

IPICYT

**INSTITUTO POTOSINO DE LA INVESTIGACIÓN  
CIENTÍFICA Y TECNOLÓGICA**

**POSGRADO EN CIENCIAS AMBIENTALES**

**“Desarrollo y evaluación fisicoquímica y antibacteriana  
de membranas reactivas para eliminar el *biofouling* en un  
proceso de microfiltración”.**

**Tesis que presenta**

**Dulce Valeria López Vega**

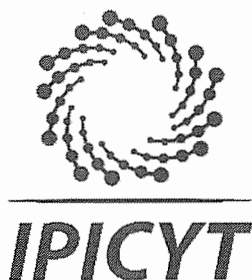
**Para obtener el grado de**

**Maestra en Ciencias Ambientales**

**Director de Tesis**

**Fátima Pérez Rodríguez**

**San Luis Potosí, S.L.P., Octubre 2018**



## Constancia de aprobación de la tesis

La tesis “**Desarrollo y evaluación fisicoquímica y antibacteriana de membranas reactivas para eliminar el biofouling en un proceso de microfiltración**” presentada para obtener el Grado de Maestra en Ciencias Ambientales fue elaborada por **Dulce Valeria López Vega** y aprobada el diecinueve de octubre del dos mil dieciocho por los suscritos, designados por el Colegio de Profesores de la División de Ciencias Ambientales del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C.

**Dra. Fátima Pérez Rodríguez**  
Director de la tesis

**Dr. Guillermo Enrique Acosta González**  
Miembro del Comité Tutorial

**Dra. Sonia Lorena Arriaga García**  
Miembro del Comité Tutorial

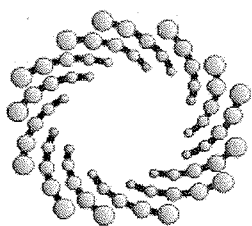


## **Créditos Institucionales**

Esta tesis fue elaborada en la División de Ciencias Ambientales del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C., bajo la dirección De la Dra. Fátima Pérez Rodríguez.

Durante la realización del trabajo el autor recibió una beca académica del Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología 610944.

El posgrado en Ciencias Aplicadas con opción en Ciencias Ambientales del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica se encuentra inscrito dentro del Programa Nacional de Posgrados del CONACYT.



**IPICYT**

# Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C.

## Acta de Examen de Grado

El Secretario Académico del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C., certifica que en el Acta 060 del Libro Primero de Actas de Exámenes de Grado del Programa de Maestría en Ciencias Ambientales está asentado lo siguiente:

En la ciudad de San Luis Potosí a los 19 días del mes de octubre del año 2018, se reunió a las 11:00 horas en las instalaciones del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C., el Jurado integrado por:

**Dr. Guillermo Enrique Acosta  
González**

**Presidente**

**NANOMATERIALES  
SA de CV**

**Dra. Sonia Lorena Arriaga García**

**Secretaria**

**IPICYT**

**Dra. Fátima Pérez Rodríguez**

**Sinodal**

**IPICYT**

a fin de efectuar el examen, que para obtener el Grado de:

**MAESTRA EN CIENCIAS AMBIENTALES**

sustentó la C.

**Dulce Valeria López Vega**

sobre la Tesis intitulada:

***Desarrollo y evaluación fisicoquímica y antibacteriana de membranas reactivas para eliminar el biofiling en un proceso de microfiltración***

que se desarrolló bajo la dirección de

**Dra. Fátima Pérez Rodríguez**

El Jurado, después de deliberar, determinó

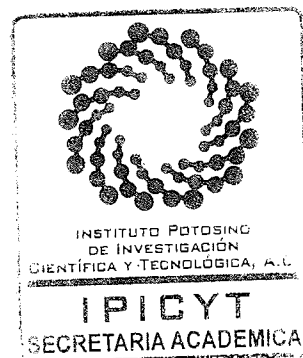
**APROBARLA**

Dándose por terminado el acto a las 12:14 horas, procediendo a la firma del Acta los integrantes del Jurado. Dando fe el Secretario Académico del Instituto.

A petición de la interesada y para los fines que a la misma convengan, se extiende el presente documento en la ciudad de San Luis Potosí, S.L.P., México, a los 19 días del mes de octubre de 2018.

**Mtra. Ivonne Lizette Cuevas Vélez**  
Jefa del Departamento del Posgrado

**Dr. Horacio Flores Zúñiga**  
Secretario Académico



***El éxito debe medirse no por la posición a que una persona ha llegado, sino por su esfuerzo por triunfar.***

***Booker T. Washington***

## Dedicatorias

Dedico éste trabajo a mis padres, Blanca Vega y Cecilio López quienes me apoyaron a lo largo de estos dos años y me dieron las palabras de aliento para no caer, a mi “agüelita guapetona” quien desde el cielo sé que siempre me acompañó e hizo que estos dos años “solo fueran 24 meses que se pasarían rápido”, a mi hermano Mario López por su apoyo y ejemplo a lo largo de mi formación, a mi cuñada Verónica Salas quien siempre me ha escuchado, al pequeño Leo quien me lleno de alegría y ternura pero sobre todo a mi hermana Cecy López por enseñarme a luchar por mis objetivos y guiarme con su ejemplo de una persona noble y valiente ante las adversidades, gracias por escucharme y tenerme la paciencia en todos estos años.

## Agradecimientos

A la **Dra. Fátima Pérez**, por ser mi directora de tesis, darme la confianza y oportunidad de trabajar con ella, por impulsarme desde un inicio y compartir todos sus conocimientos conmigo.

Al **Dr. Guillermo Acosta** por su apoyo y valioso tiempo dedicado a este proyecto, por su hospitalidad y sobre todo por brindarme su amistad.

A la **Dra. Sonia Arriaga**, por sus valiosas aportaciones en este trabajo e impulsarme en cada evaluación.

A **Idania, Ana y Sara** por su amistad y ayuda en la elaboración de diferentes pruebas de éste proyecto. A **Susy** por su amabilidad, hospitalidad y ser tan buena conmigo.

A la beca **CONACYT 610944** y al **Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica** que hicieron posible la realización de este proyecto.

A mis compañeros y amigos de la maestría **Chuy, Sandra, Ricardo, Juanjo, Mariana, Saúl, Edgar, Iván, Claudia, Mariana C, Marisol, Kary y Anaí** por las risas y buenos momentos, pero sobre todo a **Neto R.** por escucharme y aconsejarme con problemas académicos y personales.

A **Lilia** por ser la mejor amiga sonoreense y de las mejores personas que pude conocer, por ayudarme e impulsarme con cada problema que se me presentó, por acompañarme en todos los buenos y malos momentos de estos dos años y siempre seguirme con cada locura por esto y muchas cosas más gracias pequeña.

A los técnicos de laboratorio de la División de Ciencias Ambientales a la **M. en C. Dulce Partida, M. en C. Guillermo Vidriales** y **M. en C. Alejandra Colunga** por su apoyo en los laboratorios.

Al Laboratorio Nacional de Investigaciones en Nanociencias y Nanotecnología (LINAN) y al Laboratorio Nacional de Biotecnología Agrícola, Médica y Ambiental

(LANBAMA) sobre todo a los técnicos **M. en C Ana Iris Peña, M. C. Beatriz Adriana Rivero, al Dr. Héctor Silva y a la I. Q. María del Carmen Rocha** por facilitar el uso de sus instalaciones para la elaboración de este proyecto.

A la **Facultad de Ciencias** de la Universidad Autónoma de San Luis Potosí (UASLP) por el apoyo en sus laboratorios para la realización de este proyecto.

A **NANOMATERIALES SA de CV** por el apoyo para la realización de la estancia de investigación y llevar a cabo pruebas para el proyecto.



# Contenido

Créditos Institucionales.....	iii
Dedicatorias.....	vi
Agradecimientos.....	vii
Contenido.....	ix
Índice de tablas.....	xii
Índice de Figuras.....	xiii
Lista de acrónimos y símbolos.....	xv
Resumen.....	xvi
Abstract.....	xvii
1. Introducción.....	1
2. Marco Teórico.....	4
2.1 Problemática por contaminación del agua.....	4
2.2 Tratamiento por membranas: Microfiltración.....	7
2.3 Nanotecnología.....	8
2.3.1 Nanopartículas y nanocompuestos.....	9
a) Funcionalización de nanopartículas.....	10
b) Tipos de funcionalización.....	10
c) Agentes funcionalizantes.....	11
d) Efecto antibacteriano de nanopartículas.....	11
e) Técnicas de procesamiento de nanocompuestos.....	13
2.4 Membranas reactivas.....	17
2.4.1 Polímeros utilizados para membrana reactiva.....	17
2.5 Procesos de oxidación avanzada.....	18
2.5.1 Fotocatálisis heterogénea.....	20
3. Justificación.....	24
4. Hipótesis y Objetivos.....	25
4.1 Hipótesis.....	25

4.2	Objetivo General.....	26
4.3	Objetivos específicos .....	26
5.	Materiales y Métodos .....	27
5.1	Materiales .....	27
5.2	Funcionalización e hidrofobicidad de nanopartículas.....	27
5.3	Elaboración de membrana híbrida por método casting- evaporación- condensación. ....	28
5.4	Caracterización de los materiales (nanopartículas y membranas) .....	29
5.4.1	Dispersión Dinámica de Luz (DDL).....	29
5.4.2	Difracción de Rayos X (XRD).....	29
5.4.3	Espectrometría Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR).....	29
5.4.4	Método Brunauer-Emmett-Teller (BET).....	29
5.4.5	Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM) .....	30
5.4.6	Porosidad.....	30
5.4.7	Ángulo de contacto .....	30
5.4.8	Análisis termogravimétrico (TGA).....	30
5.4.9	Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) .....	31
5.5	Caracterización antibacteriana de nanopartículas.....	31
5.6	Evaluación de la liberación de nanopartículas. ....	33
5.7	Evaluación fotocatalítica de nanopartículas y membranas .....	33
5.7.1	Degradación azul de metileno.....	33
5.7.2	Inactivación de E.coli.....	34
6.	Resultados y discusión .....	36
6.1	Funcionalización e hidrofobicidad de nanopartículas.....	36
6.2	Caracterización de nanopartículas de TiO <sub>2</sub> funcionalizadas y sin funcionalizar.....	37
6.2.1	Dispersión Dinámica de Luz (DDL).....	37
6.2.2	Difracción de Rayos X (XRD).....	38

6.2.3	Microscopia Electrónica de Transmisión (TEM).....	39
6.2.4	Espectrometría Infrarroja con Transformada de Fourier (FT-IR) .....	41
6.2.5	Análisis Termogravimétrico (TGA) y Método Brunauer-Emmett-Teller (BET).....	43
6.3	Caracterización de nanopartículas de ZnO funcionalizadas y sin funcionalizar.....	45
6.3.1	Dispersión Dinámica de Luz (DDL).....	45
6.3.2	Difracción de Rayos X (XRD).....	46
6.3.3	Microscopia Electrónica de Transmisión (TEM).....	47
6.3.4	Espectrometría Infrarroja con Transformada de Fourier (FT-IR) .....	48
6.3.5	Análisis Termogravimétrico (TGA) y Método Brunauer-Emmett-Teller (BET).....	50
6.4	Efecto antibacteriano de nanopartículas de TiO <sub>2</sub> y ZnO.....	52
6.4.1	Concentración Mínima Inhibitoria (CMI)/Concentración Mínima Bactericida (CMB).....	52
6.4.2	Prueba Kirby Bauer.....	53
6.5	Elaboración y caracterización de membranas híbridas .....	55
6.5.1	Porosidad.....	56
6.5.2	Ángulo de contacto .....	58
6.5.3	Análisis Termogravimétrico (TGA).....	60
6.5.4	Microscopia Electrónica de Barrido (SEM) .....	61
6.6	Evaluación de la liberación de nanopartículas. ....	63
6.7	Evaluación fotocatalítica de nanopartículas y membranas. ....	65
6.7.1	Degradación de azul de metileno .....	66
6.7.2	Inactivación de <i>E.coli</i> .....	68
7.	Conclusiones. ....	72
8.	Perspectivas. ....	74
9.	Bibliografía .....	75

## Índice de tablas

1. Características generales de etapas en tren de tratamiento de aguas residuales.....	5
2. Microorganismo patógenos presentes en aguas que no han sido tratadas.....	6
3. Microorganismos identificados en biopelícula.....	8
4. Estudios previos de uso de nanopartículas en tratamiento de aguas residuales.....	12
5. Características generales y como soporte fotocatalítico de polímeros.....	17
6. Ventajas y desventajas del uso de POA.....	20
7. Resultados de parámetros y tamaño de cristal para $TiO_2$ .....	39
8. Bandas características de FT-IR para espectros de TC, TC10 y TC50.....	43
9. Resultados de contenido de agente funcionalizante y área superficial específica de $TiO_2$ .....	45
10. Resultados de parámetros y tamaño de cristal para ZnO.....	46
11. Bandas características de FT-IR para espectros de Zn, Zn10 y Zn50.....	50
12. Resultados de contenido de agente funcionalizante y área superficial específica de ZnO.....	52
13. Resultados CMI y CMB para muestras sin funcionalizar.....	53
14. Resultados de porcentaje de porosidad para las membranas de $TiO_2$ , ZnO y la combinación $TiO_2/ZnO$ .....	58
15. Resultados de ángulo de contacto para membranas.....	58
16. Porcentaje de nanopartículas en la membrana.....	61
17. Porcentaje de liberación de nanopartículas en membranas.....	64

## Índice de Figuras

1. Clasificación de las tecnologías para el tratamiento de aguas residuales.....	4
2. Estructura química del polimetilmetacrilato (PMMA).....	18
3. Procesos fotocatalíticos al absorber luz por el semiconductor.....	21
4. Reacción de esterificación de TiO <sub>2</sub> con ácido esteárico.....	27
5. Esquema general de celda para prueba CMI.....	32
6. Sistema Fotocatalítico.....	35
7. Prueba de hidrofobicidad.....	36
8. Gráfico de distribución de tamaño de TC.....	38
9. Micrografías TEM para TC, TC10 y TC50.....	41
10. Espectro de FT-IR TC, TC10 y TC50.....	42
11. Termograma de TiO <sub>2</sub> funcionalizado y sin funcionalizar.....	44
12. Gráfico de distribución de tamaño de Zn.....	46
13. Micrografías TEM de ZnO y Zn10.....	48
14. Espectro FT-IR Zn, Zn10 y Zn50.....	49
15. Termograma de ZnO funcionalizado y sin funcionalizar.....	51
16. Resultados para Kirby Bauer.....	54
17. Micrografías SEM de membranas poliméricas.....	55
18. Micrografía SEM con poros en membrana híbrida.....	57
19. Imágenes de ángulo de contacto.....	59
20. Termograma de membranas.....	60
21. Dispersión de NPs en membrana.....	62
22. Aglomerado de nanopartículas en membrana.....	63
23. Influencia en proceso fotocatalítico.....	65
24. Evaluación fotocatalítica para la degradación de AM por NPs.....	66

25. Evaluación de NPs para inactivación de <i>E.coli</i> por adsorción, fotólisis y fotocatalisis.....	69
26. Evaluación de membranas para la inactivación de <i>E.coli</i> .....	71

## Lista de acrónimos y símbolos

**POA:** Procesos de Oxidación Avanzada

**NPs:** Nanopartículas

**TiO<sub>2</sub>:** Dióxido de Titanio

**ZnO:** Óxido de Zinc

**ROS:** Especies reactivas de oxígeno

**PMMA:** Polimetilmetacrilato

**OH<sup>•</sup>:** Radical hidroxilo

**BV:** Banda de valencia

**BC:** Banda de conducción

**E<sub>bg</sub>:** Distancia energética de bandas “band gap”

**O<sub>2</sub><sup>•-</sup>:** Radical anión superóxido

**TC:** TiO<sub>2</sub> sin funcionalizar

**TC10:** TiO<sub>2</sub> funcionalizado al 10%

**TC50:** TiO<sub>2</sub> funcionalizado al 50%

**Zn:** Óxido de Zinc sin funcionalizar

**Zn10:** ZnO funcionalizado al 10%

**Zn10TC10:** Combinación de ZnO al 10% y TiO<sub>2</sub> al 10%

**Zn10TC50:** Combinación de ZnO al 10% y TiO<sub>2</sub> al 50%

**PDI:** Índice de Polidispersidad

**AM:** Azul de metileno

**UFC:** Unidades Formadoras de Colonias

**CEC:** Casting-Evaporación-Condensación

## Resumen

El uso de nanopartículas ha incrementado en los últimos años, en áreas como la física, química, biología o materiales gracias a la mejora de sus propiedades y a su relación superficie/volumen. Sin embargo, al presentar tamaños tan pequeños (1-100 nm) la recuperación de éstas partículas para su reuso se ha visto afectada considerándose como contaminantes secundarios cuando son liberados al medio ambiente. Ante esta problemática se han propuesto alternativas como el uso de nanocompuestos híbridos con la finalidad de inmovilizarlas. Las nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  y  $\text{ZnO}$  han sido empleadas en procesos fotocatalíticos ya que presentan una interacción específica con algunos contaminantes y microorganismos presentes en agua. En este trabajo se elaboraron membranas híbridas a base de polimetilmetacrilato (PMMA) y nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  y  $\text{ZnO}$  funcionalizadas al 10% y 50% con ácido esteárico con la finalidad de anclarlas a la matriz polimérica, disminuir la interacción partícula-partícula y aumentar la interacción partícula-matriz, generando una mejor dispersión de ellas para que el proceso fotocatalítico se lleve de manera uniforme en toda la membrana. Específicamente los materiales desarrollados en este estudio fueron usados para inactivar microorganismos presentes en agua. La caracterización de nanopartículas se llevó a cabo por técnicas analíticas como FT-IR, TEM, TGA, XRD, DDL y pruebas antibacterianas de CMI y CMB, obteniendo un valor de 1.25 mg/mL para las nanopartículas individuales, y de 0.31 mg/mL al combinarlas, consiguiéndose una sinergia de sus propiedades antibacterianas. Las membranas desarrolladas se caracterizaron por análisis de porosidad, pruebas de ángulo de contacto y SEM. A partir de la funcionalización de las nanopartículas y bajo condiciones fotocatalíticas, se obtuvieron mayores porcentajes de inactivación de *E.coli* en comparación con las membranas control que no tuvieron alguna modificación de las nanopartículas o en el proceso.

**Palabras clave:** Nanopartículas, fotocatalisis, membranas reactivas, inactivación bacteriana.



## Abstract

In recent years the use of nanoparticles has increased widely in different disciplines such as physics, chemistry, biology, electronic and materials development thanks to the improvement of its properties due to its great surface/volume ratio. However, due to their small sizes (1-100 nm) the recovery of these particles for reuse is limited; therefore they are considered secondary pollutants when they are released into the environment. To overcome this problem the use of hybrid nanocomposites (glass, silica or incorporation in polymers) has been suggested. The TiO<sub>2</sub> y ZnO nanoparticles have been used in photocatalysis processes since they have a specific interaction with some contaminants and microorganisms present in water. In this research, hybrid membranes based on polymethylmethacrylate (PMMA) and TiO<sub>2</sub> y ZnO nanoparticles were developed. The TiO<sub>2</sub> y ZnO nanoparticles were functionalized at 10% and 50% with stearic acid to anchor them to the polymer matrix, decrease the particle-particle interaction and increase the particle-matrix interaction. This process generated a better dispersion of the nanoparticles onto the membrane, thus a uniformly photocatalytic process throughout the membrane to inactivate microorganisms was generated. FT-IR, TEM, TGA, XRD, DDL and antibacterial tests of Minimum Inhibitory Concentration (MIC) and Minimum Bactericidal Concentration (MBC) were used to characterize the nanoparticles. Values of MIC of 1.25 mg/mL for individual nanoparticles and 0.312 mg/mL for the combined nanoparticles were obtained showing a combined effect of their antibacterial properties. Membranes were characterized by porosity, contact angle tests, and SEM techniques. Based on the functionalization of the nanoparticles and with photocatalytic conditions, higher percentages of inactivation of *E. coli* were obtained compared with the control membranes without any modification of nanoparticles or in the process.

**Keywords:** Nanoparticles, photocatalysis, reactive membranes, bacterial inactivation.



# 1. Introducción

El agua es considerada como uno de los recursos más importantes en la tierra, sin embargo la escasez de este recurso causado por el crecimiento poblacional global, la industrialización y mayor uso de energía en el siglo pasado, han generado una preocupación para abastecer este recurso en un futuro (Ying et al. 2017). Es por lo anterior que se ha incrementado la búsqueda de alternativas para la purificación de agua como forma de solucionar dicho problema, entre las técnicas de purificación más eficientes se encuentra la filtración por membrana, específicamente la microfiltración (Jacangelo et al. n.d.).

La microfiltración se ha empleado ya que tiene una mejor eliminación de partículas y microorganismos, además de disminuir la adición de químicos en el tratamiento de aguas (Jacangelo et al. n.d.). Sin embargo, las membranas llegan a presentar ensuciamiento principalmente por coloides, partículas suspendidas, microorganismos, sustancias orgánicas macromoleculares disueltas y compuestos orgánicos que llegan a formar una biopelícula (Herrera 2008), la cual disminuye la eficiencia del proceso además de disminuir la higiene del agua.

Una baja eficiencia en el proceso así como la presencia de diversos microorganismos, dan como consecuencia suministrar agua insegura para su uso, la cual es causa del 90% de enfermedades infecciosas en los países en desarrollo (van Grieken et al. 2010). Por lo anterior se han empleado diferentes tecnologías como los procesos de oxidación avanzada (POA) que generan radicales con un alto potencial oxidante que permite la inactivación de microorganismos, presentando además la ventaja de poder llevarse a cabo a temperatura y presión constante sin generar subproductos que tengan que recibir un tratamiento posterior. Dentro de los POA se encuentran la fotocatalisis heterogénea, que hace uso de la luz UV y un fotocatalizador para la generación de estos radicales.

En los últimos años el empleo de la nanotecnología como herramienta para tratamientos ambientales ha ido incrementando gracias al uso de nanopartículas

como fotocatalizadores ( $\text{TiO}_2$  y  $\text{ZnO}$ ) ya que muestran una interacción específica con algunos contaminantes y microorganismos (Zhao et al. 2011). De acuerdo con la US FDA, el óxido de zinc ( $\text{ZnO}$ ) es considerado como un óxido de metal seguro, además que las nanopartículas de este óxido tienen grandes propiedades semiconductoras como su alta actividad catalítica, óptica, propiedades de absorción UV, además de que dichas nanopartículas presentan fuerte efecto antibacteriano (Agarwal et al. 2017). Por otra parte las nanopartículas de óxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ ) también actúan como absorbentes de UV con mayor estabilidad, sin embargo se ha demostrado que estas nanopartículas en su forma anatasa pueden degradar la matriz orgánica en la que están dispersas por lo que se ha utilizado la modificación superficial o funcionalización de éstas para ajustar sus propiedades fotocatalíticas (Jalili et al. 2016).

Por otra parte uno de los problemas que presentan las nanopartículas debido principalmente a su tamaño nanométrico es su recuperación del medio en el que se encuentran, lo que conlleva a emplear procesos secundarios en los tratamientos donde se utilizan. Para evitar esta problemática dichas nanopartículas se han soportado en una matriz que ayuda a que estén en contacto con el microorganismo o contaminante por un periodo de tiempo y evitar que migren a la superficie, perdiéndose y generando otro tipo de contaminación (Alvarado et al. 2016).

En los últimos años el interés en el desarrollo y estudio de nanocompuestos ha sido creciente debido a las propiedades mecánicas y estabilidad térmica mejorada respecto a polímeros puros o compuestos poliméricos convencionales (Dong et al. 2012). Entre las técnicas de procesamiento de nanocompuestos se encuentra el de casting-evaporación-condensación que permite generar películas delgadas porosas a gran escala.

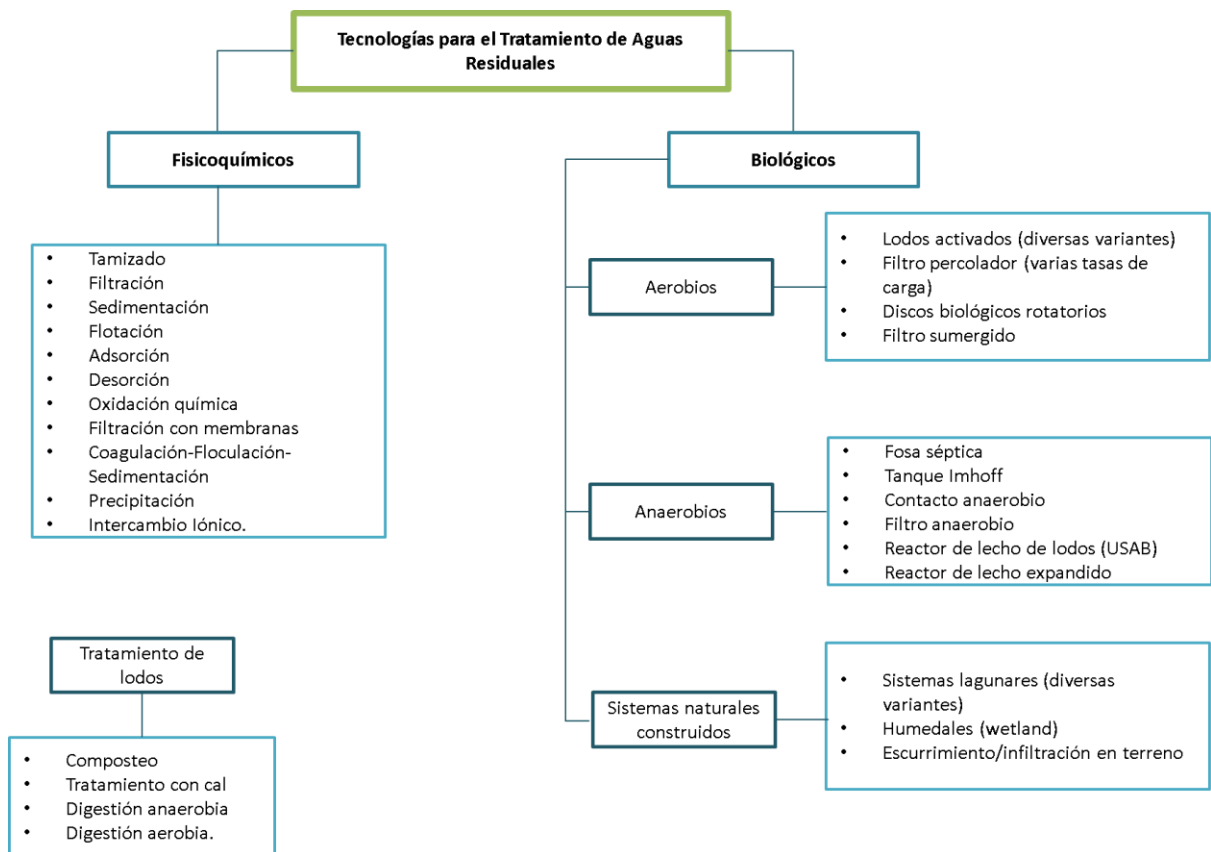
En el presente proyecto se plantea el desarrollo de membranas reactivas por la técnica de Casting-Evaporación-Condensación utilizando polimetilmetacrilato

(PMMA) y nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  y  $\text{ZnO}$  funcionalizadas, con la finalidad de emplearse en un proceso fotocatalítico de inactivación de la bacteria modelo *E.coli*. A partir de este estudio se espera generar un proceso que evite el *biofouling* en las membranas de microfiltración generado por la presencia de microorganismos en el proceso.

