

Proyecto Fin de Carrera

Aplicación de filtros cerámicos para la
desinfección de aguas: análisis de variables en
procesos de fabricación sobre la eficacia del
tratamiento

Silvia Sánchez Merino

Vinka Oyanedel Craver
Maria Peña Ormad Melero

Escuela de Ingeniería y Arquitectura
2015

Aplicación de filtros cerámicos para la desinfección de aguas: análisis de variables en procesos de fabricación sobre la eficacia del tratamiento

RESUMEN

En la actualidad más de 748 millones de personas carecen de acceso a agua potable en el mundo. Conseguir agua apta para el consumo es más difícil, y a menudo más caro, en las zonas rurales de los países en desarrollo. Por ello, una opción prometedora es la aplicación de filtros cerámicos para la desinfección de aguas.

Se trata de filtros de sencillo diseño y bajo coste, fabricados en cerámica en forma de maceta, que alojan en torno a 10 litros de agua, suspendidos dentro de un receptáculo de plástico o cerámico, con un grifo y una tapa. Los usuarios vierten agua en el filtro, esperan a que ésta fluya a través del filtro hasta el receptáculo, y dispensan el agua accionando el grifo. Estos filtros se fabrican en más de 30 países, en fábricas diferentes y con tecnología diferente. En consecuencia, es objeto de este proyecto analizar la efectividad de varios filtros realizados con diferentes variables de fabricación sobre la desinfección de aguas para abastecimiento humano.

Para ello se analizan muestras de filtros cerámicos producidos en 3 fábricas diferentes situadas en Indonesia, Tanzania y Nicaragua. Para determinar cómo afectan a la efectividad las diferentes arcillas de origen, material combustible (serrín o cáscara de arroz), y composición química del agua a los filtros recubiertos con nanopartículas de plata o nitrato de plata, se llevan a cabo los siguientes análisis:

- Determinación de las características intrínsecas de los diferentes materiales. En base a los resultados de cálculo de coeficientes de advección y dispersión de los filtros se determina que los filtros fabricados con arcilla nicaragüense tienen los poros de mayor tamaño, y el soluto se propaga más rápidamente a través de ellos. Los tres tipos de filtros cerámicos tienen capacidad de eliminación bacteriana incluso sin aplicación de plata.
- Pruebas microbiológicas con *E. coli*, determinando que la adición de especies de plata incrementa la eficacia de desactivación de los filtros. Se alcanza una eficiencia de desactivación similar en filtros con la misma concentración de diferentes especies de plata (plata coloidal o nitrato de plata) en filtros con el mismo tipo de arcilla, sin embargo, la desorción de plata es superior en filtros cubiertos con Ag^+ que con nAg .
- Evaluación de la influencia de la composición química del agua en el rendimiento de eliminación de bacterias de los filtros. Los resultados muestran que el efecto de la composición química del agua en la desinfección no es significativo sobre otros parámetros como el tipo de arcilla o la concentración de plata aplicada a la matriz cerámica.
- Determinación de la cantidad de bacterias viables en el interior de los poros de los filtros, donde una concentración más alta de plata muestra valores más bajos de bacterias en los filtros.
- Análisis estadístico para comparar las medias de diferentes grupos y determinar si hay diferencias significativas entre los diferentes parámetros a analizar. No se observa una diferencia significativa en la eficacia de los filtros cerámicos hechos tanto con serrín como con cáscara de arroz como material combustible.

Agradecimientos

A Vinka por la oportunidad prestada, por confiar en mí desde la distancia, por el apoyo económico, por dejarme cumplir mi sueño americano.

A Hongyin, por ser un compañero intachable, gran trabajador.

A Peña, por su disposición durante todos estos años, siempre dispuesta a ayudarme.

A mi familia, por recordarme la importancia de terminar, por ser pacientes, y animarme día a día.

Gracias a todos

Silvia

Índice

RESUMEN.....	3
Agradecimientos	5
Índice.....	7
Lista de abreviaciones y acrónimos	8
Lista de figuras.....	9
Lista de tablas.....	10
1. INTRODUCCIÓN	11
2. OBJETIVOS	13
3. MATERIALES Y MÉTODOS	13
3.1 Filtros	13
3.2 Cepas y análisis microbiológico	15
3.3 Caracterización de la matriz cerámica	15
3.4 Aplicación de plata en los filtros	16
3.5 Experimentos de desactivación bacteriana.....	17
3.6 Análisis Estadístico de datos	18
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	19
4.1 Caracterización de la matriz cerámica	19
4.2 Capacidad de eliminación bacteriana sin aplicación de plata	20
4.3 Retención y liberación de plata.....	21
4.4 Efecto de la concentración de plata en la desactivación bacteriana.....	23
4.5 Efecto de la composición química del agua en la desactivación bacteriana.....	26
4.6 Determinación de la concentración de bacterias activas en los filtros	29
4.7 Análisis estadístico	30
5. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.....	35
5.1 Conclusiones	35
5.2 Recomendaciones de fabricación.....	36
5.3 Recomendaciones para futuros estudios.....	36
6. BIBLIOGRAFÍA	38
Anexo A: Materiales combustibles	39
Anexo B: Datos de pruebas con plata	41
Anexo C: Liberación de plata de los filtros cerámicos	46

Lista de abreviaciones y acrónimos

ACM	Advanced Ceramics Manufacturing
Ag ⁺	Nitrato de plata, iones de plata
AH (HA)	Ácido húmico
CaCl ₂	Cloruro de calcio
CMWG	Ceramics Manufacturing Working Group
E. coli	Escherichia coli
ICP-EOS	Espectroscopía de emisión atómica de plasma de acoplamiento inductivo
L	Litro
LB	Medio lisogénico o Medio Luria Broth (Lysogeny broth)
VRL	Valor de reducción logarítmica
mL	Millilitros
NaCl	Cloruro de sodio
nAg	Nanopartículas de plata
UFC	Unidades Formadoras de Colonias
URI	University of Rhode Island
OMS	Organización Mundial de la Salud

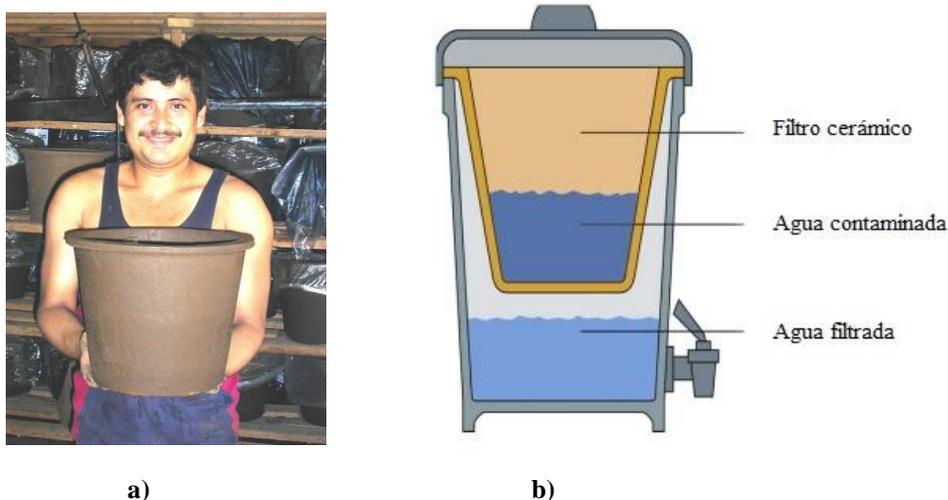
Lista de figuras

Figura 1: a) Filtro recién fabricado, Nicaragua (Potters for Peace);	11
b) Sistema de filtrado de agua mediante filtros cerámicos (Van Halen et al., 2009)...	11
Figura 2: Distribución de filtros	14
Figura 3: Secuencia de procesado y tests	14
Figura 4: Montaje experimental	15
Figura 5: Comportamiento de los filtros sin aplicación de plata durante 10 días de operación continua	20
Figura 6: Cantidad de plata retenida en los filtros cerámicos después de 24 horas	22
Figura 7: Efecto de la concentración de plata en la desactivación bacteriana de filtros.	23
Figura 8: Efecto de la composición química del agua en la desactivación bacteriana de filtros producidos con serrín durante 10 días de operación continua	27
Figura 9: Efecto de la composición química del agua en la desactivación bacteriana de filtros producidos con cáscara de arroz durante 10 días de operación continua.....	28
Figura 10: Cuantificación de la biocapa en filtros cerámicos impregnados con diferentes (a) concentraciones de especies de plata y (b) composición química del agua.....	30
Figura 11: Cáscara de arroz no molida.....	39
Figura 12: Cáscara de arroz tamizada 30/60 (molida)	39
Figura 13: Cáscara de arroz tamizada 16/30 (sin moler).....	39
Figura 14: Cáscara de arroz antes del horneado.....	39
Figura 15: Cáscara de arroz tamizada 16/30 (molida)	40
Figura 16: Ceniza de cáscara de arroz después de horneado a 950°C (14.56% en peso).....	40
Figura 17: Serrín tamizado 8/16.....	40
Figura 18: Serrín tamizado 16/30.....	40
Figura 19: Serrín tamizado 30/60.....	40
Figura 20: Concentración de plata liberada por los filtros en el efluente durante operación continua.....	46

Lista de tablas

Tabla 1. Condiciones operacionales.....	12
Tabla 2. Características de los filtros	13
Tabla 3: Media de los resultados obtenidos en Experimentos con Trazador	19
Tabla 4: Actuación media de filtros fabricados con serrín durante los primeros cuatro días de análisis y los posteriores 5-10 días	25
Tabla 5: Análisis ANOVA de desactivación bacteriana usando diferentes concentraciones de plata.....	26
Tabla 6: Análisis ANOVA de desactivación bacteriana usando diferentes especies de plata	26
Tabla 7: Análisis ANOVA de desactivación bacteriana en diferentes químicas de agua	29
Tabla 8: Análisis ANOVA de desactivación bacteriana de filtros fabricados con diferentes arcillas.....	31
Tabla 9: Análisis ANOVA de desactivación bacteriana usando filtros cerámicos hechos con diferente material combustible.....	31
Tabla 10: Correlación entre propiedades físicas, incluyendo advección y porosidad de los filtros cerámicos, y la desactivación bacteriana.	32
Tabla 11: Análisis ANOVA de concentración de bacterias dentro de los filtros cerámicos por tipo de arcilla	33
Tabla 12: Análisis ANOVA de concentración de bacterias en el interior de los filtros cerámicos impregnados con diferentes concentraciones de plata	33
Tabla 13: Análisis ANOVA de concentración de bacterias dentro de los filtros cerámicos impregnados con plata con diferente composición química del agua.....	34
Tabla 14: Tamaños de apertura de tamiz.....	39
Tabla 15: Propiedades físicas de los filtros de agua cerámicos fabricados con arcilla de Indonesia, Tanzania y Nicaragua.....	41
Tabla 16: Porcentaje de bacterias desactivadas en los filtros de agua cerámicos fabricados con arcilla de Indonesia, Tanzania y Nicaragua	43
Tabla 17: Análisis ANOVA de actuación de desactivación bacteriana de filtros cerámicos hechos con diferentes materiales combustibles	45

1. INTRODUCCIÓN



**Figura 1: a) Filtro recién fabricado, Nicaragua (Potters for Peace);
b) Sistema de filtrado de agua mediante filtros cerámicos (Van Halen et al., 2009)**

Unos 748 millones de personas no tienen acceso a una fuente de agua potable en el mundo (OMS/UNICEF 2012). La gastroenteritis atribuida a beber agua contaminada causa 1.6 millones de muertes cada año (Boschi-Pinto et al. 2008).

Los filtros cerámicos (ver Figura 1) son sistemas domésticos de tratamiento de agua y almacenamiento que pueden ser una solución económica para mejorar la calidad del agua en hogares en países en vías de desarrollo (Clasen *et al.* 2007). Estos filtros fabricados localmente y promovidos por Potters for Peace, organización no gubernamental estadounidense dedicada a asistir a fábricas que producen filtros de agua cerámicos y promoverlos principalmente en América Central, como el que se muestra en la Figura 1, son una opción prometedora. El sistema de filtrado es simple y económico, convirtiéndolo en un método eficaz, fácil de transportar y asequible para un mayor número de población.

Los filtros se fabrican mediante una mezcla de arcilla y materiales orgánicos combustibles, como el serrín o la cáscara de arroz, que se prensa, moldea, seca y cuece hasta un estado cerámico. La combustión del material orgánico durante el proceso de horneado crea la estructura porosa.

Los filtros eliminan patógenos del agua reteniéndolos en la superficie o atrapándolos en los poros. Las nanopartículas de plata (nAg) y el nitrato de plata (AgNO_3 , Ag^+) son conocidos como agentes bactericidas, y se añaden a los filtros en todas las fábricas después del proceso de horneado.

Aunque el proceso de elaboración no se considera complicado, materiales, caracterización de estos, y prácticas de producción varían entre las más de 35 fábricas existentes en todo el mundo. El grupo Ceramics Manufacturing Working Group (CMWG), que incluye miembros del gobierno estadounidense, entorno académico, organizaciones no gubernamentales, y fabricantes de filtros, recopilaron un informe consensuado, *Best Practice Recommendations for Local Manufacturing of Ceramic Pot Filters for Household Water Treatment* (CMWG, 2011), en el cual se incluyen recomendaciones que animan a una producción consistente con controles de calidad en la elaboración de filtros.

