

Universidad Autónoma de Baja California

Facultad de Ingeniería, Arquitectura y Diseño

Maestría y Doctorado en Ciencias e Ingeniería



TESIS

Nanotecnología aplicada a la modificación de zeolita clinoptilolita para la remoción de plomo en agua

Para obtener el grado de Doctor en Ciencias

Presenta: Ernesto León Alcantar

Director de tesis: Dr. Franklin David Muñoz Muñoz

Codirector de tesis: Dr. Javier Alonso López Medina

Sinodales

Dra. Dora Luz Flores Gutiérrez

Dra. Eunice Vargas Viveros

Dr. David Cervantes Vásquez

Ensenada, Baja California, agosto del 2023

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE BAJA CALIFORNIA

FACULTAD DE INGENIERÍA, ARQUITECTURA Y DISEÑO

MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS E INGENIERÍA

**Nanotecnología aplicada a la modificación de zeolita clinoptilolita
para la remoción de plomo en agua**

TESIS

Que para obtener el grado de maestría en ingeniería / Doctorado en Ciencias presenta:

Ernesto León Alcantar

Aprobada por:



Dr. Franklin David Muñoz Muñoz
Director de tesis



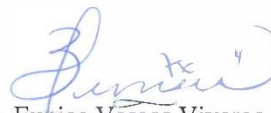
Dr. Javier Alonso López Medina
Codirector de tesis



Dr. David Cervantes Vásquez
Miembro del comité



Dra. Dora Luz Flores Gutiérrez
Miembro del comité



Dra. Eunice Vargas Viveros
Miembro del comité

Ensenada Baja California, México. Agosto del 2023

DEDICATORIA

A mi madre, Rosa Alcantar Arana por su apoyo inmensurable desde el inicio, por sus consejos de vida, así como su arrojo y su disciplina. Por mostrarme la verdadera manera de formar a una persona de éxito. No se trata de la persona con mayores estudios, se trata de la persona con mayor disciplina y enfoque.

AGRADECIMIENTOS

A CONACYT, por sus aportaciones económicas a través de proyectos de ciencias básicas 2017-2018 A1-S-21084 y A1-S-21323, FORDECYT-CONACYT 272894 y DGAPAUNAM, a través de proyectos de investigación: PAPIIT IN103220, IN112117, IG200320, IN110018, IN113219. También, por el apoyo económico brindado a través de una beca durante los 4 años de trabajo teniendo como número de CVU 764078.

A la empresa Minerales Arcai, por facilitarnos muestras de mineral compuesto de zeolita clinoptilolita, para el desarrollo de este trabajo de investigación. Gracias por su disposición y su participación en este proyecto de tesis doctoral.

A UABC, por prestar sus instalaciones para el desarrollo del trabajo de investigación dentro del laboratorio de nanotecnología, así como reactivos químicos y equipo de laboratorio.

Al técnico Francisco Ruíz, por facilitar el uso del equipo HR-TEM En la Universidad Autónoma de México (UNAM).

Al Dr. Mario Curiel por la facilitación de la técnica de caracterización SEM en el Instituto de Ingeniería en UABC.

Al Dr. Rosario Isidro Yocupicio Gaxiola, por sus aportaciones en cuanto a estudios en la determinación del área superficial de materiales. Así mismo, por todas sus enseñanzas con respecto a las zeolitas. Gracias por esas largas horas de charla profesional y por siempre tener la disposición para el uso de equipos de caracterización.

A la Dra. Karina Del Karmen Lugo Ibarra, por todo su apoyo en el tema de análisis de Voltamperometría de Redisolución Anódica de Onda Cuadrada, por las largas horas que pasamos midiendo muestras y muestras, cambiando ajustes, concentraciones, películas de mercurio y así, una y otra vez por largo tiempo. Gracias por sus consejos, aportaciones, por estar siempre al pendiente del avance del proyecto y de que todo fuera saliendo a la perfección.

A la Dra. Eunice Vargas Viveros por el ímpetu constante de motivación dentro del laboratorio y siempre tener la disposición para realizar análisis con equipo de Difracción de Rayos X de dentro del laboratorio. También, por su apoyo constante en la forma de presentar la información y utilizar los términos adecuados.

Al Dr. Hugo Borbon Núñez por su gran disposición para el uso del equipo FT-IR. Así mismo, a su estudiante de Doctorado M.C. Luis Enrique López González por ser guía en el proceso de análisis de resultados y en las instrucciones de operación y preparación de muestras en películas de bromuro de potasio. Gracias por la dedicación de horas de trabajo y siempre tener disponibilidad.

A mi asesor, el Dr. Franklin David Muñoz Muñoz a quien admiro académicamente. Es un claro ejemplo de vida y de éxito, siendo una de las personas más inteligentes que he conocido en mi vida. Gracias por todo su aprendizaje, su tiempo, por esas charlas de horas sobre el proyecto y temas en general.

Al Dr. Javier Alonso López Medina por todos sus consejos a través de este gran proceso de trabajo, por ser una persona transparente laboralmente y por facilitar el uso de diversas técnicas de caracterización que fueron claves para el desarrollo de este trabajo de investigación, así como apoyo económico a través de recursos de fuentes institucionales.

A la Dra. Dora Luz Flores Gutiérrez por el seguimiento constante sobre mi trabajo y su interés en el mismo. Gracias por ser un ejemplo de vida con respecto a temperamento, capacidad intensiva de trabajo y formalidad. Antes de ser sinodal, fue mi maestra, a la cual admiro y respeto.

Al Dr. David Cervantes Vásquez por su excelente disposición para el trabajo y el apoyo en diversas técnicas de caracterización, así como cada una de sus interesantes observaciones a

través de cada avance de evaluación. También, antes de ser mi sinodal, fue mi maestro, considerándolo siempre como una persona de métodos, de excelente aprendizaje dentro de su aula y humano con quien lo rodea.

Al Dr. Carlos Cabrera por sus consejos y por siempre estar disponible para cualquier situación como compañero de doctorado a quien admiro por su gallardía y su capacidad de trabajo a pesar de grandes responsabilidades que lleva. Lo tomo como un ejemplo de vida y de resiliencia. Nunca te rindas y no te agobies por tan poco.

M. C. Michel Fernando Montañez Molina, por sus aportaciones con respecto a la técnica de caracterización XPS. Gracias por tu tiempo, paciencia, por esas largas horas debatiendo y buscando información. Además de ser un excelente estudiante, te considero un gran amigo y colega.

ÍNDICE GENERAL

| | |
|---|-----------|
| 1. INTRODUCCIÓN | 1 |
| 2. MARCO TEÓRICO Y ANTECEDENTES | 4 |
| 2.1. El plomo (Pb) | 4 |
| 2.2. Tratamientos para la purificación de agua | 4 |
| 2.2.1. Método de electrólisis | 5 |
| 2.2.2. Separación por membranas | 5 |
| 2.2.3. Procesos de precipitación química | 7 |
| 2.2.4. Métodos de fotocatalisis | 7 |
| 2.2.5. Método de Fenton | 8 |
| 2.2.6. Método de adsorción | 10 |
| 2.3. Nanomateriales | 11 |
| 2.3.1. Óxidos metálicos | 12 |
| 2.3.2. Métodos en la síntesis de nanopartículas | 13 |
| 2.4. Zeolitas | 14 |
| 2.5. Antecedentes sobre la adsorción de contaminantes usando zeolitas | 16 |
| 3. HIPÓTESIS | 22 |
| 4. OBJETIVOS DE INVESTIGACIÓN | 22 |
| 4.1. Objetivo general | 22 |
| 4.2. Objetivos específicos | 22 |
| 5. PARTE EXPERIMENTAL | 24 |
| 5.1. Materiales | 24 |
| 5.2. Metodología | 24 |
| 5.2.1. Proceso de separación de polvos por molienda y sedimentación | 24 |
| 5.2.2. Tratamiento de los polvos <i>RP</i> , <i>MP</i> and <i>FP</i> | 25 |
| 5.2.3. Síntesis de ZnO-np y de nanocompuestos de HT-FP/ZnO. | 26 |
| 5.2.4. Síntesis de α -FeOOH-np y nanocompuestos de HT-FP/ZnO/ α -FeOOH. | 28 |
| 5.2.5. Técnicas de caracterización utilizadas | 30 |

| | |
|---|-----------|
| 5.2.6. Estudio de adsorción de plomo por voltamperometría de redisolución anódica de onda cuadrada (SWASV). ----- | 32 |
| 6.1. Método de separación y activación de polvos ----- | 36 |
| 6.1.1. Estudios XRD de polvos ----- | 36 |
| 6.1.2. Análisis FTIR de polvos ----- | 43 |
| 6.1.3. Análisis XPS de polvos ----- | 46 |
| 6.1.4. Evaluación de la fisisorción de nitrógeno en los polvos ----- | 50 |
| 6.2. Síntesis y análisis de nanoestructuras de <i>ZnO-np</i> y <i>α-FeOOH-np</i> ----- | 53 |
| 6.2.1. Análisis XRD de nanopartículas ----- | 53 |
| 6.2.2. Análisis morfológico de nanopartículas ----- | 55 |
| 6.2.3. Análisis del plasmón de resonancia de superficie ----- | 57 |
| 6.2.4. Análisis de XPS de las nanopartículas ----- | 57 |
| 6.3. Modificación de <i>HT-FP</i> con <i>ZnO-np</i> y <i>α-FeOOH</i> (síntesis de nanocompositos) ----- | 61 |
| 6.3.1. Análisis XRD de nanocompositos. ----- | 63 |
| 6.3.2. Análisis de XPS de nanocompositos. ----- | 64 |
| 6.3.3. Análisis de DLS de nanocompositos ----- | 68 |
| 6.3.4. Análisis de potencial Z de nanocompositos ----- | 71 |
| 6.3.5. Evaluación de fisisorción de nitrógeno en nanocompositos ----- | 74 |
| 6.3.6. Análisis SEM y EDS de nanocompositos. ----- | 76 |
| 6.4. Aplicación de materiales en la adsorción de Pb^{2+} ----- | 80 |
| 6.4.1. Perfiles de adsorción de Pb^{2+} en todos los materiales ----- | 80 |
| 6.4.2. Determinación de cinética e isoterma de adsorción ----- | 85 |
| 7. CONCLUSIONES ----- | 89 |
| 8. PROYECCIÓN A FUTURO ----- | 90 |
| 9. ANEXOS ----- | 91 |
| 9.1. Cinéticas de adsorción ----- | 91 |
| 9.2. Isotermas de adsorción ----- | 92 |
| 9.3. Regresión lineal ----- | 95 |
| 10. REFERENCIAS ----- | 97 |

ÍNDICE DE FIGURAS

- Figura. 1.** Mecanismo para la separación por membranas (Adaptado de Zhu et al., 2019).
----- 6
- Figura. 2.** Esquema de la reacción Fenton para la degradación de complejos metálicos (Adaptado de Zhu et al., 2019). ----- 9
- Figura. 3.** Estructuras de zeolitas mostrando las dimensiones de los canales abiertos. Las líneas amarillas representan las fracciones de alúmina o sílice y las líneas rojas representan los átomos de oxígeno que las unen. (Adaptado de Kennedy et al., 2019). - 15
- Figura. 4.** Diagrama de flujo del proceso de separación de polvos desde el mineral rico en clinoptilolita suministrado para esta investigación. ----- 25
- Figura. 5.** Diagrama de flujo del tratamiento con ácido (H) y calcinación (T) de los polvos RP, MP y FP. ----- 27
- Figura. 6.** Esquema del proceso de síntesis de los materiales ZnO-np y HT-FP/ZnO. ---- 29
- Figura. 7.** Diagrama de flujo del proceso de síntesis de los materiales α -FeOOH-np, HT-FP/ZnO/ α -FeOOH y HT-FP/ α -FeOOH. ----- 30
- Figura. 8.** Diagrama de flujo del proceso para adsorción de Pb^{2+} sobre las muestras adsorbentes sintetizadas en esta investigación. ----- 33
- Figura. 9.** Esquema del proceso de separación de clinoptilolita desde una muestra de mineral natural: molienda del mineral para generar la muestra RP (a); dispersión de RP en agua para generar la separación de las fases MP y FP (b); muestras sólidas de FP (c) y MP (d) obtenidas después de filtrar, secar y macerar; y descripción de los pasos de separación utilizados (e).----- 37
- Figura. 10.** Patrones XRD de la muestra de mineral usada como materia prima (a) y líneas de referencia para la fase clinoptilolita de acuerdo con la tarjeta JCPDS N° 00-025-1349 (b). Los picos marcados con "c" indican la presencia de clinoptilolita en la muestra analizada; (◆ = cuarzo; ● = feldespato; y □ = calcita).----- 38

| | |
|--|----|
| Figura. 11. Patrones de XRD de RP (a), MP (b), FP (c) antes (línea negra) y después del tratamiento con solución HCl (línea roja) y calcinación a 400 °C (línea azul).----- | 39 |
| Figura. 12. Espectros FTIR de RP (a), MP (b) y FP (c) antes (línea negra) y después del post-tratamiento con HCl (línea roja) seguido de calcinación a 400°C (línea azul), en la región de 4000-400 cm ⁻¹ . Comparación de RP contra HT-FP en el rango de 1800-400 cm ⁻¹ (d). El eje de transmitancia de (a), (b) y (c) fueron graficados bajo la misma escala. --- | 44 |
| Figura 13. Espectros XPS de baja resolución para las muestras FP y HT-FP. ----- | 47 |
| Figura 14. Espectros XPS de alta resolución para la comparación de las muestras FP contra HT-FP. ----- | 48 |
| Figura 15. Patrones de difracción las nanoestructuras aisladas sintetizadas en este trabajo: ZnO-np (a) y α-FeOOH-np (b). ----- | 54 |
| Figura 16. Imágenes HR-TEM a diferentes magnificaciones de nanopartículas de ZnO-np con morfología hexagonal (a), esférica (b), mezcla de bastones y esferas (c-d), aplanadas (e) y acercamiento sobre una nanopartícula semiesférica. ----- | 56 |
| Figura 17. Imágenes HR-TEM de nanopartículas de α-FeOOH-np a diferentes magnificaciones.----- | 56 |
| Figura 18. Plasmón de resonancia de superficie de las nanopartículas de ZnO-np (a) y α-FeOOH-np (b).----- | 58 |
| Figura 19. Espectros de XPS de baja resolución de ZnO-np (a) y α-FeOOH-np (b). ----- | 58 |
| Figura 20. Espectros XPS de alta resolución para la muestra ZnO-np con las contribuciones para las señales de O 1s (a) y Zn 2p _{3/2} y 2p _{1/2} (b). ----- | 60 |
| Figura 21. Espectros de XPS de alta resolución de la muestra α-FeOOH-np con las contribuciones para las señales de O 1s (a) y Fe 2p _{3/2} y 2p _{1/2} (b). ----- | 62 |
| Figura 22. Patrones de difracción de rayos X de las muestras HT-FP/ZnO(a) y HT-FP/ZnO/α-FeOOH (b). Los picos marcados con "c" corresponden a la fase de clinoptilolita. ◆ = ZnO, ● = α-FeOOH, ■ = calcita, y " = cuarzo y feldespato. Para efectos comparativos, el eje Y de (a) y (b) se encuentran a la misma escala. ----- | 64 |

| | |
|--|----|
| Figura 23. Espectros de XPS de baja resolución para las muestras HT-FP/ZnO (a) y HT-FP/ZnO/ α -FeOOH (b).----- | 65 |
| Figura 24. Espectros de XPS de alta resolución con la ventana de Zn para las muestras ZnO-np (a), HT-FP/ZnO/ α -FeOOH (b), HT-FP/ZnO (c) y HT-FP (d).----- | 66 |
| Figura 25. Espectros de XPS de alta resolución con las ventanas de Fe para las muestras α -FeOOH-np (a), HT-FP/ZnO/ α -FeOOH (b), y HT-FP (c).----- | 67 |
| Figura 26. Espectro de DLS para las muestras: HT-FP, HT-FP/ZnO/ α -FeOOH, ZnO-np y α -FeOOH-np.----- | 69 |
| Figura 27. Micrografías SEM de los materiales a) HT-FP, b) HT-FP/ZnO/ α -FeOOH, c) HT-FP/ZnO, d) HT-FP/ α -FeOOH, e) ZnO-np y f) α -FeOOH-np.----- | 77 |
| Figura 28. Espectros de EDS de los materiales a) HT-FP, b) HT-FP/ZnO/ α -FeOOH, c) HT-FP/ZnO, d) HT-FP/ α -FeOOH, e) ZnO-np y f) α -FeOOH-np.----- | 79 |
| Figura 30. Ajustes de HT-FP/ZnO/ α -FeOOH a las ecuaciones correspondientes a las cinéticas de primer orden (a), segundo orden (b), y a las isothermas de adsorción de Langmuir (c) y Freundlich (d).----- | 86 |
| Figura 31. Regresión lineal obtenida a partir de la variación de la concentración de plomo en solución con equipo SWASV, donde se muestra la ecuación de regresión lineal y el coeficiente de correlación.----- | 96 |

ÍNDICE DE TABLAS

| | |
|---|----|
| Tabla 1. Resumen de materiales sobresalientes basados en soportes zeolíticos u otros materiales porosos, para lograr la adsorción de metales contaminantes en agua. ----- | 17 |
| Tabla 2. Composición química de FP y HT-FP estimadas por el análisis XPS de alta resolución. ----- | 49 |
| Tabla 3. Propiedades de superficie de las muestras FP y HT-FP determinadas por fisisorción de N ₂ . ----- | 51 |
| Tabla 4. Resultados de potencial Z medidos para las muestras dispersas en agua/etanol. ----- | 73 |
| Tabla 5. Propiedades de superficie de diferentes materiales determinadas por fisisorción de N ₂ . ----- | 75 |
| Tabla 6. Resultados estimados desde las regresiones lineales ($y = mx + b$) de las ecuaciones de cinética de adsorción de primer y segundo orden para la adsorción de Pb ²⁺ en la muestra HT-FP/ZnO/ α -FeOOH. ----- | 87 |
| Tabla 7. Resultados estimados desde las regresiones lineales de las ecuaciones de isotermas para la adsorción de Pb ²⁺ en la muestra HT-FP/ZnO/ α -FeOOH. ----- | 87 |
| Tabla 8. Resultados obtenidos de la concentración de plomo en solución realizando mediciones por triplicado en equipo SWASV. ----- | 95 |

Palabras clave: mineral rico en clinoptilolita, capacidad de adsorción, nanocompuestos, zeolita clinoptilolita.

RESUMEN

El uso de materiales nanocompuestos adsorbentes para lograr la remoción de contaminantes en agua se ha considerado como una aplicación promisoría en la producción de agua potable. En este trabajo de investigación se sintetizó un material nanocompuesto usando como soporte una zeolita natural, abundante y de bajo costo, para mejorar su capacidad adsorbente de iones de plomo (Pb^{2+}) disueltos en agua. Para esto se usó como materia prima un mineral rocoso con alto contenido de la zeolita clinoptilolita, el cual fue extraído desde una mina ubicada en San Luis Potosí, México. A partir de éste, una fracción de polvo fino (*FP*) conteniendo una fase cristalina más pura de clinoptilolita, fue recuperada mediante la pulverización de la muestra, seguida de la separación del polvo flotante por sedimentación en agua. Luego, este polvo fue tratado a condiciones ácidas para generar *H-FP*, y luego con calcinación a $400^{\circ}C$ para producir *HT-FP*. Este último fue usado como material soporte para la síntesis secuencial e “*in situ*” de nanopartículas de óxido de zinc (*ZnO*) y de oxi/hidróxido de hierro (α -*FeOOH*), generando así el material *HT-FP/ZnO/ α -FeOOH*. La síntesis de las nanoestructuras fue realizada por el método hidrotermal.

Los materiales fueron analizados en su composición química utilizando la técnica de Espectroscopía Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR) y la Espectroscopía Fotoelectrónica de rayos X (XPS). Las estructuras cristalinas fueron estudiadas por Difracción de rayos X (DRX); la morfología fue observada por Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM) y Microscopía Electrónica de Barrido (SEM); el área superficial y tamaño de poro fue estimado por fisisorción de nitrógeno (BET); mientras que el tamaño de los nanomateriales fue determinado por Dispersión de Luz Dinámica (DLS) y Espectroscopía de Ultravioleta Visible (UV-Vis). La capacidad del material propuesto para lograr la adsorción de Pb^{2+} se evaluó por voltamperometría de redisolución anódica de onda cuadrada (SWASV), encontrándose una adsorción de 201.4 mg/g y el ajuste a una cinética de segundo orden para la isoterma de Langmuir.

Este trabajo también logró demostrar que la muestra *FP* resultó más estable al tratamiento con ácido y calcinación, y presentó una fase cristalina más similar a la de la zeolita clinoptilolita en un estado más puro, comparada con el mineral pulverizado y la otra fracción de polvo recuperada después de la separación por sedimentación. Por lo tanto, los resultados

de esta investigación demuestran que es posible aprovechar aquella fracción de polvo fino que usualmente se desperdicia en los procesos industriales de lavado de minerales naturales, para construir con ello nuevos materiales con alto impacto en la descontaminación del ambiente.



Dr. Franklin David Muñoz Muñoz
Director



Dr. Javier Alonso López Medina
Codirector

ABSTRACT

The use of nanocomposite adsorbents for water contaminants removal has been considered a promising application in the production of potable water. The aim of this work is to synthesize a nanocomposite material using an abundant and low-cost natural zeolite as a support, to improve its ability to adsorb lead ions (Pb^{2+}) from water. For this, rocks of naturally occurring clinoptilolite-rich mineral were used as raw material, which was extracted from a mine located in San Luis Potosí, Mexico. From this, a fine powder (*FP*) fraction containing a purer crystalline phase of clinoptilolite was recovered by pulverizing the sample, followed by separation of the floating powder from water by sedimentation process. Then, this powder was treated under acidic conditions to render *H-FP*, and then calcined at 400°C to produce *HT-FP* sample. *HT-FP* was used as support material for the sequential and “*in situ*” synthesis of zinc oxide (*ZnO*) and iron oxy/hydroxide (*α -FeOOH*) nanoparticles, thus generating the material *HT-FP/ZnO/ α -FeOOH*. The synthesis of these nanostructures was carried out by the hydrothermal method.

The composition of the samples was analyzed through Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) and X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS). The crystalline frameworks were studied by X-ray diffraction (XRD); the morphology was observed by Transmission Electron Microscopy (TEM) as well as Scanning Electron Microscopy (SEM); the surface area and pore size were estimated by physisorption of nitrogen (BET); the size of the nanomaterials was determined by Dynamic Light Scattering (DLS) and Ultraviolet Visible Spectroscopy (UV-Vis). The ability of the proposed material to adsorb Pb^{2+} was evaluated by square-wave anodic stripping voltammetry (SWASV), finding an adsorption of 201.4 mg/g and an adjustment to second order kinetics for the Langmuir isotherm.

This work also demonstrated that the *FP* sample was more stable to treatment with acid and calcination and presented a crystalline phase more like that of clinoptilolite zeolite in a purer state, compared to the pulverized raw mineral and the other powder fraction which was recovered after separation by sedimentation. Therefore, the results of this research show that it is possible to take advantage of that fraction of fine powder that is usually wasted in the

industrial processes that include washing of natural minerals, to develop with them new materials with a high impact on environmental decontamination.

1. INTRODUCCIÓN

El agua es el recurso natural más importante en el planeta, ya que de esta sustancia líquida depende la vida. Por lo tanto, es común que este recurso haya sido utilizado a lo largo del tiempo para suplir necesidades en diversas actividades, ya sea domésticas o industriales. Como consecuencia de ello, en la sociedad moderna se reconoce que el agua juega un rol muy importante en aspectos relacionados con la calidad de vida, la higiene, saneamiento, salud y el desarrollo económico de las poblaciones que hoy integran el planeta. Sin embargo, las proyecciones futuras sobre la disposición y calidad de este recurso resultan alarmantes, debido a que, con el paso de los años, la sobreexplotación de fuentes naturales de agua potable, y el aumento de la población, han generado la contaminación de mantos acuíferos. Como ejemplo, la descarga de desechos indiscriminado en lagos, ríos y mares, de sustancias químicas peligrosas como colorantes, pesticidas, fármacos, metales pesados, entre otros, se destaca como uno de los problemas con repercusiones graves para los ecosistemas y la salud humana.

Entre los diversos contaminantes del agua se encuentra el plomo (Pb^{2+}). Este elemento químico suele encontrarse con mayor regularidad en fuentes de aguas provenientes de pozos, afectando drásticamente la calidad del agua tanto en zonas rurales como industriales, generando de esta manera, una cascada de efectos negativos en el circuito interdependiente del desarrollo humano. Para comprender este hecho, un ejemplo a resaltar se relaciona con poblaciones que se han encontrado expuestas a la ingesta de este tipo de contaminantes en los alimentos que consume diariamente, debido a que las industrias que se dedican a la producción de dichos alimentos utilizan para sus procesos agua de pozos que puede estar contaminada o que pudo estar expuesta bajo tratamientos inadecuados o ineficientes de purificación (Joseph et al., 2019). Se conoce que el agua extraída de pozos subterráneos puede contener una concentración alta de minerales y contaminantes solubles que penetran desde los suelos. Por consiguiente, el agua proveniente de este tipo de fuente es muy susceptible a la contaminación con metales pesados y, por consiguiente, resulta perjudicial para el consumo humano.

En México se han presentado graves problemas de contaminación de los recursos hídricos, principalmente en el centro-norte del país, debido a la alta exposición de plomo en las tuberías que abastecen el agua potable hacia las residencias familiares, así como la presencia de este contaminante en los suelos (Wyatt et al. 1998; Cortés et al., 2017), en alimentos y utensilios de cocina (Villalobos et al., 2009), entre otros. Cabe resaltar que estos contaminantes externos pueden llegar a las fuentes de agua a través del aire, en forma de polvo, o de productos generados por la quema de combustibles y la actividad minera (Wyatt et al., 1998).

Actualmente se cuentan con sistemas de purificación de agua, como la ósmosis inversa, con la cual se desperdician tres cuartas partes del volumen de agua a purificar, lo que significa que este método conduce a la pérdida del 75 % del recurso potable. Además, esta ruta no elimina solo los contaminantes, también iones importantes en la composición del agua, los cuales son esenciales para el ser humano (Kozisek F., 2005). Otras alternativas de purificación utilizan lámparas UV, que se caracterizan por ser eficientes en la eliminación de patógenos presentes en agua, pero no funciona para eliminar metales pesados u otros contaminantes inorgánicos. Los sistemas de filtración suelen ser muy eficientes, aunque una de sus principales desventajas es su alto coste de operación y que los filtros no pueden ser reutilizados o reciclados (Moreira et al., 2022). Debido a ello, se requiere el uso de alternativas más económicas, rentables y que eviten el desperdicio innecesario del agua. Entre estas sobresalen los sistemas basados en el método de adsorción, debido a su bajo coste de operación, a la posibilidad de reciclar el material adsorbente, a la capacidad de eliminar simultáneamente una gran cantidad de contaminantes presentes en el agua, y a su eficiencia al funcionar a condiciones normales (temperatura ambiente y a presión atmosférica).

En este trabajo se presenta el desarrollo de un material adsorbente constituido por nanopartículas de óxido de zinc ($ZnO-np$) y nanopartículas de oxi/hidróxido de hierro ($\alpha-FeOOH-np$), soportadas sobre una matriz constituida por una zeolita clinoptilolita, obtenida de fuentes naturales. Para este proceso, el mineral de partida fue previamente procesado para separar el polvo fino de clinoptilolita, el cual representa a la fracción del material que usualmente se desperdicia por los procesos de molienda y lavado durante las actividades

industriales. De esta forma, se desarrolló un material con la capacidad para adsorber Pb^{2+} presente en agua.

2. MARCO TEÓRICO Y ANTECEDENTES

2.1. El plomo (Pb)

El Pb es un metal pesado con número atómico de 62 y un peso atómico de 207 g/mol. Rara vez se encuentra en su estado elemental, presentándose comúnmente en su estado iónico (Pb^{2+}) como óxidos, sulfuros, carbonatos, fosfatos, entre otros. El Pb^{2+} es ampliamente usado por la industria para la producción de baterías, pigmentos, vidrios y cerámicas, entre otros. Sin embargo, el uso inadecuado de los residuos industriales con altos contenidos de Pb^{2+} , ha provocado que este contaminante llegue a los recursos hídricos de diversas poblaciones. En consecuencia, debido a su alta toxicidad, el consumo de agua con Pb^{2+} puede provocar envenenamiento, acompañado de síntomas como dolores de cabeza, vértigo e insomnio (Ahmed et al., 2017). Además, el Pb^{2+} tiende a acumularse en el organismo, afectando principalmente el cerebro, riñones, hígado y huesos. En la población infantil los problemas son más severos, debido a que este contaminante se tiende a absorber 4 o 5 veces más que en los adultos. Así, tanto con una exposición corta a altas dosis como una prolongada a bajas concentraciones, se afecta principalmente el cerebro y al sistema nervioso central, conduciendo a un estado de coma, con convulsiones, que incluso puede terminar en la muerte. De acuerdo con esta información, no existe ningún nivel de concentración mínimo que pueda ser considerado exento de riesgo (World Health Organization., 2018).

A nivel mundial, cada año más de 0.6 millones de niños tiene altos niveles de plomo en la sangre y esto se asocia a padecer retraso mental. En Estados Unidos se ha asociado cerca del 18 % de la mortalidad a causa de la exposición al plomo, por ello, se dio suma importancia a la eliminación de pinturas a base de plomo, tomando como meta de erradicación el año 2020. Lo anterior debido a que este producto se considera dentro de los principales factores de contaminación, conteniendo 10,000 mg de Pb^{2+} por kg de muestra (O'Connor et al., 2018).

2.2. Tratamientos para la purificación de agua

Como consecuencia de la alta exposición de los seres humanos a contaminantes como Pb^{2+} , se han propuesto e implementado a lo largo de los últimos años, sistemas o métodos de

tratamiento de aguas enfocados en la eliminación específica de contaminantes solubles en aguas residuales y fuentes subterráneas. Bajo este enfoque, existen diversos sistemas de tratamiento de aguas para la eliminación de metales pesados, los cuales presentan ventajas y limitaciones para su aplicación, dependiendo del análisis global de costo/beneficio. A continuación, se expondrán algunos de los sistemas más utilizados y discutidos en la actualidad, teniendo enfoque en su aplicación, mecanismo de acción y su eficiencia en aplicaciones futuras (Zhu et al., 2019).

2.2.1. Método de electrólisis

La electrólisis es una de las primeras tecnologías utilizadas en aplicaciones para sistemas de tratamiento de aguas industriales contaminadas con metales pesados, incluso a altas concentraciones. Esto debido a la simplicidad de aplicación y su fácil operación (Zhu et al., 2019).

El sistema de aplicación consta de una batería, un ánodo y un cátodo. Cuando al agua contaminada se le aplica una corriente eléctrica externa, los iones positivos se dirigen hacia el cátodo, resultando en la remoción de contaminantes metálicos presentes. Además de esta aplicación, se ha recurrido a la formación de quelatos utilizando ácido etilendiaminotetraacético (EDTA) para la recuperación de cobre (Cu^{+2}), formando así un compuesto insoluble $\text{Cu}_2\text{EDTA}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$, que puede ser removido por electrólisis. La recuperación del quelato formado ha sido descrita como electrodeposición (Eivazihollagh et al., 2019), pero se carece de métodos sencillos de electrólisis para ser aplicados a complejos de metales pesados (Zhu et al., 2019).

2.2.2. Separación por membranas

La separación por membranas tiene una excelente capacidad para atrapar metales pesados en su estado elemental, debido a la alta porosidad de su estructura. Los poros que contienen las membranas aplicadas a estas metodologías suelen tener un tamaño de poro grande, por lo

cual hace imposible la captación de iones metálicos en solución o de estructuras sólidas de menor tamaño, comparado con las dimensiones del poro de la membrana. Entonces, para poder atrapar metales pesados en los poros de las membranas, resulta eficiente adicionar a la solución polímeros solubles en agua, como por ejemplo polietilenimina (PEI). Debido a que la PEI es rica en nitrógeno, logra formar enlaces con iones metálicos como un efecto quelante fuerte. De esta manera, al formarse el quelato como un precipitado, ya puede ser atrapado por la membrana en procesos de ultrafiltración (Molinari et al., 2017). En la **Figura 1** se observa una ilustración del mecanismo de separación por membranas.

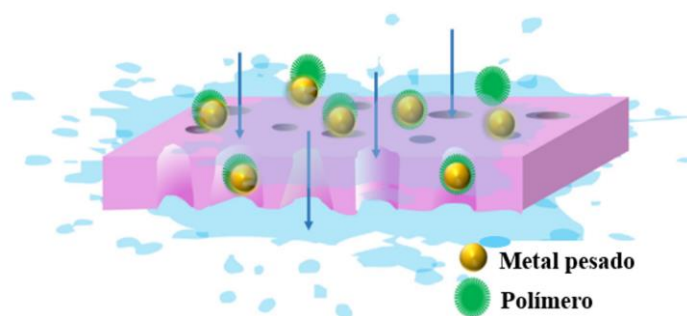


Figura. 1. Mecanismo para la separación por membranas (Adaptado de Zhu et al., 2019).

Reafirmando lo anterior, este método de separación ha tenido resultados muy favorables en el atrapamiento de metales pesados en forma de partícula, ya que es fácil de operar y tiene la capacidad de retener otro tipo de contaminantes. Sin embargo, tiene grandes desventajas en factores como el alto costo de las membranas, la baja o nula capacidad de reutilización de las mismas, y la necesidad de adicionar polímeros solubles para producir complejos con los iones metálicos disueltos, que permitan su posterior recuperación con filtración. Todo lo anterior conlleva a aumentar los costos de operación y que finalmente su uso se vea limitado (Molinari et al., 2017).

2.2.3. Procesos de precipitación química

La precipitación química es un proceso de bajo costo que ha sido aprovechado significativamente en el tratamiento de aguas, y en efecto, ha sido utilizado ampliamente y en varias partes del mundo, debido a que tiene la ventaja de ser acoplado a otros procesos para generar sistemas complementarios. En términos generales, la precipitación química puede ser dividida en dos: métodos de precipitación con hidróxidos (Islamuglu et al., 2006) y métodos de precipitación con sulfuros (Möller et al., 2004). Para la precipitación accionada con hidróxidos, los precipitantes más comunes son la piedra caliza, carbonato de sodio, hidróxido de sodio y decanoato de sodio. En éstos, el grupo hidróxido tiene la capacidad de formar enlaces con metales para formar hidróxido insoluble. En cuanto a la precipitación con sulfuros, recientes investigaciones han demostrado que es mucho más eficiente, ya que requiere un pH más bajo y tiene una excelente tasa de precipitación de metales. Además, la combinación de biolixiviación y precipitación con sulfuros ha logrado la remoción de más del 75 y 99 % de metales como el hierro (Fe) y el zinc (Zn), respectivamente, usando sulfuro de sodio (Na_2S) como precipitante (Ye et al., 2017). A pesar de su eficiencia tiene sus complicaciones debido a la baja selectividad para formar precipitados (tiempos prolongados de precipitación). Por otro lado, una vez que se tiene el precipitado resulta difícil su manejo, ya que eso podría atraer una fuente secundaria de contaminación debido a las altas concentraciones de álcali añadidos. Además, la adición de sulfuro a un medio acuoso ácido puede propiciar la generación de gases de sulfuro, lo que generaría contaminación a la atmósfera (Zhu et al., 2019).

2.2.4. Métodos de fotocátalisis

Actualmente, se ha enfocado la atención en el desarrollo e implementación de fuentes de energías limpias y renovables. En ese sentido, los métodos de fotocátalisis para lograr la eliminación de metales pesados, elementos químicos y compuestos orgánicos contaminantes, ha logrado conseguir una gran atención dentro de la comunidad científica. Algunos de los

fotocatalizadores más comunes y con mayores avances reportados en la actualidad son el óxido de titanio (TiO_2), óxido de zinc (ZnO), y óxido de estaño (SnO_2) (Rodrigues et al., 2020; Islam et al., 2019; Han et al., 2019).

La fotocatálisis se refiere al uso de semiconductores para la estimulación en la generación de grupos hidroxilo (OH^-) a partir de huecos generados (h^+). Esto se lleva a cabo utilizando luz ultravioleta a una longitud de onda de 400 nm, lo que provoca que electrones que se encuentran en la banda de valencia, pasen a la banda de conducción. Con ello, se logra la degradación oxidativa de los complejos de metales pesados y otros contaminantes presentes en el agua, como por ejemplo, colorantes y desechos industriales provenientes de la industria farmacéutica (Uheida et al., 2019).

La aplicación de esta técnica ha tenido grandes ventajas, dentro de las cuales se encuentra su bajo costo de operación y su alta eficiencia para la remoción de una gran cantidad de contaminantes presentes. Además, puede funcionar en presencia de la luz solar, lo que convierte a este método en uno de los mejores para futuras aplicaciones (Lahmar et al., 2020).

Actualmente, a pesar de la diversidad de trabajos científicos publicados, no se ha logrado su aplicación en ambientes industriales o naturales, ya que no se han desarrollado metodologías de optimización del proceso, así como su eficiencia con grandes volúmenes de contaminantes. Cabe mencionar que su aplicación ha resultado complicada debido al rango de pH en que trabaja, a que requiere de un alto consumo de energía, así como la dificultad para su operación y para la recuperación o aislamiento del sistema fotocatalítico una vez que ha desempeñado su función (Zhu et al., 2019).

2.2.5. Método de Fenton

La técnica se basa en la generación de grupos hidroxilo a partir de peróxido de hidrógeno y el uso de iones de Fe^{2+} , el cual tiene excelentes propiedades oxidativas, logrando actuar sobre muchos compuestos tales como ácidos carboxílicos, alcoholes, éteres, dióxido de carbono y otras sustancias orgánicas disueltas en agua. El método ha sido eficiente en aplicaciones ambientales debido al alto potencial de remoción de contaminantes orgánicos refractarios, es

decir, los que soportan altas temperaturas sin perder sus propiedades fisicoquímicas (Romero et al., 2011; Argun et al., 2008).

El peróxido de hidrógeno interactúa con los cationes de hierro para generar radicales hidroxilos ($\cdot\text{OH}$), los cuales pueden ser utilizados para la degradación de complejos metálicos y remover los metales de la parte orgánica, tal como se observa en la **Figura 2**. Esta reacción tiene la capacidad de oxidar y degradar de manera eficiente la materia orgánica que de otro modo sería complicado lograr con otro oxidante. Esto lo convierte en un método convencional para la remoción de desechos del tipo quelato presente en aguas residuales (Fontmorin et al., 2017).