## 2. Marco Teórico

### 2.1 Problemática por contaminación del agua

El agua es uno de los recursos considerados con mayor importancia en la tierra, sin embargo a consecuencia del crecimiento poblacional y la contaminación ambiental, el poder suministrar este recurso ha sido cada vez más complicado, de acuerdo con la Organización Mundial de la Salud dicha escasez podría afectar hasta cuatro millones de personas para el año 2050 (Aslan et al. 2016).



**Figura 1. Clasificación de las tecnologías para el tratamiento de aguas residuales (Noyola et al. 2013).**

La contaminación de cuerpos de agua ha incrementado a consecuencia del uso de productos cosméticos o antibióticos que llegan a ser recalcitrantes y los cuales pueden generar un riesgo a la salud. Dentro de los efectos de dicha contaminación a nivel ecosistema se encuentran la desaparición de vegetación y

muerte de especies acuáticas, lo que conlleva a limitar el uso de éste recurso para riego, pesca, agricultura o consumo humano (Peña et al. 2013), por lo que se ha tenido la necesidad de utilizar tecnologías alternativas para el tratamiento de aguas como complemento de las ya existentes o bien para reemplazarlas (Adeleye et al. 2016).

**Tabla 1. Características generales de etapas en tren de tratamiento de aguas residuales.**

<b>Etapas</b>	<b>Pre-Tratamiento</b>	<b>Tratamiento primario</b>	<b>Tratamiento secundario</b>	<b>Tratamiento terciario</b>
<b>Objetivo</b>	Eliminación de objetos de gran tamaño, arenas y grasas	Eliminación de material sedimentable y/o flotante	Eliminación de materia orgánica disuelta o coloidal	Eliminación de sólidos en suspensión, materia orgánica residual, nutrientes y patógenos.
<b>Operaciones básicas</b>	Tamizado, desarenado, desengrasado	Decantación primaria, Coagulación/Floculación	Degradación bacteriana y decantación secundaria	Floculación, filtración, desinfección
<b>Tipo de proceso</b>	Físicos	Físicos y químicos	Biológicos	Físicos, químicos y biológicos.

De acuerdo con la Ley de Aguas Nacionales de México se define a las aguas residuales como “aguas de composición variada provenientes de descargas de usos público urbano, doméstico, industrial, comercial, de servicios agrícola, pecuario, de las plantas de tratamiento y en general de cualquier uso, así como la mezcla de ellas”(Noyola et al. 2013), a partir de la definición anterior se tiene el registro de 212 m<sup>3</sup>/s de aguas residuales colectadas de las cuales solo fueron tratadas 120 m<sup>3</sup>/s en 2477 plantas registradas para vertidos domésticos en México para el año 2016, asimismo para el caso de las aguas residuales industriales se tuvo un registro de 214.6 m<sup>3</sup>/s de las que tan solo se trataron 70.5 m<sup>3</sup>/s en 2832 plantas auto establecidas por las industrias (CONAGUA 2016b). Aunado a lo anterior, algunas plantas de tratamiento de aguas residuales se encuentran con baja actividad o fuera de operación a causa de la falta de mantenimiento o de instalaciones apropiadas para el caudal que reciben, por lo que encontrar

alternativas para optimizar el tren de tratamiento de aguas residuales es una de las alternativas para alcanzar a abastecer a la población del recurso hídrico.

El objetivo final de los trenes de tratamiento de aguas residuales dependerá del origen y uso que se quiere para el recurso hídrico, en la Figura 1 se muestra algunas de las tecnologías utilizadas como tratamiento. Sin embargo, en la mayoría de los trenes de tratamiento se busca la eliminación de contaminantes y bacterias por lo que existen procesos en conjunto (físicos, químicos y biológicos) con la finalidad de cumplir con las regulaciones vigentes

Asimismo dentro de los trenes de tratamiento existen diferentes etapas en las cuales la eliminación de ciertos contaminantes es llevada a cabo, en la Tabla 1 se muestra dichas etapas así como sus características generales.

**Tabla 2. Microorganismos patógenos presentes en aguas que no han sido tratadas.**

<b>Organismo</b>	<b>UFC/mL</b>
Coliformes totales	$10^5$ - $10^6$
Coliformes fecales	$10^4$ - $10^5$
<i>Streptococos</i> fecales	$10^3$ - $10^4$
<i>Enterococos</i>	$10^2$ - $10^3$
<i>Shigella</i>	Presente
<i>Salmonella</i>	$10^0$ - $10^2$
<i>Pseudomonas aeruginosa</i>	$10^1$ - $10^2$
<i>Clostridium perfringens</i>	$10^1$ - $10^3$
<i>Mycobacterium tuberculosis</i>	Presente
Quistes de protozoos	Numero de quistes $10^1$ - $10^3$
Quistes de <i>Giardia</i>	Número de quistes $10^1$ - $10^2$
Quistes de <i>Cryptosporidium</i>	Numero de quistes $10^1$
Huevos de Helmintos	$10^1$
Virus entéricos	$10^1$ - $10^2$



En general entre los procesos utilizados en los trenes de tratamiento de agua residual están el cribado, coagulación, floculación, sedimentación, filtración y desinfección. No obstante la filtración por membranas se ha empleado ya que puede separar microorganismos o partículas al pasar por un medio poroso teniendo una remoción del 99% en el aspecto microbiológico (Chulluncuy 2011).

Asimismo, en la Tabla 2 se enlistan los principales microorganismos patógenos presentes en aguas residuales que no han sido tratadas así como la concentración de los mismos (Cardona Gómez & García Galindo 2008), siendo *Pseudomonas*, *Mycobacterium*, *Staphylococcus*, *Streptococcus*, *Escherichia coli* y *Salmonella* las bacterias con mayor preocupación clínica, por ser las causantes de enfermedades gastrointestinales (Zhang et al. 2006).

## **2.2 Tratamiento por membranas: Microfiltración**

Las membranas actúan como barrera restringiendo o favoreciendo el paso de alguno de los componentes del fluido al pasar por ella siendo éstas microporosas a base de polímero en forma de tubos o fibras huecas, este tipo de membranas se han utilizado en una etapa terciaria en el tratamiento de aguas residuales debido a que son capaces de eliminar una gran cantidad de contaminantes (incluyendo patógenos o especies iónicas), requiere un gasto de energía bajo, además de ser el proceso más competitivo a nivel económico (Herrera 2008).

Dentro de los procesos de filtración por membranas podemos encontrar la microfiltración (MF), Ultrafiltración (UF), Nanofiltración (NF) y Osmosis Inversa (OI). En el caso particular de la microfiltración, ésta es considerada como la filtración con menor consumo de energía y se ha empleado principalmente en la industria del agua potable debido a que tiene una mejor eliminación de partículas y microorganismos además de disminuir la adición de químicos en el tratamiento de aguas residuales (Jacangelo et al. n.d.). Por otra parte al tener las membranas tamaños de poro de 0.1 a 10  $\mu\text{m}$  permite eliminar contaminantes como partículas y bacterias que pueden ocasionar enfermedades gastrointestinales al transmitirse en el agua (Wang et al. 2012).

Sin embargo, la inestabilidad de la membrana por soluciones químicas y el ensuciamiento o “*fouling*” generado por microorganismos son problemas que llegan a disminuir la eficiencia en el proceso. El ensuciamiento en la superficie o dentro de la membrana puede disminuir la vida y selectividad de ésta generando la reducción de su permeabilidad, es decir que disminuye el flujo a presión constante por lo que el proceso de filtración se ve afectado, además de generar un aumento en el costo del tratamiento.

Dicha problemática no es fácilmente reversible y se genera por la distribución de tamaño asimétrica y tamaño pequeño del poro en la superficie (Mahdi et al. 2016), formándose de tres formas en general, restricción de poros, bloqueo de poros y formación de película en la superficie (*biofouling*), siendo éste último el más frecuente en el tratamiento terciario de aguas residuales a causa de los nutrientes que contiene (Herrera 2008).

El *biofouling* es definido como un agregado bacteriano que se une a una superficie y el cual está constituido por una matriz de sustancias poliméricas extracelulares (EPS) que son producidas por un conjunto de microorganismos de una o varias especies (Melián Martel 2015) y de los cuales se han identificado concentraciones microbiológicas mayores de  $10^6$  UFC/cm<sup>2</sup>, asimismo en la Tabla 3 se muestran los microorganismos comúnmente identificados en las membranas.

**Tabla 3. Microorganismos identificados en biopelícula**

<b>Bacteria</b>	<i>Corynebacterium,</i>	<i>Pseudomonas,</i>	<i>Bacillus,</i>
	<i>Arthrobacter, Flavobacterium,</i>	<i>Aeromonas</i>	
<b>Hongos</b>	<i>Penicillium, Trichoderma, Mucor, Fusarium, Aspergillus</i>		

### 2.3 Nanotecnología

Se conoce como nanotecnología a la comprensión, control y manipulación de material a nanoescala con nuevas propiedades debido al incremento en su área superficial que permiten crear nuevos o mejoras en los materiales (Contreras et al. 2017) aplicándose en varias ramas de la ciencia como lo son la electrónica, la

catálisis, la cerámica, el almacenamiento de datos entre otros (Soleimani & Taheri 2017).

La nanotecnología fue expuesta por primera vez en el año de 1959, por Richard P. Feynman en su discurso "There's Plenty of Room in the Bottom" en donde es descrita como la idea de manipular y controlar material a nanoescala (Contreras & Rodríguez 2017). Sin embargo, fue en el año de 1974 que el concepto de nanotecnología fue utilizado por primera vez por Norio Taniguchi en el artículo "Conceptos básicos de Nano-Tecnología" describiéndose como la tecnología que utiliza materiales a escala nanométrica (Zarzycki 2014).

### **2.3.1 Nanopartículas y nanocompuestos.**

A las partículas que se encuentran en el rango de 1 y 100 nanómetros se les conoce como nanopartículas (NPs), las cuales poseen altas propiedades mecánicas, eléctricas, térmicas, y ópticas (España Sánchez 2010), además de tener una mayor reactividad catalítica, conductividad térmica y estabilidad química gracias a su gran relación superficie/volumen (Agarwal et al. 2017). En la actualidad, podemos encontrar una variedad amplia de nanomateriales, como los nanotubos de carbono, nanoarcillas, nanofibras o las nanopartículas de titanio o zinc. (España Sánchez 2010).

Una de las características con mayor relevancia en los materiales nanométricos es su área superficial, ya que a mayor área superficial se tiene mayor superficie disponible para interactuar con los materiales que se encuentren alrededor de éste. Sin embargo, una alta superficie por unidad de volumen de nanopartículas puede generar también una interacción atractiva tan fuerte entre ellas generando aglomerados y reduciendo de esta manera sus propiedades, por lo anterior es que se ha optado por estrategias como la modificación superficial y la compatibilización de las nanopartículas como forma de minimizar las complicaciones mencionadas (Zare et al. 2017).

Por otra parte, el tamaño tan pequeño de las nanopartículas puede ser visto como un problema ya que trae dificultades para su recuperación y reúso al poder liberarse en el medio ambiente y ser considerados como contaminantes

secundarios. Con la finalidad de inmovilizar las nanopartículas, se han utilizado nanocompuestos híbridos como soporte incluyendo perlas, fibras de vidrio, sílice o polímeros.

#### **a) Funcionalización de nanopartículas**

La modificación superficial o funcionalización en nanopartículas tiene como objetivo adaptar éstas en diversos campos con una propiedad específica como dispersabilidad en varios medios, compatibilidad y reactividad asegurándose la no toxicidad en sistemas biológicos o la alta adsorción para la descontaminación (Jolivet et al. 2010). Además se busca minimizar la interacción partícula-partícula y mejorar la interacción partícula-matriz (Rong et al. 2006).

La funcionalización en nanopartículas se ha utilizado debido a que éstas suelen formar aglomerados con un mayor carácter hidrófilo haciéndose incompatibles con los polímeros o con matrices hidrofóbicas generando la pérdida de su actividad fotocatalítica (por el incremento en el área superficial). Sin embargo al modificar la superficie de las nanopartículas con moléculas orgánicas se produce una adecuada dispersión de éstas en la matriz polimérica, reduciendo la energía superficial sin comprometer el rendimiento fotocatalítico (Alvarado et al. 2016).

#### **b) Tipos de funcionalización.**

La funcionalización se lleva a cabo a partir de un tratamiento superficial o modificación de las partículas que les brinde propiedades específicas para cambiar las propiedades mecánicas, físicas, químicas y estructurales de la superficie. Para realizar este proceso, se utilizan métodos físicos y químicos que pueden provocar una mejor dispersabilidad de las nanopartículas en diferentes medios, mejores propiedades ópticas, una disminución de sus efectos tóxicos, entre otros de acuerdo a la modificación realizada (Soleimani & Taheri 2017). Entre las estrategias para funcionalizar dichas partículas (Jolivet et al. 2010) se encuentra:

- Injerto de grupos funcionales en la superficie

- Formación de una estructura núcleo-coraza (al incorporar nanopartículas mediante una capa superficial).
- Dopaje en masa de nanopartículas.

#### **c) Agentes funcionalizantes.**

La mayoría de las superficies de las nanopartículas inorgánicas (como metales y óxidos metálicos) son polares e hidrofílicos por lo que no pueden dispersarse en medios orgánicos siendo necesaria la modificación superficial con moléculas orgánicas como ácidos grasos, ácido flufenámico, glucosa, polímeros, tioles y aminoácidos (Soleimani & Taheri 2017).

En el caso específico del tratamiento superficial de nanopartículas de  $\text{TiO}_2$ , se han empleados ácidos orgánicos (como el ácido esteárico) ya que los sitios OH en la superficie de éstas nanopartículas pueden reaccionar con los grupos funcionales carboxílicos ( $\text{COOH}$ ) del agente funcionalizante a partir de una reacción de esterificación (formando un éster y liberando una molécula de agua) provocando una mejor dispersión en el medio orgánico (Jalili et al. 2016; Jafarpour et al. 2014) debido a que la modificación puede evitar problemas de homogeneidad y compatibilidad entre ambas fases. Por otra parte, los grupos orgánicos pueden proteger las nanopartículas contra la aglomeración, además de permitir la interacción deliberada de las nanopartículas con moléculas, superficies, sólidos y otras nanopartículas (Neouze & Schubert 2008).

#### **d) Efecto antibacteriano de nanopartículas.**

Factores como la temperatura, el estrés mecánico o el originado por las especies presentes en el agua, ( $\text{NaHCO}_3$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{MgSO}_4$ ) y el efecto germicida directo por la irradiación con luz UV (Marugán et al. 2010) llegan a influenciar en el desarrollo de los microorganismos favoreciendo la inactivación de estos. Asimismo, las nanopartículas llegan a presentar propiedades antibacterianas que permiten la inactivación de microorganismos, de manera específica el  $\text{TiO}_2$  ha sido ampliamente utilizado desde el año de 1985 donde se demostró el ataque a un cultivo de *E.coli* en medios acuosos (Rodrigues-Silva et al. 2016), mientras que en

la actualidad es aplicado en superficies de autolimpieza y purificación de aire y agua (Abbas et al. 2016).

El mecanismo por el cual el  $\text{TiO}_2$  tiene un efecto antibacteriano es por su capacidad para producir especies reactivas de oxígeno (ROS) que provocan un estrés oxidativo (proceso que deteriora las células por la presencia de radicales libres) en las células por el proceso UV/ $\text{TiO}_2$  en un medio acuoso, siendo el radical hidroxilo el responsable de la inactivación de *E.coli* (Cantarella et al. 2016; Abbas et al. 2016).

**Tabla 4. Estudios previos de uso de nanopartículas en tratamiento de aguas residuales.**

<b>Autores</b>	<b>Año</b>	<b>NPs</b>	<b>Prueba</b>	<b>Soporte</b>	<b>Medio en el que se probó</b>
Cruz-ortiz et al.	2017	Compuestos de óxido de grafeno reducido/ $\text{TiO}_2$ ( $\text{TiO}_2$ -rGO)	<i>E.coli</i>	Reactor de tanque agitado	-
Sethi & Sakthivel	2016	$\text{TiO}_2$ /ZnO	<i>E.coli</i>	$\text{TiO}_2$	-
Adán et al.	2016	$\text{TiO}_2$	<i>E.coli</i> metanol	Acero inoxidable poroso (reactor)	Agua desionizada con contaminante/ Efluente de agua para tratamiento
Abbas et al.	2016	Materiales híbridos de $\text{TiO}_2$ -CNT.	<i>E.coli</i>	-	-
Xing et al.	2011	$\text{TiO}_2$	<i>S.aureus</i> y <i>E.coli</i>	-	PE
van Grieken et al.	2010	$\text{TiO}_2$ en suspensión y en pared de reactor	<i>Escherichia coli</i> <i>Enterococcus faecalis</i>	Pared de reactor (tubo de vidrio)	Tratamiento en agua desionizada y simulación de efluente de agua residual

La inactivación de las bacterias está dada según la complejidad y densidad de su pared celular según Rodrigues y colaboradores (2016) quienes indicaron el siguiente orden de sensibilidad en bacterias: *E. coli*> bacterias Gram-negativas (distintas de las coliformes)> coliformes (distintos de *E. coli*)> *Enterococcus spp.* > Otras bacterias Gram-positivas, ya que éstas últimas cuentan con una pared celular gruesa gracias a sus capas de ácido peptidoglicano mientras que las bacterias Gram-negativas tiene una pared más fina de ácido peptidoglicano, seguida de una membrana lipídica que contiene lipopolisacáridos y lipoproteínas. En la Tabla 4, se presentan algunos de los estudios realizados en los que se emplearon nanopartículas para la inactivación de microorganismos en el tratamiento de aguas residuales, destacándose el uso de *E.coli* como microorganismo modelo.

#### **e) Técnicas de procesamiento de nanocompuestos.**

En general un nanocompuesto, se define como un material sólido multifásico, en el que por lo menos alguna de sus fases tiene una dimensión nanométrica, esta definición hace referencia a la combinación sólida de una matriz y fases nanodimensionales que difieren en las propiedades físicas y químicas, sin embargo al unirse generan una sinergia de sus propiedades como las catalíticas, ópticas y eléctricas (Petronella et al. 2017).

En la actualidad se han desarrollado diversas técnicas para el procesamiento de nanocompuestos las cuales se pueden clasificar en dos métodos principales, el método de composición directa y el método por síntesis *in situ*.

- Método de composición directa.- Se caracteriza por que las nanopartículas forman agregados durante la mezcla con el material que servirá de matriz, como ejemplo de este método se encuentran el estiraje, autoensamblaje, extrusión, inyección, rotomoldeo, casting, electrospinning, electrospraying, evaporación-condensación, entre otros (Huang et al. 2003).
- Método por síntesis *in situ*.- El cual tiene tres formas de síntesis, la primera los iones metálicos se precargan dentro de la matriz para servir como precursores de nanopartículas, la segunda cuenta con monómeros huésped

como materiales de partida y en la última se mezclan los precursores de nanopartículas con los monómeros iniciadores, algunos ejemplos de este método son síntesis de platillas e inversión de fases (Zhao et al. 2011).

Sin embargo, de acuerdo al uso final de los materiales en ocasiones se hace uso de la combinación de diversas técnicas de síntesis para la elaboración de nanocompuestos con la finalidad de obtener distintas propiedades, como por ejemplo el método de Casting-Evaporación- Condensación (CEC) el cual busca generar películas delgadas con poros internos y externos para ser utilizados como membranas en un proceso de microfiltración.

### ***Método Casting- Evaporación- Condensación (CEC)***

- Casting

El método de casting se caracteriza por la producción de láminas planas en un rango de 10  $\mu\text{m}$  a 1 mm de espesor y desde su desarrollo a mediados de 1940, se ha mejorado y utilizado en la síntesis de materiales multicapa a gran escala para la fabricación de materiales porosos. Éste se basa principalmente en una suspensión compuesta por un polvo inorgánico y un disolvente (Nishihora et al. 2017) con la finalidad de formar un objeto al verter la suspensión en una superficie abierta para completar su solidificación por la evaporación del disolvente. En la actualidad existen algunas variantes en el método de casting las cuales van desde verter el material directamente en el molde abierto, en plataformas con giro constante (*spin coating*), en cinta transportadora (*doctor blade*) o por precipitación en baño químico (auto-ensamblaje) (Rosato et al. 2004).

Por otra parte, aun cuando el método por casting es de los más antiguos para la elaboración de películas delgadas sigue siendo empleado por su alta calidad, en especial si es combinado con otro método de síntesis (Krstić et al. 2017). Entre las condiciones para este método están que el polímero debe ser soluble en un solvente líquido o agua, la viscosidad de la solución formada debe ser apropiada, se debe formar una película homogénea y ser fácilmente extraíble del molde (Siemann 2005).



- Separación de Fases Inducida: Evaporación-Condensación

Una de las técnicas que se han utilizado en la actualidad para la producción de membranas porosas es el método por separación de fases, el cual se puede clasificar en cuatro: la separación de fases inducida térmicamente, inducida sin solvente, inducida por vapor y la separación de fase inducida por evaporación de solvente, en éste último el polímero se disuelve en una solvente volátil y uno menos volátil con la finalidad de generar gotas formadas por el disolvente menos volátil y que al fusionarse aumentarán de tamaño, por tanto la solución polimérica se ve forzada a dividirse en dos fases con mayor o menor concentración de polímero para finalmente al eliminar las gotas del solvente menos volátil obtener una estructura porosa. Entre los factores que influyen en la morfología y tamaño de poro se encuentran la concentración del polímero, tipo de solvente, espesor de la membrana, tipo y concentración del solvente menos volátil, temperatura y circulación de aire (Zhao et al. 2013). Además de la producción de películas delgadas dicho método ha sido empleado para películas delgadas soportadas, esferas huecas y fibras (Nagamine et al. 2001).

Asimismo recientemente se ha utilizado un método simple para la generación de películas macroporosas del tipo “panal de abeja” también conocido como “breath figures” el cual utiliza la condensación de gotas de agua para preparar películas porosas. El método se basa en evaporar una capa de solución polimérica extendida en una superficie plana bajo un flujo de gas húmedo, el vapor de agua se condensa sobre la superficie de enfriamiento causada por la rápida evaporación del solvente y las gotitas quedan atrapada en la superficie por la tensión superficial sirviendo como plantillas dinámicas, teniendo una relación inversa la temperatura del fluido con la tensión superficial, es decir que en una región más fría se presentará una tensión superficial más alta que en una región cálida (Aw et al. 2015; de León et al. 2013; Zhao et al. 2007; Ham et al. 2006; Peng et al. 2004), de esta manera cuando el disolvente y las gotas de agua se han evaporado por completo se genera una forma de panal de orificios en la superficie del polímero solidificado (Peng et al. 2004). Éste método depende principalmente

de la humedad del aire (Wang et al. 2014), sin embargo al variar condiciones como temperatura, concentración del polímero o disolvente, se puede modificar el tamaño forma y distribución de los poros (Aw et al. 2015; de León et al. 2013). Dicha metodología se ha empleado en técnicas como *spin coating*, *dip coating* y casting (Shin et al. 2018) ya que tiene la ventaja de eliminar con facilidad la plantilla por gotas de agua al éstas evaporarse al formar la película.

Por otra parte se ha introducido otro método sencillo y efectivo para generar porosidad basado en la combinación de la separación de fases y la ruta de evaporación del disolvente en una emulsión, en donde la velocidad de la evaporación del disolvente es controlada variando la altura de la capa de agua del dispositivo de evaporación, mientras que las gotas de emulsión que contienen el polímero y el disolvente menos volátil actúan como molde para el disolvente volátil, dichas gotas son generadas por una agitación constante y vigorosa con un emulsionante. Por ultimo una vez que el disolvente volátil se ha evaporado el compuesto polimérico poroso se puede preparar con facilidad a través de la separación de fases inducida por la incompatibilidad del polímero y el solvente menos volátil (Liu et al. 2014).