En un estudio realizado por Rainer (Rainer 2009) se informa de una gran variedad de prácticas de fabricación entre las 35 fábricas participantes evaluadas. Este estudio presenta una clara evidencia de que, además de las diferencias geográficas intrínsecas en las materias primas, las prácticas de fabricación como las proporciones en las mezclas, condiciones de modelado, y componentes de plata, cantidades y aplicación de métodos, varían considerablemente entre las fábricas encuestadas. Por lo tanto, una evaluación sistemática de las materias primas y las prácticas de fabricación es esencial para la producción de filtros cerámicos de agua capaces de eliminar contaminación microbiológica con efectividad y asegurar una alta calidad del agua a nivel doméstico.

En este estudio se evalúa la actuación de filtros fabricados con arcillas de 3 fábricas diferentes (Indonesia, Tanzania y Nicaragua) y dos tipos de material combustible, serrín y cáscara de arroz.

Las pruebas se desarrollan en dos fases (ver Tabla 1). En la fase I se estudian filtros fabricados con los 3 tipos de arcilla y serrín como material combustible. Se recubren con tres concentraciones tanto de nAg como de Ag⁺ y se evalúan los siguientes parámetros:

- Concentración de plata en el efluente y retención de plata
- Eliminación de E. Coli
- Bacterias viables retenidas en los discos

En la segunda fase se estudian filtros fabricados con los 3 tipos de arcilla, tanto serrín como cáscara de arroz como material combustible, y una única concentración de nAg y Ag⁺ (0.003 mg de plata por gramo de filtro). Se analizan diferentes composiciones químicas del agua que pasa a través de los filtros: Na⁺ - NaCl, aporte de salinidad, Ca²⁺ - CaCl₂, dureza, y Ácido Húmico como materia orgánica natural, y se evalúan los mismos parámetros que en la fase I.

Tabla 1. Condiciones operacionales

Fase	Material combustible	Concentración de compuesto de plata (mg/g)	Composición química del agua
I	Serrín	0.003	Buffer 10% fosfato
		0.03	
		0.3	
II	Serrín o cáscara de arroz	0.003	150 mg/L Na ⁺ -NaCl
			150 mg/L Ca ²⁺ -CaCl ₂
			5 mg/L Ácido Húmico

Este estudio forma parte de una amplia investigación en la que colaboraron Advanced Ceramics Manufacturing, en Tucson, Arizona; Lehigh University en Bethlehem, Pennsylvania; y University of Rhode Island, en Kingston, Rhode Island; ha sido apoyada y supervisada por Program for Appropriate Technology in Health (PATH).

2. OBJETIVOS

i) Determinar si la elección de materiales locales puede influir en la eficacia de desinfección de los filtros cerámicos.

ii) Determinar el efecto de la concentración y tipo de plata coloidal o nitrato de plata en la eficiencia de los filtros cerámicos.

iii) Determinar el efecto de la composición química del agua en las propiedades desinfectantes de la plata coloidal o nitrato de plata adsorbidos en el material cerámico.

iv) Comparar la formación de la biocapa bacteriana depositada en el interior de los filtros cerámicos impregnados con plata coloidal o nitrato de plata.

3. MATERIALES Y MÉTODOS

3.1 Filtros

Los filtros cerámicos se fabricaron por Advanced Ceramic Manufacturing (ACM, Tucson, Arizona). Se usan un total de seis composiciones diferentes, con material combustible comprado localmente y arcilla procedente de las fábricas Pelita (Bandung, Indonesia), SafeWaterNow (Arusha, Tanzania), y Filtrón (San Marcos, Nicaragua). Se pueden ver los dos tipos de material combustible utilizados en las fotografías del Anexo A.

La Tabla 2 presenta un resumen de las principales características de los filtros cerámicos utilizados en este estudio.

Tabla 2. Características de los filtros

Código del filtro	Fuente de la arcilla	Tipo de material combustible	Combustible / arcilla en peso	Tamaño de tamiz (USA)(*)	Porosidad (%)	Densidad(g/L)	Temperatura de horneado (°C) / tiempo (min)
T-1	Tanzania	Serrín	15%	16/30	59.49	1.03	800/180
T-8	Tanzania	Cáscara de arroz	15%	16/30	53.72	1.22	950/60
I-20	Indonesia	Serrín	15%	16/30	57.06	1.09	800/180
I-24	Indonesia	Cáscara de arroz	15%	16/30	53.65	1.21	800/180
N-1	Nicaragua	Serrín	15%	16/30	54.36	0.93	950/60
N-2	Nicaragua	Cáscara de arroz	15%	16/30	48.85	1.04	950/60

(*)Ver Anexo A

Mientras que los filtros de Potters for Peace tienen una capacidad de unos 10 litros, para simplificar el transporte y análisis, los filtros para este estudio se fabrican con forma de disco. Un total de 144 discos se reciben desde ACM. La Figura 2 muestra el número de filtros utilizados en los distintos experimentos, para cada una de las tres procedencias, reservando 4 discos de seguridad en cada caso para posibles repeticiones.

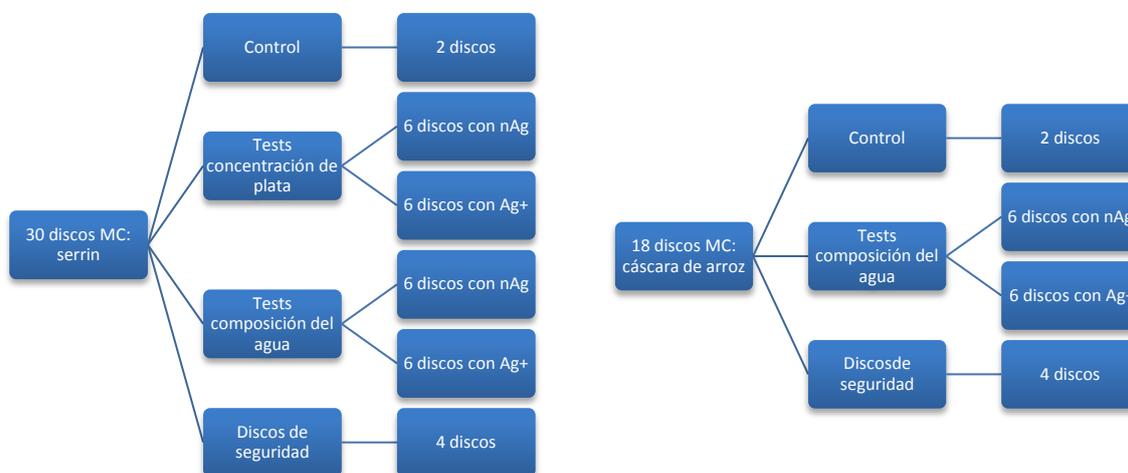


Figura 2: Distribución de filtros



Figura 3: Secuencia de procesado y tests

Los filtros se procesan siguiendo la secuencia presentada en la Figura 3.

Los filtros originales tienen 10 cm de diámetro, pero éstos se redimensionan a 3.8 cm cuidadosamente usando una sierra eléctrica para que éstos puedan encajar en los soportes disponibles en la instalación.

Después del redimensionamiento de los filtros, se procede a un proceso de limpieza para eliminar cualquier posible contaminación microbiológica dentro de los filtros. Éste consiste en calentar los filtros en el horno a 550 °C durante 30 minutos, seguido de un periodo de enfriamiento. Después del proceso de limpieza, el lateral de los filtros se sella con silicona y éstos se sitúan en los soportes (Figura 4). De la misma manera, la zona de contacto entre los filtros y los soportes se sella para prevenir posibles fugas. Después de un periodo de secado de la silicona de 24 horas, las pruebas con trazadores se llevan a cabo para determinar las características intrínsecas de los diferentes materiales cerámicos (más detalles en la sección 3.3 *Caracterización de la matriz cerámica*). Una vez que esta prueba finaliza, los filtros se extraen cuidadosamente del soporte y se dejan secar durante 24 horas antes de la aplicación de los compuestos de plata (más detalles en la sección 3.4 *Aplicación de plata en los filtros*).

Después los filtros se impregnan con las soluciones de plata, y se dejan secar durante otras 24 horas a temperatura ambiente. Finalmente, los filtros se sitúan en los soportes una vez más repitiendo el proceso de sellado y secado anteriormente descrito.

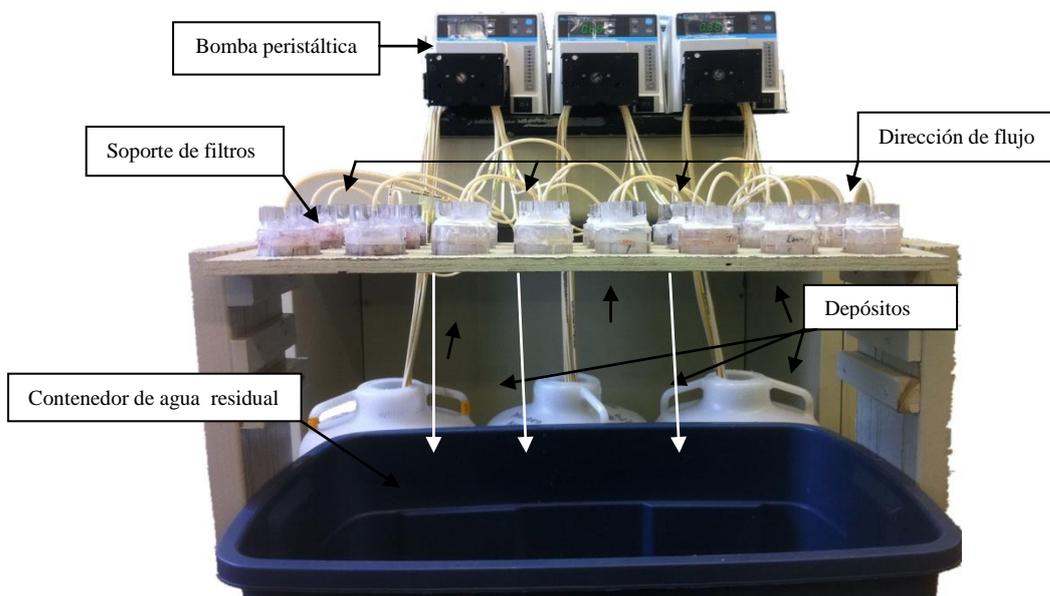


Figura 4: Montaje experimental

3.2 Cepas y análisis microbiológico

Para la realización de este trabajo se utiliza una cepa no patógena de *E.coli* (Laboratorios IDEXX). Este organismo se selecciona por su uso como indicador específico de contaminación fecal en agua potable (Oyanedel-Craver & Smith, 2008). Las soluciones con bacterias se preparan siguiendo el procedimiento descrito por Vigeant et al. (2002). Después de la fase de crecimiento, las células se centrifugan y después re-suspenden en una solución esterilizada preparada con las respectivas muestras de agua y soluciones sintéticas de agua hasta una concentración de $(1\pm 4)\times 10^{10}$ UFC/ml.

La determinación de la concentración de *E.coli* se lleva a cabo usando la técnica de filtración con membrana (según la norma ISO 9308-2:2014); se aplica medio líquido m-FC (medio de cultivo para recuento de coliformes fecales) con ácido rosólico (Millipore) e incubación a 44.5 °C durante 24 horas.

Los resultados se analizan en valores de reducción logarítmica (VRL) como la diferencia que existe entre el logaritmo en base 10 del número de microorganismos a la entrada y el logaritmo en base 10 del número de microorganismos a la salida del sistema, es decir, de los microorganismos que no han sido retenidos.

3.3 Caracterización de la matriz cerámica

Los coeficientes de advección (v) y dispersión (D) se correlacionan con características intrínsecas de la matriz cerámica. v es directamente proporcional a la velocidad del fluido en los poros; poros más grandes tienen mayores velocidades que poros más pequeños, mientras que D

es directamente proporcional a la porosidad efectiva del material. Por lo tanto, mayores valores de v y D implican mayores volúmenes muertos.

Este experimento con trazador muestra cómo el agua se difunde dentro de los filtros cerámicos, lo que permite calcular los coeficientes de advección y dispersión. Los experimentos de transporte se llevan a cabo usando filtros limpios sin plata. Las paredes laterales de los filtros se sellan con silicona en primer lugar, y después los filtros se sitúan en los soportes conectados a una bomba Masterflex que mantiene un caudal de 0.5 mL/min. Se usa cloruro de sodio (NaCl) como trazador conservativo. Se inyectan 2 mililitros de una solución con concentración 10 g/L de NaCl, (Ball y Trudgill, 1997), y como solución de entrada se usa agua desionizada. Se acumulan y recogen muestras del efluente cada 5 minutos, determinando la concentración de NaCl con un conductivímetro eléctrico. CXTFIT (un software que estima parámetros de transporte del soluto) (Toride *et al.* 1995; Oyanedel-Craver y Smith, 2008) se usa para obtener los coeficientes de advección y dispersión para cada uno de los filtros. La ecuación de advección – dispersión se expresa como:

$$R \frac{\partial c}{\partial x} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} - v \frac{\partial c}{\partial x} - \mu c$$

Con condiciones iniciales y de contorno (Oyanedel-Craver & Smith, 2008):

$$c(x,0)=0$$

$$c(0, t)=c_0 \quad \text{para } t < t_0$$

$$c(0, t)=0 \quad \text{para } t > t_0$$

$$\frac{\partial c(L, t)}{\partial x} = 0$$

Donde R es el coeficiente de retardo; c es la concentración de NaCl; t es tiempo (min); t_0 es el tiempo de pulso de inyección (min); L es grosor de los filtros cerámicos (cm); D es el coeficiente de dispersión (cm^2/min), que se usa para describir la mezcla de los solutos disueltos debido al camino aleatorio de los solutos en el fluido; v es el coeficiente de advección que muestra el proceso por el cual sustancias disueltas o sólidos muy pequeños se transportan con el flujo a la velocidad de éste en cualquiera de las tres direcciones (longitudinal, lateral/transversal, y vertical). Las condiciones iniciales definen los valores de la variable en consideración, mientras que las condiciones de contorno describen la interacción entre el área bajo investigación y su ambiente externo. En este caso se aplica inyección instantánea. Cuando el tiempo de inyección es 0, a cualquier distancia la concentración del efluente es 0; cuando la distancia de viaje es 0, la concentración de soluto aplicada a cualquier tiempo menor que el tiempo de inyección es C_0 mientras que la concentración de soluto se vuelve 0 cuando el tiempo es mayor que el tiempo de inyección.

