



**UNIVERSIDAD MICHOACANA DE
SAN NICOLAS DE HIDALGO**



FACULTAD DE QUÍMICO FARMACOBIOLOGÍA

Titulo de Tesis:

**“EMPLEO DE PLATA SOPORTADA EN ALUMINOSILICATOS
COMO AGENTE BACTERICIDA (E. coli)”**

TESIS PARA OBTENER EL TITULO DE QUIMICO
FARMACOBIOLOGO

Presentado por:

p. Q. F. B. MARIANA MEJIA OLVERA

Asesor de Tesis:

M.C. ROBERTO GUERRA GONZALEZ

Co-asesor:

D.C. JOSE LUIS RIVERA ROJAS

Revisores:

M.C. ELISA LÓPEZ LOEZA

M.C. MARIA TERESA REYES REYES

D.C. JOSE LUIS TAPIA HUERTA

Morelia, Michoacán

Mayo de 2011

AGRADECIMIENTOS

Al finalizar un trabajo tan arduo y lleno de dificultades como es el desarrollo de una tesis es inevitable que te asalte un muy humano egocentrismo que te lleve a concentrar la mayor parte del mérito en el aporte que has hecho. Sin embargo, el análisis objetivo te muestra inmediatamente que la magnitud de ese aporte hubiese sido imposible sin la participación de personas e instituciones que han facilitado las cosas para que este trabajo llegue a un feliz término. Por ello es para mí un verdadero placer utilizar este espacio para ser justa y consecuente con ellas, expresando mis agradecimientos:

Primero y antes que nada, dar gracias a Dios, por estar conmigo en cada paso que doy, por fortalecer mi corazón e iluminar mi mente y por haber puesto en mi camino a aquellas personas que han sido mi soporte y mi compañía durante todo el periodo de estudio.

Debo de agradecer de manera especial al M.C. Roberto Guerra González, por aceptarme para la realización de esta tesis bajo su dirección. Su apoyo y confianza en mi trabajo y su capacidad para guiar mis ideas, ha sido un aporte invaluable. Muchas gracias.

Quiero expresar mi más sincero agradecimiento al Q.F.B. Ricardo Vega Tavera, jefe del Laboratorio de Microbiología Q.B.P. Alicia Gómez Reyes, de la Facultad de Químico Farmacobiología de la UMSNH; por haber facilitado los medios suficientes para llevar a cabo algunas actividades propuestas durante el desarrollo de la tesis. Gracias.

Agradezco de manera especial al D.C. Ricardo Rangel Segura por amabilidad y disponibilidad durante mi estancia en el Laboratorio de Catálisis del Posgrado de Ingeniería Química de la UMSNH. Y a la administración de la Facultad de Ingeniería Química. Muchas gracias.

Quiero recordar también a mis compañeras que realizaron sus proyectos de fin de carrera conmigo, tengo solo palabras de agradecimiento, especialmente por aquellos momentos en los que pude ser inferior a sus expectativas; ha sido un camino largo y duro, en el que algunas veces, la fijación por lograr tus objetivos te hace olvidar la importancia del contacto humano. Debo agradecer a Elizabeth y Lizeth por su colaboración y valiosos aportes realizados durante las inmensas sesiones que llevamos a cabo. Su trabajo también ha sido importante para que esta tesis llegara a un buen puerto.

Como en todas las actividades de la vida siempre al final hay algunos criterios que te permiten priorizar y es por ello que debo resaltar el agradecimiento al Personal del Laboratorio 2001 y Q.F.B. Ma. Teresa García Fuentes, siempre generosa y dispuesta como pocos, quien además de brindarme sus conocimientos y experiencias profesionales desde el primer momento, me ha permitido estar en su equipo de trabajo y dar mis primeros pasos profesionales que a las vez se convirtieron en una base solida de hábitos de trabajo con los cuales afrontar el futuro. Muchas gracias.

Y por su puesto, el agradecimiento más profundo y sentido va para mi familia. Sin su apoyo, colaboración e inspiración habría sido imposible recorrer este duro camino. A mis padres Martina y Mariano, por su sacrificio, por su ejemplo de superación, por su comprensión y confianza, por su amor y amistad incondicional, porque sin su apoyo no hubiera sido posible la culminación de mi carrera profesional, a mi hermano Adrián por su inteligencia y generosidad; a mis hermanas Lupita y Montse por su alegría y ganas de seguir adelante y por supuesto a mi Abuelita Eulalia por sus sabios consejos.

Como olvidar a los grandes amigos Abel, Elizabeth, Chucho y Lizeth por los buenos y malos momentos durante mi estancia en la facultad. A si mismo a todos los buenos amigos que deje en Maravatío al partir detrás de mi sueño que hoy se cumple. Muchas gracias a todos.

CONTENIDO

INDICE DE FIGURAS	vi
INDICE DE TABLAS.....	vii
INDICE DE GRAFICAS	vii
GLORSARIO	viii

INDICE GENERAL

RESUMEN	1
Capitulo 1. INTRODUCCIÓN	2
1.1 E.coli.....	3
1.2 Agua residual	5
1.3 Plata coloidal/iónica.....	6
1.4 Zeolita.....	7
Capítulo 2. ANTECEDENTES	9
Capítulo 3. OBJETIVOS.....	13
3.1 Objetivo general	13
3.2 Objetivos particulares	13
Capítulo 4. JUSTIFICACIÓN.....	14
Capítulo 5. HIPÓTESIS	15

Capítulo 6. DESARROLLO	16
6.1 Estructuras zeolíticas	16
6.2 Clinoptilolita	17
6.3 Metalosilicatos	19
6.4 Síntesis de zeolitas	20
6.4.1 Formación geológica de las zeolíticas	21
6.4.2 Síntesis mediante transformaciones hidrotérmicas de zeolitas y otros silicatos naturales	22
6.5 Técnicas de caracterización	23
6.5.1 Difracción de rayos X (DRX)	25
6.5.2 Resonancia magnética nuclear (RMN)	28
6.5.3 Microscopía electrónica	32
6.5.3.1 Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM)	33
6.5.4 Espectroscopia infrarroja	34
6.5.4.1 Modificaciones estructurales	35
6.5.4.2 Relación Si/Al intrarreticular	36
6.5.4.3 Orden estructural	37
6.5.4.4 Influencia de la temperatura	37
6.5.4.5 Influencia del contenido catiónico	38
6.5.5 Espectroscopia de fotoelectrones X (XPS)	40
6.5.6 Métodos térmicos	41
6.5.6.1 Análisis térmico diferencial (ATD) y térmico gravimétrico (ATG)	42
6.5.6.2 Desorción y reducción a temperatura programada (TPD y TPR)	44
6.5.7 Métodos de adsorción	44
6.5.7.1 Determinación del grado de cristalinidad por adsorción física de N ₂	47

Capítulo 7. ANÁLISIS, RESULTADOS Y OBSERVACIONES	48
7.1 Análisis.....	48
7.1.1Preparación del material antibacterial	48
7.1.2 Preparación de la bacteria	48
7.1.3Solución de prueba	48
7.2Resultados y observaciones.....	50
7.2.1Tubo A CLIN_Ag-100-0.1.....	50
7.2.2Tubo B CLIN_Ag-138-0.1.....	51
7.2.3Tubo C CLIN_Ag-138-0.05	52
7.2.4Tubos A, B y C.....	53
7.2.5Tubos A, B, C y BLANCO	54
7.3Discusión de resultados	57
Capítulo 8. CONCLUSIONES	59
Capítulo 9. RECOMENDACIONES.....	60
Capítulo 10. BIBLIOGRAFÍA	61
Capítulo 11. APENDICE.....	65

INDICE DE FIGURAS

Figura 1. Estructura de <i>Escherichia coli</i>	3
Figura 2. Unidades secundarias de construcción, SBU.....	16
Figura 3. Cristales de una clinoptilolita	18
Figura 4. Componentes principales en la estructura de la clinoptilolita	18
Figura 5. Espectros de RMN ²⁹ Si de alta resolución.....	30
Figura 6. Espectros de RMN de ²⁷ Al de zeolitas desaluminadas.....	31
Figura 7. Espectros IR de zeolitas ultraestabilizadas por self-steaming	35
Figura 8. Espectros IR de muestras sintetizadas con diferentes relaciones (TPA) ₂ O/SiO ₂	36
Figura 9. Frecuencias de vibración de varias bandas infrarrojas.....	36
Figura 10. Frecuencia de vibración de varias bandas infrarrojas	37
Figura 11. Desplazamiento de la frecuencia de la banda de tensión	38
Figura 12. Transmitancia relativa T ₃ /T ₆	39
Figura 13. Frecuencia de deformación	39
Figura 14. Métodos térmicos de caracterización de catalizadores y zeolitas	42
Figura 15. Clasificación de las isotermas de adsorción según Brunauer	46
Figura 16. Isotermas de adsorción de zeolitas Y	46
Figura 17. Solución de prueba (caldo de cultivo tripticaseína)	49
Figura 18. Agar Mac-Conkey empleado en el método de estriado.....	49
Figura 19. Crecimiento de E. coli expuesta a CLIN_Ag-100-0.1	50
Figura 20. Crecimiento de E. coli expuesta a CLIN_Ag-138-0.1	51
Figura 21. Crecimiento de E. coli expuesta a CLIN_Ag-138-0.05	52
Figura 22. Crecimiento de colonias de E. coli expuesta a CLIN_Ag-100-0.1, CLIN_Ag-138-0.1, CLIN_Ag-138-0.05 y BLANCO	56

INDICE DE TABLAS

Tabla 1. Localización de Clinoptilolita en México	10
Tabla 2. Nomenclatura y propiedades de las variedades heulandita (HEU)- clinoptilolita (CLIN)	19
Tabla 3. Procesos industriales de producción de zeolitas sintéticas.....	23
Tabla 4. Abreviaturas de nombres de métodos analíticos empleados en la caracterización de catalizadores	25
Tabla 5. Energías de enlace para elementos ligeros	41
Tabla 6. Conteo de E. coli del tubo A y Blanco	50
Tabla 7. Conteo de E. coli del tubo B y Blanco	51
Tabla 8. Conteo de E. coli del tubo C y Blanco.....	52
Tabla 9. Comparación del conteo de colonias de E. coli de tubos A, B y C	53
Tabla 10. Comparación del conteo de colonias de E. coli de tubo A, B, C y BLANCO.....	54
Tabla 11. Relación de Colonias con respecto del Tiempo	55

INDICE DE GRAFICAS

Gráfico 1. Crecimiento de E. coli expuesta a CLIN_Ag-100-0.1.....	50
Gráfico 2. Crecimiento de E. coli expuesta a CLIN_Ag-138-0.1.....	51
Gráfico 3. Crecimiento de E. coli expuesta a CLIN_Ag-138-0.05.....	52
Gráfico 4. Grafica comparativa del crecimiento de colonias de E. coli expuesta CLIN_Ag-100-0.1, CLIN_Ag-138-0.1 y CLIN_Ag-138-0	53
Gráfico 5. Comparación del crecimiento de colonias de E. coli expuesta a CLIN_Ag-100-0.1,CLIN_Ag-138-0.1, CLIN_Ag-138-0.05 y BLANCO	54

GLOSARIO

ADSORCIÓN *

Es un proceso de separación y concentración de uno o más componentes de un sistema sobre una superficie sólida o líquida. Los distintos sistemas heterogéneos en los que puede tener lugar la adsorción son: sólido-líquido, sólido-gas y líquido-gas. Como en otros procesos de este tipo, los componentes se distribuyen selectivamente entre ambas fases.

ALUMINOSILICATOS *

Es una roca volcánica esencialmente de minerales hormíticos de estructura tetraédrica. Pertenece al grupo de los tectosilicatos, con estructura en cadenas. Esta formada por la descomposición de cenizas vítreas de los volcanes apagados o por alteraciones in situ de minerales.

BACTERICIDA *

Agente capaz de provocar la muerte a las bacterias.

CLUSTER *

Es un grupo de dos o más átomos metálicos entre los cuales hay una densidad electrónica de enlace. Sin embargo, muchas veces también se utiliza el termino cluster para señalar complejos polinucleares (agregados) del tipo clásico.

DECONVOLUCIÓN *

El concepto de deconvolución es ampliamente utilizado en las técnicas del tratamiento de señales y del tratamiento de la imagen. Puesto que estas técnicas son alternadamente ampliamente utilizadas en muchos de las disciplinas científicas de la ingeniería de y, la deconvolución encuentra muchos usos.

DESORCIÓN *

Es el fenómeno por el que una sustancia esté lanzada o a través de una superficie. Este proceso es el contrario de absorción (es decir, adsorción y absorción). Esto ocurre en un sistema que está en el estado del equilibrio de la absorción entre la fase a granel (líquido, es decir. solución del gas o del líquido) y una superficie adsorbente (sólido o límite que separa dos líquidos). Cuando la concentración (o la presión) de la sustancia en la fase a granel se baja, algo de la sustancia absorbida cambia al estado a granel.

ESTRUCTURA CRISTALINA*

Se define como el arreglo espacial de átomos en la celda unitaria y su relación entre ellos, esto significa las distancias y los ángulos interatómicos.

FLUJO PIROCLÁSTICO *

Se denomina flujo piroclástico a un fenómeno que acompaña a la erupción de un volcán. También es llamado nube piroclástica, colada piroclástica o nube ardiente. Este fenómeno se produce cuando lava con alto contenido en gases (por ejemplo dióxidos, sulfuros o vapor de agua) se enfría y descomprime al alcanzar la superficie durante una erupción volcánica.

INTUMESCENCIA *

(Del latín in, en, y tumescere, hincharse). «Aumento de volumen del cuerpo o de una de sus partes».

ISOTERMA *

Es una curva que une los puntos, en un plano cartográfico, que presenta las mismas temperaturas en la unidad de tiempo considerada. Así para una misma área, se puede diseñar un gran número de planos con isotermas.

ISOTROPÍA *

Es la característica de los cuerpos cuyas propiedades físicas no dependen de la dirección. Es decir, se refiere al hecho de que ciertas magnitudes vectoriales commensurables, dan resultados idénticos con independencia de la dirección escogida para dicha medida. Cuando una determinada magnitud no presenta isotropía decimos que presenta anisotropía.

PLATA COLOIDAL *

Es el resultado de un proceso electromagnético que atrae las partículas submicroscópicas de plata (en el rango de micras) de un pedazo más grande de plata pura en agua. Estas partículas se mantienen en suspensión por la carga eléctrica pequeña en cada átomo. Como diminutas partículas, la plata puede penetrar más fácilmente y viajar por todo el cuerpo.

PLATA IONICA *

Es una solución compuesta de agua y los iones de plata *solo átomo* (disolución de plata) y *no* contiene *partículas de plata*. La plata iónica es conductor y la conductividad eléctrica está directamente relacionado con la concentración iónica. Los iones en disolución permanecen dispersos debido a la repulsión mutua creada por la carga iónica.

SINTERIZACIÓN *

La fase de sinterización consiste en el tratamiento isotérmico de la pieza en verde durante el tiempo de operación, t_s , y la temperatura, T_s , habitualmente inferior a la de fusión de sus partículas, e inferior a las de cambio alotrópico si lo tuviera.

Por medio de la sinterización, la pieza en verde se transforma en una pieza con la resistencia necesaria para ser aplicada con fines industriales, lo que se logra por la consolidación y extensión de las uniones cohesivas intersuperficiales.

SUPERCAJA α *

Es la unión de cajas sodalitas, por cuatro de sus caras cuadradas, con los dobles anillos de cuatro tetraedros conducen a un poliedro, el cual encierra una gran cavidad conocida como supercaja α .

UNIDAD ESTRUCTURAL BASICA *

También llamada “unidad primaria de construcción”, es la configuración tetraédrica de cuatro átomos de oxígeno alrededor de un átomo central, generalmente de Si y Al (TO_4).

RESUMEN

En este trabajo investigamos las propiedades antibacterianas de la plata soportada en aluminosilicatos* para la eliminación de bacterias gram-negativas. El patógeno evaluado fue *Escherichia coli*, su evaluación se realizó en placas de agar por presentar una mayor facilidad que en los sistemas líquidos, el material de tratamiento fue zeolita *clinoptilolita (CLIN)* a diferentes concentraciones de HNO_3 y temperatura de sinterización*, la determinación del número de unidades formadoras de colonias (UFC/ml), se realizó empleando la técnica de conteo de colonias.

La evaluación a nivel laboratorio muestra la efectividad bactericida* del material ante la *E. coli* la cual fue reducida significativamente o completamente eliminada en poco tiempo de contacto.

Capítulo 1. INTRODUCCIÓN

El tratamiento eficaz de las aguas ha sido el factor más importante que ha determinado los avances realizados en salud pública en el último siglo. Las prácticas eficaces de tratamiento de agua no se instauraron hasta el siglo XX, hasta entonces, la potabilización del agua se limitaba a la filtración para reducir la turbidez. Aunque la filtración disminuye de forma significativa la presencia de microorganismos en el agua, muchos microorganismos son capaces de pasar a través de los filtros. La desinfección adecuada de los suministros de agua municipal elimina virtualmente estos coliformes.

De todos los organismos coliformes, solo los de *E. coli* tienen un origen específicamente fecal, pues están siempre presentes en grandes cantidades en las heces de los seres vivos de sangre caliente y rara vez se encuentran en agua o suelo que no haya sufrido algún tipo de contaminación fecal. Por tanto, se considera que la detección de éstos como organismos fecales o la presunción de *E. coli* constituye una información suficiente como para estimar la naturaleza fecal de dicha contaminación. Es poco probable que en el sistema de explotación se desarrollen nuevamente organismos fecales (Deaner, 1969), salvo que existan los suficientes nutrientes bacterianos (Block, 1996).

La plata es un metal lustroso de color blanco-grisáceo, en la mayor parte de sus aplicaciones, la plata se alea con uno o más metales, entre las aleaciones en que es un componente importante están las amalgamas dentales, metales para cojinetes y pistones de motores. Si bien la plata es el metal noble más activo químicamente, no es muy activa comparada con la mayor parte de los otros metales. No se oxida fácilmente (como el hierro), pero reacciona con el azufre o el sulfuro de hidrógeno, la plata no reacciona con ácidos diluidos no oxidantes (ácidos clorhídrico o sulfúrico) ni con bases fuertes (hidróxido de sodio). Sin embargo, los ácidos oxidantes (ácido nítrico o ácido sulfúrico concentrado) la disuelven al reaccionar para formar el ion positivo de la plata, Ag^+ . Aunque la plata no se oxida cuando se calienta, puede ser oxidada química o electrolíticamente

para formar óxido o peróxido de plata, un agente oxidante poderoso. Por esta actividad, se utiliza mucho como catalizador oxidante en la producción de ciertos materiales orgánicos.

1.1 *E. coli*

El gran grupo de bacilos Gram negativos no exigentes incluye diferentes familias y géneros, muchos de ellos muy frecuentes en patología médica. Comparten algunas características tales como poseer en su pared externa un lipopolisacárido (LPS), que les otorga características patogénicas particulares, tóxicas, la llamada endotoxina de las bacterias Gram negativas. En su estructura se distinguen tres tipos de antígenos: antígeno somático (Ag O) constituido por el lipopolisacárido (LPS) de la membrana externa, H ó antígeno flagelar y Vi ó antígeno capsular. Muchos de ellos son ubicuos, encontrándose muy difundidos entre los animales y la naturaleza, pudiendo causar enfermedad en el hombre y animales como es el caso de *E. coli* (Figura 1).

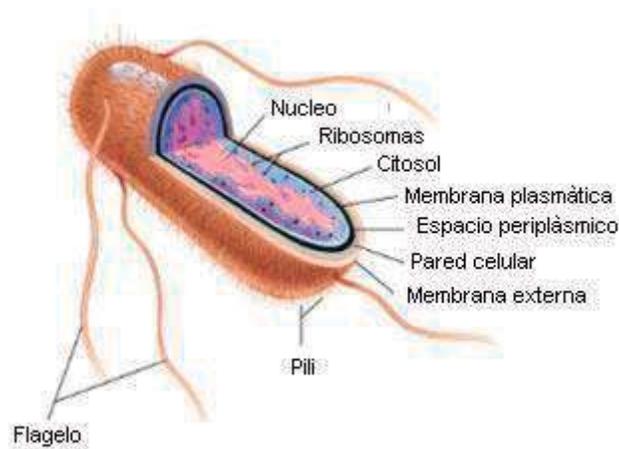


Figura 1. Estructura de *Escherichia coli*.

E. coli es una de las especies bacterianas más minuciosamente estudiadas, y no solamente por sus capacidades patogénicas, sino también como sustrato y modelo de investigaciones metabólicas, genéticas, poblacionales y de diversa índole (Neidhardt, 1999). Forma parte de la familia *Enterobacteriaceae*. Ella está integrada por bacilos Gram negativos no esporulados, móviles con flagelos

peritricos o inmóviles, aerobios-anaerobios facultativos, capaces de crecer en Agar MacConkey y en medios simples con o sin agregado de NaCl, fermentadores y oxidativos en medios con glucosa u otros carbohidratos, catalasa positivos, oxidasa negativos, reductores de nitratos a nitritos, y poseedores de una proporción G+C de 39 a 59% en su ADN. Se trata de bacterias de rápido crecimiento y amplia distribución en el suelo, el agua, vegetales y gran variedad de animales. En conjunto, la importancia de las enterobacterias en patología humana puede cuantificarse constatando que constituyen el 50% aproximadamente de todos los aislamientos clínicamente significativos en los laboratorios microbiológicos, y hasta el 80% de todos los bacilos Gram negativos identificados.

Se clasifican en más de 170 serogrupos O según las características antigénicas de su LPS, y en serotipos por la combinación de antígenos O y H flagelares. Otros antígenos presentes en distintas cepas (capsulares, fimbriales y otros) han sido empleados para su clasificación o identificación (Drasar y Hill, 1974).

Como integrante de la flora normal del hombre y de muchos animales, se le considera un germen indicador de contaminación fecal cuando está presente en el ambiente, agua y alimentos, junto con otros similares agrupados bajo la denominación de "bacterias coliformes". Estas son enterobacterias que pertenecen al género *Escherichia*. Son gérmenes de gran ubicuidad y capacidad de proliferación, y a la vez de fácil cultivo e identificación, y por lo tanto muy útiles como indicadores de contaminación, pero no son enteropatógenos como grupo, y por lo tanto su presencia en alimentos, ambiente o paciente no certifica la etiología de una infección intestinal (Nataro y Kaper, 1998).

Cuando *E. coli* esta presente en un gran número, la interpretación es que ha tenido lugar una fuerte contaminación por desechos animales o humanos. Si el número de *E. coli* es pequeño indica que la contaminación es del mismo tipo, pero menos reciente o menos importante. Si se detectan coliformes pero no *E.coli* señala que la contaminación es reciente pero de origen no fecal, de modo que los coliformes intestinales no han sobrevivido (Flanagan, 1993).

1.2 AGUA RESIDUAL

El agua es la fuente de las enfermedades infecciosas más importante, por tanto, la potabilización del agua es la medida de salud pública más importante. Los métodos para valorar la calidad microbiológica del agua son métodos microbiológicos perfectamente estandarizados. Los métodos empleados para tratar el agua y conseguir que sea apta para el consumo humano incluyen una variedad de tratamientos microbiológicos para eliminar contaminantes junto con tratamientos físicos y químicos de potabilización.

