

PROYECTO “USO DEL CAMPO MAGNÉTICO Y DE MATERIALES MAGNÉTICOS COMO AUXILIARES EN EL TRATAMIENTO DEL AGUA Y DEL AGUA RESIDUAL”

TC 1320.1

Informe final

COORDINACIÓN DE TRATAMIENTO Y CALIDAD DEL AGUA
SUBCOORDINACIÓN DE TRATAMIENTO DE AGUAS RESIDUALES

Mercedes Esperanza Ramírez Camperos

Luciano Sandoval Yoval

Lina Cardoso Vigueros

Marco Antonio Garzón Zúñiga

Ana Cecilia Tomasini Ortiz

Iván Emanuel Villegas Mendoza

Colaboradores: Ing. Luis Alejandro García Arellano, Ing. Ernesto Bahena Castro

México, 2013

Contenido

| | |
|--|----------|
| 1. Uso del campo magnético como auxiliar en el tratamiento del agua y del agua residual..... | 5 |
| 1.1. Antecedentes..... | 5 |
| 1.2. Objetivos..... | 6 |
| <i>Utilizar el campo magnético como herramienta para el tratamiento del agua y agua residual.....</i> | <i>6</i> |
| 1.3. Resultados esperados..... | 6 |
| 1.4. Revisión del estado del arte del uso del campo magnético en la remoción de contaminantes presentes en el agua residual..... | 6 |
| 2. Bacterias magnetotácticas..... | 11 |
| 2.1. Introducción..... | 11 |
| 2.2. Ecología de las bacterias magnetotácticas..... | 11 |
| 2.3. Magnetosomas..... | 13 |
| 2.4. Función de la magnetotaxia en las bacterias..... | 15 |
| 2.5. Aplicaciones..... | 23 |
| 3. Tratamiento del agua residual por medio de magnetismo y nanopartículas..... | 25 |
| 3.1. Introducción..... | 25 |
| 3.2. Preparación de nano partículas..... | 27 |
| 3.3. Remoción de bacterias con nano partículas..... | 27 |
| 3.4. Los polímeros dendríticos en el tratamiento del agua..... | 29 |
| 3.5. Estrategias para la síntesis de nanopartículas..... | 36 |
| 3.6. Enriquecimiento del efecto antibacterial por la interacción de nano partículas antibióticas..... | 39 |
| 3.7. Conclusiones y recomendaciones..... | 43 |
| 4. Construcción de dispositivos magnéticos..... | 45 |
| 5. Experimentos en régimen discontinuo o batch..... | 51 |
| 5.1. Objetivos:..... | 51 |
| 5.2. Metodología..... | 51 |
| 5.2.1 Montaje del sistema experimental..... | 51 |
| Selección de la intensidad magnética para el experimento..... | 51 |

| | |
|---|-----------|
| <i>Inoculación de los reactores.....</i> | <i>52</i> |
| <i>5.3. Resultados.....</i> | <i>56</i> |
| <i>Determinación de líneas de campo magnético.....</i> | <i>56</i> |
| <i>Conclusiones.....</i> | <i>79</i> |
| <i>Se entregaron a la industria BASF de Puebla dos dispositivos magnéticos para su instalación y pruebas en un circuito de enfriamiento.</i> | <i>79</i> |
| <i>Los resultados de los experimentos del uso del campo magnético como auxiliar en el tratamiento del agua residual indican que la aplicación de un campo magnético de baja intensidad (>500 Gauss), permite incrementar entre un 25 y 30% la remoción de nitrógeno total comparado con un tratamiento similar sin aplicación de campo magnético.</i> | <i>79</i> |
| <i>Se debe continuar la investigación para definir las mejores condiciones de operación y la forma más adecuada de aplicar el campo magnético para mejorar los resultados obtenidos.....</i> | <i>79</i> |
| <i>Bibliografía.....</i> | <i>80</i> |

1. Uso del campo magnético como auxiliar en el tratamiento del agua y del agua residual

1.1. Antecedentes.

Durante el 2012 se realizaron pruebas para el uso del campo magnético como un auxiliar en el tratamiento del agua con alta dureza. Resultado de la investigación se elaboró un dispositivo magnético que tiene la capacidad de cambiar la forma de cristalización del carbonato de calcio y prevenir o disminuir la formación de incrustaciones. Este dispositivo necesita probarse a nivel real con el fin de poder definir su desempeño en la remoción o prevención de las incrustaciones. Por tal motivo durante este año se pretende construir e instalar un dispositivo para prueba a nivel real.

El uso del campo magnético como auxiliar en el tratamiento del agua y de las aguas residuales se investiga actualmente para la remoción de sólidos suspendidos y disueltos. Se ha demostrado que el uso del campo magnético en los procesos de adsorción, procesos catalíticos y de separación por membranas incrementa la eficiencia de separación. El uso de nano materiales de óxido de hierro se utiliza para atrapar o remover bacterias, así como también para la degradación de compuestos tóxicos y su remoción como óxidos de hierro. (Ambashta and Sillanpaa, 2010).

En el tratamiento de aguas residuales se estudia a nivel laboratorio en los procesos de aclimatación y degradación de compuestos tóxicos obteniéndose que la aplicación de campos magnéticos de baja intensidad estimulan e incrementan la velocidad de degradación de contaminantes favoreciendo el tratamiento del agua residual, Ji et al, 2010; Hong et al, 2010. También el campo magnético favorece los procesos de nitrificación- desnitrificación para la remoción de nitrógeno en aguas residuales. Lui et al, 2008, y la remoción de fósforo. Zhao et al, 2012. Por los resultados obtenidos, el campo magnético surge como una herramienta poderosa en el tratamiento del agua y agua residual

1.2. Objetivos

Utilizar el campo magnético como herramienta para el tratamiento del agua y agua residual

Específicos

- *Construir el dispositivo desarrollado e instalarlo en una industria o equipo a escala real.*
- *Realizar pruebas preliminares del uso del campo magnético en la remoción de sólidos suspendidos, materia orgánica, nutrientes y microorganismos el agua residual.*

1.3. Resultados esperados

Determinar la utilidad de incorporar el campo magnético como herramienta en el tratamiento del agua o agua residual.

Visualizar los beneficios del uso de campo magnético para la remoción de contaminantes básicos del agua residual.

1.4. Revisión del estado del arte del uso del campo magnético en la remoción de contaminantes presentes en el agua residual

El impacto del campo magnético (CM) depende en gran medida de la inducción Magnética. Campos magnético fuertes arriba de 1 Tesla (10,000 Gauss) pueden inhibir los procesos fisiológicos de los organismos (Guevorkian, et al., 2006). Sin embargo, campos magnéticos bajos y bien seleccionados pueden incrementar la velocidad de duplicación y el metabolismo de algunos microorganismos.

La exposición de los microorganismos a campos magnéticos débiles se considera un fenómeno “paradox”, y la explicación a ese fenómeno se encuentra en el área de los estados cuánticos de los átomos y moléculas (Binhi,2002). La interpretación de los resultados de los estudios de la magnetobiología es difícil debido al uso de diferentes metodologías y a que los cambios o respuestas observadas en los organismos expuestos a una determinada intensidad de campo magnético no es directamente proporcional al

incremento o disminución de la intensidad magnética, sino que depende de otros factores bióticos y ambientales. En los efectos también influyen la disposición de los imanes y la distribución de las líneas de fuerza.

Generalmente, todos los organismos tienen su propio magnetismo. Un campo magnético adicional, así como un campo magnético especial dentro del organismo puede traer un efecto en la organización y el metabolismo de los seres vivos, llamado efecto biológico magnético. El efecto biológico magnético está relacionado con el metabolismo de la biomasa, la actividad enzimática y la permeabilidad celular. Aunque este efecto no está claramente explicado, las investigaciones muestran que un campo magnético adicional mejoró la actividad biológica. Por ejemplo, la influencia del campo magnético dio como resultado una mayor degradación de compuestos fenólicos al utilizar un campo magnético de 22 mT (Raja Rao et al., 1997). También Jung and Sofer, 1997 obtuvieron un mayor remoción de final con campos magnéticos entre 0.15 y 0.35 T.

Las principales investigaciones sobre el uso del campo magnético al tratamiento biológico de las aguas residuales son las siguientes.

Lebkowska (1991), estudió el efecto de aplicar un campo magnético sobre la biodegradación de un lodo activado.

Antes de iniciar el experimento se aclimató la biomasa tomada de lodo activado de una planta de tratamiento municipal utilizando un medio que contiene: Caldo 75 mg/L, peptona (50 mg/L), urea (30 mg/L), Acetato de sodio (100 mg/L), NaCl (30 mg/L), KCl (7 mg/L), CaCl₂ (7 mg/L), MgSO₄ · 7H₂O (50 mg/L), MgSO₄ · 7H₂O (50 mg/L), Na₂HPO₄ · 2H₂O (63 mg/L), NaHCO₃ (168 mg/L) y almidón (100 mg/L). El proceso de adaptación al tóxico (formaldehído) fue de dos meses, durante el cual se incrementó la concentración de formaldehído de 10 a 100 mg/L de formaldehído.

Se utilizó un reactor al cual se le conectó un equipo magnético con capacidad de producir un campo magnético en un rango de 2 a 16 mT. El campo magnético dentro del reactor tenía una desviación promedio del 16% para una inducción de 2 mT (20 Gauss), en el 90% de la capacidad del tanque. Otro reactor idéntico se utilizó como control.

Los experimentos se realizaron en continuo alimentando 4 litros de agua residual sintética por día. Se inició el experimento utilizando una concentración promedio de formaldehído de 100 mg/L. Después de obtener una reducción de 90% por varios días consecutivos (estado estacionario), se empezó a incrementar gradualmente la concentración hasta alcanzar 2280 mg/L. Los resultados del experimento mostraron que la aplicación de un campo magnético de 7 mT permitió incrementar en un 30% la velocidad de biodegradación y se obtuvo una remoción de DQO mayor del 25% con respecto al control.

El campo magnético también fue un herramienta para incrementar la velocidad de degradación de la anilina, acetanilina y polifalan amarillo con respecto al control. Los incrementos con respecto al control fueron de 16%, 21% y 47%, respectivamente. Kpwska-Narozniak (1997).

Mejora en la tratamiento biológico del agua residual por exposición a un campo magnético.

Tomska y Wolny (2008), investigaron el efecto de aplicar un campo magnético de 40 mT. Se utilizó un lodo activado de una planta de tratamiento municipal. El agua residual fue sintética compuesta por: 110

mg de peptona, 110 mg bouillon, 28 mg de k_2HPO_4 , 2 mg $MgSO_4 \cdot 7H_2O$, 7 mg-NaCl, 4 mg $CaCl_2 \cdot 2H_2O$, 20 mg CH_4N_2O , 20 mg NH_4Cl , en 1 litro.

Los experimentos se realizaron en dos sistemas experimentales de laboratorio que trabajaban simultáneamente. Cada sistema consistía de tanques de aeración de 3.7 litros y un clarificador secundario. En un sistema, se colocaron en la recirculación 1 par de imanes permanentes y recibió el nombre de sistema **M**. El sistema sin imanes se denominó sistema **C**. El campo magnético dentro de la tubería de vidrio de 5 mm de diámetro fue de 40 mT. Se dio seguimiento a los parámetros de DQO, NTK, nitritos, nitratos y nitrógeno amoniacal. Los parámetros de operación de los reactores fueron los siguientes: tiempo de aeración 5 horas, edad de lodo 13 días, carga de contaminantes 0.43-0.78 g DQO/g SSLM,d, como se muestra en la tabla

Tabla 1.1 Parámetros del proceso y características del agua residual

| Parámetros | Concentración de contaminantes, mg/dm ³ |
|---|--|
| Tiempo de aeración, 5 horas | DQO 223-536 |
| Edad de lodo, 13-12 días | Nitrógeno orgánico 22.4 – 53.8 |
| Carga orgánica, 0.43-0,78 g DQO/g SSV.d | NTK, 37.3-67.9 |
| | Nitrógeno amoniacal 10.2 – 25.5 |
| | Nitrógeno de nitritos 0.86-3.15 |
| | Nitrógeno de nitratos 1.86-7.4 |

No se observaron mejoras en la remoción de materia orgánica en el sistema con campo magnético. Sin embargo la remoción de nitrógeno orgánico y nitrógeno total kjeldahl fue más efectivo en el sistema con imanes. La eliminación de NTK fue más alta de 57 a 16% en el reactor con imanes comparada con el control. La remoción de nitrógeno en el sistema con imanes fue de 91 a 97% y en el sistema sin imanes de 82 a 96%. La velocidad de nitrificación fue más alta en el reactor donde los imanes se instalaron.

Ji et al; determinaron el efecto del campo magnético (generado con imanes permanentes) sobre la biodegradación de la materia orgánica para obtener condiciones óptimas para la biodegradación Se utilizó el lodo activado de un planta de tratamiento. La inducción de campo magnético se varió en rangos de 0 a 500mT. La aclimatación se hizo en matraces de vidrio sobre un agitador con 80 rpm y a temperatura de 30°C. Se hizo un cultivo durante 30 días, las bacterias se separaron por centrifugación a 4000 rpm por 15 min y se lavaron con agua desionizada, posteriormente se preparó un concentrado de microorganismos para realizar los experimentos.

Se realizaron experimentos para investigar los efectos del tiempo, inducción del campo magnético, temperatura y pH sobre la biodegradación utilizando como referencia la DQO.

Se colocó la biomasa (10g/L) y se mezcló con 500 mL de agua residual en frascos cónicos. Se utilizaron dos reactores, un reactor con campo magnético utilizando imanes permanentes circulares y otros sin imanes. Para obtener condiciones óptimas se realizaron experimentos con y sin campo magnético con las siguientes condiciones de operación y se realizó un arreglo ortogonal para el análisis estadístico.

pH 6.- 7, 8

Inducción magnética 10, 15. 20 mT.

Temperatura 25, 30 y 35°C.

Los resultados obtenidos muestran que la aplicación de una inducción magnética de 0 a 20 mT (200 Gauss) tuvo un efecto positivo sobre el crecimiento de las bacterias en los lodos activados de una planta de tratamiento. Las bacterias pre-aclimatadas magnéticamente tuvieron mayor capacidad de degradación que las aclimatadas sin campo magnético. Las condiciones óptimas de biodegradación en este estudio fueron: tiempo de biodegradación 48h, inducción de campo magnético 20 mT, temperatura de 20-40°C, pH de 6-10 con aplicación de campo magnético. Los parámetros óptimos obtenidos de acuerdo al diseño ortogonal fueron: pH 8.0, inducción magnético 20 mT, temperatura de 30°C y pH 7.0 para el agua residual en estudio.

El campo magnético como herramienta en la remoción de nitrógeno

La remoción de nitrógeno amoniacal del agua residual por nitrificación y desnitrificación es un proceso que se usa frecuentemente en el tratamiento de aguas residuales. Las bacterias nitrificantes tienen baja velocidad de crecimiento e incrementan los tiempos de retención en los reactores. Cuando se utilizan procesos con biomasa inmovilizada la velocidad de crecimiento de los gránulos es también baja. Por ejemplo en reactores aerobios de biomasa fluidizada gránulos con diámetros de 0.2 mm se observaron después de 100 días. (Tsuneda et al., 2003). En reactores secuenciales intermitentes (SBR) después de 400 días de operación se obtuvieron gránulos con un promedio de 0.9 mm de diámetro y contenían solamente 1.07 g SSV/L de gránulos nitrificantes. (Belmonte et al., 2009).

Algunos investigadores han demostrado que el campo magnético tiene un efecto sobre el crecimiento y la capacidad de biodegradación de los microorganismos y específicamente cuando se utiliza en el proceso de lodos activados acelera la velocidad de nitrificación (Tomska and Wolny, 2008; Tomska and Wolny, 2008). En este contexto Wang et al., 2012 realizó una investigación para desarrollar una estrategia para mejorar la etapa de granulación de lodo para la nitrificación, aplicando un campo magnético de 48 mT (480 Gauss). El análisis elemental mostró que la aplicación de un campo magnético puede promover la acumulación de compuestos de hierro en el lodo propiciando la disminución del tiempo de granulación de 41 a 25 días mejorando las propiedades de sedimentación.

En experimentos en batch, Liu et al, 2008 observaron que la actividad de un consorcio anammox aumentó a medida que el campo magnético variaba en el rango de 16.8-95.0mT. Un aumento máximo de 50% se obtuvo en el valor de 75.0mT. Para el experimento se utilizaron botellas (2 cm x 5 cm x 10 cm) se inocularon a 35°C. El oxígeno se removió de las botellas adicionando un gas inerte por 10 minutos. A las botellas se le colocaron imanes permanentes para tener intensidades de campo entre 18.8 y 218 mT. La concentración de biomasa en el reactor después de la inoculación fue de 1.2 g SSV/L. Como sustrato se utilizaron sulfato de amonio y nitrito de sodio. El pH del agua sintética se ajustó a 8.0. La concentración de la biomasa al inicio de cada experimento estuvo alrededor de 0.06 g SSV/L. Para la identificación de los microorganismos se utilizaron técnicas de extracción de DNA, amplificación con PCR y DGGE.

Con el fin de estudiar el efecto del campo magnético a largo plazo, se operaron dos reactores ANAMMOX que operaron en paralelo. Los reactores operaron a 35°C y con una concentración de oxígeno disuelto <0.05 mg/L. A una de ellos se le instalaron imanes permanentes que proporcionaron un campo

magnético de 60 mT (600 Gauss). Para la identificación de los microorganismos se utilizaron técnicas de extracción de DNA, amplificación con PCR y DGGE (electroforesis en gel con gradiente de temperatura).

Los resultados demostraron que un aumento significativo de 30% en tasa máxima de eliminación de nitrógeno y una disminución de $\frac{1}{4}$ de tiempo en la producción del cultivo. El análisis de la composición microbiológica mostró que la diversidad bacteriana disminuyó con la exposición al campo magnético. Sin embargo, el reactor fue altamente enriquecido con algunas cepas pertenecientes a bacterias Planctomycetales. Estos hallazgos indicaron que el campo magnético es útil y confiable para una rápida puesta en marcha del proceso anammox y para mejorar actividad anaerobia del amonio.

Propuesta

Con el fin de continuar con la investigación sobre el uso de campo magnético, se propone realizar una investigación del efecto del campo magnético en el tratamiento del agua residual utilizando el dispositivo que hemos elaborado e integrarlo en diferentes trenes de tratamiento de aguas residuales y ver el efecto en la remoción de sólidos suspendidos, materia orgánica, microorganismos y nutrientes.

2. Bacterias magnetotácticas

2.1. Introducción

Las bacterias flageladas se encuentran normalmente en estado de continuo movimiento errático. Sin embargo, algunas de ellas pueden responder a diversas sustancias que provocan la respuesta de un movimiento orientado (Guerrero, et al, 1993).

Un grupo particular de bacterias tiene estructuras compuestas por minerales de hierro denominados **magnetosomas**. Estos magnetosomas permiten a las células interaccionar con las líneas del campo geomagnético y orientarse en la columna de agua, buscando las condiciones que favorecen su metabolismo. Este comportamiento recibe el nombre de **magnetotaxia**.

La primera indicación de que algunas bacterias eran sensibles al campo geomagnético la tuvo en 1975 Dick Blakemore, estudiante de doctorado del Departamento de Microbiología de la Universidad de Massachusetts, en Amherst. Quien observó una gota de agua y lodo con microscopía de campo oscuro. Las bacterias en movimiento reflectaban la luz, y aparecían como puntos luminosos. En ausencia de otro campo magnético que no fuera el geomagnético, algunas bacterias nadaban persistentemente en dirección norte y se acumulaban en el extremo norte de la gota. Si se aproximaba una barra magnética nadaban hacia el polo que atraía el extremo de una aguja imantada que señalaba el norte. Y a la inversa, nadaban apartándose del polo que atraía el extremo de la aguja que buscaba el sur (Blakemore, 1975).

2.2. Ecología de las bacterias magnetotácticas

Las bacterias magnetotácticas son ubicuas en los hábitats acuáticos. Se han encontrado en marismas y agua salobre, pantanos y ciénagas, estanques de oxidación de aguas residuales y en aguas termales, sin embargo, no existen evidencias de su presencia en aguas bien aireadas o ácidas. Se encuentran en elevada densidad poblacional justo en la zona de transición **óxico-anóxica** (ZTOA) (Figura 1)

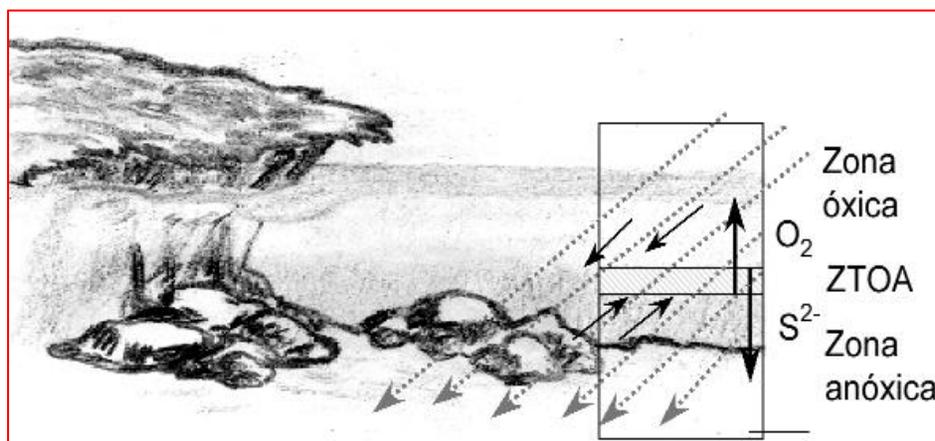


Ilustración 2.1 Zona de transición óxido-anóxica (ZTOA) en una columna de agua.

El campo geomagnético está representado por las flechas discontinuas. Las bacterias magnetotácticas se alinearían con el campo magnético y nadarían hacia arriba o hacia abajo para alcanzar las zonas con menor oxígeno.

Las bacterias magnetotácticas constituyen un grupo heterogéneo de procarionta –perteneciente al reino Bacteria-, con morfología muy diferente, pudiendo presentarse como cocos, bacilos, vibrios o espirilos. Además pueden vivir como células aisladas o bien formar agregados celulares. A pesar de esta diversidad morfológica, estas bacterias comparten algunas características comunes: (1) son gramnegativas, (2) presentan movimiento flagelar, (3) exhiben una respuesta táctica negativa frente a concentraciones atmosféricas de oxígeno y (4) poseen magnetosomas (Guerrero, et al., 1999).

Las bacterias magnetotácticas se establecen en zonas con baja tensión de oxígeno, a lo que se le denomina microaerófila. Los espirilos son organismos frecuentemente microaerófilos y su veloz movimiento les permite buscar la concentración de oxígeno adecuada (Bazylinski, 1999).

Las bacterias magnetotácticas resultan difíciles de mantener en cultivo axénico. Aún así, en algunos casos se ha conseguido, pero solo con las que tienen magnetita (Tabla 1). Aquellas que tienen greigita como mineral magnético no han podido ser mantenidas en cultivo axénico, no obstante, sobre su ecofisiología se sabe que se actúan por debajo de la ZTOA, que son anaerobias y que utilizan el sulfhídrico (Op. cit.)

Tabla 2.1 Bacterias magnetotácticas de agua dulce aislada y cultivadas.

| Cepa | Morfología | Morfología y tipo de mineral magnético | Fisiología |
|--|------------|---|---|
| <i>Magnetospirillum magnetotacticum</i> MS-1 (Maratae y Blakemore, 1981) | Espirilo | Cristales cubo-octaédricos de magnetita | Quimiorganoheterótrofo, microaerófilo obligadas. Usan algunos ácidos grasos como fuente de carbono y donador de electrones. Tienen actividad nitrogenasa y son capaces de fijar oxígeno atmosférico |
| <i>Magnetospirillum gryphiswaldense</i> MSR-1 (Schleifer, et al., 1991) | Espirilo | Cristales cubo-octaédricos de magnetita | |

| | | | |
|---|----------|---|--|
| <i>Magnetospirillum magneticum</i> AMB-1 (Matsunga, et al., 1991) | Espirilo | Cristales cubo-octaédricos de magnetita | |
| <i>Desulfovibrio magneticus</i> RS-1 (Sakaguchi, et al., 2002) | Vibrio | Cristales en forma de dientes en sus magnetosomas | Quimiorganoheterótrofo, anaerobio estricto. Utiliza lactato, piruvato, malato, oxalacetato y glicerol como fuente de carbono y donador de electrones. Las células respiran con fumarato, sulfato y tiosulfato, convirtiendo estos dos últimos en sulfhídrico. Es fermentadora. Fermenta piruvato a acetato, CO ₂ y H ₂ . |
| Coco magnetostático MC-1 (Frankel, et al., 1997) | Coco | Producen una cadena única de magnetosomas que contiene prismas elongados de magnetita | Magneto-aerotaxis polar. Microaerófila obligada. Como quimilitoautrótota (oxidando sulfhídrico y tiosulfato). Como quimiorganoheterótrofo (oxida acetato). Fija nitrógeno |

2.3. Magnetosomas

Los magnetosomas son estructuras intracelulares compuestas por cristales de un mineral magnético, que se encuentran rodeados por una membrana lipoproteica o estructura similar. Generalmente, el mineral es magnetita (óxido de hierro, Fe₃O₄) o greigita (sulfuro de hierro Fe₃S₄).

Las bacterias magnetotácticas con magnetosomas de óxido de hierro (magnetita) se agrupan en la subdivisión α de las proteobacterias, mientras que las que están formadas por sulfuro de hierro (greigita) se relacionan con las bacterias sulfatorreductoras, que se incluyen en la subdivisión δ de las proteobacterias.

La ventaja conferida por la magnetotaxia presumiblemente aumenta la eficiencia para encontrar y mantener una posición óptima respecto a los gradientes de concentración química o de potencial redox.