3.4 Aplicación de plata en los filtros

Cuando los filtros se secan, se aplica la plata mediante un pincel por toda la superficie de los discos con nanopartículas de plata (nAg) o con una solución de iones de plata (Ag^+). Para la primera fase del estudio (Tabla 1) las concentraciones de plata son 0.003mg/g, 0.03 mg/g y 0.3 mg/g (mg plata / g filtro). Para las pruebas con diferente composición química del agua (fase

II) se aplica una concentración de 0.003 mg/g nAg o Ag⁺. Inmediatamente después del proceso de impregnación con plata, los filtros se secan durante 24 horas a temperatura ambiente. Una vez secos, éstos se colocan sobre los soportes y se sellan.

Así mismo, se comprueba la cantidad de plata liberada en el efluente. Los filtros se saturan con las 4 soluciones líquidas respectivas (agua desionizada con solución buffer, electrolitos Na⁺ y Ca²⁺, y ácido húmico) dejando pasar a través de ellos una solución libre de bacterias durante 24 horas. Durante este periodo, se toman un total de cuatro muestras para determinar la liberación de plata de los filtros impregnados con ella. Estas muestras recogidas se conservan añadiendo ácido nítrico 2% para analizarlas posteriormente mediante espectroscopía de emisión óptica de plasma acoplado inductivamente (ICP-EOS).

3.5 Experimentos de desactivación bacteriana

Las pruebas microbiológicas constan de dos fases (Tabla 1). La primera fase se diseña para determinar la cantidad óptima de plata requerida para conseguir una desactivación bacteriana máxima. El objetivo de la segunda fase es evaluar la influencia de la composición química del agua en el rendimiento de eliminación de bacterias de los filtros.

Repitiendo el proceso descrito para el análisis de plata en el efluente descrito en el punto 3.4 *Aplicación de plata en los filtros*, el influente se cambia a otra solución con la misma composición química que la usada durante el proceso anterior (agua desionizada con solución buffer, electrolitos y ácido húmico), pero en este caso contiene una concentración de bacterias *E. coli* de alrededor de 10⁶ UFC/mL. Durante un periodo de 10 días, se determina la concentración de bacterias en el influente y efluente diariamente, así como el cálculo de Valores de Reducción Logarítmica (VRL).

Después de completar los test de desactivación bacteriana, se determina la concentración de bacterias viables (capaces de crecer y desarrollarse) en los poros de los filtros. Los filtros cerámicos se muelen, y 10 gramos se transfieren a un matraz de 50 ml. Las bacterias se dispersan en solución buffer mediante ultrasonidos durante 15 minutos para favorecer la separación de las bacterias del material cerámico. La concentración de bacterias se cuantifica usando el método descrito por Vigeant et al. (2002) mediante microscopio de fluorescencia de reflexión interna total (TIRAF).

Se ha de tener en cuenta que en lugar de filtros de tamaño real, se dimensionaron para que pudieran ser testados en el laboratorio y analizar más muestras. Dentro de las limitaciones se incluye: 1) la adición de plata podría influir en las características de los materiales de los filtros cerámicos; 2) los filtros son más similares a la parte más baja de un filtro con diseño de final plano que a las paredes, y se filtra más agua a través de las paredes que por el final (Lantagne 2001) 3) el tamaño de las muestras es pequeño y hay cierta variabilidad entre filtros hechos con las mismas recetas; 4) el serrín usado es de pino, otras maderas podrían proporcionar diferentes características; 5) el modelo para predecir el flujo en filtros de tamaño real no ha sido verificado empíricamente; y 6) el alto flujo usado para las pruebas con plata (5.4 L/h) puede subestimar la formación de biocapa, y debido al reducido tiempo de contacto con la plata, podría subestimar la actuación del filtro.

3.6 Análisis estadístico de datos

El análisis estadístico se lleva a cabo usando SPSS 18.0. El análisis de la varianza (ANOVA) se usa para comparar las medias de diferentes grupos para mostrar si hay una diferencia significativa entre medias de diferentes parámetros a comparar. Un test de correlación bivariante se usa para medir la correlación de diferentes grupos.

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1 Caracterización de la matriz cerámica

La Tabla 3 presenta la media de los resultados obtenidos en los experimentos con trazador realizados (la lista completa de resultados se puede encontrar en el Anexo B).

Los resultados indican que los filtros cerámicos fabricados con arcilla nicaragüense tienen poros más grandes que los hechos con arcilla de Tanzania. Los filtros cerámicos fabricados con la arcilla indonesia tienen los menores poros entre los tres tipos de filtros, tal y como muestran los valores del coeficiente de advección v .

Los resultados muestran que los filtros creados usando la misma receta con arcilla tanto de Tanzania como Indonesia poseen valores de coeficientes de advección y dispersión similares, representado por pequeños valores de desviación estándar. Los filtros creados con arcilla Nicaragüense presentan una diferencia mayor en los coeficientes de advección y dispersión, así como una mayor desviación estándar. La alta variabilidad en arcilla Nicaragüense puede ser un efecto de la pobre homogeneidad del material arcilloso (gran fracción de impurezas) o problemas durante la mezcla de los ingredientes secos durante el proceso de fabricación. La alta temperatura de horneado de los filtros con material nicaragüense puede haber influido en el tamaño del poro.

Comparando la media de los valores de los coeficientes para todas las recetas analizadas, es posible observar que el coeficiente de dispersión tanto de la receta indonesia como tanzana son similares, lo cual es predecible puesto que los valores de porosidad de las recetas son similares también. Sin embargo, los filtros nicaragüenses muestran los coeficientes de dispersión más altos, así como la porosidad más baja entre los tres tipos de filtros cerámicos. La observación muestra que el soluto en los filtros nicaragüenses se propaga más rápidamente que en los otros tipos de filtros.

Tabla 3: Media de los resultados obtenidos en Experimentos con Trazador

Código de filtro	Tipo material	Porosidad (%)	Coefficiente de advección V (cm/min)	Coefficiente de dispersión D (cm ² /min)
I-20	Serrín	57.06±1.6	0.056±0.007	0.011±0.006
I-24	Cáscara de arroz	53.65±0.5	0.055±0.010	0.010±0.001
T-1	Serrín	59.49±1.6	0.065±0.013	0.012±0.004
T-8	Cáscara de arroz	53.72±1.4	0.064±0.006	0.011±0.001
N-1	Serrín	54.36±1.5	0.085±0.010	0.052±0.025
N-2	Cáscara de arroz	48.85±1.6	0.098±0.012	0.085±0.051

La media de valores del coeficiente de advección presenta el siguiente orden: Indonesia < Tanzania < Nicaragua. Esta secuencia sugiere que los filtros fabricados con arcilla de Indonesia pueden tener el menor tamaño de poros en comparación con la arcilla de Tanzania y Nicaragua, mientras que la arcilla nicaragüense puede presentar el mayor tamaño de poros o algunos caminos preferenciales. Los resultados obtenidos de estos análisis deben ser usados con cautela puesto que sólo pueden proporcionar información de la matriz general de poros; información más detallada sobre la estructura de poros en los filtros puede ser obtenida

determinando la distribución del tamaño de poros mediante otros métodos de análisis, como intrusión de mercurio o microscopio de escaneo electrónico.

4.2 Capacidad de eliminación bacteriana sin aplicación de plata

La Figura 5 muestra el comportamiento de los filtros cerámicos sin aplicación de plata. Estos análisis se llevan a cabo para poder comparar el impacto de la aplicación de plata en los mismos. Se puede observar que los filtros indonesios muestran una mejor capacidad de eliminación bacteriana que los filtros fabricados con arcilla de Tanzania o Nicaragua. Los tres tipos de filtros cerámicos muestran VRL mayores que 2, lo que significa que todos los filtros tienen capacidad de eliminación bacteriana incluso sin aplicación de plata. Entre los tres tipos de filtros cerámicos, los hechos con arcilla de Indonesia muestran los VRL más altos, seguidos de los fabricados con arcilla de Tanzania y Nicaragua. También se observa una tendencia general donde los VRL decrecen con el tiempo para todos los filtros cerámicos, debido probablemente al proceso de saturación que ocurre al principio en el cual los filtros cerámicos son saturados con bacterias. Después de la saturación, la adsorción/desorción de bacterias en los filtros alcanza un equilibrio, lo que puede explicar los VRL estables después de tres o cuatro días.

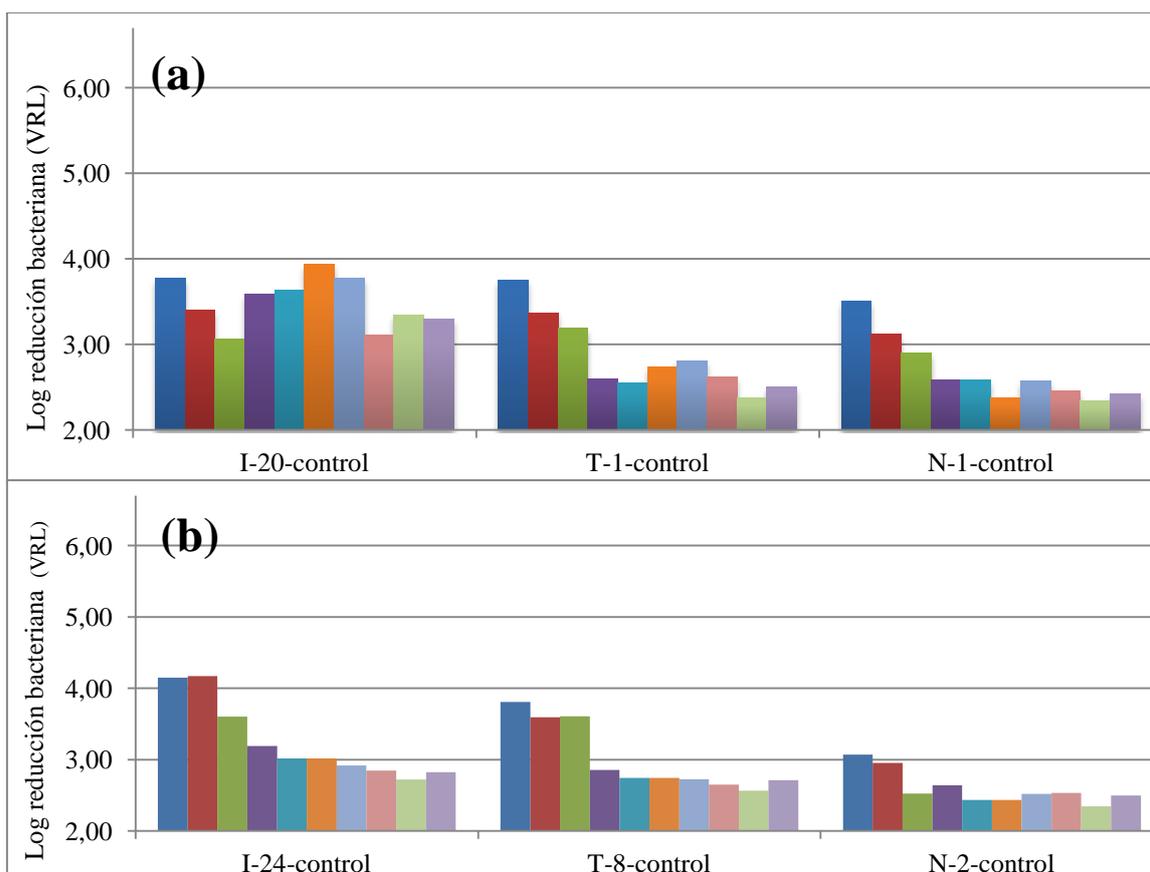


Figura 5: Comportamiento de los filtros sin aplicación de plata durante 10 días de operación continua (de izquierda a derecha). Los filtros se fabrican con arcilla procedente de Indonesia (I-20/ I-24), Tanzania (T-1/ T-8) y Nicaragua (N-1/ N-2) y serrín como material combustible (a) o cáscara de arroz como material combustible (b).