Actualmente la incidencia de enfermedades transmitidas por el agua en los países desarrollados es tan baja que hace difícil la medida de la efectividad de las prácticas de mantenimiento de los estándares de agua potable. La mayoría de las infecciones intestinales en los países desarrollados no son debidas a la transmisión por el agua si no por los alimentos. Hacia 1910 se descubrió la enorme eficacia del *cloro* como desinfectante de grandes cantidades de agua. El cloro es tan eficaz y barato que rápidamente se generalizó su uso y es el agente más importante en la reducción de la incidencia de las enfermedades transmitidas por el agua. Hasta nuestros días éste método es el que se ha utilizado con eficacia, y se ha mejorado el tratamiento de aguas residuales y contaminadas.

Una alternativa interesante es el uso de partículas de plata como agentes antimicrobianos, las cuales además de sus excelentes propiedades antimicrobianas no se descomponen en un intervalo amplio de temperaturas (Hugo WB. Russell AD, 1982). La mayor inactivación se produce porque actúan directamente en las proteínas y en los ácidos nucleicos. Aunque el mecanismo de acción de la plata no está muy claro todavía, se han reportado varias posibilidades que involucran la interacción de la plata con las macromoléculas biológicas tales como: Interferencia en el transporte de electrones, Interferencias en el ADN e Interacciones con la membrana celular. La formación fácil de componentes insolubles con aniones, grupos sulfhídricos y materiales biológicos como las enzimas, es una de las respuestas a la capacidad biocida de la plata. Los metales

pesados como: cobre, oro y plata rompen la estructura enzimática y por lo tanto su función biológica, provocando la muerte celular en pocos minutos, lo que impide desarrollar mecanismos de resistencia como ocurre con los antibióticos u otros compuestos orgánicos.

1.3 PLATA COLOIDAL/IÓNICA

La plata es tóxica sólo a los organismos unicelulares, pero no daña a los organismos multicelulares, como el cuerpo humano; la plata particularmente en su forma coloidal, se ha usado para inhibir la reproducción de una amplia gama de microorganismos tales como bacterias, virus, hongos y levaduras. Otras formas de la plata por ejemplo, como agregados metálicos, también han demostrado actividad como bactericidas. Se ha sugerido que la eficiencia de estas partículas de plata puede mejorarse en aplicaciones de este tipo tal y como ocurre en la catálisis, reduciendo el tamaño de las partículas a la escala nanométrica, aumentando así el área metálica.

La plata coloidal* actúa como catalizador inhabilita, según se ha reportado, la enzima que las bacterias y organismos unicelulares, virus y hongos necesitan para su metabolismo del oxígeno.

La presencia de plata coloidal cerca de un virus, hongo, bacteria o cualquier otro organismo unicelular neutraliza sus enzimas de metabolismo del oxígeno. En algunos minutos, el microorganismo se asfixia, muere y es eliminado del cuerpo por canales normales. Desde principios del siglo XX se sabe que ninguna bacteria, virus, hongo, levadura o microbio puede vivir en un líquido en el que haya una sola partícula de plata. La plata coloidal obtenida por electrolisis de plata pura en agua destilada se considera uno de los más potentes y eficaces germicidas naturales conocidos y se le denomina superantibiótico. Sin efectos secundarios adversos a las dosis adecuadas, sin interacciones con otros medicamentos y sin provocar reacciones de rechazo o alérgicas. Su inigualable capacidad germicida y el hecho contrastado de que ante su presencia cualquier microbio es eliminado de forma tan rápida que le es imposible generar mecanismos de resistencia.

La plata coloidal son minúsculas partículas de plata cargadas eléctricamente que se encuentran en suspensión (los líquidos más importantes del cuerpo humano son coloidales) y se obtiene por electrolisis de plata pura en agua destilada. De esa forma se desprenden partículas microscópicas de plata que se mantienen en suspensión gracias a la diminuta carga eléctrica de cada una de ellas. Pasa a través del tracto digestivo hasta eliminarse por completo a través de las heces. La plata coloidal es insípida, inodora, no tóxica. Se considera que es un potente germicida de amplio espectro (http://www.dsalud.com/numero102_2.htm).

El mecanismo a través del cual la plata cumple la desinfección de la bacteria fue primeramente oligodinámica, refiriendo al hecho estas cualidades pueden ser observadas aún cuando se presenten solamente en extremas áreas limitadas. La plata reacciona fuertemente con thiol (sulphydry, SH) grupo en ambas funcional y estructural proteína de la célula/celda bacterial. La búsqueda indica que la plata inhiba glucosa, succinato, oxidación (dehidrogenación) por el hecho de un incompleto efecto. Se demostró que la baja concentración de plata no entra en la célula. Más bien es absorbida en la superficie bacterial justo como la plata tiende a absorber otras superficies, así los iones de plata inmovilizan la dehidrogenación porque la respiración ocurre a través de las membranas celulares en bacterias mas bien que a través de la membrana mitocondrial como en las células eucarióticas (Hugo Russel, 1982).

1.4 ZEOLITAS

Las zeolitas son aluminosilicatos cristalinos cuya estructura tridimensional está constituida de unidades tetraédricas de óxidos de sílice y alúmina (SiO_4) y $(\text{AlO}_4)^{-1}$. Cada tetraedro se une a través de sus átomos de oxígeno compartiéndolos con el siguiente tetraedro formando redes tridimensionales en las que los iones y moléculas pequeñas pueden entrar y salir a través de la red de la zeolita, pudiendo de esta manera ser separados de acuerdo a su tamaño, por lo cual estos materiales son conocidos también como tamices moleculares. Las zeolitas forman un grupo grande de aluminosilicatos hidratados que muestran similitud en composición, asociación y forma. Los átomos de silicio se unen entre

si por compartición de un oxígeno, creando una estructura de tetraedros de (SiO_4). Por otro lado el aluminio al tetracoordinarse con el oxígeno, crea una carga negativa que requiere de un catión para neutralizar la carga, por ejemplo Na^+ , K^+ . En la zeolita parte de los grupos (SiO_4) son remplazados por grupos $(\text{AlO}_4)^{-1}$. Debido al número de posibles estructuras que pueden resultar de la sustitución de Si por Al, es posible obtener una gran variedad de zeolitas (Breck, W.D.; Zeolite Molecular Sieves, 1974; Zenith & col. Rev. Ins. Mex., 1981; Csicsery, 1982).

Las zeolitas son cristalinas y al deshidratarlas queda una estructura porosa uniforme con canales cuyos diámetros varían de 3 a 20 Å. La forma y tamaño de los canales dependen principalmente del tipo particular de zeolita, del tipo de catión presente y del tratamiento térmico al que se le somete. Las zeolitas son objeto de interés desde hace tres décadas por su alta actividad y selectividad en una gran variedad de reacciones. En muchos casos la selectividad está asociada con la estructura del canal, lo cual permite que solamente ciertas moléculas penetren en el interior del catalizador o que solamente ciertos productos puedan escapar de su interior.

Capítulo 2. ANTECEDENTES

La *E. coli* se encuentra distribuida por todo el mundo es una de las especies bacterianas más minuciosamente estudiadas, y no solamente por sus capacidades patogénicas, sino también como sustrato y modelo de investigaciones metabólicas, genéticas, poblacionales y de diversa índole (Neidhardt, 1999).

Una característica importante de *E. coli*, es que pueden ser vectores de algunas enfermedades. En este caso se trata de *E. coli* patógenos, de los cuales existen muchos serotipos diferentes capaces de causar septicemia, infecciones del tracto urinario, meningitis neonatal y gastroenteritis en humanos y animales, siendo éstas especialmente serias en recién nacidos y niños de edad inferior a 5 años. Pese a que se considera que los *E. coli* patógenos representan menos del 1% del total de coliformes presentes en el agua contaminada, basta con 100 organismos para causar una enfermedad.

Por la importancia epidemiológica de estos patógenos bacterianos, su aislamiento y caracterización es una de las tareas principales en la calidad de agua y alimentos.

Desde hace algunas décadas, las investigaciones sobre zeolitas se han incrementado de manera importante, como lo demuestran los artículos, patentes y libros que sobre ellas se publican anualmente. Estos materiales zeolíticos se utilizan cada año como suavizantes de agua, en detergentes, como catalizadores, como adsorbentes, para mejorar las características de suelos al controlar el pH, la humedad y el mal olor de los abonos, entre otras aplicaciones.

En 1757, Cronstedt descubrió el mineral estilbita. Este perdió agua cuando se calentó con una llama de soplete, un proceso ahora conocido como "intumescencia". Él llamó a dicho mineral "zeolita", del griego "zeo", hervir y "lithos" piedra, ya que muchas zeolitas parecen hervir cuando se calientan. A partir de este descubrimiento las zeolitas se consideran como uno de los grupos de minerales más abundantes sobre la tierra. Hasta ahora se han descubierto cerca

de 40 especies naturales. La síntesis de zeolitas se conoce desde 1862, aunque fue hasta los años cuarenta, con la disponibilidad de la técnica de difracción de rayos X, que los productos sintéticos se pudieron identificar totalmente.

En 1972 Mumpton realizó el primer descubrimiento en México de un depósito de zeolitas sedimentarias (clinoptilolita y mordenita) en el Valle del río Atoyac, a 15 Km del noroeste de la ciudad de Oaxaca, 3 Km al norte del poblado de Etna. Posteriormente a este descubrimiento, se conoce que existen diferentes depósitos de clinoptilolita en una gran parte del país, como se observa en la Tabla 1 "Localización de Clinoptilolita en México ":

TABLA 1. "Localización de Clinoptilolita en México"

ZEOLITA	ESTADOS DONDE EXISTEN MANIFESTACIONES
Clinoptilolita	Chihuahua, Guanajuato, Guerrero, Hidalgo, Jalisco, Michoacán, Oaxaca, Puebla, San Luis Potosí, Sinaloa, Sonora, Tlaxcala, Veracruz.

Por sus propiedades las zeolitas naturales en México, generalmente se utilizan en la eliminación de la dureza de las aguas industriales y domésticas; como soporte de fertilizantes; como materiales de construcción; en la industria de los fármacos y los cosméticos; alimento para aves, sin embargo su campo de aplicación puede ser más amplio, ya que se pueden aprovechar sus propiedades de intercambio iónico y sus propiedades superficiales una vez modificadas, así como su selectividad, para el tratamiento de las aguas de desecho que contengan: isótopos radiactivos, metales pesados, compuestos orgánicos (derivados del benceno) o microorganismos patógenos (Olguín Gutiérrez María Teresa, *Zeolitas Características y Propiedades*, México, D.F.).

Los estudios realizados por CL Fox y SM Modak con *Pseudomonasaeruginosa*, una bacteria tenaz que es difícil de tratar, demostraron

que hasta un 12% de la plata puede ser absorbida por el ADN del organismo, lo que impide con ello la replicación celular.

La facilidad en la formación de componentes insolubles con aniones sulfhídricos y muchos materiales biológicos como las enzimas, es una de las respuestas a la capacidad biocida de la plata. Al parecer puede desplazarse las uniones de las moléculas de hidrógeno entre los nitrógenos adyacentes de purinas y pirimidinas causando la desnaturalización, evitando de este modo la replicación.

La plata puede reaccionar tanto en el interior como en el exterior de la célula. Por ejemplo, puede atacar a las enzimas respiratorias en la membrana celular decreciendo por un lado el uso de oxígeno y por otro incrementando la fermentación después de producirse el daño respiratorio debido a la privación de oxígeno (Guyton, 2007). Los metales pesados como cobre, plata y oro rompen la estructura enzimática, y por lo tanto su función biológica, provocando la muerte celular en pocos minutos, lo que impide desarrollar mecanismos de resistencia como ocurre con los antibióticos u otros compuestos orgánicos.

Modernas tecnologías de tratamientos de aguas han sido responsables de un impacto negativo sobre la salud humana, al dejar residuos tóxicos y carcinógenos de los subproductos de desinfección. El uso de algunos materiales que pudieran contener a los agentes que eliminen a las bacterias, podría considerarse como una alternativa de desinfección de agua potable por no dejar iones libres que pudieran ser causales de toxicidad. Las zeolitas naturales atraen mucho la atención en este sentido por ser un material de una enorme área superficial, bajo costo, abundantes depósitos y por la selectividad de un gran número de aplicaciones (Armbruster, 2001).

La elección del ión plata para el dopaje de materiales zeolíticos se basa en los efectos antibacterianos de los oligoelementos, pero utilizando AgNO_3 . La actividad antimicrobiana de la zeolita modificada con materiales inorgánicos (Ag) depende del transportador de minerales, por ejemplo, el tipo de zeolita, como la interacción entre la zeolita y el mineral inorgánico (Rivera, 2000; Yuhang, 2004). Se ha

constatado que para la retención uniforme de iones plata con propiedades antibacterianas, la zeolita debe presentar una relación molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ mayor a 14 (Hagiwara, 1990).

Capítulo 3. OBJETIVOS

3.1 OBJETIVO GENERAL

Evaluar la eficacia de la zeolita natural soportada con plata iónica como un método bactericida, principalmente para la eliminación de *E. coli* en agua potable, de riego, industrial y hospitalario.

3.2 OBJETIVOS PARTICULARES

- Disminución de la bacteria (*E. coli*) en agua potable y de riego.
- Implementación de un nuevo método para la sanidad de aguas residuales y municipales.
- Dar a conocer la importancia de los materiales mesoporosos como medios para soportar agentes de carácter bactericidas y eliminación de metales pesados.

Capítulo 4. JUSTIFICACIÓN

Esta investigación se realiza debido a la búsqueda de una alternativa en el combate a enfermedades en países en desarrollo, como lo son las enfermedades gastrointestinales, a causa de ingerir alimentos crudos, no cocidos adecuadamente y la mala sanidad de las aguas municipales. Al investigar cuales son los padecimientos más comunes hoy en día, se descubrió que son las enfermedades gastrointestinales.

Con esta investigación se espera demostrar la eficacia de los materiales porosos (zeolitas) en combinación de algún metal de carácter bactericida (Ag) para aminorar las enfermedades causadas por la ingesta de agua y alimentos contaminados; ya que se ha demostrado que la mayoría de las enfermedades, es a causa de las frutas y hortalizas que son regadas con aguas contaminadas, negras o no tratadas.

Además de las aguas no tratadas adecuadamente, existe otro factor de gran importancia, como es el exceso de productos químicos para la eliminación de bacterias, que en ocasiones la detección de los productos químicos es instantánea por el olor y sabor, además del daño ecológico en flora y fauna acuática.

Con la implementación de la zeolita-plata se pretende disminuir significativamente los microorganismos causantes de enfermedades gastrointestinales, así como disminuir los daños ambientales causados por los procesos industriales, hospitalarios y municipales.

Capítulo 5. HIPOTESIS

La plata, al ser soportada en un material poroso, disminuirá el crecimiento de la bacteria sin dejar subproductos tóxicos. Las propiedades fisicoquímicas del soporte son determinantes para obtener partículas de plata que sean activas como inhibidores del crecimiento bacteriano.

Capítulo 6. DESARROLLO

6.1 ESTRUCTURAS ZEOLITICAS

La estructura de una zeolita dada define, en una gran extensión, su aplicación industrial, tanto en procesos físicos de separación y purificación como en procesos químicos de refinación y petroquímica.

Para comprender bien a las zeolitas como materiales no basta sólo con conocer su composición química, se requiere también entender su estructura cristalina. En las zeolitas la unidad estructural básica * o “unidad primaria de construcción” es la configuración tetraédrica de cuatro átomos de oxígeno alrededor de un átomo central, generalmente de Si y Al (TO_4) (Barrer & col., 1959).

Apoyándose en estudios cristalográficos existe una clasificación estructural de las zeolitas basada en la existencia de 8 SBU (unidades secundarias de construcción) (Meier, 1968), y como producto de la elucidación de estructuras de nuevas zeolitas, se ha ampliado el número de unidades secundarias de construcción. La Figura 2 presenta las diferentes SBU encontradas en las zeolitas (Flanigen & col., 1986; Meier & col., 1996).

La estructura de una zeolita puede describirse más fácilmente a través de unidades poliédricas (Gottardi & col., 1985).

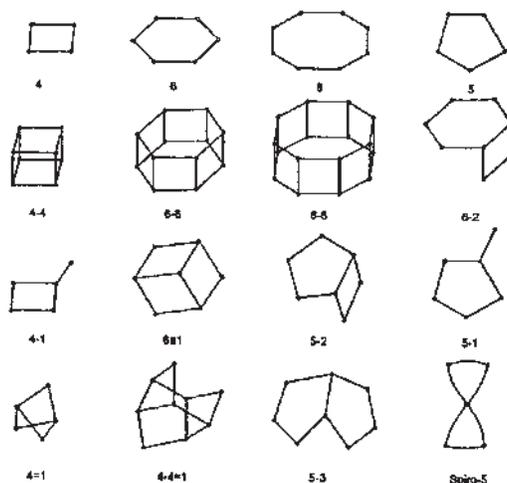


Figura 2. Unidades secundarias de construcción, SBU (Flanigen & col., 1986; Meier & col., 1996).

Debemos señalar que el tipo de estructura es independiente de la composición de los varios posibles átomos T (Si, Al, B, Ga, P,...), de las dimensiones de la celda unitaria y de la simetría (Meier & col., 1996).

6.2 CLINOPTILOLITA (CLIN)

La clinoptilolita es un aluminosilicato hidratado que tiene una estructura cristalina tridimensional microporosa. Es una de las zeolitas sedimentarias más abundantes en las zonas volcánicas de México, principalmente en los estados de Oaxaca, Puebla, San Luis Potosí, Sonora y Chihuahua. La zeolita natural clinoptilolita, es usada para limpiar desechos radiactivos líquidos, en la purificación de aguas de efluentes industriales (Elizondo N.V. & col., 2000), además de sus propiedades adsorptivas también permiten su utilización en la adsorción de gases contaminantes, intercambio iónico, en separación de hidrocarburos, en catálisis selectiva y catálisis selectiva de forma.

La clinoptilolita posee una fórmula ideal $[(Na,K)_{6-2x}Ca_x](Al_6Si_{30}O_{72})24H_2O$ donde $0 \leq x \leq 3$, cuando Al^{3+} reemplaza al Si^{4+} en los tetraedros que forman la estructura se generan cargas negativas en la misma, que son balanceadas por cationes metálicos alcalinos (Na^+ , K^+) o alcalinotérreos (Ca^{2+} , Mg^{2+}) que pueden ser intercambiables.

La clinoptilolita tiene una relación Si/Al que varía de 4.25 a 5.25, con porcentaje de sodio y potasio mayor que el porcentaje de calcio (Na y K » Ca). Pertenece al sistema cristalino monoclinico, el esqueleto de la clinoptilolita consiste de 4 canales, 3 canales están formados por 8 tetraedros en los anillos y 1 canal con 10 tetraedros en el anillo.

Es una zeolita que pertenece a la familia de la heulandita, junto con la laumontita y la mordenita, entre otras (Figuras 3 y 4). La clinoptilolita CLIN es muy estable hasta los 700°C, de acuerdo al contenido catiónico. El nombre de clinoptilolita fue propuesto en 1932, que se considero originalmente como “*ptilolita*” o mordenita, pero se determinó que era monoclinico y no ortorrómbico como la mordenita (Gottardi & col., 1985).

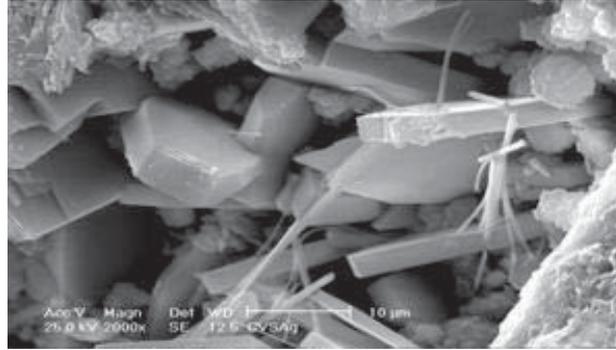


Figura 3. Cristales de clinoptilolita

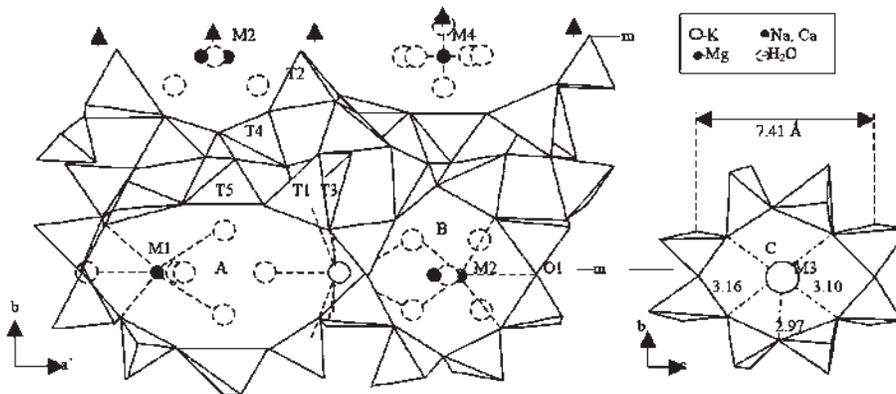


Figura 4. Componentes principales en la estructura de la clinoptilolita

La composición química de las series heulandita-clinoptilolita (heu-clin) 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 vs. baja sílica). Las zeolitas de baja sílica son ricas en calcio y a menudo contienen Ba y Sr, mientras que las zeolitas con alta sílica son ricas en potasio, sodio y magnesio. De los cationes de metales alcalinos, el potasio es el más común de la clinoptilolita, aunque hay clinoptilolitas que existen en la naturaleza con alto contenido de sodio. Existen cuatro variedades en la serie heu-clin: heu, heu-alta sílica, clin de baja sílica y clin de alta sílica. Esta última se conoce simplemente como clinoptilolita, mientras que las variedades de baja sílica se conocen como Clinoptilolita-Ca (Tabla 2).

Tabla 2. Nomenclatura y propiedades de las variedades heulandita-clinoptilolita

	Heulandita		Clinoptilolita	
	Alta silica		Baja silica (Ca)	
Si, Al	2.7-3.5	3.5-4.0	4.0-4.5	4.5-5.5
Ca, Na, K	Ca>>Na a<K	Ca>Na ≥K	Ca>Na ≤K	Ca<Na ≥K
	MetaheulanditaB			
Formación (°C)	200	250	350	700(¿?)
Descomposición (°C)	350	400	450-550	750
Estabilidad a 20°C	Dias	Minutos	No hallado	
Meses a años DTA, efectos endotérmicos:	200 y 340°C		160°C	
Indice refractivo principal	1.505-1.496		1.490-1.478	
	γ→β		β→β	
	Cambios de	Temperatura	Durante el	Humedecimiento *
Con agua	+	+	+	+
Con metanol	-	-	-	+
v, cm ⁻¹	1035	1050	1065	1075

* Material deshidratado a 300°C.

La formula química general es:



6.3 METALOSILICATOS

Se descubrió que el aluminio y/o el silicio de las estructuras zeolíticas puede ser sustituido por elementos de similar tamaño y configuración electrónica. Sin embargo, a pesar de que muchos elementos han sustituido exitosamente al aluminio y al silicio, aun persiste el uso generalizado, para muchas aplicaciones catalíticas, de los aluminosilicatos, debido a su elevada estabilidad térmica e hidrotérmica, su elevada acidez y el relativamente bajo costo de su síntesis.

La sustitución del aluminio y silicio, por elementos estrechamente relacionados a ellos en la tabla periódica (ej. Aluminio por galio o silicio por

germanio) no conduce a cambios sustanciales en los parámetros de síntesis. Sin embargo, la sustitución por otros elementos requiere de cambios en las condiciones de síntesis, debido a diferencias existentes en la química de sus soluciones y/o a nuevos requerimientos para la formación de cristales.