Los beneficios de la técnica es su alto poder de oxidación, alta actividad, constante de reacción rápida y las condiciones de reacción exigen bajos requerimientos. Esto genera una rápida degradación de los contaminantes otorgando agua libre de contaminantes de excelente calidad. Sus principales desventajas es que solo trabaja en un rango de pH entre 5 y 8 (pH óptimo: 7), genera una gran cantidad de residuos de hierro, lo que conlleva a un alto costo de operación y baja capacidad de tratar volúmenes grandes de agua (Zhu, et al., 2019).

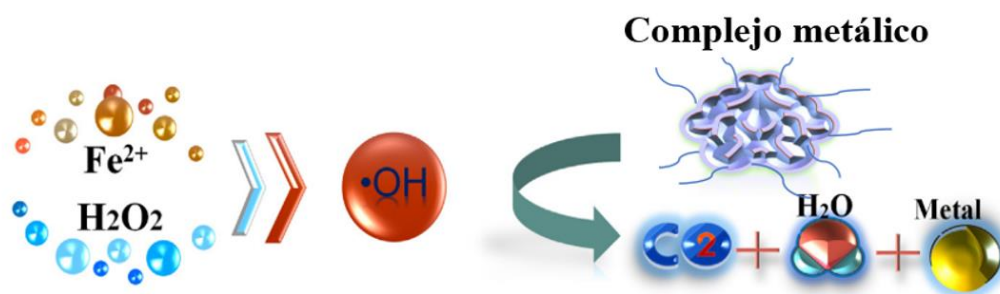


Figura. 2. Esquema de la reacción Fenton para la degradación de complejos metálicos (Adaptado de Zhu et al., 2019).

2.2.6. Método de adsorción

Una de las alternativas prometedoras para la eliminación de estos contaminantes presentes en el agua utilizando sistemas de compuestos nanoestructurados heterogéneos, es el uso de métodos de adsorción. La técnica se basa en la interacción de átomos, iones o moléculas con una superficie sólida, para ser retenidos en dicha superficie. Se pueden obtener procesos de fisisorción, dando lugar a la adsorción de la especie química debido a fuerzas de Van der Waals, sin que dicha especie experimente ningún cambio.

Por el contrario, el proceso de quimisorción se da cuando los átomos, iones o moléculas, efectivamente sí presentan un cambio químico, debido a la formación de enlaces con la superficie o material adsorbente. No obstante, y en el tema de remoción de contaminantes, el objetivo es el mismo: lograr la retención de moléculas no deseadas presentes en efluentes, a través de un adsorbente sólido usado como fase estacionaria (Chi Tien, 2019).

Es importante resaltar que la adsorción es un fenómeno diferente a la absorción. La absorción concierne al proceso en el que un fluido (el absorbato) se disuelve o penetra en un líquido o sólido (el absorbente), mientras que la adsorción es un fenómeno de superficie. La adsorción se da cuando una sustancia química es retenida en la superficie de un sólido o líquido (Chi Tien, 2019).

Aplicada en la remoción de contaminantes en el agua, la técnica de adsorción se caracteriza por ser eficiente a temperatura ambiente, y además se considera como un proceso de bajo costo. Por lo general, los materiales usados para la aplicación de estas metodologías suelen ser de un gran volumen y alta porosidad, lo que conlleva a una alta área superficial. Además, deben tener excelentes propiedades cinéticas para la adsorción-desorción, lo que implica que el material adsorbente puede ser recuperado y regenerado y, por consiguiente, puede ser usado por una mayor cantidad de tiempo. Otra ventaja importante está precisamente en la limpieza del material adsorbente, que es relativamente sencilla, ya que solo se requiere someter el material a un proceso hidrotermal o lavado con disolventes (Chi Tien, 2019).

2.3. Nanomateriales

El uso de nanomateriales ha atraído gran atención debido a las sus características químicas, físicas y ópticas de estos compuestos. La nanotecnología ha evolucionado de manera exponencial en los últimos años ya que los materiales nanoestructurados, que son comprendidos dentro del rango de 1 a 100 nm, tienen características diferentes de los mismos materiales en su forma macroscópica. Al estar a una escala tan pequeña, aumentan su área superficial, es decir, que aumenta la cantidad de átomos libres en la superficie de las nanoestructuras, lo que los hace atractivos para su uso en diversas aplicaciones ingenieriles (Lassoued et al., 2018a).

En términos de nanopartículas, éstas deberán satisfacer cuatro criterios fundamentales para ser utilizadas en la industria. En el caso específico de los nanoadsorbentes, los nanomateriales utilizados no deben ser tóxicos, deben poseer una capacidad de sorción relativamente alta y ser selectivo a bajas concentraciones de contaminantes. A su vez, los contaminantes adsorbidos sobre la superficie del nanoadsorbente deben de ser fácilmente removidos y el soporte debería poder reciclarse infinitamente (Nnaji et al., 2018).

Una de las alternativas para la eliminación de iones de Pb^{2+} presente en agua es la de recurrir a los materiales a la nanoescala: nanomateriales (Ardekani et al., 2017). Estos han atraído gran interés en las últimas décadas, debido a sus propiedades sobresalientes y notables, pudiéndose utilizar en una diversidad de aplicaciones que están ligadas a su tamaño y forma de la estructura cristalina (Sagadevan et al., 2017). Entre algunas de sus ventajas, los nanomateriales exhiben actividades atómicas que resultan en una mayor energía superficial, debido a la cantidad de átomos presentes en la superficie, comparado con las versiones del mismo material a la macroescala (Jawed et al., 2020).

Dentro de la clasificación de nanomateriales se encuentran los óxidos metálicos. En dicho tamaño, estos han logrado despertar gran interés en procesos de adsorción, ya que tienen la capacidad de atrapar iones disueltos, tales como metales catiónicos, aniónicos y polímeros. Los óxidos metálicos se encuentran dentro de la clasificación de materiales cerámicos, al ser compuestos químicos o soluciones complejas, que pueden llegar a contener elementos metálicos y no metálicos. Dentro de sus principales características como materiales

adsorbentes se encuentran: alta área superficial, presencia de una o varias fases y la presencia de defectos en su estructura (Gutiérrez Martínez, 2016).

2.3.1. Óxidos metálicos

A lo largo del tiempo se han llevado a cabo diversas investigaciones utilizando nanopartículas de óxidos metálicos como óxidos de hierro, óxido de zinc, óxidos de magnesio, óxidos de zirconio, entre otros (Yin et al., 2019), aplicados en sistemas para la eliminación de contaminantes presentes en agua. Así mismo, estos materiales resultan económicos para aplicaciones industriales y se ha obtenido buenos resultados en exploraciones científicas relacionadas con la catálisis heterogénea y la biocompatibilidad para aplicaciones biomédicas (Lassoued et al., 2018b).

Dentro de éstos, los más sobresalientes en sistemas de adsorción son el óxido de zinc (ZnO) y los óxidos de hierro, debido a su efectividad en la remoción de plomo. Las nanopartículas de ZnO actúan como material semiconductor que exhibe una excelente capacidad de adsorción y actividad fotocatalítica en presencia y ausencia de luz solar (Kamaraj et al., 2020). En general, las nanopartículas de ZnO son consideradas como no tóxicas y presentan una alta resistencia a ataques químicos, una alta actividad catalítica y propiedades químicas estables (Shakir et al., 2016).

Por otro lado, el oxi/hidróxido de hierro ($\alpha\text{-FeOOH}$) es una de las especies de hierro más estables térmicamente y una de las cuales presenta una gran área superficial, lo que conlleva a una mejora en la adsorción de diversos contaminantes (Cornell & Schwetmann, 2003). Se ha comprobado su eficiencia en la adsorción de cationes metálicos, siendo uno de estos el Pb^{2+} (Abdel-Samad & Watson, 1998). Presenta una estructura ortorrómbica hexagonal compacta conformada por iones O^{2-} y grupos OH^- , presentando iones Fe^{3+} en el centro del octaedro (Liu H. et al., 2014).

2.3.2. Métodos en la síntesis de nanopartículas

Para la obtención de nanopartículas de $\alpha\text{-FeOOH-np}$ y ZnO-np se han implementado diferentes técnicas, tales como métodos de coprecipitación (Arguello et al., 2019), métodos sol-gel (Kumaresan et al., 2017), métodos basados en química verde (Darvishi et al., 2019), técnica hidrotermal (Tadic et al., 2019), etc. Dentro de estas técnicas, el método hidrotermal resulta atractivo para el desarrollo de compuestos nanoestructurados debido a la alta pureza de los materiales obtenidos, bajo costo de operación y tiempos cortos de preparación. Con este método se puede lograr una distribución homogénea de las nanopartículas cuando son sintetizadas en matrices porosas, y conferir una alta cristalinidad en su estructura (Tadic et al., 2019).

La síntesis de nanopartículas a través del proceso hidrotermal consiste en la disolución de un precursor metálico en un medio acuoso (agua, principalmente), en un ambiente cerrado y a altas temperaturas, lo que genera una presión por encima de la atmosférica. En este sentido, al estar el agua a una temperatura superior a su punto de ebullición, genera una disociación de grupos H_3O^+ y OH^- mucho mayor, comportándose como una reacción ácido-base mucho más agresiva. Esto puede ser modificado con los agentes reductores a implementar, lo cual puede inclinar y favorecer la disociación de grupos H_3O^+ y/o OH^- . Estas metodologías han sido implementadas por una gran diversidad de autores. Diversos estudios han sido discutidos y coinciden en que es posible controlar el tamaño y morfología de materiales nanoestructurados, así como reducir la pérdida de material, usando los procesos hidrotermales (Gan et al., 2020).

Por otra parte, cuando se utilizan nanopartículas de óxidos metálicos, aumenta la energía superficial del sistema, lo que conlleva a una fuerte aglomeración debido a fuerzas del tipo Van der Waals u otras interacciones químicas, que se pueden producir entre ellas (Yeap 2018). Como consecuencia de esta aglomeración, el área superficial decrece o se pierde totalmente. Además, el uso de estos nanomateriales conlleva un riesgo para el ambiente, por las posibles descargas de nanopartículas a fuentes de agua, lo que representa una de las problemáticas más eminentes en la actualidad (Shen et al., 2022). Por lo tanto, para implementar el uso de nanopartículas de óxidos metálicos para el tratamiento de agua, es

necesario soportarlos sobre materiales porosos con gran área superficial. Con esta estrategia, se logra la estabilización de los nanomateriales, se mejora considerablemente la capacidad de adsorción y se disminuyen los costos de operación (Pradeep 2009).

De acuerdo con diversas investigaciones, diferentes materiales han sido propuestos para la estabilización de óxidos metálicos como lo es el carbón activado, materiales poliméricos, cáscara de café, cáscara de coco, arcillas (Waghmare & Arfin, 2015) y diferentes tipos de zeolitas, siendo estas últimas una de las más prometedoras para su aplicación debido a su gran área superficial, bajo costo, son reciclables, la mayoría provienen de fuentes naturales y son abundantes en el planeta.

2.4. Zeolitas

Como sistemas de adsorción, una de las alternativas eficientes se basa en el uso de zeolitas naturales como materiales adsorbentes. La formación geológica de las zeolitas involucra una gran cantidad de especies distintas de rocas, influenciadas por las condiciones fisicoquímicas de temperatura y presión a las cuales estuvieron sometidas. Por lo general, las zeolitas se generan a partir de actividades volcánicas y se diferencian unas de otras dependiendo de los minerales disponibles en el sitio. Las rocas zeolíticas abarcan toda la corteza terrestre, particularmente en la capa cenozoica y mesozoica, siendo la clinoptilolita el mineral de zeolita más común (Machiels et al., 2014).

La clinoptilolita es uno de los tipos de zeolita más abundantes en México y el mundo (Margeta et al., 2013). Esta tiene la capacidad de funcionar en sistemas de adsorción, debido a su alta capacidad de intercambio iónico y porosidad. Se compone de aluminosilicatos cristalinos porosos que están constituidos de SiO_4 y AlO_4 , formando tetraedros unidos entre sí por átomos de oxígeno, tal como se puede observar en la **Figura 3** (Jha et al., 2016). Los poros y canales distribuidos en la estructura zeolítica, son los espacios aprovechables para que especies específicas puedan adsorberse. Por ejemplo, el agua o moléculas polares pueden introducirse en los poros por medio de interacciones dipolares. Las cavidades también pueden ser ocupadas por iones alcalinos monovalentes como el Na^+ y el K^+ , así como átomos

divalentes como el Ca^{+2} y Ba^{+2} , y los grupos hidroxilo (OH^-) que pueden fácilmente intercambiarse por especies químicas del entorno circundante (Ambrozova et al., 2017).

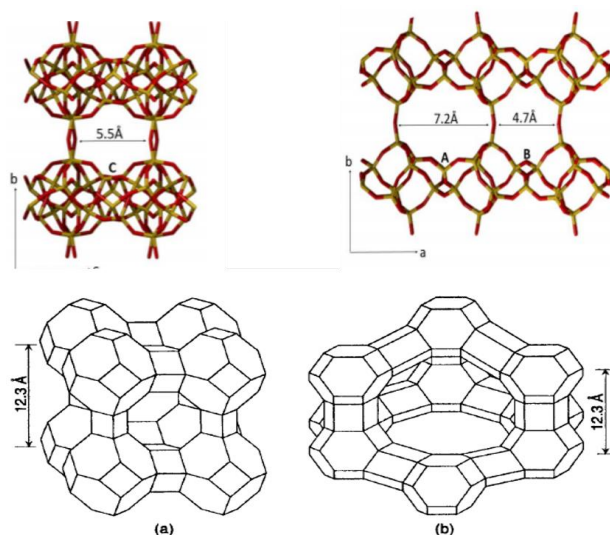


Figura. 3. Estructuras de zeolitas mostrando las dimensiones de los canales abiertos. Las líneas amarillas representan las fracciones de alúmina o sílice y las líneas rojas representan los átomos de oxígeno que las unen. (Adaptado de Kennedy et al., 2019).

La alta capacidad de intercambio catiónico de las zeolitas dentro de sus poros y canales depende principalmente de su relación de Si^{+4} y Al^{+3} (Ambrozova et al., 2017). Se ha documentado que a mayor contenido de Si^{+4} , resultan más estables en condiciones ácidas y se obtiene una mayor adsorción de especies químicas (Benning et al., 2000). Debido a las ventajas que representa la zeolita clinoptilolita, aún es posible mejorar sus capacidades adsorbentes al ser funcionalizada con grupos químicos específicos o al actuar como soporte de nanopartículas adsorbentes. Es así como al aplicar la nanotecnología en zeolitas, se han obtenido mejoras significativas en su eficiencia para la purificación de agua en sistemas de adsorción (Kennedy et al., 2019; Thomas & Crittenden, 1998b).

2.5. Antecedentes sobre la adsorción de contaminantes usando zeolitas

Entre la literatura se encuentran diversos trabajos se han publicados sobre el uso de materiales aplicados a métodos de adsorción, como se muestra en la **Tabla 1**. En ella, se resumen algunas de las propiedades más sobresalientes de cada sistema, donde se especifica el tipo de soporte, nanopartículas utilizadas y en qué contaminantes fueron probados, así como el año de publicación. Se centra en el uso de materiales adsorbentes para la eliminación de metales pesados presentes en el agua dando un seguimiento histórico de los avances tecnológicos desde sus inicios hasta nuestros días.

En términos de historia, en el siglo XIX se empleaban sólidos que tenían la capacidad de funcionar como sistemas de adsorción para la eliminación de olores, aire contaminado, colorantes presentes en el agua, entre otros. Estos se empleaban sin tener el entendimiento científico de la razón por la cual estos materiales tenían estas propiedades y resultaban eficientes para la remoción de contaminantes. Todo empezó a tener sentido a partir de las contribuciones de Stephen Brunauer, Paul Hugh Emmett y Edward Teller, con el desarrollo de la técnica BET (denominada así por las iniciales de sus apellidos), publicada en 1938 en la revista *Journal of the American Chemical Society* (Brunauer et al., 1938), así como las contribuciones de McBain y Bakr, Langmuir y Barrer (Thomas & Crittenden, 1998b). Todas estas investigaciones surgieron a partir del siglo XX y con ello, teorías importantes para entender el funcionamiento de los materiales adsorbentes. Desde ese tiempo se determinó que la adsorción es el resultado de las fuerzas de interacción físicas de los contaminantes sobre los materiales porosos. De esta manera, se logró comprender el mecanismo para la separación de los contaminantes de la fase líquida o gas, entendiéndose que la adsorción es la acumulación de la concentración de un soluto sobre una superficie (Shamsudin et al., 2019; Thomas & Crittenden, 1998b).

Tabla 1. Resumen de materiales sobresalientes basados en soportes zeolíticos u otros materiales porosos, para lograr la adsorción de metales contaminantes en agua.

| SopORTE | Nanopartículas | Adsorción | Capacidad de adsorción | Referencia |
|---|--------------------------------|--|---|--------------------------------|
| Zeolita, gel de sílice | - | Colorantes, olores | No aplica | Thomas & Crittenden, 1998 |
| Zeolita | - | Pb ²⁺ | 27.70 mg/g en 4080 minutos | Uddin, 2017 |
| Zeolita | ZnO | Pb ²⁺ , As ³⁺ | Pb ²⁺ 92 mg/L, As ³⁺ 85 mg/L en 30 minutos | Alswata et al., 2017 |
| Zeolita clinoptilolita | ... | Cr ³⁺ , Fe ³⁺ , Cu ²⁺ | Cr ³⁺ 7.73 mg/L, Fe ³⁺ 7.74 mg/L, Cu ²⁺ 7.88 mg/L en 90 minutos | Zanin E. et al., 2017 |
| Zeolita | Fe ⁰ /FeOOH | As ³⁺ , Pb ²⁺ , Cd ²⁺ | As ³⁺ 11.52 mg/g, Cd ²⁺ 48.63 mg/g, Pb ²⁺ 83.37 mg/g | Li Z. et al., 2018 |
| Zeolita | Ag | Hg ²⁺ | 7.69 mg de Hg ²⁺ en 25 minutos. | Tauanov et al., 2018 |
| Zeolita/quitosano | AlOOH | Pb ²⁺ , Cd ²⁺ , Hg ²⁺ | Pb ²⁺ 988.4 mg/L, Cd ²⁺ 995.4 mg/L, Hg ²⁺ 749.8 mg/L en 24 horas | Rajamani & Rajendrakumar, 2019 |
| Carbón activado | Fe ₃ O ₄ | As ³⁺ , Pb ²⁺ , Cd ²⁺ | As ³⁺ 151.51 mg/g, Pb ²⁺ 147.0 mg/g, Cd ²⁺ 119.04 mg/g en 10 minutos | Nejadshafiee & Islami, 2019 |
| Microesferas de polímeros inorgánicos (IPMs) | - | Pb ²⁺ , Cu ²⁺ , Cd ²⁺ | As ³⁺ 310.84 mg/L, Cu ²⁺ 47.71 mg/g, Cd ²⁺ 36.26 mg/g en 24 horas | Tang Q. et al., 2019 |
| Zeolita/Vidrio expandido | - | Cd ²⁺ | Cd ²⁺ 717.04 mmol/kg en 24 horas | Król M. 2019 |
| Humedal conteniendo zeolita, carbón activado y grava. | ... | Pb ²⁺ , Mn ³⁺ | Pb ²⁺ 50 mg/L, Mn ³⁺ 50 mg/L en 48 horas | Abedi T. & Mojiri A., 2019 |
| SiO ₂ -zeolita | SiO ₂ | Pb ²⁺ , Cd ²⁺ , Cu ²⁺ , Zn ²⁺ , Mn ²⁺ | Pb ²⁺ 186 mg/g, Cd ²⁺ 10.3 mg/g, Cu ²⁺ 12.3 mg/g, Zn ²⁺ 9 mg/g, Mn ²⁺ 4.2 mg/g en 30 minutos | Wang Z. et al., 2019 |
| Zeolita modificada empaquetada en membrana de polipropileno | - | Cr ³⁺ , Cd ²⁺ , Pb ²⁺ | Cr ³⁺ 9 mg/g, Cd ²⁺ 1.5 mg/g Pb ²⁺ 4.5 mg/g en 30 minutos | Sulaiman et al 2020 |

El aprovechamiento de materiales adsorbentes naturales para la eliminación de metales pesados se ha destacado como una estrategia que ha aumentado su nivel de aplicación con el paso de los años, debido principalmente a su bajo costo de explotación, operación y a la posibilidad de regeneración y reciclaje. Uno de estos materiales es el carbón activado, el cual ha sido ampliamente utilizado en sistemas de adsorción. Las aplicaciones industriales de este material surgen a partir de la primera guerra mundial, pues fue aprovechado para la construcción de máscaras de gases en los años 1914-1918. También fue utilizado para el refinamiento de azúcares, aceites y recuperación de solventes. Aunque los detalles más completos sobre sus aplicaciones industriales surgen a partir del año 1951, a través de la industria del aceite y el petróleo, se empezaron a utilizar arcillas minerales compuestas de aluminosilicatos para su refinación. Se empleaban las arcillas en su forma granulada, para que mezclada con ácido sulfúrico y manteniendo en constante agitación, se lograra el blanqueamiento o clarificación de aceites. Algunos tipos de carbonos fueron principalmente utilizados para la remoción de olores de una gran cantidad de materiales, y también para el tratamiento de aguas combinado con cloro para la remoción de toxinas (Thomas &

Crittenden, 1998a). Actualmente existen numerosas investigaciones que implementan materiales poliméricos, carbón activado, zeolitas y nanopartículas, para desarrollar sistemas de adsorción eficientes para la remoción de estos contaminantes presentes en agua. Por ejemplo, en el trabajo reportado por Nejadshafiee e Islami (2019) se utilizaron nanopartículas de Fe_3O_4 soportadas sobre carbón activado, con el propósito de eliminar metales pesados como el Pb^{2+} , As^{3+} y Cd^{2+} desde fuentes hídricas.

Por otro lado, los avances de hoy en día han permitido comprender con mayor profundidad las configuraciones de construcción de aluminosilicatos y entender sus propiedades de adsorción. A estos materiales se les denomina zeolitas, y han sido ampliamente utilizadas para la eliminación de diversos contaminantes.

Las zeolitas han cobrado gran interés ya que han sido utilizadas en sistemas de adsorción para la eliminación de metales pesados. Por ejemplo, en el trabajo reportado por Sulaiman et al., (2020) se usaron zeolitas tipo “Y alcalinas” cubiertas por una membrana porosa de polipropileno, con la finalidad de mejorar la adsorción de contaminantes metálicos presentes en agua y facilitar la remoción de la zeolita del medio acuoso, evitando realizar metodologías de separación adicionales. Este sistema fue implementado para la remoción de Cr^{3+} , Pb^{2+} y Cd^{2+} , obteniendo una adsorción de 4.49 mg/g, 3.48 mg/g y 1.15 mg/g, respectivamente. Para este material se obtuvo un área superficial de 720 m^2/g , con un volumen de poro de 1 cm^3/g y con un promedio de diámetro de poro entre 15 y 31 nm.

El trabajo realizado por Krol M (2019) utilizó zeolita granulada agregando vidrio expandido a partir del método hidrotérmico. En este trabajo realizaron comparaciones con otro tipo de zeolitas como tipo Y sintéticas, clinoptilolita natural, modernita sintética y chabasita, las cuales fueron analizadas para la adsorción de Cd^{2+} presente en agua. Este autor reporta que, a partir del tratamiento realizado, mejoró considerablemente la adsorción de contaminantes en el agua obteniendo resultados de 717 mmol/kg a una temperatura de 90°C durante 24 h, utilizando 0.1 g de zeolita. Esto demostró una mejora considerable con respecto a las demás zeolitas analizadas.

En este mismo contexto, Zanin et al., (2017) realizaron una investigación sobre metales trazas que pueden ser encontrados en efluentes de industrias textiles, a partir de los colorantes que este sector utiliza. Estos autores señalaron que las pinturas utilizadas para pantalones

contienen trazas de metales como Fe^{3+} , Cu^{2+} y Cr^{3+} , por lo cual utilizaron zeolita clinoptilolita watercel ZZ, obteniendo una adsorción de 94.4 % para Fe^{3+} , 96 % para Cu^{2+} y 85.1 % para Cr^{3+} , utilizando 0.5 g de zeolita a un pH de 4 durante un tiempo de 540 min y una concentración inicial de contaminante de 10 ppm.

La zeolita, por sí misma, logra obtener resultados favorables en términos de adsorción, pero es necesario mejorar dicha capacidad, por lo cual, acoplar o combinar materiales podría considerarse como una estrategia eficiente para mejorar su respuesta en la eliminación de contaminantes presentes en el agua. Un ejemplo sobresaliente fue reportado por Abedi y Mojiri (2019), en donde construyeron un humedal que consiste en tres capas de material; grava, zeolita y bio-carbón. Esta mezcla fue aplicada para el tratamiento de aguas contaminadas, logrando una retención de DQO (demanda química de oxígeno) de 1000 mg/g, la adsorción de amonio (1000 mg/g), fenoles (50 mg/g), plomo (Pb: 50 mg/g) y manganeso (Mn; 50 mg/g). Esto se realizó en un tiempo de 57.4 h a un pH de 6.3. La construcción de este sistema fue considerada como económica en términos de costos, pero presentó un flujo muy lento y, por tanto, difícil de mantener debido a la necesidad de generar humedales nuevos cada vez que se sature el sistema con los contaminantes adsorbidos.

El trabajo publicado por Uddin (2017) resume diferentes investigaciones publicadas desde el 2006 al 2016, en las cuales se usan zeolitas de diferentes partes del mundo para la eliminación de metales como plomo (Pb), cobre (Cu), mercurio (Hg), níquel (Ni), arsénico (As), entre otros. En estos trabajos se ha demostrado que las zeolitas analizadas han tenido un efecto positivo en la adsorción de metales, pero se ha observado que dependiendo del tipo de zeolita varía la eficiencia de eliminación para cada metal. Así, del análisis de esta recopilación, el autor proyecta que la aplicación de nanotecnología es una oportunidad de mejora para desarrollar materiales con mayor área superficial y selectividad en la adsorción de moléculas específicas. Con esta información y el acceso a nuevas tecnologías, se han realizado diversos trabajos en los que se han soportado o anclado nanopartículas sobre zeolitas sintéticas y naturales. Alswata y colaboradores (2017) utilizaron nanopartículas de ZnO soportadas sobre zeolita sintética, con la finalidad de eliminar el Pb^{2+} y As^{3+} presentes en el agua. En este estudio utilizaron zeolita tipo A con un diámetro menor a 45 micras y con un área superficial de $4.39 \text{ m}^2/\text{g}$. Las nanopartículas de ZnO obtenidas fueron de tamaño aproximado de 4.5 nm,

las cuales una vez soportadas sobre la zeolita, condujeron a un aumento significativo en el área superficial del material ($17.317 \text{ m}^2/\text{g}$). Cabe resaltar que en este trabajo los autores también realizaron una comparación de la capacidad de adsorción de Pb^{2+} y As^{3+} presentes en agua, usando las mismas condiciones experimentales, y utilizando la zeolita sin modificar y la zeolita impregnada con nanopartículas, obteniendo así una eliminación del 43.6 % de Pb^{2+} y 32.3 % de As^{3+} contra 92 % de Pb^{2+} y 85.7 % de As^{3+} , respectivamente.

En otros estudios, se han utilizado zeolitas naturales como soporte de otro tipo de nanopartículas, como lo son las de hierro de valencia cero (Fe^0) (Li Z. et al., 2018). Este nuevo material fue diseñado y aplicado para la eliminación de Pb^{2+} , As^{3+} y Cd^{2+} presentes en agua, obteniendo excelentes resultados en la eliminación de 85.37 mg/g, 48.63 mg/g y 11.52 mg/g, respectivamente. Este trabajo reveló claramente una capacidad superior en la adsorción de Pb^{2+} comparado con As^{3+} y Cd^{2+} . En trabajos similares se han reportado sistemas compuestos de nanopartículas de plata (Ag) y bohemita para la eliminación de Hg^{2+} , Pb^{2+} y Cd^{2+} en aguas (Rajamani & Rajendrakumar, 2019; Tauanov et al., 2018), logrando resultados prometedores para su aplicación en métodos de adsorción de estos contaminantes

Así mismo, Wang y colaboradores (2019) desarrollaron un material constituido por zeolita (modernita) y nanopartículas de SiO_2 soportadas en su superficie, para su aplicación en la adsorción de metales pesados como Pb^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} y Mn^{2+} . Este análisis se realizó durante 30 min utilizando 0.5 g de material adsorbente a una concentración inicial del metal de 10 ppm, obteniendo una eficiencia de 186 mg/g para la adsorción de Pb. La zeolita sin modificar presentó resultados de adsorción similares para el Pb, pero la eficiencia de adsorción de Cd^{2+} y Cu^{2+} si mejoró con la modificación del soporte zeolítico.

Por otro lado, el trabajo reportado por Rahimi et al., (2015a) relaciona el uso de nanopartículas de $\alpha\text{-FeOOH}$ obtenidas por método hidrotermal, para lograr la adsorción de Pb. En esta investigación observaron que las nanopartículas de $\alpha\text{-FeOOH}$ presentaron una aglomeración cuando estas son sintetizadas de forma individual, es decir, en ausencia de un material soporte. Sin embargo, lograron finalmente demostrar resultados positivos con respecto a la adsorción de Pb, demostrando la eficiencia de $\alpha\text{-FeOOH}$ para dicha aplicación.

El mismo grupo de investigadores, en otro trabajo destacó el uso de $\alpha\text{-FeOOH}$ en un soporte de quitosano para la adsorción de Pb presente en agua, evitando con ello la aglomeración de

las nanopartículas (Rahimi, et al., 2015b). Ese estudio demostró una mejora considerable en la eliminación de este metal cuando la adsorción se realizaba con el material α -FeOOH/quitosano, comparado con el material hecho solamente con quitosano. Además, también demostraron que el pH del medio juega un papel importante sobre la capacidad de adsorción del material, encontrando como óptimo un pH 6. En este trabajo se lograron adsorber 97 % del Pb de una muestra preparada con 74.4 ppm de Pb, usando 0.02 g de material adsorbente.

Recientemente se han desarrollado nuevos materiales como los geopolímeros, los cuales se encuentran constituidos de aluminosilicatos y polímeros (Tang Q et al., 2019). Microesferas con un diámetro aproximado entre 40-1000 micras han sido sintetizadas a partir de aceite de dimetil silicona y aluminosilicatos. Con estas han logrado adsorber Pb^{2+} , Cu^{2+} y Cd^{2+} . Sin embargo, los resultados mostraron una mayor afinidad por la adsorción de Pb^{2+} (310.84 mg/g). Para Cu^{2+} y Cd^{2+} obtuvieron valores menores de 47.71 mg/g y 36.26 mg/g, respectivamente. Cabe destacar, que este tipo de metodologías aún se encuentran en fase exploratoria, pero involucran métodos de síntesis más complejos y que requieren de un mayor gasto económico. Lo anterior se proyecta como un área de oportunidad a la hora de proponer la aplicación de materiales más accesibles, en términos de escalamiento industrial y, por supuesto, viabilidad económica.

En consecuencia, debido a la necesidad actual de eliminar metales pesados presentes en el agua, debido a los graves problemas generados en la salud pública a nivel mundial, es necesario seguir sumando esfuerzos enfocados hacia el desarrollo o la mejora de materiales adsorbentes. Dicha mejora es posible mediante la aplicación de nanotecnología, pues puede facilitar la generación de materiales más eficientes, en relación de efectividad/costo, cuando se busca reutilizar o aprovechar los productos de desecho de una industria.

En este trabajo de investigación se propone la síntesis “*in situ*” de nanoestructuras de ZnO y α -FeOOH por el método hidrotermal, usando un polvo fino de zeolita *Clinoptilolita* como soporte poroso, para lograr con ello un material compuesto que combine de forma sinérgica las propiedades de adsorción de todos sus constituyentes, y facilite la eliminación de Pb^{2+} en agua. Estos materiales se proyectan como una alternativa económica para su uso en sistemas de descontaminación y potabilización de agua.

3. HIPÓTESIS

La síntesis secuencial de nanopartículas de ZnO y $\alpha-FeOOH$ en presencia de zeolita clinoptilolita para la creación de un material adsorbente compuesto, mejorará la capacidad de adsorción de Pb^{2+} en agua, en comparación con los componentes individuales: clinoptilolita, ZnO y $\alpha-FeOOH$.

4. OBJETIVOS DE INVESTIGACIÓN

4.1. Objetivo general

Sintetizar nanopartículas de ZnO y $\alpha-FeOOH$ por método hidrotermal, usando como soporte la zeolita clinoptilolita, extraída desde una muestra mineral de origen natural, para aumentar la capacidad del sistema zeolítico para adsorber Pb^{+2} en agua.

4.2 Objetivos específicos

1. Extraer desde un mineral de origen natural, las fracciones de polvo que componen la muestra, en dependencia de su densidad o flotabilidad en agua, a través de un método combinado de pulverización y sedimentación en agua, para obtener una muestra homogénea de clinoptilolita.
2. Determinar la influencia del tratamiento de activación químico y térmico sobre las fracciones cristalinas de todas las fracciones de polvo recuperadas desde el mineral natural, por medio de la técnica de Difracción de Rayos X (XRD).
3. Elegir entre las muestras de polvo extraídas y activadas, aquella cuya fase cristalina corresponda a la zeolita clinoptilolita en su estado más puro, para su uso posterior como soporte zeolítico de nanopartículas.
4. Sintetizar nanopartículas de ZnO y $\alpha-FeOOH$ por método hidrotermal y analizarlas por Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM), Espectrofotometría Ultravioleta Visible (UV-Vis) y Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X (XPS), para

determinar sus propiedades morfológicas, plasmónicas y de composición química, respectivamente.

5. Sintetizar “*in situ*” nanopartículas de ZnO y $\alpha\text{-FeOOH}$, de forma secuencial y por método hidrotermal, usando como soporte zeolítico la fracción de polvo correspondiente a clinoptilolita, para generar un nanocomposito de clinoptilolita/ $ZnO/\alpha\text{-FeOOH}$.
6. Caracterizar el nanocomposito propuesto para demostrar la contribución de cada uno de sus componentes (clinoptilolita, $ZnO\text{-np}$ y $\alpha\text{-FeOOH}$), por medio de las siguientes técnicas de caracterización: XRD, XPS, fisisorción de nitrógeno, Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) acoplado a Espectroscopía de dispersión de energía de rayos X (EDS), y Dispersión Dinámica de Luz (DLS).
7. Evaluar la capacidad de adsorción de Pb^{2+} en todos los materiales por medio de voltamperometría de redisolución anódica de onda cuadrada (SWASV), para corroborar si efectivamente la cantidad de Pb^{2+} adsorbida es mayor en el nanocomposito propuesto.

5. PARTE EXPERIMENTAL

5.1. Materiales

El mineral de origen natural, con alto contenido en clinoptilolita, compuesto de gránulos con tamaños aproximados entre 4-6 mm, fue proporcionado por la empresa Minerales Arcai, ubicada en San Luis Potosí, México. Las siguientes sustancias químicas: acetato de zinc dihidratado ($\text{Zn}(\text{Ac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; 98 %), nitrato de hierro nonahidratado ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$; 98 %), nitrato de plomo ($\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$; 99 %) y acetona ($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$; 99.5 %); fueron suministrados por Sigma Aldrich México. El ácido clorhídrico (HCl ; 37.2 %) fue suministrado por Faga Lab, el hidróxido de sodio (NaOH ; 98.4 %) por Fermont, y el alcohol etílico ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$; 99.5 %) fue por Golden Bell. Todas las sustancias químicas fueron utilizadas tal como se recibieron. Los filtros de membrana de Nylon con un diámetro de 0.2 μm de poro y 150-187 μm de espesor, fueron suministrados por Whatman. Para todos los experimentos se utilizó agua desionizada (18.2 $\text{M}\Omega$).

5.2. Metodología

5.2.1 Proceso de separación de polvos por molienda y sedimentación

El mineral natural conteniendo clinoptilolita fue pulverizado con un equipo micro mill (Belart Products, Scienceware, USA) a 10,000 RPM, durante 3 min. Usando un vaso de vidrio de 500 mL, 100 g del material pulverizado (denominado como *RP*) fueron dispersados en 200 mL de agua desionizada con la ayuda de un agitador magnético, a una velocidad de 700 RPM, durante 1 min. Después de haber detenido la agitación a los 30 segundos, la fase que contenía el polvo flotante fue separada usando una pipeta Pasteur, evitando la toma de muestra desde la fase más densa (la formada en el fondo del recipiente y que contiene material precipitado). Este proceso de decantación se realizó durante 1 min. El ciclo de agitación-decantación fue repetido 3 veces más, hasta que las dos fases en la suspensión fueron completamente separadas.

El componente sólido proveniente de cada fase separada fue colectado a través de un proceso de filtración con membrana a presión reducida, utilizando filtros de Nylon. Después, las pastas recuperadas fueron secadas en estufa de calentamiento a 50°C por 24 h, y luego fueron pulverizadas con mortero de ágata para la obtención de un grano homogéneo.

Las muestras de polvo provenientes de la suspensión fueron etiquetadas como *MP* (polvo medio, recuperado desde de la fase densa) y *FP* (polvo fino, recuperado a partir del líquido suspendido). Todas las muestras (*RP*, *MP* y *FP*) se almacenaron para usos y análisis posteriores. La **Figura 4** resume en un esquema el proceso para la separación de las fracciones de polvos obtenidas desde la muestra suministrada por Minerales Arcai.

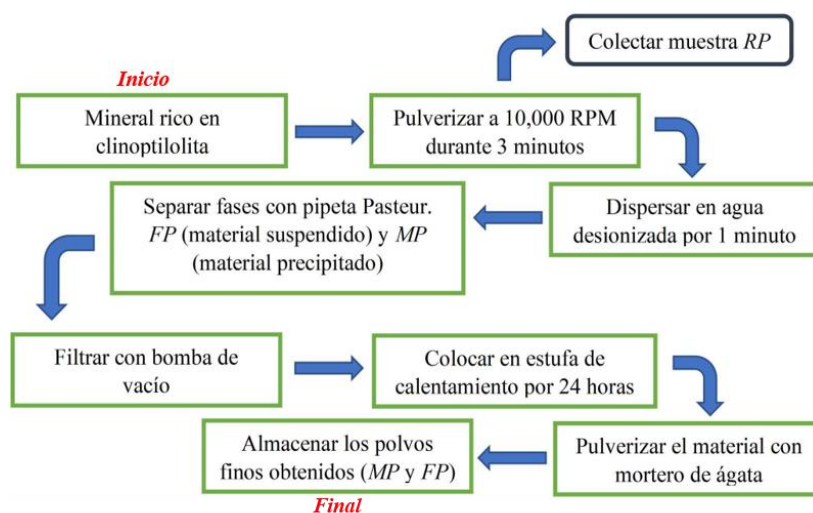


Figura. 4. Diagrama de flujo del proceso de separación de polvos desde el mineral rico en clinoptilolita suministrado para esta investigación.