4.3 Retención y liberación de plata

La Figura 6 muestra la cantidad de plata (mg) retenida en los filtros cerámicos después de 24 horas dejando pasar las diferentes soluciones con bacterias y diferente composición química a través de los filtros. Todas las concentraciones de plata (nAg y Ag^+) medidas en el efluente después de 24 horas se encuentran en la Tabla 15 del Anexo B. Para iones de plata, hay una clara tendencia entre la cantidad de plata aplicada y la concentración en el efluente; los filtros impregnados con la concentración más alta de nitrato de plata (0.3 mg/g Ag^+) presentan la concentración más alta en el efluente después de 24 horas. En tres casos, la concentración en el efluente es 25 veces mayor que las recomendaciones de la USEPA (United States Environmental Protection Agency) para concentración de plata permitida en agua potable ($100 \text{ }\mu\text{g/L}$). Esta tendencia no se observa en filtros impregnados con plata coloidal (nAg). Para nanopartículas de plata, la concentración de plata solo supera en un caso $100 \text{ }\mu\text{g/L}$ (arcilla nicaragüense impregnada con 0.3 mg/g).

La Figura 6 muestra que la cantidad de plata retenida (mg) en los filtros cerámicos es función de la concentración de plata aplicada. La cantidad de plata retenida se calcula restando la cantidad total de plata liberada a la cantidad total de plata aplicada a los filtros. Se observa que se puede retener más nAg en los filtros que Ag^+ , lo que se debe a que el tamaño de partícula de nAg es más grande que el de Ag^+ (el tamaño de nAg está en nanoescala mientras que el tamaño de Ag^+ está en picoescala) y partículas más grandes pueden quedar retenidas en los poros de los filtros cerámicos. También se observa que los filtros hechos con arcilla de Indonesia y de Tanzania pueden retener más plata que los filtros creados a partir de arcilla de Nicaragua, lo que puede ser debido a que esas nanopartículas más grandes de nAg quedan probablemente retenidas en filtros con tamaños de poro más pequeños como los filtros de Indonesia o Tanzania en comparación con los filtros de Nicaragua, que pueden tener una distribución de tamaños de poro más grande.

La composición química de la solución de entrada no muestra un efecto significativo en la cantidad de especies de plata retenidas en los filtros cerámicos.

Las concentraciones de plata (nAg y Ag^+) medidas en el efluente tras operación continua se encuentran en la Figura 20 del Anexo C.

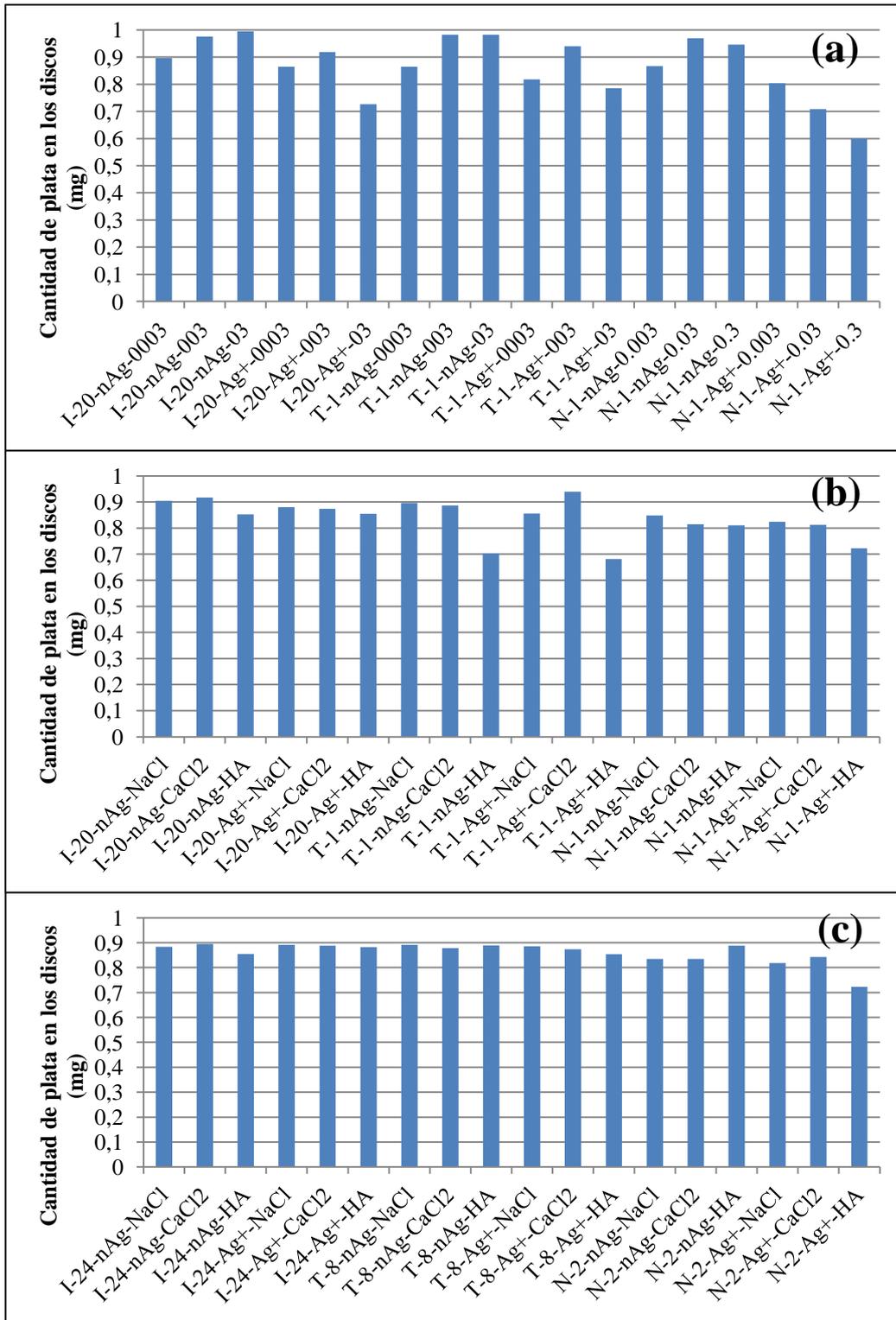


Figura 6: Cantidad de plata retenida en los filtros cerámicos después de 24 horas (a) Cantidad de plata retenida en los filtros cerámicos pintados con diferentes concentraciones de plata. (b) Cantidad de plata retenida en los filtros (material combustible: serrín) usando diferente composición química del agua. (c) Cantidad de plata retenida en los filtros (material combustible: cáscara de arroz) usando diferente composición química del agua.

4.4 Efecto de la concentración de plata en la desactivación bacteriana

Los resultados de los ensayos de desactivación bacteriana con aplicación de distintas concentraciones de plata se presentan en la Figura 7 y Tabla 16 del Anexo B. Comparándolos con los resultados de filtros sin aplicación de plata (Figura 5), se puede observar claramente que la adición de especies de plata incrementa el poder de desinfección de los filtros (entre 1 y 2.5 unidades logarítmicas).

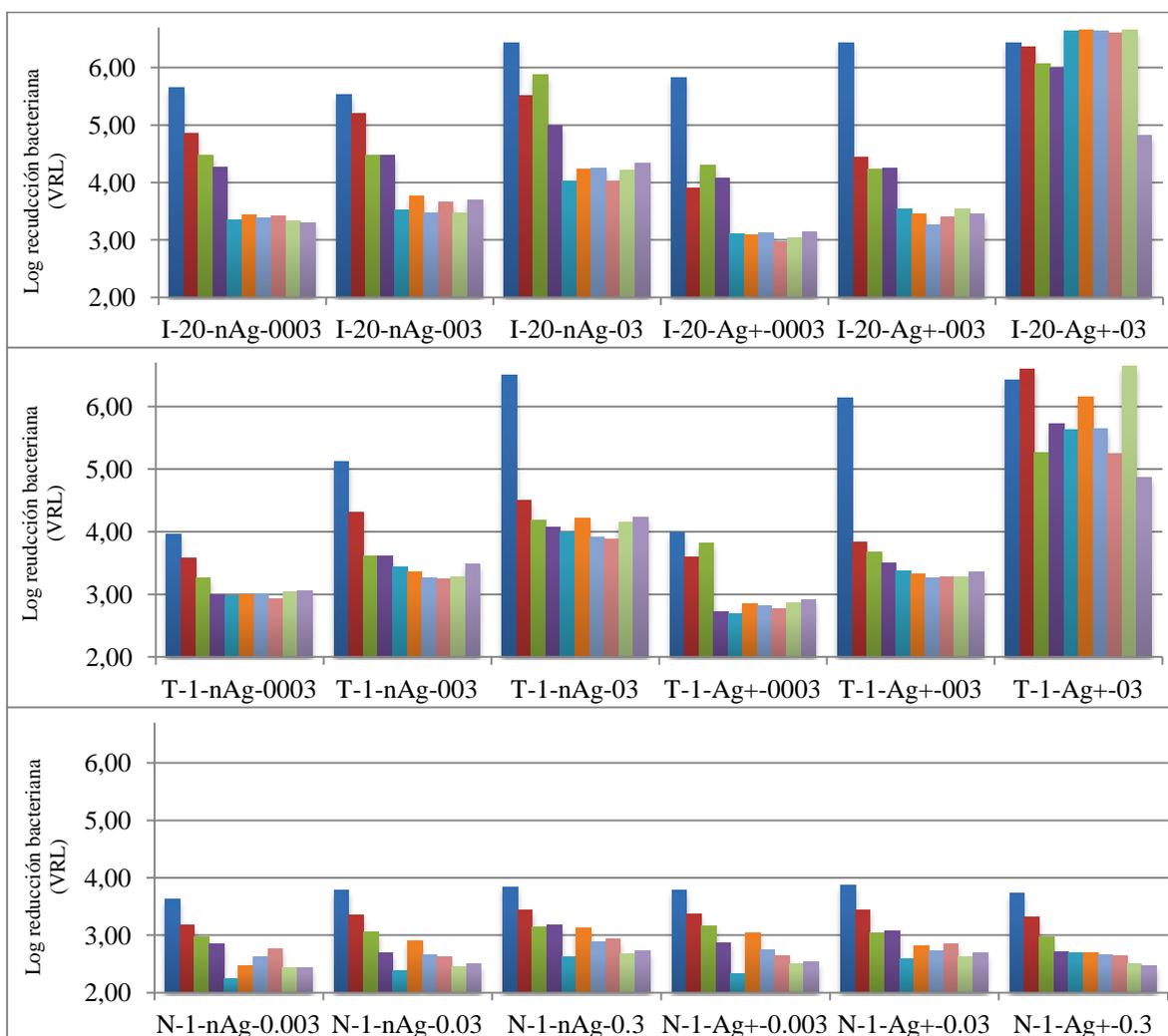


Figura 7: Efecto de la concentración de plata en la desactivación bacteriana de filtros fabricados usando arcilla procedente de Indonesia (I-20), Tanzania (T-1) y Nicaragua (N-1), usando serrín como material combustible, durante 10 días de operación continua (de izquierda a derecha). nAg: nanopartículas de plata; Ag+: iones de plata; Concentración de plata aplicada: 0.003mg/g, 0.03 mg/g and 0.3 mg/g.

Los resultados muestran que los filtros analizados siguen un patrón similar de reducción al avanzar el tiempo. Durante los primeros cuatro días de análisis (equivalente a unos 520 L aproximadamente en un filtro de tamaño real) la reducción bacteriana es mayor, seguida de una fase de actuación más lenta. Este hecho es consistente con otro estudio, Kallman et al, (2011), en el que se muestra un valor de reducción logarítmica de 4.56, 3.52 y 2.55 en E.coli usando nanopartículas de Ag impregnadas en filtros de arcilla procedente de Guatemala y 4%, 9% y

17% de serrín respectivamente. De igual modo, Oyanedel-Craver y Smith (2008) muestran valores logarítmicos de 2.6 para filtros cerámicos hechos con Redart mejicano y arcilla de Guatemala impregnados con 0.03 mg/g de nAg. Con respecto a filtros impregnados con iones de plata Ag^+ ; Brown y Sobsey (2010) muestran valores logarítmicos de reducción bacteriana de hasta 2.4 en E.coli usando filtros hechos con arcilla camboyana impregnados con 69 mg de Ag^+ .

La Tabla 4 muestra la media de VRL para los filtros de control y filtros cubiertos con diferentes concentraciones de plata durante los primeros 4 días de análisis y la media para los posteriores días, del quinto al décimo.

Adicionalmente, se determina que un incremento del contenido de plata en los filtros incrementa la desactivación bacteriana de los mismos. La especie de plata aplicada no influye en la eficacia de desinfección: filtros con el mismo tipo de arcilla muestran valores similares cuando se aplica la misma concentración de nAg o Ag^+ . Este efecto es consistente en todas las condiciones experimentales analizadas a excepción de filtros impregnados con 0.3 mg/g de Ag^+ . Estos filtros presentan una significativa mayor eficiencia de desactivación en comparación con filtros que contienen 0.3 mg/g nAg. Sin embargo, la concentración de plata en el efluente es de hasta 35 veces mayor que en filtros impregnados con la misma concentración de nAg. Este hecho concuerda con previos estudios en los que la eficacia de desinfección de nAg y Ag^+ aumenta con una concentración creciente aplicada al material cerámico (Choi 2008; Oyanedel-Craver and Smith 2008).