La síntesis de materiales porosos por emulsiones es un proceso relativamente sencillo que permite obtener materiales con un tamaño de partícula, forma y composición controlados, asimismo existen dos tipos de emulsiones en dos fases, la primera agua en aceite (W/O) conocida como emulsión directa en donde la fase dispersa es lipófila y su fase continúa hidrofílica y aceite en agua (O/W) conocida como emulsión inversa donde la fase dispersa es hidrofílica y su fase continua es lipófila (Gustafsson & Holmberg 2017).

En la actualidad, no se tienen registros en donde se utilice la combinación de las técnicas arriba mencionadas para una mayor generación de poros, sin embargo como se señaló con anterioridad el uso de varias técnicas junto con casting ha sido uno de los puntos a investigar en la producción de membranas.

## 2.4 Membranas reactivas

Para que las nanopartículas estén en contacto con los microorganismos un periodo de tiempo largo y lograr un proceso oxidativo uniforme sin que se liberen en el medio, es necesaria su incorporación en las membranas (Alvarado et al. 2016). Existen varios estudios en donde se han utilizado diversos materiales como soporte, por ejemplo esteras de vidrio, telas de carbono inorgánico, vidrio, telas sintéticas, plásticos, telas naturales, polímeros, entre otros, sin embargo una característica importante para que un material pueda ser utilizado como sustrato radica en la buena adherencia de las nanopartículas sobre él sin comprometer la actividad de éstas (Singh et al. 2013).

### 2.4.1 Polímeros utilizados para membrana reactiva.

Debido al espacio de poro controlable, la química de superficie y la excelente resistencia mecánica a largo plazo, los polímeros han sido uno de los soportes más empleados en los últimos años (Zhao et al. 2011).

En la Tabla 5 se enlista las características generales que debe tener un polímero para ser usado como soporte así como las características que los hacen adecuados para utilizarse como soportes fotocatalizadores de TiO<sub>2</sub>.

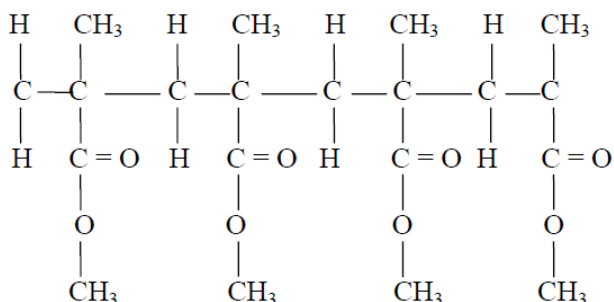
**Tabla 5. Características generales de los polímeros usados como soporte fotocatalítico (Singh et al. 2013).**

<b>Características idóneas que debe reunir un soporte</b>	<b>Características que debe reunir el soporte para su uso fotocatalítico</b>
Químicamente inertes y mecánicamente estables. Naturaleza hidrofóbica	Fuerte afinidad entre las NPs el soporte para un anclaje estable Actividad catalítica no afectada por el método de fijación
Bajo costo y disponibilidad Alta resistencia a rayos UV.	Alta superficie específica Evitar lixiviación de NPs de la superficie por condiciones de reacción.
Densidades entre 0.9-2 g/cm, fotocatalizadores flotantes.	Fotocatalizador estable para operaciones a largo plazo. Estabilidad frente a la degradación

El polimetilmetacrilato (PMMA) es un polímero derivado del etileno que se caracteriza por ser duro y transparente, dentro de sus características mecánicas

tiene una mayor resistencia a la intemperie, transparencia y resistencia al rayado respecto a materiales como policarbonato o poliestireno, además presenta una resistencia al impacto de 10 a 20 veces mayor que el vidrio, resiste rayos ultravioleta y es un excelente aislante térmico (Garcia 2012). En la Figura 2 se muestra la estructura química de dicho polímero.

Por otra parte el PMMA ha sido seleccionado como matriz de elección para aplicaciones en exteriores por su estabilidad ambiental siendo superior a otros materiales como poliestireno y polietileno (Khanlou et al. 2015). Asimismo es considerado como un polímero biocompatible y se ha utilizado en forma de fibras para la evaluación de sus propiedades mecánicas, además es empleado en diferentes aplicaciones como lo son implantes dentales, suministro de fármacos (Balen et al. 2016), o como matriz para procesos fotocatalíticos.



**Figura 2. Estructura química del polimetilmetacrilato (PMMA)**

### **2.5 Procesos de oxidación avanzada**

Se conoce como procesos de oxidación avanzada (POA) a los procesos que forman radicales hidroxilo ( $\text{OH}^{\bullet}$ ), entre las principales características de ésta especie se encuentran el tener una corta vida, comportamiento electrofílico y no ser selectivos (Boczkaj & Fernandes 2017). También es considerada como altamente oxidante por tener un valor de potencial redox de 2.80 V (Rivera 2011), siendo capaces de atacar la mayoría de las moléculas orgánicas con constantes de velocidad entre las magnitudes de  $10^6$  a  $10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ . Dichos procesos operan a temperatura y presión ambiente (Andreozzi 1999) y se basan principalmente en

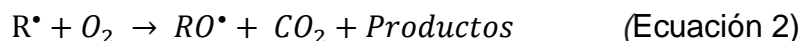
cambios fisicoquímicos que producen cambios en la estructura del contaminante (Muñoz Bautista 2015).

Los POA ofrecen diferentes formas para la producción de iones  $\text{OH}^\bullet$ , siendo las especies más reactivas al ataque de iones  $\text{OH}^\bullet$  aquellas que presentan dobles enlaces de carbono en comparación con moléculas saturadas. De acuerdo con Boczkaj & Fernandes, (2017) existen cuatro mecanismos de reacción del radical hidroxilo: la adición, la transferencia de átomos de hidrogeno, la transferencia de electrones y la interacción radical-radical, dichas reacciones se desglosan a continuación, donde R corresponde a compuestos orgánicos.

- Reacción por captura de hidrogeno y formación de radical orgánico.



Formación de peroxirradicales por la reacción de radical orgánico con oxígeno atmosférico. Los peroxirradicales formados dan lugar a reacciones de degradación oxidativa, pudiendo llegar a la mineralización completa de la materia orgánica



- Mecanismo de reacción de  $\text{OH}^\bullet$  por adición electrofílica



- Mecanismo de reacción por transferencia de electrones.



- Recombinación entre radicales hidroxilo para formar peróxido de hidrogeno.



Algunos de los procesos de oxidación avanzada más utilizados se pueden dividir en dos categorías principales: procesos no fotoquímicos y procesos fotoquímicos (Muñoz Bautista 2015).

- Procesos no fotoquímicos.

- Ozonización en medio alcalino ( $O_3/OH^-$ )
- Oxidación electroquímica
- Ozonización con peróxido de hidrogeno ( $O_3/H_2O_2$ )
- Procesos fotoquímicos
  - Fotólisis de agua
  - Reacciones foto-Fenton (y relacionadas con ésta)
  - Fotocatálisis heterogénea.

**Tabla 6. Ventajas y desventajas del uso de POA(Boczka & Fernandes 2017).**

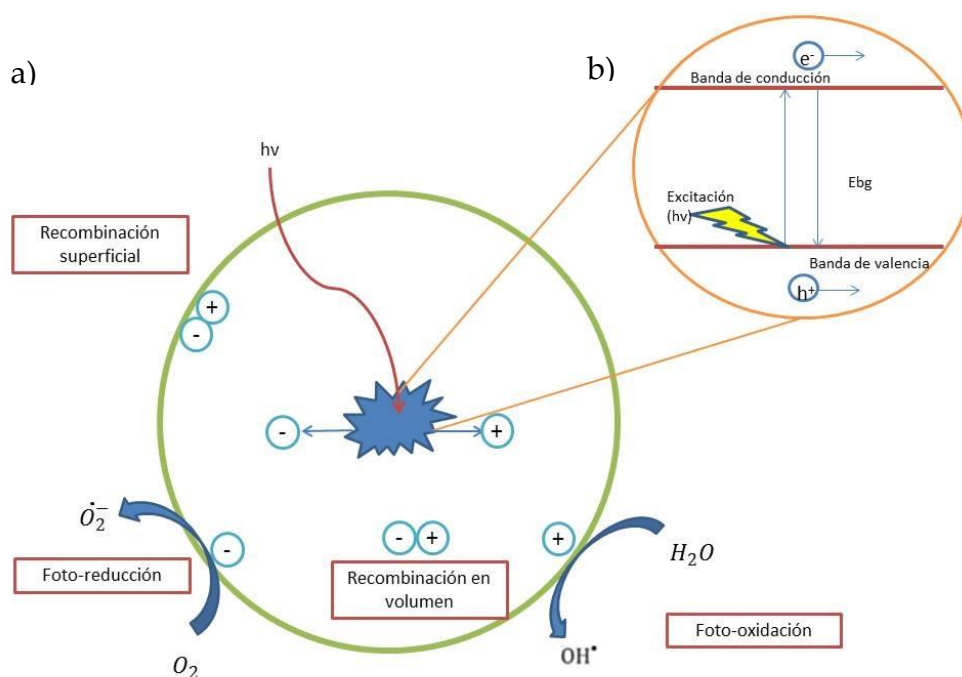
<b>Ventajas</b>	<b>Desventajas</b>
Transformación de compuestos orgánicos a compuestos más sencillos o a $CO_2$ y $H_2O$ No existe producción de lodos (evita otra etapa de tratamiento) Útil para contaminantes resistentes a otros tratamientos Capacidad para tratar aguas con cargas orgánicas muy bajas (ppb) o con compuestos orgánicos disueltos difíciles de eliminar	Costoso, al utilizar reactivos como $O_3$ y energía al aplicar UV Pueden generar contaminantes secundarios con mayor toxicidad si no se llega a la mineralización.

### **2.5.1 Fotocatálisis heterogénea**

Se conoce como fotocatalisis heterogénea al proceso fundamentado en la absorción de energía en el rango de UV-visible-infrarrojo utilizando un material sólido por lo general semiconductor de banda ancha que funge como fotocatalizador (Muñoz Bautista 2015). Generalmente estos procesos hacen uso de óxidos de metal semiconductores como catalizadores y al oxígeno como agente oxidante (Andreozzi 1999).

Los semiconductores como los óxidos ( $TiO_2$ ,  $ZnO$ ,  $ZrO_2$ , entre otros) o sulfuros tienen una estructura de bandas, en fotocatalisis existe la banda ocupada conocida como banda de valencia (BV) y la banda desocupada conocida como banda de conducción (BC) las cuales están separadas por una distancia energética de bandas conocida como “band gap” (E<sub>bg</sub>) ejemplificadas en la Figura

3b. Para llevarse a cabo la fotocatalisis es necesario la generación de un electrón-hueco formado a partir de que se ilumine al semiconductor con luz ( $h\nu$ ) a una energía mayor que la de band gap para provocar de esta manera que un electrón pase de la banda de valencia a la de conducción. El funcionamiento del semiconductor de acuerdo con Muñoz Bautista (2015) se muestra en la Figura 3a, y se basa en que éste done electrones a una especie aceptora para que se reduzca, por otra parte los huecos generados pueden combinarse con una especie donadora que ha sido adsorbida para que quede en su forma oxidada siempre y cuando las posiciones relativas de los potenciales de reducción de cada especie sea adecuada, sin embargo también existe la posibilidad de que aquellos pares que no logran separarse y reaccionar se recombinen (en la superficie o en el seno de la película) y la energía se disipe (Laxma et al. 2017).



**Figura 3. a) Procesos fotocatalíticos al absorber luz por el semiconductor. b) Formación de electrón-hueco al ser irradiado con luz**

Uno de los principales catalizadores empleados en los procesos de fotocatalisis ha sido el  $TiO_2$  en forma de anatasa cuando es excitado con luz ultravioleta en un

rango de longitud de onda de 300-400nm (Leguizamón et al. 2010) debido a su área de superficie específica donde tienen lugar las reacciones (Szczepanik 2017). Además, el TiO<sub>2</sub> tiene alta estabilidad, buen rendimiento, bajo costo, no tóxico para humanos o el medio ambiente, alta actividad catalítica, fuerte poder oxidante, estable a la foto-corrosión y resistencia química (Andreozzi 1999; Singh et al. 2013). Asimismo, el uso de nanopartículas de TiO<sub>2</sub>, se ha empleado para producir polímeros fotodegradables con la finalidad de reducir la emisión de subproductos tóxicos al ser incinerado el polímero (Zhao et al. 2011).

De manera general, el mecanismo propuesto para el TiO<sub>2</sub> al ser irradiado con una energía mayor a su energía de banda (3.2 eV) (Szczepanik 2017; Singh et al. 2013), se muestra en las siguientes ecuaciones.

- Generación de pares electrón-hueco



- Formación de radicales hidroxilo (OH<sup>•</sup>) por hueco fotogenerado.



- Formación de radical anión superóxido (O<sub>2</sub><sup>•-</sup>)



Dónde:

O<sub>2(ads)</sub> = Oxígeno adsorbido.

Además, en las superficies de partículas de TiO<sub>2</sub> existen dos tipos de reacciones fotoquímicas al ser expuestas a la luz UV, las reacciones redox foto-inducidas de las sustancias adsorbidas y la conversión hidrofílica foto inducida, es decir que se vuelve completamente afín al agua por lo que la superficie se mantendrá de esta manera durante varios días en condiciones ambientales sin ser expuesta de nuevo a la luz UV (Jalili et al. 2016).

Sin embargo, una de las desventajas que tiene el uso de TiO<sub>2</sub> es su bajo rendimiento bajo irradiación en la región visible, por lo que se ha empleado el



dopaje con diversos iones metálicos de transición, recubrimiento metálico, sensibilización superficial y acoplamiento con un semiconductor (Szczepanik 2017).

Por otra parte, el ZnO es considerado un buen fotocatalizador gracias a su fotosensibilidad y propiedades catalíticas, asimismo que tiene las características de ser de bajo costo, tener una energía de banda de 3.2 eV, gran excitación a temperatura ambiente y estabilidad térmica y química. Sin embargo, su eficiencia puede disminuir debido a la alta relación de combinación de los pares electrón-hueco, su baja respuesta a la luz visible y la posibilidad de fotocorrosión (Trandafilović et al. 2017).

### 3. Justificación

La contaminación del agua ha ido aumentando considerablemente de manera global en los últimos años, en México se tiene un registro para el 2016 de 3,517 plantas de tratamiento de aguas residuales de las cuales el caudal tratado fue de tan solo el 61.9% de su capacidad (CONAGUA 2016a). En el tratamiento de estas aguas se involucran diferentes etapas importantes para la eliminación de los contaminantes, sin embargo en el caso particular de la microfiltración la inestabilidad de la membrana por soluciones químicas y el ensuciamiento de ésta por microorganismos disminuyen su eficiencia en el proceso. Por lo anterior, se busca elaborar una membrana polimérica modificada con nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  y  $\text{ZnO}$  funcionalizadas que permitan inactivar *Escherichia coli* a partir de la formación de iones  $\text{OH}^\bullet$  disminuyendo las incrustaciones en la membrana, brindando de ésta manera una alternativa ante dicha problemática además de poder obtener la degradación de contaminantes recalcitrantes sin etapas posteriores. Aunado a lo anterior se aportará conocimiento acerca del anclaje de las nanopartículas a una matriz polimérica para no ser consideradas como contaminantes secundarios después de su utilización. Asimismo, se contribuirá con el conocimiento en la síntesis de membranas a partir de la unión de diversas técnicas para la generación de porosidad.

## 4. Hipótesis y Objetivos.

### 4.1 Hipótesis

- Las nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  y  $\text{ZnO}$  funcionalizadas con ácido esteárico se anclarán a la matriz polimérica evitando su liberación al medio y previniendo el ser consideradas como contaminantes secundarios, además a menor grado de funcionalización la inactivación de *Escherichia coli* será mayor debido a que se tendrán más sitios activos disponibles y mejor dispersión en la matriz, disminuyendo de esta manera el *biofouling* en un proceso de microfiltración.
- La membrana reactiva a base de Polimetilmetacrilato (PMMA) y la combinación de nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  y  $\text{ZnO}$  potencializará la propiedad antibacteriana de éstas disminuyendo el ensuciamiento por *Escherichia coli* en comparación con las membranas reactivas con nanopartículas individualmente.

## **4.2 Objetivo General**

Evaluar el efecto antibacteriano de membranas híbridas con diferente grado de funcionalización de  $\text{TiO}_2$  y  $\text{ZnO}$  para un proceso de microfiltración, utilizando *Escherichia coli* como organismo modelo.

## **4.3 Objetivos específicos**

- Evaluar el efecto antibacteriano de las nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  y  $\text{ZnO}$  sin funcionalizar a partir de pruebas de adsorción, fotólisis y fotocatalisis.
- Desarrollar la técnica de casting- evaporación- condensación para la producción de membranas porosas a base de polimetilmetacrilato con nanopartículas de  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$  y  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$ .
- Evaluar el anclaje de las nanopartículas sobre el soporte en un medio acuoso utilizando la Espectrometría de emisión óptica de plasma (ICP).
- Evaluar el efecto antibacteriano de las membranas híbridas a partir de pruebas de fotocatalisis.

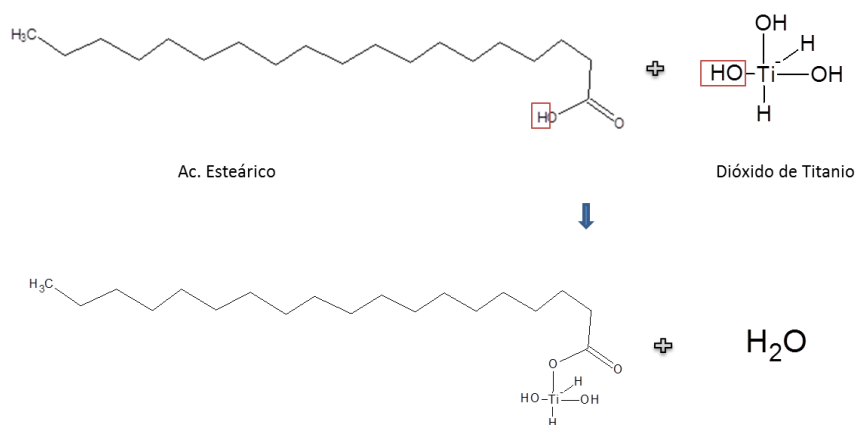
## 5. Materiales y Métodos

### 5.1 Materiales

Para la elaboración del trabajo se utilizaron dos diferentes tipos de nanopartículas una de  $\text{TiO}_2$  Tiona Active G5 (100% anatasa, área específica  $370 \text{ m}^2/\text{g}$ ), y la otra de ZnO obtenido de un proceso fisicoquímico de molienda en vía húmeda (Sunprep 100, Zincita, área específica ND), las cuales fueron funcionalizadas con ácido esteárico (Sigma-Aldrich 95%). Por otra parte, el polímero que se empleó para la elaboración de la membrana fue el polimetilmetacrilato (PMMA, Sigma-Aldrich,  $M_w \sim 350,000$ ), utilizándose como disolvente cloroformo (Jalmek 99.8%) y Tween 20 (Sigma-Aldrich) como surfactante, mientras que el microorganismo modelo fue *Escherichia coli* (ATCC 25922), y el colorante prueba fue azul de metileno (BAKER ANALYZED® Reagent)

### 5.2 Funcionalización e hidrofobicidad de nanopartículas

La funcionalización de las nanopartículas se realizó a partir de la modificación en la metodología seguida por Alvarado et al.(2016) con la finalidad de disminuir el uso de solventes clorados así como de residuos generados. La funcionalización se basó en una reacción de esterificación (Figura. 4) al 10% y 50% (p/p), utilizando ácido esteárico como agente funcionalizante.



**Figura 4. Reacción de esterificación de  $\text{TiO}_2$  con ácido esteárico**

Se colocó el ácido esteárico para cada reacción junto con 10 mL de cloroformo y se agitó hasta que se homogenizó, después se agregaron las nanopartículas

(TiO<sub>2</sub>/ZnO) y posteriormente el disolvente se eliminó por evaporación. La muestra se colocó en la estufa a 125°C por 16 horas para llevarse a cabo la reacción de esterificación. Por último se hicieron 3 lavados de 10 mL cada uno con cloroformo con ayuda de papel filtro, a continuación se llevó a la estufa por 2 horas a 60 °C para eliminar residuos de cloroformo.

Después de realizarse la reacción de esterificación, se llevó a cabo una prueba de hidrofobicidad que consistió en colocar 10 mL de agua en viales junto con 100 mg de las diferentes nanopartículas, aplicándose agitación y observándose la dispersión de éstas en el medio.

### **5.3 Elaboración de membrana híbrida por método casting- evaporación-condensación.**

Se realizaron membranas poliméricas a una concentración de 5% y 10% (p/p) sin partículas para analizar la formación de poros por la técnica de casting-  
evaporación-condensación y a partir de los resultados obtenidos se realizaron las membranas híbridas.

Las membranas híbridas se integraron a partir de la formación de nano-emulsiones O/W usando Tween 20 con la finalidad de generar porosidad interna, la metodología seguida fue disolver el polímero y dispersar las nanopartículas (la concentración empleada se obtuvo a partir de los resultados obtenidos por CMI que se muestran en la sección 5.5) en cloroformo (5% p/v), para posteriormente agregarse 0.5 g de surfactante, (ya que su concentración micelar crítica (CMC) es de 60 mg/L). Una vez alcanzada la homogeneidad en la solución se agregaron 0.1 g de agua desionizada gota a gota con agitación constante hasta que no se observó una separación de las fases.

Por otra parte, para el método de casting-  
evaporación-condensación, se mantuvo una humedad de 50-60% en el sistema para hacer el vaciado en cajas Petri de 1.5 mL de la solución previamente elaborada, se dejó evaporar el solvente en el sistema con humedad y después se llevó a secar a 60°C por una hora.

## **5.4 Caracterización de los materiales (nanopartículas y membranas)**

### **5.4.1 Dispersión Dinámica de Luz (DDL).**

Para caracterizar el tamaño y distribución de las nanopartículas sin funcionalizar (TC: TiO<sub>2</sub> sin funcionalizar y Zn: ZnO sin funcionalizar) se llevó a cabo el análisis a partir de Dispersión Dinámica de Luz (DDL) en el equipo Microtrac-Zatatrak, sin embargo ya que era necesaria su buena dispersión, se utilizó Trietanolamina (TEA) como dispersante (que sirvió además para ajustar el pH entre 9-10), las muestras se dispersaron en agua desionizada y después se dejaron sonicando por 30 min. La prueba se realizó con corridas de 30s segundos cada una con un rango de medición entre 0.8 nm y 6540 nm.

### **5.4.2 Difracción de Rayos X (XRD)**

El tamaño de cristal de las nanopartículas sin funcionalizar fueron obtenidos a partir del uso del Difractómetro de Rayos X Bruker D8 Advance, con radiación monocromática Cu K $\alpha$  ( $\lambda=1.5818$  Å) a un voltaje de 44 KeV y una corriente de 25 mA en un intervalo de  $2\theta$  de 5 a 100°. El análisis de los resultados se realizó a través del Software Material Analysis Using Diffraction (MAUD).

### **5.4.3 Espectrometría Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR)**

La identificación de la composición orgánica e inorgánica de las nanopartículas funcionalizadas (TC10: TiO<sub>2</sub> al 10%, TC50: TiO<sub>2</sub> al 50%, Zn10: ZnO al 10% y Zn50: ZnO al 50%) y sin funcionalizar se realizó por Espectrometría Infrarroja con Transformada de Fourier (FT-IR), utilizándose la modalidad de reflexión total atenuada (ATR) en un rango de 4000 a 600 cm<sup>-1</sup> con 64 escaneos de una resolución de 4 cm<sup>-1</sup> con el equipo ATR-FTIR (Attenuated Total Reflection-Fourier Transform Infrared) Thermo-Nicolet, Nexus 470 FT-IR E.S.P, de acuerdo con Cao et al.(2017).

### **5.4.4 Método Brunauer-Emmett-Teller (BET)**

Para estimar el área específica de las nanopartículas funcionalizadas y sin funcionalizar, se hizo uso del método de Brunauer-Emmett-Teller (BET) el cual dio la información a partir de la medición de las superficies disponible y dentro de las partículas utilizando el analizador ASAP 2020 (Micrometrics).

#### 5.4.5 Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)

La caracterización de la morfología y tamaño de las nanopartículas funcionalizadas y sin funcionalizar así como de sus aglomerados se realizó a partir de imágenes de Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM) obtenidas con el equipo HR-TEM FEI Tecnai F30 (300 keV). Las nanopartículas se dispersaron en isopropanol y se sonicaron por 10 min.

#### 5.4.6 Porosidad

La evaluación de la porosidad de las membranas, se llevó a cabo a partir de la metodología seguida por Aslan et al. (2016) midiéndose los pesos mojados y secos de éstas y haciéndose uso de la Ecuación 9. Las mediciones se hicieron por triplicado para disminuir el error.

$$\text{porosidad } (\varepsilon) = \frac{(m_w - m_d)/\rho_w}{\left[\frac{m_w - m_d}{\rho_w} + \frac{m_d}{\rho_m}\right]} \times 100\% \quad (\text{Ecuación 9})$$

Dónde:

$m_d$ = Masa seca de la membrana

$m_w$ = Masa húmeda de la membrana

$\rho_w$ = Densidad del agua (1.0 g/cm<sup>3</sup>)

$\rho_m$ = Densidad del polímero en solución (1.17 g/cm<sup>3</sup>)

#### 5.4.7 Ángulo de contacto

Para determinar la naturaleza de la superficie de las membranas se llevaron a cabo pruebas de ángulo de contacto con el goniómetro (Theta Lite) en donde se utilizó agua desionizada y una aguja de cromatógrafo, las mediciones se tomaron cada 12 fentosegundos por 5 segundos, se tomó un promedio y desviación estándar para disminuir el error (Karimi et al. 2016; Aslan et al. 2016).

