

MATERIALES Y MÉTODOS

2.1.- Zeolita Clinoptilolita

Localización del depósito: En la Figura 2, se muestra la localización donde está ubicado el yacimiento de Clinoptilolita (zeolita natural), donde se recolectó las muestras para su estudio, en el municipio de Ures, Sonora, México, ubicado en las coordenadas geográficas 29° 29' 4.8" latitud Norte y 110° 19' 44.52" longitud Oeste.

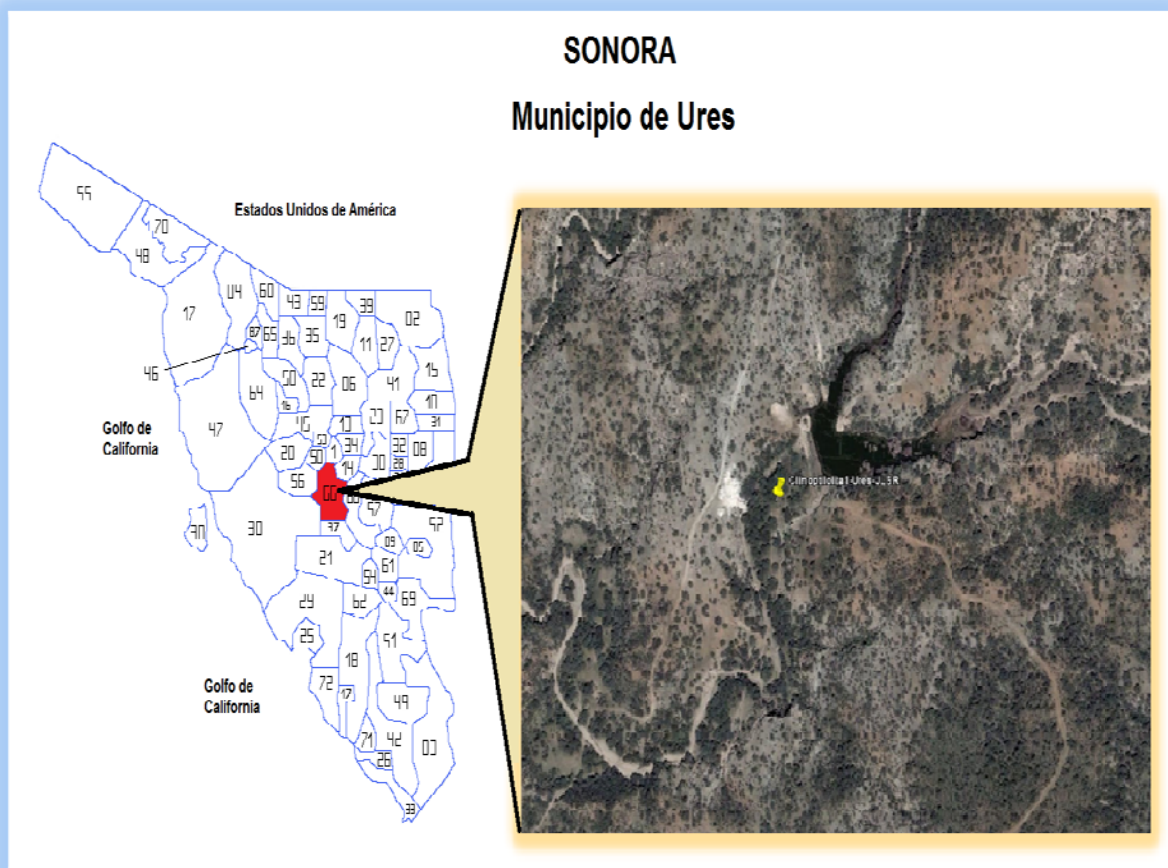


Figura 2.- Localización geográfica del yacimiento de Clinoptilolita (zeolita natural).