Finalmente, el tipo de arcilla parece tener el efecto más significativo en la eficacia de desactivación de filtros cubiertos con plata. Los filtros indonesios tienen la mejor eficiencia, mientras que los nicaragüenses tienen la más baja. La eficiencia de los filtros nicaragüenses apenas cambia, lo que puede ser debido a las débiles propiedades físicas, que pueden permitir flujos preferenciales disminuyendo la actuación de desactivación bacteriana. Estos resultados concuerdan con los resultados de trazador donde los filtros indonesios muestran valores más bajos de coeficiente de advección (poros pequeños) y los filtros nicaragüenses tienen los valores más altos, y posiblemente mayores poros y caminos preferenciales para el transporte de bacterias.

La Tabla 5 muestra una diferencia de eficacia significativa en la desactivación bacteriana entre filtros a los que se les aplicó 0.003 y 0.3 mg/g de plata, tanto nAg como Ag^+ . La diferencia entre eficacias de desactivación en filtros recubiertos con 0.003 y 0.03 mg/g no es significativa.

La Tabla 6 muestra los resultados de la comparación de la actuación de desactivación bacteriana para todos los filtros hechos con diferentes arcillas impregnados con nAg o Ag^+ . El análisis ANOVA no muestra una diferencia significativa entre las dos especies.

Tabla 4: Actuación media de filtros fabricados con serrín durante los primeros cuatro días de análisis y los posteriores 5-10 días

Tipo de plata	Plata añadida (mg/g)	Número de filtro	Media* VRL días 1-4	Media* VRL días 5-10
Control	ninguna	I-20	3.46	3.52
		T-1	3.23	2.60
		N-1	3.03	2.45
nAg	0.003	I-20	4.81	3.37
		T-1	3.45	3.00
		N-1	3.15	2.49
	0.03	I-20	4.92	3.60
		T-1	4.16	3.35
		N-1	3.21	2.58
	0.3	I-20	5.70	4.18
		T-1	4.82	4.07
		N-1	3.39	2.82
Ag ⁺	0.003	I-20	4.53	3.08
		T-1	3.53	2.82
		N-1	3.20	2.45
	0.03	I-20	4.84	3.44
		T-1	4.29	3.32
		N-1	3.35	2.72
	0.3	I-20	6.21	6.34
		T-1	6.01	5.70
		N-1	3.46	2.80
*Los primeros 4 días equivalen a 520 L pasando a través de un filtro de tamaño real, el caudal de los días 5 al 10 equivaldría a 520-1300 L.				

Tabla 5: Análisis ANOVA de desactivación bacteriana usando diferentes concentraciones de plata

Concentración de plata	Concentración de plata	Diferencia de medias	Error estándar	Sig.
0.003 mg/g	0.03 mg/g	-3.62	2.24	.126
	0.3 mg/g	-6.38*	2.24	.012
0.03 mg/g	0.003 mg/g	3.62	2.24	.126
	0.3 mg/g	-2.77	2.24	.235
0.3 mg/g	0.003 mg/g	6.38*	2.24	.012
	0.03 mg/g	2.77	2.24	.235

* La diferencia media es significativa por debajo de 0.05

Tabla 6: Análisis ANOVA de desactivación bacteriana usando diferentes especies de plata

	F	Sig.
nAg versus Ag ⁺	1.399	.254

4.5 Efecto de la composición química del agua en la desactivación bacteriana

Las Figuras 8 y 9 presentan la eficacia de desactivación bacteriana de filtros fabricados con serrín y cáscara de arroz usando tres composiciones químicas de agua. Los resultados muestran que el efecto de la química del agua en la eficacia de desinfección no es significativo sobre otros parámetros como el tipo de arcilla o la concentración de plata aplicada a la matriz cerámica.

El estudio de análisis estadístico (Tabla 7) no muestra una diferencia significativa entre la composición química del agua utilizada. Sin embargo, se observa que la solución con CaCl₂ tiene un impacto negativo en la actuación de filtros cubiertos con nAg (Tabla 16 Anexo B). Una posible explicación a este efecto puede ser la formación de grandes agregados de nAg que no se pueden distribuir uniformemente en la matriz porosa, disminuyendo así el posible contacto de las bacterias con nAg. Este hecho se basa en una investigación previa llevada a cabo por Zhang y Oyanedel-Craver (2011) que demuestra que la eficacia de desactivación bacteriana en soluciones que contienen cationes divalentes es más baja que en soluciones con cationes monovalentes. Entre los filtros cubiertos con Ag⁺, la eficacia de desactivación bacteriana con soluciones con NaCl y CaCl₂ es menor que los valores obtenidos con soluciones con ácido húmico. Esto puede ser debido a que el Ag⁺ reacciona con el Cl en las soluciones con NaCl y CaCl₂ para formar un precipitado AgCl, que tiene una propiedad antimicrobiana más baja en comparación con nAg y Ag⁺.

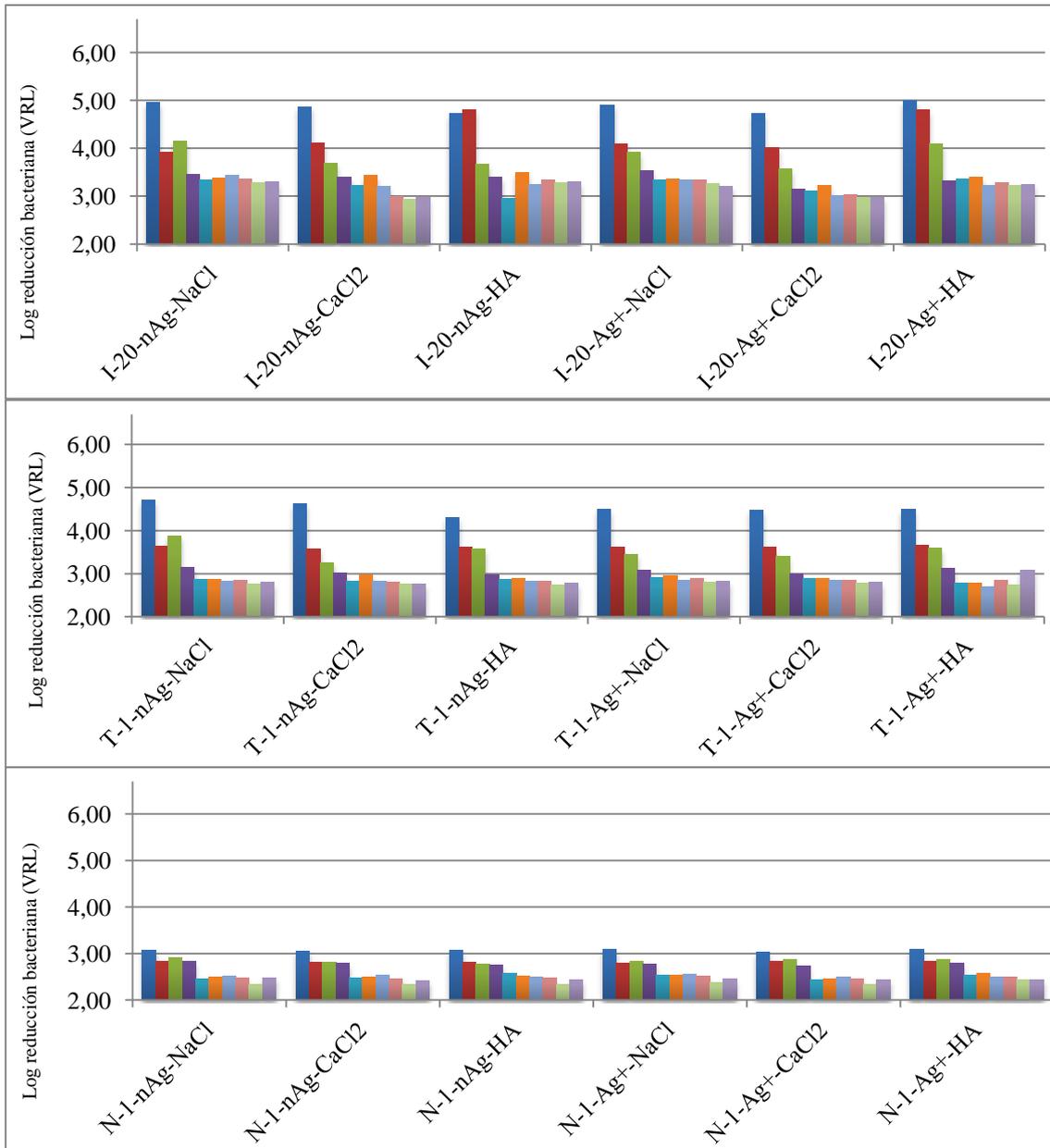


Figura 8: Efecto de la composición química del agua en la desactivación bacteriana de filtros producidos con serrín durante 10 días de operación continua. Arcilla indonesia (I-20), de Tanzania (T-1) y Nicaragua (N-1). De izquierda a derecha: nAg: nanopartículas de plata; Ag+: iones de plata; Concentración de plata aplicada: 0.003 mg/g. Composición del agua aplicada: soluciones de NaCl, CaCl₂, y Ácido Húmico.

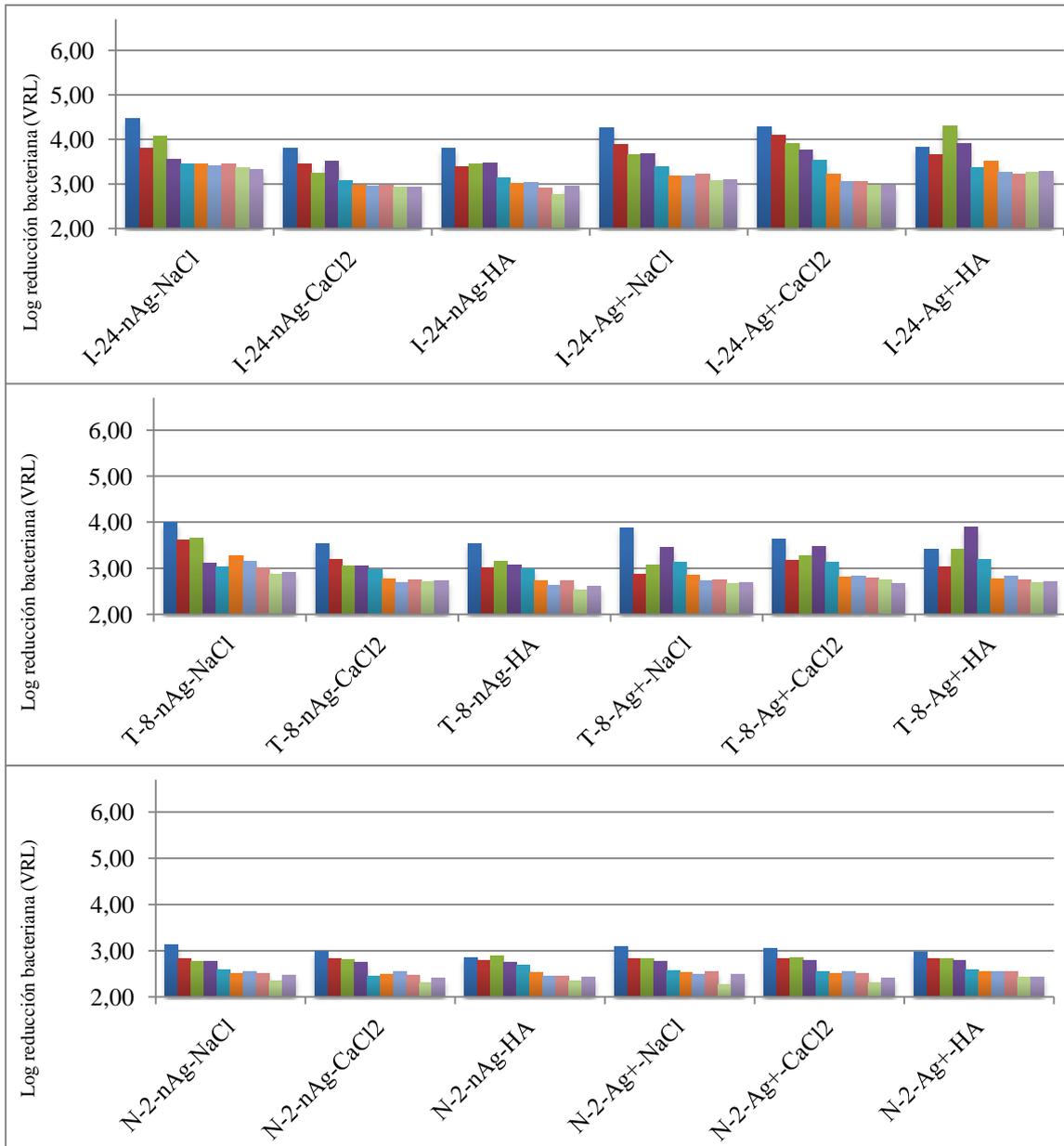


Figura 9: Efecto de la composición química del agua en la desactivación bacteriana de filtros producidos con cáscara de arroz durante 10 días de operación continua. Arcilla indonesia (I-20), de Tanzania (T-1) y Nicaragua (N-1). De izquierda a derecha: nAg: nanopartículas de plata; Ag+: iones de plata; Concentración de plata aplicada: 0.003 mg/g. Composición del agua aplicada: soluciones de NaCl, CaCl2, y Ácido Húmico

Tabla 7: Análisis ANOVA de desactivación bacteriana en diferentes químicas de agua

Composición química del agua	Composición química del agua	Diferencia de medias	Error estándar	Sig.
NaCl	CaCl ₂	2.17	3.78	.571
	AH	1.08	3.78	.778
CaCl ₂	NaCl	-2.17	3.78	.571
	AH	-1.09	3.78	.775
HA	NaCl	-1.08	3.78	.778
	CaCl ₂	1.09	3.78	.775

NaCl: solución con NaCl; CaCl₂: solución con CaCl₂; AH:solución con ácido húmico

4.6 Determinación de la concentración de bacterias activas en los filtros

La concentración de bacterias dentro de los filtros cerámicos se analiza rompiéndolos y moliéndolos. El polvo molido se coloca en una solución tampón y procesa con ultrasonidos durante 15 minutos. El procedimiento descrito en la sección 3.5 *Experimentos de desactivación bacteriana* se usa para medir la concentración de bacterias.