Los magnetosomas están dispuestas en una o más cadenas paralelas al eje mayor de la célula, se han contado aproximadamente 10, mientras que para *Magnetospirillum magnetotacticum* son más de 20. Se han observado tres tipos de morfologías de las partículas de mineral magnético: cubo-octahédricas, prismas alargados hexagonales y en forma de punta de flecha (Bazylinski, 1999 y Schüler y Frankel 1999) (Figura 2)

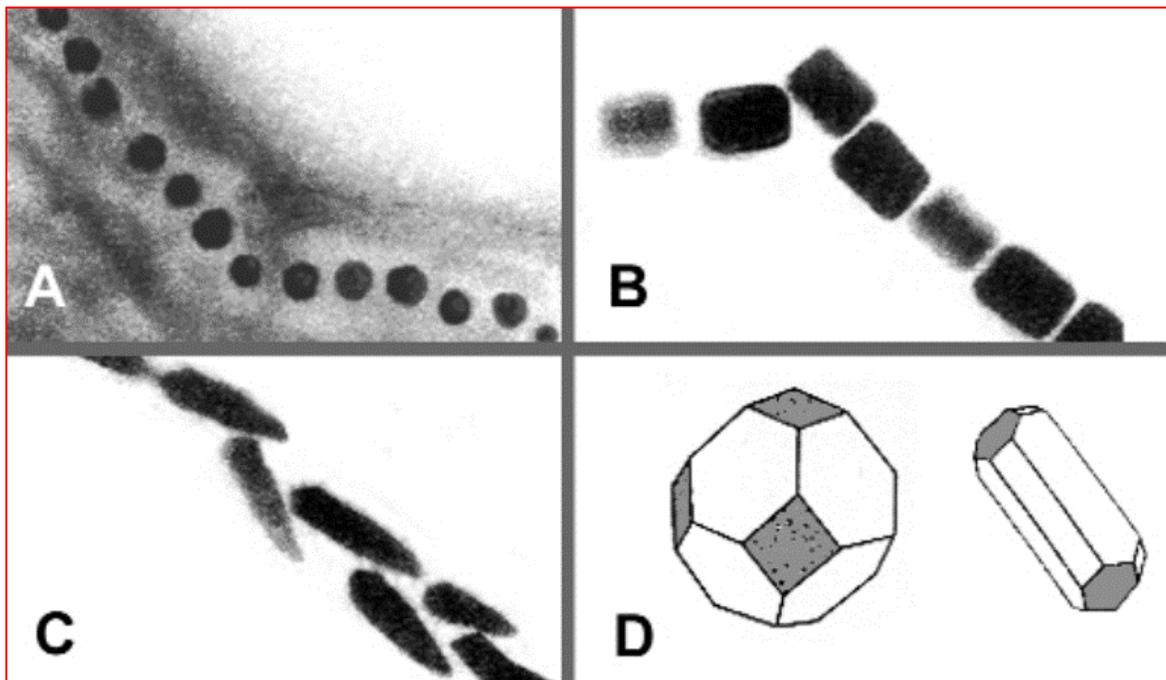


Ilustración 2.2 Micrografías electrónicas de la morfología cristalina de los magnetosomas encontrados en varias bacterias magnetotácticas (9). (A) Forma cubo-octahédrica, (B) morfología hexagonal prismática alargada, (C) morfología en forma de punta de flecha y (D) mor

El tamaño de una partícula de magnetita determina su momento magnético efectivo. Las partículas inferiores a 40 nm tienen un dominio magnético único, ya a temperatura ambiente son superparamagnéticas. Las que tienen tamaños mayores presentan una estructura magnética de dominios; es decir, en el material existen zonas con un momento magnético neto, pero con orientaciones diferentes. Los magnetosomas observados hasta el momento presentan tamaño comprendido entre 40 y 120 nm (Guerrero y Berlanga, 2001).

El tamaño y morfología prefijadas en cada especie bacteriana para sus magnetosomas indican la existencia de un mecanismo de “mineralización controlada biológicamente” (MCB).

En otros casos, los organismos producen minerales de forma indirecta, como resultado de sus actividades metabólicas y de las subsiguientes reacciones químicas en el ambiente. A este proceso se le ha denominado “mineralización inducida biológicamente” (MIB). La magnetita y greigita también se pueden formar por este segundo mecanismo, que no está controlado por el microorganismo, y tiene lugar de forma indirecta.

En la Tabla 2 se indica la composición y estructura de diversos minerales de hierro entre ellos, solamente algunos presentan propiedades magnéticas.

Tabla 2.2 Minerales de hierro

| Grupo | Nombre | Fórmula |
|--------|-------------|------------------|
| Azufre | Mackinamita | FeS (tetragonal) |

| | | |
|-----------|------------|------------------------|
| | Pirita | FeS_2 (cúbica) |
| | Mareasita | FeS_2 (ortorrómbica) |
| | Greigita* | Fe_3S_4 |
| | Pirrotita* | Fe_7S_8 |
| Oxígeno | Magnetita* | Fe_3O_4 |
| | Goethita | $FeO(OH)$ |
| | Hematita | Fe_2O_3 |
| | Maghemita* | Fe_2O_3 |
| Carbonato | Siderita | $FeCO_3$ |
| Fosfato | Vivianita | $Fe_3PO_4 \cdot 8H_2O$ |

2.4. Función de la magnetotaxia en las bacterias

El desplazamiento de una bacteria puede ser o bien aleatorio o bien "dirigido" hacia algo; esto último se denomina taxia. Si disminuye el movimiento al azar se consigue una mayor direccionalidad del movimiento. Hay que destacar que las bacterias magnéticas ni son atraídas ni repelidas por el polo geomagnético solamente son orientadas. Las células muertas también se sitúan en las líneas de campo magnético como las células vivas, pero no se mueven (Fig. 3A).

Las bacteria magnetotácticas se alinean pasivamente con el campo geomagnético, se mueven bidireccionalmente, hacia arriba o hacia abajo, y no cambian de dirección dando giros como otras bacterias quimiotácticas (p.e. *Escherichia coli*). Las bacterias magnetotácticas son microaerófilas o anaerobias, de tal manera que evitan las concentraciones de oxígeno elevadas, la navegación a lo largo de las líneas del campo magnético facilita la migración hacia una posición favorable de concentración de oxígeno, más arriba o más debajo de donde se encuentran, es decir, buscan la zona donde la concentración de oxígeno disuelto sea la óptima para su metabolismo.

Las Bacterias con magnetización invertida sufren una discriminación continua, ya que se dirigen hacia arriba, a zonas óxicas menos adecuadas para su crecimiento (Figura 3B).

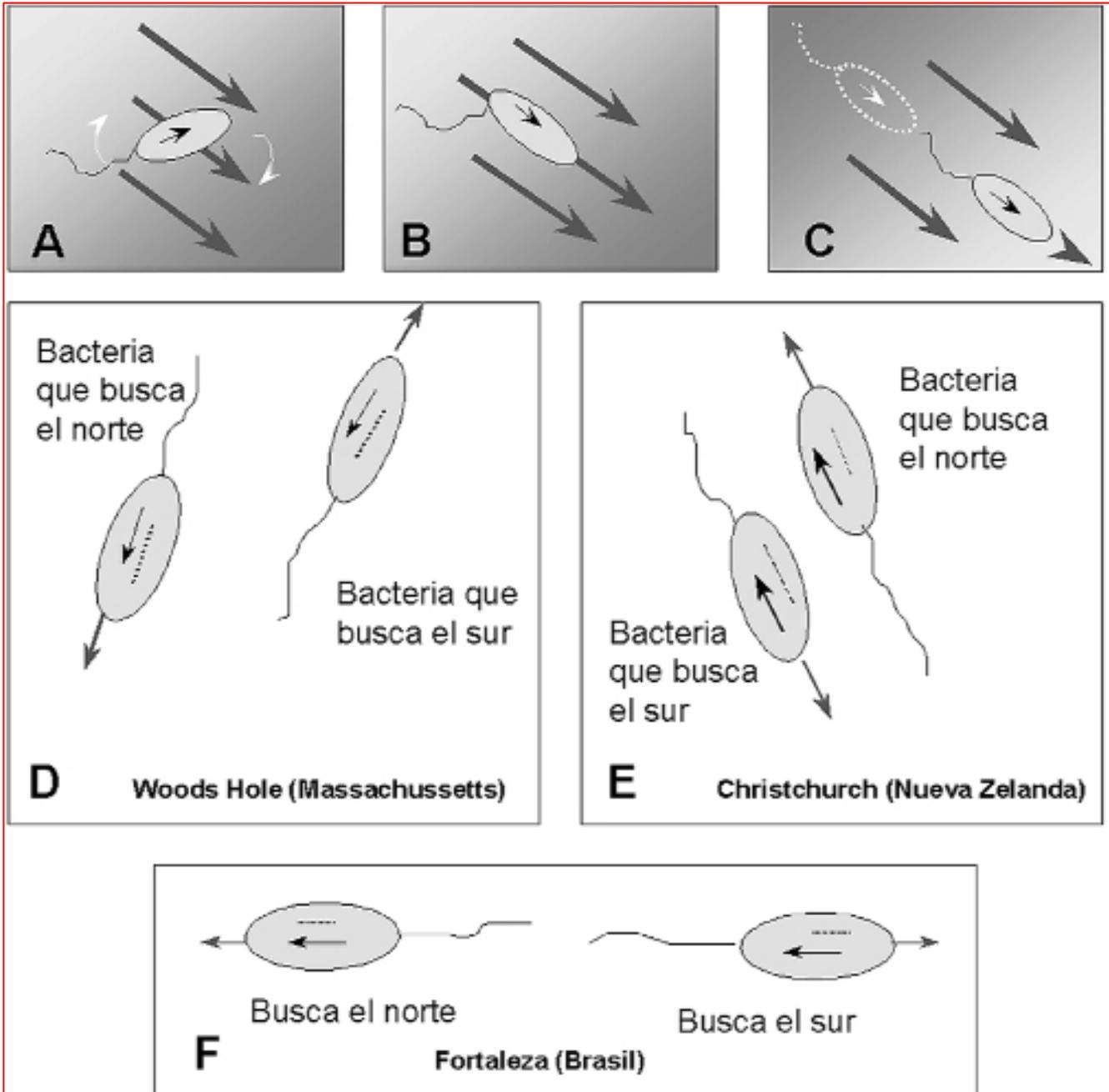


Ilustración 2.3 Orientación geomagnética de las bacterias que presentan magnetosomas. (A) Una bacteria magnetotáctica con un momento magnético intrínseco, tenderá "tozudamente" a alinearse con las líneas del campo geomagnético. (B) Una bacteria magnetotáctica muerta.

La magnetotaxia es particularmente ventajosa para los microorganismos porque aumenta la eficacia de encontrar y mantener la posición óptima relativa al gradiente de concentración vertical (oxígeno, sulfhídrico o potencial redox), reduciendo la búsqueda de las condiciones óptimas en un espacio tridimensional a uno bidimensional. En las bacterias magnetotácticas se han observado dos tipos de señales aerotácticas: magnetotaxia axial y magnetotaxia polar. El primer caso lo exhibe *Magnetospirillum magnetotacticum*, el cual invierte el sentido del movimiento cuando el microorganismo se encuentra en una zona donde la concentración de oxígeno está por debajo o por encima de su nivel adecuado. El campo magnético en este caso actuaría como una carretera de doble sentido. El segundo, se ha observado en el coco MC-1 (véase Tabla 1), que consiste en un mecanismo sensorial con dos estados. A concentraciones de oxígeno superiores a las preferidas (estado 1) los flagelos giran en sentido antihorario y las células nadan de forma persistentemente paralela al campo magnético (mismo sentido); a concentraciones de oxígeno por debajo de la óptima (estado 2), los flagelos rotan en sentido horario y las células nadan de forma antiparalela al campo magnético. Las bacterias persisten en uno de los dos estados hasta que "encuentran" la concentración de oxígeno umbral, que determina el cambio al otro estado, modificando el sentido del movimiento. En este caso, el campo magnético proporciona tanto la dirección como el sentido del movimiento (Frankel, 1997).

Mineralización inducida biológicamente

La formación del biomineral ocurre como consecuencia de, por una parte, cambios en la sobresaturación del sistema ocasionados por la captación o la excreción de diferentes metabolitos (mecanismo activo) y por otra, debido al aporte de núcleos de cristalización tales como superficies celulares (pared celular, membranas, orgánicos, restos celulares y de lisis) que favorecen la precipitación (mecanismos pasivos) (Lowenstam, 1981). La mayoría de exopolímeros y superficies celulares están cargadas negativamente, lo que provoca la unión de cationes por interacciones electrostáticas inespecíficas. Esta unión, además de incrementar localmente la sobresaturación del sistema, también ayuda a estabilizar las superficies de las partículas minerales que se están formando. Gracias a la presencia de estos mecanismos pasivos, la tasa de mineralización puede incrementarse en varios órdenes de magnitud respecto a una situación en la que no estuvieran presentes estas superficies (Beveridge, 1989; Konhauser, 1998; Bazylinski, et al., 2007).

Los minerales formados por mineralización inducida se depositan, prácticamente siempre, en el exterior del organismo que los induce. Por tanto, la mineralización ocurre en un ambiente abierto, y no en un espacio intracelular delimitado para este propósito y no existe una maquinaria celular o macromolecular especializada con un papel específico en el proceso de biomineralización (Pérez-González, et al., 2004).

La mineralización inducida biológicamente parece el proceso dominante entre los procariontes y en algunos eucariotas, destacando hongos, algunos eucariotas unicelulares (Lowenstam & Weiner, 1989) y algas, en las cuales es frecuente la formación de carbonatos como resultado de un proceso de mineralización inducida (Borowitzka, 1982).

Nos centraremos en la mineralización inducida en bacterias, ya que este proceso es muy frecuente en este Dominio. Los procesos de mineralización inducida biológicamente están ampliamente extendidos entre los diversos Phyla del dominio Bacteria, siendo también muy amplio el número de biominerales producidos mediante este proceso en todo tipo de ambientes: óxicos, anóxicos e interfase óxica-anóxica (OAI). Los

biominerales más comunes son los óxidos (fundamentalmente magnetita, goetita, hematita, ferrihidrita, y óxido de manganeso) carbonatos, sulfatos y sulfuros (Konhauser, 2007).

La formación de carbonatos es un proceso muy común entre las bacterias, existiendo numerosos los ejemplos de bacterias carbonatogénicas en los distintos Phyla. Como ejemplos, bacterias del género *Pseudomonas* (Baskar, et al., 2006), *Bacillus* (Castanier, et al., 2000), *Vibrio* (Rivadeneira, et al., 1993) y *Streptomyces* (Cañaveras, et al., 1999), bacterias reductoras de sulfato y cianobacterias (Wright, 1999), *Myxobacteria* (González-Muñoz, et al., 1996) y *Halobacillus* (Rivadeneira, et al., 2004).

Con relación a la formación de fosfatos, también hay una gran cantidad de microorganismos capaces de inducir la formación de apatito [*Streptococcus salivarius*, *Actinomyces naeslundii* y *Bacterionema matruchotti* (Rizzo, et al., 1962)] y estruvita [*Staphylococcus aureus* (Beavon y Heatley, 1962), *Bacillus pumilus* (Nelson, et al., 1991), *Pseudomonas calciprecipitans* (Shinano y Sakai, 1975) y *Myxococcus xanthus* (González-Muñoz, et al., 1996, 2008)].

Mineralización controlada biológicamente

En la mineralización controlada biológicamente los minerales normalmente se forman sobre (o dentro) de matrices o vesículas orgánicas dentro de la célula. El organismo ejerce un grado de control significativo sobre el proceso de nucleación y crecimiento del mineral y, por lo tanto, sobre la composición, tamaño, hábito, y localización intracelular de las partículas (Bazylnski y Frankel, 2003). El mineral que se forma se aísla primero del ambiente exterior por una barrera a través de la cual los iones no pueden difundir libremente (Wilbur y Bernhardt, 1984; Simkiss, 1986). Las bicapas lipídicas, tanto en las membranas celulares como en vesículas localizadas dentro o fuera de las células, son las más utilizadas para delimitar estos espacios. Otros materiales utilizados para este propósito son las macromoléculas insolubles, como proteínas y/o polisacáridos que forman láminas impermeables.

En los microorganismos, el ejemplo mejor caracterizado de MCB es la formación de magnetosomas por bacterias magnetotácticas, un grupo de microorganismos que fabrican minerales magnéticos, concretamente magnetita o greigita, que les permite responder al campo magnético terrestre para situarse, dentro de la columna de agua, en el nivel con una $[O_2]$ más adecuada para su crecimiento (Pérez-González, et al., 2004).

Formación de magnetita abiótica

Los métodos más desarrollados para la síntesis de magnetita abiótica son aquellos en los que se precipita este mineral como **Fase primaria** a partir de una solución, ya que se pueden obtener grandes cantidades del mineral. Esta síntesis se puede producir a partir de diferentes métodos, teniendo todos ellos en común la necesidad de alcanzar el campo de estabilidad termodinámica para la magnetita, que depende en gran medida del Eh, pH y la alcalinidad/ P_{CO_2} del sistema (Garrels y Christ, 1990). En general, la síntesis inorgánica de magnetita requiere condiciones reductoras, valores altos de pH y baja presión parcial de CO_2 (P_{CO_2}) en el sistema. Como **Fase Secundaria**, la magnetita puede obtenerse mediante la transformación de fases minerales a altas o bajas temperaturas. A temperatura ambiente (25°C), la magnetita se forma, por ejemplo, por la transformación de ferrihidrita o de una fase mineral conocida como "herrumbre verde". Ambas fases son inestables respecto a la magnetita en condiciones anóxicas y

valores de pH, Eh, P_{CO_2} , y Fe_{2+} determinados (Zachara, et al., 2002). A temperaturas más altas ($> 400^{\circ}C$) se puede obtener magnetita mediante la descomposición de carbonatos de Fe en condiciones de alta P_{CO_2} y baja PO_2 (Golden, et al., 2004; Thomas-Keprta et al., 2009).

Formación de magnetita biótica

La magnetita puede ser formada también por microorganismos, bien a través de una mineralización inducida biológicamente o de una mineralización controlada biológicamente.

a) Magnetita inducida biológicamente

En la última década se ha producido un creciente interés tanto en la transformación como en la precipitación de minerales de hierro. Esto es debido, en parte, a que el hierro es el cuarto elemento más abundante en la corteza terrestre y también porque se piensa que el Fe^{3+} fue el primer aceptor de electrones externo relevante de la respiración microbiana (de Duve, 1995).

La reducción bacteriana del Fe^{3+} la llevan a cabo principalmente (aunque no de manera exclusiva) las bacterias reductoras desasimiladoras del hierro (BRDHs). La reducción desasimiladora del hierro es el proceso por el cual el microorganismo reduce Fe^{3+} con un propósito diferente a la asimilación de este catión, se obtenga, o no, energía a partir de este proceso. Las bacterias reductoras de hierro están muy extendidas en el dominio Bacteria y se han encontrado en diferentes ambientes, como hábitats acuáticos marinos y de agua dulce (Lovley, et al., 1990; Roh, et al., 2006), incluyendo lagos básicos (Zavarzina, et al., 2006), manantiales termales (Solokova, et al., 2007), sedimentos de lagos con residuos de minería (Cummings, et al., 1999) y **aguas residuales** (Ye, et al., 2004). Debido a su amplia distribución, las bacterias reductoras de hierro intervienen, en cierta medida, en los ciclos geoquímicos globales de elementos como el carbono, el oxígeno, el azufre y el hierro.

Muchos de estos microorganismos reducen Fe^{3+} como efecto secundario de su metabolismo, pero no obtienen energía para su crecimiento a partir de esta transferencia de electrones (Lovley, 1991). Entre estos microorganismos se han estudiado *Bacillus polymyxa*, *Clostridium butyricum* y *Cl. Pasteurianum* (Ottow y Glathe, 1971). Sin embargo, una vez que se descubrió que los microorganismos que utilizan el Fe^{3+} como aceptor final de electrones de la respiración (por tanto, obteniendo energía en este proceso) son los principales responsables de la mayoría de la reducción de Fe^{3+} en suelos y sedimentos, se profundizó en el estudio de estos microorganismos, presentes en los dominios Bacteria y Archaea. Dentro del dominio Bacteria se encuentran microorganismos desasimiladores reductores de hierro en los diferentes phyla de Proteobacteria, Firmicutes, Actinobacteria, Acidobacteria, Thermodesulfobacteriales, Thermotogales y Deinococcus-Thermus. En el dominio Archaea aparecen tanto en Euryarcheota, Thermococcales y Methanopyrales, como en Crenarcheota, Desulfurococcales, Methanococcales y Thermoproteales. Los géneros más estudiados son *Shewanella*, *Geobacter* y *Geothrix*.

Las BRDHs utilizan en su mayoría oxohidróxidos de Fe^{3+} muy amorfos como aceptores de electrones, siendo los más usados por las células goethita, hematita, ferrihidrita y nanogoethita (Zachara, et al., 2002). Algunas bacterias desasimiladoras reductoras de hierro también son capaces de utilizar y reducir el Fe^{3+} presente en filosilicatos [ej., montmorillonita, illita (Kukkadapu, et al., 2006)] e incluso en magnetitas (Dong, et al., 2000). En condiciones anóxicas, las BRDHs usan el Fe^{3+} (previa disolución del

mineral que contiene Fe^{3+}) como aceptor de electrones en el proceso de respiración, transformándolo en Fe^{2+} , que se excreta al medio de cultivo, ya que la bacteria no lo usa en los procesos de biosíntesis. Tanto el Fe^{2+} como el Fe^{3+} se concentran en las zonas cargadas negativa mente de la pared celular bacteriana, haciendo que el sistema se sobresature localmente con respecto a la magnetita y provocando la precipitación de esta fase mineral (Figura 4).

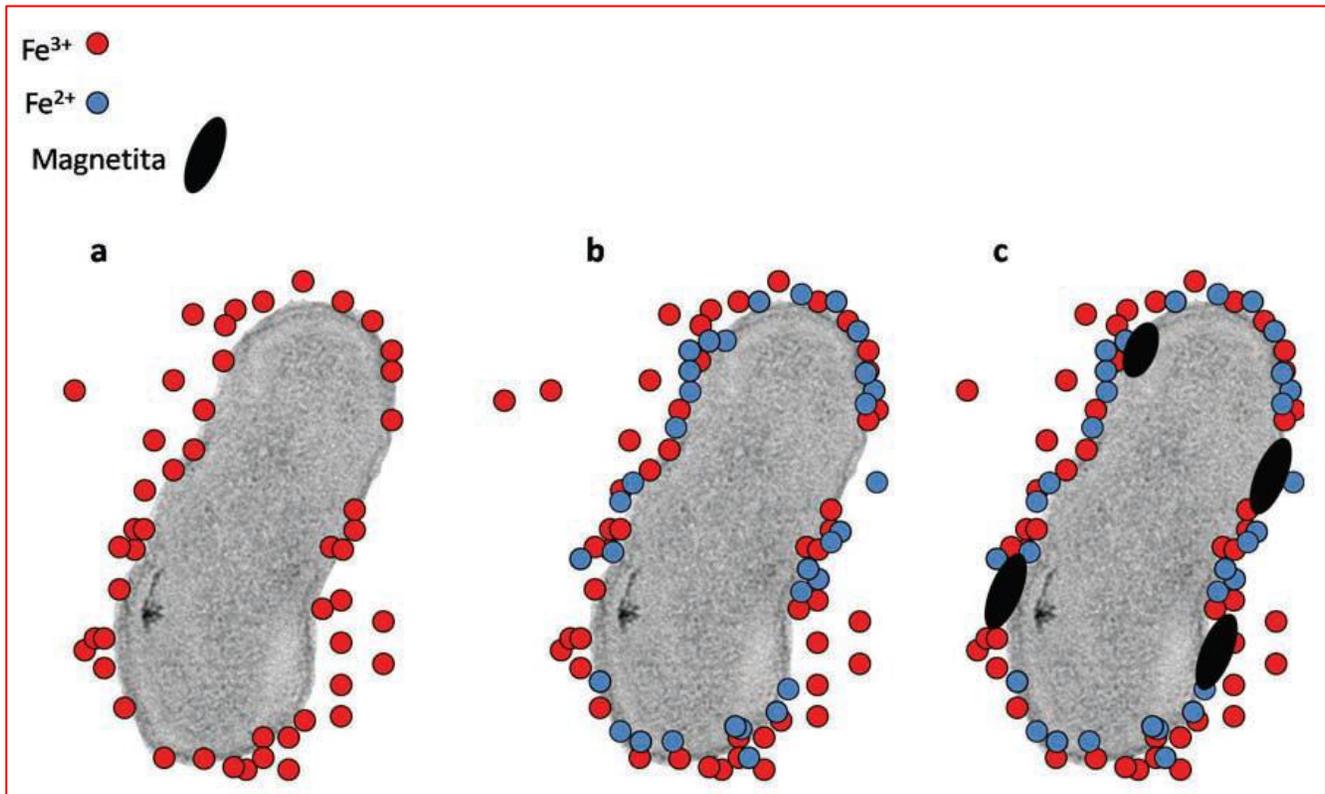


Ilustración 2.4 Mineralización inducida de magnetita por *Shewanella oneidensis*. a) El Fe^{3+} está presente en el medio debido a la disolución de minerales amorfos de Fe^{3+} (p.e. ferrihidrita) adicionados al medio de cultivo). Este Fe^{3+} se concentra en las zonas cargadas n

Estudios llevados a cabo por diferentes investigadores (Lovley, et al., 1990; Pérez-González, et al., 2010) ponen de manifiesto que, para que se produzca la formación de magnetita, hace falta la conjunción de los mecanismos activos y pasivos de precipitación, es decir, células metabólicamente activas que aporten superficies (paredes celulares, membranas, orgánicos y/o productos de lisis). Parece que esto ocurre porque, para que la magnetita se forme, hace falta, por un lado, valores altos de pH (fruto del metabolismo bacteriano) y una concentración alta de Fe^{2+} y Fe^{3+} , concentrados en las zonas cargadas negativamente de las superficies aportadas por las bacterias.

De todas formas, aunque el mecanismo de precipitación no se conozca en su totalidad, sí se sabe que la mineralogía, morfología, composición y tamaño de las magnetitas inducidas por bacterias (magnetitas MIB) depende en gran medida de varios factores como las condiciones ambientales en las que ocurre la precipitación [pH, P_{O_2} , P_{CO_2} , Eh y temperatura (Kukkadapu, et al., 2006; Roh, et al., 2006)], la composición

del medio de cultivo, la concentración y formas químicas de los aceptores y donadores de electrones y los iones adsorbidos (Zachara, et al., 2002).

La morfología y el tamaño de los cristales de magnetita producido por las BRDIs han sido caracterizados hasta cierto punto. Se han descrito desde cristales globulares hasta cristales euhédricos o irregulares (Figura 5) (Zachara, et al., 2002; Kukkadapu, et al., 2005; Pérez-González, et al., 2010). El tamaño de las magnetitas en estos estudios puede variar desde menos de 35 nm, en el rango de partículas superparamagnéticas, hasta rangos entre 35-120 nm en el que cada cristal individual tiene un momento de dipolo magnético permanente a temperatura ambiente (Vali, et al., 2004; Roh, et al., 2006).

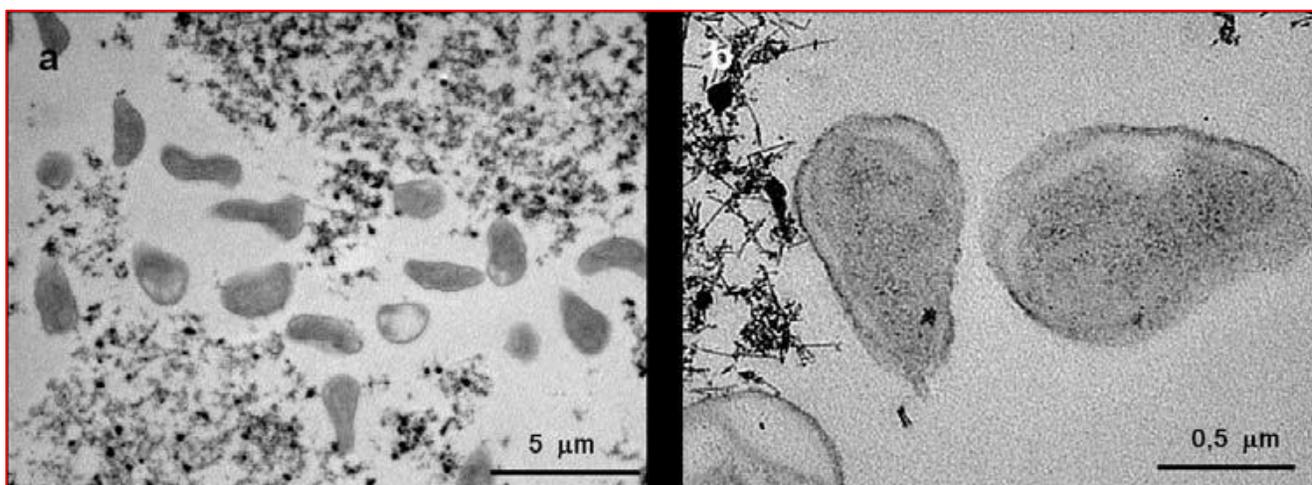


Ilustración 2.5 Imágenes de microscopía electrónica de transmisión (TEM) de magnetitas extracelulares (cristales oscuros) inducidos por células de *Shewanella oneidensis* en un medio suplementado con ferrihidrita.

