de la ZAg frente a *E. coli* y desorción de la Ag

Tiempo	ZAg + NaCl	NaCl	Concentración de Ag
	Ln UFC/100mL	Ln UFC/100mL	mg/L
0	18.85 ±0.40	20.01 ±0.03	0
5	18.76 ±0.31	18.95 ±0.00	0.010 ±0.000
10	18.05 ±0.63	19.90 ±0.54	0.015 ±0.007
15	18.73 ±0.17	19.19 ±0.37	0.015 ±0.007
20	18.26 ±1.25	19.09 ±0.18	0.025 ±0.007
30	17.70 ±1.61	20.09 ±0.18	0.030 ±0.000
40	17.99 ±0.63	19.73 ±0.91	0.030 ±0.000
50	18.28 ±0.85	20.02 ±0.81	0.035 ±0.007
60	17.99 ±0.79	19.70 ±0.28	0.035 ±0.007
80	17.71 ±2.74	21.05 ±0.48	0.045 ±0.007
100	17.89 ±2.87	19.73 ±0.35	0.045 ±0.007
120	15.10 ±0.68	20.32 ±0.88	0.045 ±0.021

Para fines comparativos se evaluó la actividad bactericida tanto de la ZAg como de la ZNa obteniéndose los resultados que se aprecian en la tabla 3.20.

Tabla 3.20. Actividad bactericida de la ZAg y ZNa con referencia a Cl⁻ (NaCl)

Tiempo	ZAg		ZNa		Concentración de Ag	
	Ln UFC/100mL		Ln UFC/100mL		mg/L	
0	18.37	±0.55	18.97	±0.57	0	
5	16.02	±1.94	19.36	±0.26	0.006	±0.003
10	15.69	±1.76	18.76	±0.69	0.006	±0.003
15	16.28	±1.38	19.36	±0.53	0.011	±0.009
20	15.04	±1.09	18.84	±1.24	0.007	±0.002
30	13.54	±1.18	18.77	±0.37	0.022	±0.024
40	10.11	±0.14	18.76	±0.35	0.046	±0.053
50	5.52	±0.29	18.58	±0.76	0.033	±0.027
60	0		18.41	±1.75	0.044	±0.011
80	0		18.55	±0.41	0.41	±0.011
100	0		18.83	±0.86	0.86	±0.055
120	0		19.28	±0.72	0.72	±0.009

De la tabla 3.19 se obtuvo la gráfica que se muestra en la figura 3.25, mientras que de la tabla 3.20 se obtuvo la gráfica de la figura 3.26.

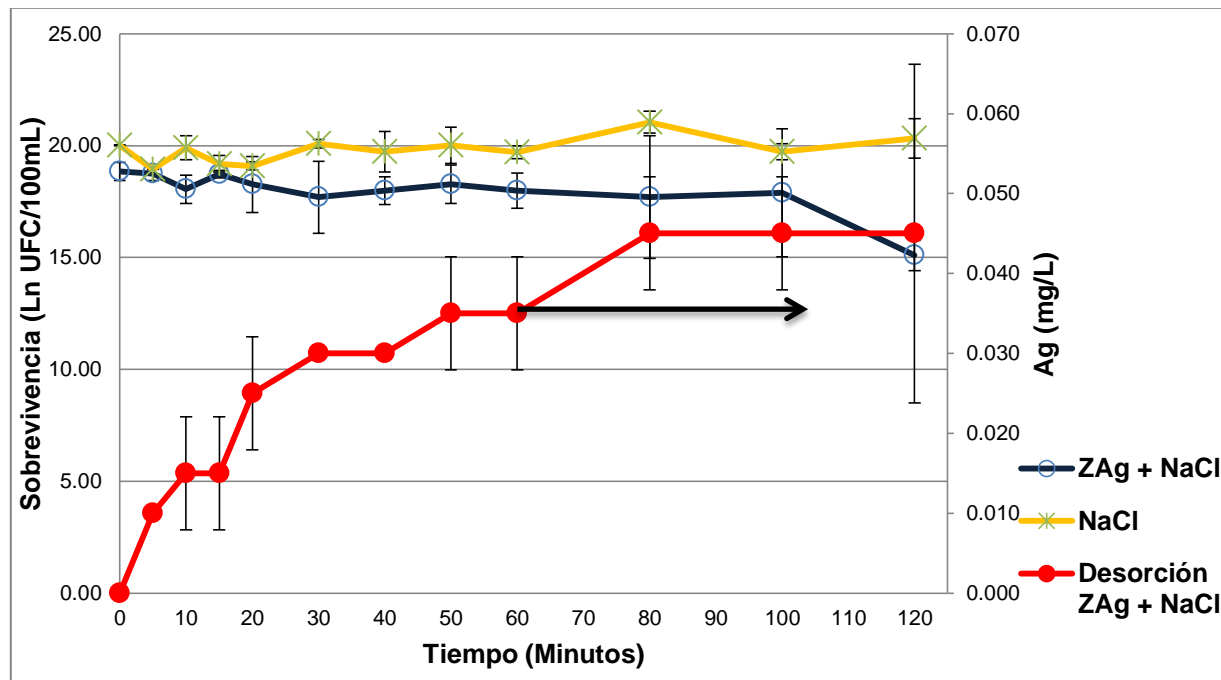


Figura 3.25. Efecto bactericida de sobre *E. coli* de (o) ZAg + NaCl y (*) NaCl; (•) desorción de Ag (IND NaCl).

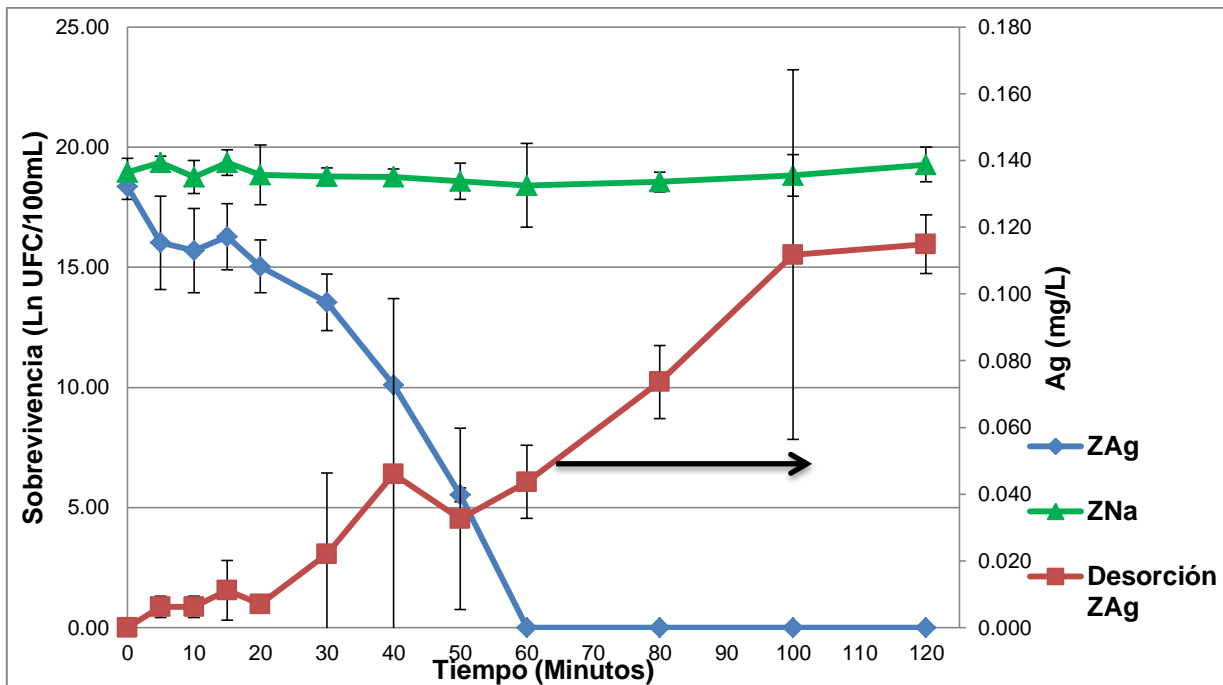


Figura 3.26. Efecto bactericida sobre *E. coli* de (♦) ZAg y (▲) ZNa; (■) desorción de plata, con referencia a Cl⁻ (NaCl).

En la tabla 3.19 y figura 3.25 se observa que el NaCl no presenta acción bactericida sobre las células de *E. coli*, ya que la concentración inicial de estas se mantiene a lo largo del tiempo (120 minutos), sin embargo dicha acción de la ZAg se ve afectada al estar en presencia del NaCl ya que no se logra una desinfección total, lo que sí ocurre en la prueba comparativa de ZAg (tabla 3.20 y figura 3.26); de hecho el proceso de muerte de las células de *E. coli* parece comenzar hasta una vez transcurridos los 100 minutos, momento en el cual la cantidad de iones Ag⁺ presentes en la solución (0.045 mg/L) se encuentra por debajo del punto umbral para provocar la muerte de las bacterias (0.06 mg/L) (De la Rosa *et al.*, 2007).

En la figura 3.27 se puede observar la comparación entre el proceso de desinfección con ZAg y la ZAg en presencia de NaCl, también se aprecia la diferencia en la desorción de plata entre ambas pruebas.