5.2.2. Tratamiento de los polvos *RP*, *MP* and *FP*

El tratamiento de los polvos fue llevado a cabo primero en solución ácida, agregando 30 g de muestra (*RP*, *MP* o *FP*) en 100 mL de una solución de HCl 2M. Para esta etapa del proceso, se evitó el uso de agitación mecánica. Después de 24 h, la fase sólida fue separada de la

solución mediante filtración al vacío usando membranas de Nylon. Durante el proceso de filtrado se realizaron lavados con agua desionizada y acetona, por triplicado.

Seguidamente, las muestras fueron secadas a 50°C por 24 h y después fueron trituradas con mortero de ágata para la obtención de un polvo homogéneo. Los materiales que se sometieron a este tratamiento fueron designados como *H-X*, en donde *X* representa a *RP*, *MP* o *FP*, mientras que el término *H* indica que el polvo fue sometido a un tratamiento ácido (con HCl).

Posteriormente, a todos los polvos *H-X* se les aplicó un tratamiento térmico a 400°C con una rampa de temperatura de 10°C/min, en un horno de la marca Sybron Thermolyne. Todas las muestras se mantuvieron a la temperatura designada durante 1 h y luego fueron enfriadas hasta temperatura ambiente. Estos materiales fueron almacenados para su posterior análisis y etiquetados como *HT-X*. El término *HT-* implica que las muestras fueron tratadas primero con HCl y después con un tratamiento térmico a 400°C. El proceso general para el tratamiento de las muestras se encuentra resumido en la **Figura 5**.

Como se describe más adelante en la sección de resultados, la muestra etiquetada como *HT-FP* corresponde a la fase cristalina de clinoptilolita en un estado puro. Por lo tanto, este material fue utilizado como una matriz para su impregnación con nanopartículas de *ZnO* (*ZnO-np*) y α -*FeOOH* (α -*FeOOH-np*).

5.2.3. Síntesis de *ZnO-np* y de nanocompuestos de *HT-FP/ZnO*.

La síntesis de *ZnO-np* sobre el material *HT-FP* fue realizado por el método hidrotermal siguiendo la metodología reportada por Alswata et al (2017). Para esto, se mezclaron los reactivos $Zn(Ac)_2 \cdot 2H_2O$ y *HT-FP* en una proporción de 1:10 (peso/peso o *w:w*), respectivamente, usando 27 mL de agua desionizada como medio de disolución. Después de 30 min de agitación, se agregaron 23 mL de una solución de NaOH (1 M) gota a gota hasta alcanzar un pH de 11. Después de 1 h de agitación, la mezcla fue transferida a un reactor hidrotermal de teflón, el cual fue sellado y calentado a 160°C por 3 h en un horno de calentamiento thermoline furnatrol

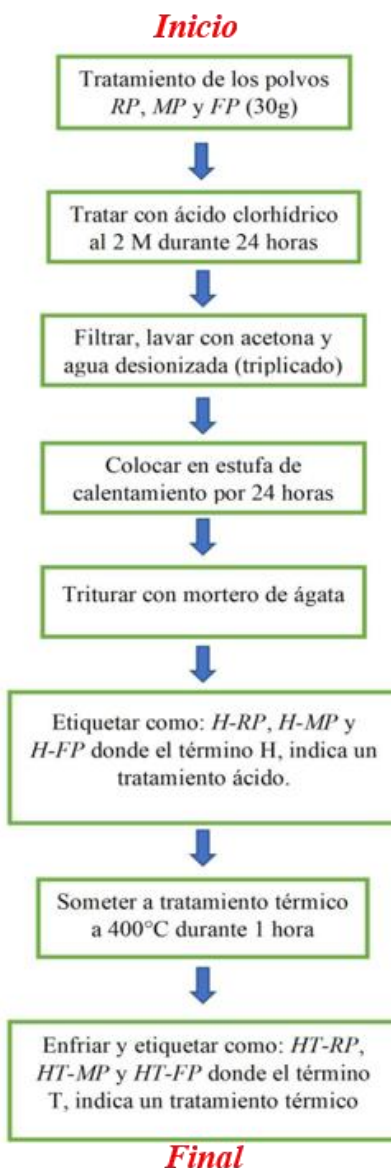


Figura. 5. Diagrama de flujo del tratamiento con ácido (H) y calcinación (T) de los polvos RP, MP y FP.

El producto obtenido fue lavado con acetona y agua desionizada por triplicado para la remoción del acetato residual. La fase sólida fue recuperada mediante filtración con membrana a presión reducida. Después, fue secada a 50°C por 24 h, luego triturada con un mortero de ágata y, finalmente, calcinada a 400°C por 2 h. El polvo obtenido fue etiquetado como *HT-FP/ZnO* y almacenado para su uso posterior.

Para fines comparativos, la síntesis de nanopartículas aisladas de ZnO (*ZnO-np*) fueron sintetizadas siguiendo esta metodología, pero sin adicionar *HT-FP* al medio de reacción. El polvo blanco obtenido recibió el mismo tratamiento térmico que el material *HT-FP/ZnO*. El polvo obtenido fue etiquetado como *ZnO-np* y fue almacenado para análisis posteriores. El diagrama general de la síntesis de *HT-FP/ZnO* y de *ZnO-np* se muestra en la **Figura 6**.

5.2.4. Síntesis de α -*FeOOH-np* y nanocompuestos de *HT-FP/ZnO*/ α -*FeOOH*.

La síntesis de nanoestructuras de α -*FeOOH-np* sobre *HT-FP/ZnO* se realizó siguiendo el método hidrotérmico descrito por Rahimi et al., (2015.a) y Amani-Ghadim et al., (2015). En primera instancia, se mezcló el polvo *HT-FP/ZnO* con $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ a una relación 1:5 en 27 mL de agua desionizada, bajo agitación constante durante 30 min. Después, se adicionaron 23 mL de una disolución de KOH, gota a gota, hasta alcanzar un pH de 12. Luego, la mezcla fue puesta en un baño ultrasónico por 30 min y transferida a un reactor hidrotérmico compuesto de una cápsula de teflón. El reactor fue expuesto a 100°C por 3 h. Después de esto, la fase sólida fue recuperada por filtración con membrana a presión reducida, y lavada, por triplicado, usando primero acetona y luego agua desionizada. Una vez terminado este proceso, la pasta recuperada fue secada en estufa de calentamiento durante 24 h a una temperatura de 50°C. El producto obtenido fue triturado para la obtención de un polvo con grano homogéneo, fue etiquetado como *HT-FP/ZnO*/ α -*FeOOH* y almacenado para su uso posterior.

Con fines comparativos, las nanoestructuras de α -*FeOOH* (α -*FeOOH-np*) fueron sintetizadas y tratadas siguiendo el mismo método descrito en esta sección, pero sin la presencia de *HT-FP/ZnO* como soporte. De forma similar, el producto *HT-FP*/ α -*FeOOH* fue obtenido con la adición de *HT-FP* en el medio de la reacción, manteniendo la misma relación 1:5 entre los precursores. *HT-FP*/ α -*FeOOH* fue sintetizado con fines comparativos en el proceso de adsorción de Pb^{2+} , por lo que su caracterización se realizó solo en los casos estrictamente necesarios. En la **Figura 7** se encuentra esquematizado el proceso para la síntesis de α -*FeOOH-np*, *HT-FP/ZnO*/ α -*FeOOH* y *HT-FP*/ α -*FeOOH*.

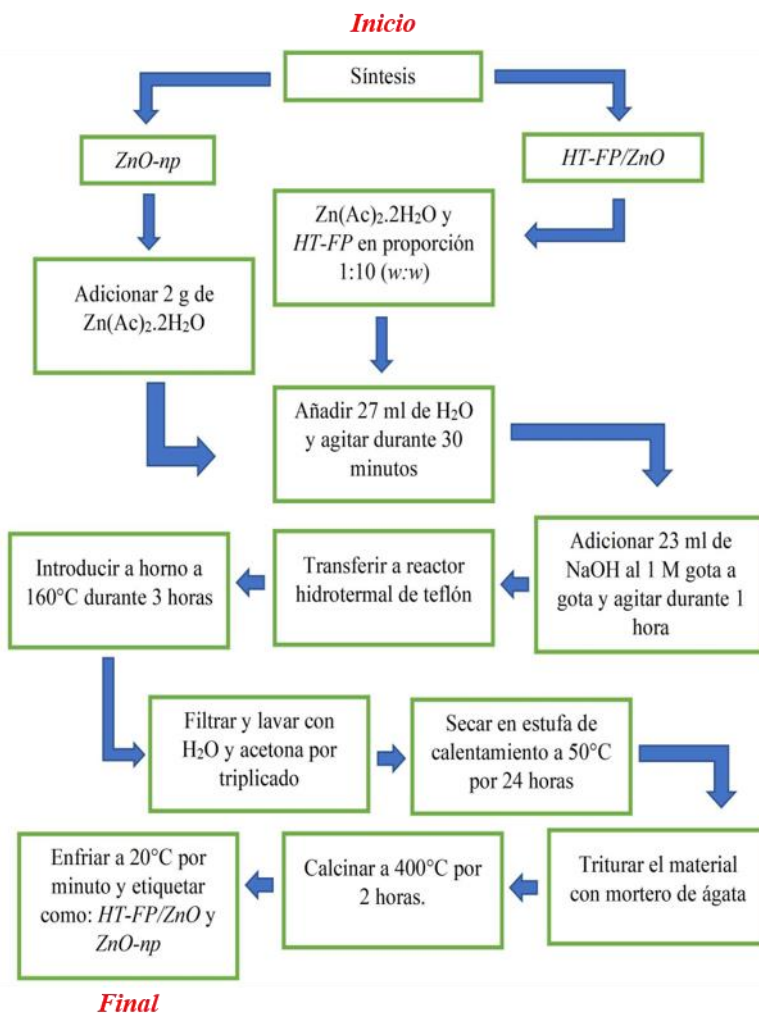


Figura. 6. Esquema del proceso de síntesis de los materiales ZnO-np y HT-FP/ZnO.

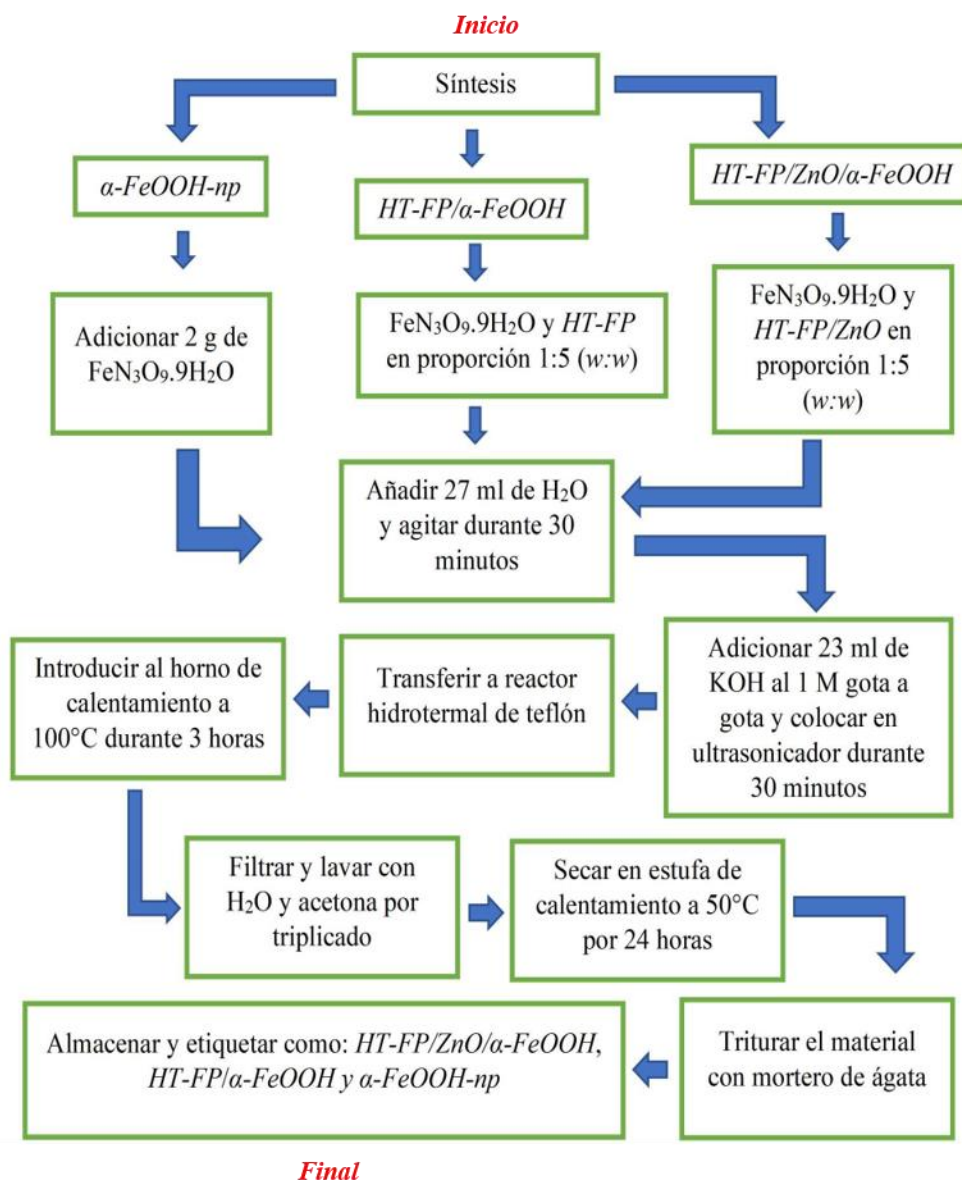


Figura. 7. Diagrama de flujo del proceso de síntesis de los materiales $\alpha\text{-FeOOH-}np$, $\text{HT-FP}/\alpha\text{-FeOOH}$, $\text{HT-FP}/\text{ZnO}/\alpha\text{-FeOOH}$ y $\text{HT-FP}/\alpha\text{-FeOOH}$.

5.2.5. Técnicas de caracterización utilizadas

XRD: La caracterización de las fases cristalinas de las muestras en polvo se hizo de acuerdo a medidas de Difracción de Rayos X (XRD) en un intervalo de 10 a 80° en 2θ , usando radiación Cu K α , con una longitud de onda de 0.15406 nm, en un equipo Bruker modelo D2 Phaser con un detector LYNXEYE. El tamaño de cristal fue determinado del ancho a la altura

media (FWHM, por sus siglas en inglés) del pico de difracción de mayor intensidad, aplicando la ecuación de Debye-Scherrer.

FTIR: El análisis de los grupos funcionales de todas las muestras fueron realizados mediante la técnica de espectroscopía de Infrarrojo por Transformada de Fourier (FTIR). Para este análisis la muestra se preparó en forma de pastillas, usando bromuro de potasio KBr como aglutinante y una prensa manual Specac, a una presión de 8 ton durante 2 min. La pastilla obtenida se colocó en un equipo Bruker Tensor 27 para su análisis en un rango de 400-4000 cm^{-1} en modo transmitancia realizando 64 escaneos por muestra.

XPS: La composición química elemental de los polvos fue analizada utilizando equipo de Espectroscopía Fotoelectrónica de rayos X (XPS), mediante el equipo SPECS. Para los análisis se usó una presión de 1×10^{-9} Torr y se utilizó radiación Al $K\alpha$ a 200 W. El sistema de XPS está equipado con un analizador de electrones hemisférico modelo PHOIBOS 150 WAL y una fuente de rayos X modelo XCR 1000.

UV-Vis: Los espectros de señal de plasmón de resonancia de superficie fueron analizados utilizando un equipo de Espectroscopía de UV-Vis modelo Genesys 10S Thermo Scientific, en un rango de longitud de onda de 190-1100 nm. Para todos los experimentos se usaron celdas de cuarzo.

Fisorción de nitrógeno: Las isothermas de adsorción-desorción de N_2 fueron medidas en un equipo Tristar II Micromeritics VacPrep061 a una temperatura de -196.15°C para el análisis las muestras se colocaron dentro del tubo Tristar y sometidas primero a una temperatura de 300°C , durante 1 h, con una rampa de calentamiento de $20^\circ\text{C}/\text{min}$ y manteniendo las muestras en vacío y atmósfera de nitrógeno. Lo anterior se realizó con la finalidad de eliminar la humedad en las estructuras zeolíticas. El área superficial fue calculada usando el método Brunauer-Emmett-Teller (BET), el volumen y áreas de microporos fueron obtenidas por el método Temkin Plot (t-plot), y la distribución de tamaño de mesoporos fue obtenida por el método Barret- Joyner-Halenda (BJH)

DLS: Para la determinación del potencial zeta y el radio hidrodinámico de la muestra se utilizó un equipo de Dispersión de Luz Dinámica (DLS) de marca Malvern zetasizer 7.13, a una temperatura de 25°C . Las muestras fueron dispersadas en una mezcla agua/etanol (4:1

v/v). La preparación de las muestras requirió la aplicación de ultrasonido a ciclos de 0.5 y una amplitud de 60 %, durante 10 min.

5.2.6. Estudio de adsorción de plomo por voltamperometría de redisolución anódica de onda cuadrada (SWASV).

La evaluación de la adsorción de plomo sobre materiales sintetizados se llevó a cabo utilizando un equipo de SWASV marca Epsilon potenciostat (Basi Bioanalytical System, USA), acoplado a un electrodo de disco giratorio RDE-2 (Basi Bioanalytical System, USA). Se utilizó Ag/AgCl como electrodo de referencia, mientras que como electrodo de trabajo se usó una película de mercurio delgada depositada sobre un electrodo de grafito pirolítico. Los experimentos fueron llevados a cabo a temperatura ambiente, bajo una agitación de 5000 RPM, con una velocidad de barrido de 100 mv/s, ancho de pulso de 50 ms y amplitud de pulso de 50 mV a temperatura ambiente.

Para este experimento se utilizó una solución stock de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ a una concentración de 10 mM (3312 ppm), la cual se preparó disolviendo 0.828 g de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ en 250 mL de agua desionizada. Para conocer la capacidad de adsorción de Pb^{2+} de las muestras de polvo, en un vaso de precipitado se colocaron 8 mL de agua desionizada y 8 mL de la solución stock, obteniendo una concentración inicial de Pb^{2+} ($[\text{Pb}^{2+}]_0$) de 5 mM (1656 ppm) en un volumen final de 16 mL. A esta disolución se adicionaron 0.1g de la muestra adsorbente, y se colocó bajo agitación constante para generar una dispersión.

La determinación de la adsorción de Pb^{2+} en cada muestra de polvo se llevó a cabo dentro del rango de tiempo de 30 s a 30 min. Los tiempos específicos elegidos para el análisis de muestra fueron: 30s, 1.0, 1.5, 2.0, 3.0, 10.0 y 30.0 min. Para cada medición, llegado al tiempo determinado, se realizó una filtración con membrana a presión reducida (21 mm Hg) de la dispersión, para lograr separar el líquido del material adsorbente. Inmediatamente, el líquido resultante fue vertido en un tubo falcón para realizar la lectura en el equipo SWASV, en un intervalo de -10 a 1300 mV, durante 2 min.

Debido a las pérdidas del volumen del líquido durante el proceso de filtración y medición, para cada tiempo de contacto entre el adsorbente y la disolución $[\text{Pb}^{2+}]_0$ se realizaron

determinaciones independientes. Cada medición se realizó por triplicado, obteniendo en total una cantidad de 168 mediciones. Las muestras evaluadas fueron HT-FP/ZnO/ α -FeOOH, HT-FP/ZnO, HT-FP/ α -FeOOH, HT-FP, RP, ZnO-*np*, α -FeOOH-*np* y ZnO-*np*/ α -FeOOH-*np*.

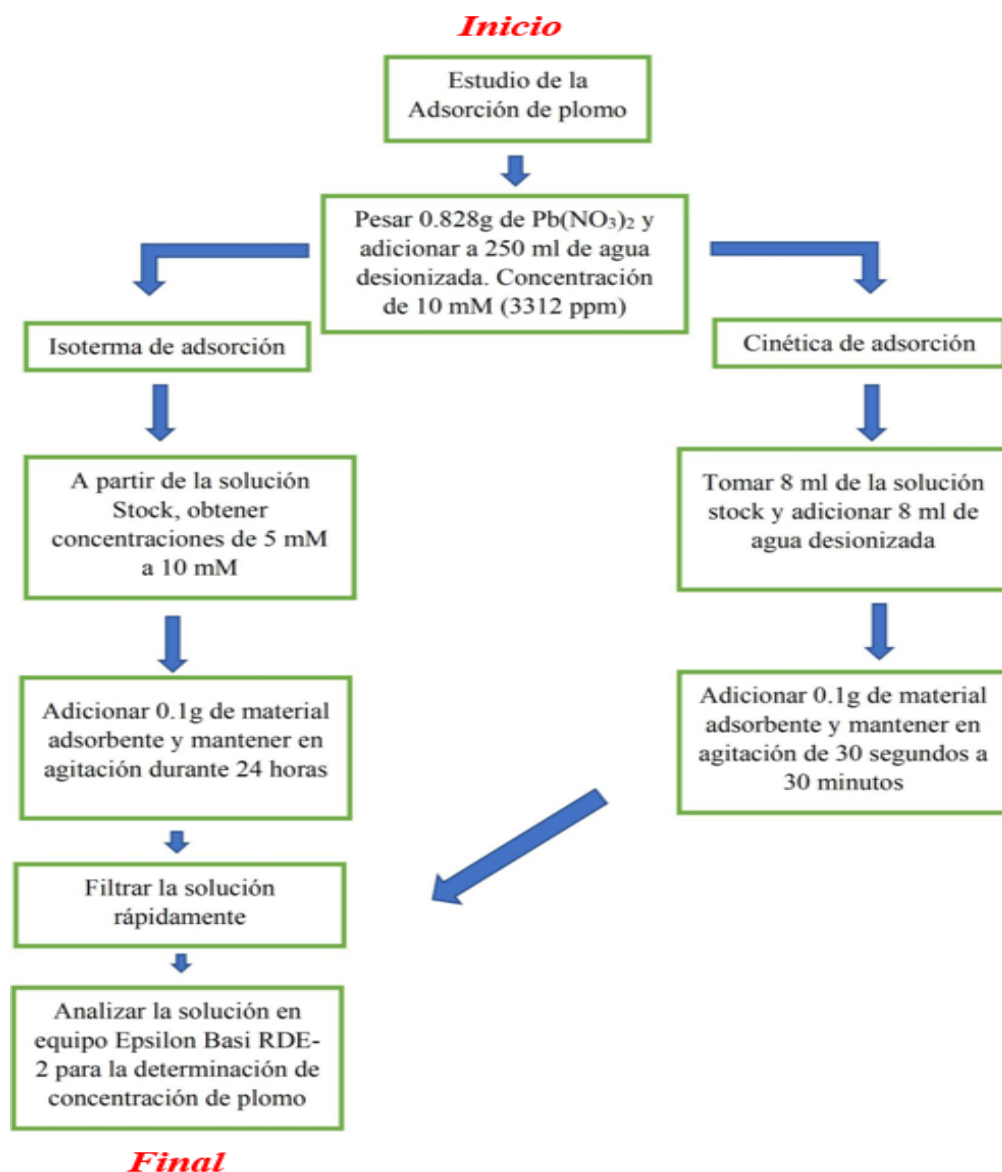


Figura. 8. Diagrama de flujo del proceso para adsorción de Pb^{2+} sobre las muestras adsorbentes sintetizadas en esta investigación.

Para los análisis por isoterma, se realizaron los análisis de adsorción de Pb^{2+} usando 0.1 g del material adsorbente (*HT-FP/ZnO/ α -FeOOH*) en un rango de concentraciones de Pb^{2+} de 5 mM (1656 ppm) a 10 mM (3312 ppm), a un tiempo de adsorción de 24 h. Para los estudios de cinética de adsorción se utilizó una concentración inicial de 5 mM (1656 ppm) a tiempos de adsorción en el intervalo de 30 s a 4.5 min. El procedimiento general de los experimentos de adsorción de Pb^{2+} se observa en la **Figura 8**.

6. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este apartado se presentarán y analizarán los resultados de este trabajo de investigación, en la secuencia que se describe a continuación. Primero se presentarán los resultados relacionados con el procesamiento del mineral usado como materia prima. Este procesamiento incluye la molienda de los gránulos suministrados y la subsecuente separación de polvos por medio del proceso de sedimentación en agua. En esta sección, denominada como “*Método de separación y activación de polvos*”, también se incluirá el tratamiento de las muestras obtenidas con HCl y calcinación a 400°C. Con esto se pretende demostrar que uno de los productos aislado desde la materia prima, corresponde a la fase cristalina de la clinoptilolita con un contenido menor de impurezas y, en consecuencia, presenta una mayor estabilidad química y térmica que los demás productos obtenidos. Este criterio lo clasificará como el producto más apropiado para su uso como una matriz zeolítica, por su capacidad para ser modificada posteriormente con nanoestructuras. En la siguiente sección, “*Síntesis y análisis de nanoestructuras de ZnO-np y α -FeOOH-np*”, se presentarán los resultados de caracterización de los materiales de ZnO-np y α -FeOOH-np que fueron sintetizados de forma aislada (en ausencia de la matriz zeolítica), con la finalidad de demostrar que los métodos utilizados para su preparación conducen efectivamente a la formación de materiales nanoestructurados. En la tercera sección, “*Modificación de HT-FP con ZnO-np y α -FeOOH*” se presentan los resultados de caracterización de los materiales nanocompuestos obtenidos al modificar la muestra de polvo zeolítico elegida como óptima en la primera sección, mediante la síntesis secuencial con nanoestructuras de ZnO y α -FeOOH. Finalmente, en la cuarta y última sección, se presentará el estudio de adsorción de Pb²⁺ del material propuesto, con la finalidad de evaluar su potencial aplicación en la purificación de agua. En esta sección, para efectos comparativos, se presentará también los resultados de adsorción de Pb²⁺ obtenidos para los productos intermedios de la investigación, así como de las nanoestructuras aisladas de ZnO-np y α -FeOOH-np. Al final, con todos estos recursos se pretende demostrar el cumplimiento de la hipótesis de investigación.

6.1. Método de separación y activación de polvos

En la **Figura 9** se muestra el procedimiento de molienda y sedimentación realizado para separar una fracción de polvo más pura de clinoptilolita, usando como fuente un mineral natural extraído en México. Se pueden diferenciar entonces tres tipos muestras de polvo extraídas desde el mineral rico en clinoptilolita: *RP*, que corresponde al mineral pulverizado por acción mecánica (**Figura. 9.a**); *MP*, que corresponde al polvo que fue extraído desde la fase más densa de la etapa de sedimentación en agua (**Figura. 9.b y d**); y *FP*, que es el polvo más fino que resultó de la decantación de la fase flotante en el proceso de separación (**Figura. 9b y c**). La línea de separación entre la suspensión que contiene a *FP* y la que contiene a *MP* (**Figura. 9b**), muestra que la fase menos densa corresponde a $2/3$ del volumen total de la suspensión. Las muestras sólidas de *FP* (**Figura. 9.c**) y *MP* (**Figura. 9.d**) fueron obtenidas por filtración al vacío y secado. Después del proceso de secado, se utilizó un mortero de ágata para pulverizar los materiales obtenidos. El rendimiento en peso con el que fue extraído *FP* desde la muestra fue de 30 %.

Entre las observaciones realizadas durante el proceso de separación de polvos se encontró que una pequeña fracción de material de color café oscuro fue adherida sobre la superficie de la barra de agitación magnética que fue usada para dispersar la muestra *RP* en agua. Esto es un indicativo de la presencia de pequeñas cantidades de ferritas u otro tipo de material magnetizable en la muestra, las cuales fueron expuestas tras el proceso de pulverización o fragmentación de los granos del mineral.

6.1.1. Estudios XRD de polvos

En la **Figura 10 (a)** se observan los patrones de difracción de la muestra del mineral tal como fue recibido, para ángulos 2θ . Se identifican en este difractograma picos de 11.2, 13.1, 13.3, 14.9, 16.9, 17.3, 19.1, 20.4, 22.4, 22.7, 23.2, 25.1, 26.1, 26.3, 28.2, 28.6, 29.0, 30.0, 32.0 y 32.7°. Estos picos corresponden con los de la estructura cristalina de zeolita clinoptilolita, de acuerdo con la tarjeta CIF JCPDS N° 00-025-1349 (**Figura. 10 (b)**). Resultados similares

han sido reportado por otros autores (Mortazavi et al., 2021; López et al., 2021; Korkuna et al., 2006).

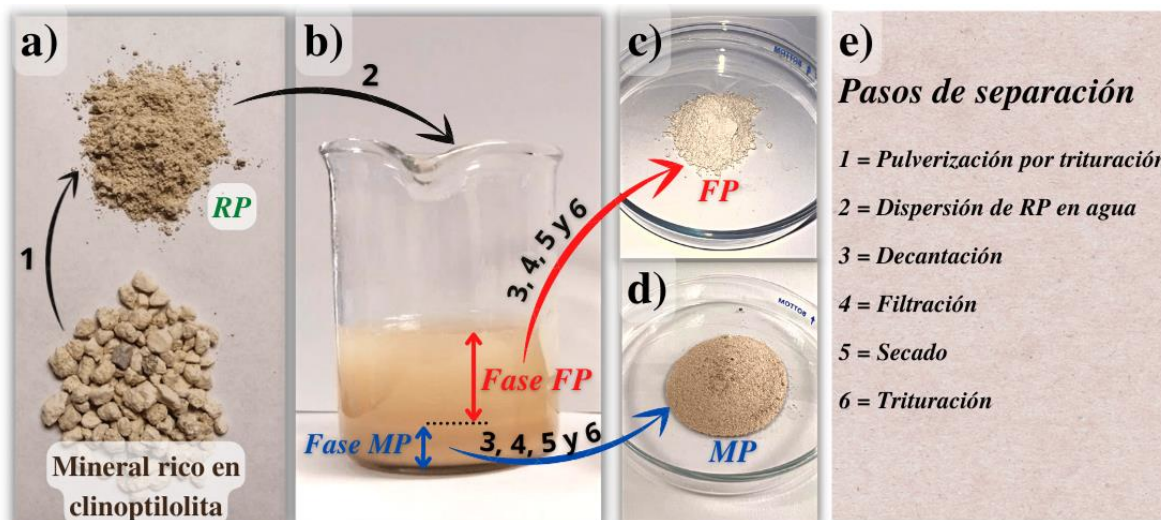


Figura. 9. Esquema del proceso de separación de clinoptilolita desde una muestra de mineral natural: molienda del mineral para generar la muestra RP (a); dispersión de RP en agua para generar la separación de las fases MP y FP (b); muestras sólidas de FP (c) y MP (d) obtenidas después de filtrar, secar y macerar; y descripción de los pasos de separación utilizados (e).

Por lo general, la zeolita clinoptilolita exhibe un pico de difracción típico en $2\theta = 9.8^\circ$. Este pico no fue visualizado en nuestros resultados debido a que el intervalo de $2\theta = 0 - 10^\circ$ estaba fuera del límite de detección del equipo de difracción de rayos X utilizado para este estudio. Sin embargo, otros picos característicos del material fueron observados en el intervalo de $2\theta = 10 - 40^\circ$, los cuales sirvieron para demostrar que el mineral utilizado como materia prima para esta investigación contiene clinoptilolita como componente principal. No obstante, alguno de los picos observados dentro del intervalo de $2\theta = 25$ a 30° (**Figura. 10.a**), no coinciden con los de la tarjeta CIF JCPDS N° 00-025-1349 (**Figura. 10.b**). En ese sentido, otros autores también han reportado estas fases cristalinas adicionales y las han relacionado a la existencia de impurezas dentro del material. Específicamente para muestras de zeolitas obtenidas desde fuentes naturales, estas impurezas han sido atribuidas a la presencia de una cierta cantidad de otras estructuras amorfas como cristalinas. Feldespato, cuarzo y calcita son las fases comúnmente reportadas en otros trabajos (Dinari and Eslami 2020; Safari et al.,

2019; Kennedy et al., 2019; Moradi et al. 2018). En consecuencia, para este estudio, los picos observados en $2\theta = 20.8^\circ$ y 26.6° fueron relacionados a la presencia de cuarzo, mientras que el pico $2\theta = 27.6^\circ$ fue atribuido a feldespato. Esta asignación coincide con la realizada en los estudios reportados por Šuligoj et al., (2020) y Huang et al., (2017). La presencia de magnetita en la muestra podría estar contribuyendo sobre la intensidad y área del pico observado a 35° en la **Figura 10.a**. El plano [311] de la magnetita a 35.51° es una señal típica que indica la presencia de esta ferrita (Torres-Rodriguez et al., 2019)

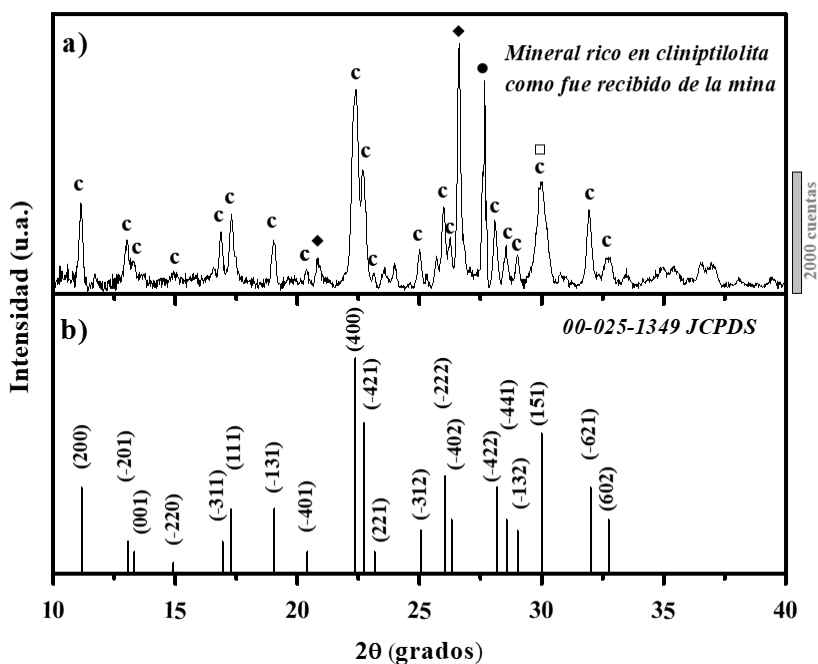


Figura. 10. Patrones XRD de la muestra de mineral usada como materia prima (a) y líneas de referencia para la fase clinoptilolita de acuerdo con la tarjeta JCPDS N° 00-025-1349 (b). Los picos marcados con “c” indican la presencia de clinoptilolita en la muestra analizada; (◆ = cuarzo; ● = feldespato; y □ = calcita).

En la **Figura 11** se muestran los patrones XRD de todos los polvos extraídos. Con estos patrones se puede inferir sobre la influencia que ejerce el proceso de molienda sobre las propiedades cristalinas del mineral, así como de los efectos producidos por el post-tratamiento con HCl y calcinación sobre la estructura cristalina de las muestras *RP*, *MP* y *FP*. Al comparar con la **Figura 10.a**, en la **Figura 11.a** se observa que la fragmentación del mineral para obtener *RP* causa un incremento en la intensidad de los picos asignados a la fase

crystalina de zeolita clinoptilolita (marcados con la letra “c”). En contraste, otros autores han reportado que el proceso de molienda de muestras de clinoptilolita, conducen a la reducción de los picos XRD, y por lo tanto, indican una reducción de la cristalinidad, posiblemente por dislocaciones o destrucciones de las fases cristalinas ocasionada por la fuerza mecánica aplicada para lograr la fragmentación de los granos (Mortazavi et al., 2021).

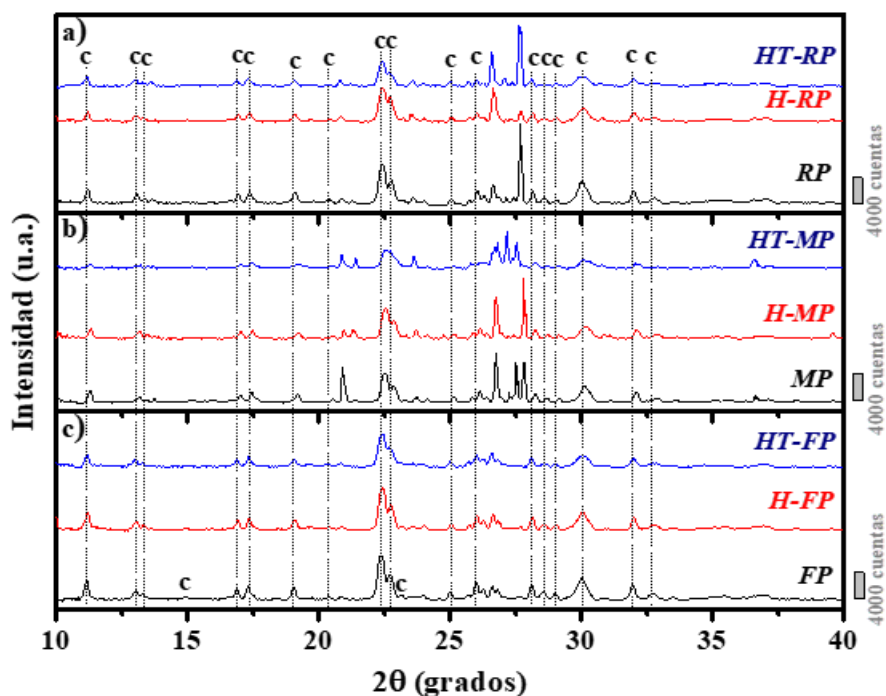


Figura. 11. Patrones de XRD de *RP* (a), *MP* (b), *FP* (c) antes (línea negra) y después del tratamiento con solución HCl (línea roja) y calcinación a 400 °C (línea azul).