En este tipo de biomineralización el organismo ejerce escaso o ningún control sobre los procesos de biomineralización. Por lo tanto, la magnetita inducida biológicamente es indistinguible en morfología y tamaño de la formada inorgánicamente bajo las mismas condiciones químicas. Estos biominerales están caracterizados, en general, por una baja cristalinidad, amplias distribuciones de tamaño de partícula, ausencia de morfologías cristalinas específicas, poca especificidad mineral (minerales mezclados) y/o la presencia de impurezas en la red mineral (Frankel y Bazylinski, 2003; Bazylinski, et al., 2007). Todo lo mencionado anteriormente explica por qué la magnetita MIB no se utiliza como biomarcador en la actualidad. Pérez-González, et al. (2010) demostraron que los cristales de magnetita inducida por *Shewanella oneidensis* (al igual que otros biominerales inducidos por otras bacterias) incorporaban cantidades considerables de materia orgánica en la estructura cristalina del mineral, alterando dicha estructura con respecto a la de las magnetitas inorgánicas, y, además, que tal alteración se podía medir mediante espectroscopía Raman. Estos autores propusieron dicha incorporación de materia orgánica, así como la consecuente alteración de la estructura cristalina, como huella de actividad bacteriana para reconocer origen biogénico de magnetitas naturales.

b) Magnetita controlada biológicamente

La magnetita intracelular es producida por las bacterias magnetotácticas en un proceso de mineralización controlada biológicamente. El término “bacterias magnetotácticas” no tiene significado taxonómico y

debe ser interpretado como una colección de diferentes bacterias que aparentemente poseen la característica ampliamente distribuida de la aeromagnetotaxis (explicada más adelante) (Bazylinski, 1995). Estas bacterias forman un grupo heterogéneo de procariotas, que presentan la peculiaridad de que se alinean de forma pasiva y nadan activamente a lo largo de las líneas del campo magnético terrestre (Blakemore, 1982). Es un grupo morfológico, metabólico y filogenéticamente diverso. Esta característica de la aeromagnetotaxia la poseen porque todas las bacterias magnetotácticas forman magnetosomas, que se definen como unas vesículas formadas por una bicapa de fosfolípidos que envuelven un cristal intracelular de mineral de hierro magnético (magnetita o greigita) de dominio único (Gorby, et al., 1991) (Fig. 6 a y b). El magnetosoma es intracelular, constituido por una invaginación de la membrana citoplasmática que crea una vesícula en la que se produce la nucleación del cristal de magnetita y su posterior crecimiento (Komeili, et al., 2006). Los magnetosomas se encuentran alineados dentro de las células formando una o varias cadenas.

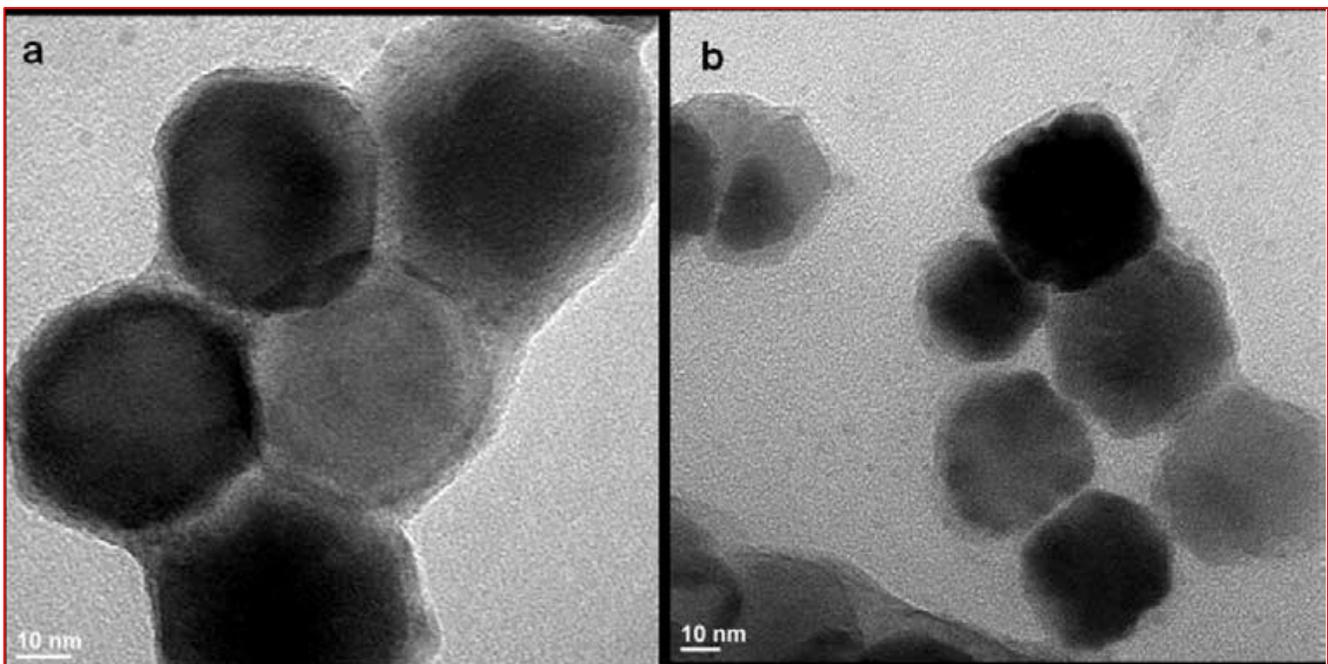


Ilustración 2.6 Imágenes TEM de magnetitas del magnetosoma de *Magnetospirillum gryphiswaldense*

La biomineralización del magnetosoma es un proceso complejo que se da en varios pasos. Estos incluyen la formación de la vesícula del magnetosoma, la acumulación de hierro por la célula, el transporte de hierro a la vesícula del magnetosoma y la biomineralización controlada de Fe_3O_4 o Fe_3S_4 dentro de la vesícula. Este proceso tan complejo y regulado resulta en unas magnetitas con unas características muy peculiares, que hacen que cada partícula de magnetita del magnetosoma presente unas propiedades magnéticas óptimas para la aeromagnetotaxis, ya que cada partícula magnética tiene un momento dipolar neto y, al alinearlas todas en una cadena, la suma de todos los momentos dipolares de las partículas individuales maximiza el momento dipolar magnético de la célula, haciendo que toda ella se comporte como un imán que responde al campo magnético terrestre (Bazylinski & Schübbe, 2007). Estas características, muy difíciles de reproducir por procesos puramente inorgánicos, se usan en la actualidad como indicadores de origen biogénico de magnetitas naturales (Thomas-Keprta, et al., 2009).

A pesar de la diversidad, estas bacterias magnetotácticas tienen importantes características en común (Bazylinski & Frankel, 2004): 1) son todas gram-negativas del dominio Bacteria (no se descarta la posibilidad de la existencia de arqueas productoras de magnetosomas pero hasta el momento no se han encontrado); 2) todas son móviles, generalmente por flagelos (podrían existir bacterias no móviles que sintetizaran magnetosomas con lo que serían magnéticas pero no magnetotácticas); 3) son microaerófilas, anaerobias facultativas y/o anaerobias; 4) todas las cepas en cultivo puro tienen un metabolismo respiratorio, salvo una excepción que puede fermentar; 5) tienen actividad nitrogenasa y por tanto son capaces de fijar nitrógeno atmosférico, y 6) son mesófilas. Las bacterias magnetotácticas pueden producir dos tipos de minerales: óxidos de hierro y sulfuros de hierro. Aquellas que producen óxidos de hierro, sólo forman magnetita (Fe_3O_4) (Frankel, et al., 1979), las que producen sulfuros de hierro sintetizan greigita (Fe_3S_4) (Mann, et al., 1990) además de algunos minerales precursores de la greigita (Pósfai, et al., 1998). Mientras que las bacterias productoras de óxidos de hierro pueden ser microaerófilas estrictas, anaerobias facultativas, o anaerobias estrictas, las productoras de sulfuros de hierro son anaerobias estrictas.

2.5. Aplicaciones

Actualmente varios investigadores estudian el desarrollo de dos procesos para tratar efluentes a través del uso de bacterias y nanopartículas magnéticas. Cada efluente tiene su remediación: los compuestos orgánicos biodegradables pueden ser eliminados a través del uso de bacterias, mientras que los compuestos orgánicos persistentes – no biodegradables – pueden ser removidos con una combinación de nanopartículas y campo magnético

3. Tratamiento del agua residual por medio de magnetismo y nanopartículas

3.1. Introducción

Hoy en día muchos de los países enfrenta problemas con el agua residual, estos problemas son más severos especialmente en países en desarrollo. En países como México la situación de escasez en muchas regiones del país se agrava por la contaminación del agua y en otras, aun cuando el agua sea abundante, la disponibilidad se reduce por la contaminación. Una de las principales causas de la contaminación del agua es que hay un gran número de efluentes sin tratamiento generados por las descargas de aguas residuales municipales e industriales. En el país más de la mitad del agua superficial está poco contaminada (54%), cerca del 19% está muy contaminada, 20% es aceptable y 7% es excelente para el consumo humano (**Garduño et al., 2003**). A pesar de los esfuerzos hechos por los gobiernos, la cobertura de tratamiento en México sólo es del 46.5%, que se lleva a cabo en 2,289 plantas y que corresponde a $97.64 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$. Se estima que la industria trata $36.7 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ en las 2,186 plantas en operación con las que cuenta este sector (**CONAGUA, 2012**). En las aguas residuales se encuentran diferentes contaminantes: metales pesados, compuestos orgánicos y patógenos. Un ejemplo de la diversidad de contaminantes que se puede encontrar en un río que recibe diferentes descargas de aguas residuales es la del Río Santiago, de acuerdo a un estudio realizado por el CEA-IMTA (**2012**), se encontraron 1,090 sustancias químicas en este río, sobre todo de compuestos orgánicos semi volátiles (COSV's) y volátiles (COV's). Algunas de estas sustancias son altamente tóxicas como ftalatos (disruptores hormonales,) fenoles que afectan el desarrollo neuronal, tolueno, una sustancia cancerígena, y hasta retardantes de flama.

Guevara, et al., 2013, menciona que en los ríos de México se pueden encontrar metales pesados como mercurio, plomo, cromo y cadmio, también existen otros compuestos dañinos como son: cianuros, tolueno o benceno, los casos más emblemáticos de contaminación son los ríos: Atoyac (Puebla, Tlaxcala y Oaxaca) o el Lerma Santiago (Estado de México, Guanajuato, Michoacán, Jalisco y Nayarit), aunque la contaminación se encuentra generalizada en todo el territorio. Los Registro de Emisiones y Transferencia de Contaminantes **RETC, (2011)**, que es una base de datos nacional con información de sustancias contaminantes emitidas al ambiente: aire, agua, suelo y subsuelo o que son transferidas en el agua residual y/o en los residuos peligrosos, reporta sustancias que son vertidas al agua como: cianuros, arsénico, cadmio, cromo, mercurio, níquel o plomo en diferentes cantidades.

Ante esta problemática es necesario el desarrollo de nuevas tecnologías de tratamiento para la remoción de estos contaminantes. Los avances en la ciencia de la nano tecnología sugieren que muchos de los problemas relacionados con la calidad del agua se podrían resolver o en su mayor parte disminuir usando nano sorbentes, nano catálisis, nano partículas bio activas, membranas catalíticamente nano estructuradas, sub micrón, nano polvos, nanotubos, nano partículas magnéticas, gránulos, escamas, ensambladas partículas metálicas supramoleculares con gran área superficial con características de longitud en la escala de 9 a 10 nm incluyendo conjunto de micro moléculas, nanopartículas y coloides que tienen un significativo impacto en la calidad del agua en el ambiente natural **(Mamadou y Savage, 2005)**.

Algunos procesos de adsorción para el tratamiento del agua residual han utilizado ferritas y una variedad de hierro con minerales, tal como la akaganeita (complejo de óxido e hidróxido hidratado de cobre y níquel, con aniones adicionales de cloruro), (β FeOOH), ferroxita (FeOOH), ferrihidrita, goetita, hematita, lepidocrocita, magmita y magnetita. La adsorción de orgánicos al medio de nanopartículas es extremadamente rápida. Más del 90% de los orgánicos es adsorbido en 30 minutos. Los estudios de isothermas indican que, las capacidades de adsorción de las nanopartículas fueron significativamente mayor (> 2 veces) que con el óxido de hierro usado típicamente en el tratamiento del agua **(Brittany, et al. 2006)**.

Las nano partículas, con una talla, en un orden de magnitud 2-3 veces menores a las bacterias, proveen beneficios extras comparadas con las cuentas magnéticas. Cuando su superficie es apropiadamente elaborada, las nanopartículas pueden también proveer de un enlace eficiente a las bacterias debido a su alta relación superficie/volumen ya que ofrece más superficie de contacto. La ferrita es un término genérico para una clase de compuestos de hierro magnéticos. Las ferritas poseen la propiedad de magnetización espontánea y son materiales cristalinos solubles sólo en presencia de un ácido fuerte. Los átomos de hierro ferritas (FeO.Fe₂O₃) se pueden reemplazar por otros iones metálicos sin alterar seriamente su estructura de espines. Varias ferritas y magnetitas naturales fueron usadas en modelos intermitentes para la remoción de actínidos y metales pesados en el agua residual. Las nano partículas de Fe, nano puntos o nano polvos son esféricos o partículas nano estructuradas multifacéticas con una gran área superficial (SSA) en un rango de 30-50 m² g⁻¹, **(Tiwari, et al., 2008)**.

Otros estudios recientes han demostrado el efecto removedor del enlace magnético del cobalto y hierro en un acuífero simulado. Los procesos de enlace-campo magnético, filtración/sorción difieren significativamente de los procesos de separación magnética usados en el procesamiento de minerales y más recientemente, en el tratamiento del agua residual y aplicaciones ambientales. Los procesos convencionales usan por ejemplo, una fina lana de acero inoxidable para formar una matriz con un campo de flujo para una solución de la que hay que separar partículas minerales. Por esta razón, con el propósito de que tales procesos remuevan iones metálicos y nanopartículas de la solución, se debe agregar primero agentes precipitantes o floculantes, para producir la formación de partículas grandes. En contraste, el proceso de filtración/sorción es único debido a que los metales son removidos de muchos procesos de tratamiento de agua residual en la forma de hidróxidos metálicos que tienen baja solubilidad. El hidróxido de hierro es frecuentemente adicionado para la recuperación de una amplia variedad de metales pesados contaminantes **(Tiwari, et al., 2008)**.

El uso de ferrita y magnetita en el tratamiento del agua residual ha tenido numerosas ventajas sobre las técnicas convencionales precipitación de flóculos para la remoción de metales. La relación de gran área superficial por masa de nanopartículas puede incrementar las capacidades de adsorción de materiales sorbentes. Además de gran área superficial las nanopartículas también tienen una gran área específica superficial, las nanopartículas también tienen propiedades de adsorción debido a las diferentes distribuciones de los sitios de reacción superficial y la disposición en desorden de las regiones de superficie. Se ha estudiado el efecto del tamaño de las partículas sobre la adsorción de las nanopartículas de metales disueltos de óxido de hierro y dióxido de titanio en experimentos a escala laboratorio. El óxido de hierro y el dióxido de titanio son buenos sorbentes de metales contaminantes, **(Tiwari, et al., 2008)**.

3.2. Preparación de nano partículas

La reducción de sales metálicas de transición es el método más antiguo, fácil y ampliamente usado para la preparación de nanopartículas metálicas. Hasta donde los metales magnéticos están involucrados, los más comunes agentes reductores son los derivados del boro hidrato, extensivamente estudiados por **Glavee, et al. 1995**. Este método provee una ruta fácil a nanopartículas de Fe, Co y Ni. La desventaja de este método es sin embargo la incorporación de boro dentro de las partículas, lo que permite la modificación de las propiedades magnéticas de las mismas. Las partículas de cobalto fueron por ejemplo preparadas con el método de la micro emulsión en el sistema binario de DDAB (bromuro de dido-decildimetil amonio)/tolueno por reducción de CoCl_2 con NaBH_4 . El promedio del tamaño de partículas de la muestra puede variar de 1.8 a 4.4 nm por medio del control de la concentración de CoCl_2 en la solución de DDAB en tolueno.

3.3. Remoción de bacterias con nano partículas

El 80% de las enfermedades son debido a la contaminación por bacterias en el agua de consumo. La Organización Mundial de la Salud **(World Health Organization, 1996)** recomienda que cualquier agua para consumo deberá contener coliformes fecales en una concentración de 0, en 100 mL de muestra. La remoción o inactivación de microorganismos patógenos es la última etapa en el tratamiento del agua residual **(US Bureau of Reclamation y Sandia National Laboratories, 2003; US Environmental Protection Agency, 1998 a y b)**. Hoy en día un gran número de técnicas son usadas para el tratamiento del agua residual por ejemplo: Halógenos tales como el cloro y el bromo han sido aprovechados ampliamente como agentes bactericidas, aunque el uso de estos halógenos como bactericidas ha presentado muchos problemas debido a su alta toxicidad y peligrosidad por su presión de vapor en formas puras. El más común catión en el agua y que afecta la salud animal y humana es el NH_4^+ . La remoción de este catión es muy importante para prevenir la depleción del oxígeno y el incremento de algas debido a su extrema toxicidad en los peces **(Jung, et al., 2004)**. Se puede reemplazar con cationes como Na^+ , K^+ o Ca_2^+ que se encuentran en la Zeolita. Ha habido diferentes investigaciones sobre el uso de zeolitas

sintéticas y naturales, polímeros y iones metálicos (Ag^+ , Cu^{++} , Zn^{++} , Hg^{++} , Ti^{+++} , Ni^{++} , Co^{++}) para la desinfección del agua **(Shearer, et al. 2000; Mclean, et al. 1993; Chohan, et al. 2004; Ulkuseven, et al. 2002; Chen, et al. 2003; Cik, et al. 2001; e Islam, et al. 2003)**.

Existe investigación para el uso de nano tecnología avanzada en la purificación del agua para garantizar un consumo seguro. La nano tecnología, la deliberada manipulación de la materia en escalas de menos de 100 nm, es muy prometedora para crear nuevos materiales y dispositivos, los cuales presentan una alta reactividad por la gran superficie por volumen que exhiben **(Ichinose, et al., 1992)**. Las nano partículas se esperan que jueguen un papel crucial en la purificación del agua **(Stoimenov, et al., 2002)**. El destino en el medio ambiente y la toxicidad de los materiales son críticos aspectos en la selección de materiales y diseño de la purificación del agua. No hay duda que la nanotecnología es mejor que otras técnicas usadas en el tratamiento del agua pero todo el conocimiento acerca del destino en el medio ambiente, transporte y toxicidad de los nano materiales es aún incierto. Los avances en la ciencia de la nano escala y de la ingeniería sugieren que muchos de los problemas relacionados con la calidad del agua se podrían resolver o en su mayor parte disminuir usando nano sorbentes, nano catálisis, nano partículas bio activas, membranas catalíticamente nano estructuradas, sub micrón, nano polvos, nanotubos, nano partículas magnéticas, gránulos, escamas, ensambladas a partículas metálicas supramoleculares con gran área superficial con características de longitud en la escala de 9 a 10 nm incluyendo conjunto de micro moléculas, nanopartículas y coloides que tienen un significativo impacto en la calidad del agua en el ambiente natural **(Mamadou y Savage, 2005)**. La nanotecnología es usada para la detección de pesticidas **(Nair y Pradeep, 2004)** de sustancias químicas y biológicas incluyendo metales (cadmio, cobre, plomo, mercurio, níquel, cinc), nutrientes (fosfato, amonio, nitrato, nitritos), cianuros orgánicos, algas (toxinas de Cianobacterias). Virus, bacterias, parásitos, antibióticos y agentes biológicos son usados por el terrorismo. Entre las tecnologías más estimulante y promisorias se encuentran las relacionadas con la desalinización del agua **(Diallo, et al. 2005)**. Sin embargo, no existen estudios sobre los cambios potenciales en el ambiente al usar nano materiales en la purificación del agua superficial, acuífero y agua industrial.

La nanotecnología representa la manipulación de materia a escalas menores a 100 nm, y es una promesa para la creación de nuevos materiales y dispositivos. Recientes aplicaciones de nano partículas de plata han mostrado que 20 ppm de una suspensión de plata coloidal (~30 nm diámetro) en agua purificada ofrece hasta un 100% de cura para la malaria **(Murr, 2006)**. El dióxido de Titanio, especialmente como nanopartículas anatasa, es también un antibacterial interesante, con una notable conducta foto catalítica. Sin embargo se ha determinado que las partículas ultra finas de anatasa son cito tóxicas y estudios in vivo han mostrado que pueden afectar en forma severa el sistema respiratorio **(Oberdörste, 2001; e Ishibashi, 2000)**. Las nano cápsulas y los dispositivos nano ofrecen nuevas posibilidades para la liberación de drogas, como actividad anti microbiana. El efecto de las nanopartículas de óxido de hierro y del dióxido de titanio en la adsorción de metales disueltos se lleva a cabo en experimentos de laboratorio. Tanto el óxido de hierro como el dióxido de titanio tienen un alto poder de absorción de metales contaminantes. Agregados esféricos de nanopartículas que tienen una forma y tamaño similares a gotas de resina que actualmente son usadas en la purificación del agua. Los ácidos fúlvicos, ácidos húmicos y sus agregados tienen un significativo impacto en la movilidad, reactividad y biodisponibilidad de contaminantes. Las nanopartículas pueden estar diseñadas y sintetizadas para separar o reaccionar con los contaminantes. La gran área superficial de las nanopartículas tiene una gran capacidad de adsorber materiales sorbentes. Las nanopartículas también tienen propiedades de adsorción únicas debido a la

diferente distribución de sitios de reacción. Los procesos electrónicos, magnéticos, ópticos, químicos y biológicos son diferentes en este nivel.

Se han evaluado cuatro clases de materiales a escala nano para la purificación del agua: Los polímeros dendríticos; metales que contienen nanopartículas, zeolitas y nano materiales carbonáceos. Estos materiales tienen un amplio rango de propiedades fisicoquímicas que los hacen atractivos para la purificación del agua por la separación o reacción. La caracterización de las interacciones de las nanopartículas con las bacterias por microscopía de fuerza atómica (MFA), microscopía de transmisión electrónica (MTE) y microscopía con óptica laser muestra considerable cambios en la integridad de las membranas celulares, que resultan en la muerte de las bacterias en la mayor parte de los casos.

3.4. Los polímeros dendríticos en el tratamiento del agua

Las membranas de ósmosis reversa (MRO) tienen tamaños de poros de 0.1-1.0 nm y son muy efectivas para retener inorgánicos disueltos y solutos orgánicos con masa molar por debajo de 1,000 Da (**Zeman y Zydney, 1996**). Las membranas nano filtro remueven dureza (por ejemplo, cationes multivalentes) y solutos orgánicos con masa molar entre 1,000-3,000 Da masa atómica o Dalton (ejemplo, materiales orgánicos naturales) (**Zeman y Zydney, 1996**). Sin embargo se requiere una presión alta para operar la ósmosis y las membranas nano filtros. Las membranas ultrinas (MU) requieren baja presión (200 a 700 kPa), pero no son muy efectivas para remover orgánicos disueltos y solutos inorgánicos con una masa molar debajo de 3,000 Da. Los avances en química macromolecular tal como la invención de polímeros dendríticos que han provisto de grandes oportunidades para el desarrollo de procesos de (MU) para purificación de agua contaminada con iones metálicos tóxicos, radionúclidos, solutos orgánicos e inorgánicos, bacterias y virus. Los polímeros dendríticos son conocidos como la cuarta clase de los polímeros, y se dividen a su vez en cinco subclases: (1) polímeros híper ramificados al azar, (2) polímeros arborescentes ("Dendrigrift") o estructuras dendríticas insertadas, (3) dendrones, (4) dendrimeros y (5) tecto (dendrimeros) o megámeros (Figura 1).

| | | |
|--|---|---|
| | | |
| IV (a) Estadística | IV (Semi-controlado) | IV (c) Controlado |
| <p>Polímeros híper ramificados al azar</p> | <p>Dendrigraft</p> | <p>Dendrones/Dendrimeros</p> |
| <p>MWt: 1 – 100 KD Mw/Mn = 2 - 10</p> | <p>MWt: 1 – 10⁴ KD Mw/Mn = 1.1 – 1.5</p> | <p>MWt: 1 – 10³ KD Mw/Mn = 1.0000 – 1.05</p> |

Ilustración 3.1 Parámetros estructurales de las celdas (a) Ángulos de las ramas; (b) Rotación del ángulo; (I) Unidad de longitud repetida; (Z) Grupos terminales y subclases dendríticas derivadas de las ramas; (IV a) Polímeros híper ramificados al azar; (IV b) Dendrigraft y (V c) Dendrones/dendrimeros, (Frechet, 2001).

Los dendrimeros consisten en tres componentes: un núcleo que determina el tamaño, forma, direccionalidad y multiplicidad; la zona intermedia formada por las ramificaciones y los grupos funcionales terminales en la periferia; Células ramificadas interiores y células ramificadas terminales. Cada capa existente entre el núcleo y la periferia determina lo que se conoce como generación de la estructura dendrítica. Por otra parte estas unidades estructurales pueden dejar cavidades en el interior de la macromolécula dependiendo de las interacciones entre las unidades de ramificación y los grupos funcionales de la periferia (Marcosa y Serrano, 2009). Las propiedades químicas y/o físicas, tales como la reactividad, complejidad o formación de sales, afinidad al agua y más características se puede variar y optimizar. Diallo et al., 2005 estudiaron la factibilidad de usar dendrones enriquecidos con ultrafiltración

(DEUF) y dendrimeros de poli amidoamina (PAMAM) con núcleo de Etilen Diamina (EDA) y grupos terminales de NH_2 para recuperar iones de Cu (II) de soluciones acuosas. Este tipo de dendrimeros es mucho más sensible a una solución de pH que los polímeros lineales con grupos amino.

Para obtener una estructura dendrítica, varios dendrones se reactivan con un núcleo multifuncional que proporciona dendrimeros. Usando dos estrategias para la selección de diferentes dendrimeros entre las más de 1,000 que han sido reportadas (**Bosman, et al., 1999; y Fischer y Vo, 1999**). La primera estrategia, utiliza núcleos altamente funcionales y monómeros ramificados para crear dendrimeros de fósforo. Varias variaciones del esquema general, que son intercambiables, han sido desarrollados, permitiendo la multiplicación del número de grupos de superficie terminal de 48 a 250 en una etapa. Estos dendrimeros requieren sólo una etapa por generación que se realiza con un volumen mínimo de solvente, para facilitar la purificación (i.e., lavado simple) y producción de subproductos benignos con el ambiente tales como agua y nitrógeno (**Maraval, a y b et al., 2003**).

La segunda propuesta está basada en la afinidad química, por ejemplo la casi perfecta fiabilidad de la síntesis del Cu (I)-catalizado de 1, 2, 3 triazoles de azidos y alquinos para producir dendrimeros con varios grupos de superficie de alta pureza y excelente rendimiento. A principios de 1984, dendrimeros PAMAM fueron la primera familia completa de dendrimeros de ser sintetizada y caracterizada seguida de su comercialización en 1990 (**Tomalia, 2004; y Tomalia, y Esfand, 2001**).