Varias revisiones pueden ser consultadas en torno al reemplazo de átomos de Al y/o Si, en las posiciones tetraédricas (átomos T) de una estructura zeolítica, por otros átomos divalentes (Zn, Be, ...); trivalentes (Ga, Fe, B, Cr, ..) o tetravalente (Ge, Ti, ..); todos ellos con radios iónicos y requerimientos de coordinación compatibles con las características inherentes a los sitios T (Barrer, 1967). Los materiales resultantes de estas situaciones isomórficas son, generalmente, conocidos como metalosilicatos o metaloaluminosilicatos, y más particularmente con el nombre proveniente del elemento sustituto del aluminio y/o silicio (ej. galosilicatos, galoaluminosilicatos, borosilicatos, ferrisilicatos, etc.) (Gabelica& col., 1984).

Numerosas son las aplicaciones catalíticas de diferentes metalosilicatos y sus posibles modificaciones. Los borosilicatos han sido empleados en isomerización de aromáticos C₈, los galosilicatos en aromatización de propano y butano, mientras que los titanosilicatos o "titanosilicalitas" son eficientes catalizadores industriales para la oxidación de olefinas y aromáticos, empleando agua oxigenada como oxidante (Giannetto& col., 1987; Montes, 1989).

6.4 SÍNTESIS DE ZEOLITAS

Las zeolitas sintéticas son sólidos obtenidos a partir de soluciones acuosas saturadas de composición apropiada, en un dominio de temperaturas comprendido entre 25°C y 300°C. La naturaleza de la zeolita viene determinada básicamente por factores cinéticos. Haciendo variar la composición de las soluciones y las condiciones operatorias, es posible sintetizar zeolitas de diferentes estructuras o la misma zeolita con diferentes composiciones químicas.

Así, para un mismo gel de síntesis, la mezcla debe dejarse madurar a temperatura ambiente durante un cierto tiempo antes de llevarla a la temperatura de cristalización o someterla directamente a la temperatura final y puede ser agitada durante la cristalización o dejarse estática. Además, el tiempo de cristalización puede ser de horas, días, semanas o meses dependiendo de la temperatura y de la naturaleza de los reactivos (Whyte y Dalla, 1982; Flanigen, 1984; Guth y Caullet, 1986). Mientras mayor es la relación Si/Al de la zeolita a sintetizar, mayor es la temperatura de reacción. Las zeolitas ricas en aluminio se sintetizan entre 25° y 125°C; las zeolitas con relaciones Si/Al intermedias se obtienen entre 100° y 150°C y las zeolitas silícicas cristalizan entre 125° y 200°C (Barrer, 1985; Barrer, 1959).

6.4.1 FORMACIÓN GEOLÓGICA DE LAS ZEOLITAS

El mayor número de manifestaciones de zeolitas naturales ocurre en rocas sedimentarias que se clasifican según los ambientes geológicos o sistemas hidrológicos (Langella, 1997):

1. Lagos salinos alcalinos
2. Suelos salinos alcalinos
3. Sedimentos marinos profundos
4. Sistemas hidrológicos abiertos
5. Zonas con alteración hidrotermal
6. Ambientes diagenéticos o metamórficos
7. Flujos piroclásticos*

Las zeolitas se forman por las reacciones del material volcánico con distintos tipos de agua subterráneas, de lagos o de mar, bajo diferentes condiciones geológicas de presión, temperatura, concentración de disolución y pH. El pH de las soluciones donde se forman las zeolitas varía desde neutro hasta 10, pero la formación está más favorecida en los ambientes con pH elevado donde la

solubilidad de la sílica es alta(Langella,1997). La actividad de las especies disueltas de iones alcalinos y alcalinotérreos es determinante en la formación de las zeolitas y de otros silicatos.

La Asociación Internacional de Zeolitas ha reconocido alrededor de 50 tipos diferentes de zeolitas naturales. Las más importantes por su abundancia y posibilidades industriales son: analcima, clinoptilolita, chabacita, heulandita, laumontita y phillipsita, seguidas en abundancia por erionita, mordenita, wairakita y natrolita. En Iberoamérica se han encontrado manifestaciones de zeolitas naturales en varios países: Antillas, Argentina, Bolivia, Brasil, Cuba, Chile, Ecuador, España, Guatemala, México, Nicaragua y Panamá; en algunos casos estas manifestaciones son ya reconocidas como yacimientos, con reservas estimadas y aprobadas para su explotación industrial.

6.4.2 SÍNTESIS MEDIANTE TRANSFORMACIONES HIDROTÉRMICAS DE ZEOLITAS Y OTROS SILICATOS NATURALES

Las materias primas naturales destinadas a la elaboración de detergentes más utilizadas son:

1. Cenizas residuales de la combustión del carbón mineral.
2. Vidrio volcánico.
3. Cenizas volcánicas.
4. Perlita.
5. Caolín.
6. Zeolitas naturales.

La mayoría de estos procedimientos se basan en la utilización de los materiales naturales como fuentes primarias de silicio y aluminio. La adición de NaOH o mezclas de NaOH y KOH, sumado al ajuste de las condiciones hidrotérmicas de reacción, permiten la obtención de zeolitas tipo A, NaPc, HS, ZK-19, analcima, chabacita, erionita, faujasita, merlinoita, mordenita y phillipsita.

Las condiciones de reacción normalmente son en régimen autógeno a temperaturas entre 100° y 160°C. Los tiempos de reacción pueden llegar hasta 15 días, lo que encarece los costos de producción industrial. Sin embargo, los procedimientos de obtención industrial de zeolita tipo A, utilizando estas fuentes naturales de materia prima, han sido optimizados y sus costos de producción son competitivos con los tradicionales. En la Tabla 3 se observa los procesos industriales establecidos para la obtención de zeolitas, a partir de materias primas naturales.

TABLA 3.Procesos industriales de producción de zeolitas sintéticas

Proceso	Reactivos	Productos
Hidrogel	Óxidos Silicatos solubles Aluminatos solubles Cáusticos	Polvos de alta pureza, Gel preformado Zeolita en matriz de gel
Conversión de arcillas	Caolín Meta-caolín Arcilla con tratamiento ácido Silicato soluble Cáusticos Cloruro de sodio	Polvos de baja y alta pureza, Preformas de alta pureza sin aglomerar, Zeolita en matriz de arcilla
Otros	SiO ₂ natural Minerales amorfos Vidrio volcánico Cáusticos	Polvos de baja y alta pureza, Zeolita o soporte cerámico, Preformas sin aglomerar

6.5 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

La presencia de impurezas amorfas y/o cristalinas puede alterar los procesos industriales en los cuales se utilizan zeolitas, modificando, entre otras cosas, la actividad y las propiedades de selectividad de forma del sólido, si de un catalizador se trata.

La preparación de estos materiales, a través de métodos en los cuales se mantengan altos porcentajes de pureza y cristalinidad, aseguran al utilizador que dichos sólidos tendrán las propiedades catalíticas, adsorptivas* y de intercambio iónico deseadas. Es por ello que, la síntesis de zeolitas, el beneficio de rocas zeolíticas y la modificación (intercambio iónico, desaluminación,...) de estas, debe

de estar acompañada de una caracterización fisicoquímica, lo más completa posible, del material zeolítico.

Las técnicas de análisis convencionales más utilizadas en la caracterización de zeolitas son: el *análisis químico*, la *difracción de rayos X*, la *espectroscopia infrarroja*, la *adsorción física de gases* y los *métodos térmicos de análisis*. Debido a las limitaciones inherentes a cada método se hace necesario el uso combinado de ellos, para obtener una buena caracterización, tanto cualitativa como cuantitativa, de la muestra (Lahodny-Sarc & Col., 1971; Flanigen, 1986).

A través de estas técnicas pueden obtenerse informaciones tan importantes como el grado de pureza y/o cristalinidad, los parámetros cristalinos de las celdas unitarias, las modificaciones estructurales, etc.

El *abc* de cualquier método de caracterización es:

1. Conocer sus posibilidades y limitaciones para los fines deseados.
2. Acercarse al mejor especialista en el método.
3. Una correcta preparación de las muestras previa a su introducción en el sistema analítico.
4. Una evaluación bien ponderada de los resultados experimentales considerando todos los posibles errores.
5. una evaluación bien ponderada de los resultados experimentales considerando todos los posibles errores.

Una manera de abordar la caracterización de catalizadores de acuerdo con la escuela francesa y que puede ser utilizada para el estudio de zeolitas y materiales análogos se presenta en la Tabla 4 (Delannay, 1984).

Tabla 4. Abreviaturas de nombres de métodos analíticos empleados en la caracterización de catalizadores.

Abrev.	Nombre	Abrev.	Nombre
AAS	Atomicabsorptionspectroscopy	Micr.	Opticalmicroscopy
AEM	Analyticalelectronmicroscopy	Möss.	Mössbauerspectroscopy
AES	Augerelectronspectroscopy	NMR	Nuclear magneticresonance
AS	Atomscattering	NS	Neutronsattering
BET	BET method	PAS	Photoacusticspectroscopy
Chem.	Chemisorption	Physisorp.	Physisorption
CPD	Contactpotentialdifferencemeasurement	PIXE	Proton-induced X-ray emission
CTEM	Conventionaltransmissionelectronmicroscopy	Raman	Ramanspectroscopy
EELS	Electronenergylossspectroscopy	RBS	Rutherford backscattering
Ellip.	Ellipsometry	RED	Radial electrondistribution
EPMA	Electronprobemicroanalysis	SEM	Scanningelectronmicroscopy
EPR	Electronparamagneticresonance	SEXAFS	Surface-sensitive X-ray absorption fine structure
EXAFS	Extended X-ray absorption fine structure	SIMS	Secondary ion massspectroscopy
FEM	Field emissionmicroscopy	STEM	Scanningtransmissionelectronmicroscopy
FIM	Field ion microscopy	TA	Thermalanalysismethods
HREELS	High- resolution electron energy loss spectroscopy	TEM	Transmissionelectronmicroscopy
IMP	Ion microprobe	TG	Thermogravimetricmethods
IR	Infraredspectroscopy	TP	Transportproperties
ISS	Ion scatteringspectrometry	TPD	Temperatureprogrammeddesorption
LEED	Low-energyelectrondiffraction	TPR	Temperatureprogrammedreduction
LMM	Laser microprobemassspectrometry	UPS	UV photoelectronspectroscopy
Magn.	Magneticsusceptibilitymeasurement	UV-vis	UV-visible spectroscopy
MBS	Molecular beamsattering	XRF	X-rayfluorescencespectroscopy
Merc.	Mercury porosimetry	XPS	X-rayphotoelectronspectroscopy
		XRD	X-raydiffraction

6.5.1 DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX)

En la ciencia de los Materiales la única técnica considerada como imprescindible es la Difracción de Rayos X (DRX). Ningún experimentalista del Estado Sólido podrá estar seguro del material con que trabaja y de las modificaciones que ha practicado a éste, si no ha podido identificarlo correctamente, aun cuando posea un análisis químico confiable. Esta técnica es utilizada en diversos estudios de química analítica, tales como: equilibrio de fases, mediciones de tamaño de partícula, determinación de la orientación de un cristal o conjunto de orientaciones en un agregado policristalino y fundamentalmente en la identificación de sustancias cristalinas (Cullity, 1967).

En la mayoría de los casos siempre es posible obtener un patrón característico de rayos X de una sustancia, que constituye su huella distintiva, lo que permitirá su identificación en su estado puro o como parte constituyente de una mezcla. Siendo las zeolitas sólidos cristalinos, ellas presentan patrones de difracción de rayos X característicos (Ballmoos, 1984), los cuales pueden ser utilizados:

- Cualitativamente: para identificar la zeolita y detectar la existencia de otras formas cristalinas
- Cuantitativamente: para determinar el grado de pureza y/o cristalinidad y los patrones de la celda unitaria. También se pueden determinar cuantitativamente las fases zeolíticas y no zeolíticas.

Todo patrón de rayos X de una zeolita, de la misma forma para cualquier sustancia, esta caracterizado por un conjunto de líneas en posiciones 2θ y un conjunto de intensidades relativas. En el caso de las zeolitas, tanto naturales como sintéticas, la Asociación Internacional de Zeolitas (IZA) ha editado un Atlas de Zeolitas, en varias ediciones, que constituyen la herramienta fundamental para el experimentalista en zeolitas (Meier, & Col., 1996).

La interpretación de un patrón de difracción de rayos X o difractograma de polvos permite al experimentalista obtener una amplia información de la muestra:

- Grupo espacial y geometría de la celda elemental. Estos se pueden determinar a partir de la colección de ángulos de Bragg (2θ). A partir de estos valores también puede realizarse una identificación cualitativa de las fases cristalinas.
- Tamaño de la cristalita mediante la medición del ensanchamiento de los picos, lo que también puede conocerse la perfección cristalina.
- Posiciones atómicas de la celda elemental. Mediante las intensidades integrales de los picos, lo que a la vez permite el análisis cuantitativo de las fases presentes en la muestra.

- Análisis de textura, medición de tensiones residuales y diagramas de fases.

Toda esta información puede obtenerse mediante las dos herramientas fundamentales de la difracción de rayos X: *la Ley de Bragg* y *la Fórmula de las Intensidades Integrales*. La ley de Bragg corresponde a:

$$\lambda = 2d_{hkl} \text{ sen } \theta$$

siendo la λ la longitud de onda de la radiación de rayos X utilizada en el difractómetro, d_{hkl} la distancia entre los planos de reflexión, que presentan los índices de Millar hkl en Å, mientras θ es el ángulo de la reflexión o línea característica, también conocido como ángulo de Bragg.

La otra relación importante en la técnica DRX es la *Fórmula de las Intensidades Integrales*, que permite el análisis cuantitativo de las fases presentes en la muestra. Esta fórmula correlaciona la intensidad del patrón de difracción de una fase particular con la concentración de ella en la muestra.

$$I = \left(\frac{I_o e^4}{m^2 c^4} \right) \left(\frac{\lambda^3 A}{32 \pi r} \right) \left(\frac{1}{v^2} \right) \left[|F|^2 p \left(\frac{1 + \text{sen}^2 \theta}{\text{sen}^2 \theta \cos \theta} \right) \right] \left(\frac{e^{-2M}}{2\mu} \right)$$

donde **I** es la intensidad integrada por unidad de longitud de una línea de difracción, **I_o** es la intensidad del rayo incidente, **e**, **m** son la carga y masa del electrón, **c** la velocidad de la luz, **λ** longitud de onda de la radiación incidente, **r** radio del difractómetro, **A** área de la selección transversal del rayo incidente, **v** volumen de la celda unitaria, **F** factor de estructura, **p** multiplicidad, θ ángulo de Bragg, **e^{-2M}** factor de temperatura, μ coeficiente de absorción lineal (Meier, & Col., 1996).

Como se aprecia la intensidad de una línea de difracción, en un patrón de rayos X, esta influida por:

1. factor de estructura, **F**.
2. factor de multiplicidad, **p**.
3. Factor de absorción, μ .
4. Factor de temperatura, e^{-2M} .

Además de los factores de polarización y de Lorente.

De todos estos factores contenidos en la fórmula (2) el de mayor importancia es el factor de estructura F que expresa la amplitud y la fase de onda de rayos X resultante, luego de la difracción por los átomos de la celda unitaria.

6.5.2 RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR (RMN)

La Resonancia Magnética Nuclear (RMN) de ^{29}Si y ^{27}Al se ha impuesto como uno de los métodos de estudio de las zeolitas y los tamices moleculares por los interesantes resultados que aporta. La aplicación de RMN de ^{29}Si y ^{27}Al al estudio de los cambios estructurales ocurridos en las zeolitas, durante los diferentes procesos de modificación, es sumamente importante puesto que ha permitido aclarar una serie de hechos experimentales que hasta hace muy poco tiempo eran motivo de controversias. Por otra parte, el desarrollo de los aluminofosfatos y metaloaluminofosfatos se ha debido en gran medida a la utilización de la RMN de ^{31}P (Engelhardt & col., 1982).

a) RMN de ^{29}Si

La espectroscopia de RMN de ^{29}Si provee una prueba directa de la sustitución de uniones (-O-Al-O-) por uniones (-O-Si-O-), lo cual permite una determinación cuantitativa de la distribución de las diferentes unidades de

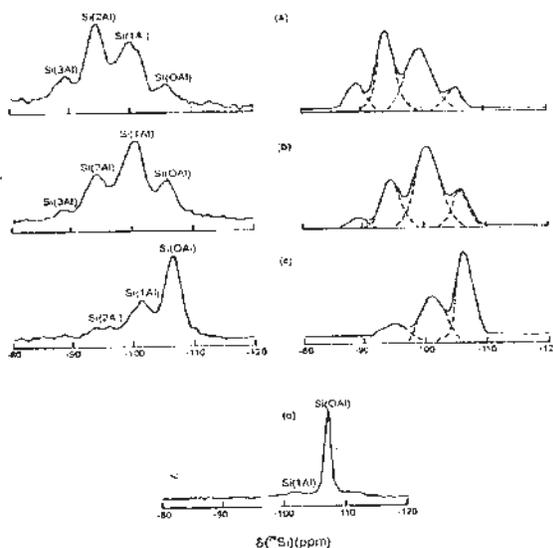
construcción $\text{Si}(\text{OSi})_{4n}(\text{OAl})_n$ y por ende de la relación Si/Al intrarreticular. Ya que la regla de Loewenstein indica que la segunda esfera de coordinación de cada átomo de aluminio es del tipo $\text{Al}(\text{4Si})$ ⁹², la relación Si/Al de la estructura tetraédrica puede calcularse a partir de las intensidades de las diferentes señales $I_{\text{Si}(n\text{Al})}$.

$$(\text{Si}/\text{Al})_{\text{RMN}} = \frac{\sum_{n=0}^4 I_{\text{Si}(n\text{Al})}}{\sum_{n=0}^4 0.25 n I_{\text{Si}(n\text{Al})}}$$

El error en la medida es de ± 1 átomo de aluminio por celda unidad.

Una idea de la formación que esta técnica puede suministrar se aprecia en la Figura 5, en la cual se muestran los espectros de RMN de ^{29}Si de zeolitas Y sometidas a procesos de desaluminación. En ella puede observarse como este tratamiento produce un incremento en la intensidad de los picos correspondientes a los átomos de silicio $\text{Si}(0\text{Al})$ y $\text{Si}(1\text{Al})$, en detrimento de los átomos de silicio $\text{Si}(2\text{Al})$ y $\text{Si}(3\text{Al})$. La deconvolución * de cada pico permite determinar su intensidad y por ende calcular la relación Si/Al intrarreticular. Si la relación determinada por RMN de ^{29}Si no coincide con la obtenida por métodos químicos, ello indica la presencia de material aluminico y silícico no estructural. La aplicación de RMN de ^{29}Si permite, además, la determinación de sitios cristalográficamente no equivalente (Nagy & col., 1983).

Figura 5. Espectros de RMN ²⁹Si de alta resolución. Los espectros experimentales se muestran en el lado izquierdo. Los espectros simulados, basados en un perfil de pico gaussiano, de cada una de las muestras, están en el lado derecho. a) NH₄NaY (patrón); b) calcinar en aire 1h a 400°C; c) calcinar 700°C en presencia de vapor de agua; d) varios procesos de vapor de aguaiguales a (c) y prolongando contacto con HNO₃ (patrón interno: TMS).



b) RMN de ²⁷Al

La espectroscopia de RMN de ²⁷Al permite distinguir en forma inequívoca y de manera cuantitativa, entre los átomos de aluminio de coordinación tetraédrica y los átomos de aluminio de coordinación octaédrica. Ello hace posible seguir los cambios ocurridos en las zeolitas luego de ser sometida a diversos procesos de desaluminación y permite calcular la relación Si/Al intrarreticular. Como ejemplo la Figura 6 presenta los espectros de RMN de ²⁷Al de muestras desaluminadas. Puede observarse como dichos tratamientos conducen a la formación de aluminio octaédrico estructural. Esta es más pronunciada mientras más intensa es la desaluminación. La relación Si/Al infraestructural puede determinarse a través de la expresión (Urbina de Navarro, 1988).

$$Si/Al = 2.61 (r + 1)/r$$

siendo r la relación de intensidades de los aluminios tetraédricos y octaédricos.

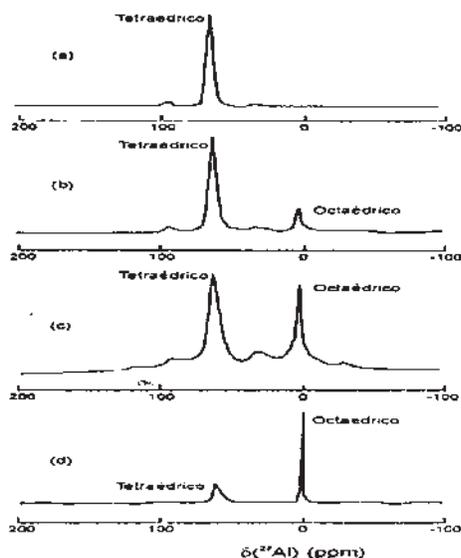


Figura 6. Espectros de RMN de ^{27}Al de zeolitas desaluminadas: a) muestra patrón; b) luego de 1h de calcinación en aire seco a 400°C ; c) 1h de calcinación a 700°C en presencia de vapor de agua; d) varios procesos de vapor de agua iguales a (c) y prolongado contacto con HNO_3 (patrón interno: $(\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6)^{+3}$).

En cuanto al valor de la relación Si/Al, esta técnica conduce a resultados menos exactos que la RMN de ^{29}Si ; debido, principalmente, a la presencia de material amorfo con átomos de aluminio de coordinación tetraédrica.

a) RMN de ^{31}P .

La abundancia del fósforo en los aluminofosfatos y materiales similares, le da particular importancia a la información, acerca de la estructura de estos sólidos, que puede ser obtenida a partir de la RMN de ^{31}P . En 1985 se estudiaron los espectros de P, Al, y Si en SAPO-5, y los compararon con los resultados de $\text{SAPO}_4\text{-5}$, deduciendo que la introducción de Si tenía muy poco efecto sobre los materiales precursores del tamiz.

Un estudio efectuado sobre un tamiz molecular tipo VPI-5, permitió caracterizar claramente las diferentes especies tetraédricas de fósforo. Estas especies en VPI-5 se encuentran en una proporción aproximada de 1:1:1, y corresponden a tres diferentes entornos químicos para los átomos de fósforo. Una banda que aparece a ~ -23.7 ppm se asigna a un átomo de P tetraédrico, rodeado

por dos átomos tetraédricos y dos átomos octaédricos, todos de aluminio. Las bandas que aparecen a -27.5 ppm y -33.2 ppm se atribuyen a átomos de fósforo rodeados por tres átomos de Al tetraédrico y un átomo de Al octaédrico; produciendo una diferencia de campo por su ubicación en anillos de seis miembros o en anillos de cuatro miembros, respectivamente (Appleyard, 1985).

b) Otros tipos de RMN

Se ha generalizado el estudio de los cambios estructurales que ocurren en un sólido zeolítico, después de un tratamiento determinado o después de su evaluación catalítica, empleando la RMN de diversos núcleos sensibles (^{17}O , ^{23}Na , ^7Li , ...). En el caso de los metalosilicatos se tienen ejemplos de aplicaciones de RMN muy interesantes; tal es el caso del ^{71}Ga de RMN en la determinación del número de átomos de galio por celda unitaria y/o el número de especies extraestructurales de galio (EFGS), presentes en un galosilicato que ha sido tratado por calcinación en diferentes condiciones de presión de vapor de agua, tiempo y temperatura (Gabelica & Col., 1984).