Se ha establecido que los métodos de molienda en seco basados en fuerzas de compresión, desgaste e impacto, cuando son usados a altas velocidades de rotación o durante tiempos prolongados, aumentan el colapso de las estructuras de zeolita (Nezamzadeh-Ejhiéh, and Tavakoli-Ghinani 2014; Charkhi et al 2010; Zielinski et al 1995). Por otro lado, es común atribuir que la reducción del tamaño de las partículas de una zeolita conduce a un incremento en el área superficial, ya que se promueve una mayor interacción y mejora el acceso a los

poros de la estructura, favoreciendo así su capacidad de adsorción de otras sustancias (Mortazavi et al., 2021). En consecuencia, para este trabajo se procuró que la fragmentación del mineral se realizara mediante molienda en seco, bajo ciclos cortos (máximo 5 **min**), con la finalidad de obtener una mayor área superficial en los polvos obtenidos, sin causar un daño significativo a su estructura cristalina. Cabe resaltar que los procesos de molienda húmeda fueron descartados en esta investigación, por representar un alto consumo de agua. Este factor se encuentra en contraposición con las intenciones de esta propuesta de investigación.

Para *RP*, la intensidad de las señales asignadas a feldespatos aumenta comparada con la observada en el patrón XRD del mineral (**Figura. 10.a**), mientras que la señal de cuarzo presenta una disminución. Estos resultados son consistentes con los reportados por Mortazavi et al., (2021) y Šuligoj et al., (2020). Por lo tanto, estas variaciones indican que la cantidad de impurezas pueden ser alteradas al realizar una fragmentación de la muestra en pequeñas partículas, independientemente de que se ubican sobre la superficie del material o dentro de cavidades o canales del mineral rocoso.

Por otro lado, el post-tratamiento de zeolitas con HCl ha sido reportado ampliamente por otros autores, destacándose como una ruta efectiva para la mejora en las funciones de catálisis y adsorción, especialmente para la clinoptilolita (Erdogan and Dikmen 2020). Esto se debe a que el área superficial específica y la cristalinidad del material pueden variar considerablemente después del tratamiento. Estos efectos han sido estudiados por diversos autores en un rango de concentración de HCl de 0.5-12 M, con el propósito de aumentar el área superficial y eliminar cierto tipo de cationes (Erdogan and Dikmen 2020; Erdogan and Sakizci 2015; Kouvelos et al., 2007). Estos estudios coinciden en que aquellas concentraciones por arriba de 2M, no conducen a cambios considerables sobre la cristalinidad de la zeolita, mientras que concentraciones superiores puede causar la destrucción parcial o total de la estructura de la zeolita.

Teniendo en cuenta lo anterior, para este trabajo de investigación se utilizó una concentración de 2M de HCl para el tratamiento de todos los polvos. Para *RP* (**Figura. 11.a**), por ejemplo, este tratamiento no generó cambios significativos en las posiciones de los picos correspondientes a clinoptilolita, aunque si presentó un ligero decremento en la intensidad de los picos. Un resultado similar fue encontrado para los polvos *MP* y *FP* expuestos bajo el

mismo tratamiento con HCl (**Figura. 11.b**), lo cual también fue consistente con los resultados reportados por otras investigaciones que involucran el tratamiento de clinoptilolita natural bajo condiciones de acidez similar a las utilizadas en nuestro estudio (Korkuna et al., 2006; Radosavljevic-Mihajlovic et al., 2004; Vasylechko et al., 2003).

Así mismo, otros estudios han demostrado que el tratamiento ácido de la clinoptilolita causa una disminución de los iones aluminio (desaluminación) en la estructura, así como la remoción de cationes de intercambio, la deformación de la estructura del poro, remoción de las especies amorfas y, con ello, la pérdida de cristalinidad (Ates and Hardacre 2012).

Por definición, la desaluminación se refiere a la optimización de la relación Si/Al por la ruptura del enlace Al-O, y como resultado de este fenómeno, los parámetros de la red de la celda se ven afectados en una estructura cristalina (Osonio and Olegario-Sanchez 2017; Radosavljevic-Mihajlovic et al., 2004). Sin embargo, el grado de eliminación de Al y su sustitución parcial por Si va a depender estrechamente del valor de la relación inicial de Si/Al presente en el mineral. Esto significa que el grado de eliminación de Al conlleva a una pérdida de cristalinidad, y por lo general, esto se hace más evidente a relaciones Si/Al bajas. Por lo tanto, con nuestros resultados del análisis XRD mostrados en la **Figura 11** para los polvos *RP*, *MP* y *FP*, se puede atribuir que la reducción en la intensidad de las fases de clinoptilolita se debe a la desaluminación promovida por el tratamiento de la zeolita con HCl. Sin embargo, aunque para todas las muestras se observa una ligera desaluminación, la muestra *FP* se destaca por presentar el menor nivel de afectación en su estructura cristalina (ver *H-FP* en **Figura. 11.c**).

De forma similar, el tratamiento de calcinación a 400°C, según la observación de los patrones XRD, afectó en menor medida la cristalinidad de la fase clinoptilolita para la muestra de la serie *FP* (ver *HT-FP* en **Figura. 11.c**), comparadas con las muestras *RP* (**Figura. 11.a**) y *MP* (**Figura. 11.b**) tratadas bajo las mismas condiciones. En adición, en el rango de $2\theta = 25 - 30^\circ$ de la **Figura 11** se observan variaciones en intensidad y posición para las muestras de la serie *RP* y *MP*, lo cual puede ser atribuido a la retención de impurezas en la muestra. La identificación de impurezas en este rango del difractograma concuerda con varios trabajos reportados para zeolita clinoptilolita con post-tratamientos químicos (ácido) y físicos (térmicos) (Burriss and Juenger 2020; Erdogan and Dikmen 2020; Alvert and Sakizci 2015).

En nuestro caso, la muestra *MP* se compone de la fracción de polvo que debido a su mayor densidad precipitó o se concentró en el fondo del recipiente en el que se llevó a cabo el proceso de sedimentación. Por lo tanto, se asume que esta muestra contiene una mezcla heterogénea compuesta de partículas con dispersión alta de tamaño y de otras fases cristalinas y amorfas que contribuyen a aumentar la densidad del material.

En general, varios cambios pueden surgir simultáneamente durante un tratamiento térmico de una zeolita. Adicional a la desaluminación, el colapso de la estructura y la transformación de poros de la estructura zeolítica, son algunos procesos probables que pueden ocurrir durante un tratamiento de calcinación. Estos efectos se han evaluado en rangos de temperaturas de 300 a 1000°C, y afectan tanto a las zeolitas naturales como sintéticas (Burriss & Juenger 2020; Nikolov et al., 2020; Wahono et al., 2019; Liu et al., 2018).

Cabe resaltar que para este trabajo investigación se utilizó una temperatura de calcinación de 400°C, considerando que es una temperatura recomendada para evitar daños considerables a la estructura cristalina de la zeolita, y al mismo tiempo, permite mejorar la capacidad de adsorción, sin afectar la estabilidad química de los materiales que posteriormente sean impregnados en la matriz zeolítica.

De esta forma, los estudios de XRD confirman que la serie *FP* se compone de las muestras más estables y con mayor pureza en términos del contenido de clinoptilolita, comparada con las demás muestras provenientes del mineral rocoso. De hecho, durante el proceso de sedimentación se evidenció que la fase *FP* estaba compuesta de partículas de baja densidad con la capacidad para flotar y dispersarse por mayor tiempo en el medio acuoso, lo cual es un indicativo del menor tamaño de partícula y homogeneidad de la composición, comparada con la muestra *MP*. Debido a estas características, la muestra *FP* tiene la desventaja de representar a la fracción del mineral rocoso que comúnmente se desprende y desperdicia durante los procesos de lavado industrial. Por ello, los resultados obtenidos en XRD hacen que la muestra *HT-FP* sobresalga por su potencial uso como material de soporte que permita la inclusión de otros materiales activos, para que estos mejoren su capacidad de adsorción de contaminantes como el Pb^{2+} .

6.1.2 Análisis FTIR de polvos

Los espectros de FTIR de las muestras y sus correspondientes tratamientos físicos y químicos son mostrados en la **Figura 12**. En otros estudios, a partir de esta información ha sido posible obtener información cualitativa acerca de la estructura, canales y la sustitución de Si^{4+} y Al^{3+} en los arreglos tetraédricos de la zeolita clinoptilolita, antes y después de ser expuesta a tratamientos con ácido y térmicos (Elaidopoulos et al., 2010; Elaiopoulos et al., 2008).). Por lo tanto, al comparar nuestros resultados con los reportados por Elaiopoulos et al (2008 y 2020), todos los espectros de FTIR mostrados en la **Figura 12.a-c** presentan las bandas típicas de zeolita clinoptilolita. Sin embargo, se observan diferencias en la intensidad y ligeros cambios en la posición de algunas bandas al comparar el material de partida *RP* contra sus equivalentes *H-RP* y *HT-RP* (**Figura. 12.a**), y contra las series *MP* (**Figura. 12b**) y *FP* (**Figura. 12.c**). En otras palabras, los cambios más significativos se pueden observar en la misma serie *RP*, cuando la muestra es tratada con ácido y calcinación (**Figura. 12.a**). Por el contrario, se pueden apreciar mínimas variaciones para una misma serie tanto para *MP* como para *FP*, después del post-tratamiento.

Para comprender mejor estos resultados FTIR, se destaca que la clinoptilolita presenta un fuerte enlace T-O (T= Si o Al), mostrando un estiramiento de banda de vibración en la región de $1080\text{-}1040\text{ cm}^{-1}$. Debido a que esta banda ha sido relacionada con el contenido de Al^{3+} en la estructura cristalina de clinoptilolita, tanto su intensidad como su posición dependen de la relación Si/Al, y, en consecuencia, los cambios sobre estas variables son útiles para determinar si el proceso de desaluminación ocurre efectivamente después de que cada polvo es expuesto al post-tratamiento con ácido y calcinación. Por ejemplo, Ates y Hardacre (2012), reportaron que esta banda se desplaza hacia un número de onda más alto y reduce su intensidad, cuando se presenta una disminución del número de átomos de Al^{3+} en los sitios tetraédricos de la estructura. Otros autores han reportado que el nivel de cambio en esta banda depende de la composición y el tipo de fase de clinoptilolita, la temperatura y la concentración del tratamiento ácido (Mozgawa et al., 2000). Para nuestro caso, en la **Figura 12.d** se pueden observar cambios en la región de 1049 cm^{-1} a 1076 cm^{-1} , al comparar la vibración del enlace T-O para *RP* y *HT-FP*. Estos cambios confirman que los procesos a los que es sometida la muestra *RP* para lograr llegar a la muestra *HT-FP*, involucra la reducción

de Al^{3+} (desaluminación) en la estructura zeolítica. Resultados similares han sido reportados por Radosavljevic-Mihajlovic et al., (2004) y Misaelides et al., (1996).

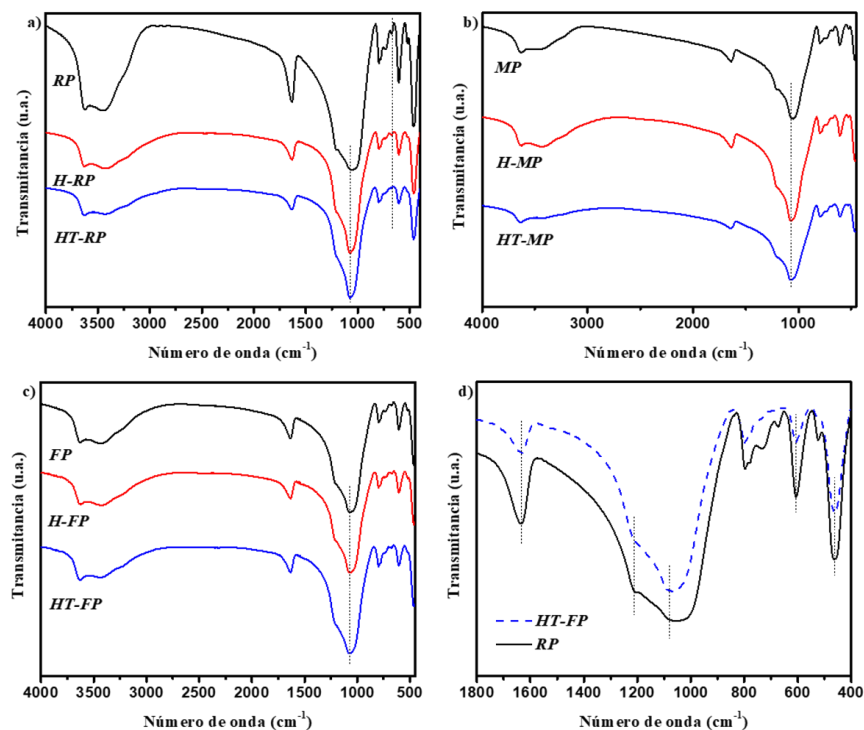


Figura. 12. Espectros FTIR de RP (a), MP (b) y FP (c) antes (línea negra) y después del post-tratamiento con HCl (línea roja) seguido de calcinación a 400°C (línea azul), en la región de $4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$. Comparación de RP contra HT-FP en el rango de $1800\text{-}400\text{ cm}^{-1}$ (d). El eje de transmitancia de (a), (b) y (c) fueron graficados bajo la misma escala.

Otras investigaciones han revelado que la banda cercana a 600 cm^{-1} tiende a desaparecer después del tratamiento ácido de la zeolita, lo cual se considera como otro indicativo de que la zeolita ha sufrido desaluminación, así como el rompimiento de algunos enlaces Al-O. Además, las bandas a 796 y 465 cm^{-1} han sido asociadas por otros autores con la vibración de estiramiento de los enlaces O-T-O y las vibraciones de flexión de los enlaces T-O, respectivamente (Olad and Naseri 2010; Perraki and Orfanoudaki 2004; Tanaka et al., 2003). Teniendo en cuenta lo anterior, se resalta que en este trabajo se observa una disminución significativa en la intensidad de cada una de las tres bandas mostradas en la **Figura. 12 (d)**,

lo que corrobora que *HT-FP* contiene menos Al^{3+} en la estructura cristalina que la muestra *RP*.

De forma general, la presencia de agua zeolítica es reconocida por dos bandas discretas, una sobre el rango de $3460\text{-}3430\text{ cm}^{-1}$ (estiramiento O-H), que corresponde al enlace de hidrógeno entre la molécula de agua y el oxígeno superficial de la estructura zeolítica; y otra a 1640 cm^{-1} (flexión O-H), que se debe al agua asociada con iones Na^+ y Ca^{2+} presentes en los canales y jaulas de la zeolita (Mansouri et al., 2013). Para nuestro caso, las bandas observadas en el rango de $3700\text{-}1600\text{ cm}^{-1}$ en la **Figura 12.a-c**, demuestran que efectivamente todos los polvos presentaban asociaciones con moléculas de agua en el momento del análisis. Lo anterior se considera porque al entrar más en detalle sobre el tipo de hidratación de zeolitas, se toma en cuenta que algunos estudios indican que una banda observada comúnmente a $3700\text{-}3650\text{ cm}^{-1}$, es atribuida al enlace T-OH (T= Si o Al) con asociaciones de hidrógeno en defectos de nido y a enlaces de hidrógeno con moléculas de agua (Ates and Hardacre 2012; Garcia-Besabe et al., 2010; Roberge et al., 2002). Por lo tanto, si se estuviese frente a una zeolita típica sin agua asociada, se esperaría la presencia de una sola banda a 3800 cm^{-1} , la cual estaría dada por el enlace T-OH típico de las estructuras zeolíticas. Cuando dicha banda es desplazada hacia 3650 cm^{-1} , como en nuestro caso, se considera como un indicativo de que sí hay una interacción entre los grupos hidroxilos del agua y la estructura zeolítica. Cabe resaltar que esta señal fue observada para todas las series *RP*, *MP* y *FP*.

En consecuencia, los cambios registrados en todo el rango comprendido entre los $3700\text{-}1600\text{ cm}^{-1}$ de los espectros FTIR de la **Figura 12**, pueden ser atribuidos a los fenómenos de desaluminación y descationización causados por el post-tratamiento de las zeolitas con ácido y calcinación. Se resalta que la desaluminación es equivalente a la lixiviación de iones Al^{3+} , mientras que la descationización equivale a la introducción de iones H^+ en los sitios catiónicos de la estructura zeolítica. Por lo tanto, la afectación sobre los enlaces T-OH y la reducción de cationes en la estructura, afecta también la interacción entre estas especies de la zeolita y las moléculas de agua circundantes.

En conclusión, los espectros FTIR de la **Figura 12** indican que las muestras *RP* y *MP* contienen una mayor cantidad de aluminosilicatos que son susceptibles a alteraciones ante

los tratamientos con HCl y calor. Esto a su vez confirma que estas muestras contienen una mayor cantidad de minerales asociados que confieren heterogeneidad en la estructura cristalina, lo que resulta congruente con los resultados del análisis de XRD. Por otro lado, para las muestras que componen la serie *FP* (**Figura. 12.c**) se observaron solo ligeros cambios en la intensidad de los picos entre sus espectros, lo cual confirma que la muestra *FP* tiene una mayor cristalinidad y, en consecuencia, es más estable a los tratamientos con ácido y calcinación, comparada a *RP* y *MP*.

6.1.3. Análisis XPS de polvos

La **Figura 13** muestra los espectros de XPS de baja resolución para las muestras *FP* y *HT-FP*, mostrando las señales de los elementos en sus superficies. Los elementos encontrados para la muestra *FP* fueron: Si, Al, O, Fe, Ca, K, Na y Mg. Estos se consideran como los principales componentes de la clinoptilolita, tal como lo reportó Minceva y colaboradores (Minceva et al., 2008). El Mg 2p se encontró al nivel de algunas trazas no cuantificables. La asignación de los picos en el espectro de XPS se realizó tomando como referencia el estudio reportado por Ruiz-Serrano et al., (2010) para una clinoptilolita natural extraída desde una mina en México.

En la **Figura 13** se observa la reducción en la intensidad de Si 2p (102 eV), Si 2s (153 eV), Al 2p (74 eV), O 1s (532 eV), K 2p (294 eV), Fe 2p_{3/2} (712 eV) y Fe 2p_{1/2} (726 eV), así como la desaparición de los picos de Ca 2p_{1/2} (348 eV) y Na 1s (1072 eV) una vez que la muestra *FP* es tratada con ácido y calcinación para convertirse en *HT-FP*. El pico de C 1s a 284.5 eV, presente tanto en *FP* como en *HT-FP*, se atribuye en parte a la cinta adhesiva de carbón que se utilizó para fijar los polvos en el área de análisis. Aquí, las probabilidades de obtener señales de la composición química elemental desde la superficie sobre la cual fue colocada la muestra, es alta al considerar la naturaleza porosa de nuestros materiales zeolíticos. En adición, el carbono como componente orgánico es inherente a los minerales extraídos de fuentes naturales, pero también podría haber llegado a la muestra en forma de contaminación. Ambos casos podrían contribuir indeterminadamente a la intensidad de este pico. Dado que el tratamiento de *FP* con HCl y la calcinación busca reducir o eliminar el carbono como

componente de la zeolita, es importante resaltar que la posible contaminación orgánica de *HT-FP* podría provenir del ambiente y la manipulación de la muestra antes de realizar las mediciones. No obstante, por todo lo anterior, la señal de C no fue considerada para estudios cuantitativos.

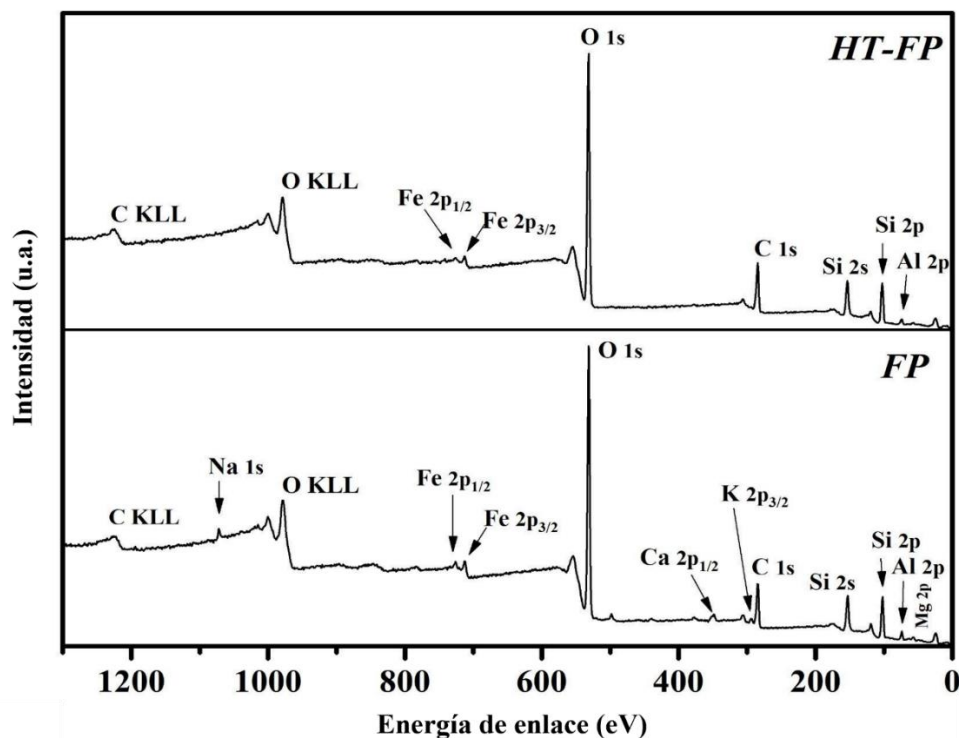


Figura 13. Espectros XPS de baja resolución para las muestras *FP* y *HT-FP*.

Se conoce que el tratamiento de la clinoptilolita con HCl y calcinación promueve la desaluminación y la descationización en su estructura (Radosavljevic-Mihajlovic et al., 2004). En ese sentido, la eliminación de Al^{3+} y la introducción de H^+ para reemplazar cationes monovalentes (Na^+ and K^+) y divalentes (Ca^{2+} and Mg^{2+}), hace que la muestra *HT-FP* presente disminuciones en la concentración de estos componentes, o incluso su eliminación. Para confirmar estos cambios, **la Figura 14** muestra los espectros XPS de alta resolución de las muestras, mientras que la **Tabla 2** resume la composición elemental en porcentaje atómico (% at) de cada uno de los componentes principales. Los valores de los porcentajes fueron estimados de cada ventana mostrada en la **Figura 14**, usando para ello el software CasaXPS.

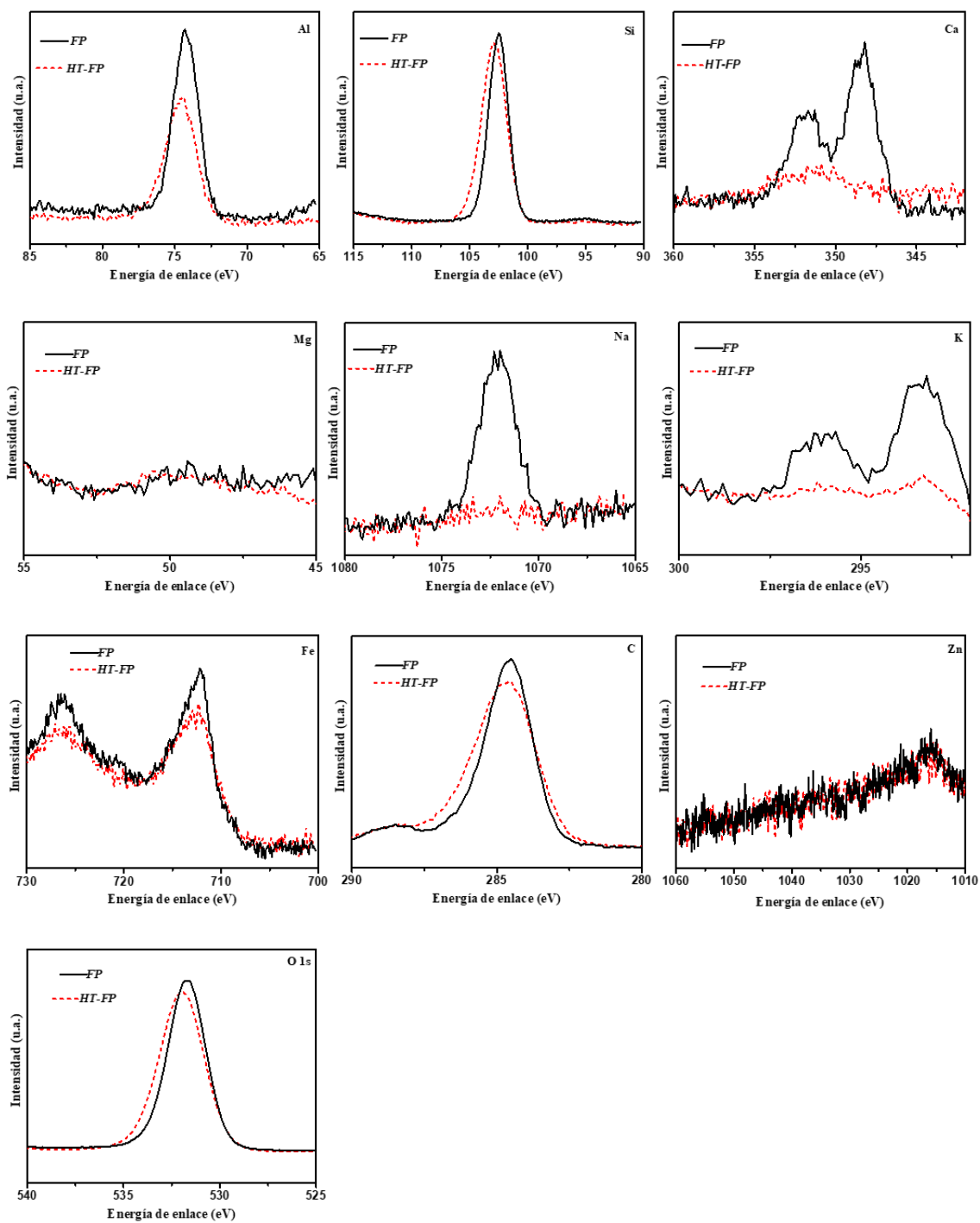


Figura 14. Espectros XPS de alta resolución para la comparación de las muestras *FP* contra *HT-FP*.

Tabla 2. Composición química de *FP* y *HT-FP* estimadas por el análisis XPS de alta resolución.

| <i>Muestra</i> | % <i>Si</i> | % <i>Al</i> | % <i>O</i> | % <i>C</i> | % <i>Ca</i> | % <i>Na</i> | % <i>K</i> | % <i>Mg</i> | % <i>Fe</i> | % <i>Zn</i> |
|----------------|-------------|-------------|------------|------------|-------------|-------------|------------|-------------|-------------|-------------|
| <i>FP</i> | 22.7 | 6.0 | 49.0 | 20.1 | 0.4 | 0.7 | 0.5 | - | 0.6 | - |
| <i>HT-FP</i> | 23.1 | 4.5 | 49.2 | 25.3 | - | - | 0.2 | - | 0.4 | - |

El pico de Mg 2*p* de la **Figura 14**, esperado sobre los 50 eV del espectro, no resultó cuantificable para ambas muestras, debido a su baja intensidad y al alto nivel de ruido. En cuanto a los elementos Ca y Na que provienen de iones intercambiables en la zeolita, tales como Ca²⁺ y Na⁺, fueron detectados para la muestra *FP*, pero no para *HT-FP*. Esto demuestra que el tratamiento con ácido y calor sí promueven el intercambio de estos iones. Por otro lado, los elementos K y Fe se redujeron de 0.5 % y 0.6 %, hasta 0.2 % y 0.4 %, respectivamente, después del post-tratamiento de *FP*. Cabe resaltar que, con esta técnica de análisis, la presencia de Zn fue descartada en ambas muestras.

Por medio de esta técnica también es posible confirmar el proceso de desaluminación que presenta la muestra *FP* después de ser expuesta al tratamiento con HCl y calcinación. Por ejemplo, en las ventanas de Al y Si en **Figura 14** y en la **Tabla 2** se observa que el contenido elemental neto de Si en *FP* varía solo en un 0.4 % al convertirse en *HT-FP* (ver también la Tabla 2), contrario a como sucede con el Al, en el que se presenta una disminución mayor en la intensidad de la señal (1.5 %). Para el caso del Si, aunque la variación porcentual es mínima, sí se observa un pequeño desplazamiento en la energía de enlace, lo que indica un cambio sobre el ambiente químico del átomo. Para el Al, la eliminación de este elemento en la estructura zeolítica queda evidenciada al comparar la relación Si/Al estimada con los datos de la **Tabla 2**. Para la muestra *FP* es de 3.8, mientras que para *HT-FP* es de 5.1. En otras palabras, el aumento en la relación Si/Al fue provocado por la eliminación de Al desde la red de *FP*, a través de intercambios de iones con el H⁺ aportado por el tratamiento de la zeolita con la disolución de HCl. Algunos estudios reportados por otros autores indican que la composición química de la clinoptilolita se caracteriza por variaciones notables en la relación Si/Al entre 4 y 5.5 (Elaiopoulus et al., 2008; Minceva et al., 2008; Erdem et al., 2004). Por lo tanto, los resultados de nuestra investigación resultan consistentes con esta afirmación, y

por consiguiente, nos proporcionan mayor evidencia de que la muestra *FP* se compone principalmente de clinoptilolita. En estudios anteriores los análisis XRD ya nos habían confirmado que la fase cristalina predominante de la muestra *FP* es clinoptilolita, y junto a los resultados por análisis FTIR, demostraron que esta muestra presenta menos variaciones después de ser expuesta a un post-tratamiento con HCl y calor. Con los estudios XPS, se confirmaron los cambios a nivel de composición elemental, arrojando resultados consistentes con los demás análisis ya presentados hasta el momento.

6.1.4. Evaluación de la fisorción de nitrógeno en los polvos

La **Tabla 3** muestra los valores de las propiedades de textura superficial obtenidas del análisis de las isothermas de adsorción/desorción de N₂ a una temperatura de -196.5°C para las muestras *FP* y *HT-FP*, calculados a partir de los métodos BET, BJH y t-plot. El área de superficie específica de BET de la muestra *FP* aumentó de 18.23 a 25.37 m²·g⁻¹ después del tratamiento para convertirse en *HT-FP*. Ambos valores están dentro del rango reportado por otros autores para clinoptilolita con un tamaño de partícula superior a 80 μm (Šuligoj et al 2020; Moradi et al., 2018; Sprynskyy et al., 2010; Kouvelos et al 2007). Sin embargo, la mayoría de ellos encontraron que el tratamiento posterior de la zeolita con ácido condujo a un aumento en las áreas de superficie específicas de BET superiores al 500 %. Este valor se encuentra muy lejos del encontrado en nuestra investigación.

Una diferencia notable entre lo reportado y nuestro resultado se basa en que para nuestra investigación se usaron las partículas de zeolita que por la relación de peso y volumen pueden permanecer suspendidas en el agua después de realizada la molienda del mineral. Este polvo fino corresponde entonces a la fracción de la muestra con el contenido de impureza más bajo y la mayor estabilidad de las fases cristalinas, una vez aplicado el post-tratamiento, tal como lo demostraron anteriormente nuestros resultados de XRD y de FTIR para la serie *FP*. Sin embargo, es importante resaltar que esta fracción de polvo fino aislada no se ha tenido en cuenta hasta el momento en los datos reportados en otros estudios, ya que representa a la fracción que frecuentemente termina como un producto de desecho en los procesos de lavado que se llevan a cabo antes del uso de la zeolita para fines industriales o de investigación, o incluso por el arrastre que puede llegar a generar el agua de lluvia sobre una mina a cielo

abierto. Todo eso nos indica que, hasta la actualidad, no hay un material de referencia reportado en la literatura que permita comparar directamente nuestros resultados de fisisorción de nitrógeno, ya que nos estamos limitando al polvo fino que fue extraído por flotación en agua desde el mineral natural con contenido alto en clinoptilolita.

Tabla 3. Propiedades de superficie de las muestras *FP* y *HT-FP* determinadas por fisisorción de N₂.

| Muestra | S_{BET} (m ² g ⁻¹) | A_{mes} (m ² g ⁻¹) | A_{mic} (m ² g ⁻¹) | V_{mes} (cm ³ g ⁻¹) | V_{mic} (cm ³ g ⁻¹) | V_t (cm ³ g ⁻¹) | d (nm) |
|----------------|--|--|--|---|---|---|-------------|
| <i>FP</i> | 18.2 | 10.9 | 7.21 | 0.0137 | 0.0041 | 0.0179 | 7.9 |
| <i>HT-FP</i> | 25.4 | 19.5 | 7.50 | 0.0216 | 0.0040 | 0.0257 | 5.4 |

S_{BET} es el área de superficie calculada usando el método BET; A_{mes} es el área y V_{mes} el volumen de mesoporo basado en el método BJH; A_{mic} es el área y V_{mic} el volumen de microporo obtenido por el método t-plot; V_t es el volumen total de poro estimado por $V_{mic} + V_{mes}$; y d es el promedio de tamaño de poro basado en el método BJH para el análisis de desorción

Las zeolitas por lo general contienen mesoporos, lo que significa que contienen poros con diámetros entre 2 y 50 nm, de acuerdo con la nomenclatura IUPAC. También pueden contener microporos, lo cual se refiere a la existencia de poros inferiores a 2 nm de diámetro en la estructura zeolítica. Estas definiciones resultan de apoyo para explicar otra diferencia notable entre nuestros resultados de fisisorción de N₂ y los reportado en la literatura. Esta consiste en que las impurezas que frecuentemente acompañan a las zeolitas, tales como feldspatos, cuarzo y material vidrioso amorfo, también aportan mesoporos a la estructura, y como consecuencia de ello, también son valores considerados dentro del promedio de V_{mes} y A_{mes} , así como del valor del área superficial total de la muestra (Šuligoj et al 2020; Kouvelos et al 2007). Por consiguiente, la muestra *FP* de nuestra investigación, debido a que contiene menos impurezas, presenta resultados de textura diferentes a los ya reportados para muestras de zeolita clinoptilolita cuyas impurezas no han sido removidas o reducidas con algún método de separación.

Según los datos registrados en la **Tabla 3**, la muestra *FP* y *HT-FP* contiene mesoporos y microporos. Sin embargo, el área y volumen de microporos estimado para las dos muestras

resultó significativamente inferior al de mesoporos. La difusión restringida de nitrógeno a través de las constricciones microporosas de la estructura zeolítica, ha sido reportada por Hernandez y colaboradores (Hernandez et al., 2000). En este sentido, la presencia de complejos o minerales de cationes intercambiables que se quedan bloqueando los poros, actúan reduciendo la penetración de moléculas de nitrógeno (Korkuna et al., 2006; Hernandez Huesca et al., 1999). Por esta razón, el aumento observado en la **Tabla 3** para las áreas y volumen total del poro para la muestra *HT-FP*, puede ser causado por el desbloqueo de los canales de los fragmentos alumino-silicatos a través de los procesos de desaluminación, descationización y la disolución de la sílice amorfa, los cuales resultan promovidos por el tratamiento de la zeolita con ácido y calor (Mansouri et al 2013; Sprynskyy et al., 2010;).

Se destaca nuevamente que las evidencias encontradas hasta el momento indican que la muestra *FP* contiene menos impurezas (feldespatos, cuarzo y otros componentes amorfos) en su estructura zeolítica, en comparación con el otro polvo obtenido en el proceso de separación (*MP*) y con el polvo obtenido por la pulverización del mineral usado como materia prima (*RP*). Por lo tanto, es de esperar que después de aplicar el post-tratamiento a la muestra *FP*, los valores de S_{BET} , A_{mes} y V_{mes} aumenten, pero no en los niveles significativamente altos que se han reportado en otros estudios. En ese sentido, se considera que la reducción de impurezas en la muestra es proporcional a la reducción de mesoporos en la estructura zeolítica.

Con respecto al calentamiento de las zeolitas, este proceso puede inducir el colapso de la estructura microporosa u otros cambios que afectan directamente el contenido de fase, el tamaño de la partícula, el área superficial y la distribución del tamaño de los poros como consecuencia de la volatilización del agua asociada, la desaluminación, la fusión de productos que tienen un punto de fusión bajo, y el atrapamiento de productos en fase gaseosa (Çağlar Duvarci et al., 2007). Por esto, es importante resaltar que con la temperatura elegida para el tratamiento térmico de las muestras (400°C) en esta investigación, se buscó reducir el impacto o daños significativos sobre la fase cristalina de la clinoptilolita. Nuestros resultados de fisisorción de N_2 así lo demuestran.

La evidencia analizada para el proceso de separación y tratamiento de las muestras de los polvos obtenidos en esta investigación indican que la muestra *HT-FP* es la apropiada para su uso como soporte de nanoestructuras de ZnO y α -FeOOH. Esta muestra, la *HT-FP*, representa a la zeolita clinoptilolita tratada posteriormente con HCl y calcinación, procesamiento que contribuye aumentando su capacidad de adsorción de otras sustancias. Este aumento facilita la formación *in situ* de los componentes que después de reaccionar producen nanoestructuras sobre o en el interior del soporte zeolítico, además de dejar algunos sitios activos para la adsorción de contaminantes como el Pb^{2+} .

6.2. Síntesis y análisis de nanoestructuras de *ZnO-np* y *α -FeOOH-np*

A continuación, se presentan los resultados de caracterización de los materiales de *ZnO-np* y *α -FeOOH-np* sintetizados en este trabajo, recurriendo para ello a las técnicas XRD, TEM, UV-Vis y XPS. Esto con la finalidad de demostrar que los métodos de síntesis hidrotermal utilizados en esta investigación, conducen a la formación de materiales en la escala nano. Otros análisis realizados sobre estas estructuras serán presentados en la sección 6.3, junto a los resultados de la zeolita clinoptilolita modificada con estas estructuras, con fines comparativos.

6.2.1. Análisis XRD de nanopartículas

Para fines de comparación, los patrones XRD para nanopartículas sintetizadas sin la presencia de zeolita como soporte se muestran en la **Figura 15**. La **Figura. 15.a** muestra patrones XRD del *ZnO-np*. Para esta muestra, los picos a 2θ se observan a 31.7, 34.4, 36.2, 47.5, 56.5, 62.8, 69.0, 72.5 y 76.9 °, lo cuales coinciden con la tarjeta JCPDS N° 98-018-0050. Además, los planos cristalinos a (100), (002) y (101) son indicativos de la formación de nanopartículas de ZnO con una estructura hexagonal tipo wurtzita y parámetros de red a = b = 3.250 Å y c = 5.211 Å (Velsankar et al-. 2019). Partiendo de estos resultados, el tamaño del cristalito promedio calculado con la fórmula de la ecuación de Debye-Scherrer fue de 32.24 ± 2.5 nm, mientras que la distancia interplanar fue de 2.62 ± 0.1 Å. Resultados similares fueron reportados por Bekele et al., (2021) y Bulcha et al., (2021) para la síntesis de nanopartículas de ZnO por métodos hidrotermales.