#### 5.4.8 Análisis termogravimétrico (TGA)

La pérdida de peso en función de la temperatura de las nanopartículas funcionalizadas y sin funcionalizar así como las propiedades térmicas de las membranas se hicieron a partir de un análisis termogravimétrico con un rango de temperatura ambiente a 600°C con flujo de calor de 10°C/min en una atmosfera de



nitrógeno (España Sánchez 2010), utilizando el equipo TGA Thermo Cahn-Versa Therm High Sensivity.

A partir de los datos obtenidos, se calculó la funcionalización real de las nanopartículas en porcentaje, así como el contenido de agente funcionalizante utilizando la siguiente ecuación (Alvarado et al. 2016):

$$n_f = \frac{10^6 \Delta M_s}{m_f S_s M_{w_{SA}}} \quad (\text{Ecuación 10})$$

Dónde:

$n_f$  = Contenido de agente funcionalizante ( $\mu\text{mol}/\text{m}^2$ )

$m_f$  = Masa final (g)

$S_s$  = Área específica ( $\text{m}^2$ )

$M_{w_{SA}}$  = Peso molecular del ácido esteárico (267.48 g/mol)

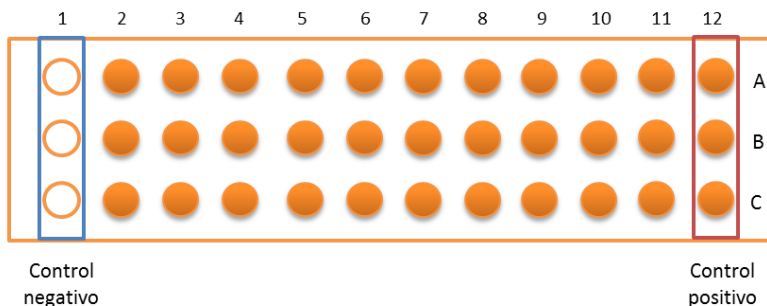
$\Delta m_s$  = Diferencia de peso

#### 5.4.9 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

La caracterización por microscopía electrónica de barrido (SEM), se realizó para la dispersión de las nanopartículas en la membrana así como para el tamaño del aglomerado de éstas, determinándose con el equipo FEI Quanta 250 con BSD, con las condiciones 120 Pa, 10.0 Kv a bajo vacío y recubiertas con Au.

#### 5.5 Caracterización antibacteriana de nanopartículas

La caracterización antibacteriana de las nanopartículas se realizó por medio de la técnica de concentración mínima inhibitoria (CMI) y concentración mínima bactericida (CMB) solo para las muestras que no están funcionalizadas debido a que uno de los requisitos para esta prueba, es que las muestras sean hidrofílicas. En la Figura 5, se observa el esquema general de la celda para las pruebas de CMI. El caldo Muller Hinton se colocó en los pozos 2-12, mientras que la bacteria en todos los pozos.



**Figura 5. Esquema general de celda para prueba CMI**

Para preparar el inóculo tanto para la prueba de CMI como CMB, se tomó con un asa bacteriológica la bacteria (*E.coli*) y se dispersó en 10 mL de solución salina hasta alcanzar un valor entre 0.200 y 0.215 a una longitud de onda de 568 nm en una prueba de colorimetría con el equipo SMART 3 colorimeter con la finalidad de obtener una concentración de  $1 \times 10^8$  UFC de acuerdo con la escala de McFarland. Después se tomó una muestra de 20  $\mu$ L y se depositaron en 20 mL de solución buffer de fosfatos.

Controles:

- Control negativo (pozo 1). Consistió en 50  $\mu$ L de la muestra (nanopartículas  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$ ) y 50  $\mu$ L de bacteria.
- Control positivo (pozo 12). Consistió en 50  $\mu$ L de Caldo Muller Hinton y 50  $\mu$ L de bacteria.

En el pozo 2 se colocaron 50  $\mu$ L de muestra y 50  $\mu$ L de bacteria, las diluciones de los pozos se llevaron a partir de éste tomándose 50  $\mu$ L para pasarse al pozo 3 y hacer las diluciones sucesivamente, por lo que la concentración va disminuyendo a la mitad en cada pozo. Las celdas se colocaron en incubación por 24 horas a 37°C.

Para las pruebas de CMB se tomaron los resultados de las pruebas de CMI, y se seleccionó el pozo de corte en donde aún se observaba concentración de bacteria, sembrándose por estría en cajas con Agar Muller Hinton dos pozos arriba y uno abajo del seleccionado y se incubó por 24 horas a 37°C.

En el caso de las nanopartículas funcionalizadas, se llevó a cabo la prueba Kirby Bauer, para estudiar de manera cualitativa su efecto inhibitorio, primero se hizo una siembra invasiva de la bacteria en Agar Muller Hinton y posterior a esto se colocó la muestra en forma de polvo asegurándose que estuviera en contacto con el agar, finalmente se dejó en incubación por 24 horas a 37°C. Se evaluaron las nanopartículas en individual así como la combinación entre ellas.

### **5.6 Evaluación de la liberación de nanopartículas.**

La evaluación de la liberación de nanopartículas de TiO<sub>2</sub> y ZnO de las membranas, se realizó siguiendo la metodología llevada por Bi et al. (2018) que consistió en colocar en incubación las membranas en 50 mL de agua desionizada a dos condiciones diferentes, la primera a 100 rpm a una temperatura de 60°C, y la segunda a 60 °C sin agitación con la finalidad de evaluar éstas dos variables en la liberación de las nanopartículas. La evaluación se llevó a cabo por 8 días para finalmente analizarse por Espectrometría de emisión óptica de plasma (ICP).

### **5.7 Evaluación fotocatalítica de nanopartículas y membranas**

#### **5.7.1 Degradación azul de metileno**

Para la evaluación fotocatalítica de las nanopartículas se utilizó azul de metileno en una concentración inicial de 3.0 M, las pruebas se realizaron para las nanopartículas individuales funcionalizadas y sin funcionalizar y la combinación entre TiO<sub>2</sub> y ZnO funcionalizadas. La concentración agregada de nanopartículas fue de 0.625 mg/mL (la mitad del valor obtenido de CMI), en el caso de la combinación la cantidad fue dividida entre dos para obtener el peso original.

Las nanopartículas se mantuvieron en agitación constante y se tomó muestra cada 20 min las primeras 3 horas, posterior a éstas se hicieron mediciones a las 5, 24, 31, 48, 55 y 72 horas. Las muestras fueron centrifugadas a 14 000 rpm para eliminar la interferencia de las nanopartículas en la medición. La evaluación se hizo por Espectrometría ultravioleta-visible a una longitud de onda de 666 nm (que se obtuvo de un barrido de absorción) y con el uso de la Ecuación 11 (generada a partir de la curva de calibración).

$$[\text{Azul de metileno}] = \ln \frac{\text{abs}(666\text{nm})}{0.007} \quad (Ecuación 11)$$

### 5.7.2 Inactivación de E.coli.

Se utilizó *E.coli* (ATCC 25922), la cual sembró en una caja Petri con Agar Muller Hinton y se dejó en incubación por 24 horas a 37°C. Por otra parte para el inóculo se preparó una solución 1:10, colocando 1 mL de caldo Agar Muller y 9 mL de buffer de fosfatos.

Una vez que la bacteria creció, se tomó con un asa bacteriológica y se dispersó en 10 mL de solución preparada (inóculo), hasta alcanzar un valor de 0.24 a una longitud de onda de 635 nm en una prueba de colorimetría con el equipo SMART 3 colorimeter con la finalidad de obtener una concentración de  $3 \times 10^8$  UFC de acuerdo con la escala de McFarland. Para la preparación de las cajas se tomaron 10 mL de la prueba anterior y 90 mL de buffer de fosfatos, por lo que la concentración final de bacterias con las que se trabajo fue de  $3 \times 10^7$  UFC.

- **Preparación de las muestras**

Las pruebas con nanopartículas (TC y Zn) se realizaron en cajas Petri a las cuales se les colocaron 20 mL de la solución con una concentración de bacterias de  $3 \times 10^7$  UFC, mientras que la concentración de nanopartículas fue la misma que para el azul de metileno (0.625 mg/mL).

La evaluación para las membranas se realizó por  $1 \text{ cm}^2$  con nanopartículas sin funcionalizar (TC, Zn), funcionalizadas (TC10, TC50, Zn10) y la combinación entre ellas (Zn10TC10 y Zn10TC50), en tubos de ensayo con 1 mL de la solución con bacterias.

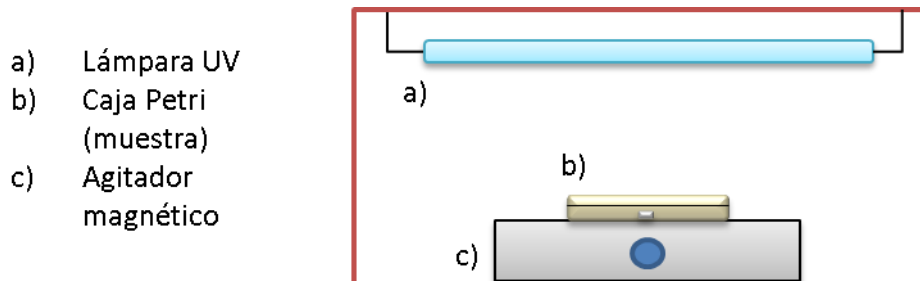
- **Preparación de blancos.**

Se prepararon dos blancos para las pruebas con nanopartículas con las mismas condiciones que en la preparación de las muestras, sin embargo uno no fue irradiado con luz UV (blanco en oscuridad), y en el segundo las nanopartículas no fueron agregadas (fotólisis).

En el caso de las membranas, el blanco que se utilizó fue a partir de una membrana de PMMA sin nanopartículas irradiado con luz UV.

- Evaluación fotocatalítica

Se montó el sistema fotocatalítico tanto para nanopartículas como para membranas de acuerdo con el utilizado por Kim y colaboradores (2003), el cual se observa en la Figura 6.



**Figura 6. Sistema Fotocatalítico**

Una vez montado el sistema se tomó una muestra cada 15 min por 2 horas (5 muestreos en total, incluyendo en tiempo cero) de las cuales se hicieron diluciones en solución salina de acuerdo a los tiempos evaluados, para el tiempo cero se hizo una sola dilución y siembra de  $10^1$ , mientras que para los 4 tiempos restantes fueron de  $10^4$ ,  $10^1$  y 1.

- Siembra en cajas Petri

De las diluciones antes mencionadas se sembraron en Agar Muller Hinton en cajas Petri mezclándose y dejándose hasta que se solidificaran y dejándose en incubación a  $37^\circ\text{C}$  por 24 horas. La cuantificación de colonias se realizó transcurridas las 24 horas con ayuda de un cuenta colonias.

## 6. Resultados y discusión

### 6.1 Funcionalización e hidrofobicidad de nanopartículas

Una de las formas de comprobar de manera general que la funcionalización de las nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  y  $\text{ZnO}$  se efectuó, es a partir de una prueba de hidrofobicidad como se muestra en la Figura 7, en donde podemos observar como en el primer vial de todas las muestras (que corresponde a las nanopartículas sin funcionalizar) existe una buena dispersión de éstas en medio acuoso al presentar un aspecto lechoso. Asimismo, se observa que la dispersión de las NPs disminuye cuando el grado de funcionalización aumenta, por lo que permanecerán en la superficie del agua sin dispersarse en ella.

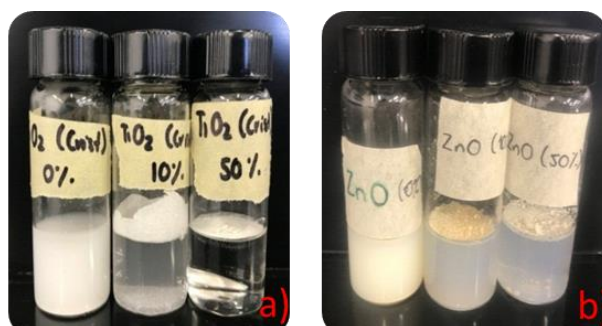


Figura 7. Prueba de hidrofobicidad. a)  $\text{TiO}_2$  b)  $\text{ZnO}$

La poca dispersión que presentan las muestras al ser funcionalizadas es ocasionada por la formación de esteres por los enlaces covalentes de los grupos OH de las NPs con el grupo COOH del ácido esteárico por lo que no pueden formar enlaces de puentes de hidrogeno, es decir que presentan mayor hidrofobicidad (SINORG 2016). Por otra parte para comprobar la modificación realizada a las nanopartículas de manera analítica, en los siguientes apartados se muestran los resultados de las técnicas de caracterización a las que se sometieron antes y después de ser funcionalizadas.

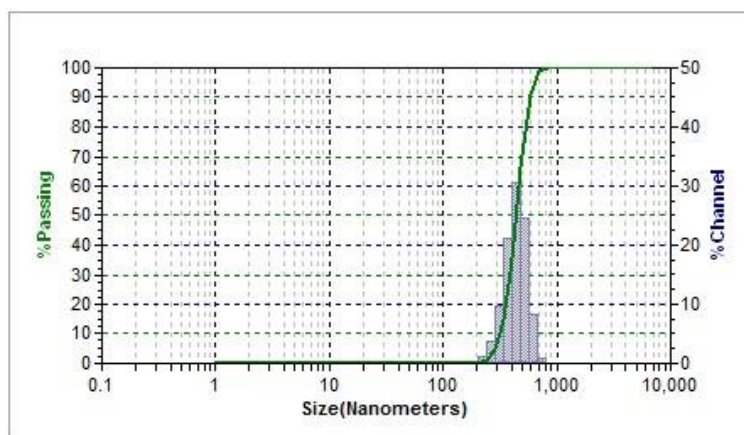
## **6.2 Caracterización de nanopartículas de TiO<sub>2</sub> funcionalizadas y sin funcionalizar.**

### **6.2.1 Dispersión Dinámica de Luz (DDL)**

La técnica de dispersión dinámica de luz (DDL o DLS), es utilizada para determinar la distribución de los tamaños de aglomerados de las nanopartículas en una dispersión (Pimentel & Martín-martínez 2014). Ésta técnica muestra la “distribución en volumen” (MV) que representa el centro de gravedad de la distribución y el cual se ve influenciado por un cambio en la cantidad de volumen de las partículas grandes, asimismo también muestra la “distribución numérica” (MN) que se pondera con las partículas más pequeñas en la distribución, este tipo de promedio está relacionado con la población o el conteo de partículas (Plantz 2009).

Para el caso específico de las nanopartículas TC, se tiene un valor de MV= 470 nm y de MN= 403 nm, por lo que se considera que para conocer el tamaño promedio de los aglomerados puede tomarse de manera indistinta alguno de los dos valores. Por otra parte, en la Figura 8 se muestra el gráfico de distribución de tamaño para TC, en donde se tiene un índice de polidispersidad (PDI) de 0.1130, es decir que es una muestra polidispersa con tamaño de aglomerados entre 289-818 nm, siendo el tamaño de 486 nm el que representa la mayor proporción del total con un 30.54%.

Asimismo otro de los parámetros que nos permite identificar la estabilidad de las NPs en el medio es su potencial Z ya que mide la magnitud de la repulsión o atracción entre las partículas, si éste valor es mayor a 61 mV o menor que -61 mV se dice que la dispersión tiene excelente estabilidad (Plantz 2009), en el caso particular de TC se tuvo un valor de 112.58 mv considerándose con la clasificación anterior, por lo que las NPs se dispersaron de manera favorable en agua.



**Figura 8. Gráfico de distribución de tamaño de TC.**

A partir de los datos anteriores y de acuerdo con lo reportado por Baek et al. (2017), la alta estabilidad de las partículas se ve ligada al tamaño pequeño y la gran área superficial que éstas presentan (secciones 6.3.3 y 6.3.5), ya que le otorgan un alto carácter hidrofílico y por lo tanto una gran afinidad entre ellas para formar aglomerados. Además dicha aglomeración y estabilidad dependerán de la carga superficial de las NPs, así como del pH del medio, ya que en el caso de  $\text{TiO}_2$  en condiciones alcalinas se tendrá una carga negativa de las partículas, mientras que en condiciones acidas la carga será positiva (Haque & Muneer 2007).

### **6.2.2 Difracción de Rayos X (XRD)**

La Difracción de Rayos X, es una técnica no destructiva que ha sido utilizada para la caracterización estructural de los cristales en una muestra y se basa principalmente en la interacción de la estructura cristalina con una fuente de rayos X.

El  $\text{TiO}_2$  tiene polimorfos naturales como brookita, anatasa y rutilo, sin embargo se conoce que la estructura de anatasa presenta una mayor actividad fotocatalítica al contar con más grupos OH, por lo que es capaz de oxidar y descomponer diferentes tipos de compuestos (Kim et al. 2003). Asimismo en el caso de la inactivación de bacterias existen registros que han demostrado la inactivación de



bacterias con mayor eficiencia por la fase anatasa respecto a rutilo (Vargas & Rodríguez-páez 2017). A partir de lo anterior, la Tabla 7 muestra los valores obtenidos para la muestra TC en donde se observa que el 100% del cristal corresponde a la fase anatasa teniendo un tamaño de cristal de 10.7 nm, igualmente los valores de parámetros de celda obtenidos concuerdan con algunos estudios realizados en la síntesis de NPs deTiO<sub>2</sub> en fase anatasa por Jafarpour et al. (2014) que reportan valores de , a = b = 3.782 Å, c = 9.502 Å con un tamaño de cristal de 20 nm, además otros autores como Saucedo (2009) y Ouzzine (2014) reportan un tamaño de cristal en fase anatasa de 21 nm y de 7-21 nm respectivamente. Por lo anterior se comprueba que las NPs de TiO<sub>2</sub> empleadas en el proyecto se encuentran dentro del rango de tamaños y parámetros de celda reportados para la fase anatasa.

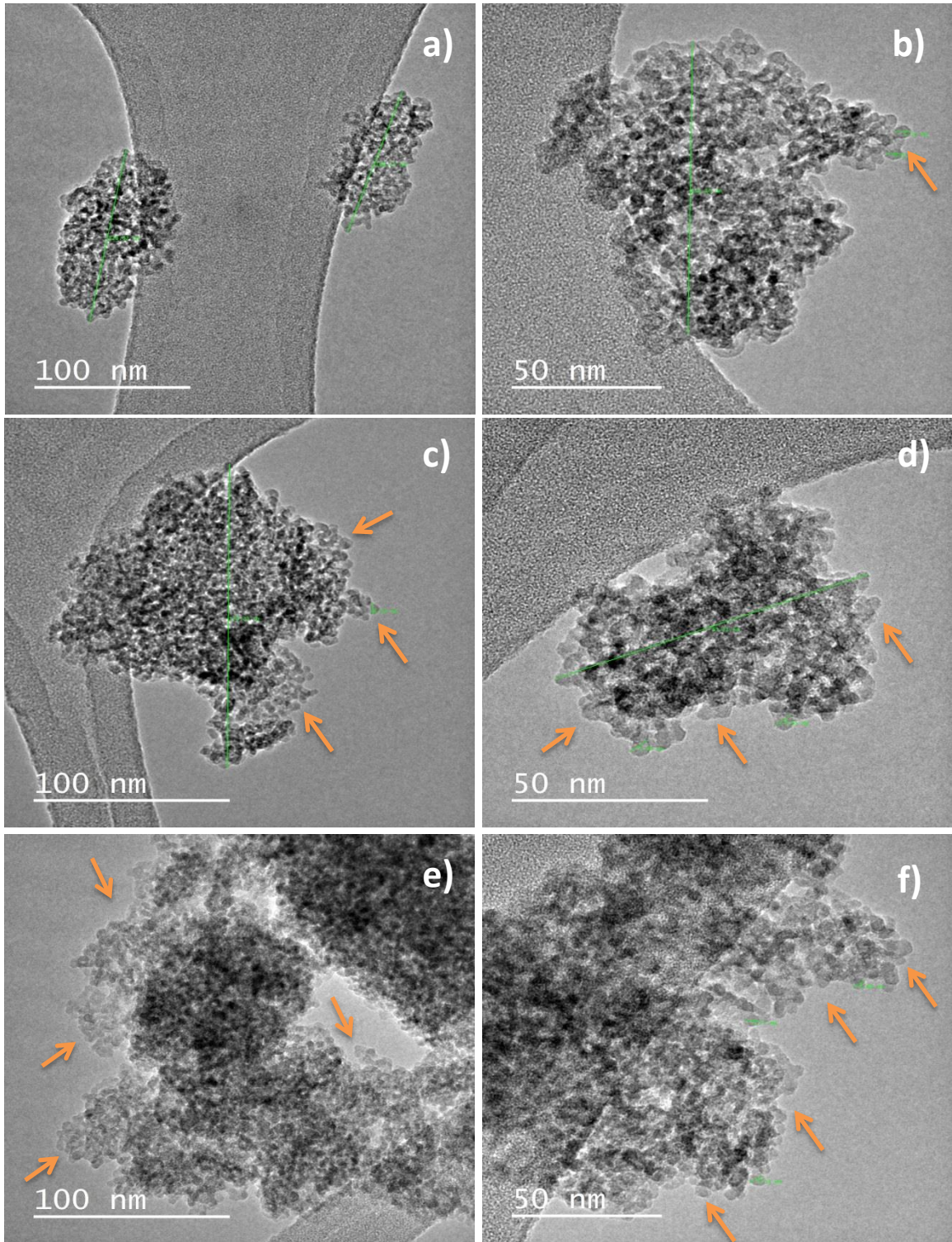
**Tabla 7. Resultados de parámetros y tamaño de cristal para TiO<sub>2</sub>.**

<b>Anatasa (%)</b>	<b>Rexp (%)</b>	<b>Tamaño de cristal (Å)</b>	<b>Longitud de celda a</b>	<b>Longitud de celda c</b>
100	4.637	107.460 ± 0.435	3.798 ±3.591E-4	9.521 ±0.001

De este modo el tener un tamaño de cristal menor de 140 Å nos indica que la estructura anatasa será termodinámicamente más estable que una estructura de rutilo (Torres-Guerra & A. 2011).

### **6.2.3 Microscopia Electrónica de Transmisión (TEM)**

La Microscopia Electrónica de Transmisión es una técnica que hace uso de un haz de electrones que se transmiten e interactúan con una muestra fina al pasar por ella, ésta técnica nos permite obtener imágenes que ofrecen información sobre la estructura amorfa o cristalina de la muestra.



**Figura 9. Micrografías TEM de  $\text{TiO}_2$ . TC: (a) y (b); TC10: (c) y (d); TC50: (e) y (f) a diferentes magnificaciones.**

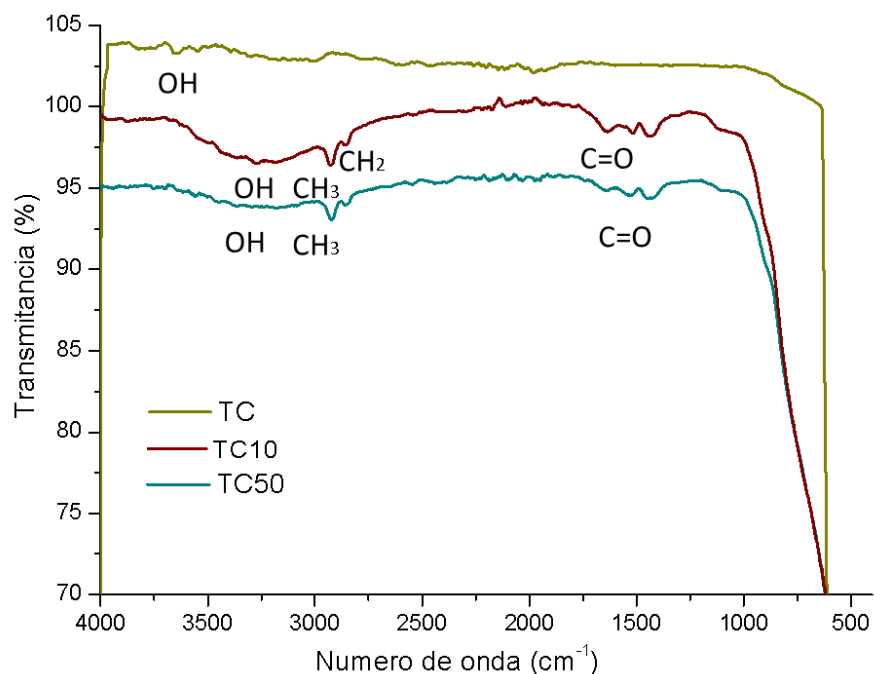
En la Figura 9 se presentan las micrografías para las muestras funcionalizadas y sin funcionalizar de  $\text{TiO}_2$  observándose que a medida que el grado de funcionalización aumenta, la interacción partícula-partícula disminuye al presentarse zonas más claras en los aglomerados (señaladas con naranja) o la posibilidad de observar una sola nanopartícula, lo anterior se debe al aumento de contenido del agente funcionalizante presente en las NPs (sección 6.2.5) el cual disminuye la atracción entre ellas al presentar un carácter hidrofóbico. Respecto al tamaño y morfología de las NPs se observa que éstas son cuasi-esféricas y el tamaño en general se encuentra en el rango de 4.20- 7.56 nm, razón por la cual presentan un carácter hidrofílico y una gran área superficial (sección 6.2.5).

De igual manera la modificación superficial de las nanopartículas también influye en el tamaño de aglomerado observado, ya que a medida en que el grado de funcionalización aumenta el tamaño de aglomerado disminuye presentando valores de 128.67-105.01 nm para las muestras de TC, de 178.23-74.94 nm para TC10 y de 61.62-49.31 nm para TC50.