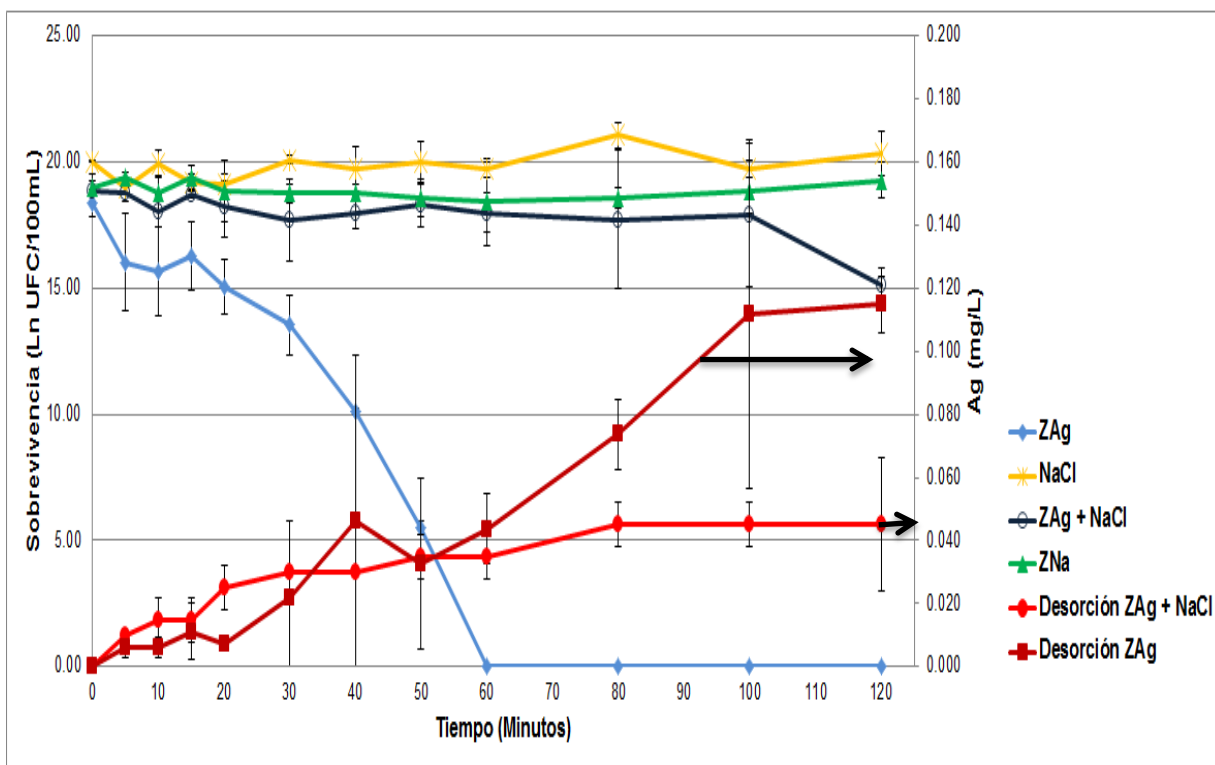


Figura 3.27. Comparativo de los procesos de desinfección con referencia a Cl⁻ (NaCl).

La figura 3.27 muestra la diferencia entre el proceso con ZAg y ZAg en presencia de NaCl, donde en el primero se logra una desinfección total una vez transcurridos 60 minutos, y el segundo donde se aprecia un decremento de 2 niveles exponenciales en la cantidad de células en la suspensión, pero no se llega a una desinfección total al transcurrir el tiempo de la prueba (120 minutos); lo cual indica que el NaCl está actuando de tal manera que los iones Ag⁺ se ven inhibidos en su efecto bactericida. Tomando en cuenta experimentos anteriores con NaNO₂ se puede descartar que el ion Na⁺ esté interfiriendo con los iones Ag⁺, por lo que se puede entender que los iones Cl⁻ actúan sobre los iones Ag⁺ formando complejos Ag⁺ - Cl⁻ los cuales son altamente estables (log K^a = 9.8), lo que provoca la precipitación de la plata desorbida, disminuyendo su disponibilidad en la solución, lo que a su vez impide la desinfección (Choi *et al.*, 2009; Wang *et al.*, 2003; De la Rosa *et al.*, 2007; De la Rosa *et al.*, 2008; Rivera *et al.*, 2000). Al comparar la desorción de Ag⁺ de en los

procesos de ZAg y ZAg en presencia de NaCl se comprueba dicha afirmación, ya que se encontró una menor concentración de Ag^+ disponible en la solución al agregar el NaCl (figura 3.27).

De la figura 3.27 se observa también, que la ZNa se comporta de manera similar que el NaCl, por lo que se puede afirmar que el NaCl no presenta ningún efecto bactericida sobre las células de *E. coli*.

Los datos experimentales de las tablas 3.19 y 3.20 se ajustaron al modelo de Chick con la finalidad de obtener los parámetros cinéticos del proceso de desinfección y como se observa en las figuras 3.23 y 3.24, se obtiene un coeficiente de determinación de $R^2 = 0.5699$ y $R^2 = 0.9032$, respectivamente.

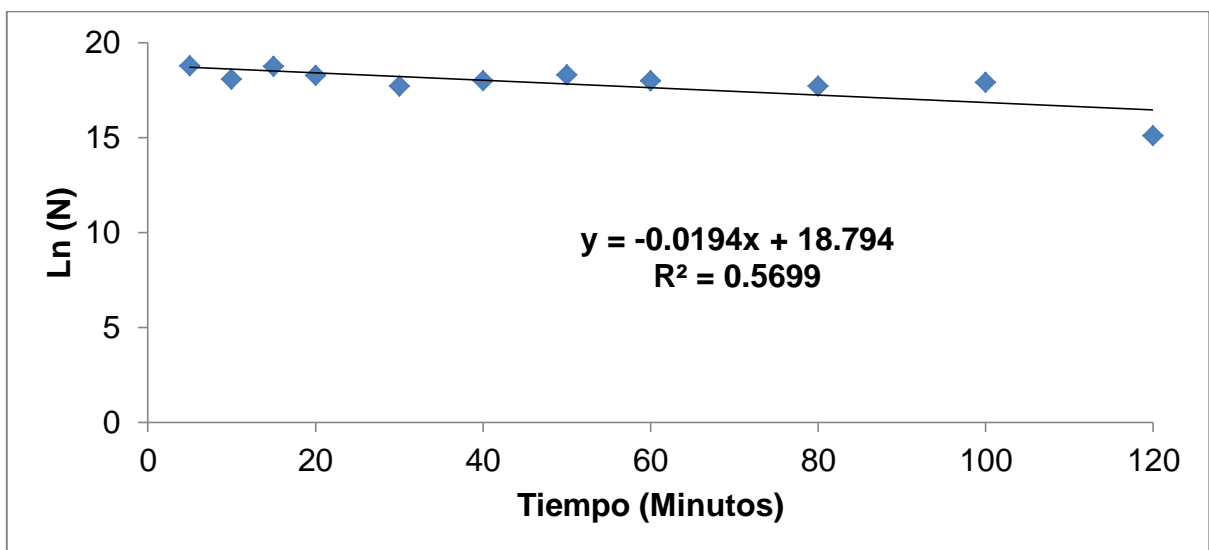


Figura 3.28. Modelo de Chick aplicado a la desinfección del agua para ZAg + NaCl

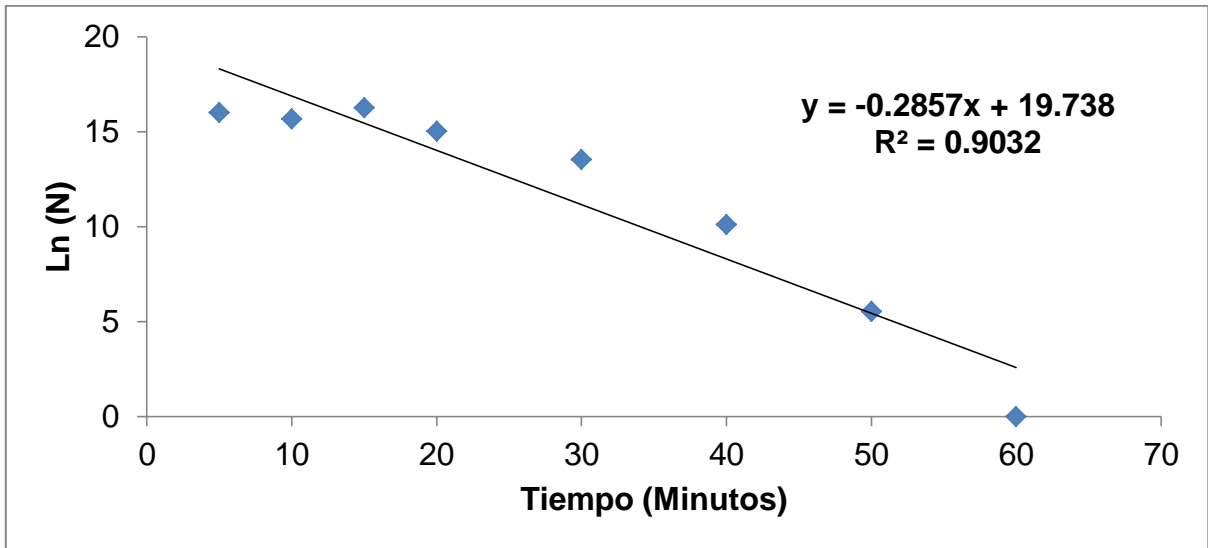
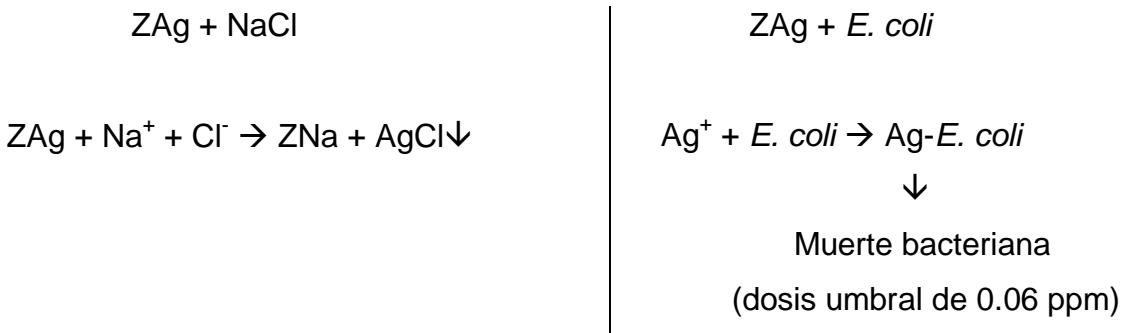