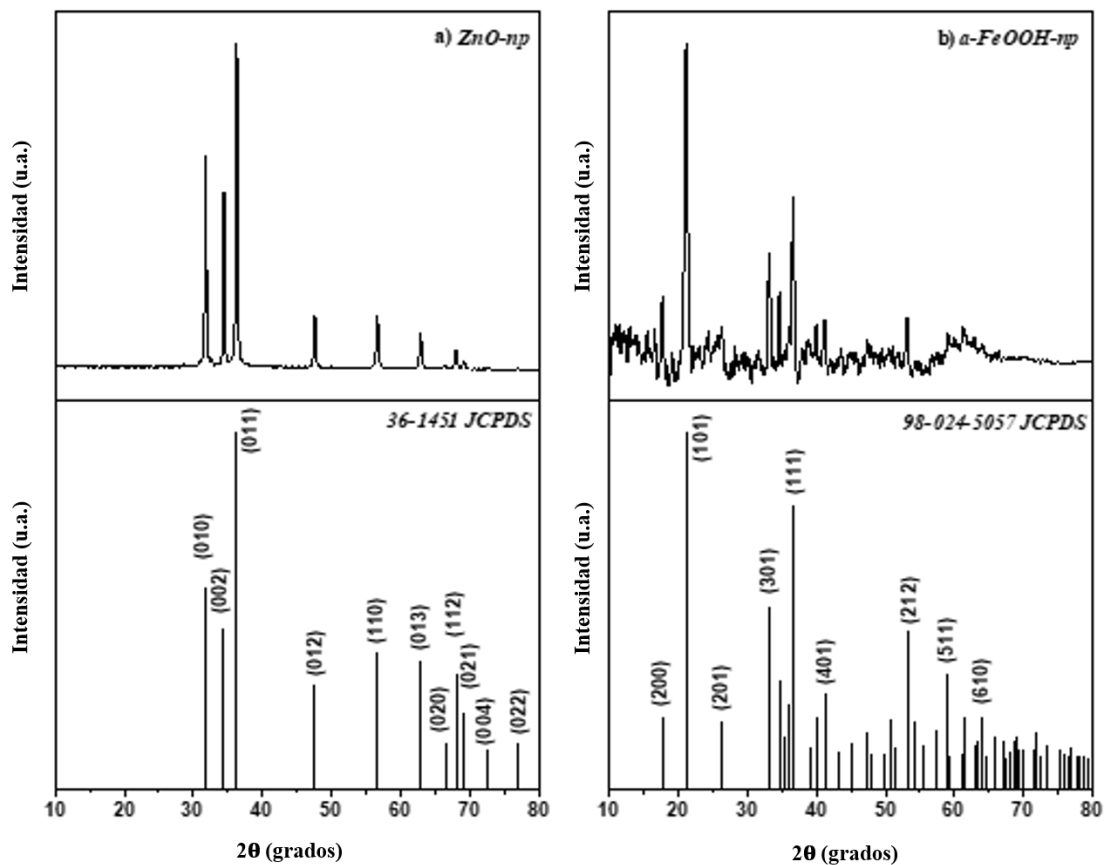


Figura 15. Patrones de difracción las nanoestructuras aisladas sintetizadas en este trabajo: *ZnO-np* (a) y *α-FeOOH-np* (b).

Por otro lado, el patrón XRD del α -FeOOH sintetizado (**Figura. 15.b**) coincide con los patrones XRD de la goethita reportados en la tarjeta JCPDS N° 98-024-5057 y el trabajo reportado por Milanti y colaboradores (Milanti et al., 2015). Los picos a 2θ observados en 17.8, 21.2, 26.3, 33.3, 34.7, 36.7, 41.3, 53.3 y 59.1° confirmaron la estructura ortorrómbica de la fase goethita con constantes de red de $a = 9.951 \text{ \AA}$, $b = 3.018 \text{ \AA}$ y $c = 4.598 \text{ \AA}$. El tamaño promedio del cristalito para α -FeOOH fue de $37.4 \pm 8 \text{ nm}$ y la distancia interplanar fue de $4.2 \pm 0.7 \text{ \AA}$. Se concluye que estos tamaños de nanopartículas de *ZnO* y α -*FeOOH* se lograron utilizando los métodos hidrotérmicos descritos en la sección de metodología. En adición, se

logró identificar con esta técnica a las fases cristalinas de las nanoestructuras sintetizadas en este trabajo.

6.2.2. Análisis morfológico de nanopartículas

Tanto las nanoestructuras de *ZnO* como las de α -*FeOOH* fueron observadas por medio de la microscopía TEM. En la **Figura 16** se muestra la morfología hexagonal (**Figura. 16.a**) y esférica (**Figura. 16.b**) de las estructuras de *ZnO-np* obtenidas de forma aislada, es decir, en la ausencia de la clinoptilolita. En esta se logran diferenciar partículas con tamaños aproximados entre 39 nm y 45 nm para las dos morfologías ya descritas. También se logran diferenciar algunas estructuras en forma de bastón (**Figura. 16.c-d**) y estructuras aplanadas (**Figura. 16.e**). La estimación de la distancia interplanar en la **Figura 16.f** arrojó como resultado el valor de 2.6 Å, lo cual coincide con el valor estimado a partir del análisis XRD, utilizando la ley de Bragg. En general, las diferencias en la morfología se atribuyen al uso de NaOH, ya que afecta drásticamente el valor de pH del medio de reacción. Se ha reportado que por encima de pH 9.0, prevalece la formación de nanoestructuras esféricas y hexagonales con tamaños homogéneos (Kumaresan et al., 2017). Para este trabajo de investigación se realizó la síntesis a un pH de 11.0, con la finalidad de promover la formación de nanopartículas porosas y con morfologías distintas, ofreciendo así una mayor área superficial. Se recuerda que, a una mayor área superficial, mayor será la capacidad de adsorción del material, siendo esta una cualidad buscada en nuestra investigación.

El material amorfo que rodea a las nanopartículas observadas en el análisis TEM (**Figura. 16.a-e**) se atribuye a la presencia de acetato de sodio, que resulta como subproducto de la reacción entre el acetato de zinc y el hidróxido de sodio (Hasnidawani et al., 2026). Este compuesto presenta un punto de ebullición por encima de la temperatura usada para el tratamiento térmico, por lo tanto, se esperaría que no fuese eliminado en esta parte del proceso. No obstante, el resultado de este análisis fue utilizado como punto de partida para proponer un prelavado con HCl diluido de la zeolita modificada con ZnO, para promover su reacción con el acetato de sodio y generar así ácido acético, el cual resulta soluble en agua, y, por lo tanto, de fácil remoción desde el sistema nanoestructurado.

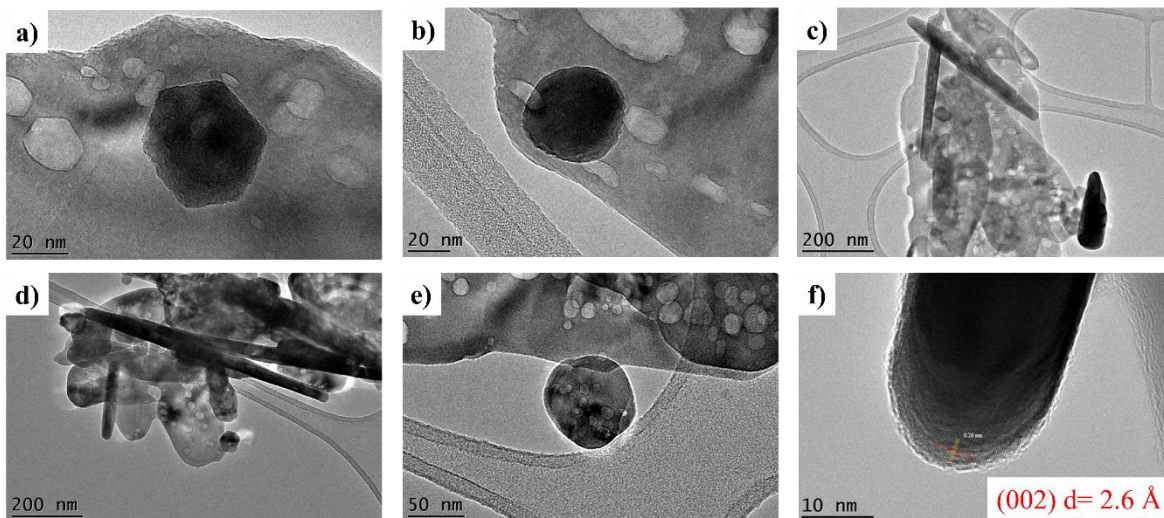


Figura 16. Imágenes de HR-TEM a diferentes magnificaciones de nanopartículas de ZnO - np con morfología hexagonal (a), esférica (b), mezcla de bastones y esferas (c-d), aplanadas (e) y acercamiento sobre una nanopartícula semiesférica.

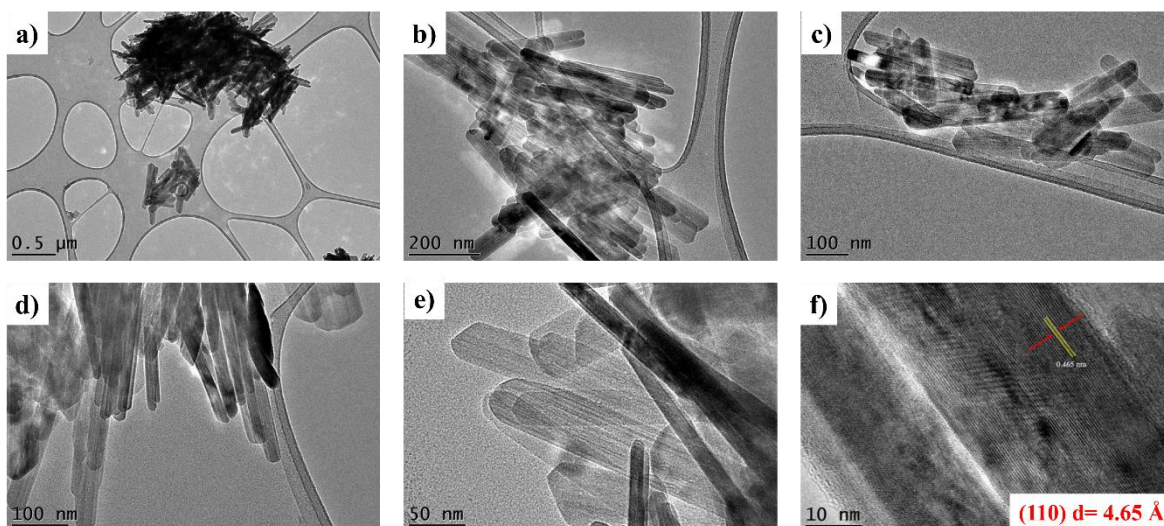


Figura. 17. Imágenes de HR-TEM de nanopartículas de α - $FeOOH$ - np a diferentes magnificaciones.

Las micrografías de TEM de las nanopartículas de α - $FeOOH$ - np sintetizadas se muestran en la **Figura. 17**. En estas se puede observar una morfología homogénea en la muestra, incluso a diferentes magnificaciones (**Figura.a-e**). Se logra distinguir en estos resultados la forma de

bastones con diámetros promedio de aproximadamente 31 nm y un largo entre 250 y 400 nm. La distancia interplanar estimada desde la **Figura 17.f** fue de 4.65 Å, lo cual coincide con la medición estimada en los estudios XRD para el plano (110). Resultados similares fueron reportados por Rahimi y colaboradores (Rahimi et al., 2015a), quienes también usaron KOH como medio reductor.

6.2.3. Análisis del plasmón de resonancia de superficie

El plasmón de resonancia de superficie de los materiales *ZnO-np* como las de *α-FeOOH-np* fue obtenido en un rango de 190-1100 nm, usando un equipo de Espectroscopía UV-Vis. En general, el fenómeno de plasmón de resonancia de superficie se presenta debido al salto de los electrones de la banda de valencia a la banda de conducción (Velsankar, et al., 2022); Bazazi, et al., 2018). En la **Figura 18.a** se observa un pico a 375 nm, el cual se ha reportado como característico para la presencia de nanopartículas de ZnO (Bayrami, 2020). Se resalta que previamente a la medición de este material, se realizó un lavado con HCl para reducir la incidencia del acetato de sodio formado como subproducto de reacción, y favorecer así el desprendimiento del sistema nanoestructurado desde posibles aglomeraciones promovidas por este compuesto. Por otra parte, en la **Figura 18.b** se observan dos picos a 302 nm y 381 nm, que han sido reportados como característicos para indicar la presencia de nanopartículas de *α-FeOOH* en el medio de análisis (Krehula, et al., 2019; Rout, 2014). De esta forma, queda evidenciado que la metodología propuesta para la síntesis de *ZnO* y *α-FeOOH*, conducen a la formación de nanoestructuras de estos materiales. En la próxima sección se analizarán y discutirán los resultados.

6.2.4. Análisis de XPS de las nanopartículas

En la **Figura 19** se muestran los espectros XPS de baja resolución para las nanopartículas de *ZnO* (**Figura. 19.a**) y *α-FeOOH* (**Figura. 19.b**) sintetizadas. En la **Figura 19.a** se observa la contribución atómica de Zn 2p_{3/2} y 2p_{1/2} a 1010.9 y 1044.0 eV, respectivamente. El Zn también presenta contribuciones en otras energías de enlace (Zn 3s, Zn 3p, Zn_{NKL}, Zn_{LMM}), que fueron identificadas en el espectro. También se observa la contribución atómica de O 1s a

529.8 eV. La identificación de estos dos elementos sugiere que la muestra analizada se compone principalmente de Zn y O.

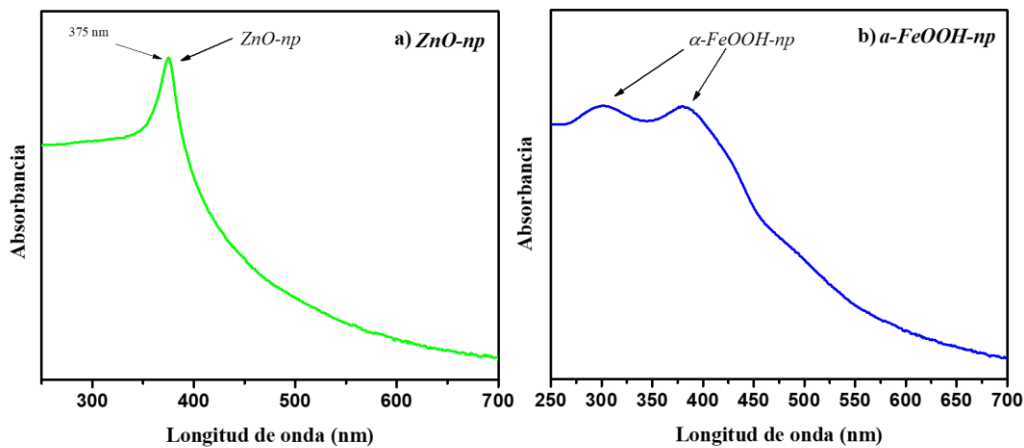


Figura 18. Plasmón de resonancia de superficie de las nanopartículas de *ZnO-np* (a) y α -*FeOOH-np* (b).

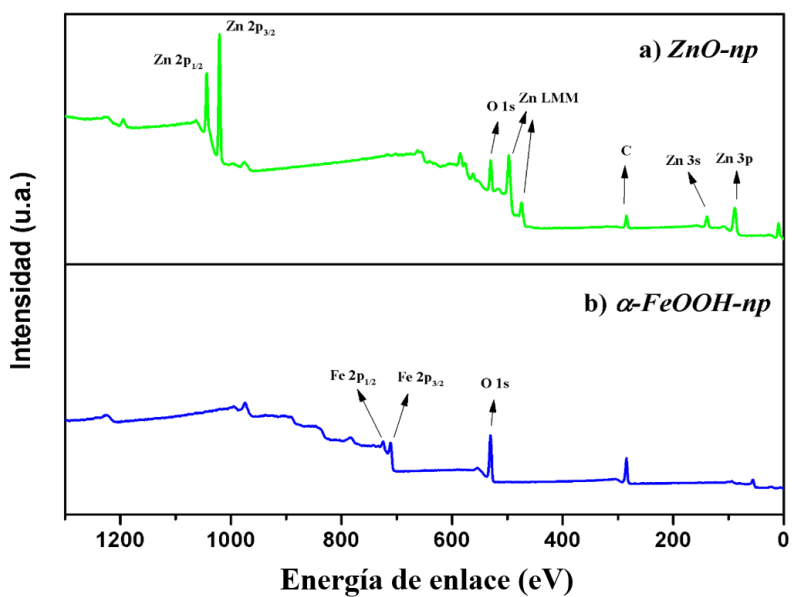


Figura 19. Espectros de XPS de baja resolución de *ZnO-np* (a) y α -*FeOOH-np* (b).

En la **Figura 19.b** se observa la contribución atómica del Fe $2p_{3/2}$ y $2p_{1/2}$ a 710.7 y 724.6 eV, respectivamente. También se observa la presencia de O $1s$ mediante un pico característico a 531 eV. Así, la identificación de Fe y O, sugiere que la muestra se compone principalmente de estos dos elementos.

Es importante resaltar que la señal de carbono (C $1s$) observada a 284.5 eV, puede atribuirse a la contaminación de los materiales con carbono amorfo presente en el ambiente, o a la señal producida por la cinta de carbono utilizada para adherir las muestras al soporte de análisis.

Para confirmar la composición de las nanoestructuras sintetizadas en esta investigación, se presentan en la **Figura 20** los espectros de XPS de alta resolución para el material *ZnO-np*, específicamente para las ventanas de O $1s$ (**Figura. 20.a**) y Zn (**Figura. 20.b**). La descomposición de la señal sugiere que la presencia de oxígeno en la muestra proviene de tres contribuciones ubicadas a 529.4, 530.7 y 532.4 eV, relacionadas con el enlace covalente Zn-O. Por ejemplo, la señal ubicada en 529.4 eV es atribuida a la participación de los enlaces Zn-O asociado a la estructura hexagonal tipo wurtzita de las nanopartículas de ZnO (Tanwar & Mathur 2021). La señal a 530.7 eV es atribuida a los fotoelectrones emitidos de O₂ adsorbidos sobre la superficie de ZnO. Y finalmente, el pico a 532.4 eV sugiere una asociación con especies de oxígeno adsorbidas sobre la superficie de ZnO, tales como -CO₃, -H₂O o O₂ (Das et al., 2010). Cabe resaltar que la contribución de -CO₃ explica la asociación que puede tener la muestra con especies de carbono presentes en el ambiente.

En la **Figura 20.b** se observa que los dos picos de Zn se encuentran ubicados a 1020.9 eV (Zn $2p_{3/2}$) y 1044 eV (Zn $2p_{1/2}$). Por lo tanto, la diferencia de energía entre estas dos señales es de 23.1 eV, lo que es típico para un estado de oxidación de Zn²⁺ (Primo, et al., 2020; Algaashani et al., 2013). Por lo tanto, toda la evidencia recopilada por medio de la técnica XPS indica con certeza que las especies nanoestructuradas formadas por el método hidrotermal usado en esta investigación se componen principalmente de ZnO.

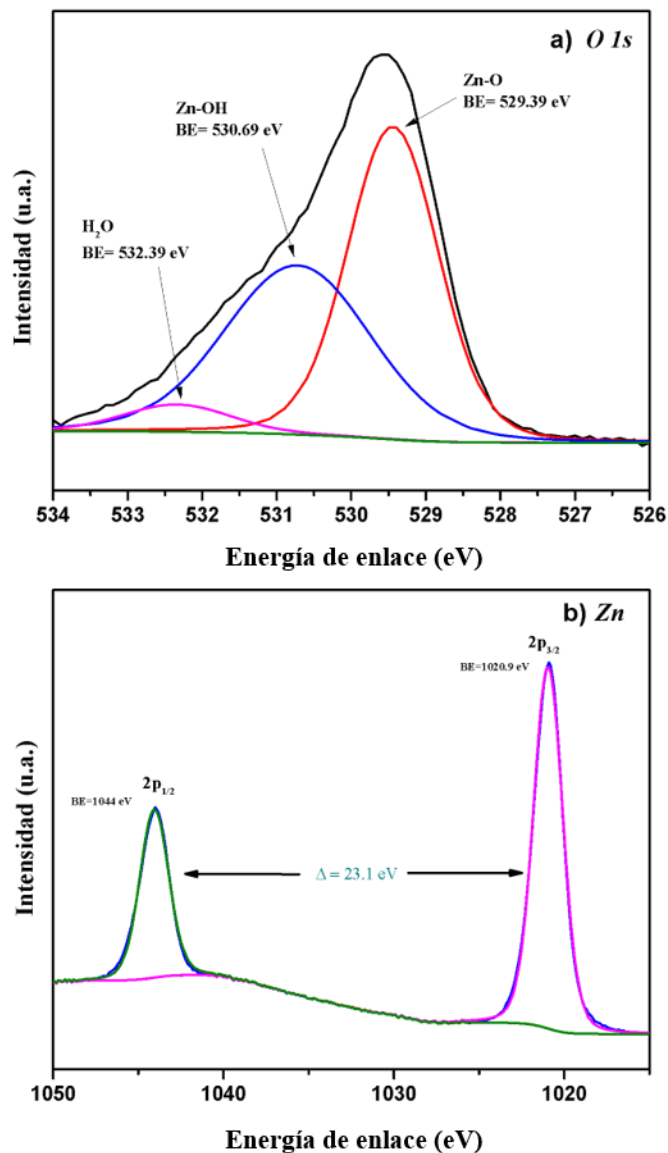


Figura 20. Espectros XPS de alta resolución para la muestra *ZnO-np* con las contribuciones para las señales de O 1s (a) y Zn 2p_{3/2} y 2p_{1/2} (b).

De forma similar, en la **Figura 21** se muestran los espectros XPS de alta resolución para las nanoestructuras de α -FeOOH sintetizadas. La descomposición de la señal de O 1s (**Figura 21.a**) sugiere la contribución de tres señales provenientes del enlace Fe-O. La primera, a 529.8 eV, está asociada al enlace metal-O (Fe-O); la segunda, a 531.3 eV, hace referencia a la interacción del metal con grupos OH⁻ (Fe-OH); y finalmente, la señal a 533.4 eV se asocia

comúnmente a moléculas de agua adsorbidas sobre el material (Sun et al., 2007; Abdel-Samad & Watson, 1998). Por otro lado, las señales correspondientes a Fe se observan en el espectro XPS de alta resolución (**Figura. 21.b**) a 710.7 y 724.6 eV para Fe 2p_{3/2} y 2p_{1/2}, respectivamente. También se identifican señales satélites a 718.8 eV y 733.2 eV, asociados a la presencia de Fe con estado de oxidación de 3⁺ en la muestra (Barik et al., 2017). Este estado de oxidación es correspondiente con la estructura del material buscado: α -FeOOH. No obstante, con la descomposición de la señal de Fe se encontró una contribución mínima de Fe²⁺. Esta especie puede resultar de un proceso de reducción de las especies de Fe promovido durante la reacción hidrotérmal de los precursores o el tratamiento de calcinación. Por lo general, estas especies resultan solubles en agua, por lo que su presencia podrá reducirse aún más o eliminarse cuando la síntesis sea realizada sobre el soporte zeolítico, ya que estos materiales requieren de un proceso de lavado más exhaustivo.

6.3. Modificación de *HT-FP* con *ZnO-np* y α -*FeOOH* (síntesis de nanocompositos)

En esta sección se presentan los resultados de la modificación de *HT-FP* (equivalente a la zeolita clinoptilolita con tratamiento en HCl y calcinación) con las nanoestructuras de *ZnO* y de α -*FeOOH*. Aquí es importante resaltar que el material propuesto para esta investigación es *HT-FP/ZnO/ α -FeOOH*. El orden de izquierda a derecha indica que sobre la estructura zeolítica *HT-FP* fue sintetizado primero el *ZnO* para formar el material *HT-FP/ZnO*. Luego, sobre este material previamente secado y expuesto a tratamiento térmico, fueron sintetizadas las nanoestructuras de α -*FeOOH*. Por lo tanto, los análisis presentados en esta sección buscan comparar al material usado como soporte (*HT-FP*), al material intermedio (*HT-FP/ZnO*) y al producto final (*HT-FP/ZnO/ α -FeOOH*). Cabe resaltar que la síntesis del material *HT-FP/ α -FeOOH/ZnO* fue descartada desde el inicio de la investigación, ya que la colocación previa de α -*FeOOH* hace que su estabilidad química se vea comprometida ante el tratamiento térmico a 400°C que requiere el *ZnO*, una vez es incluido en todo el sistema.

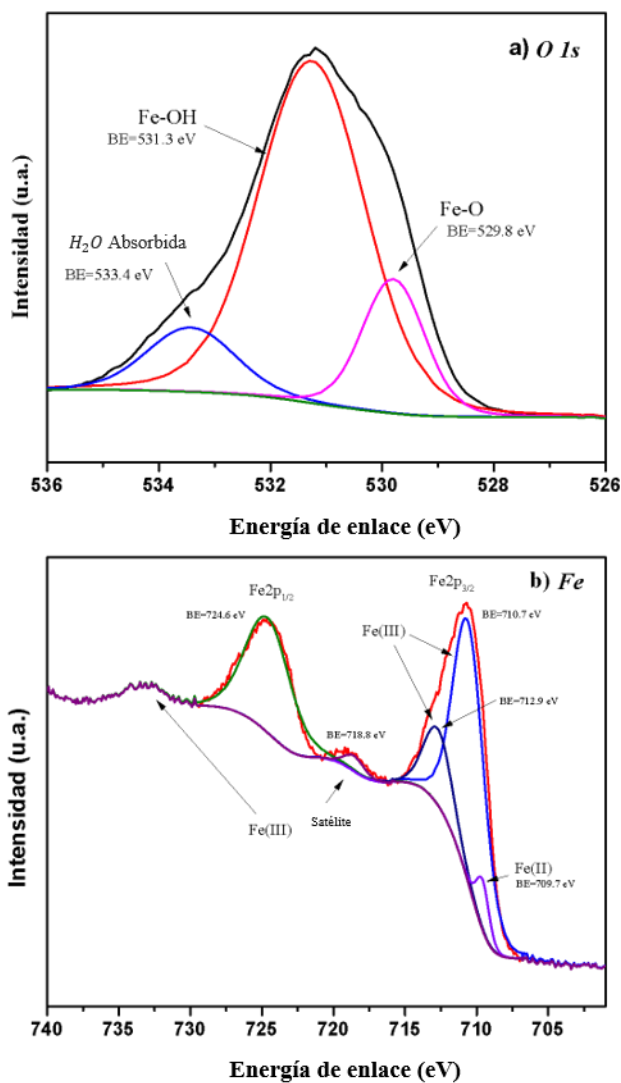


Figura 21. Espectros de XPS de alta resolución de la muestra α -FeOOH-np con las contribuciones para las señales de O 1s (a) y Fe 2p_{3/2} y 2p_{1/2} (b).

Durante las próximas secciones, para referirnos al conjunto de todos los materiales que fueron sintetizados usando como soporte a *HT-FP*, los denominaremos de forma general como nanocompositos, debido a que se conforman de componentes nanoestructurados dispersos en una matriz porosa.

6.3.1. Análisis XRD de nanocompositos.

Los resultados del análisis de XRD para los nanocompositos *HT-FP/ZnO* y *HT-FP/ZnO/ α -FeOOH*, son mostrados en la **Figura 22**. Estos resultados revelan cambios en los picos básicos de difracción esperados para la clinoptilolita (**ver Figura. 10**), de acuerdo con la tarjeta JCPDS N° 00-025-1349, lo que demuestra la presencia de fases cristalinas adicionales de *ZnO* y *α -FeOOH*. Sin embargo, en las dos muestras se observa que la fase de clinoptilolita es el componente principal de la mezcla, mientras que las bajas intensidades en los picos correspondientes a *ZnO* y *α -FeOOH* se deben a la baja cantidad de estos materiales en las muestras o a la dispersión fina de ellos en la estructura zeolítica de *HT-FP*. Resultados similares han sido reportados por Heidari y colaboradores para ZnO soportado sobre una clinoptilolita natural (Heidari et al., 2020).

Al comparar directamente los resultados XRD para la muestra *HT-FP* (**ver Figura. 11.c**) con los obtenidos para los nanocompositos (**Figura. 22**), se encuentra una ligera reducción en la intensidad de los picos correspondientes a la fase de clinoptilolita (marcados con *c*) cuando las nanoestructuras de *ZnO* y *α -FeOOH* son sintetizadas sobre el material. Este fenómeno se puede atribuir a los nuevos cationes Zn^{2+} y Fe^{3+} incorporados en las cavidades de la zeolita durante el proceso de síntesis, los cuales difieren en tamaño y volumen a los cationes que sustituye (los H^+). Aquí se recuerda que los cationes H^+ fueron incorporados por medio del post-tratamiento de la zeolita con HCl, para realizar la activación de la zeolita (Kennedy et al., 2019). Sin embargo, esta variación en la intensidad de los picos correspondientes a la fase de clinoptilolita se observa tan mínima, que se considera que los arreglos cristalinos propios de la zeolita se mantienen con poca perturbación entre la especie *HT-FP* y los productos obtenidos después de la síntesis de nanoestructuras sobre el soporte zeolítico.

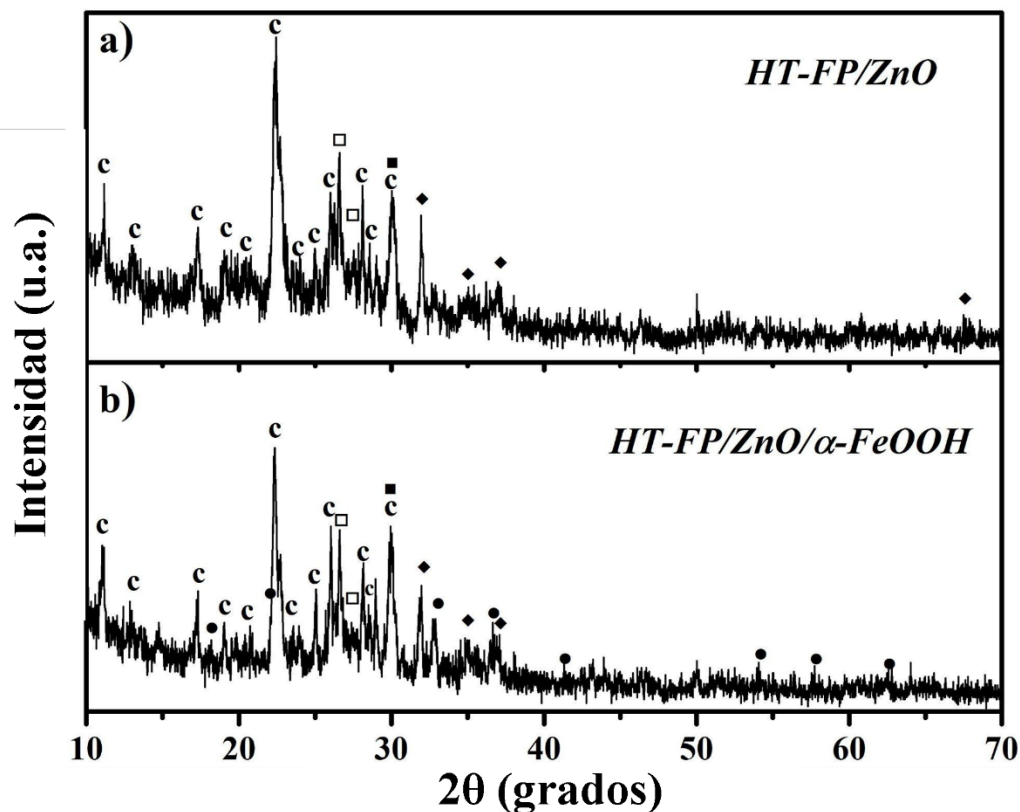


Figura 22. Patrones de difracción de rayos X de las muestras *HT-FP/ZnO*(a) y *HT-FP/ZnO/α-FeOOH* (b). Los picos marcados con “c” corresponden a la fase de clinoptilolita. ◆ = ZnO, ● = α-FeOOH, ■ = calcita, y ′′ = cuarzo y feldespato. Para efectos comparativos, el eje Y de (a) y (b) se encuentran a la misma escala.

6.3.2. Análisis de XPS de nanocompositos.

En la **Figura 23** se muestran los espectros de XPS de baja resolución para los materiales *HT-FP/ZnO* (**Figura. 23.a**) y *HT-FP/ZnO/α-FeOOH* (**Figura. 23.b**). En los dos espectros se observa la contribución elemental atómica del soporte zeolítico, que incluye la detección de los siguientes elementos: O, Si, Al y Ca. La contribución de estos elementos se mantiene en las dos muestras, indicando que son el componente principal del material. De igual manera que en casos anteriores, la señal de C se atribuye a la presencia de carbono amorfo por contaminación y la contribución de la superficie de la cinta utilizada como soporte para los polvos.

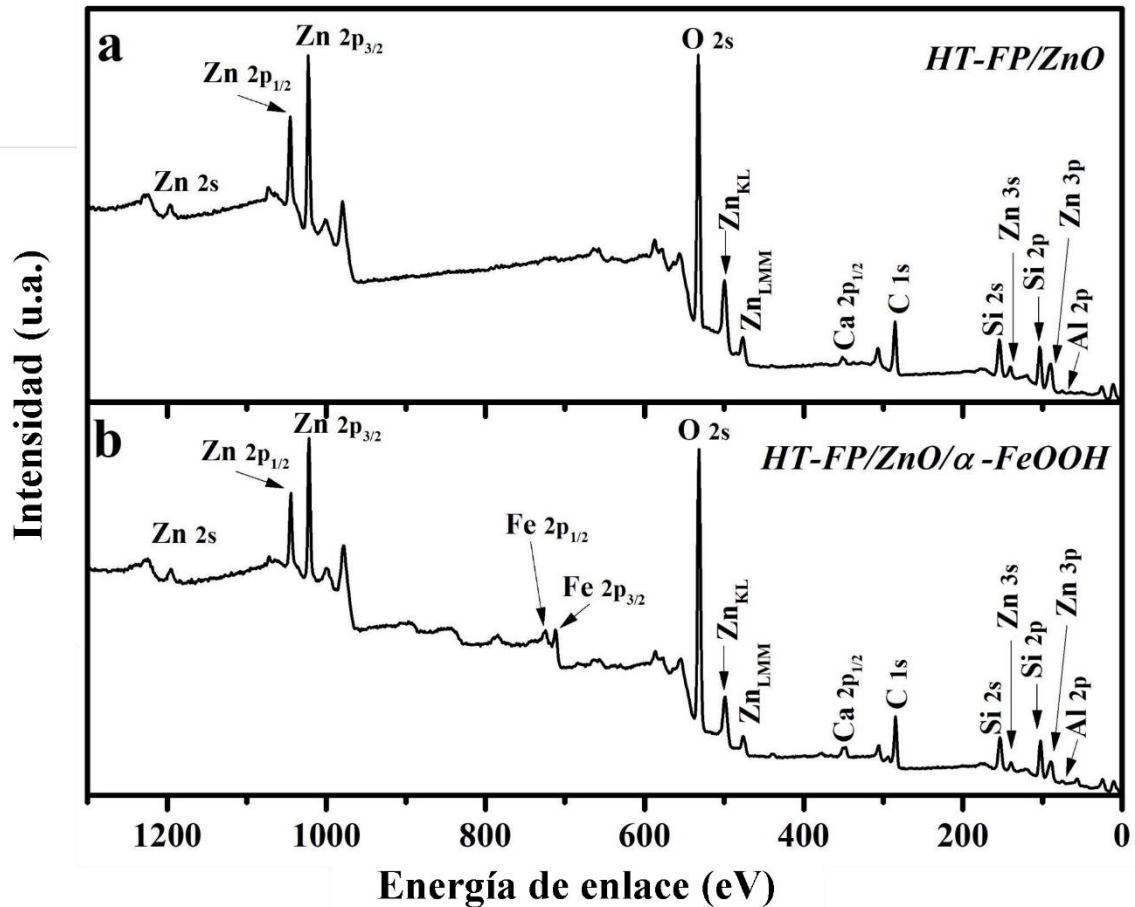


Figura 23. Espectros de XPS de baja resolución para las muestras *HT-FP/ZnO* (a) y *HT-FP/ZnO/α-FeOOH* (b).

La presencia esperada de Zn en las muestras *HT-FP/ZnO* (**Figura. 23.a**) y *HT-FP/ZnO/α-FeOOH* (**Figura. 23.b**) se confirma con las señales de Zn 2p_{3/2} y 2p_{1/2} ubicadas a 1010.9 y 1044.0 eV, respectivamente, y a las señales Zn 3s, Zn 3p, Zn_{KL} y Zn_{LMM} encontradas a lo largo del espectro. Por parte del Fe, las señales características de este elemento a 713 y 727 eV se observan más claramente en el nanocomposito *HT-FP/ZnO/α-FeOOH* (**Figura. 23.b**). Tal como se esperaba, la introducción de *α-FeOOH* en la muestra *HT-FP/ZnO* hizo que la intensidad de los elementos Si, Al, Ca y Zn disminuyera levemente en el espectro (por la contribución de un nuevo elemento en el total de la muestra), mientras que la contribución de O presentó un aumento.

Con el propósito de determinar si los materiales nanoestructurados, *ZnO-np* y α -*FeOOH-np* fueron formados de manera aislada, o por el contrario presentan algún tipo de asociación con el soporte zeolítico, en las **Figuras 24 y 25** se muestran los espectros de XPS de alta resolución para las ventanas de Zn y Fe, respectivamente. En estos espectros se comparan directamente los nanocompuestos contra el soporte zeolítico activado y el correspondiente material nanoestructurado.