6.5.3 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA

La microscopía electrónica es una técnica bien establecida y muy útil para realizar estudios de gran importancia en zeolitas y tamices moleculares, tales como:

- Tamaño de la partícula y cristales
- Morfología de los cristales
- Agregación de metales (cluster *)
- Identificación de fases mediante difracción de electrones
- Inter-crecimiento de fases
- Dimensiones de cavidades

Cualquier estudio por microscopía electrónica demanda un conocimiento previo y detallado de la muestra. Esto es, en primera instancia conocer las fases cristalinas presentes y el tamaño de los cristales, datos que se pueden obtener por DRX. En zeolitas la microscopía electrónica se ha utilizado en dos formas: Microscopía Electrónica de Barrido (SEM, siglas en inglés), que se impuso rápidamente sobre la Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM), al ofrecer imágenes valiosas en cuanto a morfología y relación entre las fases presentes, sin descartar la rapidez de preparación de las muestras (Mumpton, 1975).

Por otra parte, la textura y estructura de las fases presentes en los catalizadores heterogéneos, zeolíticos o no, generalmente son complejas. La microscopía electrónica en sus diferentes modos de trabajos, es utilizada para la caracterización de la forma, estructura y composición de sólidos catalíticos. Los modos de trabajo más aplicados en los estudios de catalizadores heterogéneos son: Microscopía de Transmisión, Difracción de Electrones y Microscopía Electrónica de Barrido (Urbina de Navarro, 1993).

6.5.3.1 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN DE ALTA RESOLUCIÓN (HRTEM).

Debido a la alta resolución que es posible obtener con la microscopía electrónica de transmisión, se pueden obtener imágenes como la de red de planos cristalográficos o de los átomos que conforman una muestra. Otra aplicación importante es la de estudiar los estados de agregación de átomos de metales, previamente incorporados a zeolitas por impregnación o intercambio iónico y posteriormente modificadas en la búsqueda de “*cluster*” metálicos con actividad catalítica (Urbina de Navarro, 1988).

6.5.4 ESPECTROSCOPIA INFRARROJA (IR).

La espectroscopia IR se generalizó como técnica de caracterización estructural de zeolitas, siendo hoy en día una de las más utilizadas. La interpretación de los espectros de IR se basó en el hallazgo de una correlación empírica entre los resultados estructurales obtenidos por RX y las características de los espectros de infrarrojo. Aunque cada zeolita presenta un espectro típico, se encuentran características espectrales comunes para zeolitas del mismo grupo estructural y que contienen el mismo tipo de subunidades estructurales tales como dobles anillos, agrupamientos poliédricos de tetraedros (cajas cancrinitas, gmelinitas, sodalitas, etc.) y aberturas de poro (Flanigen, 1986).

De acuerdo a la correlación FKS las vibraciones estructurales pueden clasificarse en:

1. vibraciones internas de los tetraedros TO_4 o unidades primarias de construcción de la estructura zeolítica, que son sensibles a las modificaciones estructurales.
2. vibraciones principalmente relacionadas a enlaces entre tetraedros, las cuales son sensibles a la topología estructural y a la presencia de clusters de tetraedros simétricos. Es importante enfatizar que no se asignan vibraciones individuales para los grupos SiO_4 y AlO_4 . Las vibraciones se asignan a los grupos TO_4 y a los enlaces T-O, de forma tal que las frecuencias de vibración representan un promedio de la composición Si/Al y de las características del enlace del átomo central T.

La utilización de la espectroscopia infrarroja en la zona de vibración estructural ($300 - 1300 \text{ cm}^{-1}$) permite recabar información sobre:

- Modificaciones estructurales
- Relación Si/Al intrarreticular
- Cambios en el orden estructural

6.5.4.1 MODIFICACIONES ESTRUCTURALES

La retención de la intensidad de las bandas de estructura, sensibles a cambios en la composición química, refleja la conservación de altos grados de cristalinidad. El ensanchamiento y reducción de las intensidades de dichas bandas indican destrucción estructural, descomposición y alto grado de defectos. Las posiciones y las intensidades de las bandas de vibración ubicadas entre 580 y 790 cm^{-1} pueden servir de criterio para la determinación del grado de cristalinidad y de la posición de los cationes, siendo la banda más sensible, la ubicada a 580 cm^{-1} (Kuvsov & col., 1973). Sin embargo, los cambios en intensidad y los desdoblamientos de bandas (Figura 7) hacen bastante difícil la aplicación del IR en la determinación del grado de cristalinidad de ciertas zeolitas. Se requiere de una cuidadosa medida de los espectros así como de una muy buena integración de las intensidades.

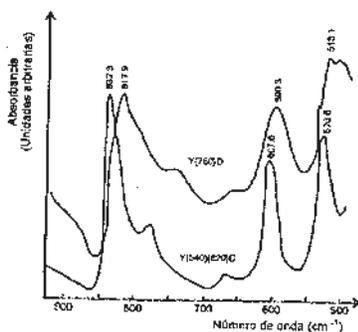


Figura 7. Espectros IR de zeolitas ultraestabilizadas por auto-vapor en dinámica (región 900-500 cm^{-1})

La presencia del aluminio extrarreticular puede determinarse por una banda característica en 550 cm^{-1} (Flanigen, 1976). Sin embargo, ella sólo se observa en muestras que presentan fuertes pérdidas de cristalinidad. En el caso de la síntesis de zeolitas, la evolución de ciertas bandas permite determinar el avance de la reacción de cristalización. Así, en la síntesis de zeolitas ZSM-5, la evolución de la intensidad de la banda ubicada a 550 cm^{-1} (Figura 8), correspondiente a dobles anillos de cinco miembros, da un criterio del grado de cristalinidad de la muestra

obtenida. Además, la relación de densidades ópticas de las bandas ubicadas en 550 y 450 cm^{-1} permite determinar el grado de pureza de la zeolita preparada (Jansen & Col., 1984).

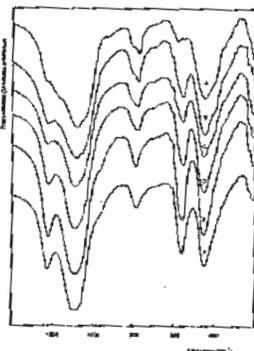


Figura 8 Espectros IR de muestras sintetizadas con diferentes relaciones $(\text{TPA})_2\text{O}/\text{SiO}_2$. A: 0.0; B: 0.001, C: 0.002; D: 0.004; E: 0.008; F: 0.016 (Ayala & Vieira, 1988)

6.5.4.2 RELACIÓN Si/Al INTRARRETICULAR

La Figura 8 muestra que las frecuencias de vibración disminuyen linealmente al incrementar la fracción de aluminio intrarreticular; esta relación lineal es fuertemente dependiente del tipo de vibración (Flanigen, 1976). Cabe señalar que el desplazamiento de las bandas no es el mismo para todas las zeolitas, sino que difiere de una estructura a otra (Figuras 9 y 10), llegando a ser prácticamente nulo en zeolitas ZSM-5 (Jansen & Col., 1984).

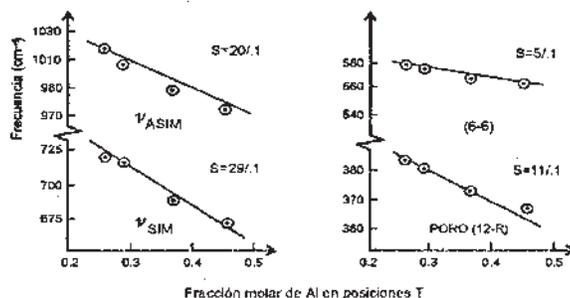


Figura 9. Frecuencias de vibración de varias bandas infrarrojas en función de la fracción de átomo de aluminio

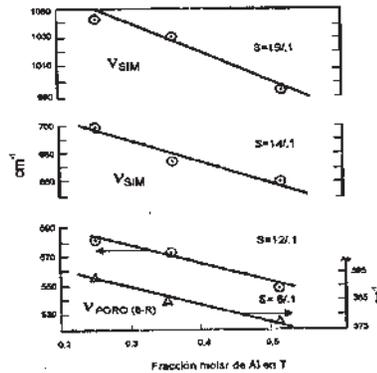


Figura 10. Frecuencia de vibración de varias bandas infrarrojas en función de la fracción de átomo de aluminio por celda unitaria para zeolitas A². S = cm⁻¹/0.1 fracción molar de Al.

6.5.4.3 ORDEN ESTRUCTURAL

En zeolitas desaluminadas que presentan altos grados de cristalinidad se observa una mayor intensidad y una mejor definición de las bandas de vibración estructural (Figura 7). Ello indica un incremento en el grado de perfección del cristal y una reducción en el número de defectos, probablemente debido a un carácter más isotrópico * en las vibraciones de los átomos T (Giannetto, 1987; Giannetto, 1986).

6.5.4.4 INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA

Los procesos de deshidratación e hidratación de cualquier zeolita, como principal efecto de la temperatura, son estudiados por espectroscopia infrarroja (Flanigen, 1976). Y se observaron por IR los cambios topológicos en la estructura de la heulandita, ya determinados por refinamiento estructural utilizando DRX. Cambios debidos a la ruptura de los puentes T-O-T, como consecuencia de las fuerzas electrostáticas que ejercen los cationes extra-estructurales durante la elevación de la temperatura. El corrimiento continuo de la banda de tensión asimétrica interna del enlace T-O (1205 cm⁻¹) en función de la temperatura, determinando su desaparición a temperaturas superiores a los 300°C, como puede observarse en la Figura 11 (Rodríguez-Fuentes & col., 1985).

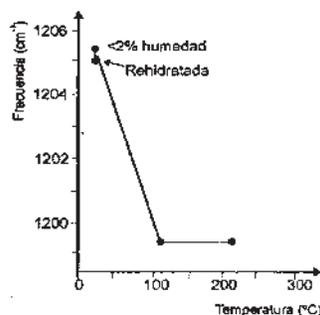


Figura 11. Desplazamiento de la frecuencia de la banda de tensión asimétrica interna del enlace T-O como función de la temperatura de tratamiento (Rodríguez-Fuentes & col., 1985).

6.5.4.5 INFLUENCIA DEL CONTENIDO CATIONICO

Estudios sobre la naturaleza de los cationes y sus posiciones en sitios cristalográficos en zeolitas, han sido empleados el infrarrojo medio, lejano y Raman; una excelente revisión que debe ser consultada para cualquier estudio que emplee esta técnica (Flanigen, 1976). Los resultados más significativos se han obtenido utilizando la espectroscopia IR en el infrarrojo lejano (Brodskii & Col., 1971). La asignación de los modos de vibración de los cationes intercambiados en zeolitas en el infrarrojo lejano, puede ser realizada de acuerdo a:

1. sensibilidad al intercambio iónico
2. desplazamiento de la frecuencia debido a la Ley de Acción de Masas
3. dependencia de la intensidad con la población catiónica.

Las vibraciones interiónicas, de los cationes en las estructuras de zeolitas X, Y y E, dependen tanto de sus posiciones cristalográficas y del estado de deshidratación, como del grado de intercambio iónico (Butter & col., 1997).

El intercambio iónico, de cationes multivalentes en zeolitas puede modificar la estructura de esta y alterar su espectro IR. El movimiento catiónico y la distorsión de la estructura zeolítica pueden ser observados en el medio infrarrojo. La migración de los iones, de una a otra posición, produce desplazamientos en las bandas asignadas a los enlaces externos y a las aperturas de poros. Esto ha sido estudiado en zeolitas sintéticas (Breck, 1974).

En zeolitas A y X existe una relación entre el desplazamiento de las vibraciones infrarrojas de la estructura con el recíproco del radio iónico del catión intercambiado. Estos desplazamientos en las frecuencias son atribuidos a la fuerte interacción entre los cationes y la estructura zeolítica (Maxwell & Col., 1973). La influencia de la naturaleza de cationes alcalinos, alcalino térreos y de metales de transición intercambiados en clinoptilolita natural y los modos de vibración IR de esta estructura zeolítica. En la Figura 12 se presenta la correlación lineal entre la relación de transmitancia relativa (T_3) y la frecuencia de deformación interna (T_6), del enlace T-O de la CLI, y la electronegatividad de Sanderson de cada forma intercambiada de esta zeolita. Sin embargo, el desplazamiento observado en la frecuencia, para la banda de 455 cm^{-1} , asignada a la frecuencia de deformación interna, esta muy relacionado con la posición que ocupan los cationes en los sitios extra-estructurales. Se determinaron tres valores, alrededor de los cuales se agrupan las frecuencias observadas, para diversas formas catiónicas (Figura 13) (Rodríguez-Fuentes & col., 1985).

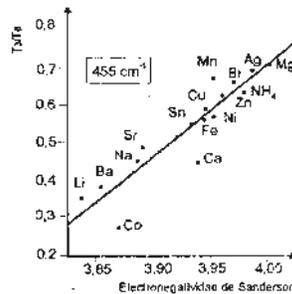


Figura 12. Transmitancia relativa T_3/T_6 , deformación interna del enlace T-O, como función de la electronegatividad de Sanderson de la celda elemental de cada estructura de metal-CLIN.

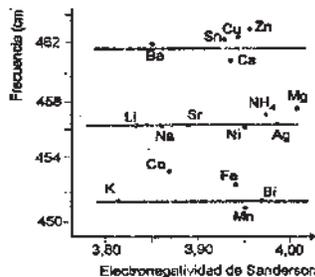


Figura 13. Frecuencia de deformación interna del enlace T-O en función de la electronegatividad de Sanderson de cada estructura metal-CLIN.

Estos trabajos indican que, debe tenerse especial cuidado a la hora de evaluar los espectros IR de cualquier zeolita, ya que la composición catiónica influye de manera significativa sobre los modos de vibración.

6.5.5 ESPECTROSCOPIA DE FOTOELECTRONES X (XPS)

Todos los elementos conocidos, excepto el hidrógeno y el helio, son detectables por XPS. Este carácter universal de la espectroscopia de fotoelectrones X contrasta con otros tipos de espectroscopía, tales como EPR, RMN o Mössbauer, donde múltiples condiciones de detectabilidad limitan su aplicación a un restringido número de elementos (Delannay, 1984).

En XPS, los electrones emitidos por la muestra son analizados en función de su energía cinética. El espectro XPS es una representación de la intensidad de cada señal, graficada en función de su energía cinética, o de manera más conveniente, en función de la energía de enlace, expresada en electrovolts (eV). La energía cinética (eV) de los electrones de cualquier elemento, puede ser calculada en base a la ecuación fundamental siguiente:

$$E_x = h\nu - E_B$$

donde $h\nu$ representa la energía de los fotones incidentes y E_B la energía de enlace de los electrones. Las energías de enlace (E_B) de los niveles electrónicos de cualquier electo se encuentran tabuladas en la literatura, y algunos de estos valores pueden encontrarse en la Tabla 5 (Carlson, 1975).

La espectroscopía de electrones X es altamente selectiva a los 3-6 nm externos de la muestra. Esto es debido a la gran probabilidad de que los electrones provenientes de capas más internas de la muestra sufran choquen inelásticos, antes de que alcancen la interfasesólido-vacío.

Tabla 5.Energías de enlace para elementos ligeros.

	1s _{1/2} K	2s _{1/2} L _I	2p _{1/2} L _{II}		2p _{3/2} L _{III}	3s _{1/2} M _I	3p _{1/2} M _{II}		3p _{1/2} M _{III}	3d _{3/2} M _{IV}		3d _{5/2} M _V
¹ H	14											
² He	25											
³ Li	55											
⁴ Be	111											
⁵ B	188			5								
⁶ C	284			7								
⁷ N	399			9								
⁸ O	532	24		7								
⁹ F	686	31		9								
¹⁰ Ne	867	45		18								
¹¹ Na	1072	63		31		1						
¹² Mg	1305	89		52		2						
¹³ Al	1560	118	74		73	1						
¹⁴ Si	1839	149	100		99	8	3					
¹⁵ P	2149	189	136		135	16	10					
¹⁶ S	2472	229	165		164	16	8					
¹⁷ Cl	2823	270	202		200	18	7					
¹⁸ Ar	3203	320	247		245	25	12					
¹⁹ K	3608	377	297		294	34	18					
²⁰ Ca	4038	438	350		347	44	26				5	
²¹ Sc	4493	500	407		402	54	32				7	
²² Ti	4965	564	461		455	59	34				5	
²³ V	5465	628	520		513	66	38				2	
²⁴ Cr	5989	695	584		575	74	43				2	
²⁵ Mn	6539	769	652		641	84	49				4	
²⁶ Fe	7114	846	723		710	95	56				6	
²⁷ Co	7769	926	794		779	101	60				3	
²⁸ Ni	8333	1008	872		855	112	68				4	
²⁹ Cu	8979	1096	951		931	120	74				2	

6.5.6 MÉTODOS TÉRMICOS

Entre las técnicas de estudio de materiales y en particular de las zeolitas, los métodos térmicos aparecen en una posición destacada, por la información que proporcionan del material zeolítico, precisamente en los intervalos de temperatura donde ocurren las reacciones de transformación estructural, de modificaciones y/o de utilización.

En la Figura 14 se observan los métodos térmicos de estudio de catalizadores heterogéneos, que también son utilizados en estudios de zeolitas y tamices moleculares. De entre este conjunto de técnicas, merecen especial atención los Análisis Térmico Diferencial (ATD) y Térmico Gravimétrico (ATG); así como los métodos de Desorción a Temperatura Programada (TPD) y Reducción a Temperatura Programada (TPR) (López-Cordero & Col., 2000).

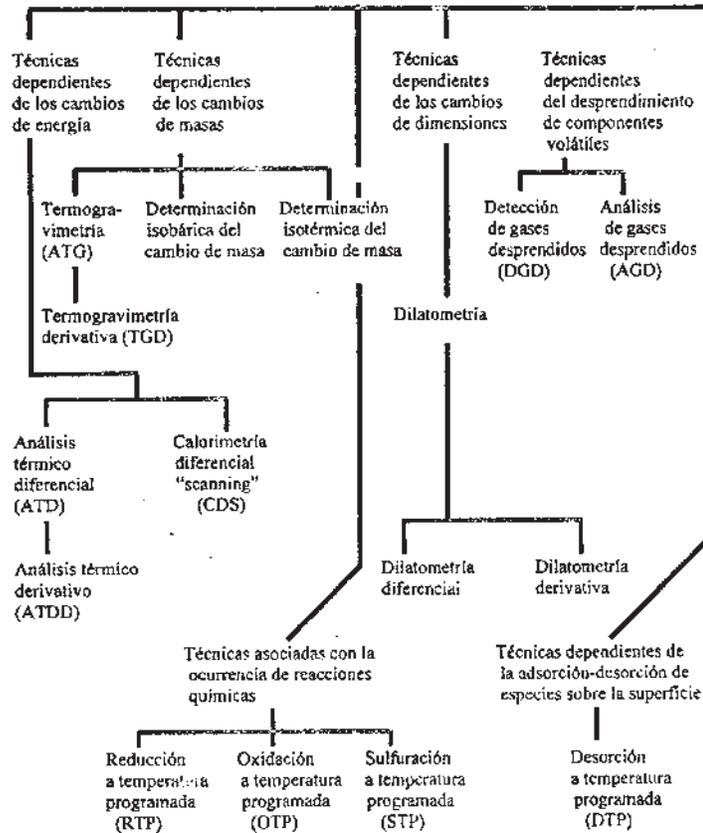


Figura 14. Métodos térmicos de caracterización de catalizadores y zeolitas (wang& col., 1990).

6.5.6.1 ANÁLISIS TÉRMICO DIFERENCIAL (ATD) Y TÉRMICO GRAVIMÉTRICO (ATG)

Desde el siglo pasado se han empleado las técnicas basadas en la medida de la diferencia de temperatura, entre una referencia y una muestra bajo estudio, en función de la temperatura de calentamiento. Estas determinaciones se emplearon originalmente para la identificación de arcillas y materiales arcillosos. Posteriormente, se han empleado para el estudio de transiciones de fases de todo tipo de materiales.

La temperatura característica a la cual ocurre un cambio térmico, para una muestra dada, depende tanto de la naturaleza del sistema bajo estudio (composición de la muestra y de la atmósfera circundante) como de cualquier otro

factor que pueda afectar la cinética de la transformación. Tales factores están relacionados con el arreglo experimental empleado para el análisis térmico (flujo de gas circundante, programa de calentamiento, efectividad de los fenómenos de transferencia de masa y calor) y con las características de la muestra sólida (tamaño de partícula, estructura porosa, presencia de impurezas, dispersión de fases soportadas, cristalinidad). El análisis térmico puede de manera general, emplearse de dos formas diferentes: 1) como herramienta de análisis cualitativo y/o cuantitativo, y 2) como medio para evaluar la influencia de diversos factores sobre la reactividad de una sustancia conocida. El análisis térmico se usa de manera rutinaria, en muchos estudios mineralógicos para la identificación de los constituyentes de muestras. Esta identificación se realiza por comparación de los termogramas con los de materiales de referencia (Mackenzie & Col., 1975).

Los cambios térmicos que sufre una muestra al ser calentada, son monitoreados como una diferencia de temperatura respecto a una referencia (ATD), o como una pérdida de peso asociada (ATG). En el caso de las zeolita, ambas técnicas han sido empleadas para estudiar los cambios que se producen durante los diversos tratamientos utilizados en la preparación de catalizadores heterogéneos (Montes, 1989; Gabelica & col., 1984), mientras que en las zeolitas naturales se han utilizado para determinar una u otro tipo de zeolita, como es el caso de la clinoptilolita y la heulandita (Mumpton, 1975). Durante la calcinación de una zeolita ocurrirán transformaciones tales como deshidratación, deshidroxilación, desamoniación, desaminación (ej. Eliminación del agente orientador), cambios de fase y colapso estructural, en función de la atmósfera y la temperatura empleadas. De particular interés es el estudio de la eliminación de los agentes orientadores, ocluidos en la zeolita durante el proceso de síntesis y de los compuestos complejos, precursores de metales soportados, previamente intercambiados con la zeolita (Montes, 1989; Gabelica & col., 1984).

6.5.6.2 *DESORCIÓN Y REDUCCIÓN A TEMPERATURA PROGRAMADA (TPD Y TPR)*

Estas dos técnicas asociadas son de gran utilidad en catálisis. La idea básica de ambos métodos consiste en analizar la fase gaseosa que rodea a un sólido catalítico, durante un proceso de calentamiento continuo del mismo. En los estudios de TPD, se registra de manera continua la cantidad de gas que se desorbe* de un sólido, previamente equilibrado con el gas, adsorbido en condiciones bien definidas, y sujeto a un calentamiento programado. El análisis por TPD del amoníaco adsorbido sobre las zeolitas es de amplia aplicación para la determinación del número de sitios ácidos presentes en la superficie; así como de la distribución de fuerzas del mismo (Nelson & col., 1981). El sólido en este caso, es barrido continuamente por un gas inerte (He o Ar) y la detección se realiza catarométricamente. El TPD de piridina adsorbida sobre zeolitas y seguido por IR se emplea para la identificación de los tipos de sitios ácidos presentes en el sólido (Parry, 1963).

Por otra parte, la Reducción a Temperatura Programada (TPR) permite determinar la temperatura y el grado de reducción de un sólido oxídico*, que es barrido o atravesado por un gas reductor, mientras es calentado continuamente. Usualmente se emplea hidrógeno, diluido en un gas inerte, como agente reductor. El progreso de la reducción se mide por el descenso en la proporción de H₂ en la mezcla que sale del reactor (Delannay, 1984).