Figura 3.29. Modelo de Chick aplicado a la desinfección del agua para ZAg con referencia a Cl⁻ (NaCl)

Al observar el valor de R² para el proceso de desinfección de ZAg en presencia de NaCl muestra un bajo valor de ajuste, esto se puede atribuir a la interferencia que ejercen los iones Cl⁻ en el proceso de desinfección, donde éstos compiten con los microorganismos (MO) por los iones Ag⁺ desorbidos en la solución por el intercambio iónico provocado por los iones Na⁺ provenientes de la sal de NaCl como se propone en las siguientes reacciones.



Donde la interacción AgCl > Ag-*E. coli*

Sin embargo para fines comparativos podemos observar el proceso de ZAg en presencia de NaCl se ve afectado al ser 14.73 veces más lento el proceso de desinfección comparativamente con la ZAg.

3.3.7 Influencia de la mezcla de los indicadores de contaminación (MIC) en ausencia de NaCl sobre el efecto bactericida de la ZAg

En la tabla 3.21 se muestran los resultados sobre la actividad bactericida de la ZAg frente a *E. coli* en contacto de la MIC en ausencia de NaCl, también se presentan los datos correspondientes a la supervivencia de los microorganismos que entraron en contacto con la MIC en ausencia de NaCl.

Tabla 3.21 Influencia de la MIC en ausencia de NaCl sobre el efecto bactericida de la ZAg frente a *E. coli* y desorción de la Ag

Tiempo	ZAg + MIC sin NaCl	MIC sin NaCl	Concentración de Ag
	Ln UFC/100mL	Ln UFC/100mL	mg/L
0	19.32 ±0.09	19.14 ±0.10	0
5	0	19.01 ±0.08	0.320 ±0.071
10	0	18.27 ±1.10	0.385 ±0.120
15	0	17.55 ±0.14	0.500 ±0.198
20	0	18.72 ±0.38	0.665 ±0.148
30	0	18.87 ±0.18	0.855 ±0.205
40	0	18.62 ±0.56	0.865 ±0.318
50	0	18.52 ±0.69	1.025 ±0.474
60	0	18.62 ±0.58	1.160 ±0.311
80	0	19.28 ±0.67	1.245 ±0.403
100	0	18.98 ±0.29	1.380 ±0.085
120	0	18.56 ±0.89	1.400 ±0.028

Para fines comparativos se evaluó la actividad bactericida tanto de la ZAg como de la ZNa obteniéndose los resultados que se aprecian en la tabla 3.22.

Tabla 3.22. Actividad bactericida de la ZAg y ZNa con referencia a la MIC en ausencia de NaCl

Tiempo	ZAg	ZNa	Concentración de Ag
	Ln UFC/100mL	Ln UFC/100mL	mg/L
0	19.44 ±0.08	18.97 ±0.57	0
5	17.64 ±0.96	19.36 ±0.26	0.008 ±0.001
10	17.28 ±1.91	18.76 ±0.69	0.009 ±0.001
15	14.95 ±2.62	19.36 ±0.53	0.010 ±0.001
20	12.75 ±2.19	18.84 ±1.24	0.012 ±0.004
30	11.07 ±1.19	18.77 ±0.37	0.013 ±0.004
40	11.36 ±3.63	18.76 ±0.35	0.015 ±0.007
50	5.30 ±0.78	18.58 ±0.76	0.045 ±0.007
60	0	18.41 ±1.75	0.050 ±0.014
80	0	18.55 ±0.41	0.080 ±0.014
100	0	18.83 ±0.86	0.105 ±0.007
120	0	19.28 ±0.72	0.110 ±0.014

De la tabla 3.21 se obtuvo la gráfica que se muestra en la figura 3.30, mientras que de la tabla 3.22 se obtuvo la gráfica de la figura 3.31.

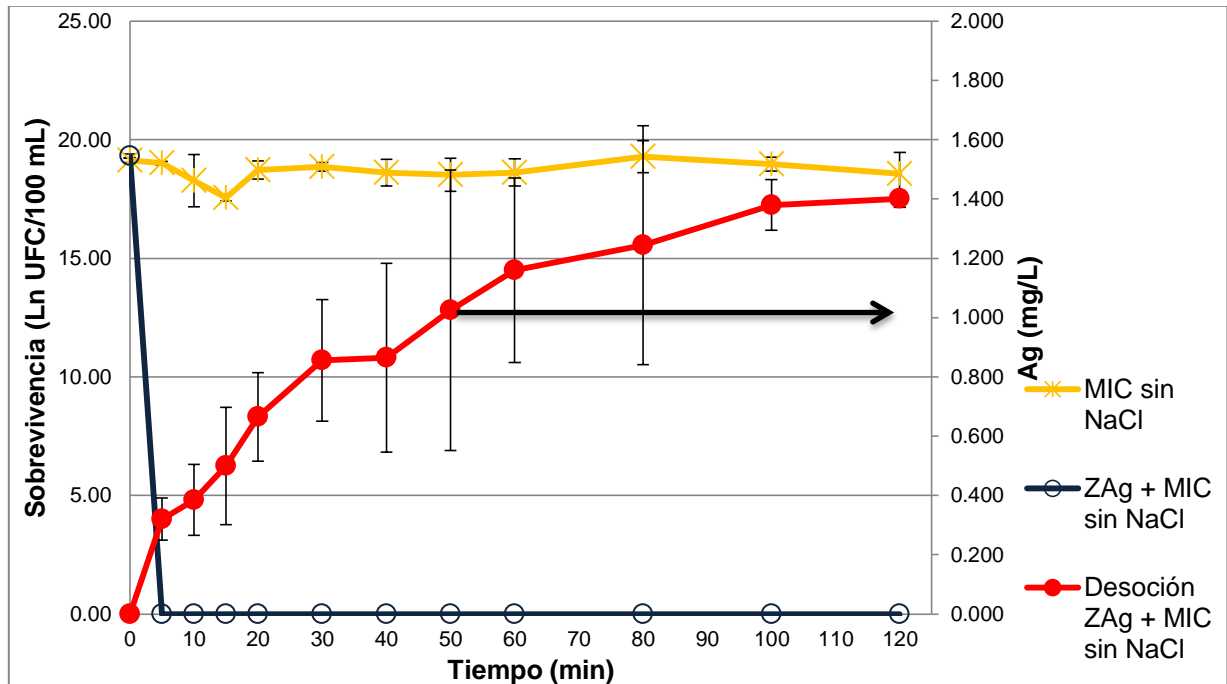


Figura 3.30. Efecto bactericida de sobre *E. coli* de (o) ZAg + MIC sin NaCl y (*) MIC sin NaCl; (•) desorción de Ag (IND MIC sin NaCl).

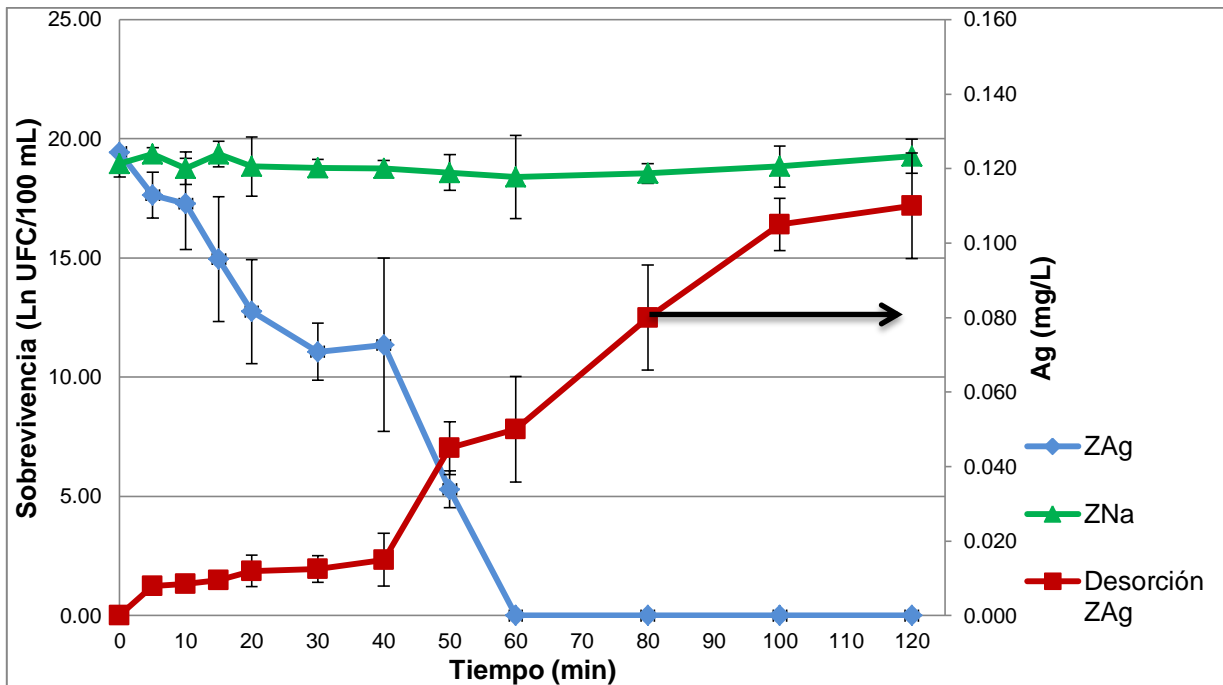


Figura 3.31. Efecto bactericida sobre *E. coli* de (♦) ZAg y (▲) ZNa; (■) desorción de plata, con referencia a la MIC sin NaCl.