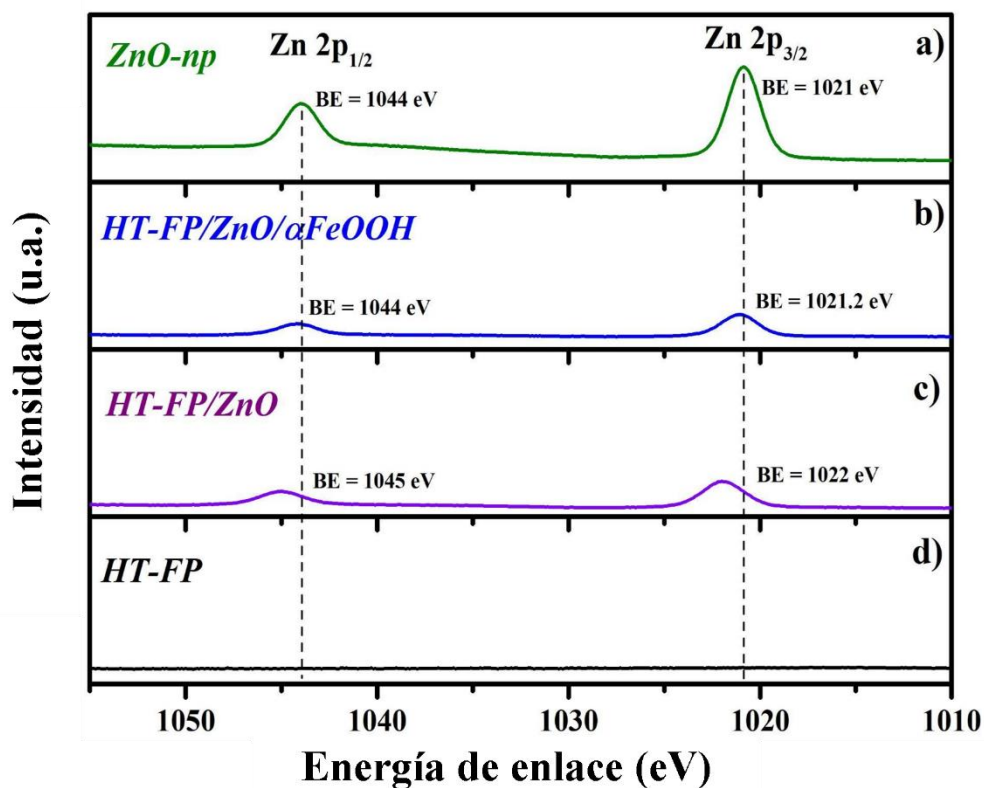


Figura 24. Espectros de XPS de alta resolución con la ventana de Zn para las muestras *ZnO-np* (a), *HT-FP/ZnO/α-FeOOH* (b), *HT-FP/ZnO* (c) y *HT-FP* (d).

Tal como se había mencionado anteriormente en la *sección 6.1.3*, por medio de los espectros de XPS de alta resolución se descarta la presencia de Zn nativo en el soporte zeolítico (**Figura. 24.d**). Con esto se confirma que su procedencia está limitada al proceso de modificación con nanoestructuras que se realiza posteriormente sobre el material *HT-FP*.

Por otro lado, se puede generalizar que nuestros resultados indican que, para los dos casos, es decir, para las ventanas Zn y Fe, se observa un leve desplazamiento en la energía de enlace, tomando como referencia las señales obtenidas para las nanopartículas sintetizadas de forma aislada o en ausencia del soporte zeolítico (*ZnO-np* en **Figura. 24.a** y α -FeOOH-*np* en **Figura. 24.a**). Esto es debido a que la energía de ligadura de los electrones se ve afectada por el estado de oxidación del átomo y por el número y características de los átomos vecinos. Este corrimiento tiende a aumentar cuando crece el número de oxidación del átomo y cuando aumenta la electronegatividad de los elementos enlazados. A este efecto se le denomina desplazamiento químico (de Yuso, 2016), y se esperaba que estuviese presente en nuestros resultados de XPS. Lo anterior al considerar que el ambiente químico de los sistemas nanoestructurados sintetizados en la presencia de un soporte catalítico que por su naturaleza aporta sitios químicamente activos en su estructura, debe ser diferente al de las correspondientes nanoestructuras sintetizadas en de forma aislada.

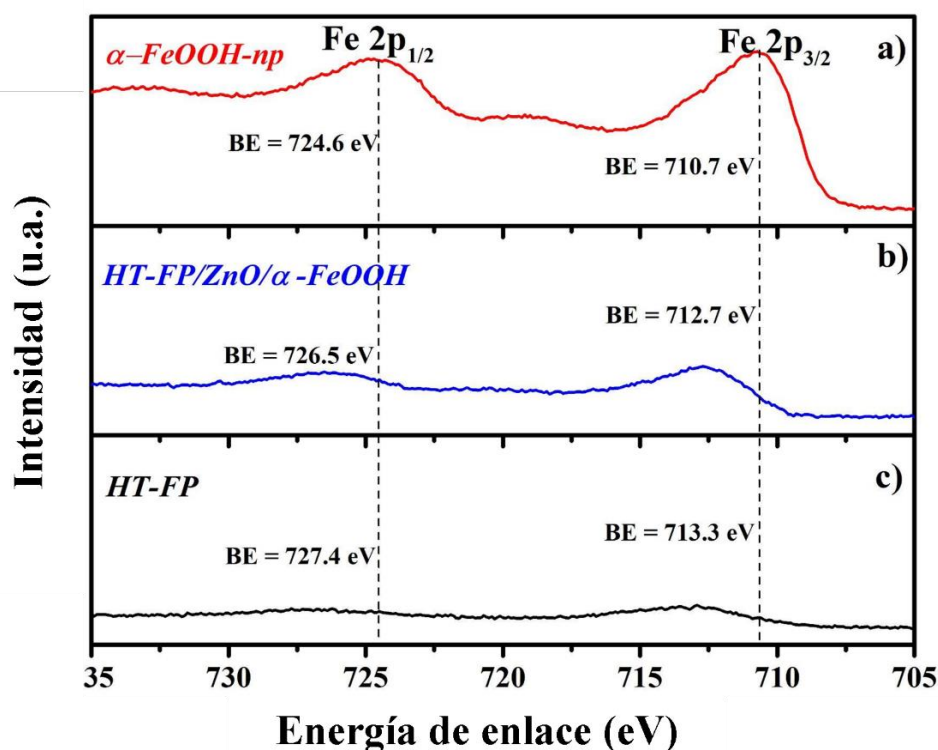


Figura 25. Espectros de XPS de alta resolución con las ventanas de Fe para las muestras α -FeOOH-*np* (a), HT-FP/ZnO/ α -FeOOH (b), y HT-FP (c).

En la **Figura 24.b** se observa un desplazamiento de las señales de Zn hacia 1021 y 1044 eV en el material *HT-FP/ZnO/α-FeOOH*, acercándose así a las energías de enlace correspondientes a las nanopartículas aisladas de ZnO (**Figura. 24.a**). Esto es un indicativo de que la entrada de cationes de Fe³⁺ en el material *HT-FP/ZnO*, para lograr la síntesis hidrotérmal de *α-FeOOH* en su interior o sobre su superficie, pudo generar competencias por los sitios de zeolita ya enlazados o estabilizados con las nanoestructuras de ZnO previamente sintetizadas, ocasionando con ello su desprendimiento y dispersión sobre el soporte zeolítico.

Es importante destacar que, a diferencia del Zn, el soporte zeolítico *HT-FP* sí contiene Fe nativo, aunque en una concentración baja. Esto coincide con los reportes de otros autores que han medido la contribución total de elementos en la clinoptilolita (Caliskan 2012). A pesar de esto, se observa que la concentración de Fe sí aumenta en el material *HT-FP/ZnO/α-FeOOH* (**Figura. 25.b**), tal como se esperaba con la síntesis e inclusión de nanoestructuras de *α-FeOOH* sobre el soporte zeolítico.

Hasta este punto, los resultados de XPS nos demuestran que los elementos propios de los sistemas nanoestructurados propuestos, Zn y Fe, sí están presentes en los materiales *HT-FP/ZnO* y *HT-FP/ZnO/α-FeOOH*. Esto es un indicativo de que los procesos de síntesis utilizados en esta investigación sí conducen a la formación de ZnO y *α-FeOOH*. En adición, los desplazamientos observados en las señales correspondiente a los nanocompositos propuestos en esta investigación, para las ventanas de Zn (**Figura. 24**) y Fe (**Figura. 25**), nos proporcionan un indicio de que las nanoestructuras ZnO y *α-FeOOH* sí se encuentran asociadas al soporte zeolítico. Sin embargo, se presentarán a continuación los resultados con una técnica de caracterización complementaria, para lograr confirmar dicha suposición.

6.3.3. Análisis de DLS de nanocompositos

La técnica DLS, también conocida como técnica de dispersión dinámica de luz, es una técnica experimental utilizada para medir el tamaño de partículas en solución. Esta técnica se basa en la medición de las fluctuaciones en la intensidad de la luz dispersada por las partículas en solución, las cuales se relacionan con su tamaño y su movimiento (Sandhu et al., 2018). Para esta investigación resultó útil no solo para determinar el tamaño de la zeolita, de las nanoestructuras de ZnO y *α-FeOOH*, y de todo el sistema que integra a estos componentes,

sino también para inferir si las nanoestructuras quedaron incorporadas o adheridas en la estructura zeolítica, o por el contrario, se formaron de manera aislada y por fuera de la clinoptilolita (*HT-FP*).

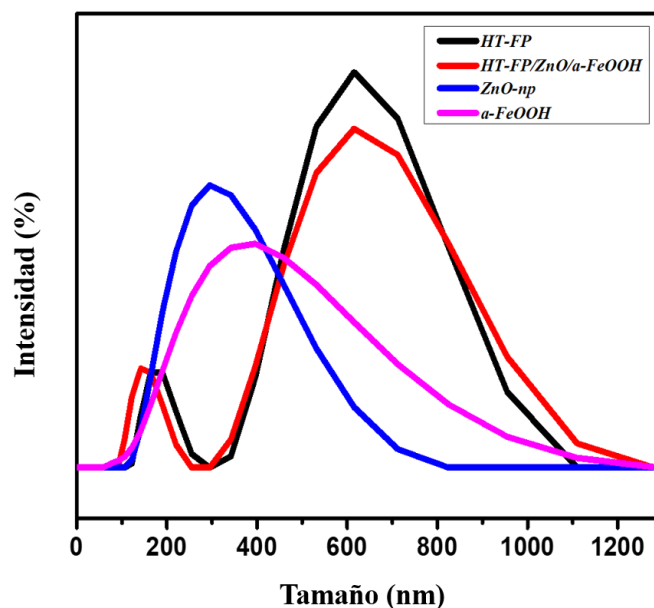


Figura 26. Espectro de DLS para las muestras: *HT-FP*, *HT-FP/ZnO/α-FeOOH*, *ZnO-np* y *α-FeOOH-np*.

Para efectos comparativos, en la **Figura 26** se muestran los espectros de DLS obtenido para el nanocomposito propuesto (*HT-FP/ZnO/α-FeOOH*), para la zeolita activada (*HT-FP*) y para las nanoestructuras de ZnO y α -FeOOH sintetizadas de forma aislada. En esta se observa que *HT-FP* presenta una distribución bimodal con máximos ubicados a 164 y 615 nm. Para esta muestra, la mayor contribución se encuentra a los 615 nm, lo que indica que este polvo zeolítico presenta, en su mayoría, granos con un diámetro promedio de su volumen hidrodinámico a este valor, y en menor cantidad, de granos con un tamaño promedio de 164 nm.

Para el caso de las nanopartículas de ZnO, en la **Figura 26** se observa que estas presentaron una distribución monomodal con tamaños promedio de 295 nm. Este valor no coincide con el reportado mediante la caracterización TEM en la sección 6.2.2. Esto se puede atribuir a que las partículas de ZnO quedaron rodeadas de acetato de sodio, un subproducto de la reacción hidrotermal. Este producto tiene la capacidad de formar capas protectoras sobre la partícula, o de formar aglutinaciones con más de una partícula. De esta forma, este componente orgánico también desempeña un rol importante al ser parte también de las estimaciones de volumen hidrodinámico que realiza técnica DLS, arrojando así un tamaño de partícula mayor al observado por la microscopía TEM. La falta de correlación entre las mediciones TEM y DLS, debido al aumento de tamaño del volumen hidrodinámico que pueden producir subproductos formados durante el proceso de síntesis de nanopartículas, ha sido reportado por Bharathi y colaboradores (Bharathi et al., 2018). Cabe resaltar que la observación de la potencial presencia del acetato de sodio sobre el sistema *ZnO-np* sintetizado en nuestra investigación, también fue discutida en la sección 6.2.2 de este escrito.

En cuanto a las nanoestructuras de *α -FeOOH-np*, en la **Figura 26** se encontró un tamaño promedio de 396 nm, con una distribución de tamaño mayor a la observada para *ZnO-np*. Este resultado es coherente con las observaciones reportadas para el análisis TEM (sección 6.2.2). Debido a que la muestra de *α -FeOOH* se compone de partículas con la forma de bastones, la diferenciación observada entre las dimensiones del largo de dichas estructuras, por lo general conduce a una mayor dispersión de tamaño de la muestra cuando es determinada por la técnica DLS.

Finalmente, la muestra *HT-FP/ZnO/ α -FeOOH* presentó una distribución bimodal en el espectro DLS mostrado en la **Figura 26**. Esta distribución es muy similar a la registrada por la muestra *HT-FP*, aunque presenta pequeñas diferencias en la distribución de tamaño de partícula (ancho del pico). Estas diferencias se pueden atribuir a un pequeño aumento en el diámetro de partícula del polvo *HT-FP/ZnO/ α -FeOOH*, comparado con la zeolita sin modificar (*HT-FP*). Lo anterior se puede considerar como un indicativo de que la zeolita se encuentra impregnada con los materiales nanoestructurados de ZnO y *α -FeOOH*, formando así un solo sistema compuesto de partícula. Fenómenos de este tipo han sido reportados por otros autores (Zaman, 2016). En otras palabras, se esperaría que para un sistema integrado

por la mezcla heterogénea e individual de polvo *HT-FP* con nanopartículas de ZnO y α -FeOOH separadas de la estructura zeolítica, el espectro de DLS tendría que registrar una distribución monomodal (un solo pico) con un tamaño promedio aproximado de 600 nm, pero con una dispersión de tamaño amplia que abarque todo el intervalo desde 100 hasta 1200 nm. Sin embargo, el hecho de que el material *HT-FP/ZnO/ α -FeOOH* conserve el mismo patrón de DLS de la muestra *HT-FP*, indica que las nanoestructuras de ZnO y α -FeOOH se formaron preferentemente en las cavidades de la estructura zeolítica, y no aisladamente.

6.3.4. Análisis de potencial Z de nanocompositos

El potencial Z (también conocido como potencial de superficie o potencial eléctrico de la interfaz) es un parámetro importante en el análisis de nanoestructuras y en la comprensión de las interacciones entre partículas en suspensiones coloidales. Esta técnica se refiere a la carga eléctrica neta que se encuentra en la superficie de una partícula, que puede estar en suspensión en un líquido. Es una medida de la repulsión electrostática entre las partículas cargadas en la suspensión, y se puede utilizar para predecir la estabilidad y el comportamiento de la suspensión. Cuando las partículas en una suspensión tienen cargas con signos opuestos, se atraen entre sí y pueden formar agregados y precipitar. Por otro lado, cuando las partículas tienen cargas del mismo signo, se repelen entre sí y la suspensión permanece estable. Por lo tanto, el conocimiento del potencial Z es fundamental para la comprensión de la estabilidad de las suspensiones coloidales y la formación de agregados. De esta forma, algunos reportes sugieren que un valor mínimo de ± 30 mV en el potencial zeta representa a una suspensión estable de nanopartículas (Moterya, 2017).

En la **Tabla 4** se muestran los resultados de potencial Z medidos con el instrumento DLS para las nanoestructuras de ZnO y α -FeOOH sintetizadas de forma aislada, así como la zeolita clinoptilolita tratada (*HT-FP*) y el material propuesto en esta investigación: *HT-FP/ZnO/ α -FeOOH*. En general, para el caso de un gran número de nanopartículas que incluyen a las de ZnO, se ha reportado que la estabilidad de las suspensiones preparadas con este tipo de materiales se ve influenciada por la adición de surfactantes, de recubrimientos o funcionalizaciones con otros materiales y también por el pH de la disolución. Específicamente para el ZnO (micro y nanoparticulado) se han encontrado valores de

potencial Z entre el rango comprendido por +40 mV y -40 mV (Marsalek 2014). Otros autores han encontrado valores por encima de -6.7 mV, sin exceder el valor de -27.1 mV, para nanopartículas de ZnO (Lu et al., 2018). Para nuestro estudio, ese valor se presentó en -86 mV, lo que sugiere una gran estabilidad de las partículas en la suspensión usada para el análisis. Sin embargo, esa estabilidad, dada por una alta carga superficial negativa, puede estar influenciada también por la presencia de acetato de sodio en la muestra, lo cual fue demostrado en secciones anteriores. Tso y colaboradores (Tso et al., 2010) reportaron que las nanopartículas de ZnO tienden a formar dispersiones poco estables, ya que pueden presentarse disoluciones parciales que resultan en agregaciones de partículas. Sin embargo, en sus estudios también encontraron que la estabilidad de las partículas mejora significativamente cuando están en la presencia de materia orgánica disuelta. Por lo anterior, se considera que el acetato de sodio actúa incrementando la carga superficial negativa, mejorando así la estabilidad de las partículas. No obstante, se recuerda que al relacionar la participación del acetato como un aglutinante responsable de formar agregados de varias nanopartículas de ZnO, hace que se considere que el potencial Z obtenido a -86 mV, corresponda a la estabilidad lograda por la dispersión en agua/etanol del sistema de partículas más grandes (con tamaño de 295 nm, medido por DLS), las cuales a su vez están conformadas cada una por un conjunto de nanopartículas más pequeñas (con tamaño promedio de 40 nm, observado por TEM) dispersas y protegidas dentro de la matriz orgánica del acetato. Lo anterior resultaría congruente con las observaciones en TEM y las mediciones DLS discutidas en secciones anteriores.

Según los resultados reportados en la **Tabla 4**, para la muestra $\alpha\text{-FeOOH-np}$ se encontró un valor de potencial Z de -32.1 mV. Otros autores han reportado valores entre -20 y -28 mV para mediciones realizadas de este oxihidróxido de hierro suspendido bajo valores de pH superiores a 7.0 (Li et al., 2015). Aunque el valor reportado en nuestra investigación no se encuentra lejano al reportado en la literatura, se conoce que la naturaleza del disolvente puede influenciar en la estabilidad de las partículas en dispersión. Así, para nuestro análisis, el valor encontrado (superior a -30 mV), utilizando agua/etanol en proporción 4/1 v/v, indica que la dispersión de las nanoestructuras de $\alpha\text{-FeOOH}$ sintetizadas es muy estable en este medio. Cabe agregar que el signo negativo de la carga superficial de este material se atribuye a la

carga electrónica concentrada inductivamente hacia los átomos de oxígeno que hacen parte de la estructura del α -FeOOH.

Tabla 4. Resultados de potencial Z medidos para las muestras dispersas en agua/etanol.

| Material | Potencial Z (mV) |
|--|------------------|
| <i>HT-FP</i> | -29.8 |
| <i>HT-FP/ZnO/α-FeOOH</i> | -31.2 |
| <i>ZnO-np</i> | -86 |
| <i>α-FeOOH-np</i> | -32.1 |

Por otro lado, se encuentra reportado en la literatura que la zeolita clinoptilolita tiende a soportar una carga superficial negativa cuando es suspendida en medios acuosos bajo rangos de pH de 4.0 a 11.0, presentando valores de potencial Z entre -20 y -50 mV, respectivamente (Ozkan y Ucbeyiay 2018). En este intervalo, por encima de pH 9.0, se ha reportado que los valores de potencial zeta de la clinoptilolita decaen a valores más negativos, pasando de -25 mv en pH 9.0 a -37 mv en pH 10, por ejemplo. En general, la carga negativa de la clinoptilolita se ha planteado como el resultado de la sustitución isomorfa de átomos de Si por Al, dada por los procesos de desaluminación (Bride 1989). También se ha reportado que esta zeolita soporta cargas negativas y mantiene esta naturaleza una vez expuesta bajo condiciones ácidas (Ersoy y Celik 2002). Lo anterior permite pensar en la clinoptilolita como un mineral cuya estructura sólida contiene distribuidas cargas parciales negativas que actúan uniendo a su contraparte, las especies catiónicas como Ca^{2+} , Na^+ , K^+ , entre otras, las cuales son finalmente intercambiadas por otro catión como el H^+ , durante el post-tratamiento con HCl. Por lo tanto, el valor negativo de -29.8 mV obtenido en nuestros resultados para el polvo *HT-FP*, se considera como un valor esperado para esta muestra. Este resultado a su vez es un

indicativo de que la dispersión lograda de esta muestra de zeolita clinoptilolita en el medio líquido elegido para el análisis, resulta estable.

En cuanto al nanocomposito *HT-FP/ZnO/ α -FeOOH*, hasta la fecha de publicación de esta tesis no se encuentra reportado en la literatura un valor de referencia para su potencial Z. Sin embargo, el resultado obtenido de -31.2 mV (ver **Tabla 4**) nos indica que la inclusión de nanoestructuras de *ZnO* y *α -FeOOH* sobre el sistema zeolítico, mejora su estabilidad de dispersión. Este resultado era el esperado, considerando que ambas nanoestructuras presentan una mayor carga superficial negativa que la presentada por el soporte *HT-FP*.

Finalmente, los resultados de potencial Z nos demuestran claramente que *ZnO-np* y *α -FeOOH-np* no pueden ser incluidos o soportados en la estructura zeolítica de *HT-FP* por medio del mezclado simple de los tres componentes individuales en el mismo medio de dispersión. Esto debido a que las tres especies presentan una carga superficial negativa (ver **Tabla 4**) y, por lo tanto, la mezcla de ellas generará predominantemente la repulsión entre sus partículas, y no la atracción que se requeriría para lograr un acople entre partículas. Esto indica que la síntesis del nanocomposito *HT-FP/ZnO/ α -FeOOH* solo se puede lograr por la adsorción secuencial, en la clinoptilolita, de las especies catiónicas precursoras que durante el proceso hidrotérmal conducirán a la formación de *ZnO*, y luego de *α -FeOOH*, sobre la superficie y en los canales de la estructura zeolítica.

6.3.5. Evaluación de fisisorción de nitrógeno en nanocompositos

En la **Tabla 5** se resumen los resultados de las propiedades de superficie de los nanocompositos, determinadas por la prueba de fisisorción de nitrógeno. En esta también se muestran los resultados de superficie de los materiales *ZnO-np* y *α -FeOOH*, con el propósito de evaluar el efecto que generan al ser incorporados en la estructura zeolítica. En primera instancia, al comparar estos resultados con los reportados en la **Tabla 3** para la muestra *HT-FP*, se encuentra que al incluir en esta zeolita al material *ZnO-np*, se presenta una ligera disminución en el área superficial de 25.4 m²/g a 23.1 m²/g, mientras que al incorporar al material *α -FeOOH-np* al sistema, se registra un aumento en el área superficial hasta 32.6

m²/g. En términos generales, esta variación se explica al considerar que la inmovilización de nanopartículas con una mayor área superficial que el material usado como soporte, conduce preferentemente al aumento del área superficial de todo el sistema, y viceversa. En un caso similar, Zhou y su equipo de investigación en 2021 (Zhou et al., 2021) reportó el aumento en el área superficial debida a la inmovilización de óxidos de hierro y zirconio en una clinoptilolita

Tabla 5. Propiedades de superficie de diferentes materiales determinadas por fisisorción de N₂.

| Muestra | S_{BET} (m ² g ⁻¹) | A_{mes} (m ² g ⁻¹) | A_{mic} (m ² g ⁻¹) | V_{mes} (cm ³ g ⁻¹) | V_{mic} (cm ³ g ⁻¹) | V_t (cm ³ g ⁻¹) | d (nm) |
|-------------------------------|--|--|--|---|---|---|-------------|
| <i>HT-FP/ZnO</i> | 23.01 | 16.5 | 8.9 | 0.0212 | 0.0048 | 0.0260 | 6.7 |
| <i>HT-FP/ZnO/ α-FeOOH</i> | 32.68 | 32.9 | 5.5 | 0.0515 | 0.0028 | 0.0544 | 8.4 |
| <i>HT-FP/α-FeOOH</i> | 30.01 | 23.8 | 9.9 | 0.0392 | 0.0053 | 0.0445 | 9.3 |
| <i>ZnO-np</i> | 10.93 | 9.3 | 3 | 0.0117 | 0.0015 | 0.0132 | 6.2 |
| <i>α-FeOOH-np</i> | 34.82 | 35.3 | 4.6 | 0.0488 | 0.0022 | 0.0510 | 6.3 |

S_{BET} es el área de superficie calculada usando el método BET; A_{mes} es el área y V_{mes} el volumen de mesoporo basado en el método BJH; A_{mic} es el área y V_{mic} el volumen de microporo obtenido por el método t-plot; V_t es el volumen total de poro estimado por $V_{mic} + V_{mes}$; y d es el promedio de tamaño de poro basado en el método BJH para el análisis de desorción

En un trabajo reportado por Rajic y colaboradores (Rajic, et al., 2011) se indica que la formación de nanopartículas de óxidos metálicos se lleva a cabo preferentemente en la superficie de la zeolita, cuando el tamaño de las nanopartículas formadas excede al tamaño de los poros internos de la zeolita. Así, a partir de estos hallazgos han encontrado que la clinoptilolita funciona eficientemente como un andamio que reduce la aglomeración de las nanopartículas de óxidos metálicos y, a su vez, promueve una mayor distribución de las nanopartículas a lo largo de la estructura zeolítica. Teniendo en cuenta esta información, para nuestra investigación se considera como un resultado esperado el que una mayor parte de las nanoestructuras sintetizadas “*in situ*” sobre la zeolita, se encuentren unidas a su superficie. Considerando esto, las estructuras de *ZnO-np*, que por sí solas presentan menores áreas y volúmenes que la muestra *HT-FP* (ver **Tabla 3 y 5**), tanto a nivel de micro- y mesoporos, contribuyen finalmente a reducir el área superficial y a contribuir mínimamente sobre las demás variables de textura cuando se unen al soporte zeolítico para formar *HT-PF/ZnO-np*. Estas variables son el promedio del volumen y área de poros del sistema nanocomposito. No

obstante, la reducción en el volumen y área de microporos en los nanocompositos puede ser también atribuida a la ocupación de sitios por parte de las nanopartículas de *ZnO-np* ubicadas en la superficie del material, ya que estas actuarían bloqueando los microporos de la estructura, reduciendo así el flujo de N₂ sobre los canales que componen a la zeolita. Resultados similares han sido reportados por Alswata y colaboradores (Alswata 2017).

De forma contraria, el aumento que se registra en la **Tabla 5** en el área superficial del material *HT-FP/ZnO/α-FeOOH* comparado con *HT-FP/ZnO*, se atribuye principalmente a que las nanopartículas de *α-FeOOH-np* contribuyen en mayor grado con imperfecciones de superficie (rugosidad) y segmentos amorfos porosos, tal como lo han reportado otros autores (Villalobos, et al., 2003; Hiemstra, et al., 2000). Los resultados de propiedades de textura obtenidos para el material *HT-FP/α-FeOOH* resultaron coherentes con este comportamiento. Sin embargo, para *HT-FP/ZnO/α-FeOOH*, aunque el volumen y área de mesoporos aumentan significativamente con la incorporación de *α-FeOOH*, no sucede así para los microporos de ese nanocomposito (ver **Tabla 5**). Este fenómeno puede ser atribuido igualmente al bloqueo de los microporos que el ZnO genera primero al formar la muestra *HT-FP/ZnO*, y al refuerzo de dicho bloqueo que se promueve justo cuando el *α-FeOOH* se une a la superficie de dicho sistema. Esto es un indicativo de que las nanopartículas de *α-FeOOH* pudieron haber sido formadas tanto sobre la superficie de la clinoptilolita, así como en la superficie del ZnO previamente soportado sobre esta zeolita.

6.3.6. Análisis SEM y EDS de nanocompositos.

La morfología superficial de la muestra *HT-FP*, en estado sólido, comparada con las nanoestructuras de *ZnO-np* y *α-FeOOH* sintetizadas de forma aislada, y con los nanocompositos que contienen dichas nanoestructuras, fueron observados con la ayuda de la microscopía SEM (ver **Figura 27**). Para favorecer esa comparación, los análisis fueron realizados a una misma magnificación para todas las muestras. En la **Figura 27a** se observa que el polvo *HT-FP* presenta una morfología heterogénea, en la que se aprecia la combinación aparente de partículas con diferentes morfologías y tamaños que van desde 0.5

a 10 μm , aproximadamente (valor estimado por medio del software Image J). Debido a que estas muestras fueron analizadas en bulto, se considera posible que en estado sólido se promuevan las aglomeraciones típicas que presentan este tipo de minerales. Es importante recordar en este punto, que todas las muestras fueron recuperadas desde los medios de dispersión mediante filtración con membrana, y luego fueron secadas y expuestas a tratamientos térmicos (*ver sección 5.2.1*). Después de esto, las muestras fueron retornadas a la forma de polvo con la ayuda de un mortero de ágata. Por lo tanto, el tamaño de partícula observado en estos análisis puede ser significativamente mayor al que se logra determinar por medio de otras técnicas de caracterización que requieren de una preparación de la muestra mediante la formación de dispersiones del polvo en medios líquidos, incluso bajo la acción de ultrasonido, lo cual busca lograr reducir al máximo los agregados de partículas y conducir así a muestras con tamaños de partícula menor. En general, los tamaños de partícula observados en la microscopía SEM son coherentes con los reportados en la literatura para el análisis de materiales después de haber sido expuestos a procesos de molienda (Abukhadra, 2020).

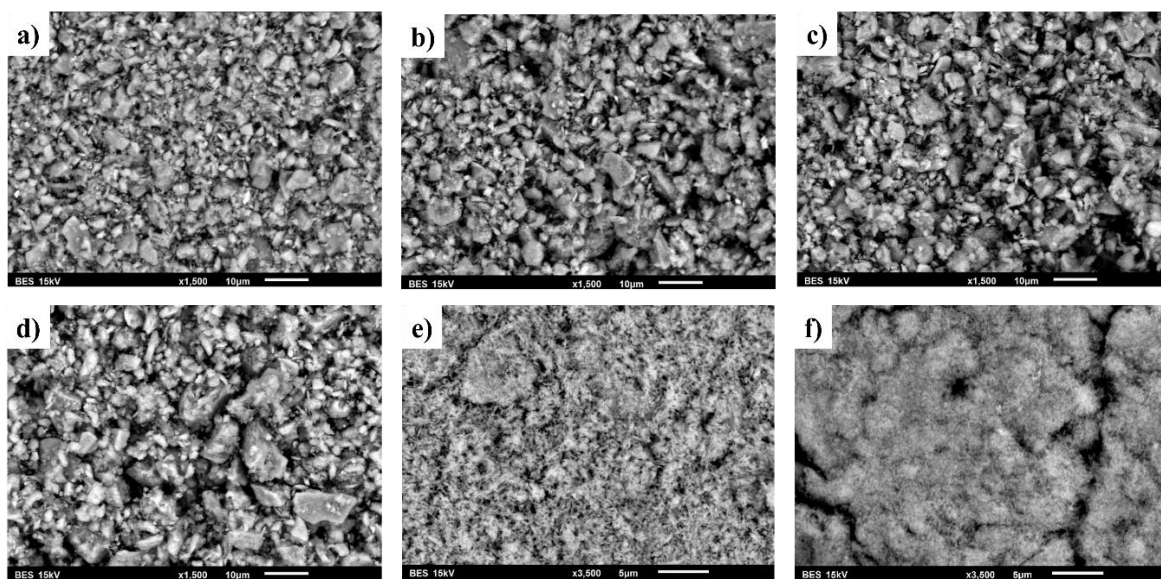


Figura. 27. Micrografías SEM de los materiales a) HT-FP, b) *HT-FP/ZnO/α-FeOOH*, c) *HT-FP/ZnO*, d) *HT-FP/α-FeOOH*, e) *ZnO-np* y f) *α-FeOOH-np*.

En la **Figura 27b-d** se observa que las muestras que fueron sintetizadas usando a *HT-FP* como soporte zeolítico para modificarlo con nanoestructuras, no generan cambios relevantes en la morfología y tamaño de partículas, comparada con el soporte sin modificar, por lo menos a escala de análisis utilizada. Otros estudios han reportado cambios morfológicos significativos en las zeolitas una vez se les impregna con nanopartículas. En la microscopía SEM, para obtener imágenes de minerales con altos niveles de detalle, frecuentemente se recurre a recubrir las muestras con capas delgadas de materiales conductores como el oro, antes de realizar el análisis. De esa forma se han logrado observar otro tipo de materiales nanoestructurados diferentes a los usados en esta investigación, acumulados sobre las superficies de la clinoptilolita (Heidari et al., 2020; Hawash et al., 2018). De todas formas, la información que se obtiene desde este tipo de caracterización va a depender siempre del tipo de nanopartícula soportada y la morfología inicial de zeolita clinoptilolita utilizada para realizar el análisis. Por ejemplo, en una investigación reportada por Castañeda-Juárez y colaboradores (Castañeda-Juárez et al., 2019), la incorporación de una alta cantidad (30 %) de óxido de titanio en clinoptilolita, generó un cambio significativo en la morfología del material observada por SEM, comparada con la clinoptilolita virgen. En contraste, para nuestra investigación se utilizó una proporción de 5 y 10 % para los precursores del α -FeOOH y ZnO, respectivamente, con lo que podría esperarse que la concentración de nanopartículas formadas finalmente en el soporte zeolítico está por debajo de esos valores y, además, que la dispersión de estas en la superficie es alta. Este factor podría incidir en que, bajo las condiciones usadas para la observación microscópica, las morfologías de los materiales *HT-FP*, *HT-FP/ZnO/α-FeOOH*, *HT-FP/ZnO* y *HT-FP/α-FeOOH*, luzcan muy similares.

Por otro lado, en la **Figura. 27e-f** se muestra las micrografías de SEM a una magnificación de x3,500 para los materiales *ZnO-np* y *α-FeOOH-np*, respectivamente. En éstas se observa una morfología esponjosa integrada aparentemente por la contribución de cuerpos más finos y delgados, comparados con las partículas observadas en las muestras que contienen clinoptilolita. Con estos resultados se puede inferir que, en los nanocompositos, las nanoestructuras de *ZnO-np* y *α-FeOOH-np* se encuentran unidas a las partículas que constituyen a la zeolita, ya que, de lo contrario, se observaría una morfología más heterogénea, compuesta por fases del material particulado propio de la clinoptilolita, rodeadas de finas estructuras de *ZnO-np* y *α-FeOOH-np*.

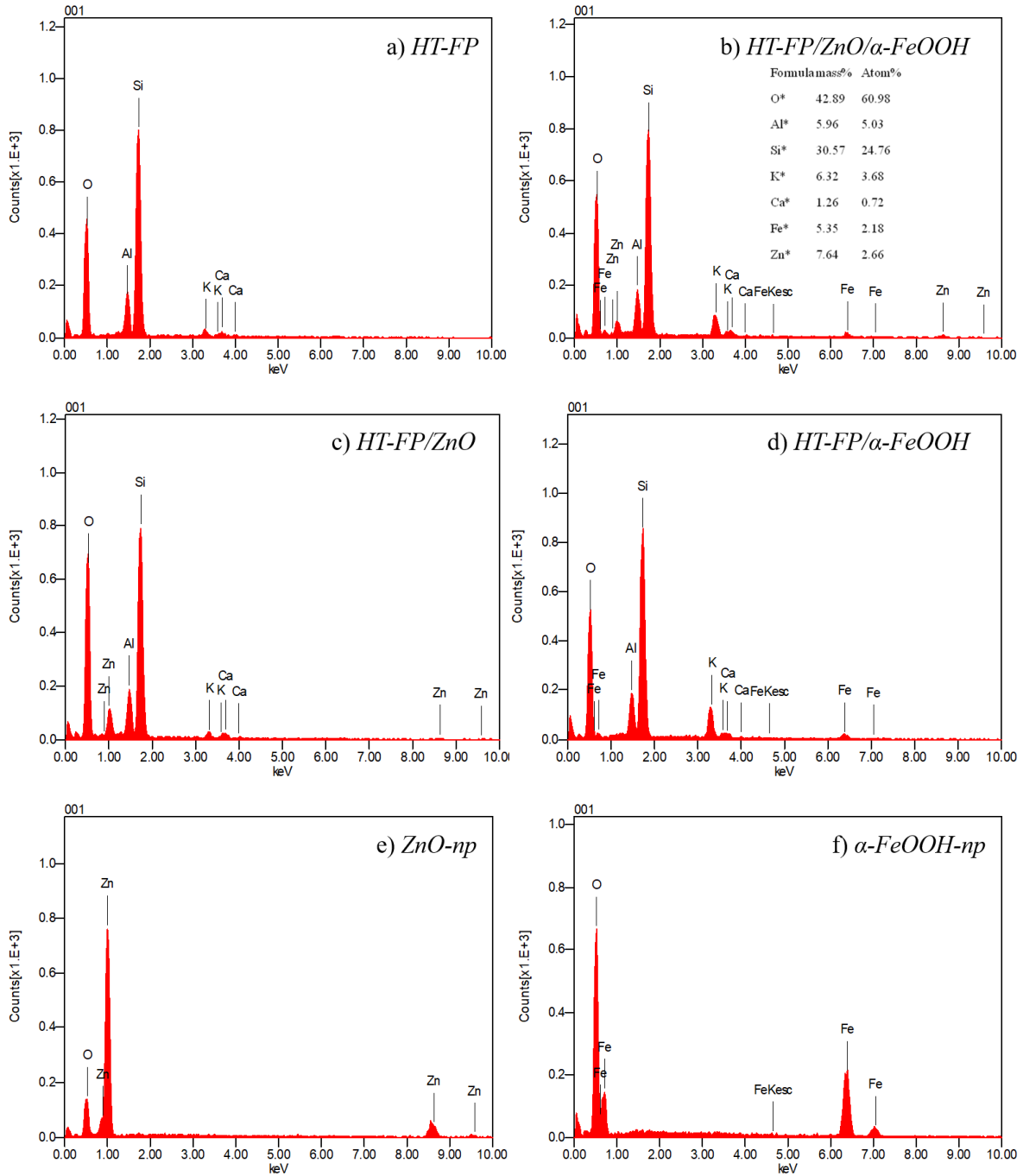


Figura 28. Espectros de EDS de los materiales a) *HT-FP*, b) *HT-FP/ZnO/ α -FeOOH*, c) *HT-FP/ZnO*, d) *HT-FP/ α -FeOOH*, e) *ZnO-np* y f) *α -FeOOH-np*.