La Figura 10 a) muestra que la concentración de bacterias que permanece dentro de los filtros decrece al aumentar la concentración de plata aplicada a los filtros cerámicos previamente, probablemente debido a que la alta concentración de plata que queda en los filtros tiene un alto rendimiento bactericida.

La concentración de bacterias en los filtros N-1 no se ve afectada por el incremento en la concentración de plata, mientras que los filtros I-20 y T-1 muestran una correlación inversamente proporcional con la cantidad de plata añadida, donde una concentración más alta de plata muestra valores más bajos de bacterias en los filtros. Es posible que los poros más grandes de los filtros N-1 lleven a mayores velocidades que reducen el tiempo de contacto de las bacterias con los componentes de plata.

La Figura 10 b) muestra que la concentración de bacterias en los filtros cerámicos no se ve afectada significativamente por la composición química del agua que ha pasado previamente a través de ellos durante 10 días de operación.

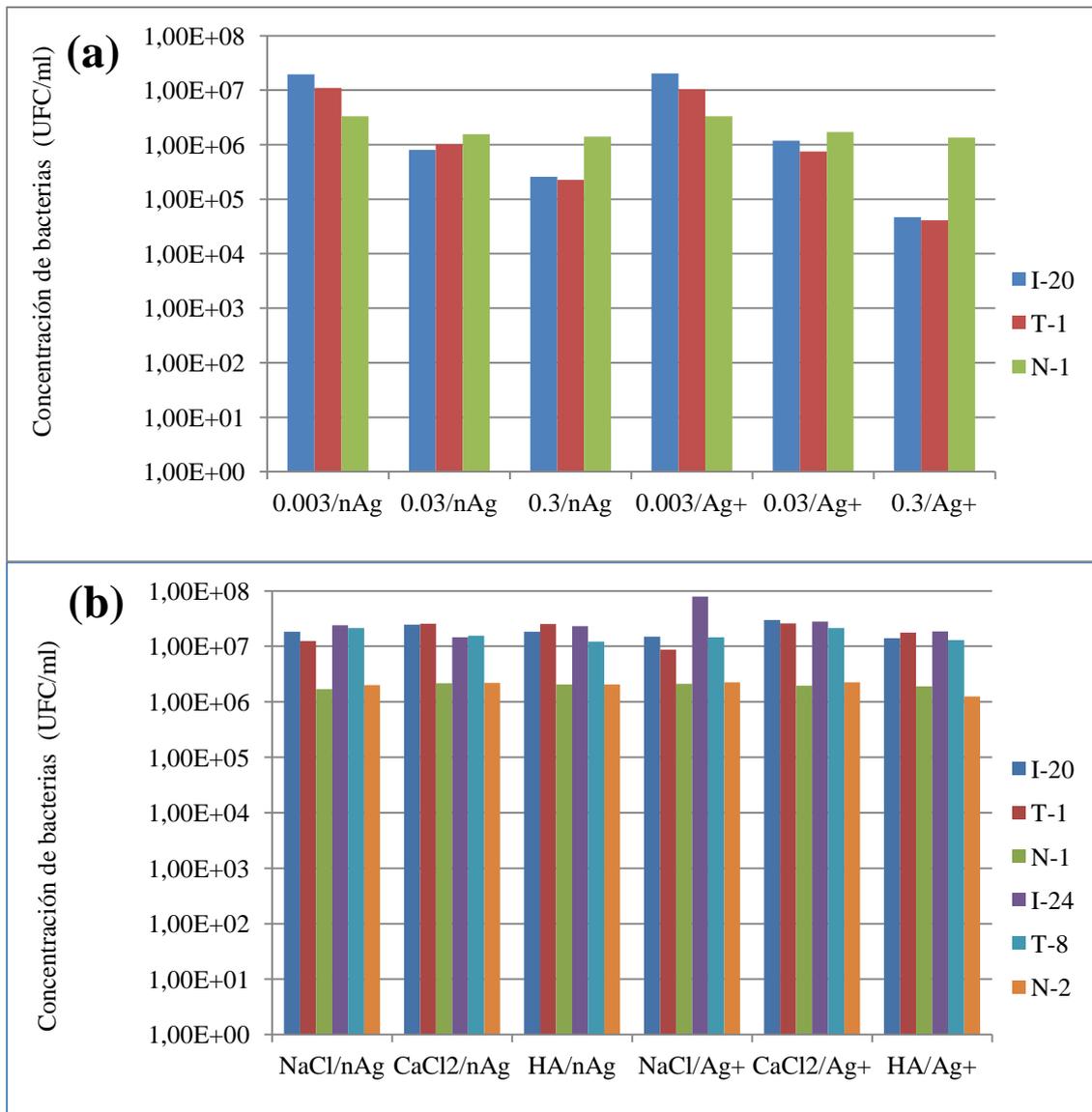


Figura 10: Cuantificación de la biocapa en filtros cerámicos impregnados con diferentes (a) concentraciones de especies de plata y (b) composición química del agua

4.7 Análisis estadístico de datos

El análisis estadístico usando ANOVA y correlaciones bivariadas se lleva a cabo usando SPSS 18.0.

La Tabla 8 muestra los resultados obtenidos al comparar el tipo de arcilla usado en la fabricación de los filtros incluyendo tanto serrín como cáscara de arroz como materiales combustibles. Los resultados muestran una diferencia significativa entre los materiales arcillosos, lo que ratifica los resultados previamente presentados en los apartados 4.1, 4.2, 4.3, 4.4, 4.5 y 4.6. La arcilla tiene un impacto significativo en la formación de la matriz porosa del material cerámico que determina la eficacia de desinfección de este material cerámico.

Puesto que las características físicas de los filtros juegan un papel importante, como puede verse en la Tabla 8, se cree que si los filtros cerámicos hechos con arcilla de Tanzania y

Nicaragua pudieran ser modificados para tener porosidad, distribución de tamaño de poro, y fuerza mecánica similar, los tres tipos diferentes de filtros mostrarían una eficacia de eliminación bacteriana similar.

Tabla 81: Análisis ANOVA de desactivación bacteriana de filtros fabricados con diferentes arcillas

Tipos de arcilla	Tipos de arcilla	Diferencia de medias	Error tip. de la diferencia	Sig.	95% Intervalo de confianza	
					Límite inferior	Límite superior
Indonesia	Tanzania	4.96*	1.79	.008	1.35	8.56
	Nicaragua	16.58*	1.79	.000	12.97	20.19
Tanzania	Indonesia	-4.96*	1.79	.008	-8.56	-1.35
	Nicaragua	11.62*	1.79	.000	8.01	15.22
Nicaragua	Indonesia	-16.58*	1.79	.000	-20.19	-12.97
	Tanzania	-11.62*	1.79	.000	-15.22	-8.01

*La diferencia de medias es significativa por debajo de 0.05

La Tabla 9 muestra el análisis ANOVA de desactivación bacteriana de filtros cerámicos hechos con serrín y cáscara de arroz como material combustible. No se observa una diferencia significativa en la desactivación bacteriana entre los filtros cerámicos hechos de los tres tipos de arcilla tanto con serrín como con cáscara de arroz como material combustible. También se lleva a cabo el análisis ANOVA de las arcillas individualmente (Tabla 17 Anexo B).

Tabla 9: Análisis ANOVA de desactivación bacteriana usando filtros cerámicos hechos con diferente material combustible

	Suma de cuadrados	Media al cuadrado	F	Sig.
Serrín versus cascara de arroz	.046	.046	.001	.980
Total	2422.447			

La Tabla 10 presenta los resultados del estudio ANOVA obtenidos del análisis estadístico que relaciona la desactivación bacteriana con la porosidad y el coeficiente de advección obtenidos en los tests con trazador. Este análisis muestra que el coeficiente de advección es negativamente correlacionado con la eficacia de desactivación bacteriana, lo que implica que baja velocidad del fluido o poros de tamaño pequeño tienen un efecto positivo en la eficacia de desactivación bacteriana.

Tabla 10: Correlación entre propiedades físicas, incluyendo advección y porosidad de los filtros cerámicos, y la desactivación bacteriana.

		Porosidad	Desactivación bacteriana	Coefficiente de advección
Porosidad	Correlación de Pearson	1	.527*	-.397*
	Sig. (2 colas)		.000	.003
	N	54	54	54
Desactivación bacteriana	Correlación de Pearson	.527*	1	-.695*
	Sig. (2 colas)	.000		.000
	N	54	54	54
Coefficiente de advección	Correlación de Pearson	-.397*	-.695*	1
	Sig. (2 colas)	.003	.000	
	N	54	54	54

*La correlación es significativa por debajo de 0.01 (2 colas).

La Tabla 11 presenta los resultados ANOVA de la comparación de la acumulación de bacterias dentro de los filtros cerámicos por tipo de arcilla. El análisis muestra que la eficacia de desactivación bacteriana de filtros cerámicos hechos con arcilla nicaragüense es significativamente diferente de los filtros hechos con arcilla de Indonesia y Tanzania. Sin embargo, no hay diferencia significativa entre los filtros de Indonesia y Tanzania. Esto se puede deber a la posible presencia de poros más grandes en los filtros de Nicaragua en comparación con los filtros de Indonesia y Tanzania. De hecho, la arcilla nicaragüense, que es más basta, es más difícil de trabajar que cualquiera de las otras arcillas y los filtros tienen que ser horneados a temperatura mucho más alta para ganar la solidez necesaria para los tests.

La Tabla 12 compara la diferencia entre las diferentes concentraciones de plata en la eficacia de desinfección, en concreto se muestran los resultados ANOVA comparando la acumulación de bacterias dentro de los filtros dependiendo de la concentración de especies de plata aplicadas. La concentración de bacterias en los filtros cerámicos cubiertos con 0.003 mg/g de plata es mucho mayor que los cubiertos con 0.03 y 0.3 mg/g de plata. El análisis estadístico muestra que la diferencia es significativa, independientemente del tipo de plata (nAg o Ag+). Esto puede deberse a que la plata retenida dentro de los filtros cerámicos es baja, lo cual reduce las propiedades bactericidas, permitiendo acumularse a las bacterias.

Tabla 11: Análisis ANOVA de concentración de bacterias dentro de los filtros cerámicos por tipo de arcilla

Tipo de arcilla	Tipo de arcilla	Diferencia de medias	Error estándar	Sig.
Indonesia	Tanzania	2.94669E6	2.51695E6	.247
	Nicaragua	1.43498E7	2.51695E6	.000
Tanzania	Indonesia	-2.94669E6	2.51695E6	.247
	Nicaragua	1.14031E7	2.51695E6	.000
Nicaragua	Indonesia	-1.43498E7	2.51695E6	.000
	Tanzania	-1.14031E7	2.51695E6	.000

La diferencia de medias es significativa por debajo de 0.05

Tabla 12: Análisis ANOVA de concentración de bacterias en el interior de los filtros cerámicos impregnados con diferentes concentraciones de plata

Concentración de plata	Concentración de plata	Diferencia de medias	Error estándar	Sig.
0.003 mg/g	0.03 mg/g	1.01254E7	2.49028E6	.001
	0.3 mg/g	1.07402E7	2.49028E6	.001
0.03 mg/g	0.003 mg/g	-1.01254E7	2.49028E6	.001
	0.3 mg/g	6.14750E5	2.49028E6	.808
0.3 mg/g	0.003 mg/g	-1.07402E7	2.49028E6	.001
	0.03 mg/g	-6.14750E5	2.49028E6	.808

La diferencia de medias es significativa por debajo de 0.05

La Tabla 13 muestra los resultados ANOVA de la comparación de la acumulación de bacterias en el interior de los filtros cerámicos en función de la composición química del agua aplicada. Los resultados señalan que no hay diferencia significativa en la concentración de bacterias en los filtros cerámicos con las tres composiciones químicas de agua testadas.

Tabla 13: Análisis ANOVA de concentración de bacterias dentro de los filtros cerámicos impregnados con plata con diferente composición química del agua

Composición química del agua	Composición química del agua	Diferencia de medias	Error estándar	Sig
NaCl	CaCl ₂	-4.45E6	3.94E6	.267
	HA	-1.45E6	3.94E6	.716
CaCl ₂	NaCl	4.45E6	3.94E6	.267
	HA	3.00E6	3.94E6	.452
HA	NaCl	1.45E6	3.94E6	.716
	CaCl ₂	-3.00E6	3.94E6	.452

5. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

5.1 Conclusiones

Los filtros cerámicos de agua se han probado en el laboratorio demostrando alta efectividad mejorando la calidad del agua potable.