En la tabla 3.21 y figura 3.30 se observa que la MIC en ausencia de NaCl no presenta acción bactericida sobre las células de *E. coli*, ya que la concentración inicial de estas se mantiene a lo largo del tiempo (120 minutos), sin embargo dicha acción se ve favorecida al estar en presencia la MIC sin NaCl, ya que disminuye notablemente el tiempo de desinfección, en comparación con la ZAg (tabla 3.22 y figura 3.31). Este aumento en la capacidad de desinfección de la ZAg en presencia de la MIC sin NaCl se debe al aumento de los contraiones presentes en la solución (K^+ , Na^+ , Fe^{2+} , Mg^{2+}) por la adición de las sales (Rodríguez y Rodríguez, 1997; Bosch *et al.* 2011), lo cual permite una mayor desorción de los iones de plata contenidos en la ZAg (figura 3.30) lo que explica el menor tiempo para que se lleve a cabo la desinfección (De la Rosa *et al.*, 2007; De la Rosa *et al.*, 2008; Rivera *et al.*, 2000).

En la figura 3.32 se puede observar la comparación entre el proceso de desinfección con ZAg y la ZAg en presencia de la MIC sin NaCl, también se aprecia la diferencia en la desorción de plata entre ambas pruebas.

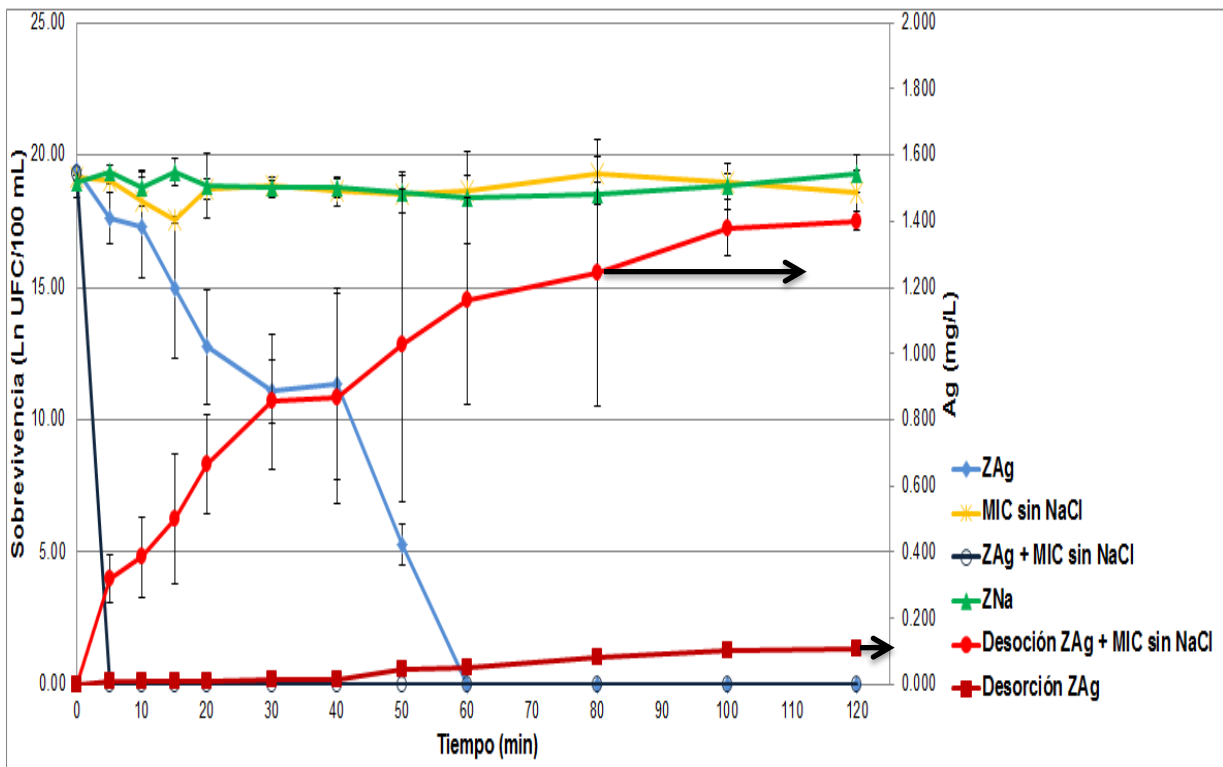


Figura 3.32. Comparativo de los procesos de desinfección con referencia a la MIC sin NaCl.

La figura 3.32 muestra que actividad bactericida de la ZAg se ve favorecida al agregar la MIC sin NaCl a la suspensión de *E. coli*, disminuyendo el tiempo de desinfección de 60 a 5 minutos, siendo esta disminución del tiempo proporcional a un aumento en la cantidad de plata desorbida de la ZAg debido al aumento de los cationes en la solución (De la Rosa *et al.*, 2007; De la Rosa *et al.*, 2008; Rivera *et al.*, 2000). Además aunque en experimentos anteriores se demostró que los aniones SO_4^{-2} disminuyen el efecto bactericida de los iones Ag^+ , al encontrarse en presencia de una mayor cantidad de cationes disponibles y al haber una mayor desorción de Ag^+ este efecto no se observó, por lo que se puede considerar que la inhibición del efecto bactericida de los iones Ag^+ por parte de los cationes SO_4^{-2} es mínimo, principalmente debido a la poca estabilidad de los complejos $Ag^+ - SO_4^{-2}$.

De la figura 3.32 se observa también, que la ZNa se comporta de manera similar que la MIC sin NaCl, por lo que se puede afirmar que el MIC sin NaCl no presenta ningún efecto bactericida sobre las células de *E. coli*.

Debido a la falta de datos en el proceso de desinfección ZAg en presencia de la MIC sin NaCl consecuencia del rápido proceso de desinfección no es posible el verificar el ajuste al modelo de Chick.

3.3.8 Influencia de la mezcla de los indicadores de contaminación sobre el efecto bactericida de la ZAg

En la tabla 3.23 se muestran los resultados sobre la actividad bactericida de la ZAg frente a *E. coli* en contacto de la MIC, también se presentan los datos correspondientes a la supervivencia de los microorganismos que entraron en contacto con la MIC.

Tabla 3.23. Influencia de la MIC sobre el efecto bactericida de la ZAg frente a *E. coli* y desorción de la Ag

Tiempo	ZAg + MIC	MIC	Concentración de Ag
	Ln UFC/100mL	Ln UFC/100mL	mg/L
0	18.76 ±1.08	17.99 ±0.11	0
5	15.89 ±1.04	17.67 ±0.09	0.006 ±0.001
10	13.53 ±0.72	17.37 ±1.27	0.010 ±0.000
15	12.01 ±1.63	17.45 ±0.73	0.015 ±0.007
20	9.62 ±0.49	17.23 ±1.15	0.020 ±0.000
30	10.04 ±0.44	18.03 ±0.18	0.020 ±0.000
40	9.26 ±2.12	18.40 ±2.57	0.025 ±0.007
50	8.78 ±0.85	17.45 ±1.74	0.020 ±0.000
60	7.44 ±1.42	17.47 ±1.63	0.020 ±0.000
80	6.68 ±1.91	18.42 ±2.75	0.025 ±0.007
100	0	17.89 ±2.87	0.030 ±0.000
120	0	17.09 ±1.99	0.040 ±0.014

Para fines comparativos se evaluó la actividad bactericida tanto de la ZAg como de la ZNa obteniéndose los resultados que se aprecian en la tabla 3.24.