2.2.- Río San Miguel

Se recolectaron cuatro muestras de agua del Río San Miguel en las coordenadas geográficas 29° 28' 6.76' latitud Norte y 110° 44' 7.24" longitud Oeste, en el municipio de San Miguel de Horcasitas (Figura 3). El agua se recolectó de la parte central del río aproximadamente a unos 3 Km del poblado de San Miguel de Horcasitas, en el estado de Sonora, México, los muestreos fueron obtenidos de acuerdo al Manual de Métodos de Análisis,^[6] y el Manual de Aseguramiento de Calidad.^[5]

Con el fin de obtener resultados confiables y reproducibles que manifiesten el estado actual de un sistema acuático, se llevó a cabo el control de calidad antes del muestreo y durante su análisis. La metodología utilizada fue la recomendada por el Manual de Aseguramiento de la Comisión Nacional del Agua^[5]. Los resultados del presente trabajo fueron evaluados con los criterios y normas establecidas en México, los cuales establecen que las autoridades competentes podrán calificar a los diferentes cuerpos de agua como aptos para ser utilizados como fuentes de abastecimiento.

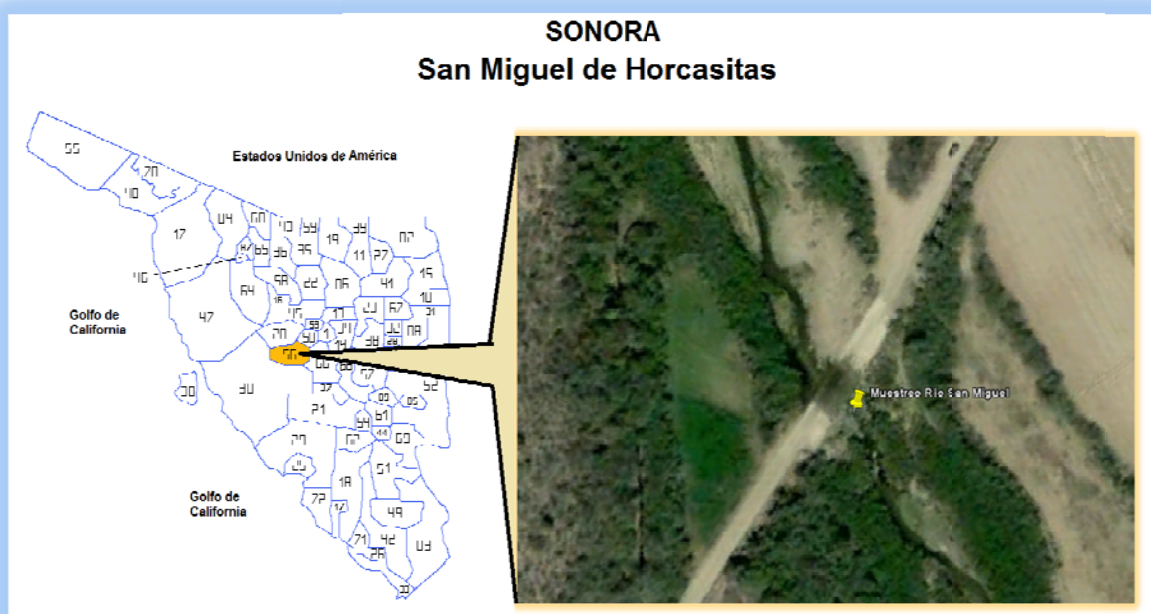


Figura 3.- Localización geográfica del muestreo en el Río San Miguel.

El agua del Río San Miguel fue comparado con los Criterios Ecológicos de Calidad de Agua, publicado en el Diario Oficial de la Federación el 2 de diciembre de 1989 ^[32].

Análisis Microbiológico: El control microbiológico consistió en la limpieza de equipos de muestreo, aseguramiento de la calidad de los medios de cultivo, control del área de siembra, control de equipo de laboratorio, control de reactivos, medios de cultivo y control durante el análisis. Así como los procedimientos de calibración y frecuencia, la toma de muestra de blancos, muestras duplicadas (precisión) y la exactitud, para observar el porcentaje de recuperaciones utilizadas en estándares de calidad. El procedimiento se presenta en el apéndice B.