Estos dendrimeros son sintetizados por el método divergente, incluyendo dos etapas con secuencia de reacción iterativa que produce capas concéntricas de células ramificadas (generaciones) alrededor de un núcleo. Esta arquitectura de núcleo con capa crece linealmente en diámetro con generaciones adicionales, mientras se amplifica con los grupos superficiales de forma exponencial en cada generación. Los dendrimeros PAMAM de poli (amido amina) son obtenidos por la ramificación iterativa de unidades repetidas de L-alanida. Debido a su bio amigable naturaleza (**Wu, et al., 2004; y Brothers, et al., 1998**), y propiedades únicas, prometen la creación de otros materiales poliméricos para aplicaciones médicas. La difusión de los dendrimeros a través de las membranas es la función de la generación (debido a su carácter esférico y mono modal) y la selección apropiada de membranas puede retener dendrimeros huéspedes con 100% de selectividad. Los PAMAMs son también estables y solubles en agua. Los dendrimeros PAMAM tienen poca tendencia a la falta de disponibilidad comercial de las membranas de celulosa regenerada (CR) (**Diallo, et al., 2005**).

También tienen pequeñas e intrínsecas viscosidades como los polímeros lineales con la misma masa molecular debido a su forma globular (**Frechet y Tomalia, (2001)**). Los polímeros dendríticos cuentan con muchas características que los convierten particularmente atractivos como materiales adecuados para la purificación del agua. Estas nanopartículas "ligeras", en el rango de 1-20 nm, pueden ser usadas como alta capacidad y ligaduras de agua soluble reciclable para iones metálicos, radionúclidos y aniones inorgánicos. Los polímeros dendríticos también pueden ser usados como (i) micelas uni moleculares reciclables para recuperar solutos orgánicos de agua (**Aorkas, et al., 2003**) y (ii) andamios y estructuras para la preparación de nanopartículas redox y catalíticamente activas. Los polímeros dendríticos también han sido usados exitosamente como vehículos liberadores de andamios para agentes antimicrobianos como la Ag (I) y el cloruro de amonio cuaternario (**Chen, et al., 2003; y Balogh, et al., 2001**). Los dendrimeros poli (amido aminos) (PAMAM) basado en complejos de plata y nano compuestos han probado ser efectivos agentes antimicrobianos in vitro. Debido al nivel de dispersión de atómica/molecular del huésped

en el dendrimero hospederos, la actividad se conserva si el microorganismo es capaz de contactar con los dominios organizados de los nanos contenedores. Macroscópicamente, la plata permanece conjugada al dendrimero en la forma de iones, conjuntos estables de plata metálica o compuestos de plata. Debido a que el dendrimero hospedero es soluble, es posible liberar la plata inmovilizada en el medio de agar por su propia difusión. La plata permanece activa debido a su extrema área superficial. La reacción con los iones de cloro y sulfatos no bloquea la difusión de la plata, ni la actividad en contra de *S. aureus*, *Ps. aeruginosa* y *E. coli*. La protección de la plata y compuestos de plata despliegan una alta actividad antimicrobial en varios casos sin la pérdida de solubilidad. Sin embargo, la difusión de los dendrimeros se puede prevenir totalmente si se usan las membranas de celulosa.

Las nanopartículas: las nanopartículas tienen dos propiedades clave que las hacen particularmente atractivas como sorbentes. Sobre las bases de masa, ellas tienen más grande área superficial que las partículas más grandes. Las nanopartículas también se pueden funcionalizar con varios grupos químicos para incrementar su afinidad hacia los compuestos que se quieren remover. Se ha encontrado que las nanopartículas presentan propiedades únicas para desarrollar gran capacidad y sorbentes selectivos para iones metales y aniones. La caracterización de las interacciones de las nanopartículas con las bacterias por microscopía de fuerza atómica (AFM), microscopía de transmisión de electrones (TEM) y microscopía con focal laser muestran considerables cambios en la integridad de las membranas celulares, que resultan en la muerte de la bacteria en mucho de los casos. Los nano materiales foto catalíticos permiten la luz ultravioleta que es usada para destruir pesticidas, solventes industriales y gérmenes, **(Tiwari, et al., 2008)**.

Stoimenov et al, (2002), mostraron que las nanopartículas de MgO y magnesio son biosidas efectivos contra las bacterias Gram-positivas y Gram negativas (*Escheria coli* y *Bacillus megaterium*) y esporas de bacterias (*Bacillus subtilus*) **(Stoimenov, 2002)**. Las nanopartículas de magnesio (MgO), nano puntos o nano polvo, son partículas con gran área superficial. Las partículas de nano escala de óxido de magnesio se encuentra típicamente entre 5-100 nano metros (nm) con un área superficial específica (SSA) en un rango de 25-50 m² g⁻¹ y nano partículas de magnesio, nano puntos o nano polvos son partículas esféricas, negras de gran área superficial. Las nanopartículas de magnesio se encuentran típicamente entre 20 a 60 nm con una SSA en un rango de 30-70 m² g⁻¹. La preparación nanopartículas de óxido de magnesio (MgO) absorbe una larga cantidad de moléculas de halógeno arriba de 20 % por peso, haciéndolas seguras para su manejo y midiendo su actividad bactericida sobre tres representativas cadenas de bacterias y esporas de bacterias **(Stoimenov, 2002)**. Las nanopartículas MgO entran en contacto con ciertas bacterias y esporas de células. La prueba bacteriológica provee de imágenes por microscopía de fuerza atómica (AFM), así como imágenes de microscopía por transmisión electrónica (TEM), con una vista de la acción biosida de estos materiales a nano escala. Las pruebas muestran que estos materiales son muy efectivos en contra de bacterias Gram-positivas y Gram-negativas.

La Ag y los compuestos de plata han sido usados como compuestos anti microbiales contra los coliformes encontrados en el agua residual **(Jain, y Pradeep, 2005)**. Las nanopartículas de plata, nano puntos o nano polvos son esféricas o en forma de escamas tienen una gran área superficial y gran actividad anti bacteriana por lo que son usados en heridas **(Furno, et al. 2004 y Moran, 2005)**.

Las nano partículas de plata típicamente se encuentran entre 1-40 nm, con una talla promedio de 2-10 micrones, con un área específica superficial de 1m² g⁻¹. Las aplicaciones para los nano cristales incluyen

como agentes anti microbiales, antibióticos y anti fungicidas cuando son incorporados en capas, nanofibras, benditas, plásticos, jabones y textiles, en el tratamiento de ciertos virus en telas de auto limpieza, como relleno de conductores y en nano cables y para ciertas aplicaciones catalíticas. Se ha reportado que las nanopartículas de Ag fueron biosidas activos en contra de bacterias Gram positivas, Gram-negativas incluyendo *Escherichia coli*, *Staphylococcus aureus*, *Kebsiella pneumoniae* y *Pseudomonas aeruginosa* (**Jain, y Pradeep, 2005; Sons, 2004**). Las nano partículas de Ag de tamaño pequeño fino (**Sondi y Sondi, 2004**), y varias nano partículas monometálicas como: Au, Ag, Pt, Pd, Ag, y nano partículas estables mono metálicas asistidas con azúcar se pueden sintetizar en el laboratorio. Las nanopartículas, nano puntos y nano polvos de oro (Au) son partículas metálicas, café, esféricas de gran área superficial. Las nano partículas de oro están dentro de un rango de 20 a 100 nm, con un área superficial (SSA) en un rango de 1-3 m² g⁻¹. Las nano partículas de oro cubiertas con paladio son muy efectivas catalizadoras para remover tricloroetano (TCE) del acuífero, 2,200 veces más que el paladio sólo.

Las nano partículas de óxido de cinc han sido usadas para remover arsénico del agua, las partículas de óxido de cinc gruesas no pueden absorber arsénico. Algunos procesos de adsorción para el tratamiento del agua residual han utilizado ferritas y una variedad de hierro con minerales, tal como la akaganeita, complejo de óxido e hidróxido hidratado de cobre y níquel, con aniones adicionales de cloruro, (β FeOOH), ferroxita (FeOOH), ferrihidrita, goetita, hematita, lepidocrocita, magmita y magnetita. La adsorción de orgánicos al medio de nanopartículas es extremadamente rápida. Más del 90% de los orgánicos es adsorbido en 30 minutos. Los estudios de isotermas indican que, las capacidades de adsorción de las nanopartículas fueron significativamente mayor (> 2 veces) que con el óxido de hierro usado típicamente en el tratamiento del agua (**Brittany, et al., 2006**).

Las nano partículas, con una talla, en un orden de magnitud 2-3 veces menores a las bacterias, proveen beneficios extras comparadas con las cuentas magnéticas. Cuando su superficie ha sido elaborada apropiadamente, las nanopartículas pueden también proveer de un enlace eficiente a las bacterias debido a su alta relación superficie/volumen debido a que ofrece más área de contacto. La ferrita es un término genérico para una clase de compuestos de hierro magnéticos. Las ferritas poseen la propiedad de magnetización espontánea y son materiales cristalinos solubles sólo en presencia de un ácido fuerte. Los átomos de hierro ferritas (FeO.Fe₂O₃) se pueden reemplazar por otros iones metálicos sin alterar seriamente su estructura de espines. Varias ferritas y magnetitas naturales fueron usadas en modelos intermitentes para la remoción de actínidos y metales pesados en el agua residual. Las nano partículas de Fe, nano puntos o nano polvos son esféricos o partículas nano estructuradas multifacéticas con una gran área superficial (SSA) en un rango de 30-50 m² g⁻¹, (**Tiwari, et al., 2008**).

Otros estudios recientes han demostrado el efecto removedor del enlace magnético del cobalto y hierro en un acuífero. Los procesos de enlace-campo magnético, filtración/sorción difieren significativamente de los procesos de separación magnética usados en el procesamiento de minerales y más recientemente, en el tratamiento del agua residual y aplicaciones ambientales. Los procesos convencionales usan por ejemplo, una fina lana de acero inoxidable para formar una matriz con un campo de flujo para una solución de la que hay que separar partículas minerales. Por esta razón, con el propósito de que tales procesos remuevan iones metálicos y nanopartículas de la solución, se debe agregar primero agentes precipitantes o floculantes, para producir la formación de partículas grandes. En contraste, el proceso de filtración/sorción es único debido a que los metales son removidos de muchos procesos de tratamiento de

agua residual en la forma de hidróxidos metálicos que tienen baja solubilidad. Como se observó anteriormente, el hidróxido de hierro es frecuentemente adicionado para la recuperación de una amplia variedad de metales pesados contaminantes, **(Tiwari, et al., 2008)**.

El uso de ferrita y magnetita en el tratamiento del agua residual ha tenido numerosas ventajas sobre las técnicas convencionales precipitación de flóculos para la remoción de metales. La relación de gran área superficial por masa de nanopartículas puede incrementar las capacidades de adsorción de materiales sorbentes. Además de gran área superficial las nanopartículas también tienen una gran área específica superficial, las nanopartículas también tienen propiedades de adsorción debido a las diferentes distribuciones de los sitios de reacción superficial y la disposición en desorden de las regiones de superficie. Se ha estudiado el efecto del tamaño de las partículas sobre la adsorción de las nanopartículas de metales disueltos de óxido de hierro y dióxido de titanio en experimentos a escala laboratorio. El óxido de hierro y el dióxido de titanio son buenos sorbentes de metales contaminantes, **(Tiwari, et al., 2008)**.

La reducción de sales metálicas de transición es el método más antiguo, fácil y ampliamente usado para la preparación de nanopartículas metálicas. Hasta donde los metales magnéticos están involucrados, los más comunes agentes reductores son los derivados del boro hidratado, extensivamente estudiados por **Klabunde et al., 2001**. Este método provee una ruta fácil a nanopartículas de Fe, Co y Ni. La desventaja de este método es sin embargo la incorporación de boro dentro de las partículas que permite la modificación de las propiedades magnéticas de las partículas. Las partículas de cobalto fueron por ejemplo preparadas con el método de la micro emulsión en el sistema binario de DDAB (bromuro de dido-decildimetil amonio)/tolueno por reducción de CoCl_2 con NaBH_4 . El promedio del tamaño de partículas de la muestra puede variar de 1.8 a 4.4 nm por medio del control de la concentración de CoCl_2 en la solución de DDAB en tolueno.

Zeolitas

Las zeolitas son sorbentes efectivos y un medio de intercambio de iones para iones metálicos. La zeolita NaP1 (Na_6Al_6 , $\text{Si}_{10}\text{O}_{32}$, $12\text{H}_2\text{O}$) tienen una alta densidad de sitios de intercambio de Na^+ ion. Se pueden sintetizar de forma económica por activación hidrotermal de cenizas con baja relación Si/Al a 150°C en una solución de 1.0-2.0 MNaOH, **(Brittany, et al. 2006)**.

Las zeolitas NaP1 han sido evaluado como un medio de intercambio de iones para la remoción de metales pesados de las aguas residuales aguas residuales ácidas de minas. **Álvarez-Ayuso et al., 2003**, reportaron el éxito de las zeolitas sintéticas NaP1 para remover metales Cr(III), Ni(II), Zn(II), Cu(II) y Cd(II) de un agua residual de galvanoplastia.

Los óxidos de cerámica no porosa con gran área superficial ($1000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) y alta densidad de sitios de sorción se puede funcionalizar para incrementar su selectividad hacia objetivos contaminantes. Las nanopartículas de zeolitas se preparan por medio de pulsos de rayos laser donde la zeolita se fragmenta a micro partículas LTA. La formación de nanopartículas de Zeolita se atribuyen a la absorción del rayo láser en las impurezas o defectos de los micro-cristales de la zeolita generando un estrés termo elástico, que mecánicamente fractura las micro partículas convirtiéndolas en pequeños fragmentos de nanopartículas.

Experimentalmente, se ha encontrado que las nanopartículas tienen un rango de talla amplia y distribución morfológica. Las grandes nanopartículas (>200 nm) son típicamente cristales irregulares de zeolita. Mientras que las LTA son pequeñas nanopartículas (<50 nm) que tienden a ser esféricas, densas y amorfas, lo cual indica la destrucción de las partículas de cristal. Cuando se incrementa la densidad de energía del rayo láser que irradiaba la muestra se encontró que hay una relación entre el incremento de la cantidad de fragmentos y el incremento de la cantidad de daño estructural de los cristales de zeolita. Se sugiere que bajo la presencia de defectos fuertemente absorbentes, la formación de plasma se induce resultando en temperaturas dramáticamente mayores. Sobre las bases de estos resultados se concluyó que las condiciones óptimas del procesamiento con láser son 355 nm y 10 mJ/pulsos de energía de láser por hora sobre muestras de LTA, Figura 2, (Nichols, et al., 2006).

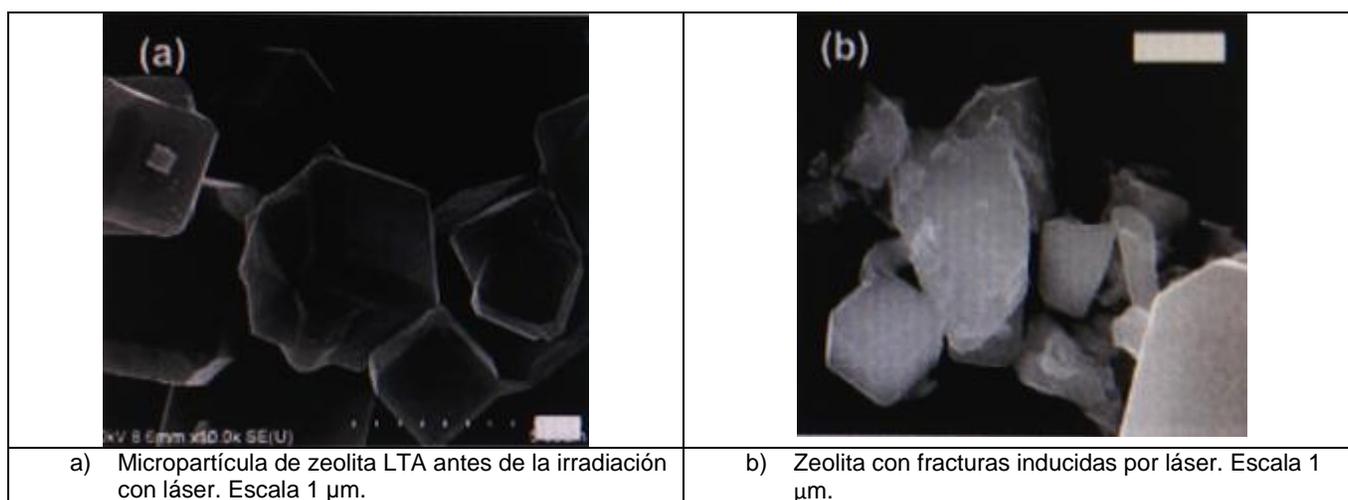


Ilustración 3.2 Micropartículas de zeolita antes y después del procesamiento con láser, Nichols, 2006

Partículas carbonáceas

Los nano materiales carbonáceos pueden servir sorbentes de gran capacidad y selectivos para solutos orgánicos en soluciones acuosas. Un número de polímeros que exhibe propiedades antibacteriales fueron desarrollados para este propósito, incluyendo polímeros tipo piridinium en formas solubles e insolubles fueron envueltos en una capa superficial, poli azidado (cloruro de vinilo) (Li, 2000; Lakshmi, et al. 2002) que puede ser usado para prevenir la adhesión bacteriana a dispositivos médicos, polímeros poli etilenglicol (PEG) que pueden ser modificados sobre superficies de poliuretano y también prevenir la adhesión inicial de bacterias sobre las superficies de los biomateriales (Lin, 2002) y polietilenimina (PEI) (Park, 1998) que exhibe una gran actividad antibacteriana y anti fúngica. Agentes con gran actividad poli catiónica relacionado con la absorción de nano estructuras con carga positiva sobre las superficies negativas celulares de las bacterias. Este proceso es responsable no obstante del incremento de la permeabilidad celular y puede perturbar las membranas celulares.

Poli cationes cruzados se preparan como nanopartículas

Se forman de poli etilamina (PEI) por medio de entrecruzamiento y alquilación seguida de metilación para incrementar el grado de grupos amino de sustitución. Debido a su carga positiva y hidrofobicidad las

nanopartículas PEI han atraído la atención como agentes antimicrobiales. Se han llevado a cabo estudios sobre compuestos PEI nano estructurados para evaluar sus propiedades antibacteriales así como su función de hidrofobicidad, peso molecular, tamaño de partículas y carga que juegan un papel significativo en el efecto antibacterial de los compuestos evaluados. Se ha evaluado la actividad anti bacterial en contra de bacterias mutantes cario génicas de *Streptococcus*, sp. Se ha preparado varias nanopartículas PEI de 100 nm a 1 micrones de diámetro, las que han tenido diferentes grados de entrecruzamiento, tamaño de partícula y potencial zeta que son alcanzados por alquilación con bromo alcano seguida de metilación, **(Graveland y Kruif, 2006)**. Sus efectos son examinados en contacto directo con bacterias de *Streptococcus mutans*. Una característica importante de un agente antibacterial es mantener esta actividad a largo tiempo. Sin embargo, sólo las muestras de nanopartículas PEI incluyen cadenas alquilo largas que han demostrado su efecto antibacterial contra bacterias mutantes de *Streptococcus* por más de cuatro semanas **(Park, 1998)**.

3.5. Estrategias para la síntesis de nanopartículas

Los nano materiales son por supuesto, abundantes en la naturaleza, así como los micro organismos vivos, operan básicamente a un nivel de nano escala. Los nano tecnólogos buscan producir y utilizar ambos nano materiales innovativos y nano materiales que se encuentran en la naturaleza en grandes cantidades y los cuales no tienen un rango de tamaño consistente. Se han usado numerosas técnicas para fabricar diferentes nano materiales. Las nano partículas se pueden producir de grandes estructuras con el uso de molinos ultra finos, rayo láser y vaporización seguido de enfriamiento. Para partículas complejas, los nano tecnólogos generalmente prefieren la síntesis de nano estructuras por una aproximación del arreglo de moléculas para formar estructuras complejas con propiedades nuevas y útiles, **(Tiwari, et al., 2008)**.

Auto ensamblado

La manipulación de las condiciones físicas y químicas tales como el pH, temperatura y concentraciones de solutos pueden promover el auto ensamblado de moléculas a formas de nano estructuras fibrosas **(Graveland y Kruif, 2006)**. Las vesículas, llamadas polimerosomas, que pueden ser útiles para la encapsulación se pueden auto ensamblar por evaporación lenta con un solvente orgánico **(Lorenceanu, et al., 2005)**.

Deposición capa por capa

Se han usado plataformas de dos capas de membranas para el análisis de proteínas fabricadas con capas de silicato de sodio y Poli (hidrocloruro de alilamina) PAH, sobre oro, seguido de calcinación en un horno. Las bicapas se pueden fusionar a la capa de silicato y ser usadas para detectar proteínas específicas **(Phillips, et al., 2006)**.

Preparación de nano partículas funcionales por plasma térmico

Las nano partículas funcionales de sílice y boro se preparan por inducción térmica de plasma. El sílice y boro son materiales atractivos por sus altas temperaturas de fundición, alta conductividad eléctrica y baja función de trabajo (trabajo de extracción). Aún más estas nano partículas pueden ser aplicadas para cubiertas electromagnéticas y ventanas de control solar con interacción de luz infrarroja (IR) y ultravioleta (UV). Para la preparación de sílice, polvos de Si, premezclados con polvo de metal (Mo, Ti, Co, Fe, Cr, o Mn), son inyectados dentro del plasma. Para la preparación de boro se hace una pre mezcla con polvos de óxidos de tierras raras y se introducen dentro de un reactor de plasma térmico. Los polvos inyectados se evaporan y reaccionan con el boro. Después de la evaporación y la reacción que ocurre por la flama del plasma, el vapor se debe enfriar rápidamente. Las nano partículas se preparan bajo la condición de que el vapor sea rápidamente apagado por el agua fría con humo de cobre. Las características de las nano partículas se ven afectadas por la relación de presión de vapor de los materiales constituyentes. La investigación de procesos físicos y químicos en el plasma térmico es indispensable para la síntesis de nano partículas, **(Tiwari, et al., 2008)**.

Síntesis de fase gaseosa y procesamiento de sol-gel

Los mayores esfuerzos en la síntesis de nanopartículas puede ser agrupado en dos áreas amplias: fase de síntesis de gas y procesamiento de sol-gel. Las nano partículas con diámetros dentro de un rango de 1 a 10 nm con estructura cristalina consistente, derivación superficial y un alto grado de mono dispersión han sido procesadas por ambas técnicas de fase-gaseosa y de sol-gel. El desarrollo inicial de nuevos materiales cristalinos se basa en las nanopartículas generadas por evaporación y condensación (nucleación y crecimiento) en un ambiente sub atmosférico de gas inerte **(Siegel, 1991; y Siegel, 1994)**. Técnicas con varios aerosoles se han reportado para mejorar el rendimiento de la producción de nanopartículas **(Uyeda, 1991; y Friedlander, 1998)**.

Estrategia biogénicas

La complejidad de materiales biológicos representa el logro del orden estructural sobre varias longitudes de escala, con la completa estructura desarrollada de los niveles de anidación de la estructura jerárquica, en los cuales los materiales auto ensamblados pueden formar templetes o plataformas para componentes inorgánicos. Esto da idea de materiales con una estructura multinivel con fuertes interacciones entre los niveles y un inter juego de perfección e imperfección que forman los materiales finales, **(Aksay, 1992)**.

Síntesis microbiana

Las células vivas han sido utilizadas para producir nano partículas, por ejemplo, nano partículas producidas extracelularmente por el hongo *Aspergillus fumigatus* **(Bhainsa y Souza, 2006)**. Nano partículas de oro y plata que se producen de otras especies de hongos y numerosas especies de bacterias **(Bhattacharya y Gupta, 2005)**.

Reacciones de biomasa

Las nano barras de oro y nano partículas con otras formas se producen por incubación de tallos de avena con una solución acuosa de iones de oro (Au III). Algunas plantas vivientes se conoce también que toman y secuestran metales pesados (para prevenir ser envenenadas por estos metales) y estas plantas pueden ser también útiles en la producción de nanopartículas de metales **(Bhattacharya y Gupta, 2005)**.

Preparación de métodos alternativos

Los métodos de preparación a baja temperatura de nanopartículas, han abarcado un amplio rango de sistemas. Uno que ha estado en existencia por décadas, pero no se ha puesto en uso en otras industrias, es el método de preparar partículas de halogenuro de plata. Eastman Kodak en Francia, Inglaterra y Estados Unidos han utilizado la tecnología de precipitación de una solución, con una mezcla bien controlada y control de nucleación, para producir un amplio rango de tamaño de granos. Los granos tipo "Lippmann" tienen un tamaño de cerca de 50 nm. Hay otros métodos de creación de nano partículas de materiales orgánicos, tales como aplicaciones de filtros de colorantes en filmes fotográficos y colorantes espectrales sensitivos para el uso de granos de halogenuro de plata. Se usa un medio molido ultra finamente de unos cristales suaves de arena orgánica, para la producción de nano partículas de 20-80 nm. Se han usado tecnologías similares en preparaciones farmacéuticas y en aplicaciones para inyección de tinta con buen éxito **(Bishop, 1990)**. Otra área excitante es la ciencia de los polímeros, donde las moléculas de dendrímeros, frecuentemente de 10 nanómetros de diámetro, se preparan sintéticamente y se han usado en el tratamiento del agua residual.

Otras estrategias

Adicionalmente a las técnicas de síntesis de nano partículas se incluye un proceso sono químico, cavitación, micro emulsión y alta-energía de refinamiento. En la sono química, con un proceso de cavitación acústica, se puede generar una zona caliente temporal con un gradiente de temperatura y presiones extremas. **(Suslick, et al., 1996)**.

Tales cambios en la temperatura y la presión ayudan a la destrucción de los precursores provenientes del proceso sono químico (ejemplo solución órgano metálica) y la formación de nano partículas. La técnica puede ser usada para producir grandes volúmenes de materiales para aplicaciones industriales. En la cavitación hidro dinámica, las nano partículas son generadas a través de la creación y liberación de burbujas de gas dentro de la solución de gel, pero la solución se mezcla rápidamente presurizándola en una cámara de secado supercrítica y exponiéndola a una disrupción cavitacional y alta temperatura de calentamiento. La hidro dinámica de burbujas que se producen es responsable de la nucleación y del crecimiento y la extinción de las nanopartículas. El tamaño de las partículas se puede controlar ajustando la presión y el tiempo de retención de la solución en la cámara de cavitación **(Sunstrom, et al., 1996)**.

3.6. Enriquecimiento del efecto antibacterial por la interacción de nano partículas antibióticas

Ping Li et al, (2005), estudiaron que las nano partículas de Ag muestran un efecto de enriquecimiento antibacterial en contra de *E. coli*, usado con antibióticos de amoxicilina, a β -láctea. Cuando la amoxicilina y las nano partículas de plata se combinan, resulta en un bactericida de mayor eficiencia sobre las células de *Escherichia coli*, que cuando ellas se aplican de manera separada. Las nano partículas de plata y la amoxicilina pueden matar bacterias con un mecanismo diferente. Esto juega un importante papel especialmente cuando la bacteria gana resistencia antimicrobiana. Hasta ahora, los científicos han establecido el mecanismo antibacterial de los antibióticos β -láctea (**Vu, y Nikaido, 1985; Fontana, et al., 1992**).