6.5.7 *MÉTODOS DE ADSORCIÓN*

La adsorción física de gases ha sido ampliamente utilizada para la caracterización de sólidos microporosos. Los métodos desarrollados permitan obtener información sobre las propiedades adsorptivas y de tamiz molecular: área superficial, volumen de microporo, superficie activa, dimensiones de microporo, coeficiente de difusividad, etc. Los estudios se realizan utilizando alguno de los modelos que permiten estudiar y describir el proceso de la adsorción sobre

superficies (Langmuir, BET-BrunauerEmmett y Teller-, etc.) (Figueiredo& col., 1995); sin embargo, hoy en día se acepta al modelo de Dubinin (y sus modificaciones Dubinin-Radushkevich, Dubinin-Astakhov) como el único capaz de reproducir el proceso de adsorción en sólidos microporosos. Existen equipos analíticos para la caracterización de sólidos mediante la adsorción de gases y el empleo de la isoterma * de BET; pero, no es recomendable su utilización en el estudio de materiales microporosos, como zeolitas y materiales relacionados.

Empleando las propiedades adsorptivas de los materiales microporosos también es posible estimar el grado de cristalinidad de una zeolita, a través de la adsorción física de gases. Dos métodos son utilizados en la determinación de la capacidad de adsorción de gases en superficies sólidas: el *método volumétrico*, donde el volumen de gas adsorbido es determinado manométricamente, y el *método gravimétrico*, en el cual se determina la masa del gas adsorbido mediante una microbalanza(Ross & col., 1964).

El porcentaje de retención de cristalinidad de una zeolita, sometida a tratamientos que puedan comprometer su estructura, se determina comprando la capacidad de adsorción de la muestra con la de una zeolita patrón, no tratada; la cual, a su vez, no presenta impurezas cristalinas y tiene una capacidad de adsorción de gas próxima al valor teórico determinado a partir de su estructura cristalina. En el caso de zeolitas con estructuras desconocidas se toma como referencia la muestra que presente la mayor capacidad de adsorción.

Aunque pueden emplearse diferentes adsorbatos, el más utilizado es el nitrógeno a la temperatura de su estado líquido (-196°C). El uso de temperaturas bajas incrementa las débiles fuerzas de adsorción, lo cual facilita las medidas experimentales.

La adsorción en el espacio intracristalino regular de las zeolitas conduce a una isoterma de Langmuir (isoterma del tipo I en la clasificación de Brunauer), lo cual indica un casi completo llenado de los poros, a presiones relativas bastante bajas (Figura 15). En estas isotermas, la adsorción aumenta rápidamente y luego

alcanza un valor constante para presiones relativas bajas ($P/P_0 \leq 0,15$). Aunque inicialmente este tipo de isoterma fue asignada a una adsorción en monocapa; hoy en día, se sabe que la misma es característica de una adsorción en multicapa en sólidos microporosos. El valor límite de la adsorción refleja el completo llenado de los microporos (Brunauer & col., 1940).

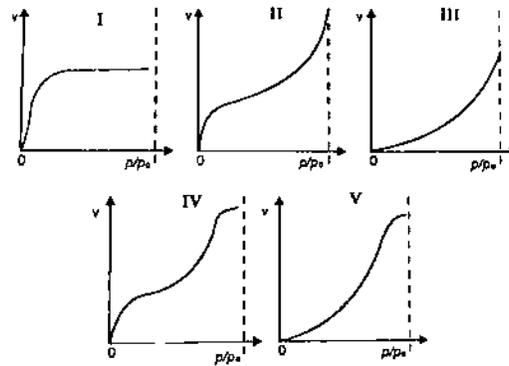


Figura 15. Clasificación de las isotermas de adsorción según Brunauer (Brunauer & col., 1940)

La isoterma puede sufrir alteraciones debido a modificaciones en la microporosidad del sólido. En el caso específico de zeolitas sometidas a procesos de desaluminación, la pérdida de cristalinidad está asociada a una destrucción de la microporosidad y a la formación de meso y macroporos; lo cual produce una fuerte disminución en la capacidad de adsorción para valores de P/P_0 cercanos a cero (Figura 16). Esto valida la selección de valores bajos para las presiones relativas a emplear para estimar el grado de cristalinidad de una zeolita.

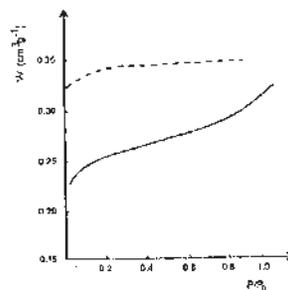


Figura 16. Isotermas de adsorción de zeolitas Y: muestra patrón (----) muestra desalucinada con vapor de agua

6.5.7.1 DETERMINACIÓN DEL GRADO DE CRISTALINIDAD POR ADSORCIÓN FÍSICA DE N₂

La metodología a seguir para determinar el grado de cristalinidad de una zeolita, por adsorción física de N₂ es la siguiente:

1. La muestra, una vez secada a 120°C durante 1 hora, se mantiene 16 horas a temperatura ambiente en un hidratador a 35% de humedad relativa. Las zeolitas saturadas con agua presentan un peso constante, lo cual permite una medida exacta del peso de la muestra original.
2. La zeolita es desorbida a 300°C bajo vacío secundario (del orden de 10⁻⁴ - 10⁻⁵Pa) durante 4 horas. Posteriormente el sistema es enfriado a -196°C.
3. Se suministran volúmenes de adsorbato a la zeolita, y las cantidades adsorbidas por esta son determinadas utilizando una microbalanza electrónica. Los aumentos de presión correspondientes a cada incremento de volumen son medidos simultáneamente.
4. La relación entre la masa de N₂ adsorbida en los microporos de la zeolita estudiada y la adsorbida en la muestra patrón, permite calcular el grado de cristalinidad de la muestra:

$$\%C_{ADS} = \frac{\text{masa de N}_2 \text{ adsorbido en muestra estudiada}}{\text{masa de N}_2 \text{ adsorbido en muestra patrón}} \times 100$$

En el caso de catalizadores industriales, formados por mezclas de zeolitas y sólidos amorfos, la medida de la capacidad de adsorción permite determinar el porcentaje de zeolita en el catalizador. Ello es posible debido a que los adsorbentes amorfos presentan, por lo general isoterma del tipo II ó IV (Figura 14), caracterizadas por una adsorción casi nula para valores de P/P₀ bajos. Una medida de la capacidad de adsorción del catalizador, a presiones relativas cercanas a cero, será prácticamente una medida de la capacidad de adsorción de la zeolita (Giannetto, 1986).

Capítulo 7. ANALISIS, OBSERVACIONES Y RESULTADOS.

7.1 ANALISIS

7.1.1 PREPARACION DE MATERIAL ANTIBACTERIAL

Una zeolita, clinoptilolita CLIN, fue lavada con agua destilada. Se dejó secar a 80°C durante 2 horas rotándose eventualmente para eliminar en su totalidad la humedad, se trituró pasándose por un tamiz 100 (tamaño de partícula de 0.149 mm), paso seguido una parte de la zeolita se impregnó con una solución de nitrato de plata 0.1M y otra en 0.05M. Se trataron a 80°C para posteriormente tratarse a 100 y 138°C (sinterización) por 2 horas 30 minutos. Las muestras se etiquetaron con un número de identificación único, CLIN-X-Y, donde X es la temperatura de tratamiento (100 y 138°C) e Y la concentración molar de nitrato de plata, se pasaron nuevamente a tamizado 100 almacenándose en sobres sellados con desecante a temperatura ambiente.

7.1.2 PREPARACION DE LA BACTERIA

Se cultivaron cepas patógenas de *Escherichia coli* sp., las cuales se incubaron a 35.5°C para reactivarlas. Se tomó una colonia aislada de la bacteria para suspenderla en un tubo caldo de soya tripticaseína (caldo de cultivo) incubándose nuevamente por 24 horas.

7.1.3 SOLUCION DE PRUEBA (CALDO DE CULTIVO CON BACTERIAS CANTAMINANTES)

En 4 tubos con 18 ml con caldo de cultivo tripticaseína se inocularon con el microorganismo (*E. coli*) incubándose a 35.5 ± 0.5 °C por 5 minutos con agitación constante de 90 rpm. Posteriormente se somete a la acción de la sustancia germicida (plata soportada en un material mesoporoso). Un tubo, sin zeolita, se

tomó como control, siempre bajo las mismas condiciones para la reproducción de la bacteria.



Figura 17. Solución de prueba (caldo de cultivo tripticaseína).

Se emplearon tres materiales en el estudio. Las cuales se identificaron con los nombres CLIN_Ag-100-0,1, CLIN_Ag-138-0,1 y CLIN_Ag-138-0,05, unos cuantos miligramos de estos materiales se pusieron en contacto con las bacterias *Escherichia colisp* contenidas en los tubos con caldo de cultivo, se ponen en agitación constante de 90 rpm por un tiempo de 5 minutos, transcurrido este tiempo es tomada la primera muestra con un asa de anillo 100, se hace la resiembra en agar *Mac-Conkye* empleando el método de estriado. Se mantuvieron los tubos con agitación a una temperatura de $35^{\circ} \pm 0.5^{\circ}\text{C}$, la muestras posteriores se tomaron en intervalos de, 30, 60, 90, 120, 180 y 300 minutos. Terminado este proceso se incubaron las cajas petri por 24 horas para posteriormente realizar el conteo bacterial.



Figura 18. Agar Mac-Conkey empleado en el método de estriado.

7.2 RESULTADOS Y OBSERVACIONES

7.2.1 TUBO A: CLIN_Ag-100-0.1

Tabla 6. Conteo de *E. coli* del tubo A y Blanco.

TIEMPO (minutos)	Blanco: no contiene zeolita (UFC/ml)	Tubo A: CLIN_Ag-100-0.1 (UFC/ml)
5	90000	800
30	110 000	0
60	4500	0
90	25000	0
120	20000	0
180	4000	0
300	800	0

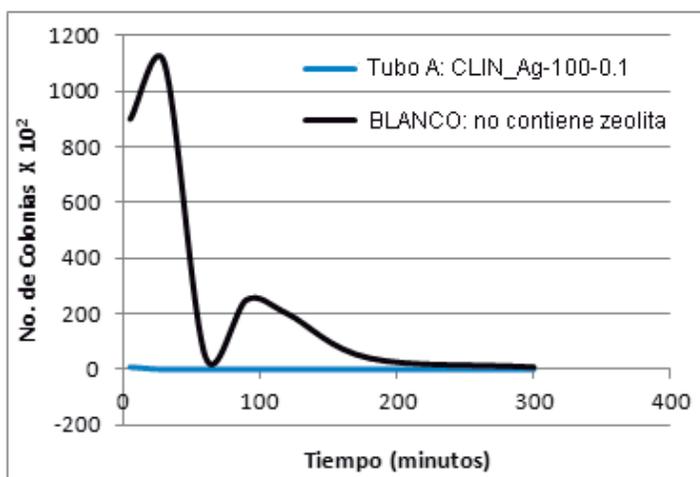


Gráfico 1. Crecimiento de *E. coli* expuesta a CLIN_Ag-100-0.1

En la tabla 6 se puede observar el conteo de colonias obtenido de la resiembra del tubo A sometido a la acción de la sustancia germicida CLIN_Ag-100-0.1, realizándose la resiembra en agar Mac-Conkye (Figura 19); a si mismo se presenta el resultado del tubo control o blanco. En la grafica 1 se puede apreciar que la inhibición de las colonias de *E. coli* es muy notable al primer contacto con la

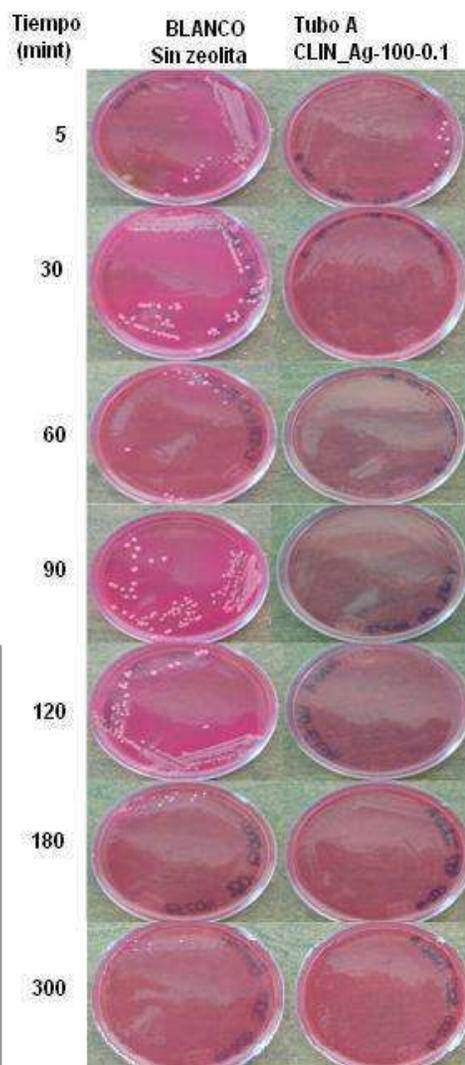


Figura 19. Crecimiento de *E. coli* expuesta a CLIN_Ag-100-0.1

CLIN_Ag-100-0.1 solo se obtuvo alrededor de 8 colonias, sin embargo, al pasar el tiempo el resultado del crecimiento de *E. coli* fue totalmente nulo.

7.2.2 TUBO B: CLI-Ag-138-0.1

Tabla 7. Conteo de *E. coli* del tubo B y Blanco.

TIEMPO (minutos)	Blanco: no contiene zeolita (UFC/ml)	Tubo B: CLIN_Ag-138-0.1 (UFC/ml)
5	90000	400
30	110000	0
60	4500	0
90	25000	0
120	20000	0
180	4000	0
300	800	100

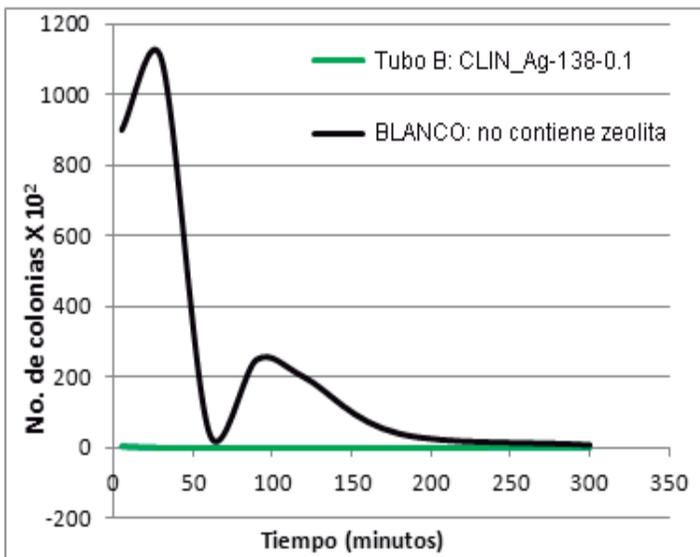


Gráfico 2. Crecimiento de *E. coli* expuesta a CLIN_Ag-138-0.1

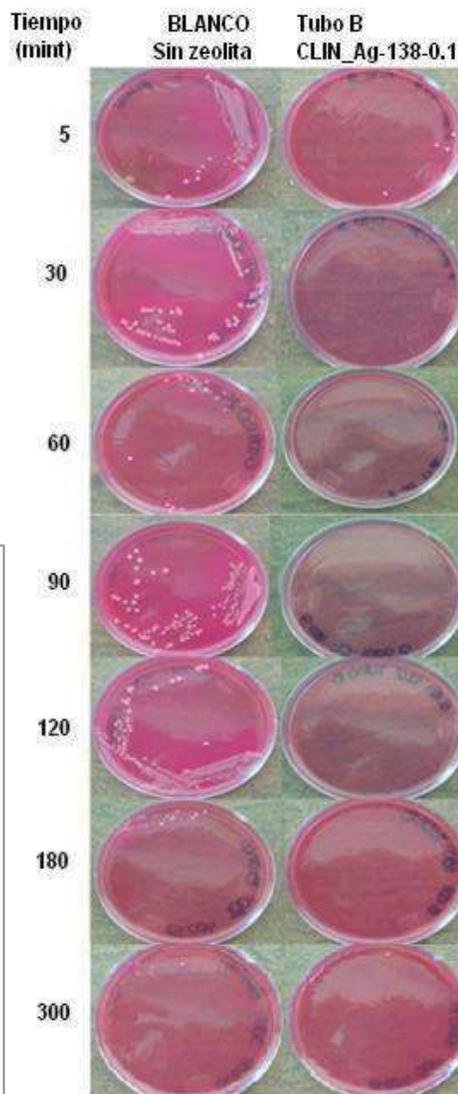


Figura 20. Crecimiento de *E. coli* expuesta a CLIN_Ag-138-0.1

En la tabla 7 se puede observar el conteo de colonias obtenido de la resiembra del tubo B sometido a la acción de la sustancia germicida CLIN_Ag-138-0.1, realizándose la resiembra en agar Mac-Conkye (Figura 20); a si mismo se presenta el resultado del tubo control o blanco. En la grafica 2 se puede apreciar

que la inhibición de las colonias de *E. coli* es muy notable al primer contacto con la CLIN_Ag-100-0.1 solo se obtuvo alrededor de 4 colonias a diferencia del tubo A la inhibición fue mayor al primer contacto, sin embargo, a los 300 minutos se observa 1 colonia.

7.2.3 TUBO C: CLIN_Ag-138-0.05

Tabla 8. Conteo de *E. coli* del tubo C y Blanco.

TIEMPO (minutos)	Tubo C: CLIN_Ag-138-0.05 (UFC/ml)	Blanco: no contiene zeolita (No. de colonias)
5	5800	90000
30	10600	110000
60	100	4500
90	100	25000
120	0	20000
180	3900	4000
300	300	800

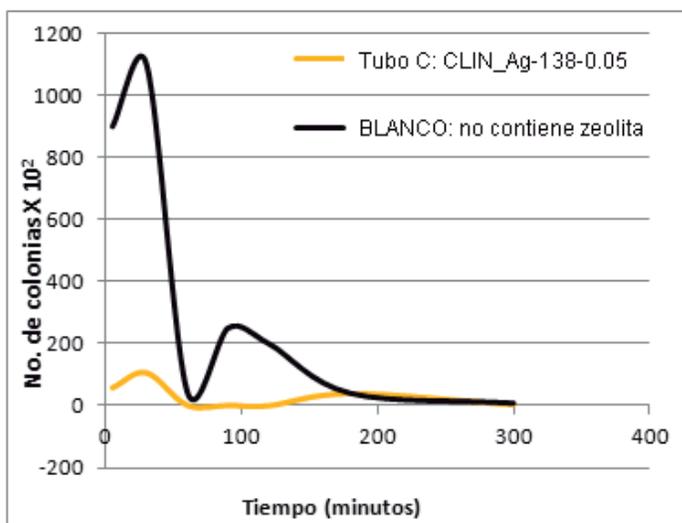


Gráfico 3. Crecimiento de *E. coli* expuesta a CLIN_Ag-138-0.05

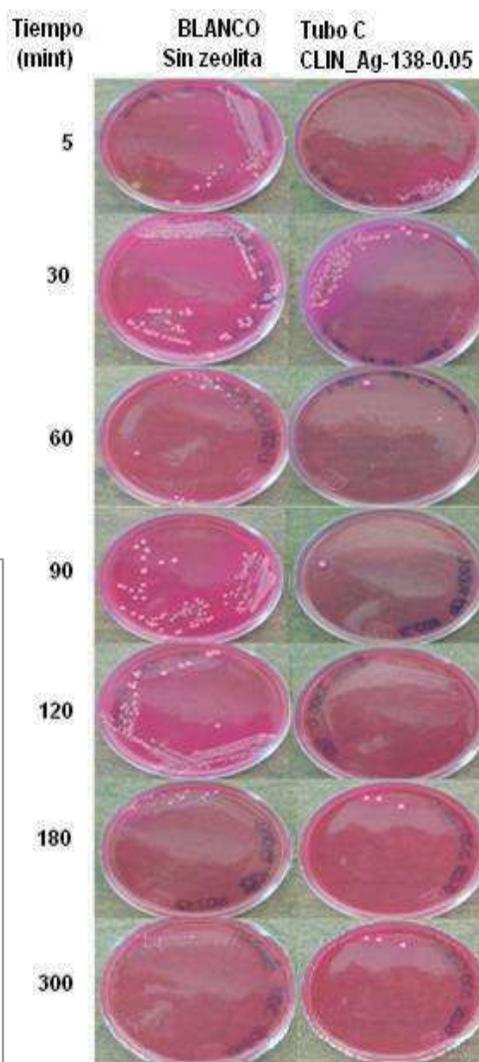


Figura 21. Crecimiento de *E. coli* expuesta a CLIN_Ag-138-0.05

En la tabla 8 se puede observar el conteo de colonias obtenido de la resiembra del tubo C sometido a la acción de la sustancia germicida CLIN_Ag-138-0.05, realizándose la resiembra en agar Mac-Conkye (Figura 21); a si mismo

se presenta el resultado del tubo control o blanco. En la grafica 3 se puede apreciar que la inhibición de las colonias de *E. coli* es menor al estar en contacto con la CLIN_Ag-100-0.1 se obtuvo alrededor de 58 colonias al primer contacto, a los 30 minutos se obtuvo alrededor de 106 colonias transcurrido el tiempo el crecimiento de *E. coli* fue decreciendo poco a poco aunque la eliminación no fue en su totalidad.

7.2.4 TUBOS A, B Y C.

Tabla 9.Comparación del conteo de colonias de *E. coli* de tubos A, B v C.

TIEMPO (minutos)	Tubo A: CLIN_Ag-100-0.1 (UFC/ml)	Tubo B: CLIN_Ag-138-0.1 (UFC/ml)	Tubo C: CLIN_Ag-138-0.05 (UFC/ml)
5	800	400	5800
30	0	0	10600
60	0	0	100
90	0	0	100
120	0	0	0
180	0	0	3900
300	0	100	300

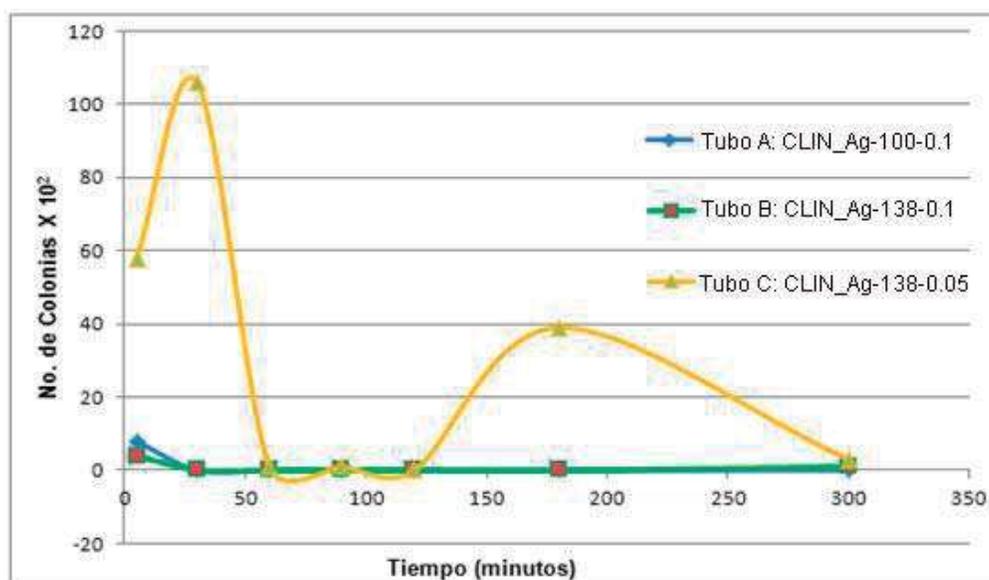


Gráfico 4. Grafica comparativa del crecimiento de colonias de *E. coli* expuesta a CLIN_Ag-100-0.1,CLIN_Ag-138-0.1 y CLIN_Ag-138-

En la tabla 9 se puede observar el conteo de colonias obtenido de la resiembra de los tubos A, B y C sometido a la acción de las distintas sustancias germicidas. En la grafica 4 se puede apreciar la comparación de estos resultados teniendo el mejor efecto bactericida para los tubos A y B aunque en el C también se aprecia una disminución bacteriana pero en menor proporción.