Mientras que la variación en materiales y proceso de fabricación es inevitable, se debe tender a la estandarización internacional de la producción, y este y próximos estudios pueden contribuir a hacer filtros con variedad de materiales efectivos, identificando qué variables es necesario controlar mejor, y cómo la calidad de los filtros puede ser mejor controlada y evaluada.

Para perfeccionar los manuales de fabricación, incluyendo garantías de calidad y recomendaciones en el control de la calidad, es necesario entender la influencia de las variables de entrada en las características de los filtros y efectividad de los mismos.

Este proyecto trata de evaluar materiales (arcilla y combustible), química del agua, nanopartículas de plata (nAg) e iones de plata (Ag⁺) y los efectos de la cantidad de plata en la efectividad de eliminación microbiológica y desorción de plata. Tras la realización y análisis de los experimentos las conclusiones alcanzadas son:

- **Influencia de los materiales locales en la actuación de desinfección de los filtros cerámicos**

Todos los filtros tienen capacidad de desactivación bacteriana aún sin aplicación de plata, sin embargo, los filtros indonesios muestran una mejor capacidad que los fabricados con arcilla de Tanzania o Nicaragua. Materiales con un tamaño menor de poro y menores volúmenes muertos (valores más bajos de coeficientes de advección y dispersión), como los filtros procedentes de Indonesia, son más efectivos.

De todas las variables analizadas, el tipo de arcilla parece tener el efecto más significativo en la eficacia de desinfección de filtros, mientras que el material combustible, serrín o cáscara de arroz, no muestra una diferencia significativa en la desactivación bacteriana.

- **Efecto de la concentración y especie de plata en las propiedades desinfectantes de los filtros**

Un incremento de la concentración de plata en los filtros incrementa la eficiencia de desactivación bacteriana, mostrando similar eficiencia en filtros con la misma concentración de diferentes especies de plata (nAg o Ag⁺), a excepción de filtros impregnados con 0.3 mg/g de Ag⁺, que presentan una significativa mayor eficiencia de desactivación en comparación con filtros que contenían 0.3 mg/g nAg. Sin embargo, la concentración de plata en el efluente es de hasta 35 veces mayor que en filtros impregnados con la misma concentración de nAg.

- **Efecto de la composición química del agua en la sorción y desorción de plata coloidal o nitrato de plata de los filtros cerámicos**

A pesar de que el efecto de la química del agua en la eficacia de desinfección no es significativo sobre otros parámetros como el tipo de arcilla o la concentración de plata aplicada a la matriz cerámica, estudios previos determinan que soluciones con una sal divalente y con alta

cantidad de materia orgánica parecen tener un efecto menor en la eficiencia de desactivación con plata coloidal.

- **Formación de la biocapa bacteriana depositada en el interior de los filtros cerámicos impregnados con plata coloidal o nitrato de plata**

La concentración de bacterias en los filtros cerámicos cubiertos con 0.003 mg/g de plata es mucho mayor que los cubiertos con 0.03 y 0.3 mg/g de plata. El análisis estadístico muestra que la diferencia es significativa, independientemente del tipo de plata (nAg o Ag⁺).

5.2 Recomendaciones de fabricación

Basándonos en las conclusiones de este estudio, se pueden sugerir las siguientes recomendaciones de fabricación:

- 1) Los iones de plata (Ag⁺) no deben ser aplicados en concentración superior a 0.03 mg/g debido a posibles problemas sobre 1) consecuencias en la salud debido a altas concentraciones de plata en agua potable, y 2) la rápida pérdida de plata.
- 2) Si fuera posible, las fábricas deberían incrementar la cantidad de nAg (plata coloidal) aplicada a cada filtro hasta 640 mg usando 302 mL de una solución 2.110 mg/L para aumentar la capacidad de desinfección.
- 3) Si se filtra agua dura debe usarse una concentración más alta de nAg (hasta 0.3 mg/g), puesto que podría disminuir la efectividad de la plata coloidal debido a la agregación de partículas.
- 4) El flujo no debe considerarse un indicador de efectividad microbiológica. Las fábricas deben continuar analizando el flujo de cada filtro considerando que el flujo es importante para permitir el suficiente tiempo de contacto con la plata. Además, el análisis del flujo debe ser usado para evaluar la consistencia en la producción y el horneado, y para asegurar que los filtros pueden tratar agua suficiente para cubrir las necesidades de agua potable de una familia.
- 5) Como mínimo, las fábricas deben confirmar la eficacia de sus filtros a través de tests microbiológicos, como sugieren *Best Practice recommendations* (CMWG 2011). Esos análisis se han de llevar a cabo frecuentemente y regularmente para confirmar la efectividad de los filtros, y en caso de inconsistencia en la producción, se han de llevar a cabo análisis adicionales, incluyendo cambios en las características de la arcilla, tamaño de partícula de material combustible o proporción de éste, o temperatura de horneado. Puesto que una reducción de valores de reducción logarítmica se han observado con el tiempo, cuando sea posible, las fábricas deberían realizar tests microbiológicos en filtros individuales.

5.3 Recomendaciones para futuros estudios

- 1) Analizar la influencia del tamaño de partícula del material combustible en la eficacia microbiológica evaluando un rango de tamaños de partícula inferior a una malla de tamaño 16 US.

- 2) Evaluar las características inherentes de la cáscara de arroz, incluyendo textura superficial y composición, y la influencia en el filtrado, así como las características necesarias y condiciones para controlar la producción de material consistente y efectivo con cáscara de arroz.
- 3) Investigar la mineralogía de la arcilla (en crudo, cocida y cocida a diferentes temperaturas) y su influencia en la temperatura de horneado del filtro, flujo, estructura de los poros y VRL.
- 4) Evaluar los efectos de la temperatura de horneado en el flujo, estructura de los poros y VRL y cómo esta se ve afectada por las características de la arcilla, tamaño de partícula del material combustible y proporción de mezcla en el filtro.
- 5) Desarrollar y probar empíricamente un modelo para predecir el flujo en filtros de tamaño real, conductividad hidráulica o permeabilidad del material.
- 6) Evaluar y recomendar a las fábricas técnicas de medida de densidad y porosidad que pueden usar.
- 7) Investigar la importancia del flujo y el tiempo de contacto con nAg en la efectividad microbiológica.
- 8) Investigar el impacto del agua clorada en la actuación microbiológica y la estabilidad de la sorción de plata en filtros cerámicos.
- 9) Evaluar la actuación microbiológica con el tiempo, representativa del uso extendido en hogares, tanto con plata como sin ella.
- 10) Investigar la influencia de variables de entrada y/o características medibles de filtrado que puedan ser útiles para predecir VRL.

6. BIBLIOGRAFÍA

- Ball, J., & Trudgill, S. (1997). *Potentials and limitations in using geochemical tracers*. Hydrochemistry, proceedings of the Rabat Symposium, 185-194.
- Boschi-Pinto, C., Velebit, L. and Shibuya, K. (2008) *Estimating child mortality due to diarrhea in developing countries*. Bull World Health Organ 86 (9): 710-717
- Brown, J. and Sobsey, M.D. (2010) *Microbiological effectiveness of locally produced ceramic filters for drinking water treatment in Cambodia*. Journal of water and health 8(1): 1-10.
- Choi, O., Deng, K. K., Kim, N., Ross, L., Surampalli, R. Y., &Hu, Z. (2008). The inhibitory effects of silver nanoparticles, silver ions and silver chloride colloids on microbial growth. Water Research, 42, 3066-3074.
- Clasen, T., Cairncross, S., Haller, L., Bartram, J. and Walker, D. (2007) *Cost-effectiveness of water quality interventions for preventing diarrhoeal disease in developing countries*. J Water Health 5(4): 599-608.
- CMWG (2011) *Best Practice Recommendations for Local Manufacturing of Ceramic Pot Filters for Household Water Treatment, Ed. 1*. CDC: Atlanta, GA, USA.
- Kallman, E. N., Oyanedel-Craver, V.A, Smithe, J. A. (2011) *Ceramic filters impregnated with silver nanoparticles for point-of-use water treatment in rural Guatemala*. Journal of Environmental Engineering, 6, 407-415.
- Lantagne, D.S. (2001) *Investigation of the Potters for Peace Colloidal Silver Impregnated Ceramic Filter Report 1: Intrinsic Effectiveness*. Alethia Environmental: Allston, MA, USA.
- Oyanedel-Craver, V. A., & Smith, J. A. (2008). *Sustainable Colloidal-Silver-Impregnated ceramic filter for Point-of-Use water treatment*. Environ. Sci. Technol., 42, 927-933.
- Toride, N.; Leij, F. J.; Genuchten, M. T. V. (1995) *The CXTFIT code for estimating transport parameters from laboratory or field tracer experiments, Version 2.0*; Research Report 137; U.S. Salinity Laboratory, USDA: Riverside, CA.
- Van Halen, D., van der Laan, H., Heijman, S.G.J., van Dijk, J.C., Amy, G.L. (2009) *Assessing the sustainability of the silver-impregnated ceramic pot filter for low-cost household drinking water treatment*; Physics and Chemistry Of the Earth 34 (1-2): 36-42.
- Vigeant, M. A., Ford, R. M., Wagner, M., & Tamm, L. K. (2002). *Reversible and irreversible adhesion of motile Escherichia coli cells analyzed by total internal reflection aqueous fluorescence microscopy*. Appl. Environ. Microbiol, 68, 2794-2801.
- WHO/UNICEF (2012) *Progress on Sanitation and Drinking-Water: 2012 Update*. World Health Organization; New York, United Nations Children's Fund: Geneva, Switzerland.
- Zhang, H., and Oyanedel-Craver, V. (2012). *Evaluation of the disinfectant performance of silver nanoparticles in different water chemistry conditions*. Journal of Environmental Engineering, 138 (1), 58-66.

Anexo A: Materiales combustibles

La cascara de arroz y el serrín se compran localmente en Tucson, Arizona. Éstos se muelen y tamizan usando dos tamaños de tamiz diferentes. El material que pasa a través del tamiz de mayor tamaño pero se queda retenido en el más fino es el que se usa para fabricar los filtros. 16/30 designa el material que pasa a través del tamiz número 16 estadounidense pero no atraviesa el tamaño de tamiz número 30.

La correlación de apertura de tamiz en diferentes unidades se muestra en la Tabla 14. Así mismo, se muestran fotos de material combustible antes y después de ser procesado en las Figuras 11 a 19.

Tabla 14: Tamaños de apertura de tamiz

Tamiz EEUU	Equivalente de Tyler	Apertura (mm)
8	8	2.38
16	14	1.19
30	28	0.595
60	60	0.250



Figura 11: Cáscara de arroz no molida

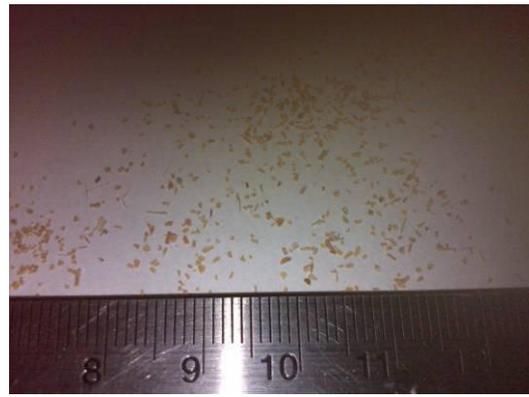


Figura 12: Cáscara de arroz tamizada 30/60 (molida)



Figura 13: Cáscara de arroz tamizada 16/30 (sin moler)



Figura 14: Cáscara de arroz antes del horneado



Figura 15: Cáscara de arroz tamizada 16/30 (molida)



Figura 162: Ceniza de cáscara de arroz después de horneado a 950°C (14.56% en peso)



Figura 17: Serrín tamizado 8/16



Figura 18: Serrín tamizado 16/30



Figura 19: Serrín tamizado 30/60

Anexo B: Datos de pruebas con plata

Tabla 15: Propiedades físicas de los filtros de agua cerámicos fabricados con arcilla de Indonesia, Tanzania y Nicaragua