2.3.- Preparación del filtro

1. En un tubo de Acrílico de 15 cm de largo por 1.25 cm de diámetro, se colocó una capa de 1 cm de arena sílica (previamente lavada y tamizada a 50 mallas), 8 cm de zeolita activada (7 g) y posteriormente 1 cm de arena.
2. El caudal de la bomba se fijó a $Q=50$ ml/min. Se tomaron 2,000 ml de agua del Río San Miguel, de los cuales, los primeros 100 ml son para estabilizar el filtro y el resto se utilizó para la investigación.
3. En la parte final del proceso de filtrado se encuentra una bolsa esterilizada, para la colecta del agua tratada y así poder realizar los análisis posteriores. En la Figura 4 se muestra el diagrama esquemático del prototipo para la desinfección de agua del Río San Miguel.

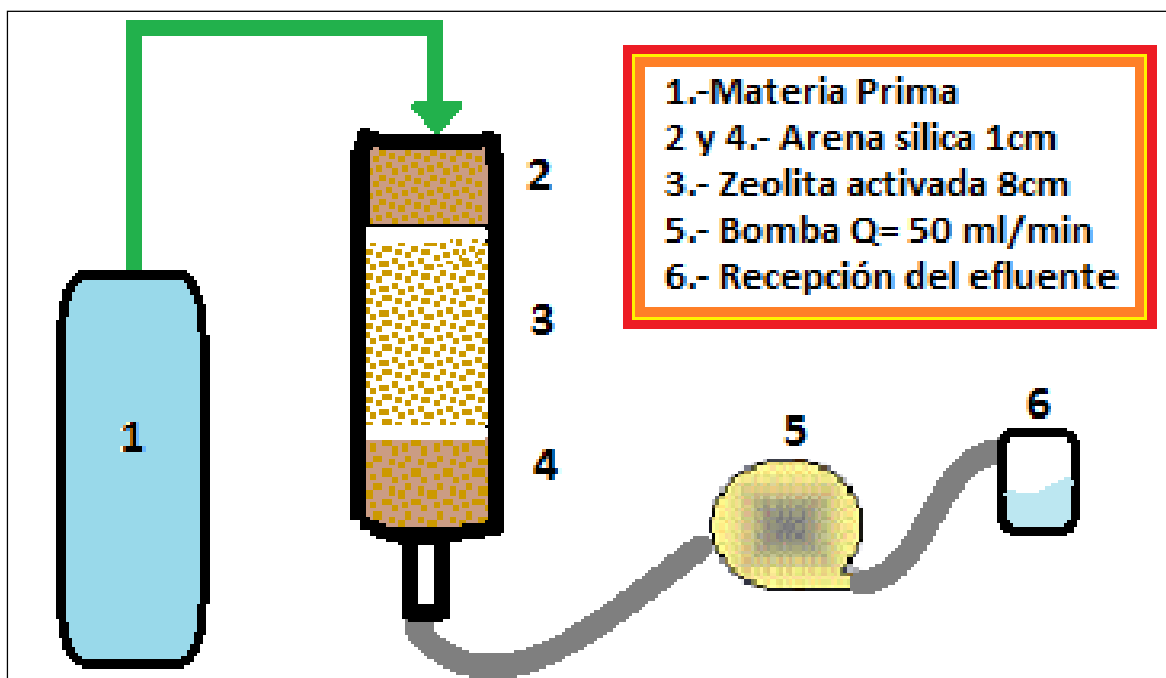


Figura 4.- Diagrama esquemático para la desinfección de agua por medio del filtro.

2.4.- Preparación de la Zeolita

La Zeolita se redujo de tamaño a través de una quebradora de quijada. El material de estudio se obtuvo a partir de una serie de tamizados entre 100 y 35 mallas USD Tayler, tomando como área de estudio un tamaño de partícula de 50 mallas (0.37 mm). Este se lavó con agua desionizada repetidamente hasta que se liberó por completo de polvos. Posteriormente se secó por 24 horas a 100°C en una estufa Tecno Dalvo. Finalmente se enfrió y se almacenó en un recipiente hermético para futuras pruebas.

2.4.1.- Difracción de Rayos X (DRX)

La identificación de la zeolita se llevó a cabo mediante la técnica de Difracción de Rayos X. Las muestras fueron preparadas previamente con el propósito de homogeneizarlas. Esta preparación consistió en la pulverización de las muestras hasta obtener un tamaño de partícula de -100 mallas. Posteriormente, los polvos fueron

colocados sobre porta muestras para su análisis en un Difractómetro de Rayos X (Philips 3040, localizado en el laboratorio de Microscopía del Departamento de Investigación en Polímeros y Materiales de la Universidad de Sonora.