7.2.5 TUBOS A, B,C Y BLANCO.

Tabla 10. Comparación del conteo de colonias de *E. coli* de tubo A, B, C y BLANCO

TIEMPO (minutos)	Tubo A: CLIN_Ag-100-0.1 (UFC/ml)	Tubo B: CLIN_Ag-138-0.1 (UFC/ml)	Tubo C: CLIN_Ag-138-0.05 (UFC/ml)	BLANCO: no contiene zeolita (UFC/ml)
5	800	400	5800	90000
30	0	0	10600	110000
60	0	0	100	4500
90	0	0	100	25000
120	0	0	0	20000
180	0	0	3900	4000
300	0	100	300	800

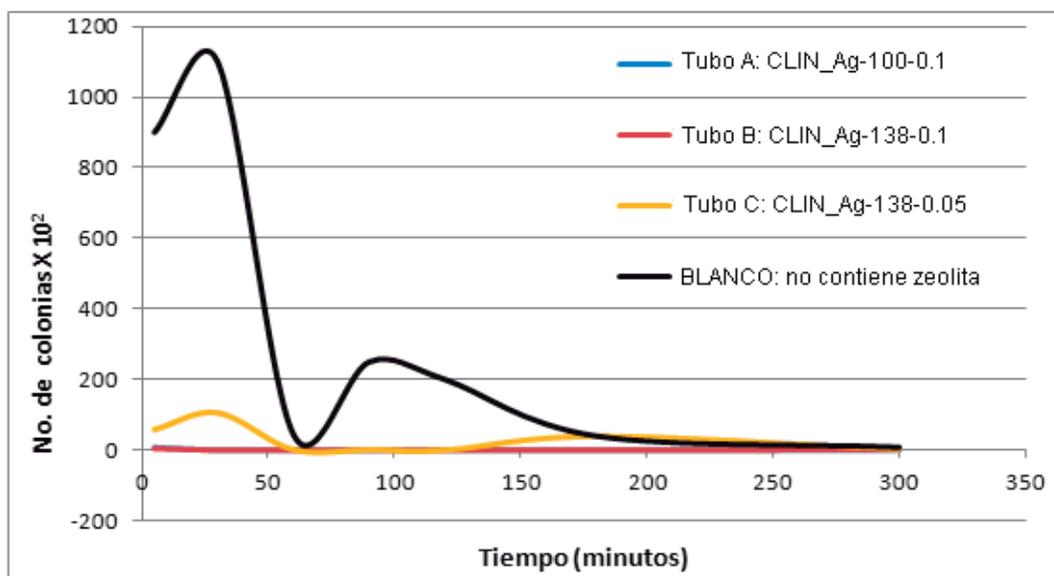


Gráfico 5. Comparación del crecimiento de colonias de *E. coli* expuesta a CLIN_Ag-100-0.1, CLIN_Ag-138-0.1, CLIN_Ag-138-0.05 y BLANCO

En la tabla 10 se puede observar el conteo de colonias obtenido de la resiembra de los tubos A, B y C sometido a la acción de las sustancias germicidas utilizados, realizándose la resiembra en agar Mac-Conkye (Figura 22); a si mismo se presenta el resultado del tubo control o blanco. En la grafica 5 se hace un comparativo de los tubos A, B y C con el tubo control o blanco, observando que en el tubo A y B hay eliminación casi total de *E. coli* a diferencia del tubo C haciendo el comparativo con el tubo control.

Tabla 11. Relación de Colonias con respecto del Tiempo

Muestra	Tiempo (minutos)	UFC/ml a las 24 hrs. de incubación.	Muestra	Tiempo (minutos)	UFC/ml a las 24 hrs. de incubación.
Blanco	5	90000	Tubo B	90	0
Tubo A	5	800	Tubo C	90	10
Tubo B	5	400	Blanco	120	20000
Tubo C	5	5 800	Tubo A	120	0
Blanco	30	110000	Tubo B	120	0
Tubo A	30	0	Tubo C	120	0
Tubo B	30	0	Blanco	180	4000
Tubo C	30	10600	Tubo A	180	0
Blanco	60	4500	Tubo B	180	0
Tubo A	60	0	Tubo C	180	3900
Tubo B	60	0	Blanco	300	800
Tubo C	60	100	Tubo A	300	0
Blanco	90	25000	Tubo B	300	100
Tubo A	90	0	Tubo C	300	300

*Tubo A: CLIN_Ag-100-0.1

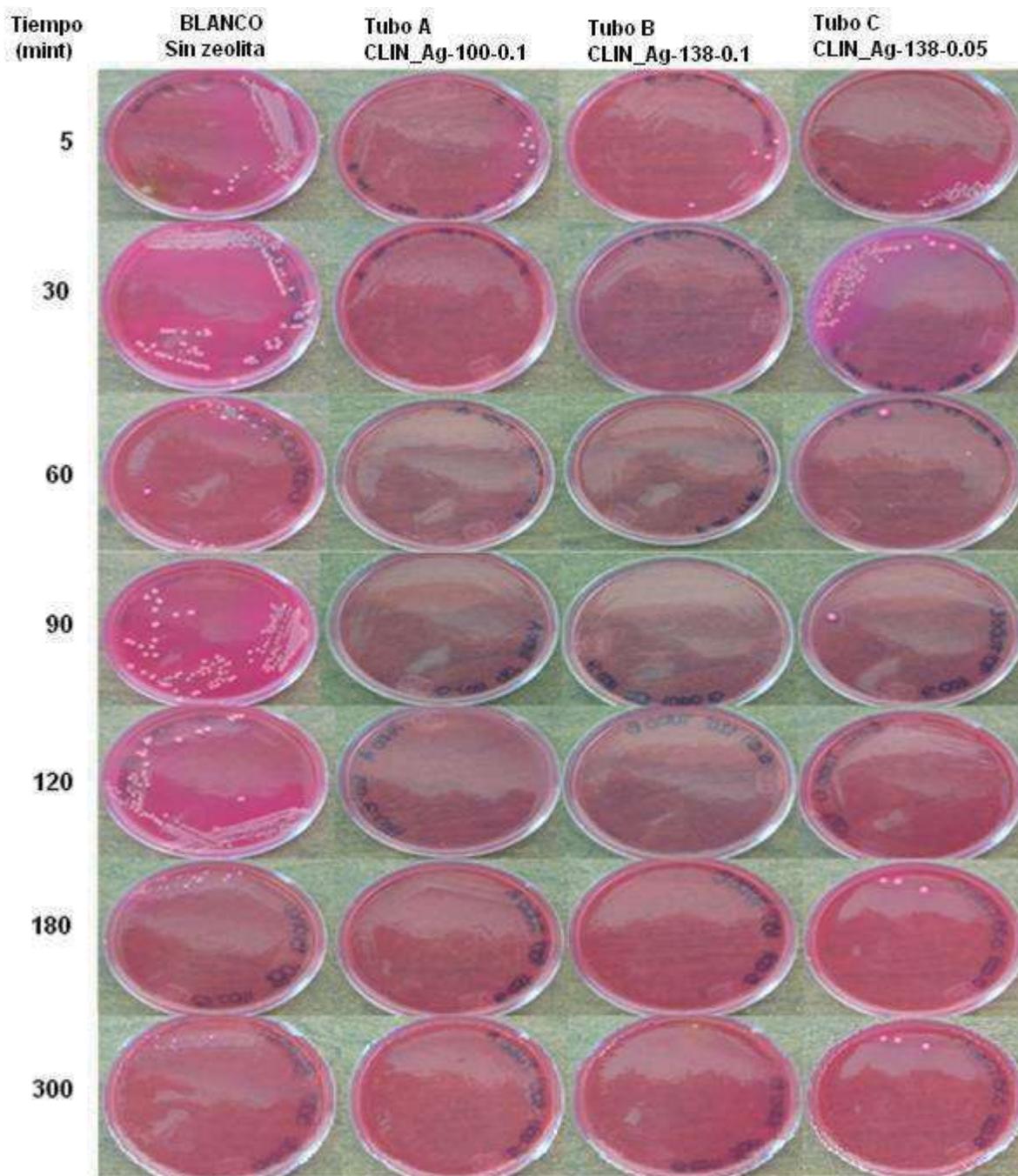
*Tubo B: CLIN_Ag-138-0.1

*Tubo C: CLIN_Ag-138-0.05

*Blanco: no contiene zeolita.

En la tabla anterior el numero promedio de UFC/ml de los tres experimentos y teniendo una variación de ± 3 UFC/ml por lo que no fue necesario repetir el experimento.

Figura 22. Crecimiento de colonias de *E. coli* expuesta a CLIN_Ag-100-0.1, CLIN_Ag-138-0.1, CLIN_Ag-138-0.05 y BLANCO



7.3 DISCUSIÓN DE RESULTADOS

El tamaño de la cavidad del material asegura que un área significativa de gran superficie de las partículas que esta en contacto con las bacterias de los efluentes. Esta gran superficie de contacto se espera que mejore el grado de eliminación bacteriana. La síntesis y caracterización de materiales mesoporosos con plata en términos de las propiedades fisicoquímicas es de gran interés en la formulación de materiales bactericida.

En nuestro estudio, la inhibición completa del crecimiento bacteriano fue observada en placas de agar suplementado con material mesoporoso con plata. Cabe señalar que la inhibición depende de la concentración de iones de plata en la zeolita, así como en el número de bacterias inicial. El crecimiento de las células bacterianas se reanuda rápidamente con una disminución en la concentración de iones plata al igual que si hay disminución de movimiento.

Informes sobre el mecanismo de acción inhibitoria de iones de plata en los microorganismos muestran que en el tratamiento con Ag^+ , el ADN pierde su capacidad de replicación (Feng, Q. L., J. Wu, G. Q. Chen, F. Z. Cui, T. M. Kim, and J. O. Kim. 2000) y expresión de proteínas de la subunidad ribosomal, así como algunas proteínas celulares de otros y las enzimas esenciales para la producción de ATP (Yamanaka, M., K. Hara, and J. Kudo. 2005). También se ha hipotetizado que la Ag^+ afecta principalmente a la función de las enzimas de membrana, como las de la cadena respiratoria (Bragg, P. D., and D. J. Rainnie. 1974, McDonnell, G., and A. D. Russell. 1999).

Sin embargo, el mecanismo de acción bactericida de los materiales mesoporosos con plata es aún poco conocido. En informes (Sondi, I., and B. Salopek-Sondi. 2004) sobre la actividad bactericida de los iones plata, se ha demostrado que la interacción entre los iones plata y componentes de la membrana bacteriana causa cambios estructurales y daños a las membranas, por último conduce a la muerte celular.

Especulamos que la acción de los materiales mesoporosos con plata es muy similar a la de iones de plata. Cabe prever que una célula bacteriana en contacto con los materiales mesoporosos con plata, inhiben una enzima respiratoria, facilitando la generación de especies reactivas de oxígeno y, en consecuencia dañar la célula. Se ha sugerido (*Sondi, I., and B. Salopek-Sondi. 2004*) que la alteración de la morfología de la membrana puede causar un aumento significativo de la permeabilidad, lo que el transporte no controlado a través de la membrana plasmática y, por último, la muerte celular.

Capítulo 8. CONCLUSIONES

Con los resultados obtenidos en la presente investigación se llegó a la conclusión que la plata soportada en el material zeolítico Clinoptilolita CLIN es un buen bactericida en la disminución de *E. coli* en el tratamiento de aguapotable, de riego, industrial y hospitalario. Se demostró que la inhibición depende de la concentración de iones plata en la zeolita, así como en el número de bacterias inicial.

Son determinantes las propiedades fisicoquímicas como la temperatura, tiempo y movimiento, para obtención de partículas plata que sea buen inhibidor del crecimiento bacteriano.

La utilización de estos materiales como medio de desinfección, es una alternativa para erradicar el combate de enfermedades producidas por la contaminación de aguas y alimentos ingeridos en zonas marginadas de nuestro país. Según la NORMA OFICIAL MEXICANA NOM-001-ECOL-1996. Que establece los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales en aguas y bienes nacionales(Apéndice 1), y la NORMA OFICIAL MEXICANA NOM-003-ECOL-1997,Que establece los límites máximos permisibles de contaminantes para las aguas residuales tratadas que reúsen en servicio público(Apéndice 2).Se demostró que la CLIN_Ag-138-0.1 y CLIN_Ag-138-0.05 disminuye en un 98% aproximadamente a el microorganismo *E. coli*, y la CLIN_Ag-100-0.1 disminuye aproximadamente un 90% al microorganismo.

Aunque existe poca información sobre estos materiales, es de gran importancia dar a conocer los materiales mesoporosos como medios para soportar agentes de carácter bactericidas y utilizarlos como método en la eliminación microorganismos contaminantes en agua y alimentos.

Capítulo 9. RECOMENDACIONES

Se recomienda el empleo de la plata soportada en materiales mesoporosos como método alternativo para la eliminación de coliformes en aguas industriales y hospitalarias, para lograr una disminución de costos a largo plazo en la inversión de tratamiento de agua residual.

Para posteriores investigaciones se aconseja:

1. Estudiar el mecanismo de acción inhibitoria de los iones plata y los microorganismos.
2. Realizar estudios con otra especie de microorganismos para comparar los efectos de la zeolita y así determinar los beneficios productivos.
3. Investigar si la forma y tamaño de las partículas de plata incrustada en la zeolita es determinante para un buen efecto biocida.

Capítulo 10. BIBLIOGRAFIA

- Appleyard, I.P; Harris, R.K. y Fitch, F.R.; *Chem. Letters*, (1985).
- Armbruster, T.: "Clinoptilolite-heulandite: applications and basic research" *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 135, 135-142 (2001).
- Ballmoos, von R.; *Collection of Simulated XRD Powder Patterns for Zeolites*, Butterworth, U.K., (1984).
- Barrer, R.M.; Barrer, J.W.; Baynham, J.W.; F.W. Bultitude y Meier, W.M.; *J. Chem. Soc.*, (1959) 195.
- Barrer, R.M.; *Conf. Mol. Sieves., Soc. Chem. Ind.*, London, (1967) 39.
- Barrer, R.M.; en: *Zeolites: Synthesis, Structure, Technology and Application*, (B. Drzajet *al.* Eds.). *Stud. Surf. Sci. Catal.*, Elsevier, Amsterdam, 24 (1985) 130.
- Block, J.C.: "Distribución microbiológica de las redes de distribución de aguas potables". *Seminario de Microbiología de las Aguas de Abastecimiento*. AEAS. Madrid 1996.
- Breck, D.; *Zeolite Molecular Sieves*, (J. Wiley and Sons Eds.), New York, (1974)
- Brodskii, S.P. Zhdanov y Stanevich, A.E.; *Opt. & Spektrosk., Moscow* (1971) 58.
- Brunauer, S., Deming, L.S., Deming, W.E. y Teller, E.; *J. Amer. Chem. Soc.*, 62 (1940) 1723.
- Butter, W.; Angeil, C.; cAllister M.W., y Risen, W.M. *J. Phys. Chem.*, 81 (1997) 2061.
- Carlson, T.A.; *Photoelectron and Auger Spectroscopy*, Plenum Press, New York, (1975).
- Csicsery, S.M.; en: *Zeolite Chemistry and Catalysis*, (J.A. Rabo Ed.), ACS Monograph, Washington D.C., 171 (1985) 680
- Cullity B.D.; *Elements of X-Ray Diffraction*, Addison-Wesley Pub. Co., N.Y., (1967).

- Deaner, D. G. et al. "Regrowth of fecal coliforms". *Journal of American Water Works Association*. **61**: 465 (1969).
- Delannay, F., Characterization of Heterogeneous Catalysts, Marcel Dekker Inc., New York, Ch. 2 (1984).
- Drasar BS, Hill MJ. Human intestinal flora. Academic Press, London, UK., 1974.
- Engelhardt G., Lhose U., Samoson, A., Magi, M., Tarmak, M. y Lippamaa, E.; *Zeolites*, 2 (1982) 59.
- Flanagan; *Drinking Water Regulations and Health Advisories* Health and Ecological Criteria Division, USEPA. Washington DC 1993.
- Flanigen, E. M., en: *Zeolite Chemistry and Catalysis*, (J. A. Rabo Ed.), ACS Monograph, Washington D.C., 171 (1976) 86
- Flanigen, E.M.; en: *Zeolites: Sciences and Technology*, NATO ASI Series (F.R. Ribeiro et al Eds.), MartinusNijhoff Pub., The Hague, Vol. E80 (1984).
- Flanigen, E.M.; Lok, B.M.; Patton, R.L. y Wilson, S.T.; en: *New Development in Zeolite Sciences and Technology*, (Y. Murakami et al. Eds.), Stud. Surf. Sci. Catal. Kodansha-Elsevier, Tokio-Amsterdam, (1986).
- Gabelica, Z., Nagy, J.B., Derouane, E.G. y Gilson, J.P, *Clay Minerals*, 19 (1984) 803.
- Gabelica, Z.; Mayenez, C.; Monque, R.; Galiasso, R. y Giannetto, G., en: *Microporous Materials*, (M. L. Ocelli and H. E. Robson Eds.), Van NostrandReinhold, new York, (1998).
- Giannetto, G., Characterization Chimique et Physicochimique de Catalyseurs Industriels de Craquage, Memoria Post-Doctoral, Universidad de Pointiers, Pointiers, Francia, (1986).
- Giannetto, G.; Alvarez, F.; Montes, A. y Guisnet, M.; *Proc. Int. Symp. on Heterogeneous Catalysis, Sofis*, Part 2 (1987) 182.
- Gottardi, G. y Galli, E.; *Natural Zeolites*, Springer-Verlag, Berlin-Heiderberg, (1985).
- Guth, J.L. y Caultet, P.; *J. Chim. Phys.*, (1986).

- Guyton, 2007. Tratado de Fisiología Medica, Editorial McGraw-Hill ISBN: 9701035992.
- Hagiwara, Z., Hoshino, S., Ishino, H., Nohara, S., Tagawa, K., Yamanaka, K., Tokyo, UnitedStatesPatent, 4, 911, 898, Mar.27, 1990
- http://www.dsalud.com/numero102_2.htm
- Hugo WB, Russell AD Types of antimicrobial agents. In: Russell AD, Hugo WB, Ayliffe GAJ eds., 1982. Principles and Practice of Disinfection, Preservation and Sterilisation. Oxford, UK: Blackwell Scientific Publications; 8-106.
- Jansen, J.C.; Van der Gaag, F.J. y Van Bekkum, H.; *Zeolites*, (1984).
- Kuvasov, A.A., Topchieva, K.V. y Ratov, A.N.; Russ J. Phys. Chem, 47 (1973) 1023.
- Lahondy-Sarc, O. y Whyte, J.L., J. Phys. Chem., 75 (1971) 2408.
- Langella, A.; *Abstract Book of 4thEuroworkshop on Natural Zeolites: Occurrence, Properties and Uses y 5th International Conference on Natural Zeolites*, FEZA, Ischia, Italy, (1997) 8.
- López-Cordero, R., Villalba, V. y López, S., *Catalisis Heterogénea*, (2000).
- Mackenzie, R.C. y Caillere, S., en: *SoilComponents*, (J.E. Giesecking Ed.), Springer-Verlag, New York, 2 (1975) 529.
- Meier, W.M.; en: *Molecular Sieves*, Soc. Chem., London, (1968) 10.
- Meier, W.M.; Olson, D.H. y Baerlocher, Ch.; *Atlas of Zeolite Structure Type*, 4thRevised Edition, Elsevier, Amsterdam, (1996).
- Montes, A.; *Tesis Doctoral*, Universidad de Poitiers, Francia (1989).
- Mumpton, F.A.; en: *Natural Zeolites: Occurrence, Properties and Utilizations*, (L.B. Sand and F.A. Mumpton Eds.), PergamonPress, (1975).
- Nagy J.B., Gabelica Z., Debras R.; *Molecular Catal.*, 20 (1983) 327.
- Nataro JP, Kaper JB. Diarrheagenic *Escherichia coli*. Clin. Microbiol. Rev. 11: 142-201, 1998.
- Neidhardt FC. *Escherichia coli* and *E. coli*: cellular and molecular Biology. 2ndedition. ASM Press, Washington, 1999.

- Neidhardt FC. *Escherichia coli and Salmonella: cellular and molecular Biology*. 2nd edition. ASM Press, Washington, 1999.
- Nelson, H., Lussier, R.J. y Still, E.M., *Appl. Catal.*, 1 (1981) 141.
- Olguín Gutiérrez, M. T., 2009; *Zeolitas, Características y Propiedades*; Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares, Depto. de Química, A. P. 18-1027, Col. Escandón, Delegación Miguel Hidalgo, C. P. 11801, México, D. F., México.
- Parry, E.P.; *J. Catal*, 2 (1963), 371.
- Rivera-Garza M., Olguin M.T., Garcia-Sosa I., Alcantara D., Rodriguez-Fuentes G., *Microporous Mesoporous Mater.*, 39, 2000, p. 431
- Rodríguez-Fuentes, G.; Lariot, C.; Roque R. y Romero, J.C.; *Zeolites*, 5 (1985) 375.
- Ross, S. y Oliver, J.P., *On Physical Adsorption*, Intersciences Ed., London, (1964) Ch. 2.
- Urbina de Navarro, C.; 1er. *Curso Iberoamericana sobre Tamices moleculares*, (F. Machado y C.M. Lopez Eds.), Ed. TecnicasIntevp Caracas, (1993).
- Urbina de Navarro, C.; *Tesis Doctoral*, Facultad de Ciencias, Universidad Central de Venezuela, Caracas, (1988).
- Wang, Q.L., Torrealba, M., Giannetto, G., Guisnet, M., Perot, G., Cahorea, M. y Caisso, J.; *Zeolites*, 10 (1990) 703.
- Whyte, T.E. y Dalla Beta, R.A.; *Catal. Rev. Sci. Eng.*, (1982).
- Yuhang, Z., Meisheng, X, Ying, Y., Caihong, H., *Appl. Clay Sci.* 27, 2004, p. 215.
- Zenith, R. J. Rivera, F. B. Bosch, G. P. Schifter, S.I.; *Rev. Ins. Mex. Pet.* Vol. XIII, No. 3, 1981.

Capítulo 11. APENDICE**APENDICE 1**

**SECRETARÍA DE MEDIO AMBIENTE,
RECURSOS NATURALES Y PESCA.**

NORMA OFICIAL MEXICANA

NOM-001-ECOL-1996.