La aplicación de plata sobre terapia caliente ha existido por más de una centuria (**Jredget, et al., 1998; Pirnay, et al., 2003**). Algunas hipótesis indicaron que la oxidación catalítica de iones de plata, oxígeno inicial, reacciona con la membrana celular bacteriana, llevando a la muerte celular. Más recientemente, se ha demostrado que los efectos bactericidas de la plata son causados por la quelación de la plata (1) previniendo el desenvolvimiento del DNA (**Batarseh, 2004**). Si las bacterias no muestran ninguna resistencia, el efecto sinérgico puede ser causado por la reacción del enlace entre la amoxicilina y las nano partículas de plata. Las moléculas de amoxicilina contienen muchos grupos activos tales como grupos hidroxilos y amida. Estos grupos reaccionan fácilmente con la quelación de nano partículas de plata. Las moléculas de amoxicilina por si solas se pueden enlazar entre sí a través de la interacción de Vander-waals y otros enlaces. Últimamente, los grupos antimicrobiales vienen hechos con un núcleo de nano partículas de plata y rodeados de moléculas de amoxicilina (Fig. 3).

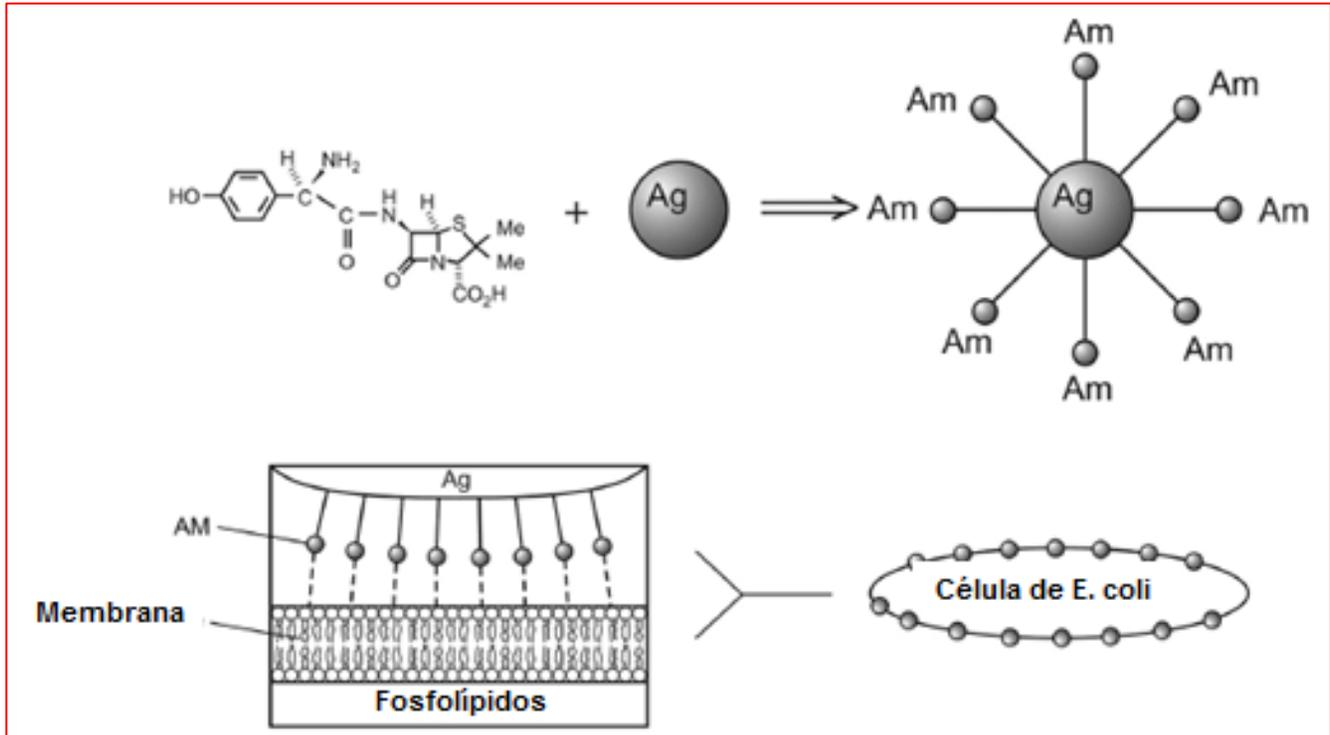


Ilustración 3.3 -Estructura de amoxicilina y la ruta de enlace para nano partículas de plata quelatadas con amoxicilina y un diagrama de la combinación del quelato con las células, Li et al., 2005

Cuando los grupos antimicrobianos actúan sobre uno de los puntos de la superficie celular bacterial provocan mayor destrucción. Así, el proceso de formación de grupos antimicrobiales actualmente incrementa la concentración de agentes antimicrobiales. El enlace del antibiótico Vancomicina con nano partículas de FePt debido a su naturaleza multivalente de las partículas, ayuda en enriquecer la naturaleza antibacteriana de los antibióticos, figura 4.

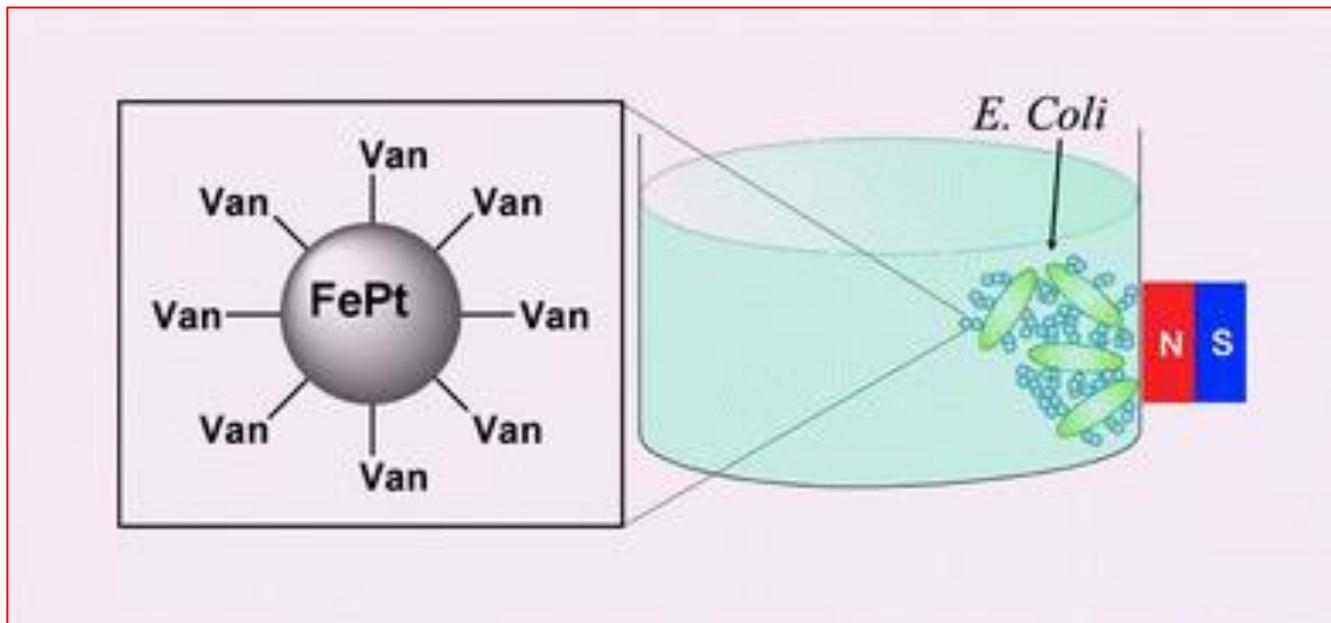


Ilustración 3.4 Conjugación de Vancomicina (Van), químicamente estable y nano partículas magnéticas de FePt (4nm), altamente anisotrópicas que capturan a E. coli a 15 CFU mL⁻¹, Hongwei, 2003

La más probable causa del efecto sinérgico puede ser la acción de la droga transportadora de las nano partículas. Los fosfo lípidos y las gluco proteínas, presentes en la membrana celular, los cuales son todos grupos hidrofóbicos. Las nano partículas de plata, ayudan a acercar la membrana de las células blanco a la amoxicilina, ya que estas son hidrofílicas. Además, los grupos antimicrobianos facilitan el transporte de amoxicilina a la superficie celular. En un experimento, el medio LB fue usado para el crecimiento de Escherichia coli (DH5a), se llevó a cabo la prueba de las cepas a 37°C hasta aproximarse a 10⁵-10⁶ CFU de bacterias. Los cultivos fueron filtrados dos veces y las células se lavaron y se suspendieron en agua destilada hasta que el inóculo alcanzo 5.0×10⁶ CFU. Los tubos 15 de medio LB fueron preparados y el cultivo prueba inoculado en un ambiente altamente esterilizado 0.000, 0.150, 0.300, 0.375, 0.450 y 0.525 mg ml⁻¹, el procedimiento fue hecho con 0, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35 y 40 µg ml⁻¹ de nano partículas de Ag. Se calcularon las concentraciones mínimas de inhibición (MIC's) de amoxicilina y nano partículas de Ag. Para obtener la MIC de la mezcla de la amoxicilina y las nano partículas, las células de las bacterias fueron marcadas con medio LB e incubadas bajo condiciones diferentes como sigue: 0.150 mg ml⁻¹ amoxicilina +5 µg ml⁻¹ nano partículas de Ag y 0.150 mg ml⁻¹ amoxicilina +10 µg ml⁻¹ nano partículas de Ag en lugar de amoxicilina o nano partículas solas. Todos los ensayos se llevaron a cabo con tres duplicados en un esfuerzo por eliminar factores al azar. Los experimentos con caldos diluidos se llevaron a cabo a 37°C y enriquecidos en 204 cajas Petri. La solución stock se hizo con en una caja Petri de LB agarosa y diluido dos veces en los duplicados. Se determinaron los MIC's de la amoxicilina y las nanopartículas de Ag, individualmente y juntas. La MIC de la amoxicilina fue alrededor de 0.525 mg ml⁻¹. Las nanopartículas MIC de Ag fue de 40 µg ml⁻¹. Se comparó el efecto individual antibacteriano de amoxicilina o nano partículas Ag con su combinación, ni la dosis de 0.15 mg mL⁻¹ de amoxicilina o la dosis de 5 µ mL⁻¹ nano partículas sola alcanza ningún efecto sobre E. coli como quedó demostrado en este experimento, **(Tiwari, et al., 2008)**.

El efecto combinado de nano partículas de ag/irradiación ultrasónica

Debido a que el ultrasonido ataca las paredes de las células bacteriales, las células de las bacterias libera iso-enzimas que bio catalizan reacciones hidrolíticas. Esto resulta en la aceleración en el rompimiento de material orgánico dentro de las más pequeñas fracciones biodegradable. El tratamiento con ultrasonido es una de las muchas tecnologías que promueven la hidrólisis del porcentaje del estado limitativo durante el tratamiento del lodo. Se genera un amplio rango de frecuencias (35 and 130 KHz) e intensidades acústicas **(Richards y Loomis, 1927; Suslick et al., 1999)**. El principio básico del ultrasonido se basa en la destrucción de las membranas de las células bacteriales y degradación de los materiales orgánicos. Debido a que el ultrasonido ataca las paredes de las células bacteriales, las células bacteriales liberan varias enzimas que catalizan las reacciones hidrolíticas y finalmente la muerte celular. Esto resulta en la aceleración de la reducción de material orgánico a fracciones más fácilmente biodegradables.

Síntesis de nano partículas

La síntesis de citrato de Ag se hizo de acuerdo al procedimiento de literatura **(Tiwari et al., 2007)**. Brevemente, la síntesis incluyó los siguientes materiales y métodos: 25 mL de una solución 0.005 M de nitrato de plata diluida en agua a 125 mL y calentada hasta que esta comienza a hervir. Después se agregaron 5 mL de una solución al 1% de citrato de sodio; el calentamiento continuó hasta que el color se volvió amarillo pálido. La solución se enfrió a temperatura ambiente. El estudio se basó en el efecto antibacterial combinado de las nano partículas y la irradiación ultrasónica de células *E. coli* aisladas del agua residual. El inóculo de células de *E. coli* se preparó a partir de cepas de prueba crecidas en medio LB a 37°C hasta que se obtuvieron valores de 10^4 - 10^5 CFU. Se prepararon 24 tubos que contenían 10 mL de caldo LB + 100 μ l de 10^5 ml⁻¹ células de cultivo, en cada tubo de prueba, 20 tubos de cultivo fueron tratados con 5, 15, 25 y 35 minutos a 35 KHz de frecuencia de ultrasonido, 16 tubos fueron tratados con 1 ml de 1017, 1018, 1019 y 1021 moléculas/cc de una solución de nano partículas de plata Ag de acuerdo a la variación del intervalo de tiempo del tratamiento de irradiación ultrasónica. Cuatro tubos se trataron también con la misma concentración de nano partículas de Ag como se describe arriba. Después de 15 minutos todas las 24 muestras de cultivo tratadas fueron vaciadas en cajas Petri con 20 mL de medio agar LB e incubadas a 37°C por 24 horas. La cuenta en placa se calculó después de 24 horas de crecimiento bacterial. Todos los ensayos se llevaron a cabo por duplicado en un esfuerzo de eliminar errores durante el procedimiento. El experimento con diluciones se condujo a 37°C y se llevó a cabo en 98 en cajas bien lavadas. Después de 5, 15, 25 y 35 minutos de tratamiento con irradiación ultrasónica y variación en las concentraciones (1017, 1018, 1019 and 1021) de nano partículas de Ag, hubo un decremento en el número de colonias en los platos de agar. Después de 35 minutos de tratamiento el crecimiento no se detectó en las cajas de agar y muy pocas colonias aparecieron sobre las cajas de agar cuando el cultivo fue tratado con una alta concentración de nano partículas de plata (1021 moléculas/cc). Bajo tiempo de exposición de irradiación ultrasónica (5 y 15 min.) no fue efectiva como baja concentración molecular de nano partículas de Ag (1017, 1018 moléculas/cc). Se muestra que el efecto antibacterial mejora cuando el cultivo es tratado con nano partículas e irradiaciones ultrasónicas, figura 4.

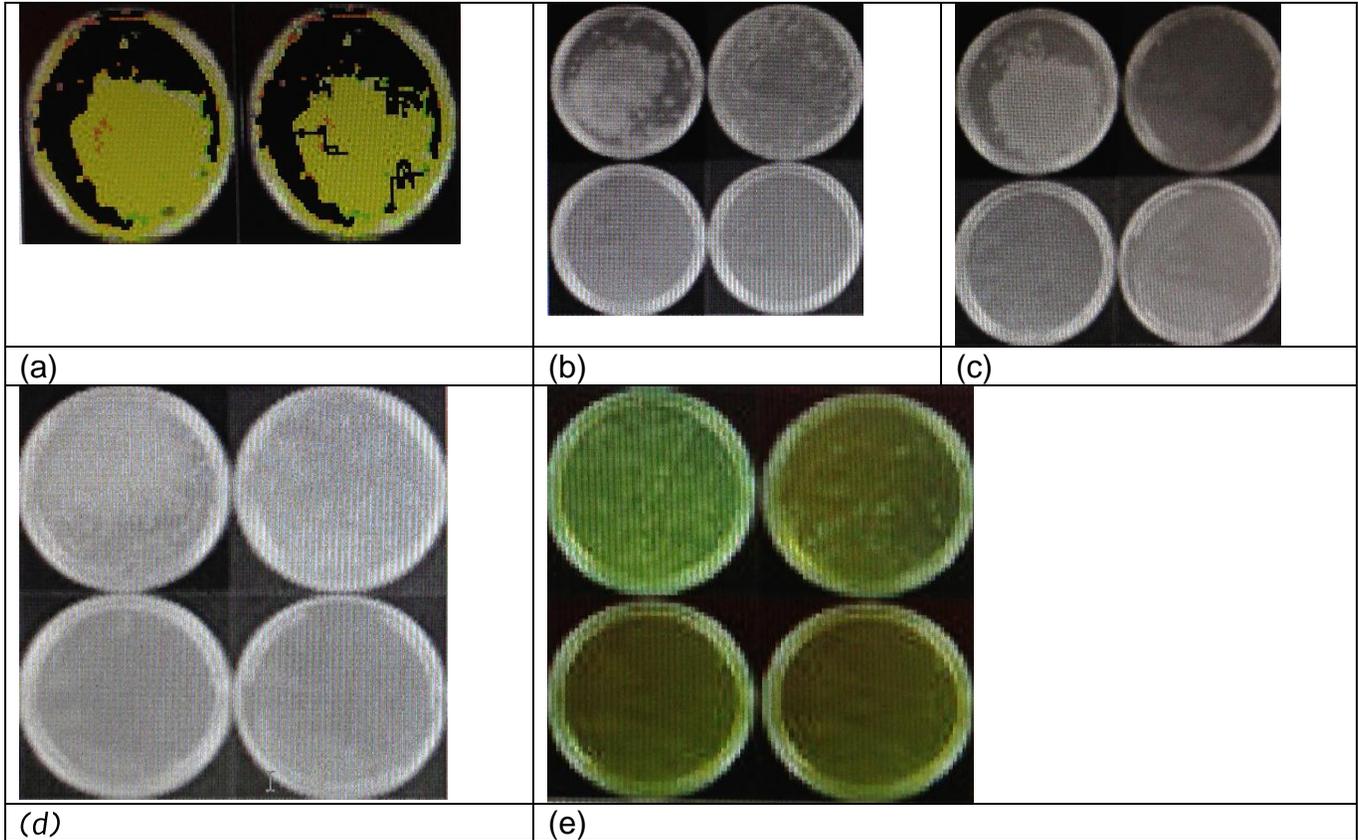


Ilustración 3.5 (a) Cultivo creciendo sobre un medio LB sin ningún tratamiento; (b) Bacterias creciendo después de un tratamiento ultrasónico con intervalos de variación de tiempo a 35 KHz; (c) en presencia de concentraciones variables de nano partículas de Ag; (d) Tratamiento de ondas ultrasónicas (35 KHz) con intervalos de tiempo de acuerdo a (a) y nanopartículas de Ag (1017 moléculas/cc) (e) tratadas con ondas ultrasónicas (35 KHz) con intervalos de tiempo de acuerdo a (a) y nano partículas de Ag (1021 moléculas/cc)

3.7. Conclusiones y recomendaciones

El crecimiento industrial y de la población son las principales razones del incremento del volumen y contaminación del agua residual en las ciudades. Se han desarrollado diferentes sistemas de tratamiento de aguas residuales y la nanotecnología es una nueva ciencia que puede proveer de métodos económicos, convenientes y ecológicos para la remediación del agua residual. Se han desarrollado dentro de la nano tecnología diferentes dispositivos y sustancias como los nano sorbentes, nano catálisis, nano partículas bio activas, membranas catalíticamente nano estructuradas, sub micrón, nano polvos, nanotubos, nano partículas magnéticas, gránulos, escamas, ensambladas partículas metálicas supramoleculares con gran área superficial con características de longitud en la escala de 9 a 10 nm incluyendo conjunto de micro moléculas, nanopartículas y coloides que tienen un significativo impacto en la calidad del agua y que presentan posibilidades infinitas para su uso en el tratamiento del agua. Se recomienda continuar el

estudio de estas posibilidades principalmente con las nano partículas magnéticas en la reducción de contaminantes específicos como patógenos, nutrientes y compuestos emergentes.

4. Construcción de dispositivos magnéticos

El IMTA diseñó y construyó un dispositivo magnético el cual se encuentra en proceso de patente.

Este dispositivo se desarrolló y se probó a nivel laboratorio obteniendo resultados en la reducción de la velocidad de incrustación.

Con el fin de probar este dispositivo a escala real se construyeron prototipos de diferentes diámetros de tubería y se hizo gestión en diferentes industrias para conseguir el apoyo para su instalación. Los dispositivos se fabricaron para tuberías de 1", 2" y 10" respectivamente.

Para su instalación se hizo gestión en diferentes industrias y finalmente se consiguió que la industria BASF de Puebla probara el dispositivo.

A continuación se muestran los diferentes dispositivos que se construyeron y las imágenes del sitio donde se instaló en la industria. La industria pudo instalar los dispositivos en diciembre en el período de mantenimiento general de las instalaciones industriales. Por lo tanto quedó pendiente su evaluación.

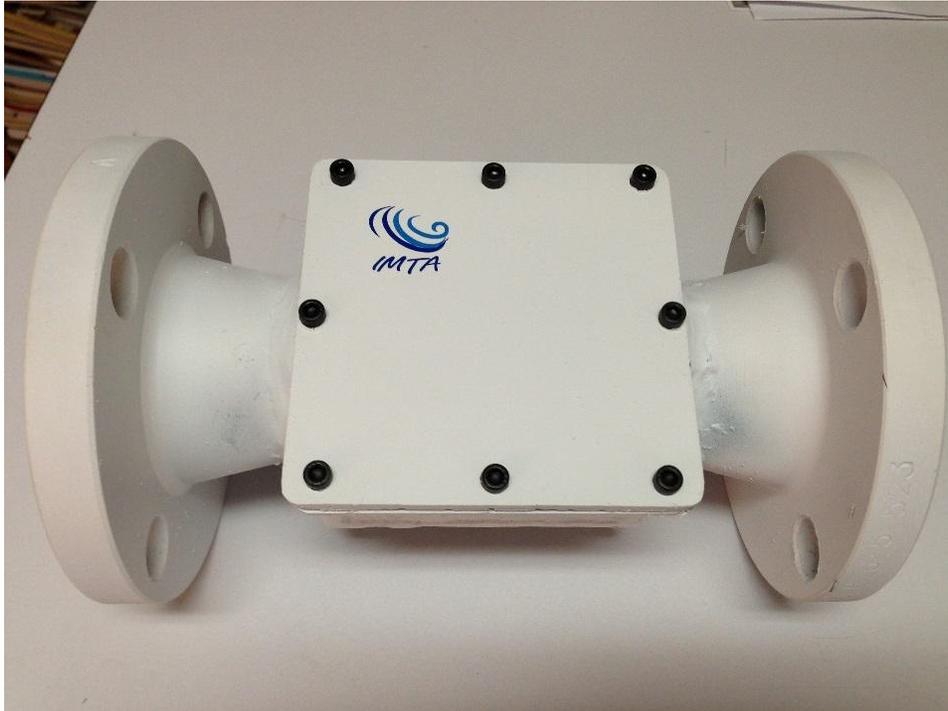


Ilustración 4.1 dispositivo magnético de 2 pulgadas

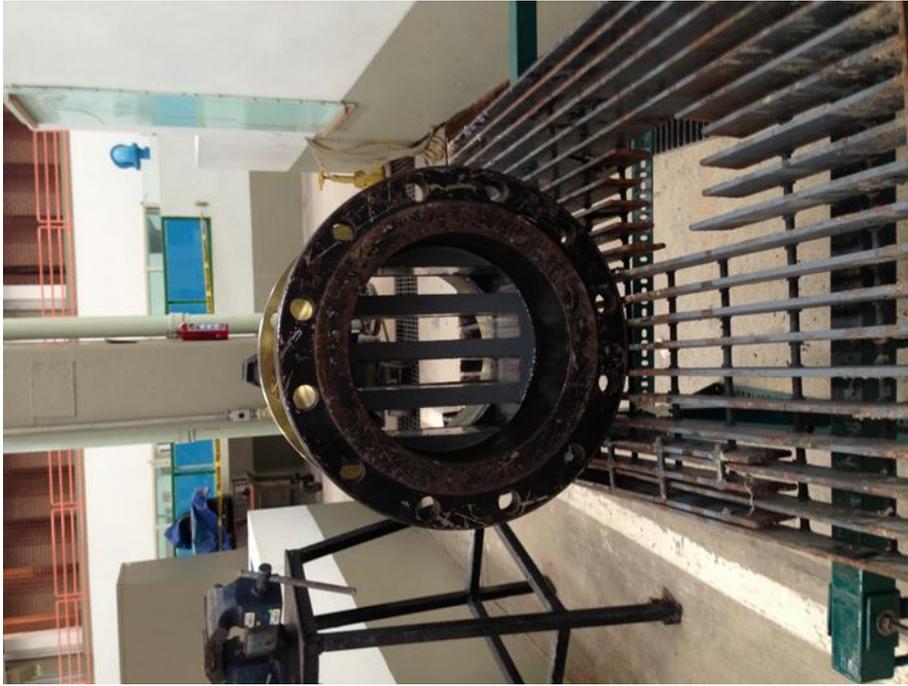


Ilustración 4.2 Dispositivo magnético de 10 pulgadas

Ilustración 4.2 Dispositivo magnético de 10 pulgadas



Ilustración 4.3 Dispositivo magnético de 10"

Ilustración 4.3 Dispositivo magnético de 10"



Ilustración 4.4 Pruebas hidráulicas para determinar la pérdida de carga del dispositivo magnético

Ilustración 4.4 Pruebas hidráulicas para determinar la pérdida de carga del dispositivo



Ilustración 4.5 Dispositivo magnético instalado en la tubería de agua de recirculación de torre de enfriamiento

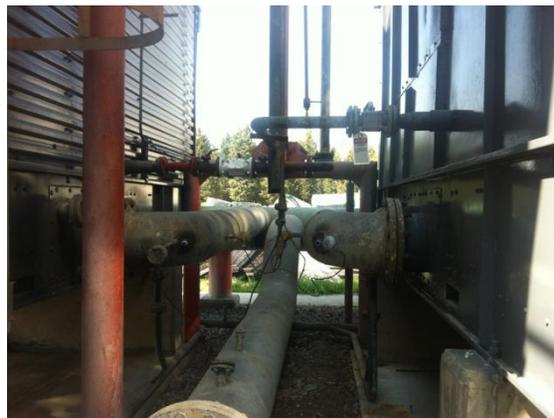


Ilustración 4.6 Dispositivo magnético instalado en la tubería de agua de repuesto de la torre de enfriamiento

5. Experimentos en régimen discontinuo o batch

5.1. Objetivos:

Estudiar el efecto del campo magnético en la remoción de materia orgánica y nutrientes en reactores discontinuos o batch que tratan agua residual municipal.

Seleccionar la intensidad de campo magnético que mejores remociones obtenga

Determinar si hay un efecto positivo en el uso del campo magnético en la remoción de estos contaminantes.

5.2. Metodología

5.2.1 Montaje del sistema experimental

El sistema experimental consistió de 5 reactores de vidrio de 1 litro de capacidad, los cuales se prepararon con el fin de tener etapas de aireación y etapas sin aire para simular una etapa anóxica. Para la inyección de aire se colocaron difusores de piedra porosa de burbuja fina, los cuales estaban conectados al sistema de aire del laboratorio. Para la etapa sin aire, los reactores se mantenían en suspensión por medio de agitadores con impulsores tipo paleta los cuales se fabricaron del tamaño adecuado para que proporcionaran suficiente mezclado a los reactores, como se observa en las ilustraciones 5.1 y 5.2. Todo el sistema operaba controlado por timers los cuales de acuerdo a la duración de las etapas experimentales apagaban la inyección de aire y encendían el sistema de agitación o viceversa.

Selección de la intensidad magnética para el experimento.

Para seleccionar la intensidad magnética para realizar el experimento se hizo una revisión bibliográfica y se encontró que las mejores respuestas del campo magnético sobre los organismos vivos se han reportado con bajas intensidades de campo magnético entre 100 y 1000 Gauss. Con este criterio se seleccionaron cuatro diferentes intensidades de campo magnético para los experimentos que fueron de 150, 300, 500 y 650 Gauss y un blanco (sin campo magnético). Los imanes se colocaron alrededor de botellas de vidrio de

500 mL. Se utilizaron diferente número de imanes en cada botella para obtener en el centro de la misma diferentes intensidades de campo magnético. Se utilizaron imanes cerámicos con una intensidad de campo magnético sobre la superficie de 3400 Gauss.