2.4.2.- Análisis Termogravimétrico (TGA)

Las muestras de zeolita con un peso aproximado de 7 mg se calentó hasta 500 °C con una velocidad de calentamiento y enfriamiento de 10 °C min⁻¹ por el método de rampa. Para este análisis se utilizó un equipo SDT 2960 simultaneous DSC-TGA TA instruments, ubicado en el Departamento de Ingeniería Química y Metalurgia en la Universidad de Sonora.

2.4.3.- Microscopia Electrónica de Barrido (SEM)

Las microfotografías fueron tomadas a la zeolita natural, zeolita con nitrato de plata y a la zeolita con plata coloidal, con un microscopio electrónico de barrido JEOL (Scanning Electronic Microscope) 5410LV, con un haz de electrones de 15 kV de intensidad a alto vacío. Este estudio se realizó en el laboratorio de Microscopía del Departamento de Investigación en Polímeros y Materiales de la Universidad de Sonora.

2.5.- Activación de la Zeolita

A continuación se describen las técnicas de desinfección utilizadas, para la elaboración de este proyecto. Los métodos utilizados fue la desinfección química, de la sección de los halógenos y metales, donde se encuentra el Iodo, Cloro y Plata, se manejaron por sus características desinfectantes para agua, ya que los desinfectantes no solo deben matar a los microorganismos sino que deben además tener un efecto residual, que significa que se mantienen como agentes activos en el agua después de la

desinfección para prevenir el crecimiento de los microorganismos provocando la contaminación del agua.

2.5.1 Activación de Zeolita con Yodo

- 1) Preparación de la solución de yodo: en 500 ml de agua destilada se agregó 3 g de Yodo y 9 g de Yoduro de potasio (KI).
- 2) Posteriormente se agregó 68 g de zeolita. En el caso de la solución de yodo se mantuvo en un vaso precipitado cubierto, para evitar con ello la exposición a la luz y el deterioro de la solución. Se dejó en reposo durante un periodo de 24 horas a temperatura ambiente.
- 3) La zeolita ya activada se decantó y se lavó con un litro de agua destilada tibia y posteriormente con un litro de agua destilada fría.
- 4) Se secó en un horno durante 24 horas a una temperatura de 100 °C.
- 5) Se almacenó en recipientes herméticos para su posterior utilización.

2.5.2 Activación de Zeolita con Cloro

- 1) Preparación de la solución de cloro: en 500 ml de agua destilada se agregó hipoclorito de sodio granular hasta su saturación.
- 2) A continuación se repiten los pasos 2 al 5 descritos en la activación del yodo.

2.5.3 Activación de Zeolita con Plata

- 1) Preparación de la solución de plata: en 500 ml de agua destilada se agregó 40 g de nitrato de plata (AgNO_3).
- 2) A continuación se repiten los pasos 2 al 5 descritos en la activación del yodo.

El criterio para evaluar la eficiencia de cada uno de los procesos de activación está en función de la eliminación de microorganismos del grupo coliforme. Este grupo coliforme incluye todas las bacterias aeróbicas y anaeróbicas facultativas, Gram-negativas no esporuladas en forma de bacilos que fermentan la lactosa con producción de gas en 48 horas a 35 °C. La prueba para Coliformes se llevó a cabo con la técnica de tubos de fermentación múltiple, cuyos resultados de las réplicas y diluciones son reportadas en término del número más probable (NMP) de organismos presentes. Este número está basado en ciertas fórmulas de probabilidad y proporcionan una estimación de la densidad de coliformes en la muestra. La prueba comprende dos etapas, una presuntiva en donde se supone la presencia de bacterias coliformes totales y fecales, y una confirmativa que, dependiendo del medio y la temperatura de incubación utilizada, se corrobora la presencia de bacterias coliformes totales y fecales. Las bacterias coliformes fecales se definen como aquellas que tienen la habilidad para fermentar la lactosa en medio EC (*Escherichia coli*) con producción de gas en 24 horas a 44.5 ± 0.2 °C, es una metodología práctica para diferenciar los coliformes de origen fecal de las fuentes de origen no fecal, el cual, además de lactosa contiene sales de verde billis brillante que inhiben el crecimiento de nuevos organismos formadores de esporas. Esta prueba es usada como un procedimiento de confirmación del cultivo de coliformes obtenidos de la prueba presuntiva. ^[4]