Sin embargo como se mencionó con anterioridad (sección 6.2.1), el rango de tamaños de aglomerado de TC presentados de entre 289-818 nm, por lo que la diferencia entre una y otra técnica puede deberse a la forma en como son evaluadas las muestras, de acuerdo con lo reportado por Pimentel & Martín-martínez (2014) quienes explican que en la técnica de DDL se evalúa de forma hidratada, por lo que el tamaño puede aumentar.

#### **6.2.4 Espectrometría Infrarroja con Transformada de Fourier (FT-IR)**

La espectrometría Infrarroja con Transformada de Fourier (FT-IR), es una de la técnicas que se han utilizado para caracterizar los materiales ya que permite la identificación de compuestos orgánicos e inorgánicos a partir de la vibración de las moléculas (vibraciones de tensión, flexión en el plano, oscilación en el plano, balanceo fuera del plano y torsión fuera del plano) al ser irradiadas con un haz de luz (Pine, Hendrickson, Cram, & Hammond, 1991).



**Figura 10. Espectro de FT-IR TC, TC10 y TC50**

En la Figura 10 se observan los espectros para TC, TC10 y TC50, así mismo en la Tabla 8 se presentan las bandas principales identificadas en cada espectro. En la muestra TC se distingue una banda  $3400-3200\text{ cm}^{-1}$  que pertenece a grupos OH, correspondientes al agua adsorbida en la superficie o a los grupos hidroxilo de la muestra (Jafarpour et al. 2014) , por otra parte para las muestras TC10 y TC50 se exhiben bandas similares entre ellas, distinguiéndose bandas entre  $2880$  y  $2970\text{ cm}^{-1}$  característicos para los grupos funcionales metilos ( $\text{CH}_3$ ), metilenos ( $\text{CH}_2$ ) con diferentes tipos de vibración de sus moléculas (simétrica o asimétrica), además se localizan bandas con valores de  $1550-1610\text{ cm}^{-1}$  para éster (carboxilato) y de  $1670-1900\text{ cm}^{-1}$  para grupos carbonilos, lo que demuestra la funcionalización de las nanopartículas.

La presencia de  $\text{CH}_3$  y  $\text{CH}_2$ , nos hace referencia a la cadena larga de carbonos representativa del ácido esteárico, así mismo al contar con los grupos éster y carbonilos en general nos demuestra que la reacción de esterificación se llevó a cabo al formar parte de la composición de las nanopartículas funcionalizadas a diferencia de aquellas que no se les realizó la esterificación.

**Tabla 8. Bandas características de FT-IR para espectros de TC, TC10 Y TC50**

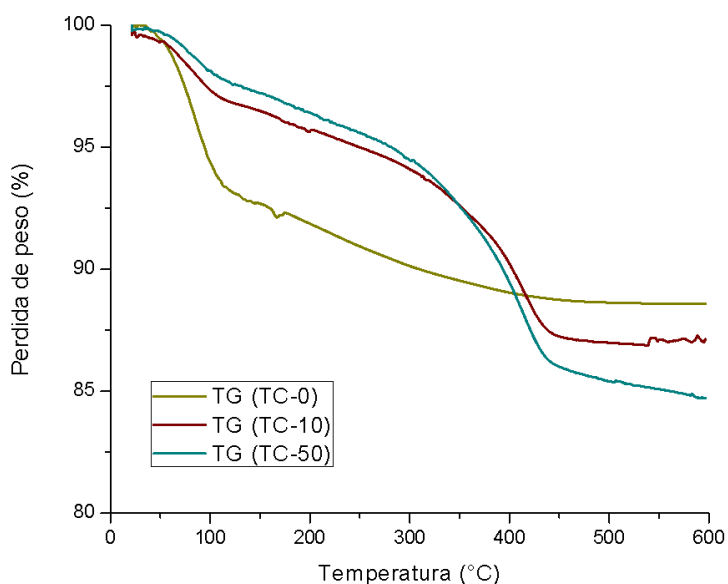
Muestra	Número de onda (cm <sup>-1</sup> )	Tipo de vibración	Grupo Funcional
TC	3102	Estiramiento	O-H (alcohol)
	1977	Vibración O-H	ROH y fenoles
TC10	3275	Estiramiento	OH (alcohol)
	2919	Estiramiento asimétrico	CH <sub>3</sub> (metilos)
	2409	Estiramiento simétrico	CH <sub>2</sub> (metilenos)
TC50	1541	Vibración C=O	Ester (carboxilato)
	3276	Estiramiento	OH (alcohol)
	2921	Estiramiento asimétrico	CH <sub>3</sub> (metilos)
	1642	Estiramiento	Grupo carbonilo (C=O)
	1540	Vibración C=O	Ester (carboxilato)
	1425	Vibración O-H	ROH y fenoles

### 6.2.5 Análisis Termogravimétrico (TGA) y Método Brunauer-Emmett-Teller (BET)

En análisis termogravimétrico es una de las técnicas que se emplea para conocer las propiedades térmicas de los materiales ya que mide la cantidad y rapidez del cambio en el peso de una muestra en función de la temperatura o del tiempo en una atmosfera controlada, por lo tanto esta técnica puede caracterizar materiales que presenten perdida o ganancia de peso ocasionada por la oxidación, deshidratación o descomposición. Por otra parte el Método Brunauer-Emmett-Teller (BET) nos permite estimar el área superficial de un material a partir de la cantidad de gas adsorbido que fue necesario para formar una monocapa y el área ocupada por éstas moléculas adsorbidas, los resultados para las muestras TC, TC10 y TC50 por éstas técnicas se presentan de manera resumida en la Tabla 9.

La pérdida de peso de TC, TC10 y TC50 se presenta en la Figura 11 en complemento con la Tabla 9, donde se observa que para el caso de TC existe una pérdida alrededor de los 100 °C de 6.65% ocasionada por la humedad adsorbida por la nanopartícula a causa de a su gran área superficial de 272.02 m<sup>2</sup>/g.

Asimismo a una temperatura de aproximadamente 300°C se observó una pérdida de peso de los materiales funcionalizados la cual es atribuida a la degradación del ácido esteárico de acuerdo a la concentración en la que se encuentra en cada muestra.



**Figura 11. Termograma de TiO<sub>2</sub> funcionalizado y sin funcionalizar.**

Por otra parte, en la muestra TC10 se observó una funcionalización de tan solo el 1.81% del 10% esperado con  $4.18 \mu\text{mol}/\text{m}^2$  de agente funcionalizante disminuyendo su área superficial a un 32.25 % de la inicial a razón de la reacción de esterificación. Asimismo para la muestra TC50 se presentó una funcionalización real de 3.82% del 50% esperada con un contenido de agente funcionalizante de 7.40% disminuyendo en este caso su área superficial a un 21.59%. De acuerdo con lo reportado por Alvarado et al. (2016), la razón de que no se llevará a cabo la reacción de esterificación en su totalidad se debe al impedimento estérico presentado por las cadenas largas de carbono del ácido esteárico que ocasionaron el impedimento para que la reacción química se realizará de forma más rápida (al ser largas cadenas de carbono pueden lentificar la reacción) con más grupos OH presentes en la superficie de la nanopartícula de TiO<sub>2</sub>, ya que como se sabe las reacciones de esterificación se llevan bajo catálisis

ácida y en ausencia de ácidos fuertes, la reacción se lleva de manera muy lenta. Es así que tanto el efecto estérico como la ausencia de ácidos fuertes provocaron que la reacción de esterificación no se llevara en la proporción deseada.

**Tabla 9. Resultados de contenido de agente funcionalizante y área superficial específica de TiO<sub>2</sub>**

Muestra	Grado de funcionalización teórico.	Funcionalización Real (%)	Contenido de agente funcionalizante (μmol/m <sup>2</sup> )	Área superficial específica (m <sup>2</sup> /g)
TiO <sub>2</sub>	0	-	-	272.02
	10	1.81	4.18	87.73
	50	3.82	7.40	58.75

Sin embargo como se observó con la prueba de hidrofobicidad (sección 6.1) aun cuando la reacción de esterificación no se completó en los porcentajes esperados, se presentó una buena hidrofobicidad de las partículas de TiO<sub>2</sub> al no dispersarse en el medio acuoso y se disminuyó la interacción partícula- partícula (sección 6.2.3).

### **6.3 Caracterización de nanopartículas de ZnO funcionalizadas y sin funcionalizar**

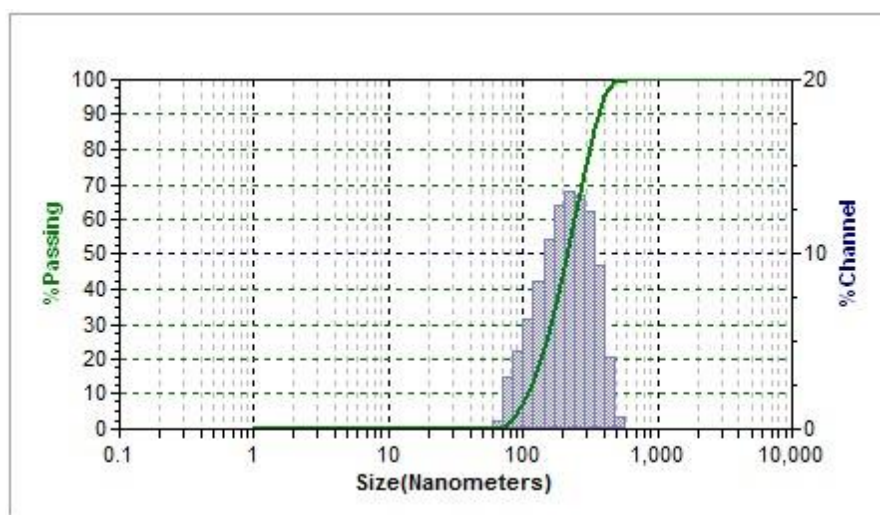
#### **6.3.1 Dispersión Dinámica de Luz (DDL)**

El tamaño promedio de aglomerado obtenido por DDL para la muestra Zn fue de MV= 270.6 nm y MN= 151.2 nm, que al igual que para TC ambos pueden considerarse para reportar el tamaño de aglomerado ya que el rango de tamaños detectado fue de 72.30-578 nm (Figura 12) por lo que se presentó un valor de PDI=0.460, lo que nos indicó una muestra con mayor polidispersidad en comparación con TC.

Por otra parte el valor obtenido de potencial Z para Zn fue de -30.93, lo que corresponde a una inestabilidad incipiente de acuerdo con la clasificación reportada por Plantz (2009), por lo que pueden formar aglomerados con mayor facilidad al no ser estables. Existen registros Baek et al. (2017) para ZnO donde el



potencial Z se encuentra entre valores de -15.56 mV y -2.77 mV que varían de acuerdo al tamaño de partícula, siendo el tamaño más pequeño aquel que presenta mejor estabilidad, es por lo anterior que al presentar la muestra Zn un tamaño de partícula de entre 20-50 nm (sección 6.3.3) se exhibió una mayor variabilidad de tamaño de aglomerados en comparación con TC.



**Figura 12. Gráfico de distribución de tamaño de Zn.**

### 6.3.2 Difracción de Rayos X (XRD)

Se conoce que las estructuras cristalinas del ZnO son zincblenda, halita y wurtzita siendo ésta última la más estable con una estructura cristalina tipo hexagonal con parámetros de malla de  $a = 3.25 \text{ \AA}$  y de  $c = 5.21 \text{ \AA}$  (Rivera 2011), en base a lo anterior y de acuerdo con los resultados obtenidos para Zn que se presentan en la Tabla 10, se comprueba que se trabajó con un cristal con la estructura anteriormente mencionada.

**Tabla 10. Resultados de parámetros y tamaño de cristal para ZnO**

Wurtzita (%)	Rexp (%)	Tamaño de cristal (Å)	Longitud de celda a	Longitud de celda c
100	2.911	303.340 ±1.433	3.252 ±1.202E-4	5.211 ±2.152E-4



Respecto al tamaño de cristal para Zn se obtuvo un valor de 30.33 nm, que se encuentra dentro de los obtenidos por varios autores (Rangel et al. 2016; Saucedo 2009) que reportan tamaños para ZnO entre 17 y 55nm, sin embargo un tamaño de cristal menor es mas recomendable para utilizarse en procesos fotocatalíticos debido a que incrementará la superficie del catalizador y por lo tanto los sitios activos para la oxidación catalítica, por lo que las NPs de ZnO con las que se trabajó en el proyecto presentan la característica anteriormente mencionada.

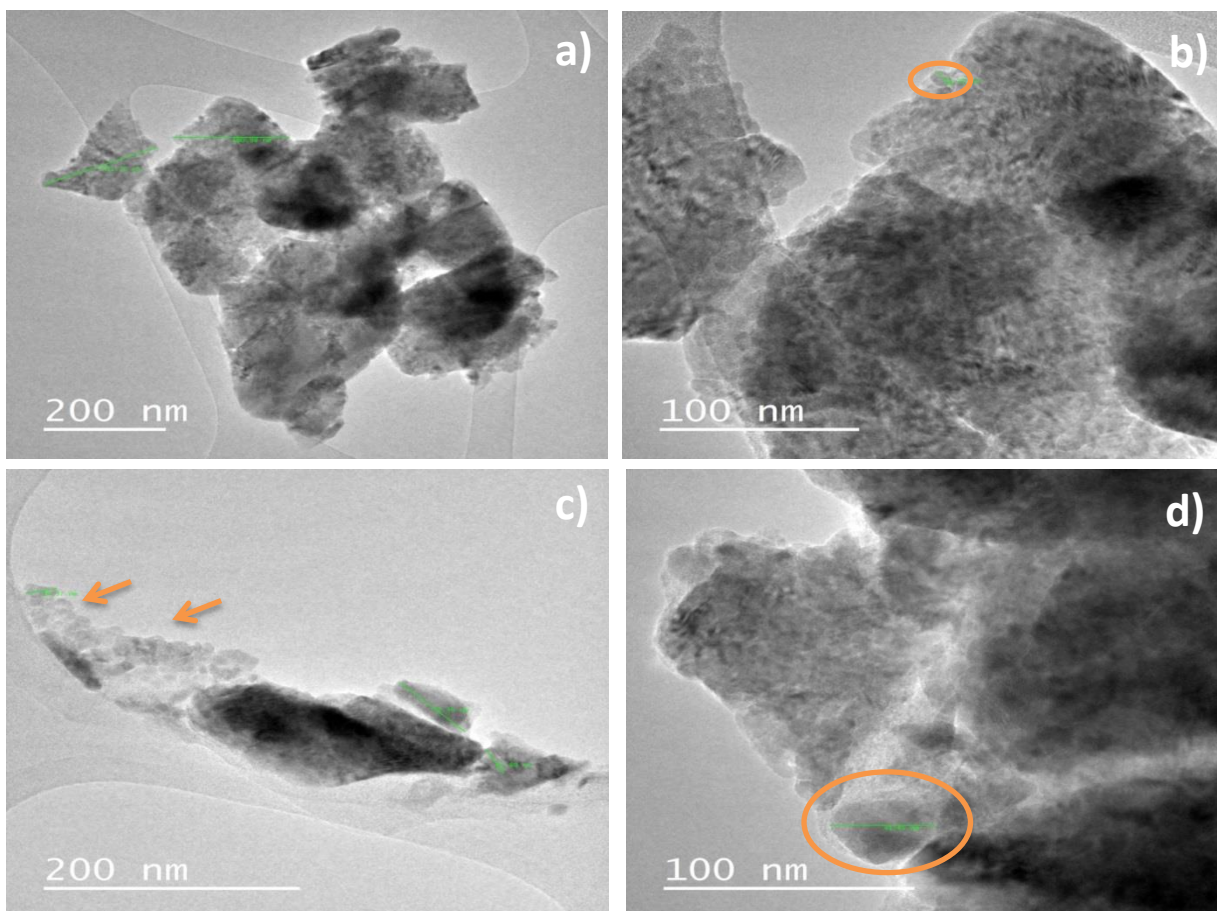
### **6.3.3 Microscopia Electrónica de Transmisión (TEM)**

En el caso de ZnO, la caracterización por TEM solo se realizó para Zn y Zn10 debido a los resultados obtenidos por la técnica de Kirby Bauer para la inhibición de bacterias (sección 6.4.2), además se decidió trabajar con la muestra que presentaba un valor más cercano a los obtenidos para TC en cuanto a la funcionalización real y que no se alterará en gran medida el área superficial (sección 6.3.5).

La Figura 13 muestra las micrografías para Zn y Zn10 en donde se puede observar que al ser funcionalizadas existió una disminución en la aglomeración de las NPs lo que permitió conocer el tamaño de éstas al presentarse en una tonalidad más clara de grises como en el caso para TC (Figura 13c).

Respecto a la morfología (señaladas en naranja) y tamaño de partícula para ZnO se obtuvieron NPs amorfas con un rango de tamaños de 12.28–55.88 nm, valores que se encuentran entre los registrados por algunos estudios realizados con ZnO con tamaños de partícula entre 12.7 y 50 nm (Baek et al. 2017; Kumaran & Muraleedharan 2017; Rivera 2011), mientras que para el tamaño de aglomerado para Zn los resultados fueron entre 116.78 y 206.51 nm, los cuales coinciden con los obtenidos por la técnica DDL (sección 6.3.1), además como se presentó para las NPs de TC, existe una pequeña disminución del tamaño de aglomerado al ser funcionalizadas al 10% con tamaños entre 72.46 y 231.28 nm ocasionada por reducción en la interacción partícula-partícula. Sin embargo, la disminución tan pequeña en los tamaños de aglomerados también puede deberse a que por su

gran tamaño (respecto a TC) y su alto contenido de agente funcionalizante de  $331.421 \mu\text{mol}/\text{m}^2$  (sección 6.3.5) ahora exista una afinidad hidrofóbica entre las NPs lo que las aglomeró nuevamente.



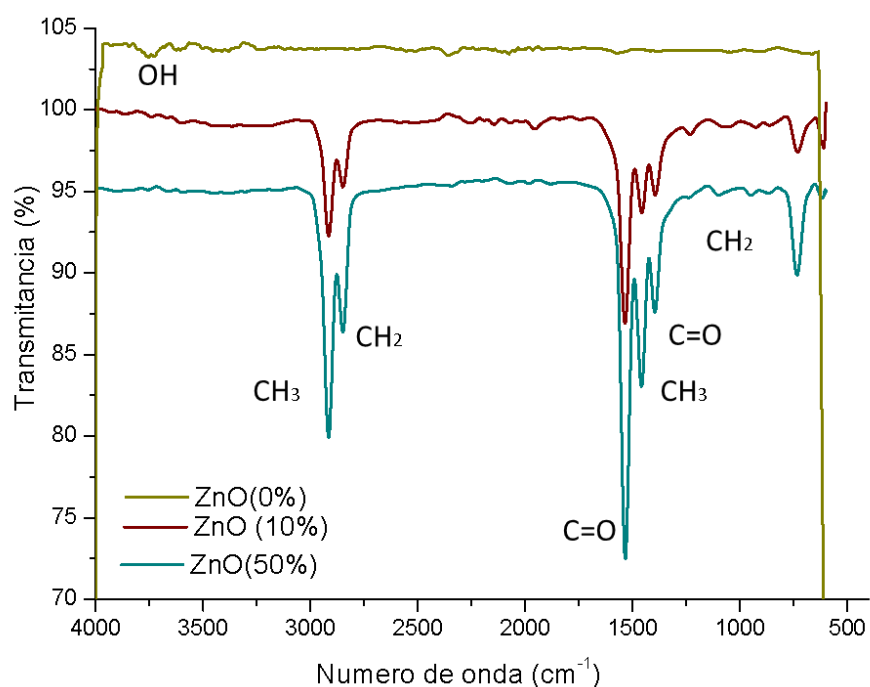
**Figura 13. Micrografías de ZnO. Zn: (a) y (b); Zn10: (c) y (d) a diferentes magnificaciones.**

#### **6.3.4 Espectrometría Infrarroja con Transformada de Fourier (FT-IR)**

Los espectros obtenidos por FT-IR para Zn, Zn10 y Zn50 se presentan en la Figura 14 en complemento con la Tabla 11 que presenta las bandas principales identificadas en cada muestra.

De igual manera que para el  $\text{TiO}_2$ , para la muestra Zn se distinguió una banda de  $3750 \text{ cm}^{-1}$  que pertenece a grupos OH, posiblemente por presencia de humedad

en la muestra o por la presencia de grupos hidroxilos en la NPs y los cuales desaparecen para Zn10 y Zn50 debido a la reacción con los COOH del ácido esteárico. Por otra parte para las muestras Zn10 y Zn50 se exhibieron bandas similares entre ellas, distinguiéndose bandas entre 2846 y 2920  $\text{cm}^{-1}$  características para los grupos funcionales metilos ( $\text{CH}_3$ ), metilenos ( $\text{CH}_2$ ) con diferentes tipos de vibración de sus moléculas (simétrica o asimétrica), además se localizaron bandas con valores de 1530  $\text{cm}^{-1}$  para éster (carboxilato) y de 1390  $\text{cm}^{-1}$  para grupos carbonilos, lo que demuestra la funcionalización de las nanopartículas.



**Figura 14. Espectro FT-IR Zn, Zn10 y Zn50**

Como se mencionó para los espectros de  $\text{TiO}_2$ , la presencia de  $\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_2$  y  $\text{C=O}$  nos hace referencia a la presencia del ácido esteárico por lo que se comprueba que la reacción de esterificación se llevó a cabo. Asimismo en la Figura 14, se observó una mayor intensidad de las señales en proporción al aumento en el grado de funcionalización, lo cual es comprobable de acuerdo a la funcionalización real presentada en los resultados de TGA (sección 6.3.5).

**Tabla 11. Bandas características de FT-IR para espectros de Zn, Zn10 Y Zn50**

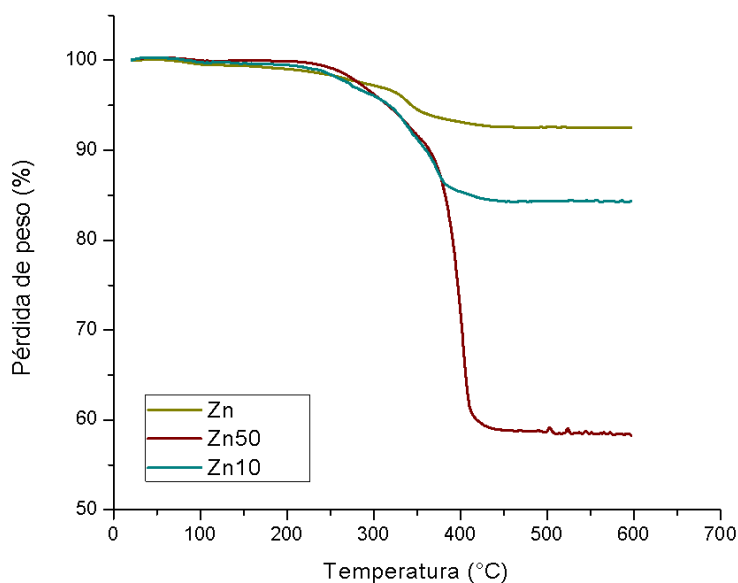
Muestra	Numero de onda (cm <sup>-1</sup> )	Tipo de vibración	Grupo funcional	
<b>Zn</b>	3750	Estiramiento	OH (alcohol)	
	<b>Zn10</b>	2917	Estiramiento asimétrico	CH <sub>3</sub> (metilos)
		2846	Estiramiento simétrico	CH <sub>2</sub> (metilenos)
	1538	Vibración C=O	Ester (carboxilato)	
	1454	Estiramiento asimétrico	CH <sub>3</sub> (metilos)	
	1396	Torsión	Grupo carbonilo (C=O)	
	735	Estiramiento C-H en el plano	(CH <sub>2</sub> ) <sub>n</sub>	
<b>Zn50</b>	2912	Estiramiento asimétrico	CH <sub>3</sub> (metilos)	
	2846	Estiramiento simétrico	CH <sub>2</sub> (metilenos)	
	1532	Vibración C=O	Ester (carboxilato)	
	1455	Estiramiento asimétrico	CH <sub>3</sub> (metilos)	
	1396	Torsión	Grupo carbonilo (C=O)	
	733	Estiramiento C-H en el plano	(CH <sub>2</sub> ) <sub>n</sub>	

### 6.3.5 Análisis Termogravimétrico (TGA) y Método Brunauer-Emmett-Teller (BET)

La pérdida de peso para las nanopartículas de ZnO funcionalizadas y sin funcionalizar se presenta en la Figura 15 en complemento con la Tabla 12 que además muestra el área específica de Zn, Zn10 y Zn50 obtenidos por BET.

Como se observa en la Figura 15, existe una pérdida de peso después de los 300°C en Zn10 y Zn50 ocasionada por la degradación del agente funcionalizante, asimismo ésta pérdida es mayor para la muestra Zn50 respecto a Zn10 debido a que presentó una funcionalización del 35.52% con 561.21  $\mu\text{mol}/\text{m}^2$  a diferencia de Zn10 que presentó 8.52% de funcionalización con un contenido de agente funcionalizante de 331.42  $\mu\text{mol}/\text{m}^2$ . Por otra parte en comparación con los

resultados mostrados para TC se observó que se obtuvo en ambos casos (Zn10 y Zn50) una funcionalización más cercana a la esperada lo que se le atribuye al tamaño más grande de nanopartícula (12.28–55.88 nm), que ayudo a que no se presentará el efecto estérico como con el TiO<sub>2</sub>.