Tabla 3.24. Actividad bactericida de la ZAg y ZNa con referencia a la MIC

Tiempo	ZAg		ZNa		Concentración de Ag	
	Ln UFC/100mL		Ln UFC/100mL		mg/L	
0	18.76	1.08	18.97	±0.57	0	
5	17.72	2.14	19.36	±0.26	0.008	±0.004
10	15.25	1.70	18.76	±0.69	0.009	±0.001
15	12.25	0.82	19.36	±0.53	0.010	±0.000
20	10.42	0.60	18.84	±1.24	0.015	±0.007
30	6.91	5.37	18.77	±0.37	0.035	±0.007
40	0		18.76	±0.35	0.055	±0.007
50	0		18.58	±0.76	0.055	±0.007
60	0		18.41	±1.75	0.075	±0.007
80	0		18.55	±0.41	0.41	±0.014
100	0		18.83	±0.86	0.86	±0.014
120	0		19.28	±0.72	0.72	±0.028

De la tabla 3.23 se obtuvo la gráfica que se muestra en la figura 3.33, mientras que de la tabla 3.24 se obtuvo la gráfica de la figura 3.34.

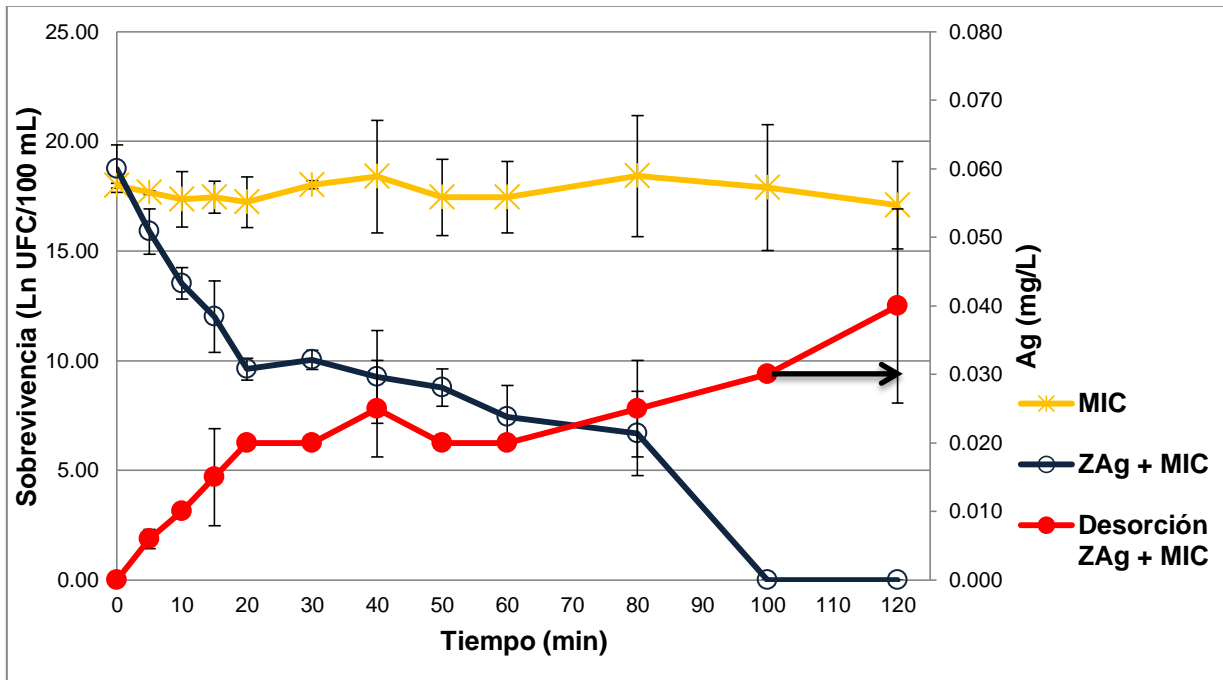


Figura 3.33. Efecto bactericida de sobre *E. coli* de (o) ZAg + MIC y (*) MIC; (•) desorción de Ag (IND MIC).

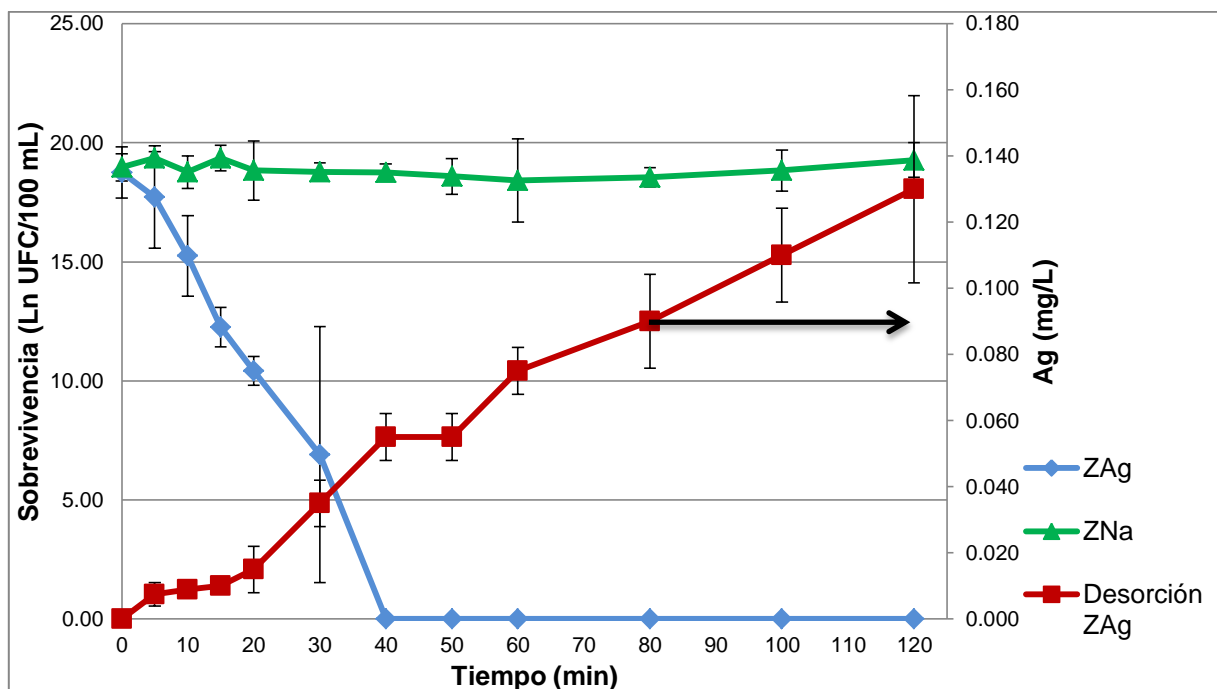


Figura 3.34. Efecto bactericida sobre *E. coli* de (♦) ZAg y (▲) ZNa; (■) desorción de plata, con referencia a la MIC

En la tabla 3.23 y figura 3.33 se observa que la MIC no presenta acción bactericida sobre las células de *E. coli*, ya que la concentración inicial de estas se mantiene a lo largo del tiempo (120 minutos), sin embargo dicha acción de la ZAg se ve afectada al encontrarse en presencia de la MIC ya que aumenta el tiempo requerido para la desinfección comparativamente con la ZAg (tabla 3.24 y figura 3.34). Esta disminución en la capacidad de desinfección de la ZAg en presencia de la MIC debe ser provocada por los aniones Cl^- presentes por la adición de la sal de NaCl en la MIC, los cuales precipitan la plata desorbida de la ZAg disminuyendo la cantidad de iones Ag^+ presentes en la solución (figura 3.33), lo que explica el mayor tiempo requerido para que se lleve a cabo la desinfección (De la Rosa *et al.*, 2007; De la Rosa *et al.*, 2008; Rivera *et al.*, 2000).

En la figura 3.35 se puede observar la comparación entre el proceso de desinfección con ZAg y la ZAg en presencia de la MIC, también se aprecia la diferencia en la desorción de plata entre ambas pruebas.

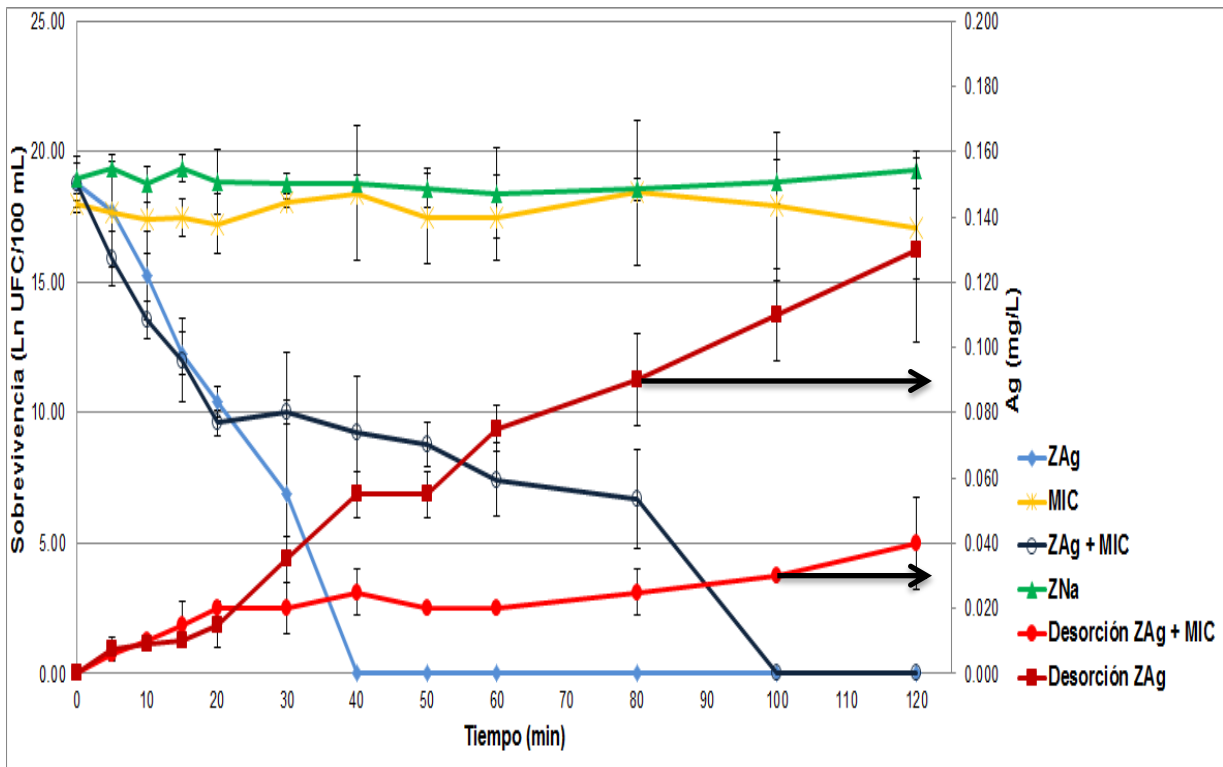


Figura 3.35. Comparativo de los procesos de desinfección con referencia a la MIC.