El agua desinfectada se comparó con la NOM-127-SSA1-1994, las cuales manifiestan los límites máximos permisibles de calidad y los tratamientos de potabilización de agua para uso y consumo humano que deben cumplir los sistemas de abastecimiento públicos y privados o cualquier persona física o moral que la distribuya en todo el territorio nacional.

2.6.- Adsorción de Plata en la Zeolita

Una muestra predeterminada de zeolita se pone en contacto con una solución al 12% de Nitrato de plata (AgNO_3) por un periodo de 72 horas, posteriormente la zeolita se decanta y lava con agua desionizada repetidamente para eliminar cualquier residuo de Nitrato de plata (AgNO_3) que no se haya adsorbido en la superficie de la zeolita. Por último el material se seca en la estufa a 100°C por 24 horas se enfría y se almacena.

2.7.- Fijación y/o Estabilización de la Plata en la Zeolita

La plata coloidal está constituida por pequeñas partículas de plata metálica que, a su vez, están formadas por muchos átomos. Las observaciones del microscopio de las reacciones de cementación muestran que el metal cementado plata coloidal (Ag^0) es depositado en la superficie creciente mientras el metal disuelto es ionizado y entra en la solución. ^[24]

La plata adsorbida sobre la superficie de la zeolita se encuentra como nitrato (es como una sal), además en algunos casos puede ser tóxica, y no es la forma efectiva para utilizarse como agente biocida, por lo que, bajo ciertas condiciones puede liberarse de la superficie de la zeolita y ser transformada a plata elemental en forma de coloides, utilizando el proceso electroquímico de cementación. ^[24]

Para llevar a cabo la reacción de cementación es importante conocer el potencial estándar de oxidación a 25°C , para el $\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{+2} + 2\text{e}^-$, con 0.76 volts y para el $\text{Ag} \rightarrow \text{Ag}^+ + 2\text{e}^-$, se necesita una energía de -0.80 volts. Además de que pueden predecirse en base al potencial del electrodo medido por la celda de reacción. Por lo tanto, un conocimiento de la cinética de reacción de cementación y los mecanismos, es esencial para mayor eficiencia y economía del proceso. ^[24] A continuación se mostrarán los procesos de

cementación natural y asistida, utilizando los sistemas de contacto directo e indirecto bajo las mismas condiciones y así poder obtener nanopartículas de plata.

2.7.1.- Cementación Natural

Proceso 1

En un vaso de precipitado de 250 ml con zeolita activada, se introduce un tubo perforado con polvo de zinc al 99.9% y 180 ml de una solución de nitrato de potasio (KNO_3) al 1%. Se deja reposar por 24 horas. (Figura 5)



Figura 5.- Contacto directo del zinc con la zeolita activada en solución de nitrato de potasio.

Proceso 2

En uno de los tanques interconectados según la Figura 6, se introduce zeolita activada con nitrato de plata (AgNO_3), en el otro tanque se introduce el polvo de zinc al 99.99%. Se agregan 300 ml de nitrato de potasio (KNO_3) al 1% en solución. Se deja reposar por 24 horas. (Figura 7).