Se destaca que para los análisis de SEM no se realizaron recubrimientos con oro sobre las muestras a analizar para lograr mejorar la resolución de las imágenes, ya que se priorizó el análisis de los nanocompositos por medio de la técnica EDS, para lograr así, corroborar los resultados encontrados por la técnica XPS. En efecto, en la **Figura 28** se presentan los espectros de EDS de los nanocompositos y también de las nanoestructuras sintetizadas de forma aislada. En la muestra *HT-FP* (**Figura. 28.a**) se puede notar la presencia de elementos como Si, O, Al, Ca y K. En las muestras sobre las que se sintetizó ZnO nanoestructurado se observa, además de las señales propias del soporte zeolítico, a la señal correspondiente a Zn, ubicada alrededor de 1.0 keV (**Figura. 28.b-c**). Para los nanocompositos que contienen *α-FeOOH-np*, los picos de Fe que se ubican aproximadamente a 0.7 keV, también fueron observados (**Figura. 28.b-d**). Los espectros de EDS de *ZnO-np* (**Figura. 28.e**) y *α-FeOOH-np* (**Figura. 28.f**) fueron presentados como referentes para indicar la posición de las señales de Zn y Fe, respectivamente, así como su contribución atómica de oxígeno. También resultaron útiles para demostrar que la baja intensidad de las señales de Fe y Zn en los nanocompositos, es un indicativo de que de los compuestos *ZnO* y *α-FeOOH* se encuentran en una menor proporción en todo el sistema, comparada con la contribución química que aporta por sí solo el soporte zeolítico. Estos resultados son coherentes con los obtenidos en el análisis de XPS. En la siguiente sección, se analizará si esas pequeñas contribuciones en la composición química del sistema tienen un impacto en las propiedades de adsorción en la zeolita.

6.4. Aplicación de materiales en la adsorción de Pb²⁺

6.4.1. Perfiles de adsorción de Pb²⁺ en todos los materiales

En la **Figura 29** se muestran los perfiles de adsorción de Pb²⁺ de los nanocompositos: *HT-FP*, *HT-FP/ZnO*, *HT-FP/α-FeOOH* y *HT-FP/ZnO/α-FeOOH*. Para efectos comparativos, en esta figura también se incluyó el perfil de adsorción del mineral virgen pulverizado (*RP*) y los materiales *ZnO-np* y *α-FeOOH-np*. Cabe resaltar que para todos los experimentos de adsorción se utilizaron cantidades iguales de muestra (0.1 g), en consecuencia, las estimaciones de adsorción de Pb²⁺ por gramo de adsorbente (ppm de Pb²⁺/g de adsorbente)

equivaldrían a multiplicar el eje de adsorción de todos los perfiles en la **Figura 29** por un factor de 10. Naturalmente, con esto se conservaría el mismo patrón y tendencia de adsorción. Sin embargo, es importante señalar que al utilizar cantidades de *ZnO-np* y *α-FeOOH-np* de 0.1 g para el análisis, se estaría superando ampliamente las concentraciones de estos compuestos en los nanocompositos. Por lo tanto, este valor y los perfiles de adsorción obtenidos por las nanoestructuras se tomarán solo como un factor referente y comparativo. Sin embargo, aún con esa ventaja competitiva, en la **Figura 29** se observa que tanto *ZnO-np* como *α-FeOOH-np* resultan superados por la muestra *HT-FP/ZnO/α-FeOOH* en su capacidad para adsorber Pb^{2+} . Más adelante se abordará un análisis comparativo más profundo de las muestras analizadas.

El material *HT-FP* presentó una adsorción no despreciable de Pb^{2+} durante los 2 min y luego presentó una desorción hasta los 30 min de análisis. Esto es debido a que la adsorción de metales en clinoptilolita se da en tres pasos, de acuerdo con el modelo propuesto por Sprynskyy et al., (2006): en el primero se lleva a cabo una ocupación por los sitios de la zeolita en la escala de microporos, lo cual ocurre rápidamente logrando una adsorción en los primeros 30 s de 617.43 ± 90.08 ppm; en el segundo paso, prevalece la desorción, esto es debido a la ocupación de los iones plomo de las capas más profundas de la zeolita, generando competencia con los cationes que se ubican en los sitios; y en la tercera etapa, que va desde los 30 min a 67 h, se observa ligeramente un aumento en la adsorción de plomo, pero en una menor proporción que en la primera etapa. Sin embargo, el periodo de 30 min a 67 h no fue evaluado para este trabajo de investigación

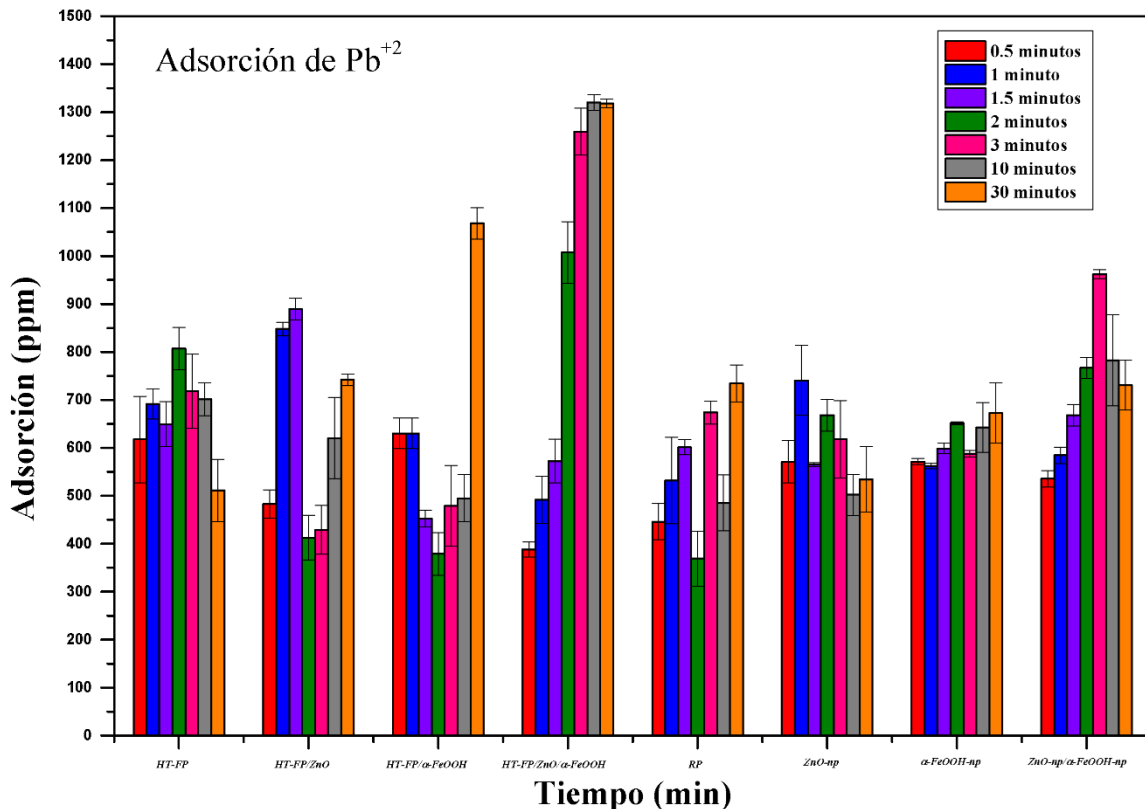


Figura 29. Perfiles de adsorción de Pb^{2+} en función del tiempo para: *HT-FP*, *HT-FP/ZnO*, *HT-FP/ZnO/α-FeOOH*, *HT-FP/α-FeOOH*, *RP*, *ZnO-np* y *α-FeOOH-np*.

La muestra *RP*, aunque presentó un perfil de adsorción distinto, no superó los niveles alcanzados por *HT-FP*. Más específicamente, *RP* presentó una adsorción de 368.98 ± 57.45 ppm a los 2 min, mientras que a los 3 min aumentó a 673.82 ± 23.89 ppm. A los 30 min presentó una adsorción de 734.12 ± 38.77 ppm. En contraste, *HT-FP* mostró una adsorción de 807.29 ± 43.91 ppm a los 2 min de contacto con la disolución. En ese sentido, la capacidad de adsorción de *HT-FP* puede estar ampliamente influenciada por los tratamientos físicos y químicos que se realizaron para mejorar sus capacidades de intercambio iónico, tal como lo reporta Günay en sus investigaciones para este tipo de zeolitas (Günay et al., 2007). Se infiere entonces que la mejora en la adsorción hacia los tiempos iniciales de análisis para *HT-FP*, comparado con *RP*, puede estar influenciado por un aumento en el área superficial (Alswata et al., 2017). De acuerdo con los resultados obtenidos por el análisis de fisorción de

nitrógeno, *HT-FP*, con área superficial de $25.37 \text{ m}^2/\text{g}$, lograría una mayor disposición de sitios de intercambio para la ocupación por iones de plomo.

Continuando con el análisis del perfil de adsorción de la **Figura 29** se observa que con la incorporación de ZnO sobre la matriz de *HT-FP*, aumenta la capacidad de adsorción de dicho sistema hasta los 889.33 ± 22.35 ppm, durante los inicios del experimento (hasta los primeros 1.5 min). Después de dicho tiempo se presenta una desorción del Pb^{2+} en el medio. Al comparar con el material *ZnO-np* se encuentra un perfil de adsorción-desorción distribuido casi equitativamente sobre todo el periodo evaluado. Otros autores han reportado que la adsorción de Pb^{2+} en nanopartículas de ZnO se promueve debido a las interacciones tipo fuerzas de Van Der Waals y electrostáticas que se generan entre estas dos especies químicas (Lee et al., 2019). Por otro lado, la desorción puede verse promovida por la competencia de las especies involucradas por los sitios activos de las capas internas de la estructura de la zeolítica. No obstante, entre nuestras observaciones se destaca que el ZnO sí influye en el incremento, a tiempos cortos, de la absorción de Pb^{2+} en el sistema nanocomposito.

En cuanto a la incorporación de $\alpha\text{-FeOOH}$ en los sistemas zeolíticos, se encuentra que para *HT-FP/ $\alpha\text{-FeOOH}$* se alcanza una adsorción de 630.27 ± 31.54 ppm de Pb^{2+} a los 30 s de iniciado el experimento. Aunque el nivel de adsorción inicial alcanzado por esta muestra es muy cercano al de la muestra *HT-FP*, la diferencia se presenta en que entre 1.5 y 2.0 min se presenta una desorción, seguida nuevamente de un ascenso precipitoso de la adsorción hasta alcanzar los 1067.98 ± 32.52 ppm de Pb^{2+} , superando así a casi todas las muestras analizadas. En ese aspecto, observaciones publicadas por Rahimi y colaboradores (Rahimi et al., 2015a), atribuyen que la adsorción de Pb^{2+} sobre el oxihidróxido de hierro se debe principalmente a dos posibles mecanismos: el primero involucra la formación de un complejo en el cual los grupos hidroxilos de las nanoestructuras comparten sus pares de electrones para unirse con los iones Pb^{2+} ; y el segundo se relaciona con los procesos de intercambio iónico, en donde iones de Pb^{2+} se intercambian con los protones unidos a los grupos hidroxilo, liberando iones H^+ .

En cuanto al nanocomposito propuesto en esta investigación, *HT-FP/ZnO/ $\alpha\text{-FeOOH}$* , presenta un perfil de adsorción ascendente que a los 3 min ya alcanza un nivel de 1258.93 ± 48.93 ppm (ver **Figura. 29**). Luego, este valor es superado a los 10 min para

alcanzar valores constantes hasta los 30 min. Se resalta que los resultados obtenidos con esta muestra fueron muy superiores al resto de los materiales sintetizados. En este aspecto, se atribuye que la sinergia de los materiales que componen a este nanocomposito le permite adsorber iones de Pb^{2+} a través de las múltiples interacciones que son promovidas por cada constituyente. Por ejemplo, la clinoptilolita actúa promoviendo el intercambio catiónico para lograr unir al contaminante, ZnO facilita su adsorción física, y α -FeOOH participa con los dos posibles mecanismos descritos anteriormente. También es importante señalar que sobre los materiales que contienen α -FeOOH (nanocompositos y nanopartículas aisladas) se observa una tendencia a aumentar los niveles de adsorción de Pb^{2+} a tiempos superiores a los 3 min. Por lo tanto, se infiere que la incorporación de ZnO en *HT-FP* aumenta la adsorción a tiempos cortos (1-2 min), mientras que la incorporación de α -FeOOH aumenta la adsorción a tiempos superiores a los 3 min. Con ello se logra entonces un efecto de compensación que permite al sistema propuesto en esta investigación, adsorber de forma rápida y sostenida al Pb^{2+} del medio circundante, sin presentar fenómenos de desorción.

En la **Figura 29** también se puede notar que las nanoestructuras sintetizadas de forma aislada (*ZnO-np* y *α -FeOOH-np*) no superaron los 750 ppm de adsorción, durante el tiempo evaluado. Desde otra perspectiva, y basados en la evidencia científica encontrada en esta investigación y ya relacionada en secciones anteriores, se asume que el soporte zeolítico de *HT-FP* contribuye a reducir la aglomeración de estas nanoestructuras y, por lo tanto, mejora su dispersión. Lo anterior también impacta en el incremento del área de contacto del sistema que integra en su conjunto a todos estos materiales, favoreciendo así los niveles de adsorción en los materiales nanocompositos. Aquí se hace indispensable recordar que el área superficial determinada para el material *ZnO-np* fue menor a la encontrada para los nanocompositos, e incluso para la zeolita sin activar (ver sección 6.3.5).

En otro experimento aislado, se mezclaron los materiales *ZnO-np* y *α -FeOOH-np* en cantidades iguales, para determinar el nivel de adsorción de Pb^{2+} . Con esta mezcla se observa en la **Figura 29** un patrón de adsorción diferente al presentado por los constituyentes evaluados de forma individual. Aunque la mezcla supera los niveles de adsorción de sus componentes individuales, sigue presentando una desorción después de los 3 min de análisis. Estos resultados nos permiten afirmar que el uso directo de los materiales *ZnO-np* y α -

FeOOH-np para adsorber Pb^{2+} del agua se considera menos viable en términos económicos, ya que deberían usarse grandes cantidades de estos materiales para tratar de lograr un efecto similar al alcanzado con el material propuesto: *HT-FP/ZnO/ α -FeOOH*. Para efectos comparativos, para el año 2022, el costo del mineral natural usado como materia prima en esta investigación es de 0.5 dólares americanos por kilogramo de muestra, mientras que la producción de la misma cantidad de *ZnO-np* y *α -FeOOH-np*, representa un costo aproximado de 735 y 1000 dólares, respectivamente. En adición, el hecho de que las nanoestructuras se encuentren soportadas sobre una matriz zeolítica natural, ofrece ventajas competitivas también en aspectos de estabilidad y función, tal como se demostró en nuestros estudios de adsorción de Pb^{2+} .

6.4.2. Determinación de cinética e isoterma de adsorción

Para alcanzar una mayor comprensión de los resultados reportados en esta sección, se recomienda revisar primero las generalidades desarrolladas en la sección 7: Anexos.

En la **Figura 30** se presenta la evaluación del ajuste lineal de la muestra *HT-FP/ZnO/ α -FeOOH* para seguir una cinética de adsorción de primer orden (**Figura. 30.a**), a partir de la gráfica de $\ln(q_e - qt)$ vs tiempo. Desde esta gráfica también se estima la constante de velocidad k_1 . La **Figura 30** también muestra la tendencia del ajuste lineal de esta muestra para seguir una cinética de segundo orden (**Figura. 30.b**). Esta se evalúa graficando $\frac{t}{qt}$ vs tiempo. Los valores de q_e y k_2 son determinados desde la pendiente y el intercepto, respectivamente.

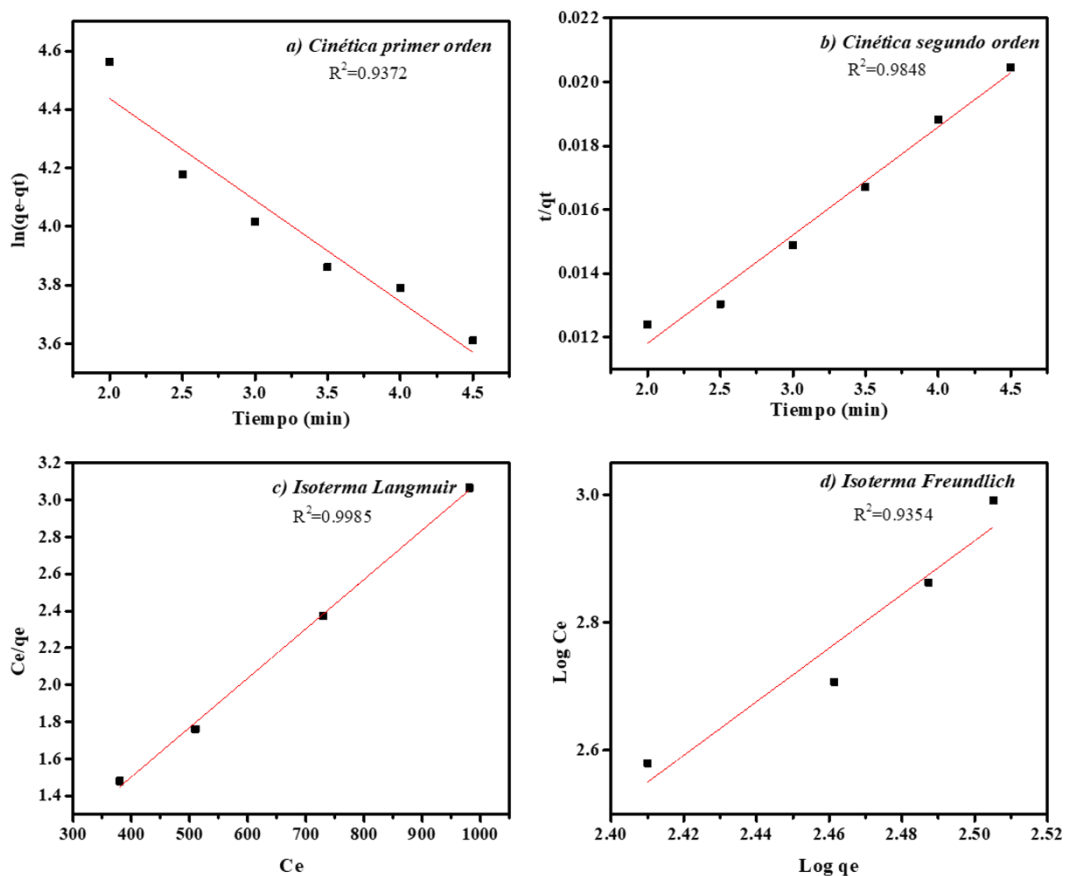


Figura 30. Ajustes de *HT-FP/ZnO/α-FeOOH* a las ecuaciones correspondientes a las cinéticas de primer orden (a), segundo orden (b), y a las isothermas de adsorción de Langmuir (c) y Freundlich (d).

El análisis de las gráficas apunta a que la cinética de segundo orden es la que mejor se ajusta al perfil de adsorción de Pb^{2+} de la muestra. El cuadrado del coeficiente de correlación (R^2) arrojado para este tipo de cinética fue de 0.9848, comparado con el 0.93772 para la cinética de primer orden. En la **Tabla 6** se resumen los resultados estimados desde las **Figuras 30 (a) y (b)**. La cinética de segundo orden también fue reportada por otros autores para la adsorción de plomo utilizando sistemas similares (Egboosiuba et al., 2022; Medykowska et al., 2022; Li et al., 2018; Alswata et al., 2017; Günay et al., 2007; Sprynsky et al., 2006).

Tabla 6. Resultados estimados desde las regresiones lineales ($y = mx + b$) de las ecuaciones de cinética de adsorción de primer y segundo orden para la adsorción de Pb^{2+} en la muestra *HT-FP/ZnO/ α -FeOOH*.

| Tipo de cinética | b | m | qe (mg/g) | k | R ² |
|------------------|-------|---------|--------------|-------------------|----------------|
| Primer orden | 5.131 | -0.3470 | 169.2031 | -0.0771 (k_1) | 0.9372 |
| Segundo orden | 0.005 | 0.0034 | 294.1176 | 0.0023 (k_2) | 0.9848 |

En la **Figura 30** se observan también las tendencias para el ajuste de la isoterma de Langmuir (**Figura. 30.c**) y de Freundlich (**Figura. 30.d**) para la muestra *HT-FP/ZnO/ α -FeOOH*. El análisis revela que el mejor ajuste se presentó para la Isoterma de Lagmuir, obteniendo un coeficiente de correlación de $R^2 = 0.9985$. La constante de Langmuir (K_L) arrojó un valor 854.18, el cual es un indicativo del grado de alta interacción entre el adsorbato y el adsorbente (Rakhym et al., 2020; Egboziuba et al., 2022). En la **Tabla 7** se resumen los parámetros estimados desde las regresiones lineales de las **Figuras 30 c y d**.

Tabla 7. Resultados estimados desde las regresiones lineales de las ecuaciones de isotermas para la adsorción de Pb^{2+} en la muestra *HT-FP/ZnO/ α -FeOOH*.

| Tipo de isoterma | b | m | Parámetros | R ² |
|------------------|-------|--------|--|----------------|
| Langmuir | 0.43 | 0.0027 | 2.31 (Q_m) 854.180 (K_L) 0.00029 (R_L) | 0.9985 |
| Freundlich | -7.56 | 4.2017 | 0.2379 ($1/n$) 0.00051 (K_f) | 0.9354 |

El hecho de que la muestra *HT-FP/ZnO/ α -FeOOH* siga una cinética de segundo orden y se ajuste a una isoterma de Langmuir, implica que la velocidad de adsorción de Pb^{2+} es proporcional al producto de la fracción de sitios de adsorción ocupados y vacíos. Esto significa que a medida que los sitios de adsorción se llenan, la velocidad de adsorción de Pb^{2+}

tiende a disminuir. Las generalidades las cinéticas e isothermas de adsorción se encuentran en la sección de Anexos.

7. CONCLUSIONES

- Una muestra de un mineral rocoso de origen natural y extraído en San Luis Potosí, México se trituró para analizar su composición cristalina por XRD y su composición química por FTIR. Esta muestra fue nombrada como *RP*, y los resultados de su análisis demostraron que contiene a la fase cristalina de la zeolita clinoptilolita, pero también que contiene impurezas como cuarzo, feldespato y otros materiales amorfos.
- Desde *RP* se logró separar dos tipos de polvo por el método de sedimentación en agua. El polvo separado de la fase flotante fue nombrado *FP*, y el polvo aislado desde la fase más densa se denominó *MP*. Todas las muestras (*RP*, *FP* y *MP*) fueron activadas para mejorar su capacidad de adsorción, mediante un tratamiento con ácido clorhídrico (HCl) y temperatura (calcinación a 400°C).
- Las caracterizaciones de las muestras de polvo activadas (*HT-RP*, *HT-FP* y *HT-MP*) por XRD y FTIR demostraron que la muestra *HT-FP* representa a la fase de clinoptilolita con menor grado de impurezas y mayor estabilidad química y térmica frente al tratamiento con HCl y calor. Por lo tanto, esta muestra fue elegida como óptima para su uso como soporte para la síntesis de nanopartículas.
- Las caracterizaciones de *HT-FP* por medio de espectroscopía XPS demostraron que el tratamiento de activación con HCl y calor promueven el proceso parcial de desaluminación y descationización de la estructura zeolítica de la muestra.
- A través del método hidrotermal se sintetizaron nanopartículas de *ZnO-np* y α -*FeOOH-np*, en ausencia del soporte zeolítico, logrando producir nanopartículas de ZnO con diferentes morfologías (hexágonos, esferas y bastones porosos) y nanoestructuras de α -*FeOOH-np* con una morfología homogénea (bastones).
- Se sintetizaron ZnO y α -FeOOH sobre la matriz zeolítica *HT-FP*, de forma secuencial, siguiendo los métodos hidrotermales usados para la síntesis de nanopartículas aisladas. Los nanocompositos generados (*HT-FP/ZnO* y *HT-FP/ZnO/ α -FeOOH*) fueron analizados por las técnicas de caracterización XRD, XPS, DLS, potencial Z, fisisorción de nitrógeno y microscopía SEM. Los resultados encontrados demostraron que los nanocompositos sí contienen ZnO y α -FeOOH.
- Todos los nanocompositos fueron sometidos a ensayos de adsorción de Pb^{2+} , evaluados por voltamperometría cíclica. Las nanoestructuras sintetizadas de forma

aislada (*ZnO-np* y *α -FeOOH-np*) también fueron incluidas en este estudio, para fines comparativos. Los resultados demostraron que el material propuesto *HT-FP/ZnO/ α -FeOOH* resultó más eficiente para adsorber Pb^{2+} disuelto en agua. Se alcanzaron niveles de adsorción superiores a los 1300 ppm de Pb^{2+} . El perfil de adsorción de esta muestra sugiere que adsorbe rápida y sostenidamente el Pb^{2+} desde el medio circundante, sin presentar desorción de dicho contaminante.

- Esta investigación logra demostrar que la fracción de polvo que usualmente es desechada en procesos de lavado de minerales rocosos puede ser aprovechada para el desarrollo de nuevos y mejorados adsorbentes, en pro de reducir la contaminación o lograr la remediación de agua.

8. PROYECCIÓN A FUTURO

Este trabajo requiere de la exploración en la variación de la concentración sistemática de la relación de *ZnO: α -FeOOH*. Con ello se podrá determinar con mayor certeza el rol que desempeña cada integrante del sistema *HT-FP/ZnO/ α -FeOOH*.

El material *HT-FP/ZnO/ α -FeOOH*, desde su diseño, contempla la posibilidad de ser aprovechado para la adsorción de otros contaminantes en agua, tales como arsénico, flúor y cadmio. Por lo tanto, requiere de una fase de exploración para evaluar su eficiencia adsorbiendo dichas sustancias.

Para evitar procesos de filtrado que faciliten la recuperación del material *HT-FP/ZnO/ α -FeOOH* desde los medios de adsorción, dicho polvo podría ser embebido en la superficie de otros materiales poliméricos continuos. De esta forma se podrían diseñar membranas de filtración que actúan adsorbiendo el contaminante, mientras simultáneamente impide el paso de bacterias o compuestos orgánicos peligrosos para la salud humana.

9. ANEXOS

9.1. Cinéticas de adsorción

La ecuación de cinética de adsorción de primer orden describe la tasa de adsorción de un soluto en una superficie sólida. La ecuación se puede expresar de la siguiente manera:

$$d\theta/dt = k(1-\theta) \quad (\text{Ecuación 1})$$

donde θ es la fracción de sitios de adsorción ocupados en la superficie, t es el tiempo, y k es la constante de velocidad de adsorción.

La ecuación de cinética de adsorción de primer orden establece que la velocidad de adsorción es proporcional a la cantidad de sitios disponibles para la adsorción en la superficie y a la cantidad de soluto que queda por adsorber. A medida que los sitios de adsorción se llenan, la velocidad de adsorción disminuye y se acerca a cero cuando todos los sitios están ocupados (Wang et al., 2016).

Esta ecuación se puede integrar para obtener una expresión para la cantidad de soluto adsorbido en función del tiempo:

$$\theta = 1 - \exp(-kt) \quad (\text{Ecuación 2})$$

donde \exp es la función exponencial y kt es la constante de velocidad de adsorción multiplicada por el tiempo.

Finalmente, esta ecuación se redefine usando la ecuación de Langergren:

$$(q_e - q_t) = \ln q_e - (k_1 t) \quad (\text{Ecuación 3})$$

Donde q_e y q_t son la cantidad de plomo adsorbido en el equilibrio y en el tiempo, respectivamente y k_1 es la constante de velocidad de adsorción (min^{-1}).

Por otro lado, la ecuación de cinética de adsorción de segundo orden describe la tasa de adsorción de un soluto en una superficie sólida cuando la velocidad de adsorción depende de la ocupación de sitios de adsorción por el soluto y la interacción entre las moléculas del soluto en la superficie. La ecuación se puede expresar de la siguiente manera:

$$d\theta/dt = k (k' - \theta) \quad (\text{Ecuación 4})$$

donde θ es la fracción de sitios de adsorción ocupados en la superficie, t es el tiempo, y k y k' son constantes de velocidad de adsorción.

La ecuación de cinética de adsorción de segundo orden establece que la velocidad de adsorción es proporcional al producto de la fracción de sitios de adsorción ocupados y la fracción de sitios de adsorción vacíos. A medida que los sitios de adsorción se llenan, la velocidad de adsorción disminuye, lo que conduce a una disminución en la tasa de adsorción.

Esta ecuación se puede integrar para obtener una expresión para la cantidad de soluto adsorbido en función del tiempo:

$$1/\theta - 1/\theta_0 = k' t \quad (\text{Ecuación 5})$$

donde θ_0 es la fracción inicial de sitios de adsorción ocupados y k' es la constante de velocidad de adsorción multiplicada por la fracción de sitios de adsorción vacíos. Esta ecuación se redefine de la siguiente forma:

$$\frac{t}{qt} = \frac{1}{k_2 qe^2} + \frac{t}{qe} \quad (\text{Ecuación 6})$$

Donde qt y qe son cantidades de plomo adsorbido en el tiempo y en el equilibrio, respectivamente, y k_2 es la constante de velocidad para la cinética de segundo orden (Wang et al., 2016).

9.2. Isotermas de adsorción

La isoterma de adsorción de Langmuir es una ecuación que describe la cantidad de soluto adsorbido en una superficie sólida a una temperatura dada en función de la concentración de soluto en la fase líquida en equilibrio con la superficie sólida (Goswami et al., 2012; Günay et al., 2007). La ecuación se puede expresar como:

$$\theta = (a c) / (1 + a c) \quad (\text{Ecuación 7})$$

donde θ es la fracción de sitios de adsorción ocupados en la superficie, c es la concentración del soluto en la fase líquida, y a es la constante de equilibrio de adsorción. La forma linealizada de la isoterma de Langmuir se expresa como:

$$q_e = \frac{Q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (\text{Ecuación 8})$$

Donde C_e es la constante de equilibrio (mg/L), q_e es la cantidad de plomo adsorbido en el equilibrio (mg/g), Q_m es la máxima capacidad de cobertura en monocapa (mg/g), K_L es la constante de la isoterma de Langmuir (L/mg).

Una constante adimensional o factor de separación (R_L) es presentada como:

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad (\text{Ecuación 9})$$

R_L es utilizado para describir la naturaleza favorable de proceso de adsorción donde $R_L > 1$ es desfavorable, $R_L=0$ es lineal e irreversible, $0 < R_L < 1$ es favorable. Una gráfica de C_e contra $\frac{C_e}{q_e}$ nos proporciona una línea recta con los valores de Q_m y K_L calculado a partir de la pendiente y el intercepto, respectivamente.

En otros términos, la isoterma de Langmuir se basa en la suposición de que los sitios de adsorción en la superficie son idénticos e independientes, y que la adsorción es un proceso de monocapa, es decir, que solo una capa de moléculas del soluto se adsorbe sobre la superficie sólida. La isoterma muestra que la cantidad de soluto adsorbido aumenta proporcionalmente con la concentración del soluto en la fase líquida hasta que se alcanza un valor máximo conocido como la capacidad de adsorción máxima.

Por otro lado, la isoterma de adsorción de Freundlich es una ecuación que describe la cantidad de soluto adsorbido en una superficie sólida a una temperatura dada en función de la concentración del soluto en la fase líquida en equilibrio con la superficie sólida (Goswami et al., 2012; Günay et al., 2007). La ecuación se puede expresar como:

$$q = K c^{(1/n)} \quad (\text{Ecuación 10})$$

donde q es la cantidad de soluto adsorbido por unidad de masa de adsorbente, c es la concentración del soluto en la fase líquida, K y n son constantes de adsorción. La forma lineal del modelo de la isoterma de Freundlich es presentada como:

$$\ln Q = \ln K_f + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (\text{Ecuación 11})$$

La isoterma es expresada como:

$$Q_e = K_f C_e^{\frac{1}{n}} \quad n > 1 \quad (\text{Ecuación 12})$$

Donde K_f es la constante de isoterma de Freundlich, n es la intensidad de adsorción, C_e es la concentración del adsorbato en el equilibrio (mg/L), Q_e es la cantidad de plomo adsorbido en el equilibrio (mg/g). La forma lineal de la ecuación anterior se expresa como:

$$\text{Log } Q_e = \text{Log } K_f + \frac{1}{n} \text{Log } C_e \quad (\text{Ecuación 13})$$

La grafica de $\text{Log } Q_e$ contra $\text{Log } C_e$ proporciona una línea recta. n y K_f se calcularon a partir de la pendiente e intercepto, respectivamente. K_f y n son constantes de Freundlich y representan la capacidad y la intensidad de adsorción, respectivamente.

A diferencia de la isoterma de Langmuir, la isoterma de Freundlich no asume que los sitios de adsorción son idénticos e independientes, y no se limita a una capa de moléculas del soluto en la superficie sólida. En su lugar, la isoterma de Freundlich describe una adsorción multicapa en la que los sitios de adsorción varían en su afinidad por el soluto.

La isoterma de Freundlich muestra que la cantidad de soluto adsorbido aumenta con la concentración del soluto en la fase líquida, pero la tasa de aumento disminuye a medida que la concentración aumenta, lo que indica una saturación gradual de los sitios de adsorción. El parámetro n describe la no-linealidad de la isoterma y se relaciona con la heterogeneidad de los sitios de adsorción.

Tanto la isoterma de Langmuir como la de Freundlich se usan comúnmente para modelar la adsorción de solutos en superficies sólidas como carbón activado, zeolitas, resinas de intercambio iónico y otros adsorbentes naturales.

9.3. Regresión lineal

Es una técnica de análisis de datos basada en predecir el valor de datos desconocidos mediante el uso de otros valores relacionados o conocidos. Es la implementación de un modelo matemático donde se involucra la variable desconocida o dependiente y la variable conocida o independiente como una ecuación lineal.

Para la obtención de una curva de calibración, se implementó el uso de regresión lineal y se obtiene una ecuación que se ajuste a la recta. Esta ecuación y gráfica, nos permite conocer y predecir valores que podrían obtenerse en una situación real. Para este trabajo, se realizó la gráfica de regresión lineal variando las concentraciones iniciales de plomo en solución, lo cual nos proporciona un cambio en el micro amperaje (μA). Esto indica que la concentración de plomo en solución es directamente proporcional a los μA obtenidos. Esto puede observarse en la **Tabla 8**.

Tabla 8. Resultados obtenidos de la concentración de plomo en solución realizando mediciones por triplicado en equipo SWASV.

| Plomo (mM) | μA | μA | μA | Promedio | Desviación estandar | Raiz cuadrada | Error |
|------------|---------------|---------------|---------------|----------|---------------------|---------------|----------|
| 1 | 2.2 | 2.4 | 2.1 | 2.23 | 0.124721913 | 1.732050808 | 0.072008 |
| 2 | 16.8 | 16.9 | 16.7 | 16.80 | 0.081649658 | 1.732050808 | 0.04714 |
| 3 | 23 | 23.1 | 23.1 | 23.07 | 0.047140452 | 1.732050808 | 0.027217 |
| 4 | 31.5 | 31.2 | 31 | 31.23 | 0.205480467 | 1.732050808 | 0.118634 |
| 5 | 38.8 | 38.5 | 38.8 | 38.70 | 0.141421356 | 1.732050808 | 0.08165 |
| 6 | 49 | 49.2 | 49 | 49.07 | 0.094280904 | 1.732050808 | 0.054433 |
| 7 | 55.2 | 55.1 | 55 | 55.10 | 0.081649658 | 1.732050808 | 0.04714 |
| 8 | 67.9 | 67.8 | 68.8 | 68.17 | 0.449691252 | 1.732050808 | 0.259629 |
| 9 | 84.7 | 84.6 | 84.6 | 84.63 | 0.047140452 | 1.732050808 | 0.027217 |
| 10 | 96.6 | 96.6 | 96.5 | 96.57 | 0.047140452 | 1.732050808 | 0.027217 |

De acuerdo a los resultados obtenidos utilizando equipo de voltamperometría de redisolución anódica de onda cuadrada (SWASV) como se aprecia en la **Tabla 8**, se procede a realizar una gráfica con los datos obtenidos, considerando en el eje X la concentración de plomo y para el eje Y, el promedio de las tres mediciones de la corriente en μA . El gráfico puede observarse en la **Figura 31**.

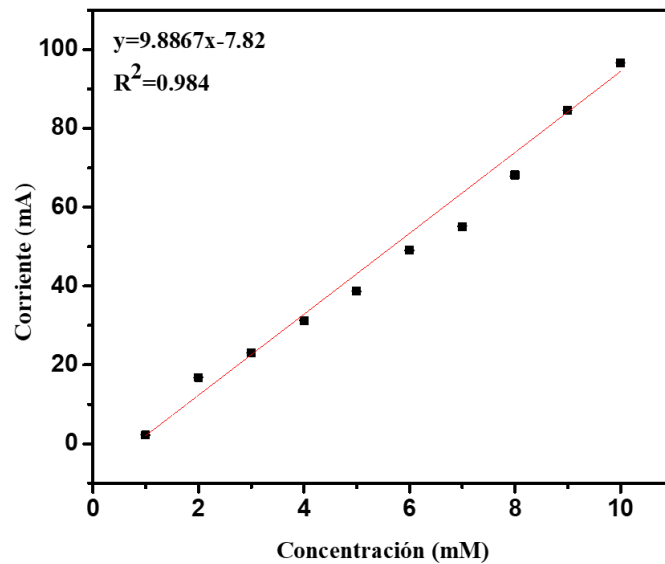


Figura 31. Regresión lineal obtenida a partir de la variación de la concentración de plomo en solución con equipo SWASV, donde se muestra la ecuación de regresión lineal y el coeficiente de correlación.