Se colocó un par de imanes alrededor de las botellas se midió la intensidad de campo magnético utilizando un Gauss meter Lakeshore modelo 410. Para incrementar la intensidad del campo magnético se colocaban sobre el primer par de imanes otro par e inductores de hierro (láminas de hierro) hasta obtener la intensidad de campo requerida en el centro de la botella que servía como reactor. Una vez seleccionada la configuración de los imanes se hicieron los perfiles de campo magnético en el volumen de la botella ocupado por la biomasa y el agua en tratamiento. Se utilizaron tablas de madera para separar los reactores de tal forma que no hubiera influencia de campo magnético entre ellos. Es decir se aislaba de tal forma que no hubiera campo magnético entre los reactores, lo cual se verificaba con el medidor de campo magnético. Ilustraciones 5.1 a 5.4.

Inoculación de los reactores

Los reactores con los imanes colocados sobre sus paredes se inocularon con lodo residual de una planta de tratamiento de agua residual doméstica. La concentración inicial de biomasa fue de 2500 mg/L de SSV. Posteriormente se llenaban con el agua residual hasta un volumen de 500 mL.

Los experimentos se realizaron en ciclos 24 horas. Inicialmente se trabajaron ciclos de 12 horas en fase aerobia y 12 horas en fase anóxica. En una segunda etapa se utilizaron ciclos 4 horas en fase aerobia y 2 horas en fase anóxica. Durante el experimento se dió seguimiento a los parámetros de pH, temperatura, oxígeno disuelto, DQO, nitrógeno total, nitrógeno amoniacal, nitratos y nitritos. Se dio seguimiento a los experimento durante 90 días. Las técnicas analíticas utilizadas para el análisis de los parámetros de control del experimento se muestran en la tabla 5.1.

Tabla 5.1 parámetros utilizados para el control de los experimentos

| Parámetro | Técnica analítica |
|---|---|
| Demanda química de oxígeno (DQO) | Digestión por reflujo/método de titulación |
| Nitrógeno amoniacal (N-NH ₄ ⁺) | Espectrofotometría 425 nm. Método 8038 Hach. Método Nessler |
| Nitritos (NO ₂ ⁻) | Espectrofotometría 585 nm. Método 8153 Hach. Método de sulfato ferroso |
| Nitratos (NO ₃ ⁻) | Espectrofotometría 500 nm. Método de reducción de cadmio |
| Fósforo total (PT) | Espectrofotometría a 420 nm. Método 10127 Hach. Método de Molibdovanadato |

| | |
|-------------------------------------|--|
| Nitrógeno total (NT) | <i>Espectrofotometría a 410 nm. Método 10071 Hach. Digestión con persulfato.</i> |
| Sólidos suspendidos totales (SST) | <i>Método gravimétrico</i> |
| Sólidos suspendidos volátiles (SSV) | <i>Método gravimétrico</i> |
| Temperatura (T°C) | <i>Medición directa con termómetro digital</i> |
| pH | <i>Medición directa con potenciómetro</i> |
| Oxígeno disuelto (OD) | <i>Medición directa con electrodo de membrana</i> |
| ORP | <i>Medición directa con sensor ORP</i> |
| Intensidad de campo magnético | <i>Determinación directa con medidor de campo magnético (Gaussmetro).</i> |

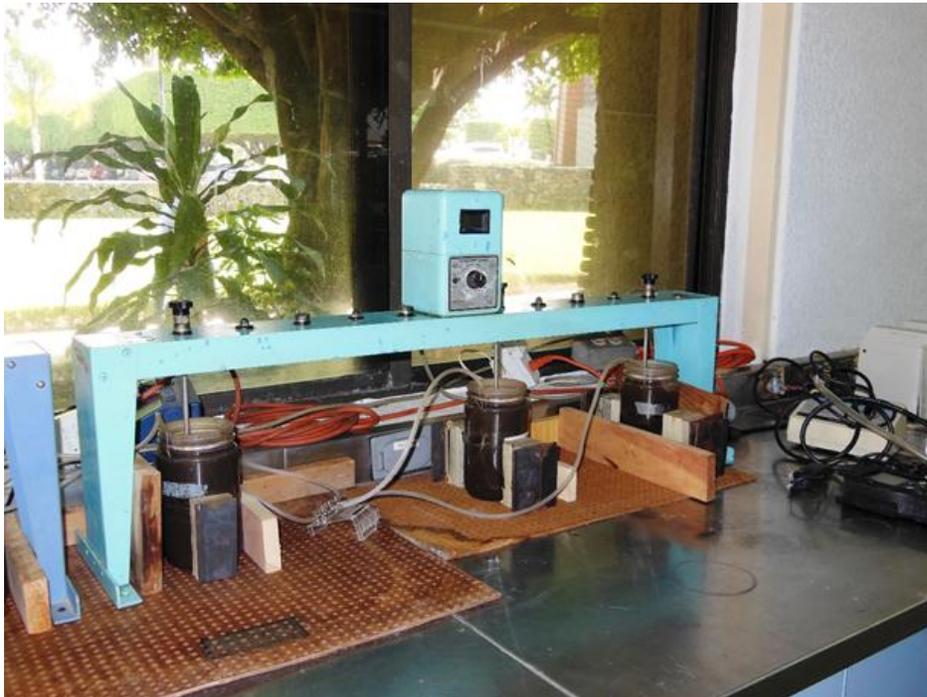


Ilustración 5.1 Experimento con 300,500 y 650 Gauss



Ilustración 5.2 Reactores blanco (sin imanes, izquierda) y con 150 Gauss de intensidad de campo magnético (derecha)



Ilustración 5.3 Reactores experimentales. Se observa el sistema de inyección de aire y los agitadores, la separación con maderas para evitar influencia de campo magnético.



Ilustración 5.4 Reactor biológico con imanes

5.3. Resultados

Determinación de líneas de campo magnético

En las ilustraciones 5.5 a 5.8 se observa la variación de la intensidad del campo magnético en los reactores. La intensidad de campo magnético es mayor en las paredes del reactor que es la zona de contacto con los imanes y va disminuyendo con la distancia. Los reactores tenían un diámetro de externo de 10 cm. Se hicieron diferentes mediciones en todo el ancho del frasco y en la parte inferior, media y superior del mismo con el fin de determinar la variación del campo magnético y determinar un campo magnético promedio en el centro del recipiente que se utilizó como referencia para designar el campo magnético de ese experimento. Se tomó la intensidad del campo magnético del centro, ya que son los puntos donde el campo magnético es menor.

En la ilustración 5.5, se observa la intensidad de las líneas de campo magnético cuando al reactor se le pone un par de imanes de ferrita. Se observa que la intensidad del campo magnético es mayor sobre la superficie del reactor, donde está en contacto directo con el imán, y va disminuyendo en la medida que se aleja de la superficie. El punto más lejano de la superficie es el centro y posteriormente vuelve a aumentar

la intensidad hasta llegar hasta la otra pared del reactor que está en contacto con el otro imán. Aquí los valores variaron entre -900 Gauss en la superficie hasta un promedio de -150 Gauss en el centro del reactor. El signo ya sea positivo o negativo indica la orientación del campo magnético

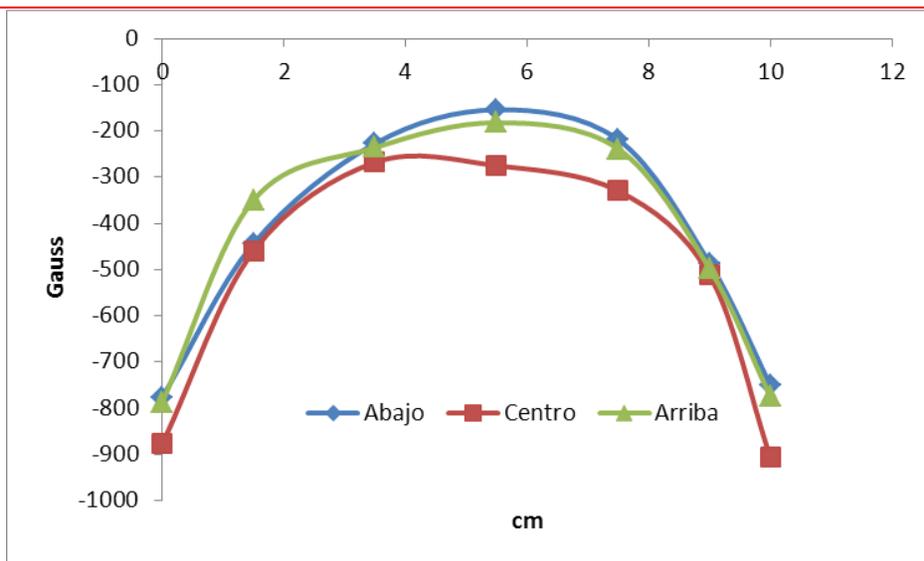


Ilustración 5.5 Distribución de líneas de campo magnético para el reactor que en el centro tiene una intensidad de campo magnético promedio de 150 Gauss

En la ilustración 5.6, se observa la intensidad de las líneas de campo magnético cuando al reactor se le pone un par de imanes de ferrita y un par de láminas de hierro como inductores, lo que propicia un incremento en la intensidad de campo magnético. Aquí los valores variaron entre -1000 Gauss en la superficie hasta un promedio de -350 Gauss en el centro del reactor. El signo ya sea positivo o negativo indica la orientación del campo magnético

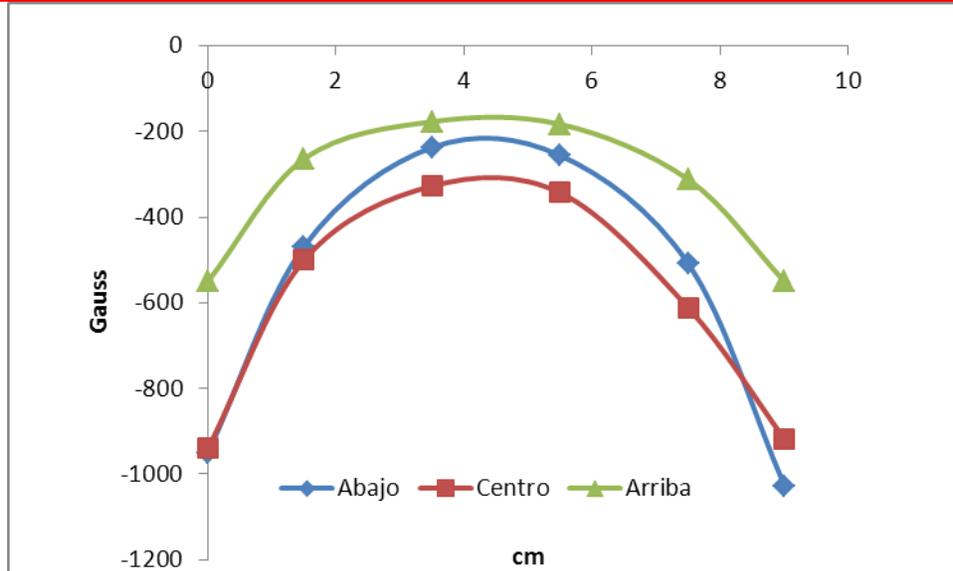


Ilustración 5.6 Distribución de líneas de campo magnético para el reactor que en el centro tiene una intensidad de campo magnético promedio de 350 Gauss

En la ilustración 5.7 se observa las líneas de campo magnético que se obtienen al poner un par de imanes de ferrita sobre la superficie del reactor. Se observa una mayor variación de campo magnético sobre la superficie del reactor que va desde 800 Gauss en la parte inferior del reactor, de 1400 Gauss en la parte media y de 1100 Gauss en la parte superior, 10 cm de la base del reactor. En el centro las líneas tienen en promedio 500 Gauss.

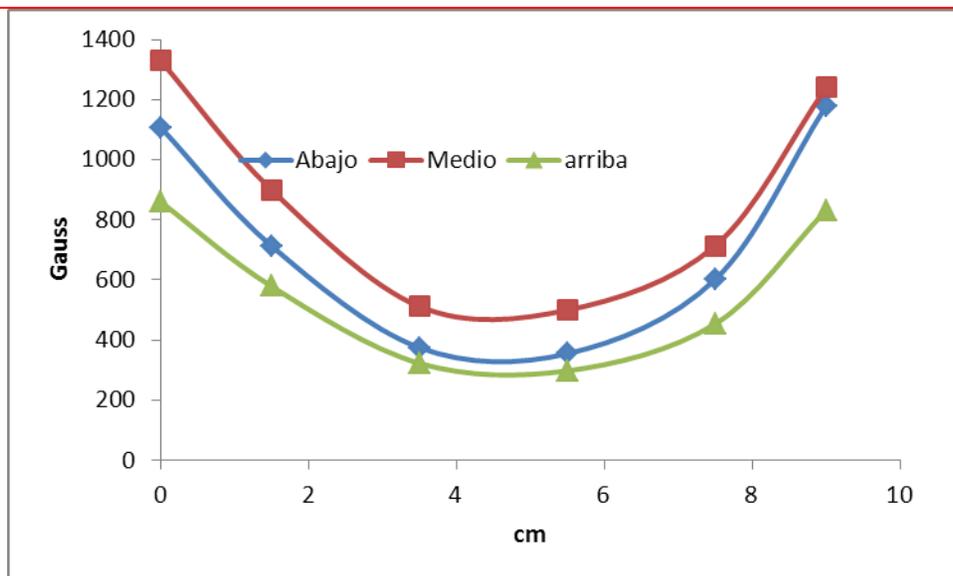


Ilustración 5.7 Distribución de líneas de campo magnético para el reactor que en el centro tiene una intensidad de campo magnético promedio de 500 Gauss

En la ilustración 5.8 se muestran las líneas de campo magnético que se obtienen al colocarse dos pares de imanes de ferritas y 2 láminas de hierro en cada lado del reactor. El campo magnético se incrementa obteniéndose en la superficie del reactor una intensidad de campo magnética de 1400 Gauss en la parte inferior y media del reactor y en la parte superior de 850 Gauss. En el centro se obtiene una intensidad de campo magnético de aproximadamente 650 Gauss.

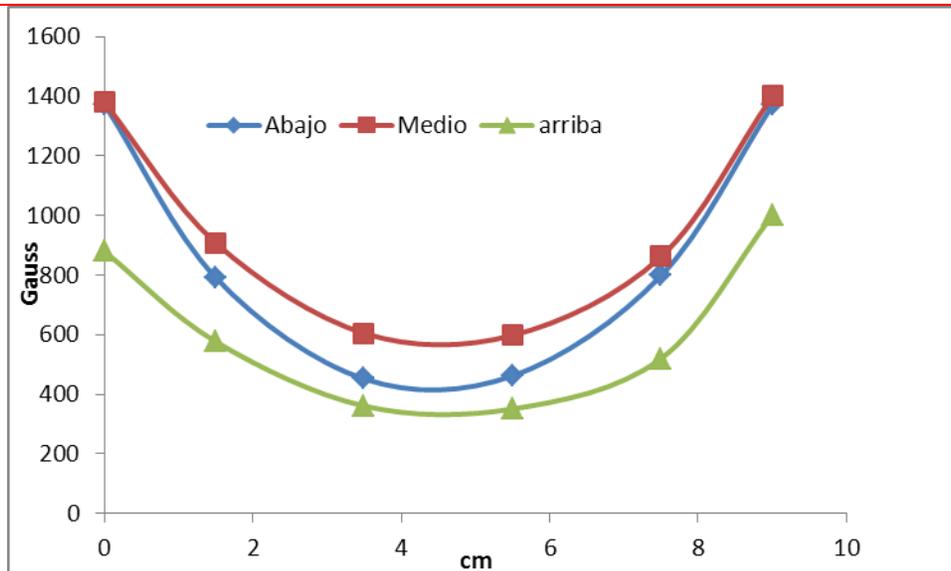


Ilustración 5.8 Distribución de líneas de campo magnético para el reactor que en el centro tiene una intensidad de campo magnético promedio de 650 Gauss

Con estas configuraciones se obtuvieron los siguientes resultados al operar los reactores en dos etapas experimentales y en ciclos de operación aerobio-anóxico.

1. ETAPA.

La primera etapa de la experimentación consistió en experimentos donde los reactores trabajaron 16 horas en fase aerobia y 5.5 horas en fase anóxica.

16 HORAS FASE AEROBIA- 5.5 FASE ANÓXICA

Los resultados obtenidos durante esta fase experimental se muestran a continuación:

Parámetros de operación

pH

El pH del influente tuvo en promedio 7.13 unidades con una desviación estándar ± 0.19 unidades. El reactor blanco que trabajaba sin campo magnético tuvo un pH promedio de operación de 7.86 unidades con un coeficiente de variación ± 0.22 unidades. Los reactores que trabajaban con campo magnético tienen en promedio un pH de operación, superior como se observa en la ilustración 5.9. El reactor que trabajó con un campo magnético de 150 Gauss, tuvo un promedio de 7.93 unidades de pH y una desviación estándar de ± 0.25 unidades. El reactor que estuvo sometido a un campo magnético de 300

Gauss tuvo un promedio de operación de 7.92 unidades de pH y una desviación estándar de ± 0.25 unidades. El reactor con un campo magnético de 500 Gauss, trabajó con un pH promedio de 8.02 unidades y una desviación estándar de ± 0.26 unidades y el reactor que estuvo sometido a un campo magnético de 650 Gauss tuvo un promedio de 7.98 unidades y una desviación estándar de ± 0.26 unidades. Se observa que en general el pH de operación de los reactores aumenta ligeramente con la aplicación del campo magnético. Se observa que el incremento para las intensidades de campo magnético de 150 y 300 Gauss es similar de 0.07 unidades arriba del reactor blanco; y para los reactores que recibieron intensidades de campo magnético de 500 y 650 Gauss el incremento es de 0.14 unidades de pH. El incremento entre los reactores no es significativo y no influye en la actividad biológica de los microorganismos.

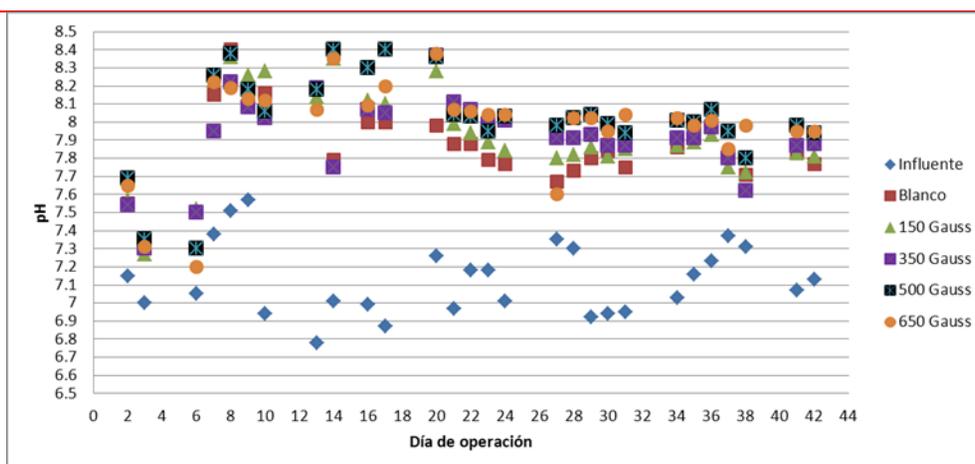


Ilustración 5.9, Variación del pH durante el experimento fase 1 con campo magnético

Conductividad

El comportamiento de la conductividad eléctrica se muestra en la ilustración 5.10. En los primeros 8 días del experimento no se observa diferencia entre la conductividad eléctrica del influente y de los reactores. Posteriormente todos los reactores muestran un ligero descenso en la conductividad eléctrica. Este descenso es similar para los reactores que trabajaron con una intensidad de campo magnético de 150 y 300 Gauss y en el reactor blanco, y presentaron una conductividad eléctrica promedio de $524 \mu\text{S}/\text{cm}$. Los reactores que recibieron mayor campo magnético tuvieron una conductividad eléctrica promedio de operación entre 514 y $510 \mu\text{S}/\text{cm}$. Esta ligera reducción de la conductividad eléctrica en el agua tratada indica una precipitación de sales, en los reactores que trabajan con mayor intensidad de campo magnético.

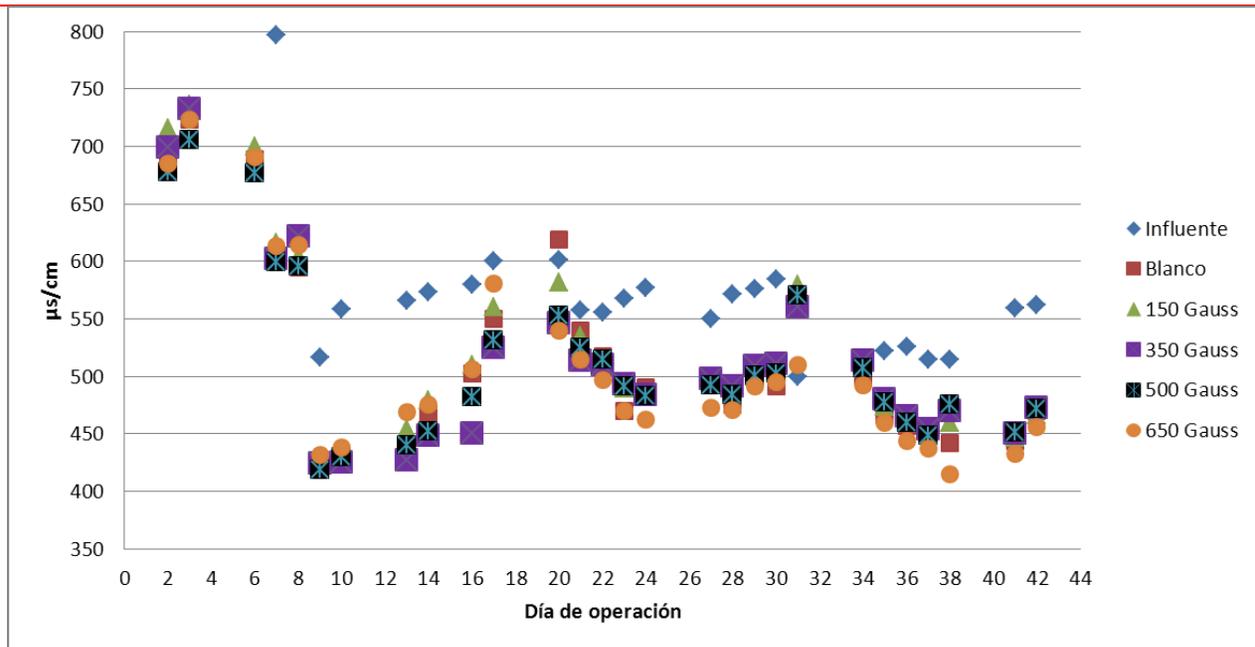


Ilustración 5.10 Variación de la conductividad eléctrica durante el experimento 1 con campo magnético

Sólidos suspendidos totales y sólidos suspendidos volátiles (SST Y SSV)

Los reactores se inocularon con lodos de la planta de tratamiento de aguas residuales con una concentración inicial de 7500 mg/L de SST y de 400 mg/L de sólidos suspendidos volátiles. Después de 20 días de operación los lodos se estabilizaron y trabajaron con una concentración alrededor de 5000 mg/L de sólidos suspendidos totales y de 3000 mg/L de sólidos suspendidos volátiles. No hubo diferencia en el crecimiento de la biomasa entre el reactor que trabajó sin campo magnético (reactor blanco) y los reactores que utilizaron campo magnético, como se muestra en las ilustraciones 5.10 y 5.11.

Otros parámetros de operación a los cuales se les dio seguimiento fue al oxígeno disuelto y el potencial de óxido-reducción.

Los reactores en general trabajaron con una concentración de oxígeno disuelto en la fase aerobia de 5 mg/L y un potencial de óxido reducción de 220 mv.

En la fase anóxica el oxígeno disuelto varió entre 0.6 y 0.1 mg/L y el potencial de óxido-reducción entre -20 y -50 mv.

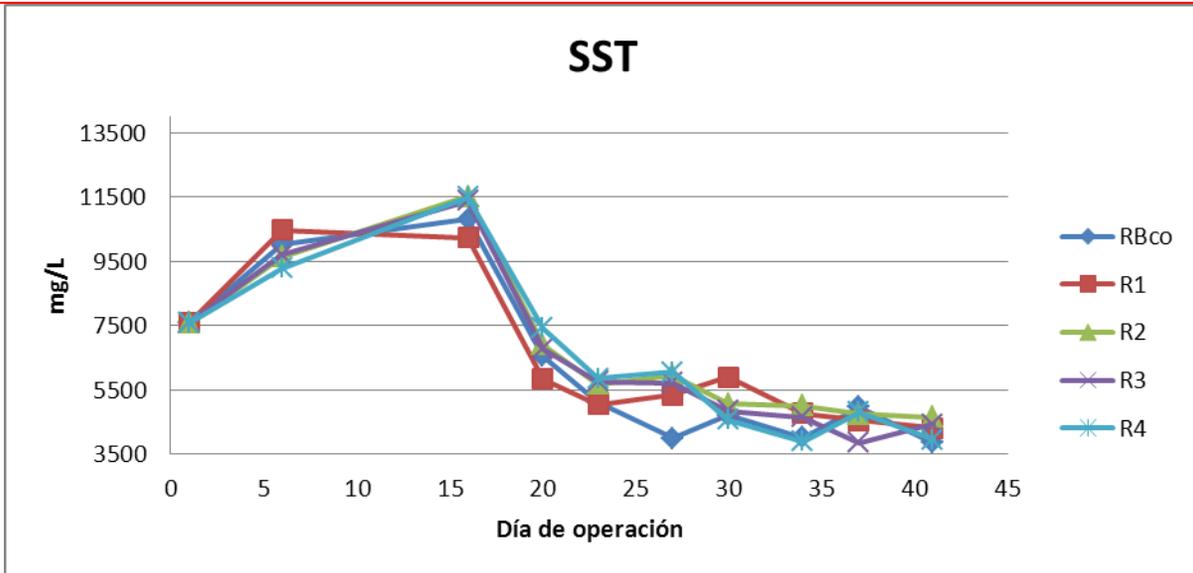


Ilustración 5.11 Comportamiento de los SST del experimento 1

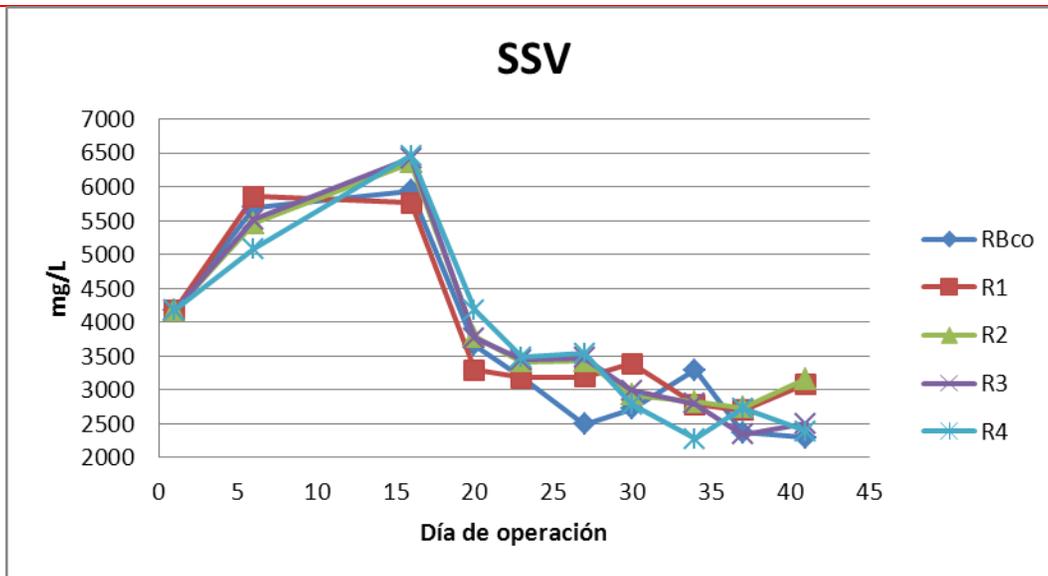


Ilustración 5.12 Comportamiento de los SSV del experimento 1.