Figura 6.- Prototipo de los Tanques Interconectados



Figura 7.- Proceso separado del zinc y la zeolita activada en solución de nitrato de potasio

2.7.2.- Cementación Asistida

Proceso 3

Al mismo procedimiento descrito en el paso uno, se deja reposar por 24 horas, con un potencial eléctrico de 2 volts. (Figura 8)

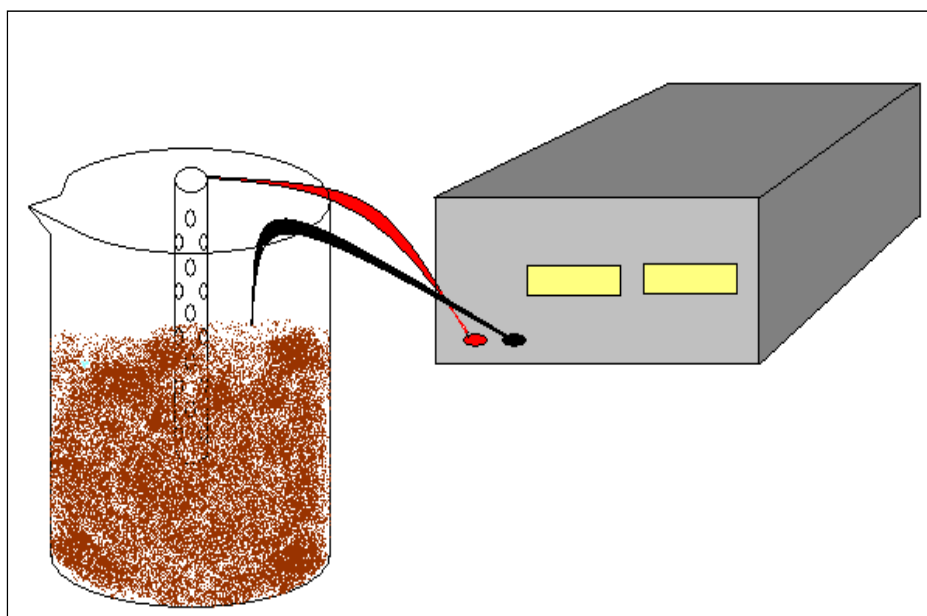


Figura 8.- Contacto directo del zinc con la zeolita activada en solución de nitrato de potasio, con 2 volts de corriente eléctrica.

Proceso 4

Al sistema descrito en el paso dos, se deja reposar por 24 horas, con potencial eléctrico de 2 volts. (Figura 9). Una vez transcurridas las 24 horas de contacto se retira el tubo perforado con el polvo de zinc y la solución de nitrato de potasio. La zeolita activada se lava repetidas veces con agua desionizada y posteriormente se coloca en la estufa de secado por 24 horas a 100 °C. Se retira el vaso de la estufa y se enfría a temperatura ambiente, se almacena en un recipiente hermético para su posterior utilización.

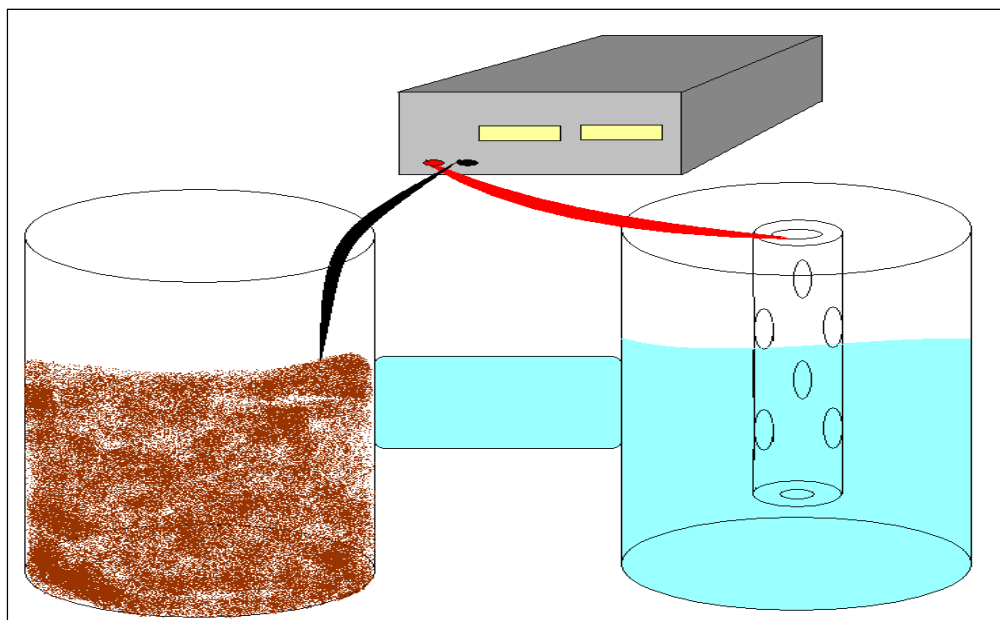


Figura 9.- Proceso separado del zinc y la zeolita activada en solución de nitrato de potasio y con corriente eléctrica de 2 volts.