**Figura 15. Termograma de ZnO funcionalizado y sin funcionalizar.**

No obstante como se muestra en la Tabla 12, el área superficial específica de Zn fue muy pequeña al presentar un valor de 7.25 m<sup>2</sup>/g y el cual se reduce hasta un 62.23% y un 78% para Zn10 y Zn50 respectivamente, considerando dicha disminución aunado al acortamiento de sitios activos por el agente funcionalizante lo que puede tener como consecuencia una baja eficiencia en la inactivación de microorganismos. Sin embargo, existen reportes en donde se ha empleado el ZnO con áreas de entre 32.22 - 2.29 m<sup>2</sup>/g para la inactivación de *E.coli* (Baek et al. 2017).

**Tabla 12. Resultados de contenido de agente funcionalizante y área superficial específica de ZnO.**

Muestra	Grado de funcionalización	Funcionalización Real (%)	Contenido de agente funcionalizante ( $\mu\text{mol}/\text{m}^2$ )	Área superficial específica ( $\text{m}^2/\text{g}$ )
ZnO	0	-	-	7.252
	10	8.522	331.421	2.739
	50	35.633	561.219	1.608

#### **6.4 Efecto antibacteriano de nanopartículas de $\text{TiO}_2$ y ZnO**

Con la finalidad de evaluar efecto antibacteriano sin ningún proceso o factor que interviniera se hicieron pruebas de las nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  y ZnO funcionalizadas y sin funcionalizar así como del polimetilmetacrilato (PMMA) y de las cuales se presentan los resultados en las siguientes secciones.

##### **6.4.1 Concentración Mínima Inhibitoria (CMI)/Concentración Mínima Bactericida (CMB).**

Entre las pruebas que se emplean para la evaluación antibacteriana de algunos materiales, se encuentra la prueba de concentración mínima inhibitoria (CMI) en donde se evalúa la concentración más baja en la cual existe inhibición de crecimiento del microorganismo después de su incubación, la cual se complementa con la prueba de concentración mínima bactericida (CMB) que evalúa la concentración en la que el material es capaz de destruir el 99.9% de la muestra previamente incubada.

En la Tabla 13 se presentan los resultados obtenidos de CMI y CMB para la cepa de *E.coli* en las muestras TC, Zn y la combinación entre ellas, donde se observó que para los resultados de CMI la concentración en el que se inhibe el crecimiento de la bacteria es de 1.25 mg/mL para TC y Zn siendo más elevada a la que se ha reportado por Noriega Treviño (2015) de 0.5 mg/mL para compositos de plata y  $\text{TiO}_2$ , sin embargo se pudo distinguir una sinergia de los materiales al combinarse

las NPs, pues la concentración disminuyó a 0.31 mg/mL, es decir que se disminuyó la concentración hasta 4 veces respecto a las NPs individuales

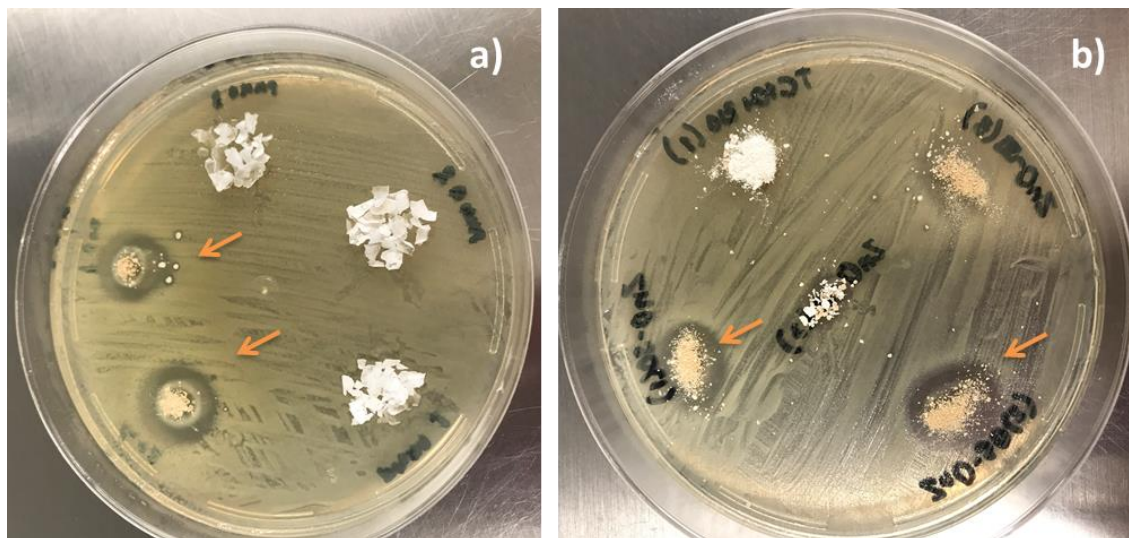
**Tabla 13. Resultados CMI y CMB para muestras sin funcionalizar.**

<i>E.coli</i>				
CMI			CMB	
Muestra	Pozo de corte	Concentración (mg/mL)	Pozo de corte sembrado	Concentración (mg/mL)
Zn	4	1.25	4	1.25
TC	4	1.25	2	5
TC+Zn	6	0.31	6	0.31

En el caso de las pruebas de CMB, se observó que de igual manera existe una disminución de concentración de 2 mg/mL reportados por Noriega Treviño (2015) a 0.3125 mg/ mL obtenido para la muestra TC+Zn, por lo que se demostró que los materiales tienen propiedades antibacterianas. Tanto los resultados de CMI como CMB nos dieron un indicativo de la concentración en la que las NPs pueden inhibir el crecimiento de microorganismos, más sin embargo para el objetivo de este trabajo la concentración que se empleó fue de 0.625 mg/mL (la mitad de CMI presentados en las NPs individuales) ya que se busca evaluar la inactivación de *E.coli* por un proceso fotocatalítico.

#### 6.4.2 Prueba Kirby Bauer.

La prueba de Kirby Bauer se realizó principalmente para identificar la propiedad antibacterial de las muestras funcionalizadas de una manera cualitativa, sin embargo el experimento también se corrió para aquellas NPs sin funcionalizar teniendo como resultado positivo solo para Zn y Zn10.



**Figura 16. Resultados para Kirby Bauer a) Zn y PMMA. b) Zn10, TC10 y Zn50**

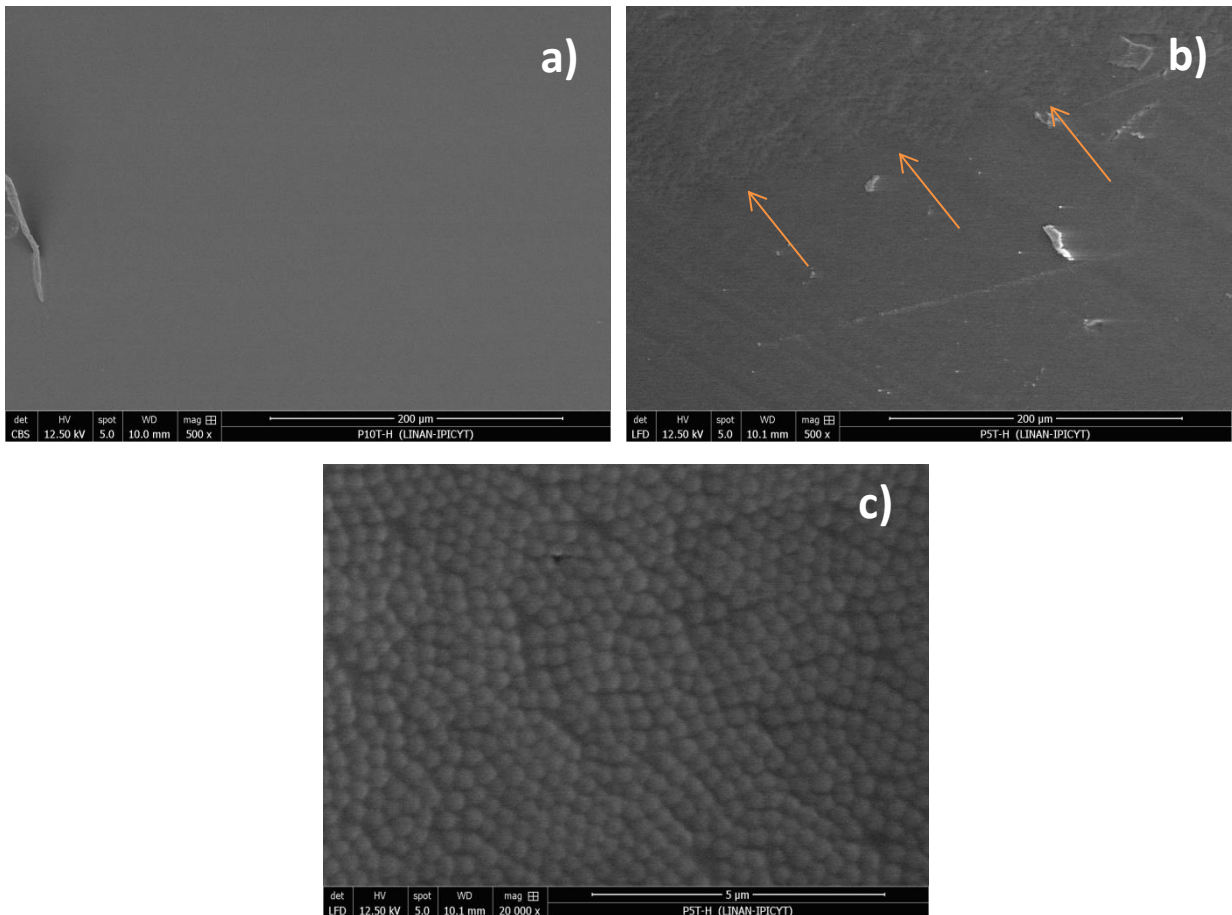
La Figura 16 muestra los halos de inhibición generados de 0.46 mm para Zn (Figura 16a) y de 0.36 mm para Zn10 (Figura 16b). Aunque se conoce que la técnica de Kirby Bauer es utilizada para detectar la sensibilidad de los microorganismos a los antimicrobianos (enfocados más en el área de fármacos) como sensibles o resistentes a partir de la longitud del halo generado, para las nanopartículas aún no existe un registro con el que pueda ser comparado. Sin embargo basándonos en los resultados obtenidos, se pudo observar una disminución de longitud de halo de Zn10 a comparación de Zn, lo que se le atribuye a la presencia del agente funcionalizante que evita el contacto directo de ZnO con la bacteria.

Asimismo en la Figura 16a también se muestra el triplicado de PMMA en donde no hubo generación de halos de inhibición, teniendo el mismo comportamiento en la Figura 16b para las NPs de TC y Zn50. Es por lo anterior que para la elaboración de las membranas y evaluación fotocatalítica se decidió trabajar solo con Zn y Zn10 que son las que presentaron un efecto inhibitorio desde el inicio.



## 6.5 Elaboración y caracterización de membranas híbridas

La técnica de casting- evaporación- condensación es una técnica que permite la formación de poros en los materiales de manera interna y en la superficie de éstos.



**Figura 17. Micrografías SEM de membranas poliméricas a) 10 % (p/p) a 500x. b) 5% (p/p) a 500x. c) 5 % (p/p) a 20 000x**

En la Figura 17 se presentan las micrografías para los tratamientos al 5% y 10 % (p/p) en la evaluación de la técnica de casting- evaporación- condensación con PMMA, en donde se pudo observar que existe una mejor formación de poros al 5% (Figura 17b) al presentar textura en comparación del 10 % (Figura 17a) y la cual se pudo corroborar de mejor manera a una magnificación de 20 000x (Figura 17c) ya que se observó el efecto de la condensación de las gotitas de agua en la

superficie que generaron la morfología conocida como “panal de abeja”. Los resultados observados para la muestra al 5% se debieron a que el aumento de la concentración del polímero en la solución aceleró el proceso de inversión de fases que recorta el tiempo para el crecimiento de las gotitas (Zhao et al. 2007), por lo que a menor concentración permitió la deposición de las gotitas en la superficie con un mayor tamaño.

Sin embargo, de acuerdo con lo reportado por algunos autores (Aw et al. 2015; Wang et al. 2014; Phillip et al. 2010; Zhao et al. 2007) la evaporación lenta del solvente ocasionó la precipitación lenta del polímero, por lo que existió una pequeña concentración de solvente teniendo menor probabilidad de formar poros como se observa en la Figura 17c. Aunado a lo anterior, se considera que una evaporación rápida del solvente es llevada a partir de los 5 min, no obstante las muestras se dejaron en un ambiente húmedo por 5 horas, por lo que al presentarse una evaporación lenta se observó una formación de gotitas de aproximadamente 26 nm.

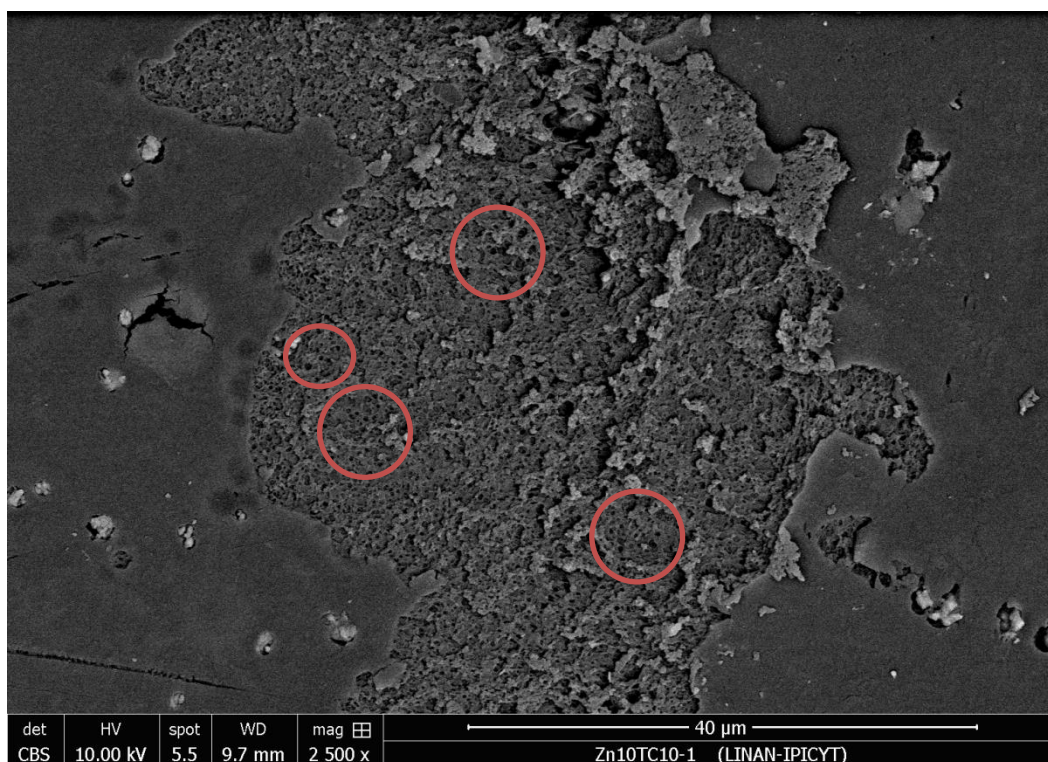
En las siguientes secciones se presentan los resultados obtenidos para la caracterización de las membranas híbridas con  $\text{TiO}_2$  y la combinación  $\text{TiO}_2$  y  $\text{ZnO}$ , ya que para las muestras de  $\text{ZnO}$  se espera un comportamiento similar a  $\text{TiO}_2$  de acuerdo a los resultados obtenidos en la caracterización previa de las NPs.

### **6.5.1 Porosidad**

La porosidad en volumen, es definida como la fracción de volumen total de la membrana que está ocupada por los poros o huecos presentes (Herrera 2008), por lo que de acuerdo con la finalidad del proyecto nos permitió caracterizar el porcentaje de porosidad que tienen las membranas y por lo tanto su posible aplicación.

La Tabla 14, muestra los porcentajes de porosidad obtenidos para las membranas híbridas, en donde se observó que se tiene una porosidad en volumen entre 73.02% y 82.82%, razón por la cual son consideradas para aplicarse en

microfiltración al tener un alto porcentaje de poros, haciendo posible de esta manera el paso de flujo sobre ella. Asimismo, se dedujo que al presentar valores similares entre todas las membranas la presencia de nanopartículas en la membrana no modifica su porosidad, y ésta solo se ve influenciada por la técnica de CEC.



**Figura 18. Micrografía SEM con poros en membrana híbrida.**

Por otra parte por la técnica de porosidad en volumen no es posible obtener el tamaño de poros internos de la membrana, por lo que se complementaron los resultados obtenidos con micrografías en SEM. La Figura 18 muestra resaltado en rojo algunos de los poros generados internamente teniendo un tamaño aproximado de 42 nm, siendo menor al esperado para un proceso de microfiltración, sin embargo al presentar dicho tamaño se asegura la separación de los contaminantes por exclusión de tamaño además de poder inactivar microorganismos y virus que sean retenidos en este rango considerado como de ultrafiltración.

**Tabla 14. Resultados de porcentaje de porosidad para las membranas de TiO<sub>2</sub>, ZnO y la combinación TiO<sub>2</sub>/ZnO**

<b>Muestra</b>	<b>Porosidad (%)</b>
TC	82.80±6.99
TC10	73.01±13.11
Zn	81.62±1.869
Zn10TC10	76.72±9.82
Zn10TC50	82.82± 3.65

### 6.5.2 Ángulo de contacto

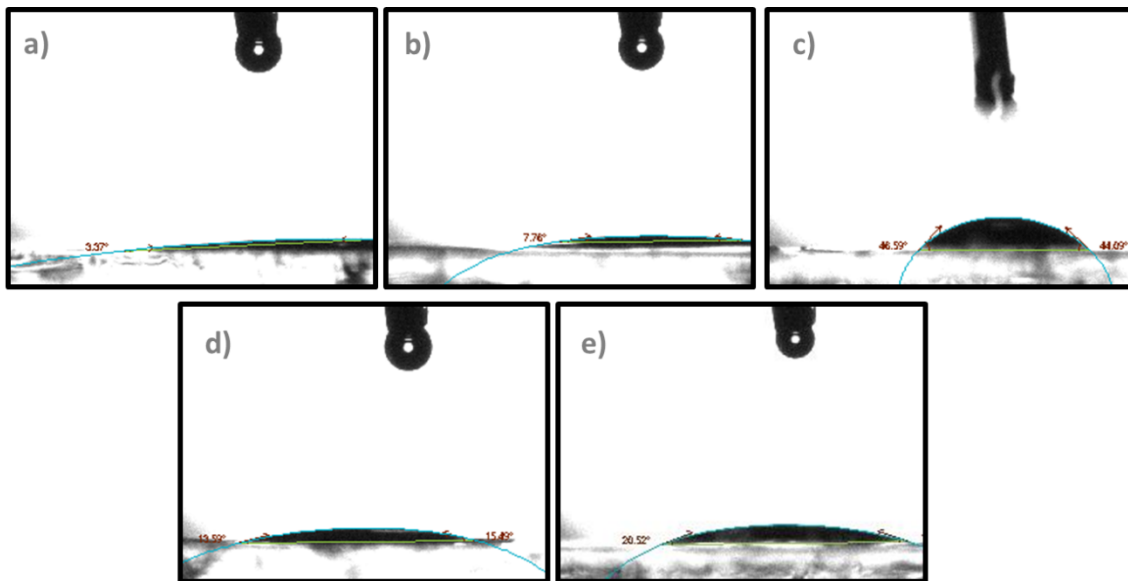
El ángulo de contacto es una propiedad de los materiales que nos permite conocer su tendencia a la hidrofobicidad así como la interacción de una fase sólida con una líquida (Neira & Cañas 2007). En la Tabla 15 se muestran los resultados obtenidos para las membranas de PMMA (P5), PMMA con TiO<sub>2</sub> y la combinación PMMA con TiO<sub>2</sub> y ZnO, donde se observó que en todos los casos se tienen membranas con una tendencia hidrofílica al presentar valores menores de 90°, por lo que se estimó que la propiedad hidrofóbica del polímero fue modificada en primer lugar por la alta presencia de poros (sección 6.5.1) al observar una disminución del ángulo de contacto al transcurrir los 5 segundos de la prueba (valor inicial y final en la Tabla 15), lo que demostró el paso de agua a través de la membrana y que también se pudo observar en la Figura 19 para cada una de las membranas.

**Tabla 15. Resultados de ángulo de contacto para membranas.**

<b>Muestra</b>	<b>Angulo de contacto</b>		
	Inicial	Final	Promedio
<b>P5</b>	23.66	5.69	14.86±0.76
<b>TC</b>	23.57	7.26	8.88 ±3.13
<b>TC10</b>	45.34	14.42	22.95±8.04
<b>Zn10TC10</b>	32.79	14.54	14.87 ± 4.46
<b>Zn10TC50</b>	21.5	15.2	9.79 ± 4.97

Aunado a lo anterior, también se le atribuyó la disminución de la hidrofobicidad de la membrana a la presencia de NPs en la superficie de ésta (Figura 21), que como se observó para la muestra TC es la que menor ángulo presentó atribuido a que

es aquella que presenta 5.73% de contenido de NPs de  $\text{TiO}_2$  (sección 6.5.3) con la probabilidad de que éstas se encuentren en la superficie de la membrana e incrementen su propiedad hidrofílica, de manera contraria la muestra que presentó mayor ángulo de contacto es TC10 y lo cual se le atribuyó a la presencia del agente funcionalizante en su superficie que la convirtió en parcialmente hidrofóbica. Por otra parte, para las membranas con NPs combinadas se observó que a mayor grado de funcionalización el ángulo de contacto disminuye, ya que existe una interacción entre las NPs (Figura 22) ocasionada por el agente funcionalizante, por lo que éste no intervino en la hidrofobicidad como en la muestra TC.

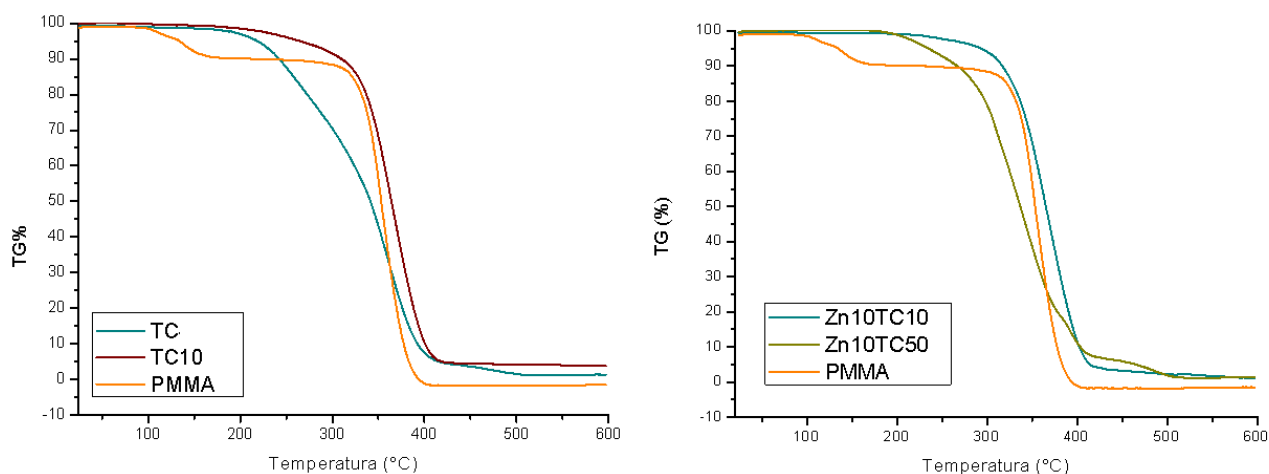


**Figura 19. Imágenes de ángulo de contacto. a) P5, b) TC, c) TC10 d) Zn10TC50 y e) Zn10TC50**

Sin embargo como se conoce cuando el soporte presenta propiedades hidrofóbicas asegura el contacto con contaminantes orgánicos, caso contrario con los microorganismos en el que se es necesario propiedades hidrofílicas, por lo anterior al contar con una membrana que presentó ambas propiedades (debido a que su tendencia hidrofílica está dada por las NPs y alta porosidad) es una ventaja en el tratamiento de aguas residuales al poder degradar contaminantes orgánicos e inactivar microorganismos sin que sea necesario otro tipo de tratamientos.

### 6.5.3 Análisis Termogravimétrico (TGA)

La caracterización de las membranas respecto a su estabilidad y contenido de nanopartículas se llevó a cabo a través del análisis termogravimétrico, mostrándose los resultados en la Figura 20 en donde se pudo observar la gasificación del material (PMMA) alrededor de los 400 °C, asimismo se observó que en las membranas TC10 (Figura 20a) y la combinación Zn10TC10(Figura 20b) se incrementó su estabilidad en comparación con el PMMA sin nanopartículas debido a que éstas quedaron atrapadas entre las cadenas poliméricas por lo que interfieren en la degradación del polímero, esto de acuerdo con lo reportado por España Sánchez (2010). Por otra parte para las muestras TC y Zn10TC50 se observó que existe una disminución de la estabilidad de la membrana al presentar una pérdida a partir de los 250 °C, para TC causada debido a que no presentó modificación por lo que el agente funcionalizante no intervino como ayuda en la incorporación de las NPs en las cadenas poliméricas.



**Figura 20. Termograma de membranas a) Nanopartículas de TiO<sub>2</sub> b) Combinación TiO<sub>2</sub>/ZnO**

Por otra parte, a partir de los termogramas obtenidos, fue posible conocer el porcentaje de nanopartículas presentes en la matriz polimérica haciendo la comparación con el polímero sencillo, en la Tabla 16 se muestran dichos porcentajes en donde se observó que todas cuentan con un 5% aproximadamente

de NPs, por lo que se puede comprobar que la técnica para la incorporación de éstas a la matriz se llevó de manera homogénea para todas las membranas.