**QUE ESTABLECE LOS LÍMITES MÁXIMOS PERMISIBLES DE
CONTAMINANTES EN LAS DESCARGAS DE AGUAS RESIDUALES EN AGUAS
Y BIENES NACIONALES.**

JULIA CARABIAS LILLO, Secretaria de Medio Ambiente, Recursos Naturales y Pesca, con fundamento en lo dispuesto por los artículos 32 bis fracciones I, IV y V de la Ley Orgánica de la Administración Pública Federal; 85, 86 fracciones I, III y VII, 92 fracciones II y IV y 119 de la Ley de Aguas Nacionales; 5o. fracciones VIII y XV, 8o. fracciones II y VII, 36, 37, 117, 118 fracción II, 119 fracción I inciso a), 123, 171 y 173 de la Ley General del Equilibrio Ecológico y la Protección al Ambiente; 38 fracción II, 40 fracción X, 41 45, 46 fracción II, y 47 de la Ley Federal sobre Metrología y Normalización, he tenido a bien expedir la siguiente **Norma Oficial Mexicana NOM-001-ECOL-1996, que establece los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales en aguas y bienes nacionales; y**

CONSIDERANDO

Que en cumplimiento a lo dispuesto en la fracción I del artículo 47 de la Ley Federal sobre Metrología y Normalización, el Proyecto de Norma Oficial Mexicana NOM-001-ECOL-1996, que establece los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales en aguas y bienes nacionales, se publicó en el Diario Oficial de la Federación el 24 de junio de 1996, a fin de que los interesados en un plazo de 90 días naturales presentaran sus comentarios al Comité Consultivo Nacional de Normalización para la Protección Ambiental, sito en Av. Revolución 1425, mezaninne planta alta, Colonia Tlacopac, Código Postal 01040, de esta ciudad.

Que durante el plazo a que se refiere el considerando anterior y de conformidad con lo dispuesto en el artículo 45 del Ordenamiento Legal citado, estuvieron a disposición del público los documentos a que se refiere dicho precepto.

Que de acuerdo con lo que disponen las fracciones II y III del artículo 47 de la Ley Federal sobre Metrología y Normalización, los comentarios presentados por los interesados fueron analizados en el seno del citado Comité, realizándose las

modificaciones procedentes a dicha Norma; las respuestas a los comentarios de referencia fueron publicadas en el **Diario Oficial de la Federación** el 24 de diciembre de 1996.

Que habiéndose cumplido el procedimiento establecido en la Ley Federal sobre Metrología y Normalización para la elaboración de Normas Oficiales Mexicanas, el Comité Consultivo Nacional de Normalización para la Protección Ambiental, en sesión de fecha 30 de octubre de 1996, aprobó la Norma Oficial Mexicana NOM-001-ECOL-1996, que establece los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales en aguas y bienes nacionales, por lo que he tenido a bien expedir la siguiente:

NORMA OFICIAL MEXICANA NOM-001-ECOL-1996, QUE ESTABLECE LOS LÍMITES MÁXIMOS PERMISIBLES DE CONTAMINANTES EN LAS DESCARGAS DE AGUAS RESIDUALES EN AGUAS Y BIENES NACIONALES.

ÍNDICE

1. Objetivo y campo de aplicación
- 2 Referencias
- 3 Definiciones
- 4 Especificaciones
- 5 Bibliografía

1. OBJETIVO Y CAMPO DE APLICACIÓN

Esta Norma Oficial Mexicana establece los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales en aguas y bienes nacionales, con el objeto de proteger su calidad y posibilitar sus usos, y es de observancia obligatoria para los responsables de dichas descargas. Esta Norma Oficial Mexicana

no se aplica a las descargas de aguas provenientes de drenajes separados de aguas pluviales.

2. REFERENCIAS

Norma Mexicana NMX-AA-003 Aguas residuales - Muestreo, publicada en el **Diario Oficial de la Federación** el 25 de marzo de 1980.

Norma Mexicana NMX-AA-004 Aguas - Determinación de sólidos sedimentables en aguas residuales - Método del cono Imhoff, publicada en el **Diario Oficial de la Federación** el 13 de septiembre de 1977.

Norma Mexicana NMX-AA-005 Aguas - Determinación de grasas y aceites - Método de extracción soxhlet, publicada en el **Diario Oficial de la Federación** el 8 de agosto de 1980.

Norma Mexicana NMX-AA-006 Aguas - Determinación de materia flotante - Método visual con malla específica, publicada en el **Diario Oficial de la Federación** el 5 de diciembre de 1973.

Norma Mexicana NMX-AA-007 Aguas- Determinación de la temperatura - Método visual con termómetro, publicada en el **Diario Oficial de la Federación** el 23 de julio de 1980.

Norma Mexicana NMX-AA-008 Aguas - Determinación de pH -Método potenciométrico, publicada en el **Diario Oficial de la Federación** el 25 de marzo de 1980.

Norma Mexicana NMX-AA-026 Aguas - Determinación de nitrógeno total - Método Kjeldahl, publicada en el **Diario Oficial de la Federación** el 27 de octubre de 1980.

Norma Mexicana NMX-AA-028 Aguas - Determinación de demanda bioquímica de oxígeno- Método de incubación por diluciones, publicada en el **Diario Oficial de la Federación** el 6 de julio de 1981.

Norma Mexicana NMX-AA-029 Aguas - Determinación de fósforo total - Métodos espectrofotométricos, publicada en el **Diario Oficial de la Federación** el 21 de octubre de 1981.

Norma Mexicana NMX-AA-034 Aguas - Determinación de sólidos en agua - Método gravimétrico, publicada en el **Diario Oficial de la Federación** el 3 de julio de 1981.

Norma Mexicana NMX-AA-042 Aguas - Determinación del número más probable de coliformes totales y fecales - Método de tubos múltiples de fermentación, publicada en el **Diario Oficial de la Federación** el 22 de junio de 1987.

Norma Mexicana NMX-AA-046 Aguas - Determinación de arsénico en agua-Método espectrofotométrico, publicada en el **Diario Oficial de la Federación** el 21 de abril de 1982.

Norma Mexicana NMX-AA-051 Aguas - Determinación de metales - Método espectrofotométrico de absorción atómica, publicada en el **Diario Oficial de la Federación** el 22 de febrero de 1982.

Norma Mexicana NMX-AA-057 Aguas - Determinación de plomo - Método de la ditizona, publicada en el **Diario Oficial de la Federación** el 29 de septiembre de 1981.

Norma Mexicana NMX-AA-058 Aguas - Determinación de cianuros - Método colorimétrico y titulométrico, publicada en el **Diario Oficial de la Federación** el 14 de diciembre de 1982.

Norma Mexicana NMX-AA-060 Aguas - Determinación de cadmio - Método de la ditizona, publicada en el **Diario Oficial de la Federación** el 26 de abril de 1982.

Norma Mexicana NMX-AA-064 Aguas - Determinación de mercurio - Método de la ditizona, publicada en el **Diario Oficial de la Federación** el 3 de marzo de 1982.

Norma Mexicana NMX-AA-066 Aguas - Determinación de cobre - Método de la neocuproína, publicada en el **Diario Oficial de la Federación** el 16 de noviembre de 1981.

Norma Mexicana NMX-AA-078 Aguas - Determinación de zinc - Métodos colorimétricos de la ditizona I, la ditizona II y espectrofotometría de absorción atómica, publicada en el **Diario Oficial de la Federación** el 12 de julio de 1982.

Norma Mexicana NMX-AA-079 Aguas Residuales- Determinación de nitrógeno de nitratos (Brucina), publicada en el **Diario Oficial de la Federación** el 14 de abril de 1986.

Norma Mexicana NMX-AA-099 - Determinación de nitrógeno de nitritos- Agua potable, publicada en el **Diario Oficial de la Federación** el 11 de febrero de 1987.

3. DEFINICIONES

3.1 Aguas costeras

Son las aguas de los mares territoriales en la extensión y términos que fija el derecho internacional; así como las aguas marinas interiores, las lagunas y esteros que se comuniquen permanente o intermitentemente con el mar.

3.2 Aguas nacionales

Las aguas propiedad de la Nación, en los términos del párrafo quinto del Artículo 27 de la Constitución Política de los Estados Unidos Mexicanos.

3.3 Aguas residuales

Las aguas de composición variada provenientes de las descargas de usos municipales, industriales, comerciales, de servicios, agrícolas, pecuarios, domésticos, incluyendo fraccionamientos y en general de cualquier otro uso, así como la mezcla de ellas.

3.4 Aguas pluviales

Aquellas que provienen de lluvias, se incluyen las que provienen de nieve y granizo.

3.5 Bienes nacionales

Son los bienes cuya administración está a cargo de la Comisión Nacional del Agua en términos del artículo 113 de la Ley de Aguas Nacionales.

3.6 Carga contaminante

Cantidad de un contaminante expresado en unidades de masa por unidad de tiempo, aportada en una descarga de aguas residuales.

3.7 Condiciones particulares de descarga

El conjunto de parámetros físicos, químicos y biológicos y de sus niveles máximos permitidos en las descargas de agua residual, determinados por la Comisión Nacional del Agua para el responsable o grupo de responsables de la descarga o para un cuerpo receptor específico, con el fin de preservar y controlar la calidad de las aguas conforme a la Ley de Aguas Nacionales y su Reglamento.

3.8 Contaminantes básicos

Son aquellos compuestos y parámetros que se presentan en las descargas de aguas residuales y que pueden ser removidos o estabilizados mediante tratamientos convencionales. En lo que corresponde a esta Norma Oficial Mexicana sólo se consideran los siguientes: grasas y aceites, materia flotante, sólidos sedimentables, sólidos suspendidos totales, demanda bioquímica de oxígeno₅, nitrógeno total (suma de las concentraciones de nitrógeno Kjeldahl, de nitritos y de nitratos, expresadas como mg/litro de nitrógeno), fósforo total, temperatura y pH.

3.9 Contaminantes patógenos y parasitarios

Son aquellos microorganismos, quistes y huevos de parásitos que pueden estar presentes en las aguas residuales y que representan un riesgo a la salud humana, flora o fauna. En lo que corresponde a esta Norma Oficial Mexicana sólo se consideran los coliformes fecales y los huevos de helminto.

3.10 Cuerpo receptor

Son las corrientes, depósitos naturales de agua, presas, cauces, zonas marinas o bienes nacionales donde se descargan aguas residuales, así como los terrenos en donde se infiltran o inyectan dichas aguas cuando puedan contaminar el suelo o los acuíferos.

3.11 Descarga

Acción de verter, infiltrar, depositar o inyectar aguas residuales a un cuerpo receptor en forma continua, intermitente o fortuita, cuando éste es un bien del dominio público de la Nación.

3.12 Embalse artificial

Vaso de formación artificial que se origina por la construcción de un bordo o cortina y que es alimentado por uno o varios ríos o agua subterránea o pluvial.

3.13 Embalse natural

Vaso de formación natural que es alimentado por uno o varios ríos o agua subterránea o pluvial.

3.14 Estuario

Es el tramo del curso de agua bajo la influencia de las mareas que se extiende desde la línea de costa hasta el punto donde la concentración de cloruros en el agua es de 250 mg/l.

3.15 Humedales naturales

Las zonas de transición entre los sistemas acuáticos y terrestres que constituyen áreas de inundación temporal o permanente, sujetas o no a la influencia de mareas, como pantanos, ciénegas y marismas, cuyos límites los constituyen el tipo de vegetación hidrófila de presencia permanente o estacional; las áreas donde el suelo

es predominantemente hídrico; y las áreas lacustres o de suelos permanentemente húmedos originadas por la descarga natural de acuíferos.

3.16 Límite máximo permisible

Valor o rango asignado a un parámetro, el cual no debe ser excedido en la descarga de aguas residuales.

3.17 Metales pesados y cianuros

Son aquellos que, en concentraciones por encima de determinados límites, pueden producir efectos negativos en la salud humana, flora o fauna. En lo que corresponde a esta Norma Oficial Mexicana sólo se consideran los siguientes: arsénico, cadmio, cobre, cromo, mercurio, níquel, plomo, zinc y cianuros.

3.18 Muestra compuesta

La que resulta de mezclar el número de muestras simples, según lo indicado en la Tabla 1. Para conformar la muestra compuesta, el volumen de cada una de las muestras simples deberá ser proporcional al caudal de la descarga en el momento de su toma.

3.19 Muestra simple.

La que se tome en el punto de descarga, de manera continua, en día normal de operación que refleje cuantitativa y cualitativamente el o los procesos más representativos de las actividades que generan la descarga, durante el tiempo necesario para completar cuando menos, un volumen suficiente para que se lleven a cabo los análisis necesarios para conocer su composición, aforando el caudal descargado en el sitio y en el momento del muestreo.

T A B L A 1

FRECUENCIA DE MUESTREO		
HORAS POR DÍA QUE OPERA EL PROCESO GENERADOR DE LA	NÚMERO DE MUESTRAS	INTERVALO ENTRE TOMA DE MUESTRAS SIMPLES (HORAS)

DESCARGA	SIMPLES		
		MÍNIMO N.E.	MÁXIMO N.E.
Menor que 4	mínimo 2	-	-
De 4 a 8	4	1	2
Mayor que 8 y hasta 12	4	2	3
Mayor que 12 y hasta 18	6	2	3
Mayor que 18 y hasta 24	6	3	4

El volumen de cada muestra simple necesario para formar la muestra compuesta se determina mediante la siguiente ecuación:

$$VMS_i = VMC \times (Q_i / Q_t)$$

Donde:

VMS_i = volumen de cada una de las muestras simples “i”, litros.

VMC = volumen de la muestra compuesta necesario para realizar la totalidad de los análisis de laboratorio requeridos, litros.

Q_i = caudal medido en la descarga en el momento de tomar la muestra simple, litros por segundo.

Q_t = \sum Q_i hasta Q_n, litros por segundo

3.20 Parámetro

Variable que se utiliza como referencia para determinar la calidad física, química y biológica del agua.

3.21 Promedio diario (P.D.)

Es el valor que resulta del análisis de una muestra compuesta. En el caso del parámetro grasas y aceites, es el promedio ponderado en función del caudal, y la media geométrica para los coliformes fecales, de los valores que resulten del análisis

de cada una de las muestras simples tomadas para formar la muestra compuesta. Las unidades de pH no deberán estar fuera del rango permisible, en ninguna de las muestras simples.

3.22 Promedio mensual (P.M.)

Es el valor que resulte de calcular el promedio ponderado en función del caudal, de los valores que resulten del análisis de al menos dos muestras compuestas (Promedio diario).

3.23 Riego no restringido

La utilización del agua residual destinada a la actividad de siembra, cultivo y cosecha de productos agrícolas en forma ilimitada como forrajes, granos, frutas, legumbres y verduras.

3.24 Riego restringido

La utilización del agua residual destinada a la actividad de siembra, cultivo y cosecha de productos agrícolas, excepto legumbres y verduras que se consumen crudas.

3.25 Río

Corriente de agua natural, perenne o intermitente, que desemboca a otras corrientes, o a un embalse natural o artificial, o al mar.

3.26 Suelo

Cuerpo receptor de descargas de aguas residuales que se utiliza para actividades agrícolas.

3.27 Tratamiento convencional

Son los procesos de tratamiento mediante los cuales se remueven o estabilizan los contaminantes básicos presentes en las aguas residuales.

3.28 Uso en riego agrícola

La utilización del agua destinada a la actividad de siembra, cultivo y cosecha de productos agrícolas y su preparación para la primera enajenación, siempre que los productos no hayan sido objeto de transformación industrial.

4. ESPECIFICACIONES

4.1 La concentración de contaminantes básicos, metales pesados y cianuros para las descargas de aguas residuales a aguas y bienes nacionales, no debe exceder el valor indicado como límite máximo permisible en las Tablas 2 y 3 de esta Norma Oficial Mexicana. El rango permisible del potencial hidrógeno (pH) es de 5 a 10 unidades.

4.2 Para determinar la contaminación por patógenos se tomará como indicador a los coliformes fecales. El límite máximo permisible para las descargas de aguas residuales vertidas a aguas y bienes nacionales, así como las descargas vertidas a suelo (uso en riego agrícola) es de 1,000 y 2,000 como número más probable (NMP) de coliformes fecales por cada 100 ml para el promedio mensual y diario, respectivamente.

TABLA 2

LÍMITES MÁXIMOS PERMISIBLES PARA CONTAMINANTES BÁSICOS																					
PARÁMETROS (miligramos por litro, excepto cuando se especifique)	RÍOS						EMBALSES NATURALES Y ARTIFICIALES				AGUAS COSTERAS						SUELO				
	Uso en riego agrícola (A)		Uso público urbano (B)		Protección de vida acuática (C)		Uso en riego agrícola (B)		Uso público urbano (C)		Explotación pesquera, navegación y otros usos (A)		Recreación (B)		ESTUARIOS (B)		Uso en riego agrícola (A)		HUMEDALES NATURALES (B)		
	P.M.	P.D.	P.M.	P.D.	P.M.	P.D.	P.M.	P.D.	P.M.	P.D.	P.M.	P.D.	P.M.	P.D.	P.M.	P.D.	P.M.	P.D.	P.M.	P.D.	
Temperatura °C (1)	N.A.	N.A.	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	N.A.	N.A.	40	40
Grasas y Aceites (2)	15	25	15	25	15	25	15	25	15	25	15	25	15	25	15	25	15	25	15	25	
Materia Flotante (3)	au sen te	au sen te	au sen te	au sen te	au sen te	au sen te	au sen te	au sen te	au sen te	au sen te	au sen te	au sen te	au sen te	au sen te	au sen te	au sen te	au sen te	au sent e	au sen te	au sent e	
Sólidos Sedimentables (ml/l)	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	N.A.	N.A.	1	2	
Sólidos Suspendedos Totales	150	200	75	125	40	60	75	125	40	60	150	200	75	125	75	125	N.A.	N.A.	75	125	
Demanda Bioquímica de Oxígeno	150	200	75	150	30	60	75	150	30	60	150	200	75	150	75	150	N.A.	N.A.	75	150	
Nitrógeno Total	40	60	40	60	15	25	40	60	15	25	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	15	25	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	
Fósforo Total	20	30	20	30	5	10	20	30	5	10	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	5	10	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	

- 1) Instantáneo
- 2) Muestra Simple Promedio Ponderado

(3) Ausente según el Método de Prueba definido en la NMX-AA-006.
P.D.= Promedio Diario; P.M. = Promedio Mensual;
N.A. = No es aplicable.
(A), (B) y (C): Tipo de Cuerpo Receptor según la Ley Federal de Derechos.

TABLA 3

LÍMITES MÁXIMOS PERMISIBLES PARA METALES PESADOS Y CIANUROS																				
PARÁMETROS (*)	RÍOS						EMBALSES NATURALES Y ARTIFICIALES				AGUAS COSTERAS						SUELO		HUMEDALES NATURALES (B)	
	Uso en riego agrícola (A)		Uso público urbano (B)		Protección de vida acuática (C)		Uso en riego agrícola (B)		Uso público urbano (C)		Explotación pesquera, navegación y otros usos (A)		Recreación (B)		ESTUARIOS (B)		Uso en riego agrícola (A)			
	P.M.	P.D.	P.M.	P.D.	P.M.	P.D.	P.M.	P.D.	P.M.	P.D.	P.M.	P.D.	P.M.	P.D.	P.M.	P.D.	P.M.	P.D.		
Arsénico	0.2	0.4	0.1	0.2	0.1	0.2	0.2	0.4	0.1	0.2	0.1	0.2	0.2	0.4	0.1	0.2	0.2	0.4	0.1	0.2
Cadmio	0.2	0.4	0.1	0.2	0.1	0.2	0.2	0.4	0.1	0.2	0.1	0.2	0.2	0.4	0.1	0.2	0.05	0.1	0.1	0.2
Cianuros	1.0	3.0	1.0	2.0	1.0	2.0	2.0	3.0	1.0	2.0	1.0	2.0	2.0	3.0	1.0	2.0	2.0	3.0	1.0	2.0
Cobre	4.0	6.0	4.0	6.0	4.0	6.0	4.0	6.0	4	6.0	4	6.0	4.0	6.0	4.0	6.0	4	6.0	4.0	6.0
Cromo	1	1.5	0.5	1.0	0.5	1.0	1	1.5	0.5	1.0	0.5	1.0	1	1.5	0.5	1.0	0.5	1.0	0.5	1.0
Mercurio	0.01	0.02	0.005	0.01	0.005	0.01	0.01	0.02	0.005	0.01	0.01	0.02	0.01	0.02	0.01	0.02	0.005	0.01	0.005	0.01
Níquel	2	4	2	4	2	4	2	4	2	4	2	4	2	4	2	4	2	4	2	4
Plomo	0.5	1	0.2	0.4	0.2	0.4	0.5	1	0.2	0.4	0.2	0.4	0.5	1	0.2	0.4	5	10	0.2	0.4
Zinc	10	20	10	20	10	20	10	20	10	20	10	20	10	20	10	20	10	20	10	20

(*) Medidos de manera total.
P.D. = Promedio Diario P.M. = Promedio Mensual N.A. = No es aplicable
(A), (B) y (C): Tipo de Cuerpo Receptor según la Ley Federal de Derechos.

4.3 Para determinar la contaminación por parásitos se tomará como indicador los huevos de helminto. El límite máximo permisible para las descargas vertidas a suelo (uso en riego agrícola), es de un huevo de helminto por litro para riego no restringido, y de cinco huevos por litro para riego restringido, lo cual se llevará a cabo de acuerdo a la técnica establecido.

4.4. Al responsable de la descarga de aguas residuales que antes de la entrada en vigor de esta Norma Oficial Mexicana se le hayan fijado condiciones particulares de descarga, podrá optar por cumplir los límites máximos permisibles establecidos en esta Norma, previo aviso a la Comisión Nacional del Agua.

4.5. Los responsables de las descargas de aguas residuales vertidas a aguas y bienes nacionales deben cumplir con la presente Norma Oficial Mexicana de acuerdo con lo siguiente:

a) Las descargas municipales tendrán como plazo límite las fechas de cumplimiento establecidas en la Tabla 4. El cumplimiento es gradual y progresivo, conforme a los rangos de población. El número de habitantes corresponde al determinado en el XI Censo Nacional de Población y Vivienda, correspondiente a 1990, publicado por el Instituto Nacional de Estadística, Geografía e Informática

T A B L A 4

DESCARGAS MUNICIPALES	
FECHA DE CUMPLIMIENTO A PARTIR DE:	RANGO DE POBLACIÓN
1 de enero de 2000	mayor de 50,000 habitantes
1 de enero de 2005	de 20,001 a 50,000 habitantes
1 de enero de 2010	de 2,501 a 20,000 habitantes

b) Las descargas no municipales tendrán como plazo límite hasta las fechas de cumplimiento establecidas en la Tabla 5. El cumplimiento es gradual y progresivo, dependiendo de la mayor carga contaminante, expresada como demanda bioquímica de oxígeno₅ (DBO₅) o sólidos suspendidos totales (SST), según las cargas del agua residual, manifestadas en la solicitud de permiso de descarga, presentada a la Comisión Nacional del Agua.

4.6 Las fechas de cumplimiento establecidas en las Tablas 4 y 5 de esta Norma Oficial Mexicana podrán ser adelantadas por la Comisión Nacional del Agua para un cuerpo receptor en específico, siempre y cuando exista el estudio correspondiente que valide tal modificación.