La figura 3.35 muestra como la actividad microbicida de la ZAg se ve afectada al agregar la MIC a la suspensión de *E. coli*, aumentando el tiempo requerido para la desinfección de 40 a 100 minutos. Ya que la diferencia con la prueba realizada en el punto 3.3.7 es la adición de la sal de NaCl a la MIC, puede asegurarse que la presencia de estos iones es lo que está afectando la capacidad microbicida de la ZAg y como se comprobó en el punto 3.3.3 que los cationes de Na^+ promueven la desorción de plata y por ende la desinfección se ve favorecida, se puede atribuir el efecto inhibitor por completo a los aniones Cl^- los cuales como ya mencionó en el punto 3.3.6 tienden a formar complejos altamente estables con los cationes Ag^+ , provocando la precipitación de éstos y disminuyendo la cantidad de plata disponible en la solución (figura 3.27) (Choi *et al.*, 2009; Wang *et al.*, 2003), esto también se comprueba al comparar esta prueba con la realizada en el punto 3.3.7, ya que los cationes presentes en la solución son similares, la cantidad de plata desorbida también debería serlo sin embargo mientras la mayor cantidad de Ag encontrada en

la solución para la prueba sin la adición de la sal de NaCl fue de 1.4 mg/L para la prueba con la adición de NaCl la mayor cantidad de Ag encontrada en la solución fue de 0.040 mg/L, una cantidad 35 veces menor lo que a su vez disminuye la eficiencia de la desinfección (De la Rosa *et al.*, 2007; De la Rosa *et al.*, 2008; Rivera *et al.*, 2000). Esto indica que posiblemente no es que la plata no se desorba de la ZAg sino que al ser desorbida inmediatamente reacciona con los iones Cl^- disueltos en el agua provenientes de la sal soluble de NaCl, formado un precipitado de AgCl; al no estar disueltos los iones de Ag^+ en la solución éstos no son detectados al realizar el análisis por absorción atómica, siendo detectados solo aquellos que no llegan a reaccionar con los iones Cl^- .

Los datos experimentales que se muestran en las tablas 3.23 y 3.24 se ajustaron al modelo de Chick con la finalidad de obtener los parámetros cinéticos del proceso de desinfección y como se observa en las figuras 3.36 y 3.37, se obtiene un coeficiente de determinación de $R^2 = 0.8804$ y $R^2 = 0.9868$, respectivamente.

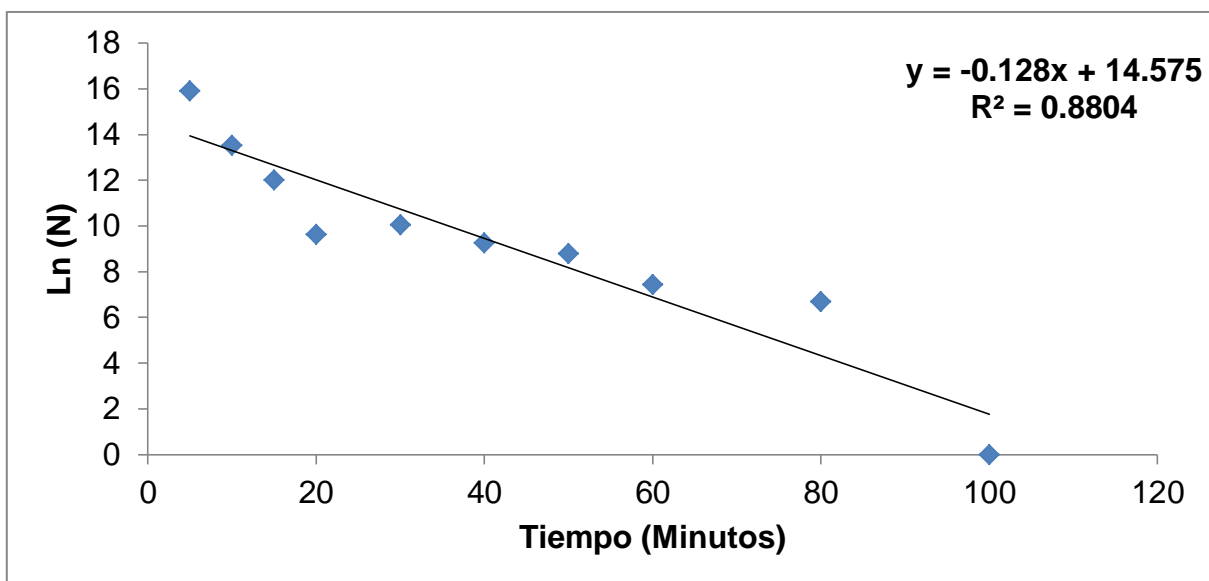


Figura 3.36. Modelo de Chick aplicado a la desinfección del agua para ZAg + MIC

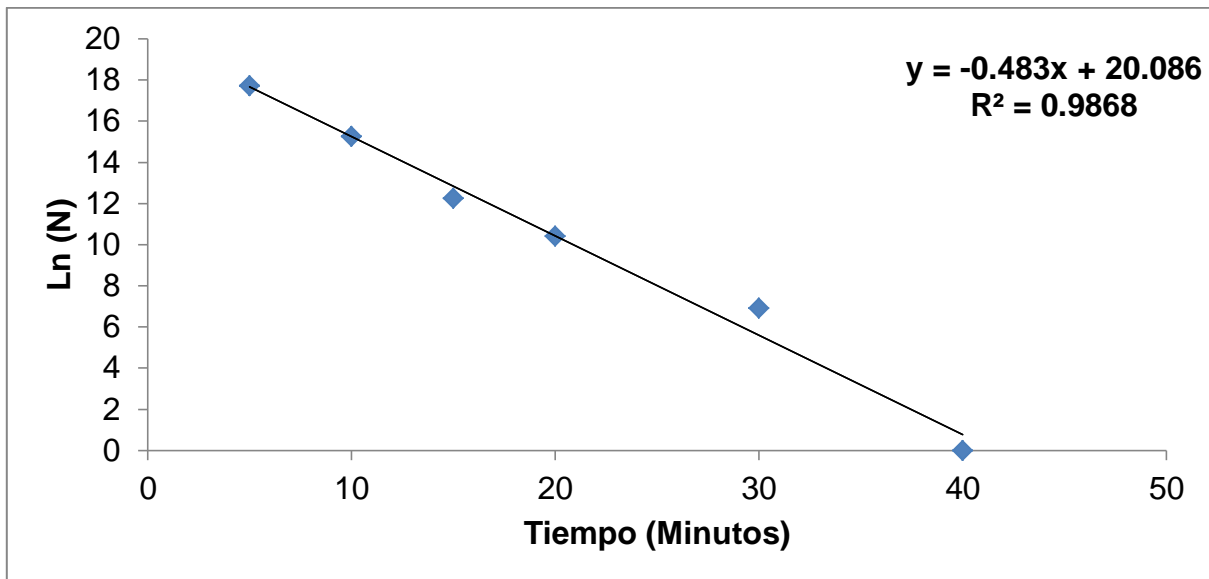


Figura 3.37. Modelo de Chick aplicado a la desinfección del agua para ZAg con referencia a MIC

De las ecuaciones de las rectas se obtuvieron los valores de las k , siendo para el caso del sistema ZAg + MIC igual a 0.128 min^{-1} y para la ZAg de comparación fue de 0.483 min^{-1} . Lo que confirma que el proceso de desinfección se ve afectado al ser 3.77 veces más lento cuando se tiene la presencia de los iones provenientes de la MIC.

En la tabla 3.25 se muestran los resultados obtenidos de las k para los diferentes procesos de desinfección que permite analizar el comportamiento de la ZAg en presencia de los diferentes indicadores de contaminación.