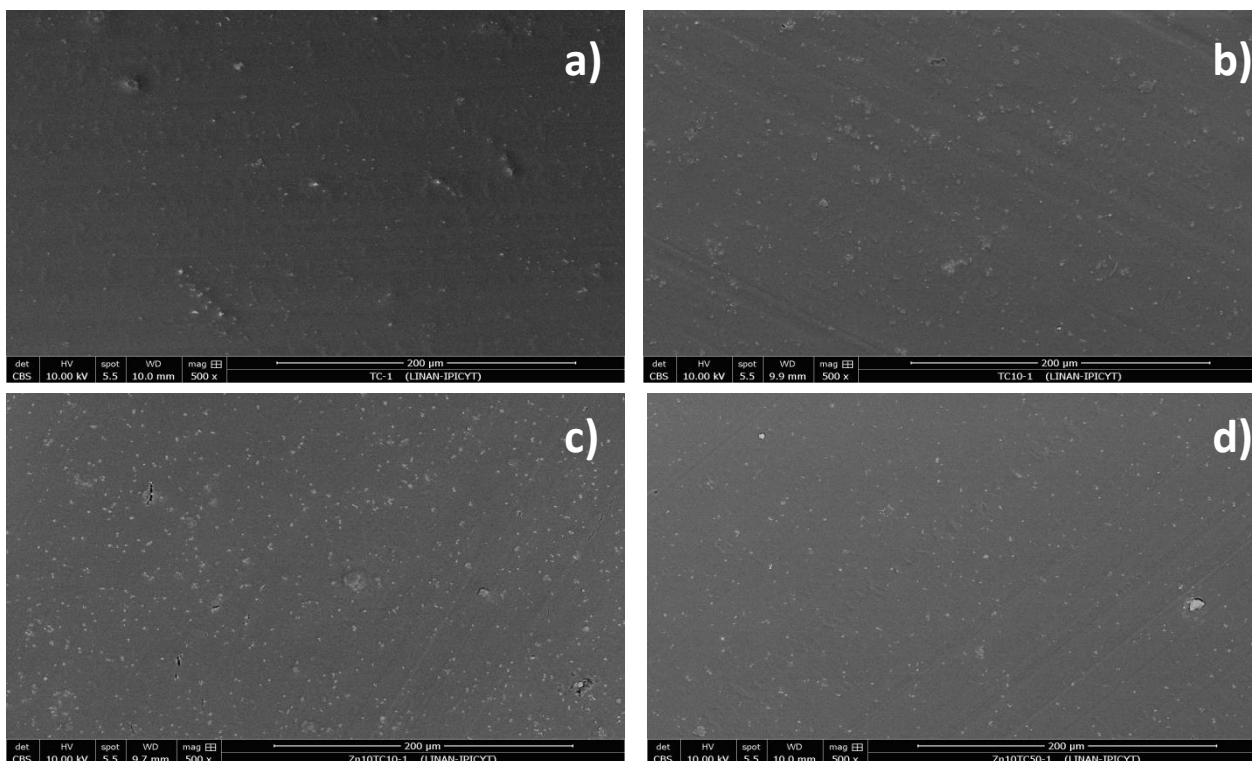
**Tabla 16. Porcentaje de nanopartículas en la membrana.**

<b>Muestra</b>	<b>Nanopartículas (%)</b>
TC	5.736
TC10	4.971
Zn10TC10	4.78
Zn10TC50	4.854

#### **6.5.4 Microscopia Electrónica de Barrido (SEM)**

La microscopia electrónica de barrido (SEM), es una de las técnicas que se han utilizado en la caracterización de materiales ya que permite conocer su morfología al utilizar un haz de electrones para formar una imagen ampliada de la superficie de un objeto, sin embargo en éste caso la técnica fue empleada con la finalidad de observar la mejora en la dispersión de las NPs sobre la matriz polimérica.

En la Figura 21 se presentan las micrográficas de las membranas de TC (Figura 21a), TC10 (Figura 21b), Zn10TC10 (Figura 21c) y ZnTC50 (Figura 21d), en donde se observó que en las membranas con nanopartículas sin funcionalizar, no se presentó una buena dispersión de éstas en la matriz al no observarse una distribución homogénea en toda la superficie como en el caso de TC10, además de presentar tamaño de aglomerados de 1.230  $\mu\text{m}$ -537.6 nm. Mientras que la membrana TC10 presentó tamaño de aglomerados de 664.3-426.6 nm, es decir que la funcionalización permitió que éstas se dispersaran en la matriz y formaran aglomerados de menor tamaño en comparación con las que no se modificaron.

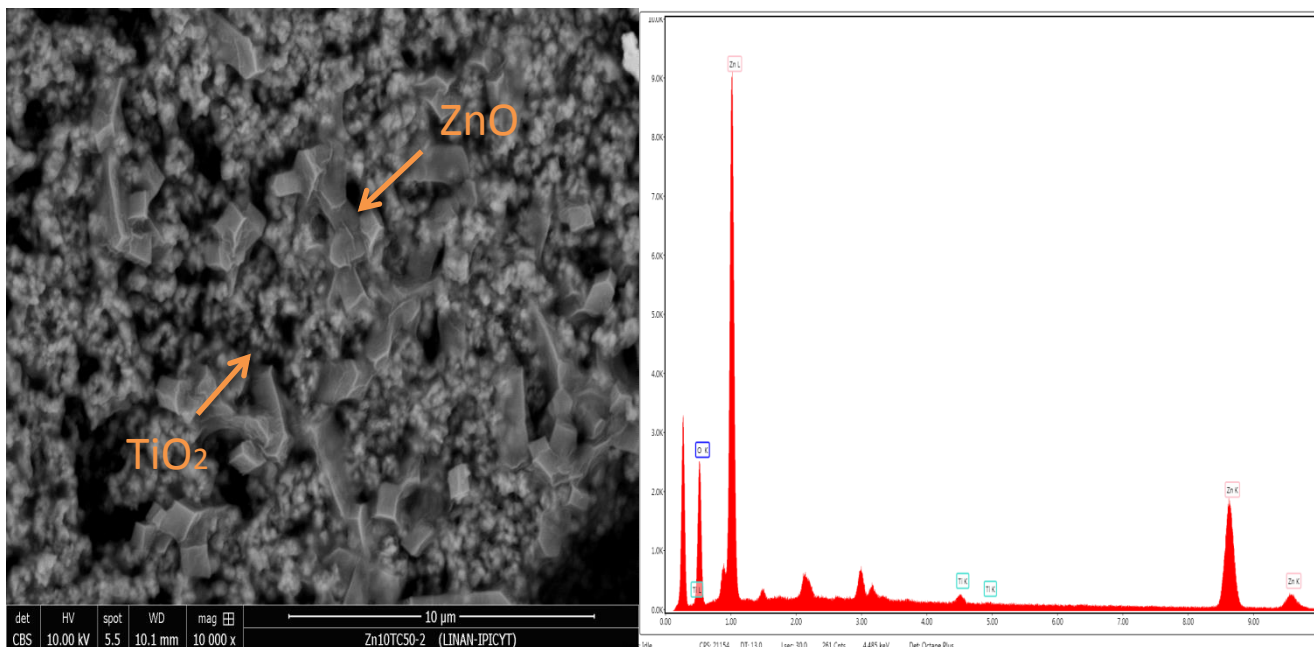


**Figura 21. Micrografía de membrana. a) TC, b) TC10, c) Zn10TC10 y d) Zn10TC50**

De igual manera en las membranas con NPs combinadas se observó una mejor dispersión que para TC y TC10, sin embargo la membrana Zn10TC50 presentó tamaño de aglomerados de 1.38 µm-358.4 nm en comparación con la membrana Zn10TC10 con tamaños de 635-228.9nm.

Por otra parte en la Figura 22, se muestra uno de los aglomerados en la membrana Zn10TC50 en donde se pudo apreciar la unión de ambas nanopartículas, esto se debió a la afinidad del agente funcionalizante permitiendo que las NPs se mezclen proporcionando de esta manera una mayor área superficial expuesta de las nanopartículas de TiO<sub>2</sub>. Además se pudo observar que existe mayor presencia de ZnO de acuerdo con el EDS de la muestra, razón por la cual el tamaño del aglomerado incremento al presentar mayor tamaño las nanopartículas de ZnO (sección 6.3.3).





**Figura 22. Aglomerado de nanopartículas en membrana**

### **6.6 Evaluación de la liberación de nanopartículas.**

La evaluación de la liberación de NPs se hizo a partir de la técnica de Espectrometría de emisión óptica de plasma (ICP) ya que se ha utilizado para el análisis de diversos elementos de manera simultánea en concentraciones muy bajas, pudiéndose detectar en el rango de partes por millón (ppm) o partes por billón (ppb). En la Tabla 17 se presentan los porcentajes de liberación de titanio y zinc en las diferentes membranas evaluadas.

La concentración inicial para la evaluación de membranas fue de 230 ppm para aquellas con nanopartículas individuales (TC, TC10, Zn y Zn10), mientras que para la combinación se estimó que para cada tipo de nanopartícula (TiO<sub>2</sub> o ZnO) fue de 114.96 ppm.

A partir de los porcentajes presentados, se pudo observar que ninguna de las membranas en individual o en combinación con TiO<sub>2</sub> presentó una liberación mayor al 1% lo que indicó que la funcionalización ayudó a que éstas se mantuvieran ancladas al polímero. En el caso de la muestra TC que no tuvo

modificación se atribuyó que su anclaje se vio influenciado por su tamaño tan pequeño permitiéndole quedar entrelazadas con las cadenas poliméricas por lo que no se liberaron. Asimismo, para el caso de ZnO se presentó una liberación de 0.24–7.62% aun cuando el grado de funcionalización de éstas NPs fue mayor que en TiO<sub>2</sub>, sin embargo debido al gran tamaño de aglomerado de ZnO la liberación de alguno de ellos pudo generar una mayor concentración detectada.

**Tabla 17. Porcentaje de liberación de nanopartículas en membranas.**

<b>Liberación (%)</b>				
<b>Muestra</b>	<b>Con agitación</b>		<b>Sin agitación</b>	
<b>Elementos</b>				
	<b>Ti</b>	<b>Zn</b>	<b>Ti</b>	<b>Zn</b>
<b>Blanco</b>	0	0	0	0
<b>TC</b>	0.008	0	0	0
<b>TC10</b>	0.008	0	0	0
<b>Zn</b>	0	3.16	0	0.93
<b>Zn10</b>	0	1.55	0	0.24
<b>Zn10TC10</b>	0.008	0.68	0.008	0.82
<b>Zn10TC50</b>	0.09	5.44	0.060	7.62

Por otra parte, la agitación también fue un factor importante en la liberación de nanopartículas, se observó que en la mayoría de las membranas el porcentaje de liberación de TiO<sub>2</sub> o ZnO aumentó respecto aquellas que no tuvieron agitación, a excepción de Zn10TC50 en donde para ambas NPs el porcentaje de liberación fue mayor sin agitación. Lo anterior gracias a que a 60°C existió una pequeña relajación de las cadenas poliméricas que en conjunto con el movimiento impulsaron a los aglomerados a unirse al polímero, a diferencia de aquellas donde no se tuvo agitación y la relajación de las cadenas poliméricas solo facilitaron la liberación de los aglomerados.

Sin embargo, de manera general la liberación de NPs en las membranas fue menor del 10% del total agregadas en un inicio, por lo que la funcionalización con ácido esteárico así como el tamaño de partícula beneficiaron su anclaje en el

polímero, permitiendo de igual manera dejar más del 90% de NPs disponibles para realizar el proceso de fotocatalisis para inactivar *E.coli* o degradar contaminantes

### 6.7 Evaluación fotocatalítica de nanopartículas y membranas.

Antes de llevarse a cabo la evaluación de las membranas para la inactivación de *E.coli*, se realizó una prueba con azul de metileno (AM) con la finalidad de asegurar la actividad fotocatalítica de las NPs. Ambas pruebas se presentan en las siguientes secciones en donde se normalizaron los resultados

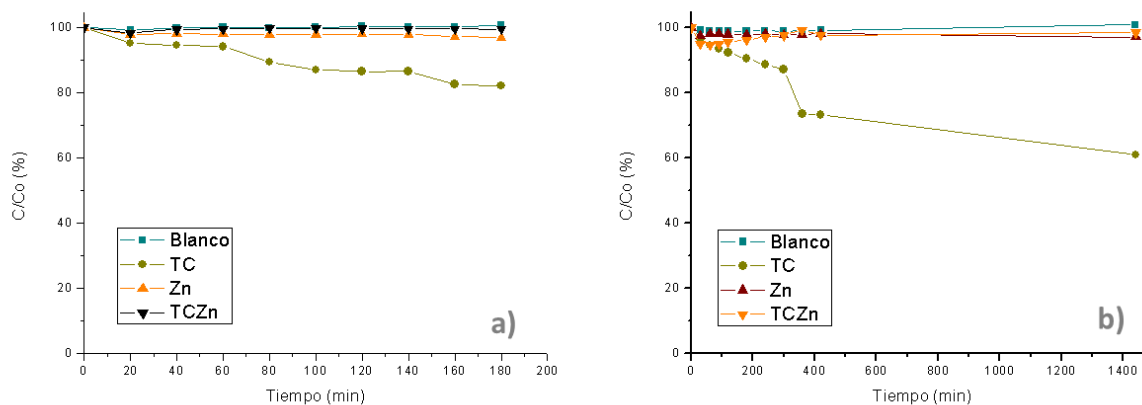


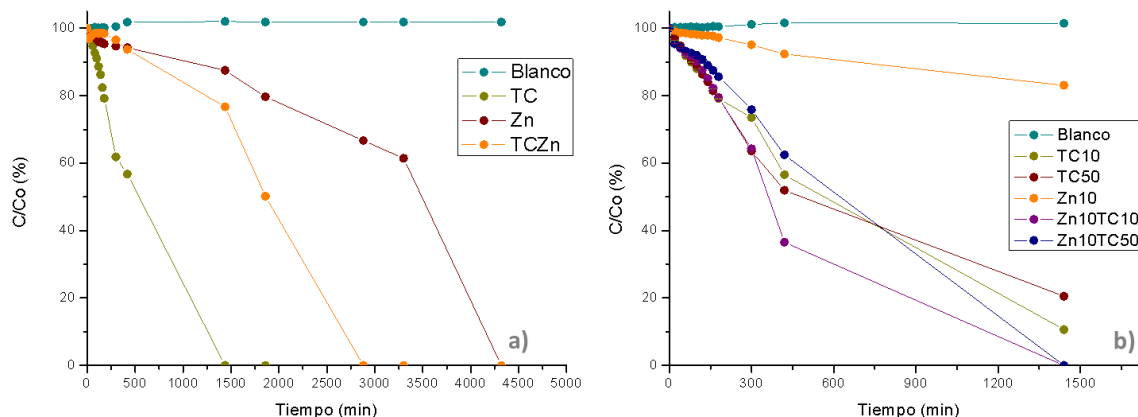
Figura 23. Influencia en proceso fotocatalítico. a) Con tapa y b) Sin tapa

En la Figura 23, se muestran los resultados obtenidos de la prueba fotocatalítica montada para identificar la interferencia ocasionada por la presencia de la tapa de la caja Petri en la evaluación antibacteriana de NPs, ya que como se sabe, si bien el polietileno puede permitir el paso de la luz UV, la degradación del material en el tiempo expuesto puede interferir en el proceso. De esta manera se obtuvo que existe una diferencia del 8.29% cuando se tiene la tapa favoreciendo al proceso fotocatalítico, sin embargo a partir de las 3 horas de evaluación se observó una degradación del material al perder su propiedad de transparencia y luciendo un aspecto de un amarillo más opaco, lo que puede interferir en la evaluación después de éste tiempo.

Por lo anterior, se decidió realizar las pruebas fotocatalíticas con AM sin la presencia de la tapa, mientras que para la evaluación con *E.coli* se utilizó la tapa con la finalidad de no perder la esterilidad del sistema y poder tener un mejor control en las mediciones, ya que la evaluación en este caso solo se realizó por 3 horas.

### 6.7.1 Degradación de azul de metileno

Para evaluar la actividad fotocatalítica de las NPs se ha utilizado colorantes como el azul de metileno o naranja de metilo (Kumaran & Muraleedharan 2017), ya que aunque la luz UV puede transformar algunos compuestos orgánicos, ésta no es efectiva para otros que no son fotosensibles (Warsinger et al. 2018).



**Figura 24. Evaluación fotocatalítica para la degradación de AM por NPs. a) Sin funcionalizar y b) Funcionalizadas**

Asimismo, antes de llevarse la prueba fotocatalítica se evaluó que no existiera la adsorción del colorante por las NPs para asegurar que la disminución de la concentración fue provocada por la fotocatalisis, por lo que las NPs se dejaron por 72 h en oscuridad (sin presencia de luz UV) y en contacto con el colorante. Después del tiempo mencionado la concentración del colorante se mantuvo constante, por lo que se concluyó que no existe una interacción entre los materiales que pueda interferir en la evaluación.

La Figura 24 muestra los resultados obtenidos para las nanopartículas sin funcionalizar (Figura 24a) y funcionalizadas (Figura 24b) en individual así como la combinación entre ellas, donde se observó que en el caso de las primeras la que muestra mejor actividad fotocatalítica es TC que desde los 20 min presentó una disminución en la concentración de AM degradándolo por completo después de 7 h, seguida por la combinación TCZn que presentó una degradación a partir de 5.3 h para degradarse completamente después de 31 h y por ultimo Zn que se activó en un tiempo de 4 horas, sin embargo la degradación completa de AM es más lenta al presentarse hasta un tiempo de 72 h esto se debe ya que la eficacia fotocatalítica con ZnO se vio frenada por la alta relación de recombinación de los pares de electrones y huecos fotoinducidos así como a la posible fotocorrosión (Trandafilović et al. 2017). A partir de lo anterior se pudo observar que existe una sinergia de los materiales al disminuir el tiempo en el que el AM se degrado completamente en comparación con las NPs de ZnO individual, ya que la presencia de ambos materiales aumento la eficiencia de ZnO, así mismo como se observó en las pruebas de CMI y CMB el ZnO beneficio al  $\text{TiO}_2$  al unir sus propiedades antibacterianas e inactivación al sistema.

Por otra parte, para las NPs funcionalizadas se observó que en todas las muestras se presentó una disminución de la concentración de AM a partir de los 20 min, sin embargo son las muestras Zn10TC10 y Zn10TC50 las que presentaron una degradación total del colorante a las 24 h, siendo Zn10TC10 la más efectiva ya que a las 7 horas degrado el 63.46% mientras que Zn10TC50 tan solo el 37.53%. De acuerdo con estudios realizados (Kumaran & Muraleedharan 2017), se comprueba que el ZnO en unión con otros materiales presentan mejores propiedades fotocatalíticas que de manera individual. Por otra parte también se pudo observar que para las NPs individuales existió una disminución en su actividad fotocatalítica del 10.64%(TC10) y 20.4% (TC50) para  $\text{TiO}_2$  y 4.44% para ZnO respecto aquellas NPs sin modificación ocasionada por la baja de sitios activos causada por la reacción de esterificación.

La degradación de AM se llevó a partir de la reacción fotocatalítica en el medio acuoso en donde los huecos generados fueron usados por el agua para la producción del radical  $\text{OH}^\bullet$  mientras que los electrones generaron el superóxido, siendo ambas especies las responsables de la oxidación del colorante (Kumaran & Muraleedharan 2017) a partir de la N-desmetilación del azul de metileno haciendo que el color se vuelva más débil al degradarse sus grupos metilos y produciendo un desplazamiento hipocrómico para finalmente tener especies como  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$  y otras moléculas inorgánicas (Dariani et al. 2016).

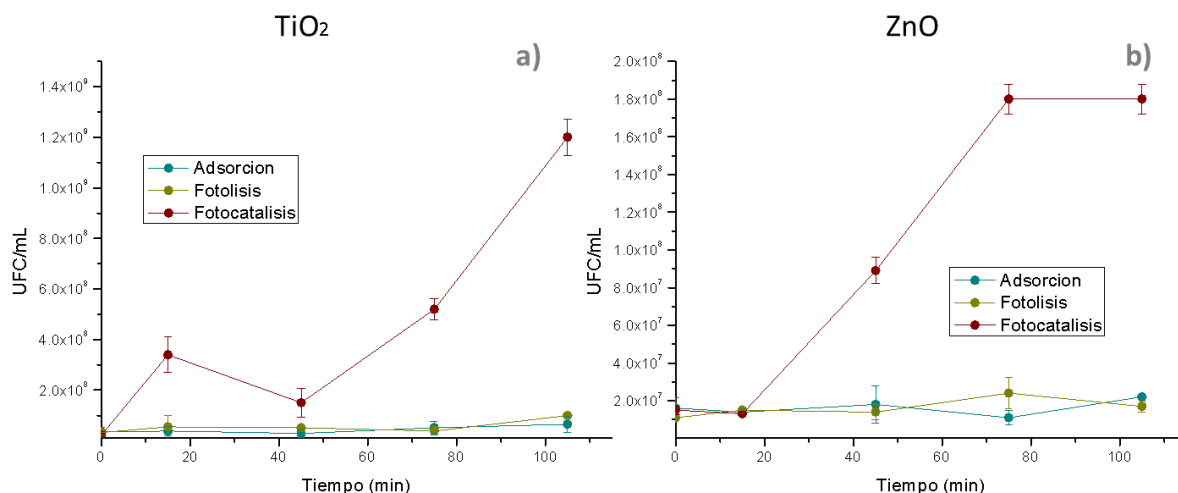
### 6.7.2 Inactivación de *E.coli*

Entre los indicadores de contaminación fecal más utilizados, se encuentra la bacteria *Escherichia coli* (*E.coli*) que pertenece a la familia *Enterobacteriaceae* y se caracteriza por ser una bacteria Gram negativa y anaerobia facultativa, la cual es de las más abundantes y se tiene un registro de excreta diaria entre  $10^8$  y  $10^9$  Unidades Formadoras de Colonias (UFC) por gramo de heces.

En la Figura 25 se presentan los resultados obtenidos para el análisis de adsorción, fotólisis y fotocátalisis de las NPs de  $\text{TiO}_2$  (Figura 25a) y  $\text{ZnO}$  (Figura 25b) en donde se observó que para ambas nanopartículas se tiene el mismo comportamiento tanto por adsorción como por fotólisis al no existir una inactivación de la bacteria y mantener de manera constante la concentración de bacterias iniciales. Lo anterior fue originado por el efecto bactericida que la lámpara de UV genera para el caso de la fotólisis en un tiempo de evaluación de 1.45 h, mientras que en la prueba de adsorción para las NPs de  $\text{TiO}_2$  se sugiere que presentó un efecto antibacteriano por los posibles mecanismos que implican la interacción de los nanomateriales con las macromoléculas biológicas, ya que se piensa que los microorganismos tienen una carga negativa mientras que los óxidos metálicos tienen una carga positiva creándose de esta manera una atracción electromagnética entre ellos, por lo que al estar en contacto el microorganismos se oxida y muere (Xing et al. 2012). Aunado a lo anterior se sugiere que la inactivación de *E.coli* por las NPs de  $\text{ZnO}$  se atribuyó a la disolución

de ZnO, teniendo la presencia del ion  $Zn^{2+}$  que tiene la característica de afectar el transporte activo y metabolismo de los aminoácidos de la bacteria siendo capaz de reducir el crecimiento celular de  $10^7$  a  $10^5$  (Sethi & Sakthivel 2017), por lo que no es capaz de inactivar totalmente a la bacteria *E. coli*, pero pudo contribuir en la disminución de ésta. Aunado a lo anterior también se puede atribuir su inactivación por el daño en la membrana celular que podría provocar la penetración celular y daño al ADN (Baek et al. 2017).

Por otra parte para la prueba de fotocatalisis en ambas nanopartículas se presentó el mismo comportamiento observándose que existió un aumento en la concentración de células iniciales que van desde  $10^7$  hasta  $10^9$  para  $TiO_2$  y  $10^8$  para ZnO. Dicho aumento fue ocasionado por la alta aglomeración de las NPs que provocó que la concentración agregada de éstas no generarán los suficientes radicales hidroxilo para dañar la membrana bacteriana (Cantarella et al. 2016). Aunado a lo anterior, el contar con las condiciones aptas para su desarrollo como lo son los nutrientes y temperatura (ocasionada por la lámpara) fueron factores que pudieron provocar el aumento celular. Igualmente la diferencia que existe entre ambas NPs fue ocasionada por la propiedad antibacteriana que se mencionó antes de ZnO.