Código de filtro, tipo de plata y química del agua	Plata añadida (mg/g)	Concentración de plata después de 24 h ($\mu\text{g/L}$)	Porosidad (%)	Densidad (g/m^3)	Coefficiente de advección V (cm/min)	Coefficiente de dispersión D (cm^2/min)	V promedio (cm/min)	D promedio (cm^2/min)		
I-20-nAg	0.003	0	55.94%	1.11	0.0653	0.0115				
	0.03	3.70475	55.65%	1.11	0.0511	0.0085				
	0.3	27.418	55.21%	1.11	0.0545	0.0078				
I-20-Ag ⁺	0.003	0	53.89%	1.10	0.0594	0.0295				
	0.03	48.2975	56.67%	1.06	0.0653	0.0112				
	0.3	896.51	57.17%	1.05	0.0674	0.0105				
I-20-nAg-NaCl	0.003	19.5165	57.61%	1.08	0.0506	0.0098	0.0561	0.01065		
I-20-nAg-CaCl ₂	0.003	0	58.20%	1.10	0.0516	0.0114				
I-20-nAg-HA	0.003	49.485	58.42%	1.11	0.0512	0.0084				
I-20-Ag ⁺ -NaCl	0.003	26.204	57.62%	1.10	0.0533	0.0089				
I-20-Ag ⁺ -CaCl ₂	0.003	0	58.71%	1.08	0.0467	0.0073				
I-20-Ag ⁺ -HA	0.003	0	59.77%	1.06	0.0563	0.0030				
T-1-nAg	0.003	0	59.10%	1.03	0.0748	0.0121				
	0.03	14.9125	56.93%	1.04	0.0687	0.0173				
	0.3	46.4795	56.57%	1.05	0.0692	0.0126				
T-1-Ag ⁺	0.003	6.26105	58.22%	1.04	0.0837	0.0158				
	0.03	51.2595	59.64%	1.01	0.0813	0.0183				
	0.3	1658.25	60.22%	1.00	0.0765	0.0139				
T-1-nAg-NaCl	0.003	3.4165	59.80%	1.02	0.0544	0.0089	0.0645	0.01191		
T-1-nAg-CaCl ₂	0.003	36.3035	60.05%	1.01	0.0495	0.0117				
T-1-nAg-HA	0.003	0	60.28%	1.02	0.0531	0.0089				
T-1-Ag ⁺ -NaCl	0.003	0	60.61%	1.02	0.0521	0.0077				
T-1-Ag ⁺ -CaCl ₂	0.003	0.00475	60.78%	1.01	0.0522	0.0059				
T-1-Ag ⁺ -HA	0.003	12.7965	61.73%	1.03	0.0580	0.0098				
N-1-nAg	0.003	0	55.54%	0.94	0.0855	0.0826				
	0.03	30.864	55.92%	0.92	0.0980	0.0908				
	0.3	379.56	55.54%	0.91	0.0836	0.0190				
N-1-Ag ⁺	0.003	31.7535	54.20%	0.93	0.0938	0.0556				
	0.03	64.769	55.01%	0.91	0.0721	0.0161				
	0.3	2497.9	53.55%	0.92	0.0700	0.0328				

(Tabla 15 continuación)

Código de filtro, tipo de plata y química del agua	Plata añadida (mg/g)	Concentración de plata después de 24 h ($\mu\text{g/L}$)	Porosidad (%)	Densidad (g/m^3)	Coefficiente de advección V (cm/min)	Coefficiente de dispersión D (cm^2/min)	V promedio (cm/min)	D promedio (cm^2/min)
N-1-nAg-NaCl	0.003	1.15105	55.70%	0.92	0.0832	0.0650		
N-1-nAg-CaCl ₂	0.003	1.55455	54.49%	0.89	0.0950	0.0788		
N-1-nAg-HA	0.003	5.812	53.58%	0.94	0.0941	0.0323		
N-1-Ag ⁺ -NaCl	0.003	29.09	52.36%	0.92	0.0709	0.0409		
N-1-Ag ⁺ -CaCl ₂	0.003	42.7265	52.99%	0.94	0.0842	0.0444		
N-1-Ag ⁺ -HA	0.003	39.9095	52.40%	0.95	0.0942	0.0671	0.08538	0.05212
I-24-nAg-NaCl	0.003	4.8849	54.51%	1.24	0.0364	0.0103		
I-24-nAg-CaCl ₂	0.003	8.432	53.62%	1.20	0.0530	0.0093		
I-24-nAg-HA	0.003	3.39675	53.47%	1.20	0.0642	0.0119		
I-24-Ag ⁺ -NaCl	0.003	0	52.86%	1.20	0.0543	0.0101		
I-24-Ag ⁺ -CaCl ₂	0.003	0	53.35%	1.22	0.0580	0.0095		
I-24-Ag ⁺ -HA	0.003	1.6097	54.07%	1.22	0.0629	0.0101	0.0548	0.0102
T-8-nAg-NaCl	0.003	0.1238	53.85%	1.21	0.0595	0.0107		
T-8-nAg-CaCl ₂	0.003	9.019	54.30%	1.23	0.0584	0.0092		
T-8-nAg-HA	0.003	0	54.50%	1.23	0.0603	0.0114		
T-8-Ag ⁺ -NaCl	0.003	0	55.43%	1.22	0.0671	0.0109		
T-8-Ag ⁺ -CaCl ₂	0.003	0	54.36%	1.22	0.0717	0.0099		
T-8-Ag ⁺ -HA	0.003	19.92995	54.38%	1.22	0.0678	0.0117	0.0641	0.0106
N-2-nAg-NaCl	0.003	7.683	49.98%	1.04	0.1006	0.1176		
N-2-nAg-CaCl ₂	0.003	20.9955	50.34%	1.02	0.1165	0.1568		
N-2-nAg-HA	0.003	0	47.81%	1.03	0.0903	0.0400		
N-2-Ag ⁺ -NaCl	0.003	5.1825	49.10%	1.01	0.0983	0.0996		
N-2-Ag ⁺ -CaCl ₂	0.003	0	50.92%	1.04	0.0852	0.0503		
N-2-Ag ⁺ -HA	0.003	19.0735	49.36%	1.07	0.0948	0.0492	0.0976	0.0857

Tabla 16: Porcentaje de bacterias desactivadas en los filtros de agua cerámicos fabricados con arcilla de Indonesia, Tanzania y Nicaragua

	Plata añadida (mg/g)	VRL Medio	Desviación estándar
I-20-nAg	0.003	3.58	0.23
	0.03	3.78	0.18
	0.3	4.37	0.36
I-20-Ag ⁺	0.003	3.28	0.10
	0.03	3.63	0.08
	0.3	5.64	0.15
T-1-nAg	0.003	3.11	0.002
	0.03	3.49	0.11
	0.3	4.11	0.11
T-1-Ag ⁺	0.003	2.95	0.18
	0.03	3.44	0.04
	0.3	5.41	0.37
N-1-nAg	0.003	2.58	0.03
	0.03	2.61	0.01
	0.3	2.78	0.03
N-1-Ag ⁺	0.003	2.54	0.03
	0.03	2.68	0.09
	0.3	2.77	0.05
I-20-nAg-NaCl	0.003	3.47	0.02
I-20-nAg-CaCl ₂	0.003	3.24	0.10
I-20-nAg-HA	0.003	3.37	0.05
I-20-Ag ⁺ -NaCl	0.003	3.44	0.07
I-20-Ag ⁺ -CaCl ₂	0.003	3.17	0.09
I-20-Ag ⁺ -HA	0.003	3.41	0.01
T-1-nAg-NaCl	0.003	2.98	0.03
T-1-nAg-CaCl ₂	0.003	2.95	0.01
T-1-nAg-HA	0.003	2.96	0.03
T-1-Ag ⁺ -NaCl	0.003	3.00	0.005
T-1-Ag ⁺ -CaCl ₂	0.003	2.97	0.007
T-1-Ag ⁺ -HA	0.003	2.97	0.002
N-1-nAg-NaCl	0.003	2.59	0.06
N-1-nAg-CaCl ₂	0.003	2.56	0.03
N-1-nAg-HA	0.003	2.57	0.03

(Tabla 16 continuación)

	Plata añadida (mg/g)	VRL Medio	Desviación estándar
N-1-Ag ⁺ -NaCl	0.003	2.61	0.02
N-1-Ag ⁺ -CaCl ₂	0.003	2.55	0.04
N-1-Ag ⁺ -HA	0.003	2.60	0.04
I-24-nAg-NaCl	0.003	3.46	0.03
I-24-nAg-CaCl ₂	0.003	3.08	0.01
I-24-nAg-HA	0.003	3.10	0.01
I-24-Ag ⁺ -NaCl	0.003	3.30	0.25
I-24-Ag ⁺ -CaCl ₂	0.003	3.27	0.17
I-24-Ag ⁺ -HA	0.003	3.45	0.03
T-8-nAg-NaCl	0.003	3.10	0.07
T-8-nAg-CaCl ₂	0.003	2.88	0.05
T-8-nAg-HA	0.003	2.82	0.00
T-8-Ag ⁺ -NaCl	0.003	2.91	0.04
T-8-Ag ⁺ -CaCl ₂	0.003	2.95	0.12
T-8-Ag ⁺ -HA	0.003	2.96	0.09
N-2-nAg-NaCl	0.003	2.60	0.003
N-2-nAg-CaCl ₂	0.003	2.55	0.04
N-2-nAg-HA	0.003	2.59	0.05
N-2-Ag ⁺ -NaCl	0.003	2.60	0.05
N-2-Ag ⁺ -CaCl ₂	0.003	2.59	0.05
N-2-Ag ⁺ -HA	0.003	2.61	0.02

Tabla 17: Análisis ANOVA de actuación de desactivación bacteriana de filtros cerámicos hechos con diferentes materiales combustibles

	Suma de cuadrados	df	Media al cuadrado	F	Sig.
Serrín de Indonesia vs cascara de arroz	3.284	1	3.284	1.086	0.322
Total	33.524	11			

	Suma de cuadrados	df	Media al cuadrado	F	Sig.
Serrín de Tanzania vs cascara de arroz	20.803	1	20.803	0.539	0.480
Total	406.823	11			

	Suma de cuadrados	df	Media al cuadrado	F	Sig.
Serrín de Nicaragua vs cascara de arroz	0.880	1	0.880	0.010	0.923
Total	905.787	11			

Anexo C: Liberación de plata de los filtros cerámicos

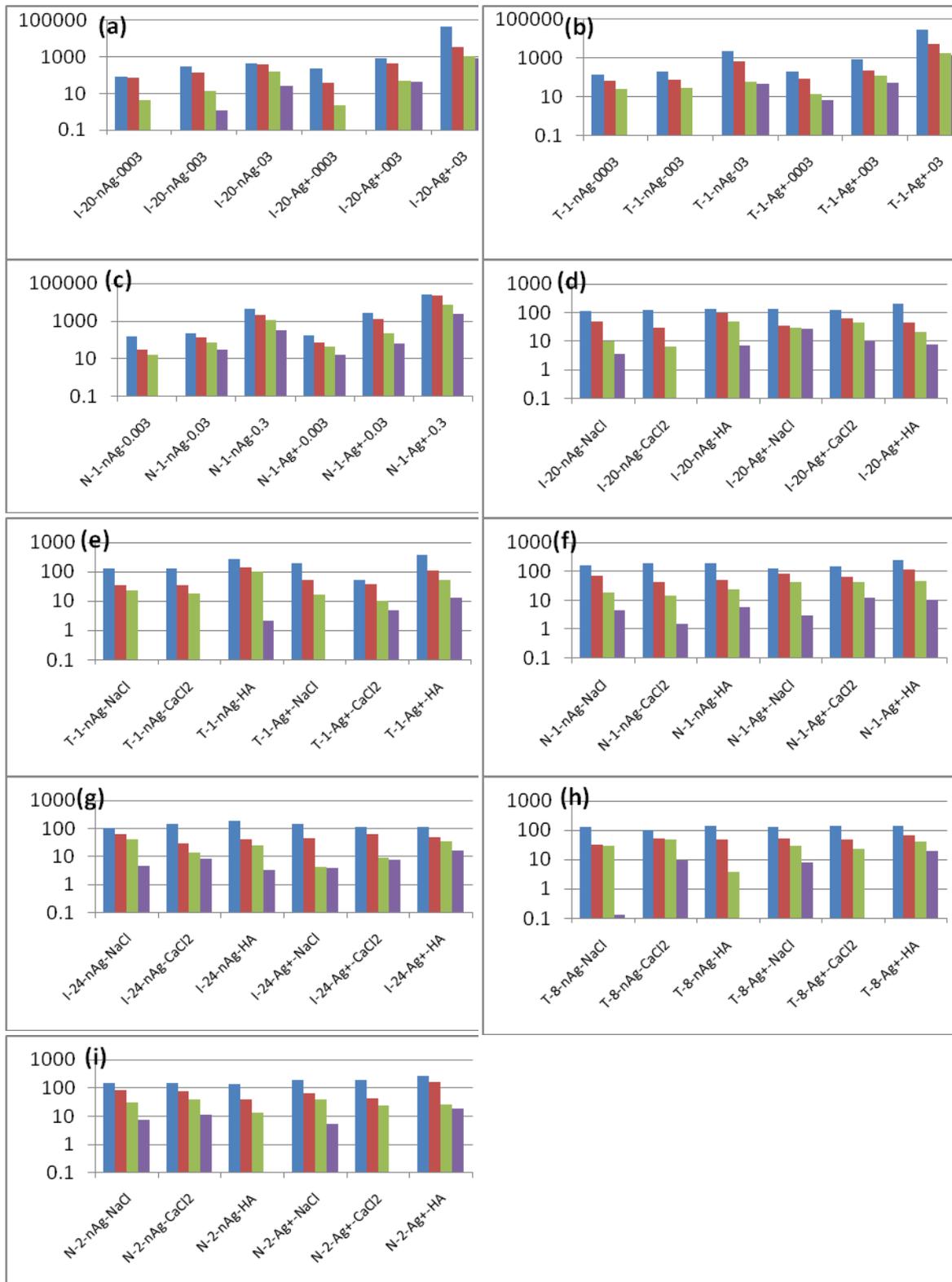


Figura 20: Concentración de plata liberada por los filtros en el efluente durante operación continua.

Serrín: arcilla de Indonesia (I-20), Tanzania (T-1), y Nicaragua (N-1);
 Cáscara de arroz: arcilla de Indonesia (I-24), Tanzania (T-8), y Nicaragua (N-2);
 nAg: nanopartículas de plata; Ag⁺: iones de plata;
 Concentración de plata aplicada: 0.003, 0.03, y 0.3 mg/g;
 Composiciones de agua aplicada: NaCl, CaCl₂, y soluciones de ácido húmico (HA).