Remoción materia orgánica y nutrientes en los reactores

Remoción de materia orgánica

La remoción de la materia orgánica medida como DQO en los reactores se muestra en la tabla .

Se puede observar que los reactores fueron alimentados con un agua residual municipal con una concentración promedio de DQO de 271.6 mg/L. La concentración promedio de DQO en el agua tratada fue igual para el reactor blanco y el reactor que recibió una intensidad de campo magnética de 150 Gauss. Para los demás reactores la concentración de DQO en el agua tratada fue ligeramente menor en la medida en que la intensidad de campo magnético aplicada al reactor se incrementó. La concentración promedio de DQO del agua tratada en los reactores varió entre 37 y 24 mg/L, estas concentraciones corresponden al reactor testigo y al reactor que trabajó con una intensidad de campo magnético de 650 Gauss. Que corresponde a remociones de DQO de 86 y 91% respectivamente. Sin embargo esta diferencia no es significativa. Tabla 5.2 y la ilustración 5.13

Tabla 5.2 Demanda química de oxígeno

| Día de operación | DQO Efluente | | | | | |
|------------------|--------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | Influyente | Rbco | R1 | R2 | R3 | R4 |
| B (Gauss) | | 0 | 150 | 350 | 500 | 650 |
| 16 | 175.7 | 17.50 | 12.60 | 27.60 | 16.40 | 15.90 |
| 20 | 443 | 41.16 | 38.60 | 50.90 | 29.60 | 17.16 |
| 23 | 257.2 | 48.70 | 44.10 | 48.70 | 44.86 | 36.16 |
| 27 | 183.19 | 21.91 | 39.66 | 29.16 | 27.66 | 22.00 |
| 30 | 225.7 | 52.90 | 52.10 | 26.16 | 39.40 | 26.60 |
| 34 | 385.4 | 42.90 | 40.90 | 28.66 | 12.41 | 23.00 |
| 37 | 230.95 | 38.91 | 31.16 | 44.41 | 44.16 | 28.00 |
| 41 | 314.72 | 37.16 | 36.66 | 38.91 | 36.91 | 35.00 |
| Promedio | 271.59 | 37.71 | 37.02 | 36.51 | 30.64 | 24.12 |

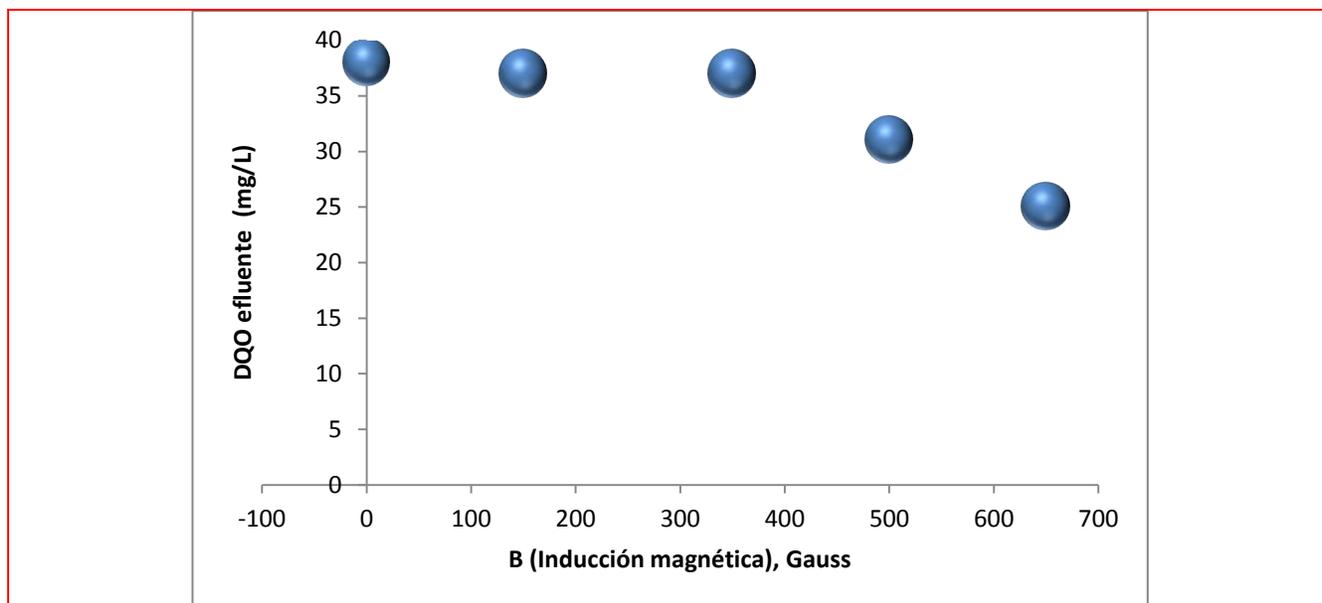


Ilustración 5.13 Variación de la DQO del efluente para diferentes inducciones magnéticas

También se graficó la remoción de materia orgánica en función de la carga aplicada al reactor. Se observa que para las menores cargas de 0.16 g DQO/L.d el comportamiento del reactor blanco es similar al de mayor intensidad de campo magnético y en la medida que aumenta la carga hasta 0.47 g DQO/L.d las mayores remociones se obtienen con los reactores sometidos a mayor intensidad de campo magnético de 500 y 650 Gauss respectivamente. Sin embargo la diferencia en los porcentajes de remoción es de solo 5%. Tabla 5.3 e ilustración 5.14

Tabla 5.3 Porcentaje de remoción de DQO para diferentes cargas

| Carga g DQO/L.d | % remoción de DQO | | | | |
|--------------------|-------------------|-----|-----|-----|-----|
| | Blanco | 150 | 350 | 500 | 600 |
| 0.16 | 89 | 86 | 84 | 88 | 89 |
| 0.3 | 81 | 83 | 81 | 83 | 86 |
| 0.4 | 89 | 90 | 89 | 89 | 90 |
| 0.47 | 90 | 90 | 90 | 95 | 95 |

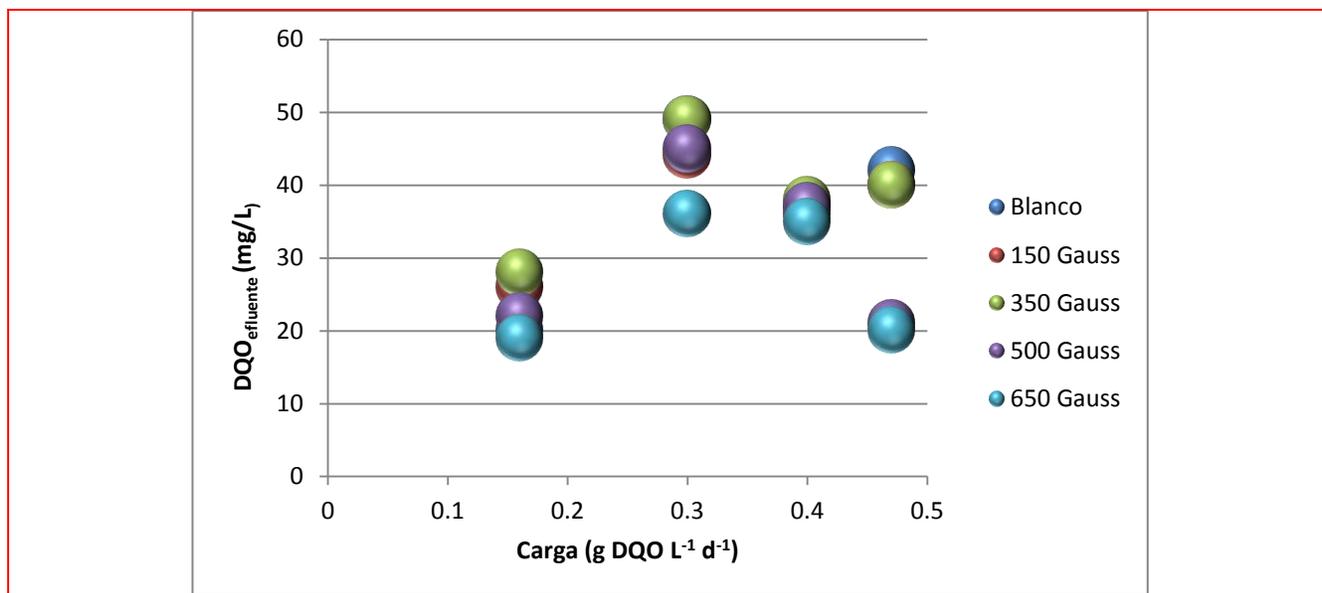


Ilustración 5.14 DQO del efluente para diferentes cargas e intensidades de campo magnético

Remoción de nitrógeno

En la tabla 5.4 se observa la concentración de nitrógeno presente en el agua residual sin tratamiento o influente, en diferentes días de operación. La concentración de nitrógeno total (NT) fue en promedio de 25.24 mg/L con variación de sólo 1.48 unidades. De esta concentración 22.34 mg/L es de nitrógeno amoniacal y corresponde una al 88.5% y el restante 2.9 mg/L (11.5%) corresponde a nitrógeno orgánico.

Tabla 5.4 Concentración de nitrógeno en el agua residual

| Días | NT | N-NH ₃ | N-org |
|----------|-------|-------------------|-------|
| 9 | 25.2 | 20.1 | 5.1 |
| 16 | 25 | 21.6 | 3.4 |
| 23 | 27 | 24 | 3 |
| 30 | 23 | 22 | 1 |
| 37 | 26 | 24 | 2 |
| Promedio | 25.24 | 22.34 | 2.9 |

| | | | |
|------|------|------|------|
| D.S. | 1.48 | 1.67 | 1.54 |
|------|------|------|------|

A continuación se presentará el balance de nitrógeno en el agua tratada en los diferentes reactores para esta etapa de tratamiento.

Reactor blanco.

Este reactor trabaja sin campo magnético. Se observa que el agua tratada en este reactor deja una concentración promedio de nitrógeno total de 8 mg/L que corresponde a una remoción global de 68.5 %. En este reactor queda una concentración de nitrógeno amoniacal de 0.23 mg/L. La concentración de nitratos es de 7.16 mg/L. De los cuales 5.56 mg/L corresponde a nitratos y 1.6 mg/L a nitritos. El nitrógeno orgánico es de 0.68 mg/L.

Tabla 5.5 Comportamiento del reactor blanco

| Días | NT | N-NH ₃ | N-NO ₃ ⁻ | N-NO ₂ ⁻ | N-org |
|----------|------|-------------------|--------------------------------|--------------------------------|-------|
| 9 | 4 | 1 | 2.6 | 0 | 0.4 |
| 16 | 6 | 0.15 | 4.4 | 0 | 1.45 |
| 23 | 18 | 0 | 10.8 | 6 | 1.2 |
| 30 | 6 | 0 | 5 | 1 | 0 |
| 37 | 6 | 0 | 5 | 1 | 0 |
| Promedio | 8 | 0.23 | 5.56 | 1.6 | 0.61 |
| D.S. | 5.66 | 0.44 | 3.09 | 2.51 | 0.68 |

Reactor R1 (150 Gauss)

Este reactor trabaja con una intensidad de campo magnético de 150 Gauss. Se observa que el agua tratada en este reactor deja una concentración promedio de nitrógeno total de 9.6 mg/L que corresponde a una remoción global de 62 %. En este reactor queda una concentración de nitrógeno amoniacal de 0.24 mg/L. La concentración de nitratos es de 7.08 mg/L. De los cuales 6.66 mg/L corresponde a nitratos y 0.42 mg/L a nitritos. El nitrógeno orgánico es de 1.74 mg/L. Tabla 5.6

Tabla 5.6 Balance de nitrógeno en el efluente del reactor R1 (150 Gauss)

| Días | NT | N-NH ₃ | N-NO ₃ ⁻ | N-NO ₂ ⁻ | N-org |
|----------|------|-------------------|--------------------------------|--------------------------------|-------|
| 9 | 7 | 1.1 | 2.3 | 0 | 3.6 |
| 16 | 9 | 0.1 | 6 | 2.1 | 0.8 |
| 23 | 16 | 0 | 12.6 | 0 | 3.4 |
| 30 | 11 | 0 | 7.4 | 0 | 3.6 |
| 37 | 5 | 0 | 5 | 0 | 0 |
| Promedio | 9.6 | 0.24 | 6.66 | 0.42 | 2.28 |
| D.S. | 4.22 | 0.48 | 3.81 | 0.94 | 1.74 |

Reactor R2 (350 Gauss)

Este reactor trabaja con una intensidad de campo magnético de 350 Gauss. Se observa que el agua tratada en este reactor tuvo una concentración promedio de nitrógeno total de 6.8 mg/L que corresponde a una remoción global de 73 %. La cual es superior a las obtenidas con el reactor blanco y el reactor R1. En este reactor queda una concentración de nitrógeno amoniacal de 0.22 mg/L. La concentración de nitratos es de 5.72 mg/L. De los cuales 5.52 mg/L corresponde a nitratos y 0.2 mg/L a nitritos. El nitrógeno orgánico es de 0.86 mg/L. Tabla 5.7

Tabla 5.7 Balance de nitrógeno en el efluente del reactor R2 (350 Gauss)

| Días | NT | N-NH ₃ | N-NO ₃ ⁻ | N-NO ₂ ⁻ | N-org |
|------|----|-------------------|--------------------------------|--------------------------------|-------|
| 9 | 6 | 1 | 2.3 | 0 | 2.7 |
| 16 | 7 | 0.1 | 5.9 | 1 | 0 |
| 23 | 8 | 0 | 8 | 0 | 0 |
| 30 | 9 | 0 | 7.4 | 0 | 1.6 |
| 37 | 4 | 0 | 4 | 0 | 0 |

| | | | | | |
|----------|------|------|------|------|------|
| Promedio | 6.8 | 0.22 | 5.52 | 0.2 | 0.86 |
| D.S. | 1.92 | 0.44 | 2.37 | 0.45 | 1.24 |

Reactor R3 (500 Gauss)

Este reactor trabaja con una intensidad de campo magnético de 500 Gauss. Se observa que el agua tratada en este reactor tuvo una concentración promedio de nitrógeno total de 5.2 mg/L que corresponde a una remoción global de 79 %. La cual es superior a las obtenidas con el reactor blanco y los reactores R1 y R2. En este reactor queda una concentración de nitrógeno amoniacal de 0.12 mg/L. La concentración de nitratos es de 4.4 mg/L. No hubo presencia de nitritos en el efluente de este reactor. El nitrógeno orgánico es de 0.75 mg/L. Tabla 5.8

Tabla 5.8 Balance de nitrógeno en el efluente del reactor R3 (500 Gauss)

| Días | NT | N-NH ₃ | N-NO ₃ ⁻ | N-NO ₂ ⁻ | N-org |
|----------|------|-------------------|--------------------------------|--------------------------------|-------|
| 9 | 3 | 0.3 | 2.7 | 0 | 0 |
| 16 | 5 | 0.2 | 3 | 0 | 1.8 |
| 23 | 9 | 0.1 | 8 | 0 | 0.9 |
| 30 | 5 | 0 | 5 | 0 | 0 |
| 37 | 4 | 0 | 3.5 | 0 | 0.5 |
| Promedio | 5.2 | 0.12 | 4.44 | 0 | 0.64 |
| D.S. | 2.28 | 0.13 | 2.18 | 0.00 | 0.75 |

Reactor R4 (650 Gauss)

Este reactor trabaja con una intensidad de campo magnético de 650 Gauss. Se observa que el agua tratada en este reactor tuvo una concentración promedio de nitrógeno total de 3.6 mg/L que corresponde a una remoción global de 85.7 %. La cual es superior a las obtenidas con el reactor blanco y los reactores R1, R2 y R3. En el agua tratado no se detectó nitrógeno amoniacal. Solo quedó una concentración 3.2 mg/L de nitratos y 0.4 mg/l de nitrógeno orgánico.

Tabla 5.9 Balance de nitrógeno en el efluente del reactor R3 (650 Gauss)

| Días | NT | N-NH ₃ | N-NO ₃ ⁻ | N-NO ₂ ⁻ | N-org |
|----------|------|-------------------|--------------------------------|--------------------------------|-------|
| 9 | 2 | 0 | 2 | 0 | 0 |
| 16 | 4 | 0 | 3 | 0 | 1 |
| 23 | 5 | 0 | 4 | 0 | 1 |
| 30 | 4 | 0 | 4 | 0 | 0 |
| 37 | 3 | 0 | 3 | 0 | 0 |
| Promedio | 3.6 | 0 | 3.2 | 0 | 0.4 |
| D.S. | 1.14 | 0.00 | 0.84 | 0.00 | 0.55 |

Los resultados del experimento muestran que el incremento del campo magnético incrementa la remoción de nitrógeno durante el proceso biológico. En la gráfica se puede observar esta tendencia, la cual es más notoria a partir de los 350 Gauss.

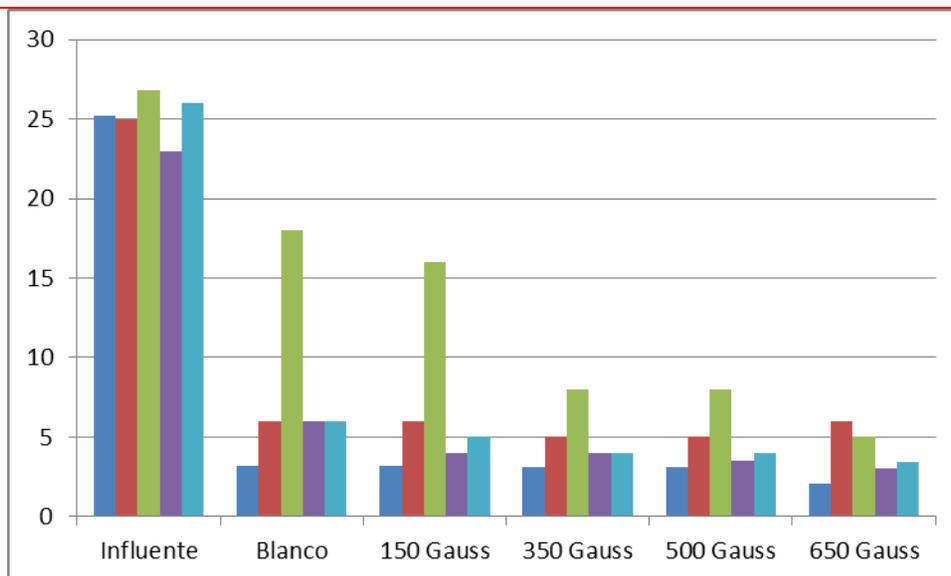


Ilustración 5.15 Remoción de nitrógeno con diferentes intensidades de campo magnético

Remoción de fósforo

La remoción de fósforo total durante el experimento fue muy baja alrededor del 10% y no se observó diferencia entre la remoción obtenida en el reactor blanco y en el reactor con imanes, como se observa en la tabla 5.10.

Tabla 5.10 Concentración de fósforo total en el agua tratada con diferentes intensidades de campo magnético

| Días | Influente | Blanco | 150 Gauss | 350 Gauss | 500 Gauss | 650 Gauss |
|------------|-----------|--------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| 9 | 26.4 | 21.1 | 21 | 20.7 | 20.4 | 20.8 |
| 16 | 19.7 | 17.2 | 18.9 | 17.8 | 18.4 | 18.4 |
| 23 | 26.7 | 23.7 | 24.7 | 22.7 | 24.6 | 22.4 |
| 30 | 28.6 | 26 | 24.5 | 25.3 | 25 | 24.6 |
| 37 | 28.2 | 28.1 | 27.5 | 28.1 | 26.6 | 26.3 |
| Promedio | 25.92 | 23.22 | 23.32 | 22.92 | 23 | 22.5 |
| D.S. | 3.60 | 4.26 | 3.38 | 3.99 | 3.44 | 3.10 |
| % remoción | | 10.5 | 10.3 | 11.5 | 11.2 | 13.1 |

2. ETAPA.

En la segunda etapa de la experimentación los reactores trabajaron con tiempos de residencia hidráulica de 4 horas en fase aerobia y 2.0 horas en fase anóxica, con el fin de observar el comportamiento de los reactores con bajos tiempos de residencia hidráulica y campos magnético. La duración de esta etapa fue de 30 días.

4 horas fase aerobia- 2 horas fase anóxica

Los resultados obtenidos durante esta fase experimental se muestran a continuación:

Parámetros de operación

pH

El pH del influente tuvo en promedio 7.42 unidades con una desviación estándar ± 0.24 unidades. El reactor blanco que trabajaba sin campo magnético tuvo un pH promedio de operación de 7.8 unidades con un coeficiente de variación ± 0.10 unidades. Los reactores que trabajaban con campo magnético tienen en promedio un pH de operación, superior como se observa en la figura . El reactor que trabajó con un campo magnético de 150 Gauss, tuvo un promedio de 7.94 unidades de pH y una desviación estándar de ± 0.07 unidades. El reactor que estuvo sometido a un campo magnético de 300 Gauss tuvo un promedio de 7.95 unidades de pH y una desviación estándar de ± 0.08 unidades. El reactor con un campo magnético de 500 Gauss, trabajó con un pH promedio de 7.95 unidades y una desviación estándar de ± 0.10 unidades y el reactor que estuvo sometido a un campo magnético de 650 Gauss tuvo un promedio de 7.97 unidades y una desviación estándar de ± 0.26 unidades. Se observa que en general el pH de operación de los reactores aumenta ligeramente con la aplicación del campo magnético. El incremento no es significativo. Ilustración 5.16

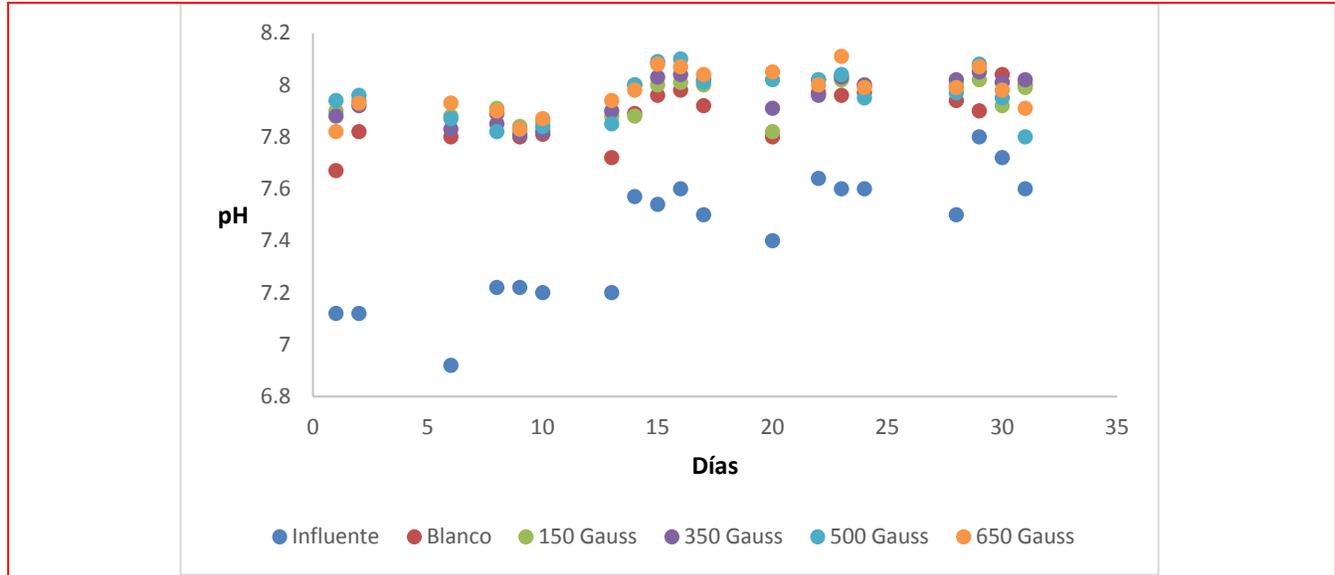


Ilustración 5.16 Variación del pH durante el experimento fase 2 con campo magnético

Conductividad

El comportamiento de la conductividad eléctrica se muestra en la ilustración 5.17. La conductividad del influente tuvo un valor promedio de 532 $\mu\text{S}/\text{cm}$. La conductividad del agua residual tratada en cada reactor tuvo un ligero descenso en la conductividad. Este descenso es similar para el reactor blanco y los que recibieron una intensidad de campo magnético de 150 y 300 Gauss que presentaron una conductividad eléctrica promedio de 450 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Los reactores que recibieron mayor campo magnético tuvieron una conductividad eléctrica promedio de operación entre 445 y 440 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Esta ligera reducción de la conductividad eléctrica en el agua tratada indica una precipitación de sales, en los reactores que trabajan con mayor intensidad de campo magnético. Este mismo comportamiento se presentó la fase 1 del experimento.

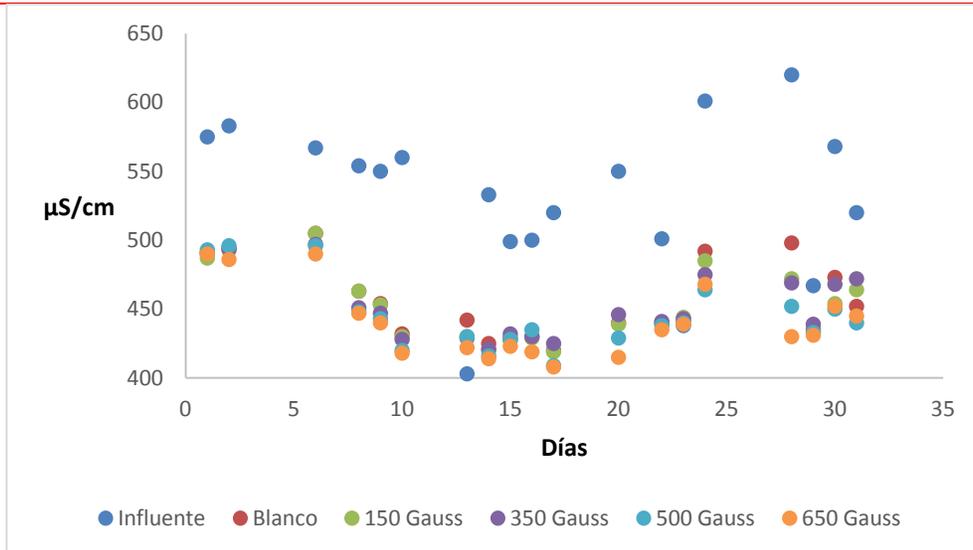


Ilustración 5.17 Variación de la conductividad eléctrica durante el experimento 2 con campo magnético

Sólidos suspendidos totales y sólidos suspendidos volátiles (SST Y SSV)

Los reactores iniciaron esta etapa y permanecieron con una concentración promedio de 4000 mg/L de sólidos suspendidos totales. Los sólidos suspendidos volátiles, que es una medida indirecta de los microorganismos presentes en el reactor, trabajaron con concentraciones promedio de 2600 mg/L, el blanco y de 2900 mg/L los reactores campo magnético. Estas concentraciones son adecuadas para la realización de los procesos biológicos.

El oxígeno disuelto en los reactores en la fase aerobia se mantuvo arriba de los 3 mg/L. En la fase anóxica el oxígeno disuelto varió entre 0.2 y 0.1 mg/L.