Tabla 3.25. Constantes de velocidad en los procesos de desinfección

Proceso	$k_{ZAg} (\text{min}^{-1})$	$k_{ZAg + I} (\text{min}^{-1})$
ZAg	0.3545	N.A.
ZAg + KNO ₃	0.2691	>>0.2691
ZAg + NaNO ₂	0.216	0.5022
ZAg + FeSO ₄	0.1942	0.1888
ZAg + MgSO ₄	0.2103	0.2287
ZAg + NaCl	0.2857	0.0194
ZAg + MIC sin NaCl	0.2944	>>0.2944
ZAg + MIC	0.483	0.128

>> -- mucho mayor a

Al analizar los valores obtenidos de k en la tabla 3.25, para cada uno de los diferentes procesos de desinfección con ZAg, se obtiene un valor de $k_{ZAg\text{-promedio}} = 0.2884 \pm 0.0948 \text{ min}^{-1}$. Los valores de las k para cada uno de los procesos muestran que los procesos en los que intervienen los aniones NO_3^- y NO_2^- no presentan interferencia y la velocidad de desinfección es mayor comparativamente con sus respectivos procesos con ZAg debido a los contraiones Na^+ y K^+ que promueven la desorción de plata en la solución; mientras en los procesos en los que intervienen los iones SO_4^{2-} el proceso no se ve afectado ni favorecido por la presencia de estos o de sus contraiones; y se muestra claramente que en aquellos procesos en los que existe presencia de los iones Cl^- la velocidad de desinfección disminuye notablemente lo cual comprueba que son estos iones los causantes de la disminución del efecto bactericida.

CONCLUSIONES

El acondicionamiento de la ZN con NaCl aumenta la cantidad de iones de Na^+ presentes en la ZNa lo que promueve intercambio con los iones de Ag^+ .

El acondicionamiento de la ZN con la solución de NaCl y posteriormente con AgNO_3 no modifica la estructura cristalina del material zeolítico.

La ZNa no presenta efecto bactericida sobre *E. coli* en la suspensión preparada de laboratorio por lo que fue usada para fines comparativos del crecimiento de bacterias.

La ZAg presenta efecto bactericida sobre *E. coli* en la suspensión preparada de laboratorio por lo que fue usada para fines comparativos del proceso de desinfección.

La desorción de los iones Ag^+ en la solución es la causa del efecto bactericida de la ZAg.

Las sales de KNO_3 , NaNO_2 , FeSO_4 y MgSO_4 en solución, aumentan la cantidad de cationes de intercambio disponibles (K^+ , Na^+ , Fe^{2+} , Mg^{2+}) elevando la desorción de iones Ag^+ siguiendo el orden: $\text{K}^+ > \text{Na}^+ > \text{Fe}^{2+} > \text{Mg}^{2+}$.

Las constantes de velocidad derivadas de la ley de Chick confirman que los aniones NO_3^- y NO_2^- , tienen una velocidad de desinfección superior a la ZAg, debido a sus contraiones Na^+ y K^+ . Para el caso de los SO_4^{2-} las constantes de velocidad de desinfección son similares a la de la ZAg, tomando en cuenta sus contraiones Fe^{2+} y Mg^{2+} .

Los aniones NO_3^- , NO_2^- y SO_4^{2-} no inhiben el proceso microbicida de la ZAg.

Los aniones Cl^- provenientes de la sal de NaCl disminuyen la cantidad de iones Ag^+ disponibles en la solución al precipitarlos en forma de AgCl lo cual afecta la velocidad de desinfección.

La actividad microbicida de la ZAg frente a *E. coli* se afecta por el tiempo de desinfección y la velocidad de desorción del ion Ag^+ promovida por los contraiones de los indicadores de contaminación del agua residual simulada en el laboratorio. El Cl^- inhibe la actividad microbicida de la ZAg .

RECOMENDACIONES

Se recomienda continuar la investigación enfocada hacia la recuperación de la plata residual a fin de dar cumplimiento con el LMP que estipula la norma NOM-041-SSA1-1993, para llegar a un desarrollo tecnológico.

REFERENCIAS

Acosta, R. S. 2008. Saneamiento ambiental e higiene de los alimentos. Primera edición. Editorial Brujas. Argentina. 63 – 64.

Álvarez, M. J. J. 2008. Optimización de sistemas de agua potable comunitarios – Tesis de Maestría. Universidad del Turabo. Puerto Rico. 115 – 135.

APHA, AWWA, WPCF. 1992. Métodos normalizados para el análisis de aguas potables y residuales. USA.

Ausina, R. V., Moreno, G. S. 2005. Tratado SEIMC de enfermedades infecciosas y microbiología clínica. Primera edición. Editorial Médica Panamericana. España. 337 – 341.

Bosch, P., Olguín, M.T., Bulbulian, S. 2011. Zeolitas Naturales, Características, propiedades y usos. Universidad Nacional Autónoma de México. 83 – 117.

Choi, O., Clevengera, T. E., Deng, B., Surampallib, R. Y., Ross, L., Hu, Z. 2009. Role of sulfide and ligand strength in controlling nano silver toxicity. *Water Research*. 43. 1879 – 1886.

De Gusseme, B., Hennebel, T., Christiaens, E., Saveyn, H., Verbeken, K., Fitts, J. P., Boon, N., Verstraete, W. 2011. Virus disinfection in water by biogenic silver immobilized in polyvinylidene fluoride membranes. *Water Research*. 45. 1856 – 1864.

De la Rosa, G. I. 2002. Evaluación del efecto bactericida de mineral zeolítico de plata sobre la carga microbiana de aguas residuales de origen municipal - Tesis de Maestría. Universidad Autónoma del Estado de México. México. 48 – 71.

De la Rosa, G. I. 2007. Comportamiento de rocas zeolíticas acondicionadas con plata, en el proceso de desinfección de agua residual de origen municipal - Tesis Doctoral. Instituto Tecnológico de Toluca. México. 16 – 20.

De la Rosa, G. I., Olgún, M. T., Alcántara, D. 2007. Bactericides of coliform microorganisms from wastewater using 3 silver-clinoptilolite rich tuffs. *Applied Clay Science*. 40. 45 – 53.

De la Rosa, G. I., Olgún, M. T., Alcántara, D. 2008. Antibacterial behavior of silver-modified clinoptilolite-heulandite rich tuff on coliform microorganisms from wastewater in a column system. *Environmental Management*. 88. 853 – 863.

Díaz, N. M. C., Olgún, M. T., Ríos, S. M., Herrera, A. M. T., Elguezabal, A. A. 2005. Characterization and Improvement of Ion Exchange Capacities of Mexican Clinoptilolite-rich Tuffs. *Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry*. 51. 231 – 240.

Dibrov, P., Dzioba, J., Gosink, K. K., Hase, C. C. 2002. Chemiosmotic mechanism of antimicrobial activity of Ag^+ in *Vibrio cholerae*. *Antimicrobial Agents and Chemotherapy*. 46. 2668 – 2670.

Environmental Protection Agency (EPA). 1999. Zeolita un adsorbente versátil de contaminantes del aire - Boletín Técnico. Clean air technology center. Estados Unidos. 1 – 2.

Espino, M. 2002. Estudio de nitrificación y desnitrificación de un efluente secundario nitrogenado de carga variable. XXVIII Congreso Interamericano de Ingeniería Sanitaria y Ambiental. Cancún México. 1 – 8.

Espinosa V. R. M., Delfín A. I., Hernández O. M. A. 2006. Metodologías para evaluar la calidad del agua. Universidad Autónoma Metropolitana. 20 – 60.

- Guerra, R., Lima, E., Viniegra, M., Guzman, A., Lara, V. 2012. Growth of *Escherichia coli* and *Salmonella typhi* inhibited by fractal silver nanoparticles supported on zeolites. *Microporous and Mesoporous Materials*. 147. 267 – 273.
- Henry, J. G., Heinke, G. W. 1999. *Ingeniería ambiental*. Segunda edición. Prentice Hall. México. 421 – 430.
- Hong, C., Sheng, M. 2005. Adsorption and antibacterial effect of copper-exchanged montmorillonite on *Escherichia coli* K₈₈. *Applied Clay Science*. 31. 180 – 184.
- Hrenovic, J., Milenkovic, J., Ivankovic, T., Rajic, N. 2012. Antibacterial activity of heavy metal-loaded natural zeolite. *Journal of Hazardous Materials*. 201– 202. 260– 264.
- Inoue, Y., Hoshino, M., Takahashi, H., Noguchi, T., Murata, T., Kanzaki, Y., Hamashima, H., Sasatsu, M. 2002. Bactericidal activity of Ag-zeolite mediated by reactive oxygen species under aerated conditions. *Inorganic Biochemistry*. 92. 37-42.
- Jimenez, C. B. E. 2001. *La contaminación ambiental en México: causas, efectos y tecnología apropiada*. Editorial Limusa. México. 232 – 235.
- Jin, P. H., Yeon, K. J., Kim, J., Hee, L. J., Sook, H. J., Bock, G. M., Yoon, J. 2009. Silver-ion-mediated reactive oxygen species generation affecting bactericidal activity. *Water Research*. 43. 1027 – 1032.
- Krishnani, K. K., Zhang, Y., Xiong, L., Yan, Y., Boopathy, R., Mulchandani, A. 2012. Bactericidal and ammonia removal activity of silver ion-exchanged zeolite. *Bioresource Technology*. 117. 86 – 91.

Kusnetso, J., Ilvanainen, E., Elomaa, N., Zacheus, O., Martikainen P. J. 2001. Cooper and silver ions more effective against legionellae than against mycobacteria in a hospital warm water system. *Pergamon*. 35. 4217 – 4225.

Lee, C., Yeon, K. J., Il, L. W., Nelson, L. K., Yoon, J., Sedlak, L. D. 2008. Bactericidal Effect of Zero-Valent Iron Nanoparticles on *Escherichiacoli*. *Environ. Sci. Technol.* 42. 4927–4933.