10. REFERENCIAS

- Abdel-Samad, H., & Watson, P. R. (1998). An XPS study of the adsorption of lead on goethite (α -FeOOH). *Applied Surface Science*, 136(1-2), 46-54.
- Abedi, T., & Mojiri, A. (2019). Constructed wetland modified by biochar/zeolite addition for enhanced wastewater treatment. *Environmental Technology & Innovation*, 16, 100472.
- Abukhadra, M. R., Basyouny, M. G., El-Sherbeeney, A. M., & El-Meligy, M. A. (2020). The effect of different green alkali modification processes on the clinoptilolite surface as adsorbent for ammonium ions; characterization and application. *Microporous and Mesoporous Materials*, 300, 110145.
- Ahmed, M. A., Bishay, S. T., Abd-Elwahab, S. M., & Ramadan, R. (2017). Removing lead ions from water by using nanocomposite (rare earth oxide/alumina). *Journal of Molecular Liquids*, 240, 604-612.
- Al-Gaashani, R., Radiman, S., Daud, A. R., Tabet, N., & Al-Douri, Y. J. C. I. (2013). XPS and optical studies of different morphologies of ZnO nanostructures prepared by microwave methods. *Ceramics International*, 39(3), 2283-2292.
- Alswata, A. A., Ahmad, M. B., Al-Hada, N. M., Kamari, H. M., Hussein, M. Z. B., & Ibrahim, N. A. (2017). Preparation of Zeolite/Zinc Oxide Nanocomposites for toxic metals removal from water. *Results in physics*, 7, 723-731.
- Alver, B. E., & Sakizci, M. (2015). Influence of acid treatment on structure of clinoptilolite tuff and its adsorption of methane. *Adsorption*, 21(5), 391-399.
- Amani-Ghadim, A. R., Alizadeh, S., Khodam, F., & Rezvani, Z. (2015). Synthesis of rod-like α -FeOOH nanoparticles and its photocatalytic activity in degradation of an azo dye: Empirical kinetic model development. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 408, 60-68.
- Ambrozova, P., Kynicky, J., Urubek, T., & Nguyen, V. D. (2017). Synthesis and modification of clinoptilolite. *Molecules*, 22(7), 1107.
- Ardekani, P. S., Karimi, H., Ghaedi, M., Asfaram, A., & Purkait, M. K. (2017). Ultrasonic assisted removal of methylene blue on ultrasonically synthesized zinc

hydroxide nanoparticles on activated carbon prepared from wood of cherry tree: experimental design methodology and artificial neural network. *Journal of Molecular Liquids*, 229, 114-124.

- Arguello, S. A., Stanhaus, C., Padilha, J. C., Cabeça, L. F., Ferrari, J. L., & Góes, M. S. (2019). Use of ionic liquid TEA-PS. BF₄ as media synthesis of ZnO based on coprecipitation method. *Journal of Alloys and Compounds*, 810, 151835.
- Argun, M. E., Dursun, S., Karatas, M., & Gürü, M. (2008). Activation of pine cone using Fenton oxidation for Cd (II) and Pb (II) removal. *Bioresource technology*, 99(18), 8691-8698.
- Ates, A., & Hardacre, C. (2012). The effect of various treatment conditions on natural zeolites: Ion exchange, acidic, thermal and steam treatments. *Journal of colloid and interface science*, 372(1), 130-140.
- Barik, R., Jena, B. K., & Mohapatra, M. (2017). Metal doped mesoporous FeOOH nanorods for high performance supercapacitors. *RSC advances*, 7(77), 49083-49090.
- Bayrami, A., Haghgoie, S., Pouran, S. R., Arvanag, F. M., & Habibi-Yangjeh, A. (2020). Synergistic antidiabetic activity of ZnO nanoparticles encompassed by *Urtica dioica* extract. *Advanced Powder Technology*, 31(5), 2110-2118.
- Bazazi, S., Arsalani, N., Khataee, A., & Tabrizi, A. G. (2018). Comparison of ball milling-hydrothermal and hydrothermal methods for synthesis of ZnO nanostructures and evaluation of their photocatalytic performance. *Journal of industrial and engineering chemistry*, 62, 265-272.
- Benning, L. G., Wilkin, R. T., & Barnes, H. L. (2000). Solubility and stability of zeolites in aqueous solution: II. Calcic clinoptilolite and mordenite. *American Mineralogist*, 85(3-4), 495-508.
- Bharathi, D., Diviya Josebin, M., Vasantharaj, S., & Bhuvaneshwari, V. (2018). Biosynthesis of silver nanoparticles using stem bark extracts of *Diospyros montana* and their antioxidant and antibacterial activities. *Journal of Nanostructure in Chemistry*, 8(1), 83-92.
- Brunauer, S., Emmett, P. H., & Teller, E. (1938). Adsorption of gases in multimolecular layers. *Journal of the American chemical society*, 60(2), 309-319.

- Bulcha, B., Leta Tesfaye, J., Anatol, D., Shanmugam, R., Dwarampudi, L. P., Nagaprasad, N., ... & Krishnaraj, R. (2021). Synthesis of zinc oxide nanoparticles by hydrothermal methods and spectroscopic investigation of ultraviolet radiation protective properties. *Journal of Nanomaterials*, 2021.
- Burris, L. E., & Juenger, M. C. (2020). Effect of calcination on the reactivity of natural clinoptilolite zeolites used as supplementary cementitious materials. *Construction and Building Materials*, 258, 119988.
- Caliskan, S. (2012). Physicochemical characterization of natural zeolite from Sivas-Yavru region. Anadolu University. Physics, Master's Thesis. Eskisehir, Turkey.
- Castañeda-Juárez, M., Martínez-Miranda, V., Almazán-Sánchez, P. T., Linares-Hernández, I., Santoyo-Tepole, F., & Vázquez-Mejía, G. (2019). Synthesis of TiO₂ catalysts doped with Cu, Fe, and Fe/Cu supported on clinoptilolite zeolite by an electrochemical-thermal method for the degradation of diclofenac by heterogeneous photocatalysis. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 380, 111834.
- Charkhi, A., Kazemian, H., & Kazemeini, M. (2010). Optimized experimental design for natural clinoptilolite zeolite ball milling to produce nano powders. *Powder Technology*, 203(2), 389-396.
- Chi Tien. (2019a). Introduction. *Introduction to adsorption*. Elsevier, 1-6.
- Chi Tien. (2019b). Adsorbents. *Introduction to adsorption*. Elsevier, 7-21.
- Cornell, R. M., & Schwertmann, U. (2003). *The iron oxides: structure, properties, reactions, occurrences and uses*. John Wiley & Sons.
- Cortés, J. L., Bautista, F., Delgado, C., Quintana, P., Aguilar, D., García, A., ... & Gogichaishvili, A. (2017). Spatial distribution of heavy metals in urban dust from Ensenada, Baja California, México. *Revista Chapingo. Serie Ciencias Forestales y del Ambiente*, 23(1), 47-60.
- Darvishi, E., Kahrizi, D., & Arkan, E. (2019). Comparison of different properties of zinc oxide nanoparticles synthesized by the green (using *Juglans regia* L. leaf extract) and chemical methods. *Journal of Molecular Liquids*, 286, 110831.

- Das, J., Pradhan, S. K., Sahu, D. R., Mishra, D. K., Sarangi, S. N., Nayak, B. B., ... & Roul, B. K. (2010). Micro-Raman and XPS studies of pure ZnO ceramics. *Physica B: Condensed Matter*, 405(10), 2492-2497.
- Davarpanah, E., Armandi, M., Hernández, S., Fino, D., Arletti, R., Bensaid, S., & Piumetti, M. (2020). CO₂ capture on natural zeolite clinoptilolite: Effect of temperature and role of the adsorption sites. *Journal of Environmental Management*, 275, 111229.
- de Yuso, M. D. V. M. (2016). Aplicaciones de la espectroscopía fotoelectrónica de rayos X en la caracterización de materiales funcionales (Doctoral dissertation, Universidad de Málaga).
- Egbosiuba, T. C., Egwunyenga, M. C., Tijani, J. O., Mustapha, S., Abdulkareem, A. S., Kovo, A. S., ... & Lisak, G. (2022). Activated multi-walled carbon nanotubes decorated with zero valent nickel nanoparticles for arsenic, cadmium and lead adsorption from wastewater in a batch and continuous flow modes. *Journal of Hazardous Materials*, 423, 126993.
- Eivazihollagh, A., Svanedal, I., Edlund, H., & Norgren, M. (2019). On chelating surfactants: Molecular perspectives and application prospects. *Journal of Molecular Liquids*, 278, 688-705.
- Elaiopoulos, K., Perraki, T., & Grigoropoulou, E. (2008). Mineralogical study and porosimetry measurements of zeolites from Scaloma area, Thrace, Greece. *Microporous and Mesoporous Materials*, 112(1-3), 441-449.
- Elaiopoulos, K., Perraki, T., & Grigoropoulou, E. (2010). Monitoring the effect of hydrothermal treatments on the structure of a natural zeolite through a combined XRD, FTIR, XRF, SEM and N₂-porosimetry analysis. *Microporous and Mesoporous Materials*, 134(1-3), 29-43.
- Erdem, E., Karapinar, N., & Donat, R. (2004). The removal of heavy metal cations by natural zeolites. *Journal of colloid and interface science*, 280(2), 309-314.
- Escudero, R., & Escamilla, R. (2011). Ferromagnetic behavior of high-purity ZnO nanoparticles. *Solid State Communications*, 151(2), 97-101.
- Erdoğan, B., & Dikmen, G. (2020). Effect of the acid type on clinoptilolite-rich tuff for hydrogen storage. *International Journal of Hydrogen Energy*, 45(3), 2017-2021.

- Ersoy, B., & Çelik, M. S. (2002). Electrokinetic properties of clinoptilolite with mono-and multivalent electrolytes. *Microporous and Mesoporous Materials*, 55(3), 305-312.
- Fan, J., Zhao, Z., Ding, Z., & Liu, J. (2018). Synthesis of different crystallographic FeOOH catalysts for peroxymonosulfate activation towards organic matter degradation. *RSC advances*, 8(13), 7269-7279.
- Fontmorin, J. M., & Sillanpää, M. (2017). Dewatering and removal of metals from urban anaerobically digested sludge by Fenton's oxidation. *Environmental technology*, 38(4), 495-505.
- Gan, Y. X., Jayatissa, A. H., Yu, Z., Chen, X., & Li, M. (2020). Hydrothermal synthesis of nanomaterials. *Journal of Nanomaterials*, 2020.
- Garcia-Basabe, Y., Rodriguez-Iznaga, I., de Menorval, L. C., Llewellyn, P., Maurin, G., Lewis, D. W., ... & Ruiz-Salvador, A. R. (2010). Step-wise dealumination of natural clinoptilolite: Structural and physicochemical characterization. *Microporous and Mesoporous Materials*, 135(1-3), 187-196.
- Goswami, A., Raul, P. K., & Purkait, M. K. (2012). Arsenic adsorption using copper (II) oxide nanoparticles. *Chemical engineering research and design*, 90(9), 1387-1396.
- Greczynski, G., & Hultman, L. (2020). X-ray photoelectron spectroscopy: towards reliable binding energy referencing. *Progress in Materials Science*, 107, 100591.
- Günay, A., Arslankaya, E., & Tosun, I. (2007). Lead removal from aqueous solution by natural and pretreated clinoptilolite: adsorption equilibrium and kinetics. *Journal of hazardous materials*, 146(1-2), 362-371.
- Gutiérrez Martínez, J. D. J. (2016). Efecto del Mn en el hábito cristalino de los (oxi) hidróxidos de hierro anclados en carbón activado: adsorción de As (V) (Tesis de maestría).
- Hasnidawani, J. N., Azlina, H. N., Norita, H., Bonnia, N. N., Ratim, S., & Ali, E. S. (2016). Synthesis of ZnO nanostructures using sol-gel method. *Procedia Chemistry*, 19, 211-216.
- Hawash, H. B., Chmielewska, E., Netriová, Z., Majzlan, J., Pálková, H., Hudec, P., & Sokolík, R. (2018). Innovative comparable study for application of iron

oxyhydroxide and manganese dioxide modified clinoptilolite in removal of Zn (II) from aqueous medium. *Journal of environmental chemical engineering*, 6(5), 6489-6503.

- Heidari, Z., Alizadeh, R., Ebadi, A., Oturan, N., & Oturan, M. A. (2020). Efficient photocatalytic degradation of furosemide by a novel sonoprecipitated ZnO over ion exchanged clinoptilolite nanorods. *Separation and Purification Technology*, 242, 116800.
- Hernandez, M. A., Rojas, F., & Lara, V. H. (2000). Nitrogen-sorption characterization of the microporous structure of clinoptilolite-type zeolites. *Journal of Porous Materials*, 7, 443-454.
- Hernández-Huesca, R., Díaz, L., & Aguilar-Armenta, G. (1999). Adsorption equilibria and kinetics of CO₂, CH₄ and N₂ in natural zeolites. *Separation and Purification Technology*, 15(2), 163-173.
- Hiemstra, T., & Van Riemsdijk, W. H. (2000). Fluoride adsorption on goethite in relation to different types of surface sites. *Journal of Colloid and interface Science*, 225(1), 94-104.
- Huang, Y., Wang, W., Feng, Q., & Dong, F. (2017). Preparation of magnetic clinoptilolite/CoFe₂O₄ composites for removal of Sr²⁺ from aqueous solutions: kinetic, equilibrium, and thermodynamic studies. *Journal of Saudi Chemical Society*, 21(1), 58-66.
- Islam, M. T., Dominguez, A., Turley, R. S., Kim, H., Sultana, K. A., Shuvo, M. A. I., ... & Noveron, J. C. (2019). Development of photocatalytic paint based on TiO₂ and photopolymer resin for the degradation of organic pollutants in water. *Science of The Total Environment*, 135406.
- Islamoglu, S., Yilmaz, L., & Ozbelge, H. O. (2006). Development of a precipitation based separation scheme for selective removal and recovery of heavy metals from cadmium rich electroplating industry effluents. *Separation science and technology*, 41(15), 3367-3385.
- Jawed, A., Saxena, V., & Pandey, L. M. (2020). Engineered nanomaterials and their surface functionalization for the removal of heavy metals: A review. *Journal of Water Process Engineering*, 33, 101009.

- Jha B., Singh D.N. Fly Ash Zeolites. Volume 78. Springer; Singapore: 2016. Basics of Zeolites; 5–31.
- Joseph, L., Jun, B. M., Flora, J. R., Park, C. M., & Yoon, Y. (2019). Removal of heavy metals from water sources in the developing world using low-cost materials: A review. *Chemosphere*.
- Kamaraj, M., Srinivasan, N. R., Assefa, G., Adugna, A. T., & Kebede, M. (2020). Facile development of sunlit ZnO nanoparticles-activated carbon hybrid from pernicious weed as an operative nano-adsorbent for removal of methylene blue and chromium from aqueous solution: extended application in tannery industrial wastewater. *Environmental Technology & Innovation*, 17, 100540.
- Kennedy, D. A., Mujčin, M., Abou-Zeid, C., & Tezel, F. H. (2019). Cation exchange modification of clinoptilolite—thermodynamic effects on adsorption separations of carbon dioxide, methane, and nitrogen. *Microporous and Mesoporous Materials*, 274, 327-341.
- Korkuna, O., Leboda, R., Skubiszewska-Zie, B. J., Vrublevs'Ka, T., Gun'Ko, V. M., & Ryczkowski, J. (2006). Structural and physicochemical properties of natural zeolites: clinoptilolite and mordenite. *Microporous and mesoporous materials*, 87(3), 243-254.
- Kozisek, F. (2005). Health risks from drinking demineralised water. *Nutrients in drinking water*, 1(1), 148-163.
- Krehula, S., Ristić, M., Petrović, Ž., Krehula, L. K., Mitar, I., & Musić, S. (2019). Effects of Cu doping on the microstructural, thermal, optical and photocatalytic properties of α -FeOOH and α -Fe₂O₃ 1D nanoparticles. *Journal of Alloys and Compounds*, 802, 290-300.
- Król, M. (2019). Hydrothermal synthesis of zeolite aggregate with potential use as a sorbent of heavy metal cations. *Journal of Molecular Structure*, 1183, 353-359.
- Król, M. K., & Jeleń, P. (2021). The effect of heat treatment on the structure of zeolite A. *Materials*, 14(16), 4642.
- Kumaresan, N., Ramamurthi, K., Babu, R. R., Sethuraman, K., & Babu, S. M. (2017). Hydrothermally grown ZnO nanoparticles for effective photocatalytic activity. *Applied Surface Science*, 418, 138-146.

- Kukobat, R., Škrbić, R., Massiani, P., Baghdad, K., Launay, F., Sarno, M., ... & Atlagić, S. G. (2022). Thermal and structural stability of microporous natural clinoptilolite zeolite. *Microporous and Mesoporous Materials*, 341, 112101.
- Lahmar, H., Benamira, M., Douafer, S., Messaadia, L., Boudjerda, A., & Trari, M. (2020). Photocatalytic degradation of methyl orange on the novel hetero-system La₂NiO₄/ZnO under solar light. *Chemical Physics Letters*, 742, 137132.
- Lassoued, A., Lassoued, M. S., Dkhil, B., Ammar, S., & Gadri, A. (2018a). Synthesis, photoluminescence and Magnetic properties of iron oxide (α -Fe₂O₃) nanoparticles through precipitation or hydrothermal methods. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, 101, 212-219.
- Lassoued, A., Lassoued, M. S., Dkhil, B., Ammar, S., & Gadri, A. (2018b). Synthesis, structural, morphological, optical and magnetic characterization of iron oxide (α -Fe₂O₃) nanoparticles by precipitation method: effect of varying the nature of precursor. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, 97, 328-334.
- Le, A. T., Pung, S. Y., Sreekantan, S., & Matsuda, A. (2019). Mechanisms of removal of heavy metal ions by ZnO particles. *Heliyon*, 5(4), e01440.
- Li, F., Geng, D., & Cao, Q. (2015). Adsorption of As (V) on aluminum-, iron-, and manganese-(oxyhydr) oxides: equilibrium and kinetics. *Desalination and Water Treatment*, 56(7), 1829-1838.
- Li, Z., Wang, L., Meng, J., Liu, X., Xu, J., Wang, F., & Brookes, P. (2018). Zeolite-supported nanoscale zero-valent iron: new findings on simultaneous adsorption of Cd (II), Pb (II), and As (III) in aqueous solution and soil. *Journal of hazardous materials*, 344, 1-11.
- Liu, H., Chen, T., & Frost, R. L. (2014). An overview of the role of goethite surfaces in the environment. *Chemosphere*, 103, 1-11.
- Liu, X., Xie, W., Cui, X., Tan, Z., Cao, J., & Chen, Y. (2018). Clinoptilolite tailored to methane or nitrogen selectivity through different temperature treatment. *Chemical Physics Letters*, 707, 75-79.
- López, J. G. P., Pichardo, O. H. G., Escobar, J. A. P., del Río, D. A. D. H., Méndez, H. I., & Rodríguez, L. M. G. (2021). Photocatalytic degradation of metoprolol in aqueous medium using a TiO₂/natural zeolite composite. *Fuel*, 284, 119030.

- Machiels, L., Garces, D., Snellings, R., Vilema, W., Morante, F., Paredes, C., & Elsen, J. (2014). Zeolite occurrence and genesis in the Late-Cretaceous Cayo arc of Coastal Ecuador: Evidence for zeolite formation in cooling marine pyroclastic flow deposits. *Applied Clay Science*, 87, 108-119.
- Margeta, K., Logar, N. Z., Šiljeg, M., & Farkaš, A. (2013). Natural zeolites in water treatment—how effective is their use. *Water treatment*, 5, 81-112.
- Marsalek, R. (2014). Particle size and zeta potential of ZnO. *APCBEE procedia*, 9, 13-17.
- Mc Bride, M. B. (1989). Surface chemistry of soil minerals. *Minerals in soil environments*, 1, 35-88.
- Medykowska, M., Wiśniewska, M., Szewczuk-Karpisz, K., & Panek, R. (2022). Interaction mechanism of heavy metal ions with the nanostructured zeolites surface—adsorption, electrokinetic and XPS studies. *Journal of Molecular Liquids*, 119144.
- Miądlicki, P., Wróblewska, A., Kiełbasa, K., Koren, Z. C., & Michalkiewicz, B. (2021). Sulfuric acid modified clinoptilolite as a solid green catalyst for solvent-free α -pinene isomerization process. *Microporous and Mesoporous Materials*, 324, 111266.
- Milanti, A., Matikainen, V., Koivuluoto, H., Bolelli, G., Lusvarghi, L., & Vuoristo, P. (2015). Effect of spraying parameters on the microstructural and corrosion properties of HVOF-sprayed Fe–Cr–Ni–B–C coatings. *Surface and Coatings Technology*, 277, 81-90.
- Minceva, M., Fajgar, R., Markovska, L., & Meshko, V. (2008). Comparative study of Zn²⁺, Cd²⁺, and Pb²⁺ removal from water solution using natural clinoptilolitic zeolite and commercial granulated activated carbon. *Equilibrium of adsorption. Separation Science and Technology*, 43(8), 2117-2143.
- Misaelides, P., Godelitsas, A., Link, F., & Baumann, H. (1996). Application of the ²⁷Al (p, γ) ²⁸Si nuclear reaction to the characterization of the near-surface layers of acid-treated HEU-type zeolite crystals. *Microporous Materials*, 6(1), 37-42.
- Molinari, R., & Argurio, P. (2017). Arsenic removal from water by coupling photocatalysis and complexation-ultrafiltration processes: a preliminary study. *Water research*, 109, 327-336.

- Möller, A., Grahn, A., & Welander, U. (2004). Precipitation of heavy metals from landfill leachates by microbially-produced sulphide. *Environmental technology*, 25(1), 69-77.
- Moradi, M., Karimzadeh, R., & Moosavi, E. S. (2018). Modified and ion exchanged clinoptilolite for the adsorptive removal of sulfur compounds in a model fuel: New adsorbents for desulfurization. *Fuel*, 217, 467-477.
- Moreira, V. R., Lebron, Y. A. R., de Souza Santos, L. V., & Amaral, M. C. S. (2022). Low-cost recycled end-of-life reverse osmosis membranes for water treatment at the point-of-use. *Journal of Cleaner Production*, 132495.
- Mortazavi, N., Bahadori, M., Marandi, A., Tangestaninejad, S., Moghadam, M., Mirkhani, V., & Mohammadpoor-Baltork, I. (2021). Enhancement of CO₂ adsorption on natural zeolite, modified clinoptilolite with cations, amines and ionic liquids. *Sustainable Chemistry and Pharmacy*, 22, 100495.
- Moteriya, P., Padalia, H., & Chanda, S. (2017). Characterization, synergistic antibacterial and free radical scavenging efficacy of silver nanoparticles synthesized using *Cassia roxburghii* leaf extract. *Journal of Genetic Engineering and Biotechnology*, 15(2), 505-513.
- Mozgawa, W. (2000). The influence of some heavy metals cations on the FTIR spectra of zeolites. *Journal of Molecular Structure*, 555(1-3), 299-304.
- Nejadshafiee, V., & Islami, M. R. (2019). Adsorption capacity of heavy metal ions using sultone-modified magnetic activated carbon as a bio-adsorbent. *Materials Science and Engineering: C*, 101, 42-52.
- Nezamzadeh-Ejhieh, A., & Tavakoli-Ghinani, S. (2014). Effect of a nano-sized natural clinoptilolite modified by the hexadecyltrimethyl ammonium surfactant on cephalexin drug delivery. *Comptes Rendus Chimie*, 17(1), 49-61.
- Nikolov, A., Nugteren, H., & Rostovsky, I. (2020). Optimization of geopolymers based on natural zeolite clinoptilolite by calcination and use of aluminate activators. *Construction and Building Materials*, 243, 118257.
- Nnaji, C. O., Jeevanandam, J., Chan, Y. S., Danquah, M. K., Pan, S., & Barhoum, A. (2018). Engineered nanomaterials for wastewater treatment: Current and future trends. In *Fundamentals of Nanoparticles*. Elsevier, 129-168.

- O'Connor, D., Hou, D., Ye, J., Zhang, Y., Ok, Y. S., Song, Y., ... & Tian, L. (2018). Lead-based paint remains a major public health concern: A critical review of global production, trade, use, exposure, health risk, and implications. *Environment international*, 121, 85-101.
- Olad, A., & Naseri, B. (2010). Preparation, characterization and anticorrosive properties of a novel polyaniline/clinoptilolite nanocomposite. *Progress in Organic Coatings*, 67(3), 233-238.
- Osonio, A. P., & Olegario-Sanchez, E. M. (2017, December). Hydrophobic surface functionalization of Philippine natural zeolite for a targeted oil remediation application. In *AIP Conference Proceedings* (Vol. 1901, No. 1). AIP Publishing LLC. 080003.
- Ozkan, A., Sener, A. G., & Ucbeyiay, H. (2018). Investigation of coagulation and electrokinetic behaviors of clinoptilolite suspension with multivalent cations. *Separation Science and Technology*, 53(5), 823-832.
- Parvin, F., Rikta, S. Y., & Tareq, S. M. (2019). Application of Nanomaterials for the Removal of Heavy Metal From Wastewater. In *Nanotechnology in Water and Wastewater Treatment*. Elsevier, 137-157.
- Perraki, T., & Orfanoudaki, A. (2004). Mineralogical study of zeolites from Pentalofos area, Thrace, Greece. *Applied Clay Science*, 25(1-2), 9-16.
- Petrakakis, Y., Mylona, E., Georgantas, D., & Grigoropoluou, H. (2007). Leaching of lead from clinoptilolite at acidic conditions. *J. Global NEST*, 9, 207-213.
- Pradeep, T. (2009). Noble metal nanoparticles for water purification: a critical review. *Thin solid films*, 517(24), 6441-6478.
- Primo, J. D. O., Bittencourt, C., Acosta, S., Sierra-Castillo, A., Colomer, J. F., Jaeger, S., ... & Anaissi, F. J. (2020). Synthesis of Zinc Oxide Nanoparticles by Ecofriendly Routes: Adsorbent for Copper Removal From Wastewater. *Frontiers in Chemistry*, 8, 1100.
- Radosavljević-Mihajlović, A. S., Dondur, V. T., Daković, A. S., Lemić, J. B., & Tomašević-Čanović, M. R. (2004). Physicochemical and structural characteristics of HEU-type zeolitic tuff treated by hydrochloric acid. *Journal of the Serbian Chemical Society*, 69(4), 273-282.

- Radosavljević-Mihajlović, A. S., Dondur, V. T., Daković, A. S., Lemić, J. B., & Tomašević-Čanović, M. R. (2004). Physicochemical and structural characteristics of HEU-type zeolitic tuff treated by hydrochloric acid. *Journal of the Serbian Chemical Society*, 69(4), 273-282.
- Rahimi, S., Moattari, R. M., Rajabi, L., Derakhshan, A. A., & Keyhani, M. (2015a). Iron oxide/hydroxide (α , γ -FeOOH) nanoparticles as high potential adsorbents for lead removal from polluted aquatic media. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 23, 33-43.
- Rahimi, S., Moattari, R. M., Rajabi, L., & Derakhshan, A. A. (2015b). Optimization of lead removal from aqueous solution using goethite/chitosan nanocomposite by response surface methodology. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 484, 216-225.
- Rajamani, M., & Rajendrakumar, K. (2019). Chitosan-boehmite desiccant composite as a promising adsorbent towards heavy metal removal. *Journal of environmental management*, 244, 257-264.
- Rajic, N., Stojakovic, D., Daneu, N., & Recnik, A. (2011). The formation of oxide nanoparticles on the surface of natural clinoptilolite. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 72(6), 800-803.
- Rakhym, A. B., Seilkhanova, G. A., & Kurmanbayeva, T. S. (2020). Adsorption of lead (II) ions from water solutions with natural zeolite and chamotte clay. *Materials Today: Proceedings*, 31, 482-485.
- Roberge, D. M., Hausmann, H., & Hölderich, W. F. (2002). Dealumination of zeolite beta by acid leaching: a new insight with two-dimensional multi-quantum and cross polarization ^{27}Al MAS NMR. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 4(13), 3128-3135.
- Rodrigues, J., Hatami, T., Rosa, J. M., Tambourgi, E. B., & Mei, L. H. I. (2020). Photocatalytic degradation using ZnO for the treatment of RB 19 and RB 21 dyes in industrial effluents and mathematical modeling of the process. *Chemical Engineering Research and Design*, 153, 294-305.

- Romero, A., Santos, A., Cordero, T., Rodríguez-Mirasol, J., Rosas, J. M., & Vicente, F. (2011). Soil remediation by Fenton-like process: phenol removal and soil organic matter modification. *Chemical engineering journal*, 170(1), 36-43.
- Rout, K., Dash, A., Mohapatra, M., & Anand, S. (2014). Manganese doped goethite: Structural, optical and adsorption properties. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2(1), 434-443.
- Ruiz-Serrano, D., Flores-Acosta, M., Conde-Barajas, E., Ramirez-Rosales, D., Yáñez-Limón, J. M., & Ramírez-Bon, R. (2010). Study by XPS of different conditioning processes to improve the cation exchange in clinoptilolite. *Journal of Molecular Structure*, 980(1-3), 149-155.
- Safari, S., Khoshbin, R., & Karimzadeh, R. (2019). Beneficial use of ultrasound irradiation in synthesis of beta-clinoptilolite composite used in heavy oil upgrading process. *RSC advances*, 9(29), 16797-16811.
- Sagadevan, S., Pal, K., Chowdhury, Z. Z., & Foley, M. (2017). Controllable synthesis of Graphene/ZnO-nanocomposite for novel switching. *Journal of Alloys and Compounds*, 728, 645-654.
- Sandhu, R., Singh, N., Dhankhar, J., Kama, G., & Sharma, R. (2018). Dynamic light scattering (DLS) technique, principle, theoretical considerations and applications. *Nanotechnol. Biochem. Tech. Assess. Qual. Saf. Milk Milk Prod*, 135-137.
- Shakir, M., Faraz, M., Sherwani, M. A., & Al-Resayes, S. I. (2016). Photocatalytic degradation of the Paracetamol drug using Lanthanum doped ZnO nanoparticles and their in-vitro cytotoxicity assay. *Journal of Luminescence*, 176, 159-167.
- Shamsudin, M. S., & Shahadat, M. (2019). Cellulose/bentonite-zeolite composite adsorbent material coating for treatment of N-based antiseptic cationic dye from water. *Journal of Water Process Engineering*, 29, 100764.
- Shen, M., Liu, W., Zeb, A., Lian, J., Wu, J., & Lin, M. (2022). Bioaccumulation and phytotoxicity of ZnO nanoparticles in soil-grown *Brassica chinensis* L. and potential risks. *Journal of environmental management*, 306, 114454.
- Sobuś, N., Król, M., Piotrowski, M., Michorczyk, B., Czekaj, I., Kornaus, K., ... & Komarek, S. (2022). Conversion of dihydroxyacetone to carboxylic acids on

pretreated clinoptilolite modified with iron, copper, and cobalt. *Catalysis Communications*, 106509.

- Sprynskyy, M., Golembiewski, R., Trykowski, G., & Buszewski, B. (2010). Heterogeneity and hierarchy of clinoptilolite porosity. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 71(9), 1269-1277.
- Sprynskyy, M., Buszewski, B., Terzyk, A. P., & Namieśnik, J. (2006). Study of the selection mechanism of heavy metal (Pb^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , and Cd^{2+}) adsorption on clinoptilolite. *Journal of colloid and interface science*, 304(1), 21-28.
- Sulaiman, K. O., Sajid, M., & Alhooshani, K. (2020). Application of porous membrane bag enclosed alkaline treated Y-Zeolite for removal of heavy metal ions from water. *Microchemical Journal*, 152, 104289.
- Šuligoj, A., Pavlović, J., Arčon, I., Rajić, N., & Novak Tušar, N. (2020). SnO₂-containing clinoptilolite as a composite photocatalyst for dyes removal from wastewater under solar light. *Catalysts*, 10(2), 253.
- Sun, Z., Feng, X., & Hou, W. (2007). Morphology-controlled synthesis of α -FeOOH and its derivatives. *Nanotechnology*, 18(45), 455607.
- Sydoruk, V., Vasylechko, V., Khyzhun, O., Gryshchouk, G., Khalameida, S., & Vasylechko, L. (2021). Effect of high-energy milling on the structure, some physicochemical and photocatalytic properties of clinoptilolite. *Applied Catalysis A: General*, 610, 117930.
- Tadic, M., Trpkov, D., Kopanja, L., Vojnovic, S., & Panjan, M. (2019). Hydrothermal synthesis of hematite (α -Fe₂O₃) nanoparticle forms: Synthesis conditions, structure, particle shape analysis, cytotoxicity and magnetic properties. *Journal of Alloys and Compounds*, 792, 599-609.
- Tanaka, H., Yamasaki, N., Muratani, M., & Hino, R. (2003). Structure and formation process of (K, Na)-clinoptilolite. *Materials Research Bulletin*, 38(4), 713-722.
- Tang, Q., Wang, K., Su, J., Shen, Y., Yang, S., Ge, Y., & Cui, X. (2019). Facile fabrication of inorganic polymer microspheres as adsorbents for removing heavy metal ions. *Materials Research Bulletin*, 113, 202-208.
- Tanwar, S., & Mathur, D. (2021). Hydrothermal synthesis and characterization of zinc oxide nanoplates. *Materials Today: Proceedings*, 43(14), 4647-4651.

- Tauanov, Z., Tsakiridis, P. E., Mikhalovsky, S. V., & Inglezakis, V. J. (2018). Synthetic coal fly ash-derived zeolites doped with silver nanoparticles for mercury (II) removal from water. *Journal of environmental management*, 224, 164-171.
- Thomas, W. J., & Crittenden, B. D. (1998a). The development of adsorption technology. *Adsorption Technology and Design*. Butterworth-Heinemann, 1-7. <https://doi.org/10.1016/B978-075061959-2/50002-1>.
- Thomas, W. J., & Crittenden, B. D. (1998b). Adsorbents. *Adsorption Technology and Design*. Butterworth-Heinemann, 8-30. <https://doi.org/10.1016/B978-075061959-2/50003-3>.
- Torres-Rodriguez, J. Soto, G., Lopez, J., Portillo-López, A., Hernández-López, E.L., Vargas, E., Elizalde, J.T., Flores, D.L., Muñoz-Muñoz, F. (2019). Cobalt-zinc ferrite and magnetite SiO₂ nanocomposite powder for magnetic extraction of DNA. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 91, 33-43.
- Tso, C. P., Zhung, C. M., Shih, Y. H., Tseng, Y. M., Wu, S. C., & Doong, R. A. (2010). Stability of metal oxide nanoparticles in aqueous solutions. *Water science and technology*, 61(1), 127-133.
- Uddin, M. K. (2017). A review on the adsorption of heavy metals by clay minerals, with special focus on the past decade. *Chemical Engineering Journal*, 308, 438-462.
- Uheida, A., Mohamed, A., Belaqziz, M., & Nasser, W. S. (2019). Photocatalytic degradation of Ibuprofen, Naproxen, and Cetirizine using PAN-MWCNT nanofibers crosslinked TiO₂-NH₂ nanoparticles under visible light irradiation. *Separation and Purification Technology*, 212, 110-118.
- Velsankar, K., Venkatesan, A., Muthumari, P., Suganya, S., Mohandoss, S., & Sudhahar, S. (2022). Green inspired synthesis of ZnO nanoparticles and its characterizations with biofilm, antioxidant, anti-inflammatory, and anti-diabetic activities. *Journal of Molecular Structure*, 1255, 132420.
- Villalobos, M., Merino-Sánchez, C., Hall, C., Grieshop, J., Gutiérrez-Ruiz, M. E., & Handley, M. A. (2009). Lead (II) detection and contamination routes in environmental sources, cookware and home-prepared foods from Zimatlán, Oaxaca, Mexico. *Science of the total environment*, 407(8), 2836-2844.

- Villalobos, M., Trotz, M. A., & Leckie, J. O. (2003). Variability in goethite surface site density: evidence from proton and carbonate sorption. *Journal of Colloid and Interface Science*, 268(2), 273-287.
- Waghmare, S. S., & Arfin, T. (2015). Fluoride removal from water by various techniques. *Int J Innov Sci Eng Technol*, 2(9), 560-571.
- Wahono, S. K., Prasetyo, D. J., Jatmiko, T. H., Suwanto, A., Pratiwi, D., & Vasilev, K. (2019, March). Transformation of mordenite-clinoptilolite natural zeolite at different calcination temperatures. In *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science* (Vol. 251, No. 1), 012009.
- Wang, J., & Guo, X. (2020). Adsorption kinetic models: Physical meanings, applications, and solving methods. *Journal of Hazardous materials*, 390, 122156.
- Wang, Z., Tan, K., Cai, J., Hou, S., Wang, Y., Jiang, P., & Liang, M. (2019). Silica oxide encapsulated natural zeolite for high efficiency removal of low concentration heavy metals in water. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 561, 388-394.
- World Health Organization, 2018. Lead poisoning and health. Recuperado de: <https://www.who.int/es/news-room/fact-sheets/detail/lead-poisoning-and-health>.
- Wyatt, C. J., Fimbres, C., Romo, L., Mendez, R. O., & Grijalva, M. (1998). Incidence of heavy metal contamination in water supplies in Northern Mexico. *Environmental research*, 76(2), 114-119.
- Yeap, S. P. (2018). Permanent agglomerates in powdered nanoparticles: Formation and future prospects. *Powder Technology*, 323, 51-59.
- Ye, M., Li, G., Yan, P., Ren, J., Zheng, L., Han, D., ... & Zhong, Y. (2017). Removal of metals from lead-zinc mine tailings using bioleaching and followed by sulfide precipitation. *Chemosphere*, 185, 1189-1196.
- Yin, Y., Zhou, T., Luo, H., Geng, J., Yu, W., & Jiang, Z. (2019). Adsorption of arsenic by activated charcoal coated zirconium-manganese nanocomposite: Performance and mechanism. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 575, 318-328.
- Zaman, M., Ang, S., & Singh, S. (2016). Characterizing nanoparticle size by dynamic light scattering. *Journal of the Arkansas Academy of Science*, 70(1), 255-259.

- Zanin, E., Scapinello, J., de Oliveira, M., Rambo, C. L., Franscescon, F., Freitas, L., ... & Dal Magro, J. (2017). Adsorption of heavy metals from wastewater graphic industry using clinoptilolite zeolite as adsorbent. *Process Safety and Environmental Protection*, 105, 194-200.
- Zhao, Z., Lin, Y., Zuo, J., & Ding, Z. (2009, October). Optical properties of ZnO nanowires grown by thermal evaporation. In *Second International Conference on Smart Materials and Nanotechnology in Engineering*. International Society for Optics and Photonics, 7493, 74935Z.
- Zhou, K., Wu, B., Chai, X., & Dai, X. (2021). Co-immobilization of clinoptilolite and nanostructured hydrated ferric-zirconium binary oxide via polyvinyl alcohol-alginate covalent cross-linking for simultaneous deep removal of aqueous low-level nitrogen and phosphorus. *Arabian Journal of Chemistry*, 14(10), 103354.
- Zhu, Y., Fan, W., Zhou, T., & Li, X. (2019). Removal of chelated heavy metals from aqueous solution: A review of current methods and mechanisms. *Science of The Total Environment*, 678, 253-266
- Zielinski, P. A., Van Neste, A., Akolekar, D. B., & Kaliaguine, S. (1995). Effect of high-energy ball milling on the structural stability, surface and catalytic properties of small-, medium-and large-pore zeolites. *Microporous Materials*, 5(3), 123-133.