Ilustración 5.18 Comportamiento de los SST en el experimento 2

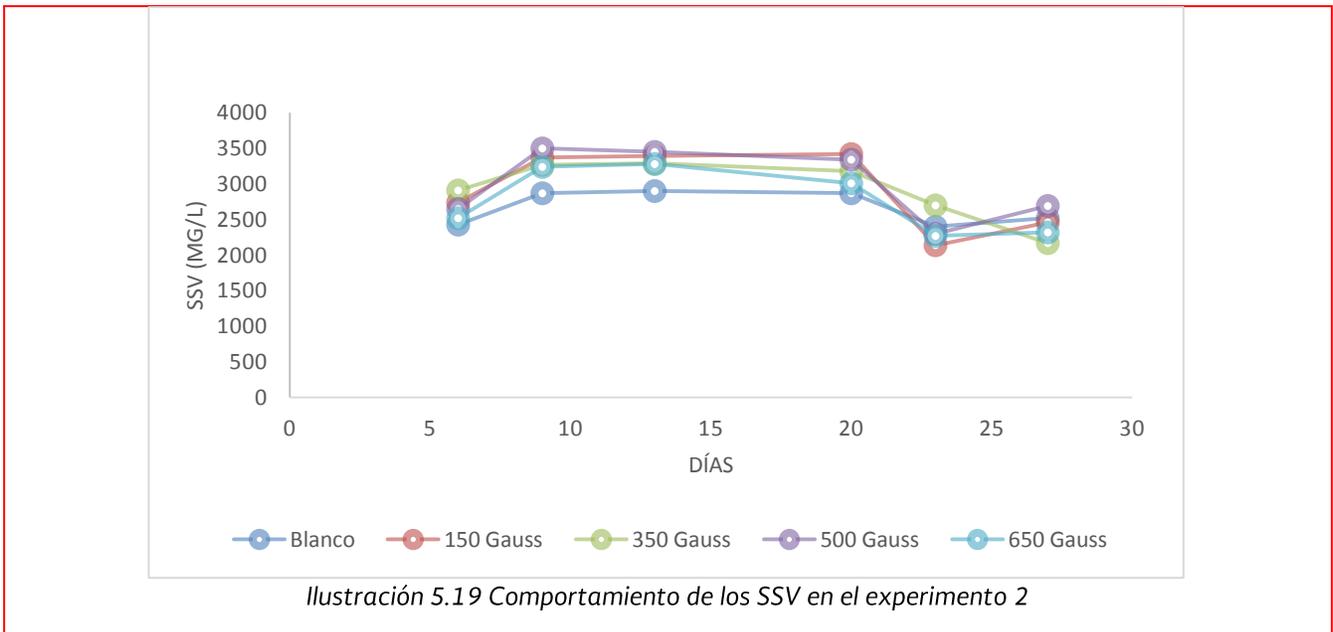


Ilustración 5.19 Comportamiento de los SSV en el experimento 2

Remoción materia orgánica y nutrientes en los reactores

Remoción de materia orgánica

Los reactores trabajaron con una DQO promedio de 318 mg/L. tabla 5.11. Se observa que la remoción de DQO es más o menos constante en los reactores entre el 89 y 92%. Al sacar el promedio de los reactores durante el período de estudio se observa que los reactores que recibieron intensidad de campo magnético de 350 y 650 Gauss obtuvieron remociones de 90.4 y 92.3%. Estos resultados son mayores que el porcentaje de remoción promedio del blanco que fue de 89.9%, sin embargo esta diferencia no es significativa. Ilustración 5.20

Tabla 5.11 Concentraciones de DQO en el influente y efluente de los diferentes reactores

| Días | Influente | Blanco | 150 Gauss | 350 Gauss | 500 Gauss | 650 Gauss |
|------------|-----------|--------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| 6 | 385.98 | 29.66 | 28.91 | 25.6 | 31.47 | 25 |
| 9 | 385.98 | 29.66 | 28.91 | 25.6 | 31.47 | 25 |
| 13 | 181.94 | 25.91 | 25.81 | 21.16 | 38.66 | 30 |
| 16 | 343.97 | 14.66 | 18.41 | 11.9 | 34.66 | 6.9 |
| 20 | 231.95 | 29.41 | 28.1 | 25.16 | 23.66 | 20 |
| 23 | 386.48 | 48.66 | 51.15 | 50.66 | 44.66 | 29 |
| 27 | 327.72 | 40.66 | 39.16 | 34.66 | 27.41 | 30 |
| 30 | 301.47 | 40.6 | 36.9 | 49.6 | 55.9 | 31 |
| Promedio | 318.2 | 32.4 | 32.16875 | 30.55 | 35.9 | 24.6 |
| % Remoción | | 89.8 | 89.9 | 90.40 | 89.7 | 92.26 |

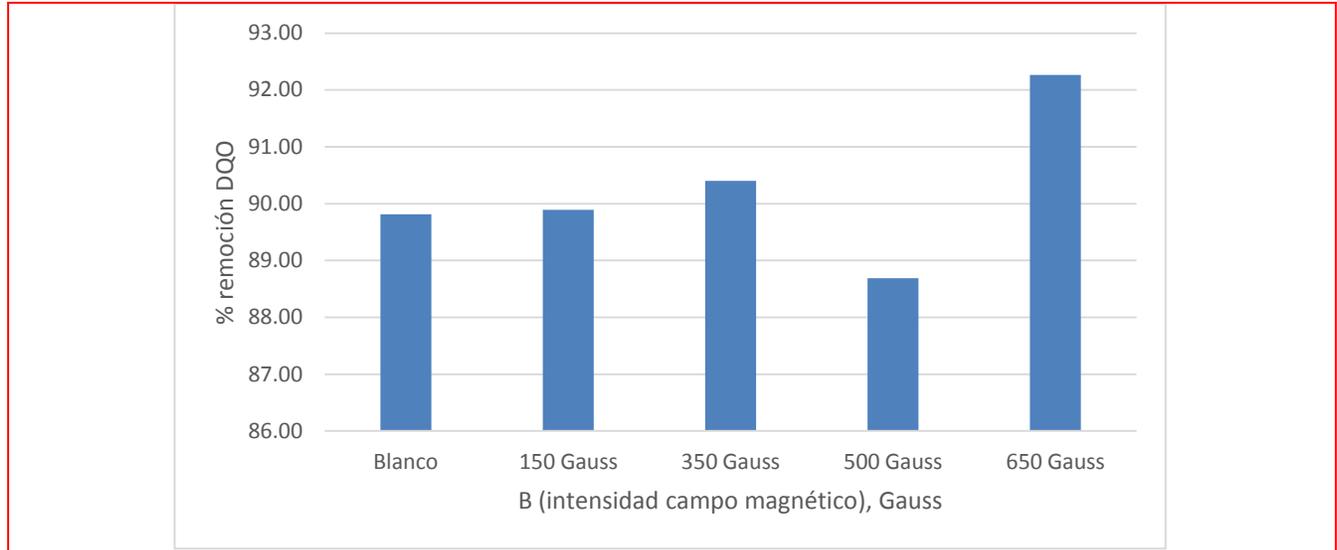


Ilustración 5.20 Remoción de DQO (%) en reactores durante el 2 experimento.

Remoción de nitrógeno

En la ilustración se observa la remoción de nitrógeno total a diferentes intensidades de campo magnético y con diferentes concentraciones de nitrógeno amoniacal en el influente. En todos los experimentos se obtuvo una mayor remoción de nitrógeno total con mayor cantidad de campo magnético. El incremento en la remoción de nitrógeno total es alrededor del 30%

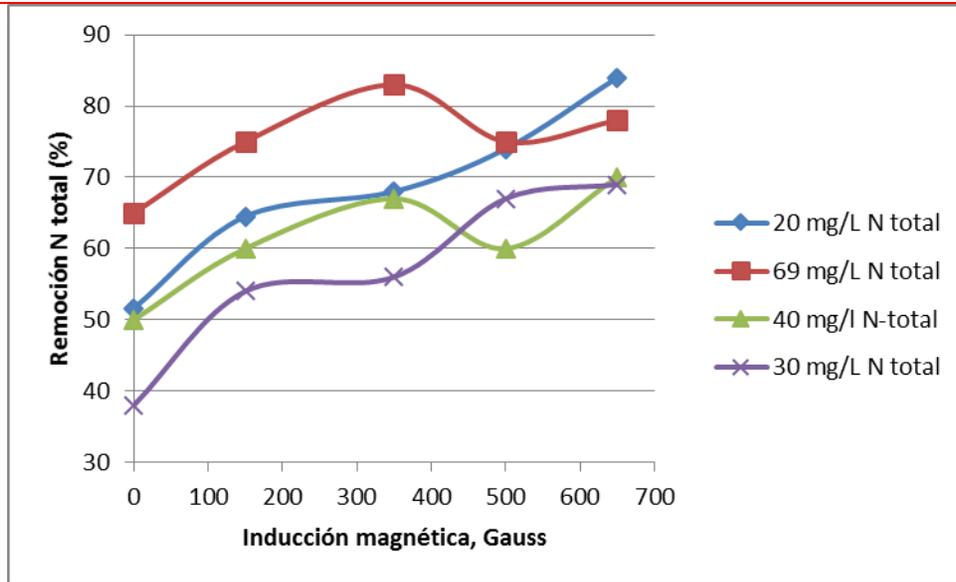


Ilustración 5.21 Remoción de nitrógeno con diferentes intensidades de campo magnético

Remoción de fósforo

La remoción de fósforo fue muy baja durante el experimento y no se observa un aporte del campo magnético en la remoción de este parámetro.

Tabla 5.12 Concentración de fósforo en los efluentes de los reactores

| Influente | PT | | | | |
|-----------|--------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| | Blanco | 150 Gauss | 350 Gauss | 500 Gauss | 650 Gauss |
| 16.7 | 15.6 | 15.9 | 16.6 | 16.7 | 16.2 |
| 16.4 | 11.9 | 12.5 | 15.8 | 12.9 | 16.2 |
| 16.2 | 14.1 | 16.1 | 13.2 | 15.2 | 14.2 |
| 20.1 | 11.6 | 11 | 11.6 | 11.4 | 10 |

Conclusiones

Se entregaron a la industria BASF de Puebla dos dispositivos magnéticos para su instalación y pruebas en un circuito de enfriamiento.

Los resultados de los experimentos del uso del campo magnético como auxiliar en el tratamiento del agua residual indican que la aplicación de un campo magnético de baja intensidad (>500 Gauss), permite incrementar entre un 25 y 30% la remoción de nitrógeno total comparado con un tratamiento similar sin aplicación de campo magnético.

Se debe continuar la investigación para definir las mejores condiciones de operación y la forma más adecuada de aplicar el campo magnético para mejorar los resultados obtenidos.

Bibliografía

- Aksay, I.A. (1992). Hierarchically structured materials. MRS Proceeding, 255.
- Aksay, I.A., (1996). Biomimetic Patway for assembling inorganic thin film. Science, Vo. 273.
- Alvarez, A.E., A.G. Sanchez and X. Querol. (2003). Purification of metal electroplating waste waters using zeolites. Water Res., 37: 4855-4862.
- Aorkas, M., D. Tsiourvas and C.M. Paleos. (2003). Functional dendrimeric “nanosponges” for the removal of polycyclic aromatic hydrocarbons from water. Chem. Mater, 14: 2844-2847.
- Balogh, L., D.R. Swanson, D.A. Tomalia, G.L. Hagnauer and A.T. McManus. (2001). Dendrimersilver complexes and nanocomposites as antimicrobial agents. Nano. Lett., 1: 18-21.
- Batarseh, K.I. (2004). Anomaly and correlation of killing in the therapeutic properties of silver (I) chelation with glutamic and tartaric acids. J. Antimicrob. Chemother., 54: 546-548.
- Bhattacharya, D. and R.K. Gupta. (2005). Nanotechnology and potential of microorganisms. Crit Rev Biotechnol, 25:199-204.
- Bishop, J. (1990). Surface modified drug nanoparticles. U.S. Patent application. Docket 61894 Filed 9/17/90.
- Bosman, A.W., H.M. Janssen and E.W. Meijer. (1999). About dendrimers: structure, physical properties and applications. Chem. Rev., 99: 1665-1688.
- Brittany, L., V. Carino, J. Kuo, L. Leong and R. Ganesh. (2006). Adsorption of organic Compounds to metal oxide nanoparticles (Conference presentation is part of: General Environmental).
- Brothers, H.M., L.T. Piehler and D.A Tomalia. (1998). Slab-gel and capillary electrophoretic characterization of polyamidoamine dendrimers. J. Chromatogr., 814: 233-246.
- CEA-IMTA. (2012). Actualización del estudio de Calidad del agua del rio Santiago (desde su nacimiento en el lago de Chapala Hasta la presa Santa Rosa) tercera etapa. Comisión Estatal de Agua de Jalisco. Instituto Mexicano de Tecnología del Agua.
- Chen, Y., L. Wang, S. Jiang and H.J. Yu. (2003). Study on novel antibacterial polymer materials preparation of zeolite antibacterial agents and antibacterial polymer composite and their antibacterial properties. J. Polymer. Mater., 20: 279-284.
- Chohan, Z.H., C.T. Suparna and A. Scozzafava. (2004). Metalloantibiotics: Synthesis and antibacterial activity of cobalt (II), nickel (II) and zink (II) complex of kefzol. J. Enz. Inh. Med. Chem., 19: 79-84.
- Cik, G., H. Bujdakova, F. Sersen. (2001). Study of fungicidal and antibacterial effect of the Cu (II) complexes of thiophene oligomers synthesized in ZSM-5 zeolite channels. Chemosphere, 44:313-319.

- CONAGUA. (2012). Atlas Digital del Agua en México. (2012). Sistema Nacional de Información del Agua. Disponible en: www.conagua.gob.mx/atlas/.
- Diallo, M.S., S. Christie, P. Swaminathan, J.H. Johnson and W.A. Goddard. (2005). Dendrimer enhanced ultra-filtration recovery of Cu (II) from aqueous solutions using Gx-NH₂-PAMAM dendrimers with ethylene diamine core. *Environ. Sci. Technol.*, 39: 1366-1377.
- Fischer, M. and F. Vo. (1999). Dendrimers: from design to application: a progress report, *Angew. Chem., Intl. Ed. Engl.*, 38: 884-905.
- Fontana, R., G. Amalfitano, L. Rossi, and G. Satta. (1992). Mechanisms of resistance to growth inhibition and killing by beta-lactam antibiotics in enterococci. *Clin. Infect. Dis.*, 15: 486-489.
- Frechet, J. M.J and Tomalia D. A. (2001). Dendrimers and other Dendritic polymers. Edited by Copyright © 2001 John Wiley & Sons Ltd. ISBNs: 0-471-63850-1 (Hardback); 0-470-84582-1 (Electronic). Disponible en: <http://m.doko.vn/tai-lieu/dendrimers-and-other-dendritic-polymers-1737206#>.
- Frechet, J.M.J. and D.A. Tomalia. (2001). Dendrimers and other dendritic polymers. New York: Wiley and Sons.
- Friedlander, S.K. (1998). Synthesis of nanoparticles and their agglomerates: Aerosol reactors. In Rand D status and trends, ed. Siegel et al. (CITATION).
- Furno, F., K.S. Morley, B. Bong, B.L. Sharp, P.L. Arnold, S.M. Howdle, R. Bayston, P.D. Brown, P.D. Winship and H.J. Reid. (2004). Silver nanoparticle and polymeric medical device: A new approach to prevention of infection. *J. Anti. Chemo.*, 54: 1019-1024.
- Garduño, H. (2003). Administración de derechos de agua Experiencias, asuntos relevantes y lineamientos. Organización de las Naciones Unidas para la Agricultura y la Alimentación, FAO. Roma. Disponible en: <ftp://ftp.fao.org/docrep/fao/006/y5062s/y5062s00.pdf>.
- Glavee G. N., Kenneth J. Klabunde , Christopher M. Sorensen , George C. Hadjipanayis. (1995). Chemistry of Borohydride Reduction of Iron(II) and Iron(III) Ions in Aqueous and Nonaqueous Media. Formation of Nanoscale Fe, FeB, and Fe₂B Powders . *Inorg. Chem.*, 1995, 34 (1), pp 28–35. DOI: 10.1021/ic00105a009.
- Graveland, B.J.F. and C.G. Kruif. (2006). Unique milk protein based nanotubes: Food and nanotechnology meet. *Trends Food Sci. Technol.*, 17: 196-203.
- Guevara, S.; Arellano, O.; Jean Fricke, J. (2013). Ríos tóxicos: Lerma y Atoyac. La historia de negligencia continúa. Greenpeace. Disponible en: <http://www.greenpeace.org/mexico/Global/mexico/Docs/2014/toxicos/Rios%20t%C3%B3xicos%20Lerma%20y%20Atoyac-WEB.pdf>.
- Hongwei Gu, Pak-Leung Ho, Kenneth WT, Tsang, Chun-Wing Yu and Bing Xu. (2003). Using biofunctional magnetic nanoparticles to capture Gram-negative bacteria at an ultra-low concentration. *Chem. Commun.*, 2003, 1966-1967. DOI: 10.1039/B305421G.
- Ichinose, N., Y. Ozaki and S. Kashu. (1992). Superfine particle technology. Springer, London, (Book).

- Ishibashi, K.I. (2000). Generation and deactivation processes of super oxide formed on TiO₂ film illuminated by very weak UV light in air or water. *J. Phys. Chem. B*, 104: 4934-4938.
- Islam, M.S., H.M. Motahar, Banu, L. Arjuman, C. Sultana and M.A. Quadir. (2003). Antibacterial and antifungal activity of mixed ligand complexes of oxovanadium (IV), titanium (III) and cadmium (II) metal ions. *Oriental J. Chem.*, 19: 547-554.
- Jain, P. and T. Pradeep. (2005). Potential of silver nanoparticle-coated polyurethane foam as an antibacterial water filter. *Biotech. Bioeng.*, 90: 59-63.
- Jredget, E.E, H.A. Shankowsky, A. Groeneveld and R. Rurrell. (1998). Antibacterial nature of Ag used in infectious wound. *J. Burn Care Rehabil.*, 19: 531-537.
- Jung, J.Y., Y.C. Chung, H.S. Shin and D.H. Son. (2004). Enhanced ammonia nitrogen removal using consistent biological regeneration and ammonium exchange of zeolite in modified SBR process. *Water Res.*, 38: 347-354.
- Lakshmi, S., S.S.P. Kumar and A. Jayakrishnan. (2002). Bacterial adhesion onto azidated poly (vinyl chloride) surfaces. *J. Biome. Mat. Res.*, 61: 26-32.
- Li, G. (2000). A study of pyridinium-type functional polymers. Behavioral features of the antibacterial activity of insoluble pyridinium-type polymers. *J. App. Pol. Sci.*, 78: 676-684.
- Lin, J. (2002). Bactericidal properties of flat surfaces and nanoparticles derivatized with alkylated polyethylene imines. *Biotec. Prog.*, 18:1082-1086.
- Lorenceanu, E., A.S. Utada, D.R. Link, G. Cristobal, M. Joanicot and D.A. Weitz, 2005. Generation of polymerosomes from double-emulsions. *Langmuir*, 21: 9183-9186.
- Mamadou, S.D. and N. Savage. (2005). Nanoparticles and water quality. *J. Nano. Res.*, 7: 325-330.
- Maraval, V., A.M. Caminade, J.P. Majoral and J.C. Blais. (2003). Dendrimer design: how to circumvent the dilemma of a reduction of steps or an increase of function multiplicity. *Angew. Chem., Intl. Ed. Engl.*, 42: 1822-1826.
- Maraval, V., J. Pyzowski, A.M. Caminade, J.-P. Majoral. (2003). LegoQ chemistry for the straightforward synthesis of dendrimers, *J. Org. Chem.* 68: 6043-6046.
- Marcosa, M. y Serrano, J. L.. Polímeros Dendríticos. *An. Quím.* (2009). 105(2), 103-110. © 2009 Real Sociedad Española de Química. www.rseq.org.
- Mclean, R.J.C., A.A. Hussain, M. Sayer, P.J. Vincent, D.J. Hughes and T.J.N. Smith. (1993). Antibacterial activity of multilayer silver copper surface-films on catheter material. *Can. J. Microbiol.*, 39: 895-899.
- Moran, J.R., J.L. Elechiguerra, A. Camacho, K. Holt, J.B. Kouri, J.T. Ramirez and M.J. Yacaman. (2005). The bactericidal effect of silver nanoparticles. *Nanotech*, 16: 2346-2353.
- Murr L.E. (2006). Biological Issues in Materials Science and Engineering: Inter disciplinary and the Bio-Materials Paradigm. *JOM* 2006, Vol. 58, No.7, pp. 23-33. Disponible en: <http://www.tms.org/pubs/journals/jom/0607/murr-0607.html>.

- Nair, A.S. and T. Pradeep. (2004). Reactivity of Au and Ag nanoparticles with halocarbons. *Applied Nanoscience*, pp: 59-63.
- Nichols, W.T., T. Kodaira, Y. Sasaki, Y. Shimizu, T. Sasaki and N. Koshizaki. (2006). Zeolite LTA Nanoparticles Prepared by Laser-Induced Fracture of Zeolite Microcrystals. *J. Phys. Chem.*, 110: 83-89.
- Oberdörste, G. (2001). Pulmonary effects of inhaled ultrafine particles. *Intl. Arch. Occup. Environ. Health*, 74: 1-8.
- Park, K.D. (1998). Bacterial adhesion on PEG modified polyurethane surfaces. *Biomaterials*, 19: 851-859.
- Phillips, K.S., J.H. Han, M. Martinez, Z.Z. Wang, D. Carter and Q. Cheng. (2006). Nanoscale glassification of gold substrates for surface plasmon resonance analysis of protein toxins with supported lipid membranes. *Anal. Chem.*, 78: 596603.
- Ping Li, Juan Li, Changzhu Wu, Qingsheng Wu, and Jian Li. (2005). Synergistic antibacterial effects of β -lactam antibiotic combined with silver nanoparticles. *Nanotechnology*, 2005, 16, 1912. doi:10.1088/0957-4484/16/9/082.
- Pirnay, J.P, D.D. Vos, C. Cochez, F. Bilocq, J. Pirson, M. Struelens, L. Duinslaeger, P. Cornelis, M. Zizi and A. Vanderkelen. (2003). Molecular epidemiology of *Pseudomonas aeruginosa* colonization in a burn unit: Persistence of a multidrug-resistant clone and a silver sulfa diazine resistant clone. *J. Clin. Microbiol.*, 41: 1192-1202.
- Rechards, W. T and A.L Loomis. (1927). The Chemical effects of high frequency sound waves, a preliminary survey. *J. Am. Chemical Society*; 49: 3056.
- RECT. (2012).-Registro de Emisiones y Transferencias de Contaminantes. Disponible en: <http://app1.semarnat.gob.mx/retc/index.html>.
- Shearer, A.E.H., J.S. Paik, D.G. Hoover, S.L. Haynie and M.J. Kelley. (2000). Potential of an antibacterial ultraviolet-irradiated nylon film. *Biotech and Bioeng.*, 67: 141-146.
- Sondi, I. and B.S. Sondi. (2004). Silver nanoparticles as antimicrobial agent: A case study on E-coli as a model for Gram-negative bacteria. *J. Coll. Interf. Sci.*, 275: 177-182.
- Sons, W.K., J.H. Youk, T.S. Lee and W.H. Park. (2004). Preparation of antimicrobial ultrafine cellulose acetate fibers with silver nanoparticles, *Macromol. Rapid Commun.*, 25: 1632-1637.
- Stoimenov, P.K., R.L. Klinger, G.L. Marchin and K.J. Klabunde. (2002). Metal oxide nanoparticles as bactericidal agents. *Langmuir*, 18: 6679-6686. 19. Colvin, V.L., 2003. The potential environmental impact of engineered nanomaterials. *Nature Biotech.*, 10: 1166-1170.
- Sunstrom, J.E., IV, W.R. Moser, and B.M. Guerts. (1996). General route to Nanocrystalline oxides by hydrodynamic cavitation. *Chem. of Mater.* 8: 2061-2067.
- Suslick, K.S., T. Hyeon, and F. Fang. (1996). Sonochemical synthesis of iron Colloids. *J. Am. Chem. Soc.*, 118: 11960-11961.
- Suslick, Kenneth S., Yuri Didenko, Ming M. Fang, Taeghwan Hyeon, Kenneth J. Kolbeck, William B. McNamara III, Millan M. Mdleleni and MikeWong. (1999). Acoustic cavitation

- and its chemical consequences. *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A* (1999) 357, 335–353. The Royal Society. Printed in Great Britain.
- Tiwari D. K. and J. Behari. (2009). Biocidal Nature of Combined Treatment of Ag-nanoparticle and Ultrasonic Irradiation in *Escherichia coli* dh5. *Advances in Biological Research* 3 (3-4): 89-95, 2009 ISSN 1992-0067. © IDOSI Publications.
- Tiwari; D.K.; J. Behari and Presenjit Sen. (2008). Application of Nanoparticles in Waste Water Treatment. *World Applied Sciences Journal* 3 (3): 417-433, 2008. ISSN 1818-4952 © IDOSI Publications, 2008.
- Tiwari, D.K.; Shaikh, A.Y.; Pavase, L.S.; Gumaste, V.K.; Deshmukh, A.R. (2007). Stereoselective synthesis of 3-alkylidene/alkylazetidín-2-ones from azetidín-2,3-diones. *Tetrahedron*, Volume 63, Issue 11, 12 March 2007, Pages 2524–2534.
- Tomalia, D.A. and R. Esfand. (2001). Dendrons, dendrimers and dendrigrafts, *Chem. Ind.*, 11(1997): 416-420.
- Tomalia, D.A. (2004). Birth of a new macromolecular architecture: Dendrimers as quantized building blocks for nanoscale synthetic organic chemistry, *Aldrichimica Acta*, 37: 39-57.
- Ulkuseven, B., A. Tavman, G. Otuk and S. Birteksoz. (2002). Antimicrobial activity of Fe-III, Cu-II, Ag-I, Zn-II and Hg-II complexes of 2-(2hydroxy-5-bromo/nitro-phenyl)-1H and 2-(2hydroxyphenyl)-5-methyl/chloro/nitro-1H benzimidazoles. *Folia Microbiol.* 47: 481-487.
- US Bureau of Reclamation and Sandia National Laboratories. (2003). Desalination and water purification technology roadmap a report of the executive committee Water Purification.
- US Environmental Protection Agency. (1998a). Microbial and disinfection by-product rules. *Federal Register*, 63: 69389-69476.
- US Environmental Protection Agency. (1998b). Variance technology findings for contaminants regulated before 1996. EPA Opacity of Water Report 815-R-98-003.
- Uyeda, R. (1991). Studies of ultrafine particles in Japan: Crystallography, methods of preparation and technological applications. *Prog. Mater. Sci.*, 35: 1-96.
- Vu, H. and H. Nikaido. (1985). *Antimicrob. Agents Chemother.*, pp: 393-398.
- World Health Organization. (1996). Guidelines for drinking-water quality. Geneva: WHO, Vol: 2.
- Wu, P., A.K. Feldman, A.K. Nugent, C.J. Hawker, A. Scheel, B. Voit, J. Pyun, J.M.J. Frechet, K.B. Sharpless and V.V. Fokin. (2004). Efficiency and fidelity in a click-chemistry route to triazole dendrimers by the copper (I)-catalyzed ligation of azides and alkynes, *Angew. Chem., Intl. Ed. Engl.*, 43: 3928-3932.
- Zeman, L.J. and A.L. Zydney. (1996). *Microfiltration and Ultra-filtration*. New York: Marcel Dekker principles and applications, (Book)