T A B L A 5

DESCARGAS NO MUNICIPALES		
FECHA DE CUMPLIMIENTO A PARTIR DE:	CARGA CONTAMINANTE	
	DEMANDA BIOQUÍMICA DE OXÍGENOS t/d (toneladas/día)	SÓLIDOS SUSPENDIDOS TOTALES t/d (toneladas/día)

1 de enero de 2000	mayor de 3.0	mayor de 3.0
1 de enero de 2005	de 1.2 a 3.0	de 1.2 a 3.0
1 de enero de 2010	menor de 1.2	menor de 1.2

4.7. Los responsables de las descargas de aguas residuales municipales y no municipales, cuya concentración de contaminantes en cualquiera de los parámetros básicos, metales pesados y cianuros, que rebasen los límites máximos permisibles señalados en las Tablas 2 y 3 de esta Norma Oficial Mexicana, multiplicados por cinco, para cuerpos receptores tipo B (ríos, uso público urbano), quedan obligados a presentar un programa de las acciones u obras a realizar para el control de la calidad del agua de sus descargas a la Comisión Nacional del Agua, en un plazo no mayor de 180 días naturales, a partir de la publicación de esta Norma en el Diario Oficial de la Federación.

Los demás responsables de las descargas de aguas residuales municipales y no municipales, que rebasen los límites máximos permisibles de esta norma, quedan obligados a presentar un programa de las acciones u obras a realizar para el control de la calidad de sus descargas a la Comisión Nacional del Agua, en las fechas establecidas en las Tablas 6 y 7.

Lo anterior, sin perjuicio del pago de derechos a que se refiere la Ley Federal de Derechos y a las multas y sanciones que establecen las leyes y reglamentos en la materia.

T A B L A 6
DESCARGAS MUNICIPALES

RANGO DE POBLACIÓN	FECHA LÍMITE PARA PRESENTAR PROGRAMA DE ACCIONES
mayor de 50,000 habitantes	30 de junio de 1997
de 20,001 a 50,000 habitantes	31 de diciembre de 1998
de 2,501 a 20,000 habitantes	31 de diciembre de 1999

T A B L A 7

CARGA CONTAMINANTE DE LAS DESCARGAS NO MUNICIPALES	
DEMANDA BIOQUÍMICA DE OXÍGENO₅ Y/O SÓLIDOS SUSPENDIDOS TOTALES t/d (toneladas/día)	FECHA LÍMITE PARA PRESENTAR PROGRAMA DE ACCIONES
mayor de 3.0	30 de junio de 1997
de 1.2 a 3.0	31 de diciembre de 1998
menor de 1.2	31 de diciembre de 1999

4.8 El responsable de la descarga queda obligado a realizar el monitoreo de las descargas de aguas residuales para determinar el promedio diario y mensual. La periodicidad de análisis y reportes se indican en la Tabla 8 para descargas de tipo municipal y en la Tabla 9 para descargas no municipales. En situaciones que justifiquen un mayor control, como protección de fuentes de abastecimiento de agua para consumo humano, emergencias hidrogeológicas o procesos productivos fuera de control, la Comisión Nacional del Agua podrá modificar la periodicidad de análisis y reportes. Los registros del monitoreo deberán mantenerse para su consulta por un período de tres años posteriores a su realización.

T A B L A 8

RANGO DE POBLACIÓN	FRECUENCIA DE MUESTREO Y ANÁLISIS	FRECUENCIA DE REPORTE
mayor de 50,000 habitantes	MENSUAL	TRIMESTRAL
de 20,001 a 50,000 habitantes	TRIMESTRAL	SEMESTRAL
de 2,501 a 20,000 habitantes	SEMESTRAL	ANUAL

T A B L A 9

DEMANDA BIOQUÍMICA DE OXÍGENO₅ t/d (toneladas/día)	SÓLIDOS SUSPENDIDOS TOTALES t/d (toneladas/día)	FRECUENCIA DE MUESTREO Y ANÁLISIS	FRECUENCIA DE REPORTE
mayor de 3.0	mayor de 3.0	MENSUAL	TRIMESTRAL

de 1.2 a 3.0	de 1.2 a 3.0	TRIMESTRAL	SEMESTRAL
menor de 1.2	menor de 1.2	SEMESTRAL	ANUAL

4.9 El responsable de la descarga estará exento de realizar el análisis de alguno o varios de los parámetros que se señalan en la presente Norma Oficial Mexicana, cuando demuestre que, por las características del proceso productivo o el uso que le dé al agua, no genera o concentra los contaminantes a exentar, manifestándolo ante la Comisión Nacional del Agua, por escrito y bajo protesta de decir verdad. La autoridad podrá verificar la veracidad de lo manifestado por el usuario. En caso de falsedad el responsable quedará sujeto a lo dispuesto en los ordenamientos legales aplicables.

4.10 En el caso de que el agua de abastecimiento registre alguna concentración promedio mensual de los parámetros referidos en los puntos 4.1, 4.2 y 4.3 de la presente Norma Oficial Mexicana, la suma de esta concentración al límite máximo permisible promedio mensual, es el valor que el responsable de la descarga está obligado a cumplir, siempre y cuando lo notifique por escrito a la Comisión Nacional del Agua.

4.11 Cuando se presenten aguas pluviales en los sistemas de drenaje y alcantarillado combinado, el responsable de la descarga tiene la obligación de operar su planta de tratamiento y cumplir con los límites máximos permisibles de esta Norma Oficial Mexicana, o en su caso con sus condiciones particulares de descarga, y podrá a través de una obra de desvío derivar el caudal excedente. El responsable de la descarga tiene la obligación de reportar a la Comisión Nacional del Agua el caudal derivado.

4.12 El responsable de la descarga de aguas residuales que, como consecuencia de implementar un programa de uso eficiente y/o reciclaje del agua en sus procesos productivos, concentre los contaminantes en su descarga, y en consecuencia rebase los límites máximos permisibles establecidos en la presente Norma, deberá

solicitar ante la Comisión Nacional del Agua se analice su caso particular, a fin de que ésta le fije condiciones particulares de descarga.

5. BIBLIOGRAFÍA

- 5.1 APHA, AWWA, WPCF, 1995. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater.USA. (Métodos normalizados para el análisis del agua y aguas residuales. 19ª Edición. E.U.A.).
- 5.2 Code of Federal Regulations. Title 40. Parts 100 to 149; 400 to 424; and 425 to 629. Protection of Environment 1992. USA. (Código de Normas Federales. Título 40. Partes 100 a 149; 400 a 424; y 425 a 629. Protección al Ambiente. E.U.A.)
- 5.3 Ingeniería sanitaria y de aguas residuales, 1988. Gordon M. Fair, John Ch. Geyer, Limusa, México.
- 5.4 Industrial Water Pollution Control, 1989. 2nd Edition.USA. (Control de la contaminación industrial del agua Eckenfelder W.W. Jr. 2ª Edición Mcgraw-Hill International Editions. E.U.A.)
- 5.5 Manual de Agua para Usos Industriales, 1988. Sheppard T. Powell. Ediciones Ciencia y Técnica, S.A. 1ª edición. Volúmenes 1 al 4. México.
- 5.6 Manual de Agua, 1989. Frank N. Kemmer, John McCallion Ed. Mcgraw-Hill. Volúmenes 1 al 3. México.
- 5.7 U.S.E.P.A. Development Document for Effluent Limitation Guidelines And New Source Performance Standard For The 1974 (Documento de Desarrollo de La U.S.E.P.A. para guías de límites de efluentes y estándares de evaluación de nuevas fuentes para 1974).
- 5.8 Water Treatment Chemicals. An Industrial Guide, 1991.(Tratamiento químico del agua. Una guía industrial) Flick, Ernest W. Noyes Publications. E.U.A.
- 5.9 Water Treatment Handbook, 1991. (Manual de tratamiento de agua. Degremont 6ª Edición Vol.I y II.E.U.A.)

- 5.10** Wastewater Engineering Treatment. Disposal, Reuse, 1991.3rd Edition. USA. (Ingeniería en el tratamiento de aguas residuales. Disposición y reuso. Metcalf And Eddy. Mcgraw-Hill International Editions.3ª Edición. E.U.A.)
- 5.11** Estudio de Factibilidad del Saneamiento del Valle de México. Informe Final. Dic. 1995. Comisión Nacional del Agua, Departamento del Distrito Federal, Estado de Hidalgo y Estado de México.
- 5.12** Guía Para el Manejo, Tratamiento y Disposición de Lodos Residuales de Plantas de Tratamiento Municipales. Comisión Nacional del Agua, Subdirección General de Infraestructura Hidráulica Urbana e Industrial. México, 1994.
- 5.13** Sistemas Alternativos de Tratamiento de Aguas Residuales y Lodos Producidos. Comisión Nacional del Agua, Subdirección General de Infraestructura Hidráulica Urbana e Industrial. México, 1994.

APENDICE 2**SECRETARÍA DE MEDIO AMBIENTE, RECURSOS
NATURALES Y PESCA****NORMA OFICIAL MEXICANA****NOM-003-ECOL-1997**

**QUE ESTABLECE LOS LÍMITES MÁXIMOS PERMISIBLES DE
CONTAMINANTES PARA LAS AGUAS RESIDUALES TRATADAS QUE SE
REUSEN EN SERVICIOS AL PÚBLICO.**

(Publicada en el Diario Oficial de la Federación el 21 de septiembre de 1998)

NORMA OFICIAL MEXICANA NOM-003-ECOL-1997, QUE ESTABLECE LOS LÍMITES MÁXIMOS PERMISIBLES DE CONTAMINANTES PARA LAS AGUAS RESIDUALES TRATADAS QUE SE REUSEN EN SERVICIOS AL PÚBLICO.

JULIA CARABIAS LILLO, Secretaria de Medio Ambiente, Recursos Naturales y Pesca, con fundamento en lo dispuesto en los artículos 32 Bis fracciones I, IV y V de la Ley Orgánica de la Administración Pública Federal; 5° fracciones V y XI, 6o, 36, 37, 37 Bis, 117, 118 fracción I, 119, 121, 126, 171 y 173 la Ley General del Equilibrio Ecológico y la Protección al Ambiente; 118 fracción III y 122 de la Ley General de Salud; 38 fracción II, 40 fracción X, 41, 45, 46 y 47 fracciones III y IV de la Ley Federal sobre Metrología y Normalización, y

C O N S I D E R A N D O

Que en cumplimiento a lo dispuesto en la fracción I del artículo 47 de la Ley Federal sobre Metrología y Normalización, el Proyecto de Norma Oficial Mexicana NOM-003-ECOL-1997, Que establece los límites máximos permisibles de contaminantes para las aguas residuales tratadas que se reusen en servicios al público, se publicó en el **Diario Oficial de la Federación** el 14 de enero de 1998, a fin de que los interesados en un plazo de 60 días naturales presentaran sus comentarios al Comité Consultivo Nacional de Normalización para la Protección Ambiental, sito en avenida Revolución 1425, Mezaninne planta alta, colonia Tlacopac, Delegación Álvaro Obregón, código postal 01040, de esta ciudad.

Que durante el plazo a que se refiere el considerando anterior y de conformidad con lo dispuesto en el artículo 45 del ordenamiento legal citado, estuvieron a disposición del público los documentos a que se refiere dicho precepto.

Que de acuerdo con lo que disponen las fracciones II y III del artículo 47 de la Ley Federal sobre Metrología y Normalización, los comentarios presentados por los interesados fueron analizados en el seno del citado Comité, realizándose las modificaciones procedentes a dicha Norma; las respuestas a los comentarios de referencia fueron publicadas en el **Diario Oficial de la Federación** el 14 de agosto de 1998.

Que habiéndose cumplido el procedimiento establecido en la Ley Federal sobre Metrología y Normalización para la elaboración de Normas Oficiales Mexicanas, el Comité Consultivo Nacional de Normalización para la Protección Ambiental, en sesión de fecha 22 de abril de 1998, aprobó la Norma Oficial Mexicana NOM-003-ECOL-1997, Que establece los límites máximos permisibles de contaminantes para las aguas residuales tratadas que se reusen en servicios al público, por lo que he tenido a bien expedir la siguiente

NORMA OFICIAL MEXICANA NOM-003-ECOL-1997, QUE ESTABLECE LOS LÍMITES MÁXIMOS PERMISIBLES DE CONTAMINANTES PARA LAS AGUAS RESIDUALES TRATADAS QUE SE REUSEN EN SERVICIOS AL PÚBLICO.

Í N D I C E

1. Objetivo y campo de aplicación
2. Referencias
3. Definiciones
4. Especificaciones
5. Muestreo
6. Métodos de prueba
7. Grado de concordancia con normas y recomendaciones internacionales y con las normas mexicanas tomadas como base para su elaboración.
8. Bibliografía

1. OBJETIVO Y CAMPO DE APLICACIÓN

Esta Norma Oficial Mexicana establece los límites máximos permisibles de contaminantes para las aguas residuales tratadas que se reusen en servicios al público, con el objeto de proteger el medio ambiente y la salud de la población, y es de observancia obligatoria para las entidades públicas responsables de su

tratamiento y reuso.

En el caso de que el servicio al público se realice por terceros, éstos serán responsables del cumplimiento de la presente Norma, desde la producción del agua tratada hasta su reuso o entrega, incluyendo la conducción o transporte de la misma.

2. REFERENCIAS

Norma Mexicana NMX-AA-003

Aguas residuales-Muestreo, publicada en el **Diario Oficial de la Federación** el 25 de marzo de 1980.

Norma Mexicana NMX-AA-005 Aguas-Determinación de grasas y aceites-Método de extracción solhlet, publicada en el **Diario Oficial de la Federación** el 8 de agosto de 1980.

Norma Mexicana NMX-AA-006 Aguas-Determinación de materia flotante-Método visual con malla específica, publicada en el **Diario Oficial de la Federación** el 5 de diciembre de 1973.

Norma Mexicana NMX-AA-028 Aguas-Determinación de demanda bioquímica de oxígeno.- Método de incubación por diluciones, publicada en **Diario Oficial de la Federación** el 6 de julio de 1981.

Norma Mexicana NMX-AA-034 Aguas-Determinación de sólidos en agua.- Método gravimétrico, publicada en el **Diario Oficial de la Federación** el 3 de julio de 1981.

Norma Mexicana NMX-AA-42 Aguas -Determinación del número más probable de coliformes totales y fecales. - Método de tubos múltiples de fermentación, publicada en el **Diario Oficial de la Federación** el 22 de junio de 1987.

Norma Mexicana NMX-AA-102-1987 Calidad del Agua- Detección y enumeración de organismos coliformes, organismos coliformes termotolerantes y *Escherichia coli* presuntiva.-Método de filtración en membrana, publicada en el **Diario Oficial de la Federación** el 28 de agosto de 1987.

Norma Oficial Mexicana NOM-001-ECOL-1996, Que establece los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales en aguas y bienes nacionales, publicada en el **Diario Oficial de la Federación** el 6 de enero de 1997 y su aclaración, publicada en el citado Órgano Informativo el 30 de abril de 1997.

3. DEFINICIONES

3.1 Aguas residuales

Las aguas de composición variada provenientes de las descargas de usos municipales, industriales, comerciales, de servicios, agrícolas, pecuarios, domésticos, incluyendo fraccionamientos y en general de cualquier otro uso, así como la mezcla de ellas.

3.2 Aguas crudas

Son las aguas residuales sin tratamiento.

3.3 Aguas residuales tratadas

Son aquellas que mediante procesos individuales o combinados de tipo físicos, químicos, biológicos u otros, se han adecuado para hacerlas aptas para su reuso en servicios al público.

3.4 Contaminantes básicos

Son aquellos compuestos o parámetros que pueden ser removidos o estabilizados mediante procesos convencionales. En lo que corresponde a esta Norma Oficial

Mexicana sólo se consideran los siguientes: grasas y aceites, materia flotante, demanda bioquímica de oxígeno₅ y sólidos suspendidos totales.

3.5 Contaminantes patógenos y parasitarios

Son los microorganismos, quistes y huevos de parásitos que pueden estar presentes en las aguas residuales y que representan un riesgo a la salud humana, flora o fauna. En lo que corresponde a esta Norma Oficial Mexicana sólo se consideran los coliformes fecales medidos como NMP o UFC/100 ml (número más probable o unidades formadoras de colonias por cada 100 mililitros) y los huevos de helminto medidos como h/l (huevos por litro).

3.6 Entidad pública.

Los Gobiernos de los Estados, del Distrito Federal, y de los Municipios, por sí o a través de sus organismos públicos que administren el agua.

3.7 Lago artificial recreativo

Es el vaso de formación artificial alimentado con aguas residuales tratadas con acceso al público para paseos en lancha, prácticas de remo y canotaje donde el usuario tenga contacto directo con el agua.

3.8 Lago artificial no recreativo

Es el vaso de formación artificial alimentado con aguas residuales tratadas que sirve únicamente de ornato, como lagos en campos de golf y parques a los que no tiene acceso el público.

3.9 Límite máximo permisible

Valor o rango asignado a un parámetro, que no debe ser excedido por el responsable del suministro de agua residual tratada.

3.10 Promedio mensual (P.M.)

Es el valor que resulta del promedio de los resultados de los análisis practicados a

por lo menos dos muestras simples en un mes.

Para los coliformes fecales es la media geométrica; y para los huevos de helminto, demanda bioquímica de oxígeno₅, sólidos suspendidos totales, metales pesados y cianuros y grasas y aceites, es la media aritmética.

3.11 Reuso en servicios al público con contacto directo

Es el que se destina a actividades donde el público usuario esté expuesto directamente o en contacto físico. En lo que corresponde a esta Norma Oficial Mexicana se consideran los siguientes reusos: llenado de lagos y canales artificiales recreativos con paseos en lancha, remo, canotaje y esquí; fuentes de ornato, lavado de vehículos, riego de parques y jardines.

3.12 Reusó en servicios al público con contacto indirecto u ocasional

Es el que se destina a actividades donde el público en general esté expuesto indirectamente o en contacto físico incidental y que su acceso es restringido, ya sea por barreras físicas o personal de vigilancia. En lo que corresponde a esta Norma Oficial Mexicana se consideran los siguientes reúsos: riego de jardines y camellones en autopistas; camellones en avenidas; fuentes de ornato, campos de golf, abastecimiento de hidrantes de sistemas contra incendio, lagos artificiales no recreativos, barreras hidráulicas de seguridad y panteones.

4. ESPECIFICACIONES

4.1 Los límites máximos permisibles de contaminantes en aguas residuales tratadas son los establecidos en la Tabla 1 de esta Norma Oficial Mexicana.

4.2 La materia flotante debe estar ausente en el agua residual tratada, de acuerdo al método de prueba establecido en la Norma Mexicana NMX-AA-006, referida en el punto 2 de esta Norma Oficial Mexicana.

4.3 El agua residual tratada reusada en servicios al público no deberá contener

concentraciones de metales pesados y cianuros mayores a los límites máximos permisibles establecidos en la columna que corresponde a embalses naturales y artificiales con uso en riego agrícola de la Tabla 3 de la Norma Oficial Mexicana NOM-001-ECOL-1996, referida en el punto 2 de esta Norma.

T A B L A 1
LÍMITES MÁXIMOS PERMISIBLES DE CONTAMINANTES

TIPO DE REUSO	PROMEDIO MENSUAL				
	Coliformes Fecales NMP/100 ml	Huevos de Helminto (h/l)	Grasas y Aceites mg/l	DBO ₅ mg/l	SST mg/l
SERVICIOS AL PÚBLICO CON CONTACTO DIRECTO	240	≤ 1	15	20	20
SERVICIOS AL PÚBLICO CON CONTACTO INDIRECTO U OCASIONAL	1,000	≤ 5	15	30	30

4.4 Las entidades públicas responsables del tratamiento de las aguas residuales que reusen en servicios al público, tienen la obligación de realizar el monitoreo de las aguas tratadas en los términos de la presente Norma Oficial Mexicana y de conservar al menos durante los últimos tres años los registros de la información resultante del muestreo y análisis, al momento en que la información sea requerida por la autoridad competente.

5. MUESTREO

Los responsables del tratamiento y reuso de las aguas residuales tratadas, tienen la obligación de realizar los muestreos como se establece en la Norma Mexicana NMX-AA-003, referida en el punto 2 de esta Norma Oficial Mexicana. La periodicidad y número de muestras será:

5.1 Para los coliformes fecales, materia flotante, demanda bioquímica de oxígeno₅, sólidos suspendidos totales y grasa y aceites, al menos 4 (cuatro) muestras simples tomadas en días representativos mensualmente.

5.2 Para los huevos de helminto, al menos 2 (dos) muestras compuestas tomadas en días representativos mensualmente.

5.3 Para los metales pesados y cianuros, al menos 2 (dos) muestras simples tomadas en días representativos anualmente.

6. MÉTODOS DE PRUEBA

Para determinar los valores y concentraciones de los parámetros establecidos en esta Norma Oficial Mexicana, se deben aplicar los métodos de prueba indicados en las Normas Mexicanas a que se refiere el punto 2 de esta Norma. Para coliformes fecales, el responsable del tratamiento y reuso del agua residual, podrá realizar los análisis de laboratorio de acuerdo con la NMX-AA-102-1987, siempre y cuando demuestre a la autoridad competente que los resultados de las pruebas guardan una estrecha correlación o son equivalentes a los obtenidos mediante el método de tubos múltiples que se establece en la NMX-AA-42-1987. El responsable del tratamiento y reuso del agua residual puede solicitar a la Secretaría de Medio Ambiente, Recursos Naturales y Pesca, la aprobación de métodos de prueba alternos. En caso de aprobarse, éstos pueden ser aplicados por otros responsables en situaciones similares. Para la determinación de huevos de helminto se deben aplicar las técnicas de análisis que se señalan en el anexo 1 de esta Norma.

7. GRADO DE CONCORDANCIA CON NORMAS Y LINEAMIENTOS INTERNACIONALES Y CON LAS NORMAS MEXICANAS TOMADAS

COMO BASE PARA SU ELABORACIÓN

7.1 No hay normas equivalentes, las disposiciones de carácter interno que existen en otros países no reúnen los elementos y preceptos de orden técnico y jurídico que en esta Norma Oficial Mexicana se integran y complementan de manera coherente, con base en los fundamentos técnicos y científicos reconocidos internacionalmente; tampoco existen normas mexicanas que hayan servido de base para su elaboración.

8. BIBLIOGRAFÍA

- 8.1** APHA, AWWA, WPCF, 1994. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater 19th Edition.U.S.A. (Métodos normalizados para el análisis del agua y aguas residuales 19a. Edición. E.U.A.)
- 8.2** Code of Federal Regulations 40. Protection of Environmental 1992.(Código de Normas Federales 40. Protección al Ambiente) E.U.A.
- 8.3** Ingeniería sanitaria y de aguas residuales, 1988. Gordon M. Fair, John Ch. Gerey, Limusa, México.
- 8.4** Manual de agua, 1989. Frank N. Kemmer, John McCallion Ed. McGraw-Hill. Volúmenes 1 al 3.México.
- 8.5** Development Document for Effluent Limitation Guidelines and New Source Performance Standard for the 1974. (Documento de desarrollo de la U.S.E.P.A. para guías de límites de efluentes y estándares de evaluación de nuevas fuentes para 1974).
- 8.6** Water Treatment Handbook, 1991. Degremont 6th Edition Vol.I y II. U.S.A. (Manual de tratamiento de agua 1991) 6a. Edición Vol. I y II. E.U.A.

8.7 Wastewater Engineering Treatment. Disposal and Reuse, 1991.3rd. Edition. U.S.A. (Ingeniería en el tratamiento de aguas residuales. Disposición y reuso) Metcalf and Eddy.McGraw-Hill International Editions.3a. Edición.E.U.A.

8.8 Municipal Wastewater Reuse-Selected Readings on Water Reuse - United States Environmental Protection Agency - EPA 430/09-91-022 September, 1991. (Reuso de aguas residuales municipales-lecturas selectivas sobre el reuso del agua-Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos de América- EPA 430/09-91-022 septiembre 1991).