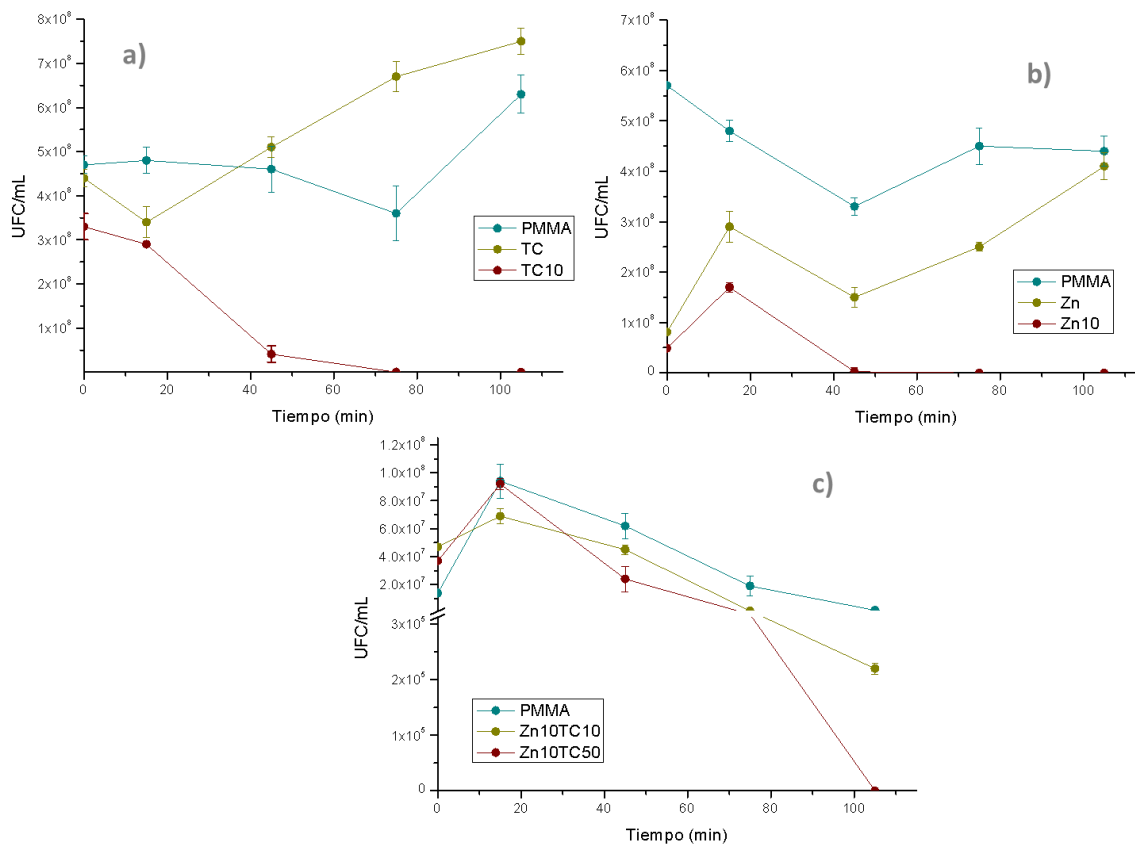


**Figura 25. Evaluación de NPs para inactivación de *E. coli* por adsorción, fotolisis y fotocatalisis. a)  $TiO_2$  y b) ZnO**

La evaluación fotocatalítica de las membranas se presenta en la Figura 26 donde se muestra que al igual que con las NPs sin funcionalizar existió un aumento en la concentración de células iniciales para TC de  $4.4 \times 10^8$  hasta  $7.5 \times 10^8$ , mientras que para Zn fue de  $8.1 \times 10^7$  hasta  $4.1 \times 10^8$ , por lo que de esta manera se comprobó que la concentración de NPs agregadas así como la aglomeración entre ellas disminuyeron la eficiencia en un proceso fotocatalítico para inactivar *E.coli* al ser menor la generación de  $\text{OH}^{\bullet}$  respecto a la cinética de crecimiento de las bacterias. Lo anterior también se complementó con los resultados obtenidos para las muestras TC10 y Zn10 en donde se observó que al disminuir la interacción partícula-partícula de las NPs se incrementó la posibilidad de que los sitios activos generarán un mayor número de radicales hidroxilo que atacaron a las bacterias de *E.coli* y por lo tanto las inactivó deteniendo su crecimiento.

De igual manera se observó que en la membrana TC10 el inicio de la inactivación se presentó a partir de los 15 min con el 12.12% de bacterias inactivadas, mientras que para Zn10 la inactivación inició a los 45 min con el 5.1%, sin embargo en ambas NPs la muerte celular se completó a los 105 min, por otra parte para las membranas combinadas (Figura 25c) en este mismo tiempo de evaluación solo existió una inactivación completa en la membrana Zn10TC50, en cuanto para Zn10TC10 se obtuvo tan solo el 47% en 105 min. Como se mencionó antes la inactivación de *E.coli* por el proceso fotocatalítico fue ocasionado por las especies de oxígeno reactivo (ROS) como lo son el peróxido de hidrogeno, el radical hidroxilo y los aniones superóxido generados una vez que fueron irradiadas las NPs que promovieron la peroxidación de los componentes de los fosfolípidos poliinsaturados de los lípidos en los microorganismos (Xing et al. 2012). Asimismo, la inactivación de *E.coli* se volvió más lenta debido a la competencia por los ROS entre las células activas y los materiales celulares intermediarios provocados por el proceso de fotocatálisis (Warsinger et al. 2018).





**Figura 26. Evaluación de membranas para la inactivación de *E.coli* a) TiO<sub>2</sub>, b) ZnO y c) combinación**

La inactivación completa de *E.coli* por la membrana Zn10TC50 brindó una ventaja frente a otros materiales reportados como por ejemplo los nanotubos de TiO<sub>2</sub> incorporados en PMMA de los que se obtuvo un 85% de inactivación de *E.coli* a una concentración de NPs mayor a la empleada en la membrana (Cantarella et al. 2016).

## 7. Conclusiones.

- La funcionalización de las nanopartículas con ácido esteárico disminuyó su dispersión en el medio acuoso debido a que éstas se volvieron más hidrofóbicas con un grado de funcionalización de 1.8% y 3.8% (p/p) para  $\text{TiO}_2$  y de 8.5 % (p/p) para  $\text{ZnO}$ , así mismo el agente funcionalizante permitió disminuir la interacción partícula-partícula haciendo que el tamaño de aglomerado disminuyera, además de provocar la separación entre las nanopartículas dejando expuestos mayor número de sitios activos para la generación del radical  $\text{OH}^\cdot$ .
- El tamaño de nanopartícula así como la funcionalización con ácido esteárico fueron factores que favorecieron a que éstas se mantuvieran ancladas a la matriz al presentar menos del 10% de liberación en el medio, siendo las NPs de  $\text{TiO}_2$  las que presentaron mejor anclaje en individual o combinación al presentar menos del 1% de liberación
- En las membranas con las nanopartículas funcionalizadas de  $\text{TiO}_2$  y  $\text{ZnO}$  (en individual o en combinación) se potencializó la inactivación de *E.coli* en comparación con las membranas con nanopartículas sin funcionalizar, presentando una inactivación de bacterias al 100% a diferencia de otros materiales.
- La técnica de CEC permitió generar membranas con porosidades en volumen de entre 73.02%-82.82% con tamaños de poros de aproximadamente 42 nm, asegurando de ésta manera la separación de los contaminantes como bacterias o partículas por exclusión de tamaño. Además se logró obtener un tamaño de poro para ser considerado en la clasificación de ultrafiltración, teniendo la posibilidad de poder separar virus además de los contaminantes antes mencionados.

- La unión de la técnica de CEC con las nanopartículas así como la naturaleza del PMMA, le brindo a la membrana propiedades hidrofílicas e hidrofóbicas, permitiendo la inactivación de *E.coli* y una ventaja en el tratamiento de aguas residuales.

## 8. Perspectivas.

Para poder comprender de mejor manera la inactivación de *E.coli* por procesos fotocatalíticos se sugieren las siguientes alternativas para trabajos futuros:

- Realizar la evaluación por adsorción, fotolisis y fotocátalisis para nanopartículas funcionalizadas para observar el comportamiento cuando se disminuye la interacción partícula- partícula.
- Identificar específicamente las especies que generan la inactivación de *E.coli* en el sistema, con la finalidad de comprobar que en el sistema no intervienen otros factores como liberación de iones, pH o salinidad del medio.
- Realizar la evaluación con diferentes microorganismos que presenten una mayor resistencia, además de evaluar el proceso en un sistema real con el fin de conocer el comportamiento de la membrana en diferentes condiciones y tiempo evaluado.
- Identificar el mecanismo de inactivación ocasionado por las ROS en los microorganismos.
- Evaluar el tiempo de inactivación de las nanopartículas con la finalidad de evaluar el tiempo en el que el proceso fotocatalítico puede llevarse a cabo, además de identificar los ciclos de vida que puede tener la membrana.

## 9. Bibliografía

- Abbas, N. et al., 2016. Inexpensive sol-gel synthesis of multiwalled carbon nanotube-TiO<sub>2</sub> hybrids for high performance antibacterial materials. *Materials Science & Engineering C*, 68, pp.780–788. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.msec.2016.07.036>.
- Adán, C. et al., 2017. Bacterial inactivation and degradation of organic molecules by titanium dioxide supported on porous stainless steel photocatalytic membranes. *Chemical Engineering Journal*, 318, pp.29–38.
- Adeleye, A.S. et al., 2016. Engineered nanomaterials for water treatment and remediation: Costs, benefits, and applicability. *Chemical Engineering Journal*, 286, pp.640–662.
- Agarwal, H., Venkat Kumar, S. & Rajeshkumar, S., 2017. A review on green synthesis of zinc oxide nanoparticles – An eco-friendly approach. *Resource-Efficient Technologies*. Available at: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2405653717300283>.
- Alvarado, J., Acosta, G. & Perez, F., 2016. Study of the effect of the dispersion of functionalized nanoparticles TiO<sub>2</sub> with photocatalytic activity in LDPE. *Polymer Degradation and Stability*, 134, pp.376–382. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2016.11.009>.
- Andreozzi, R., 1999. Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery. *Catalysis Today*, 53(1), pp.51–59. Available at: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0920586199001029>.
- Aslan, T. et al., 2016. A novel nanofiber microfiltration membrane: Fabrication and characterization of tubular electrospun nanofiber (TuEN) membrane. *Journal of Membrane Science*, 520, pp.616–629.
- Aw, J.E. et al., 2015. Non-Close-Packed Breath Figures via Ion-Partitioning-Mediated Self- Assembly. , pp.6688–6694.
- Baek, S. et al., 2017. Antibacterial effect and toxicity pathways of industrial and sunscreen ZnO nanoparticles on Escherichia coli. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 5(3), pp.3024–3032. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jece.2017.06.009>.
- Balen, R. et al., 2016. Structural, thermal, optical properties and cytotoxicity of PMMA/ZnO fibers and films: Potential application in tissue engineering. *Applied Surface Science*, 385, pp.257–267. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.05.122>.
- Bi, Y. et al., 2018. Four release tests exhibit variable silver stability from nanoparticle-modified reverse osmosis membranes. *Water Research*.

Available at: <https://doi.org/10.1016/j.watres.2018.06.036>.

- Boczkaj, G. & Fernandes, A., 2017. Wastewater treatment by means of advanced oxidation processes at basic pH conditions: A review. *Chemical Engineering Journal*, 320, pp.608–633. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2017.03.084>.
- Cantarella, M. et al., 2016. PMMA/TiO<sub>2</sub> nanotubes composites for photocatalytic removal of organic compounds and bacteria from water. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 42, pp.58–61. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.mssp.2015.07.053>.
- Cao, J. et al., 2017. Novel anti-fouling polyethersulfone/polyamide 66 membrane preparation for air filtration by electrospinning. *Materials Letters*, 192, pp.12–16. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.matlet.2017.01.037>.
- Cardona Gómez, J. & García Galindo, L.A., 2008. *Evaluación del efecto de los microorganismos eficaces sobre la calidad de un agua residual doméstica*.
- Chulluncuy, N.C., 2011. Tratamiento de agua para consumo humano. *Redalyc.org*, 29, pp.153–170.
- CONAGUA, 2016a. *Estadísticas del Agua en México edición 2016*,
- CONAGUA, 2016b. MÉXICO 2016 México.
- Contreras, J.E. & Rodríguez, E.A., 2017. Nanostructured insulators – A review of nanotechnology concepts for outdoor ceramic insulators. *Ceramics International*, 43(12), pp.8545–8550. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.04.105>.
- Contreras, J.E., Rodríguez, E.A. & Taha-Tijerina, J., 2017. Nanotechnology applications for electrical transformers? A review. *Electric Power Systems Research*, 143, pp.573–584. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.epsr.2016.10.058>.
- Cruz-ortiz, B.R. et al., 2017. Mechanism of photocatalytic disinfection using titania-graphene composites under UV and visible irradiation. *Chemical Engineering Journal*, 316, pp.179–186. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2017.01.094>.
- Dariani, R.S. et al., 2016. Photocatalytic reaction and degradation of methylene blue on TiO<sub>2</sub> nano-sized particles. *Optik*, 127(18), pp.7143–7154. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijleo.2016.04.026>.
- Dong, H. et al., 2012. Cellulose nanocrystals as a reinforcing material for electrospun poly(methyl methacrylate) fibers: Formation, properties and nanomechanical characterization. *Carbohydrate Polymers*, 87(4), pp.2488–2495. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2011.11.015>.

- España Sánchez, B.L., 2010. *Modificación superficial de películas de nanocompuestos de polímeros semicristalinos/nanopartículas de plata mediante plasma. Estudio de morfología y las propiedades antimicrobianas.*
- García, M., 2012. Estudio de la influencia de la concentración de nanotubos de carbono de pared simple sobre la resistencia al rayado en polímeros de polimetimetacrilato. , pp.1–68.
- van Grieken, R. et al., 2010. Comparison between the photocatalytic inactivation of Gram-positive *E. faecalis* and Gram-negative *E. coli* faecal contamination indicator microorganisms. *Applied Catalysis B: Environmental*, 100(1–2), pp.212–220. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2010.07.034>.
- Gustafsson, H. & Holmberg, K., 2017. Emulsion-based synthesis of porous silica. *Advances in Colloid and Interface Science*, 247, pp.426–434. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cis.2017.03.002>.
- Ham, H.T. et al., 2006. Macroporous Polymer Thin Film Prepared from Temporarily Stabilized Water-in-Oil Emulsion. , pp.13959–13964.
- Haque, M.M. & Muneer, M., 2007. Photodegradation of norfloxacin in aqueous suspensions of titanium dioxide. *Journal of Hazardous Materials*, 145(1–2), pp.51–57.
- Herrera, A., 2008. Desarrollo de membranas poliméricas con propiedades antifouling. , pp.118–170.
- Huang, Z.M. et al., 2003. A review on polymer nanofibers by electrospinning and their applications in nanocomposites. *Composites Science and Technology*, 63(15), pp.2223–2253.
- Jacangelo, J.G., Watson, M. & Buckley, C.A., Tratamiento de agua por procesos de membrana. Microfiltración.
- Jafarpour, M., Ghahramaninezhad, M. & Rezaeifard, A., 2014. Synthesis, characterization and catalytic activity of oleic acid-coated TiO<sub>2</sub> nanoparticles carrying MoO<sub>3</sub> (acac)<sub>3</sub> in the oxidation of olefins and sulfides using economical peroxides. , 2, pp.28–35.
- Jalili, M.M. et al., 2016. Surface treatment of TiO<sub>2</sub> nanoparticles to improve dispersion in non-polar solvents. *Advanced Powder Technology*, 27(5), pp.2168–2174. Available at: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0921883116302114>.
- Jolivet, J.P. et al., 2010. Design of metal oxide nanoparticles: Control of size, shape, crystalline structure and functionalization by aqueous chemistry. *Comptes Rendus Chimie*, 13(1–2), pp.40–51.
- Karimi, E., Raisi, A. & Aroujalian, A., 2016. TiO<sub>2</sub>-induced photo-cross-linked electrospun polyvinyl alcohol nanofibers microfiltration membranes. *Polymer*

(United Kingdom), 99, pp.642–653.

- Khanlou, H.M. et al., 2015. A systematic study of maghemite/PMMA nano-fibrous composite via an electrospinning process: Synthesis and characterization. *Measurement*, 70, pp.179–187. Available at: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0263224115002079>.
- Kim, B. et al., 2003. Bactericidal effect of TiO<sub>2</sub> photocatalyst on selected food-borne pathogenic bacteria. *Chemosphere*, 52(1), pp.277–281.
- Krstić, M. et al., 2017. Formulation and characterization of nanofibers and films with carvedilol prepared by electrospinning and solution casting method. *European Journal of Pharmaceutical Sciences*, 101, pp.160–166.
- Kumaran, N.N. & Muraleedharan, K., 2017. Photocatalytic activity of ZnO and Sr<sup>2+</sup> doped ZnO nanoparticles. *Journal of Water Process Engineering*, 17(May), pp.264–270. Available at: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S221471441630109X>.
- Laxma, P.V. et al., 2017. TiO<sub>2</sub>-based photocatalytic disinfection of microbes in aqueous media : A review. , 154(January), pp.296–303.
- Leguizamón, J. et al., 2010. Fotosensibilización de TiO<sub>2</sub> con un colorante comercial para Fotodegradación de Contaminantes Orgánicos en agua. *Revista U.D.C.A Actualidad & Divulgación Científica*, 13 (2), pp.185–190. Available at: <http://www.scielo.org.co/pdf/rudca/v13n2/v13n2a21.pdf>.
- de León, A. et al., 2013. Fabrication of Structured Porous Films by Breath Figures and Phase Separation Processes: Tuning the Chemistry and Morphology Inside the Pores Using Click Chemistry.
- Liu, S. et al., 2014. Fabrication of porous polymer microparticles with tunable pore size and density through the combination of phase separation and emulsion-solvent evaporation approach. *Korea Australia Rheology Journal*, 26(1), pp.63–71.
- Mahdi, S. et al., 2016. High flux electrospun nanofiberous membrane : Preparation by statistical approach , characterization , and microfiltration assessment. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 59, pp.474–483. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jtice.2015.07.033>.
- Melián Martel, N., 2015. *Caracterización y evaluación de ensuciamiento en membranas de ósmosis inversa con combinación de agentes ensuciantes*.
- Muñoz Bautista, M.J., 2015. *Sistemas fotocatalíticos nanocompuestos basados en TiO<sub>2</sub>: estudio de actividad, caracterización y modelado bajo iluminación UV y tipo solar*. Universidad Autónoma de Madrid.
- Nagamine, S. et al., 2001. Synthesis of submillimeter-thick films of surfactant templated mesoporous silica. *Microporous and Mesoporous Materials*, 43(2),



pp.181–189.

- Neira, G. & Cañas, L., 2007. PROCEDIMIENTO PARA MEDIR ÁNGULOS DE CONTACTO EN SÓLIDOS PARTICULADOS FINOS Procedure to measure contact angles in fine divided solids. , (September).
- Neouze, M.-A. & Schubert, U., 2008. Surface Modification and Functionalization of Metal and Metal Oxide Nanoparticles by Organic Ligands. *Monatshefte für Chemie - Chemical Monthly*, 139(3), pp.183–195. Available at: <http://link.springer.com/10.1007/s00706-007-0775-2>.
- Nishihora, R.K. et al., 2017. Manufacturing porous ceramic materials by tape casting-A review. *Journal of the European Ceramic Society*, 38(4), pp.988–1001. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2017.11.047>.
- Noriega Treviño, M.E., 2015. Estudio de la estabilidad y actividad bactericida de compósitos Ag-TiO<sub>2</sub> en medios acuosos. , (September 2013).
- Noyola, A., Morgan, J. & Guereca, L., 2013. *Selección De Tecnologías Para El Tratamiento De Aguas Residuales Municipales*, Available at: <https://www.globalmethane.org/documents/Seleccion-de-Tecnologias-para-el-Tratamiento-de-Aguas-Residuales-Municipales.pdf>.
- Ouzzine, M., 2014. Nanoparticulas de TiO<sub>2</sub> para la oxidación fotocatalítica de propeno en fase gas a baja concentración. , p.193.
- Peña, M.E.D. La, Ducci, J. & Zamora, V., 2013. Tratamiento de aguas residuales en México. *Nota Técnica #IDB-TN-521*, p.42.
- Peng, J. et al., 2004. The influencing factors on the macroporous formation in polymer films by water droplet templating. *Polymer*, 45(2), pp.447–452.
- Petronella, F. et al., 2017. Nanocomposite materials for photocatalytic degradation of pollutants. *Catalysis Today*, 281, pp.85–100. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cattod.2016.05.048>.
- Phillip, W.A., Hillmyer, M.A. & Cussler, E.L., 2010. Cylinder Orientation Mechanism in Block Copolymer Thin Films Upon Solvent Evaporation. , pp.7763–7770.
- Pimentel, R.C. & Martín-martínez, E.S., 2014. Dispersión de luz dinámica en la determinación de tamaño de nanopartículas poliméricas. *Lat. Am. J. Phys. Educ.*, 8, pp.1–5.
- Plantz, P.E., 2009. Self-paced Tutorial for Microtrac FLEX Software (Stepwise Approach to Learning and Understanding how to Use FLEX). *SL-AN-15 Rev C*.
- Rivera, M.C., 2011. *Uso del ZnO en la degradación del triclosan mediante irradiación de luz UV*.

- Rodrigues-Silva, C. et al., 2016. Bacteria and fungi inactivation by photocatalysis under UVA irradiation: liquid and gas phase. *Environmental Science and Pollution Research*, pp.1–10. Available at: <http://dx.doi.org/10.1007/s11356-016-7137-8>.
- Rong, M.Z., Zhang, M.Q. & Ruan, W.H., 2006. Surface modification of nanoscale fillers for improving properties of polymer nanocomposites: a review. *Materials Science and Technology*, 22(7), pp.787–796. Available at: <http://www.tandfonline.com/doi/full/10.1179/174328406X101247>.
- Rosato, D. V. et al., 2004. CASTING. *Plastic Product Material and Process Selection Handbook*, pp.394–405. Available at: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9781856174312500141?via%3Dihub> [Accessed July 11, 2018].
- Saucedo, J.O., 2009. *Estudio de la degradación de vapores de n-Hexano mediante el acoplamiento de fotólisis y fotocátalisis como sistemas de pre y post tratamiento a un biofiltro*.
- Sethi, D. & Sakthivel, R., 2017. ZnO/TiO<sub>2</sub> composites for photocatalytic inactivation of Escherichia coli. *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*, 168, pp.117–123. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jphotobiol.2017.02.005>.
- Shin, B.K., Male, U. & Huh, D.S., 2018. In-situ pore filling of TiO<sub>2</sub> nanoparticles in honeycomb patterned porous films: A modified breath figure method. , 135, pp.2–9.
- Siemann, U., 2005. Solvent cast technology - A versatile tool for thin film production. *Progress in Colloid and Polymer Science*, 130(June), pp.1–14.
- Singh, S., Mahalingam, H. & Singh, P.K., 2013. Polymer-supported titanium dioxide photocatalysts for environmental remediation: A review. *Applied Catalysis A: General*, 462–463, pp.178–195. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcata.2013.04.039>.
- SINORG, 2016. Ácido Carboxílicos. In 1. p. 1. Available at: <http://www.sinorg.uji.es/Docencia/QO/tema11QO.pdf>.
- Soleimani, E. & Taheri, R., 2017. Synthesis and surface modification of CuO nanoparticles: Evaluation of dispersion and lipophilic properties. *Nano-Structures & Nano-Objects*, 10, pp.167–175. Available at: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S2352507X17300616>.
- Szczepanik, B., 2017. Photocatalytic degradation of organic contaminants over clay-TiO<sub>2</sub> nanocomposites: A review. *Applied Clay Science*, 141, pp.227–239. Available at: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0169131717300947>.
- Torres-Guerra, L.M. & A., R.-G.-M., 2011. Efecto del dopaje de indio y níquel en

las propiedades texturales, estructurales y catalíticas de polvos nanométricos de titania preparada por sol-gel. , (4), pp.405–416.

- Trandafilović, L.V. et al., 2017. Enhanced photocatalytic degradation of methylene blue and methyl orange by ZnO:Eu nanoparticles. *Applied Catalysis B: Environmental*, 203, pp.740–752. Available at: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0926337316308268>.
- Vargas, M.A. & Rodríguez-páez, J.E., 2017. Amorphous TiO<sub>2</sub> nanoparticles: Synthesis and antibacterial capacity. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 459, pp.192–205. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2017.01.018>.
- Wang, R. et al., 2012. Electrospun nanofibrous membranes for high flux microfiltration. *Journal of Membrane Science*, 392–393, pp.167–174. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.memsci.2011.12.019>.
- Wang, Z. et al., 2014. Condensed solute droplets templated honeycomb pattern on polymer films. *JOURNAL OF COLLOID AND INTERFACE SCIENCE*, 436, pp.16–18. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jcis.2014.08.038>.
- Warsinger, D.M. et al., 2018. A review of polymeric membranes and processes for potable water reuse. *Progress in Polymer Science*, 81, pp.209–237. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2018.01.004>.
- Xing, Y. et al., 2012. Effect of TiO<sub>2</sub> nanoparticles on the antibacterial and physical properties of polyethylene-based film. , 73, pp.219–224.
- Ying, Y. et al., 2017. Recent advances of nanomaterial-based membrane for water purification. *Applied Materials Today*, 7, pp.144–158. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.apmt.2017.02.010>.
- Zare, Y., Rhee, K.Y. & Hui, D., 2017. Influences of nanoparticles aggregation/agglomeration on the interfacial/interphase and tensile properties of nanocomposites. *Composites Part B: Engineering*, 122, pp.41–46. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.compositesb.2017.04.008>.
- Zarzycki, A., 2014. At source of nanotechnology. *Tecno Lógicas*, 17(32), pp.09-10. Available at: <http://www.scielo.org.co/pdf/teclo/v17n32/v17n32a01.pdf>.
- Zhang, K. et al., 2006. Identifying pioneer bacterial species responsible for biofouling membrane bioreactors. , 8, pp.433–440.
- Zhao, B. et al., 2007. Fabrication of honeycomb ordered polycarbonate films using water droplets as template. , 515, pp.3629–3634.
- Zhao, J. et al., 2013. Preparation of Microporous Silicone Rubber Membrane with Tunable Pore Size via Solvent Evaporation-Induced Phase Separation. , pp.1–7.
- Zhao, X. et al., 2011. Polymer-supported nanocomposites for environmental

application: A review. *Chemical Engineering Journal*, 170(2), pp.381–394.  
Available at:  
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1385894711002804>  
[Accessed May 25, 2017].