Leyva, R. R. 2004. Eliminación de contaminantes en aguas. Universidad Autónoma de San Luis Potosí. México. 112 – 120.

Lin, S., Huang, R., Cheng, Y., Liu, J., Lau, B. L. T., Wiesner, R. M. 2012. Silver nanoparticle-alginate composite beads for point-of-usedrinking water disinfection. *Water Research*. 1 – 7.

Lomelí, J. 2009. Calidad de las aguas del rio Lerma en relación con el riego agrícola. Tesis de maestría. Colegio de postgraduados Instituto de Enseñanza e Investigación en Ciencias Agrícolas. Texcoco México. 40 – 56.

López, M., Ramos, G., Carranza, J. 2007. Análisis multimétrico para evaluar la contaminación en el rio Lerma y lago de Chapala, México. *Hidrobiológica*. 17. 17-30.

Magaña, S., Quintana, P., Aguilar, D., Toledo, J., Chávez., C., Cortés, M., León, L., Pelegrín, Y., López, T., Torres, R. 2008. Antibacterial activity of montmorillonites modified with silver. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 281. 192–199.

Manahan, S. E. 2007. Introducción a la química ambiental. Primera edición. Editorial Reverte. México. 145 – 148.

Marín, G. R. 2003. Físicoquímica y microbiología de los medios acuáticos – Tratamiento y control de la calidad de las aguas. Editorial Díaz de Santos. España. 114 – 115.

Matsumura, Y., Yoshikata, K., Kunisaki, S., Tsuchido, T. 2003. Mode of Bactericidal Action of Silver Zeolite and Its Comparison with That of Silver Nitrate. *Applied and Environmental Microbiology*. 69. 4278–4281.

Milán, Z., De Las Pozas, C., Cruz, M., Borja, R., Sanchez, E., Ilangovan, K., Espinoza, Y., Luna, B. 2001. The removal of bacteria by modified natural zeolites. *Journal of Environmental Science and Health*. A36. 1073 – 1087.

Norma Mexicana NMX-AA-003-1980 Aguas Residuales. 1980. Muestreo. México. Diario Oficial de la Federación.

Norma Mexicana NMX-AA-051-SCFI-2001 Análisis de Agua. 2001. Determinación de metales por absorción atómica en aguas naturales, potables, residuales y residuales tratadas - método de prueba. México. Diario Oficial de la Federación.

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

Norma Mexicana NMX-AA-074-1981 Análisis de Agua. 1981. Determinación del ion Sulfato. México. Diario Oficial de la Federación.

Norma Mexicana NMX-AA-099-SCFI-2006 Análisis de Agua. 2006. Determinación de nitrógeno de nitritos en aguas naturales y residuales. México. Diario Oficial de la Federación.

Norma Oficial Mexicana NOM-001-SEMARNAT-1996. 2003. Que establece los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales en aguas y bienes nacionales. México. Diario Oficial de la Federación.

Norma Oficial Mexicana NOM-041-SSA1-1993 Bienes y servicios. 1995. Agua purificada envasada. Especificaciones sanitarias. México. Diario Oficial de la Federación.

Norma Oficial Mexicana NOM-127-SSA1-1994 Salud ambiental. 2000. Agua para uso y consumo humano. Límites permisibles de calidad y tratamientos a que debe someterse el agua para su potabilización. México. Diario Oficial de la Federación.

Norma Oficial Mexicana NOM-181-SSA1-1998 Salud ambiental. 2000. Agua para uso y consumo humano. Requisitos sanitarios que deben cumplir las sustancias germicidas para tratamiento de agua, de tipo doméstico. México. Diario Oficial de la Federación.

Ostroumov, F. M., Ortiz, L. E., Corona, C. P. 2002. Zeolitas de México: diversidad mineralógica y aplicaciones. Sociedad Mexicana de Mineralogía. México. 1 – 9.

Pérez, A. G. 2007. Química II Un enfoque constructivista. Parson Education de México. México. 72-73.

Pierce, B. A. 2010. Genética – un enfoque conceptual. Tercera edición. Editorial Médica Panamericana. España. 216.

Rai, M., Yadav, A., Gade, A. 2009. Silver nanoparticles as a new generation of antimicrobials. *Biotechnology Advances*. 27. 76 – 83.

Ramalho, R.S. 2005. Introduction to wastewater treatment processes. Segunda edición. Academic Press. Estados Unidos. 24 – 26.

Rastogi, S.C. 2005. Cell and molecular biology. Second Edition. New Age International. India. 181 – 183.

Rivera, G. M., Olgúin, M. T., Garcia, S. I., Alcántara, D., Rodríguez, F. G. 2000. Silver supported on natural Mexican zeolite as an antibacterial material. *Microporous and Mesoporous Materials*. 39. 431 - 444.

Rodríguez, F.G., Rodríguez, I. I. 1997. Eliminación de metales tóxicos mediante zeolitas naturales. Instituto Superior Minero Metalúrgico. Cuba. 225 – 230.

Rodríguez, C. E. 2006. Bacteriología general: principios y prácticas de laboratorio. Editorial EUCR. Costa Rica. 307.

Rosabal, C., Bogdanchikova, N., De la Rosa, I., Olgúin, M.T., Alcántara, D., Rodríguez, F. G. 2006. Bactericidal action of Cuban natural clinoptilolite containing clusters and nanoparticles of silver. *Zeolite '06-7th International Conference on the Occurrence, Properties, and Utilization of Natural Zeolites*. 88 – 89.

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

Rosegrant, W. M., Cai, X., Cline, A. S. 2002. Panorama Global del Agua hasta el Año 2025. International Food Policy Research Institute. Estados Unidos. 10 – 26.

Slawson, R. M., Le, H., Trevors, J. T. 1990. Bacterial interactions with silver. *Biology of Metals*. 3. 151-154.

Top, A., Ülkü, S. 2003. Silver, zinc and copper exchange in a Na-clinoptilolite and resulting effect on antibacterial activity. *Applied Clay Science*. 27. 13 – 19.

Venegas, E., Molina, G. 2010. Validación de métodos fisicoquímicos – manual de operación. Consejo Nacional de ciencia y tecnología (CONACYT). 37.

Wang, J., Huang, C. P., Pirestani, D., 2003. Interactions of silver with wastewater constituents. *Water Research*. 37.4444 – 4452.

Weber, J. W. 2003. Control de la calidad del agua – procesos fisicoquímicos. Editorial Reverté. España. 431 – 435.

World Health Organization (WHO). 2002. Silver and silver compounds: environmental aspects. WHO Library Cataloguing. Ginebra. 4 – 20.

World Health Organization (WHO). 2004. Guidelines for Drinking-Water Quality. Third edition. WHO Library Cataloguing. Ginebra. 142 - 144c.

Yamanaka, M., Hara, K., Kudo, J. 2005. Bactericidal Actions of a Silver Ion Solution on *Escherichia coli*, Studied by Energy-Filtering Transmission Electron Microscopy and Proteomic Analysis. *Applied and environmental microbiology*. 71. 7589 – 7593.

Zhang, H., Smith, J. A., Oyanedel-Craver, V. 2012. The effect of natural water conditions on the anti-bacterial performance and stability of silver nanoparticles capped with different polymers. *Water Research*. 46. 691 – 699.

Zodrow, K., Brunet, L., Mahendra, S., Li, D., Zhang, A., Li, Q., Alvarez, J. J. P. 2009. Polysulfone ultrafiltration membranes impregnated with silver nanoparticles show improved biofouling resistance and virus removal. *Water Research*. 43. 715 – 723.

ANEXOS

ANEXO A. Tabla de condiciones del muestreo del agua residual

	1 ^{er} muestreo	2 ^o muestreo
Clima	Ligeramente nublado	Soleado, despejado
Temperatura ambiente	25 °C	26 °C
Lluvia en las 24 horas anteriores al muestreo	Si	Si
Efluente		
Temperatura de la muestra	18 °C	18 °C
Apariencia	Color claro con ligera presencia de sólidos sedimentables	Color claro con ligera presencia de sólidos sedimentables
pH	Entre 5 y 6	Entre 5 y 6
Influente		
Temperatura de la muestra	18 °C	18 °C
Apariencia	Color café, turbia con presencia de sólidos sedimentables	Color café, turbia con presencia de sólidos sedimentables
pH	Entre 5 y 6	Entre 5 y 6
Otros		
Observaciones		Se realizó limpieza de los filtros percoladores de la planta 50 minutos antes de la toma de muestra.

ANEXO B. Tabla de condiciones del muestreo del agua residual (Continuación)

	3^{er} muestreo	4^o muestreo
Clima	Ligeramente nublado	Soleado, despejado
Temperatura ambiente	26 °C	26 °C
Lluvia en las 24 horas anteriores al muestreo	No	No
Efluente		
Temperatura de la muestra	18 °C	18 °C
Apariencia	Color claro con ligera presencia de sólidos sedimentables	Color claro con ligera presencia de sólidos sedimentables
pH	Entre 5 y 6	Entre 5 y 6
Influente		
Temperatura de la muestra	18 °C	18 °C
Apariencia	Color café, turbia con presencia de sólidos sedimentables	Color café, turbia con presencia de sólidos sedimentables
pH	Entre 5 y 6	Entre 5 y 6
Otros		
Observaciones	Se nota la presencia de algas en el efluente.	