A los cuatro procesos descritos anteriormente, se le realizaron análisis de contenido de plata y zinc, el cual se realizó en un equipo de adsorción atómica del Laboratorio de Servicios Analíticos del Departamento de Ingeniería Química y Metalurgia en la Universidad de Sonora, en base al Manual de Métodos Analíticos para Rocas.^[10]

2.8.- Análisis Estadístico

Este análisis se realizó mediante el método bi-factorial de Friedman, para aprobar o rechazar las hipótesis de la investigación, las cuales se muestran a continuación con una confiabilidad de 0.95:

H₀: la desinfección del agua del Río San Miguel, la cual determina que la zeolita (Clinoptilolita) activada con plata coloidal elimina los microorganismos en número y tipo que lo clasifiquen, según las normas y genera agua potable.

Ha: la zeolita (Clinoptilólita) activada con plata coloidal no elimina los microorganismos patógenos presentes en el agua del Río San Miguel.

La función de el análisis de varianza bifactorial por rangos de Friedman requiere de que al menos los datos estén en escala ordinal, por lo que las k muestras son del mismo tamaño y por lo tanto el número de casos N es el mismo en cada una de las muestras. Los datos que emplea esta prueba utilizan rangos, los cuales varían de 1 a k.

Procedimiento:

1. Primeramente se presentan los datos en cada tabla de doble entrada con N renglones (estaciones o muestreos) k columnas (condiciones o variables).
2. Se ordenan por rangos los datos en cada renglón de 1 a K.
3. Se determina la sumatoria de los rangos en cada columna (R_j).
4. Se calcula el valor estadístico de prueba (Fr), según el caso que haya o no empates entre los rangos de cualquier grupo o renglón, con la finalidad de corregir y modificar la distribución muestral.

Ecuación de Friedman (sin empates):

$$Fr = \left[\frac{12}{NK(K+1)} \sum_{j=1}^K R_j^2 - 3N(K+1) \right] \quad (1)$$

Donde: N = Numero de renglones (estaciones o muestreos), K = Numero de columnas (variables o condiciones), R_j = Suma de rangos en la j-ésima columna (suma de los rangos para la variable j-ésima) y Σ= sumatoria de los cuadrados de los rangos de todas las condiciones ecuación de Friedman para empates.

El estadístico de prueba Fr, corregido para modificar la distribución de las muestras.

$$Fr = \frac{12 \sum_{j=1}^K \left[R_j - \frac{n(K+1)}{2} \right]^2}{nK(K+1) - \frac{1}{K+1} \sum_{i=1}^n \left\{ \left(\sum_{j=1}^K t_{i,j}^3 \right) - K \right\}} \quad (2)$$

Donde: g_i: Números de conjuntos de rangos empleados en el i-ésimo grupo y t_{j,i}: Tamaño de j-ésimo conjunto de rangos empleados en el i-ésimo grupo.

5. El método para determinar la probabilidad de ocurrencias de un valor observado del estadístico de prueba (F_r), cuando H_0 es verdadera, depende del tamaño de N y de K .
 - a. Las tablas de distribución, proporciona los valores críticos seleccionados de F_r , para N y K pequeñas, cuando $n=2, \dots, 13$; y $K=6$.
 - b. Para los valores mayores de N y K , la probabilidad asociada se determina haciendo referencia a la distribución de χ^2 con grados de libertad $(gl)=K-1$.
6. Si la probabilidad proporcionada por el estadístico de prueba es igual o mayor que el nivel de significancia α , se rechaza H_0 .
7. Si H_0 es rechazada, se realizan las comparaciones múltiples entre grupos o condiciones, para determinar cuáles diferencias entre las condiciones son significativas. ^{[7] [33]}