

**Universidad Autónoma de Baja California
Facultad de Ingeniería, Arquitectura y Diseño**



Maestría en Ciencias e Ingeniería

Desarrollo de adsorbentes nanoestructurados usando clinoptilolita natural como material de soporte para su aplicación en el tratamiento de agua

TESIS

Presenta:

José Francisco Horta Marrón

Director de tesis:

Dr. Franklin David Muñoz Muñoz

Codirector de tesis:

Dr. Hugo J. Tiznado Vázquez

Ensenada, Baja California, junio de 2025

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE BAJA CALIFORNIA

FACULTAD DE INGENIERÍA, ARQUITECTURA Y DISEÑO

MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS E INGENIERÍA

Desarrollo de adsorbentes nanoestructurados usando clinoptilolita natural como material de soporte para su aplicación en el tratamiento de agua

TESIS

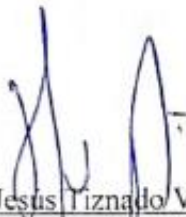
Que para obtener el grado de Maestría en Ingeniería presenta:

José Francisco Horta Marrón

Aprobada por:



Franklin David Muñoz Muñoz
Director de tesis



Hugo Jesús Tiznado Vázquez
Codirector de tesis



Haydeé López Rodríguez
Miembro del comité



Guillermo Amaya Parra
Miembro del comité



Francisco Delgadillo Hinojosa
Miembro del comité

Ensenada Baja California, México. Mayo 2025

Resumen de la tesis que presenta **José Francisco Horta Marrón** como requisito parcial para la obtención del grado de Maestro en Ciencias.

Desarrollo de adsorbentes nanoestructurados usando clinoptilolita natural como material de soporte para su aplicación en el tratamiento de agua

Resumen aprobado por:



Dr. Franklin David Muñoz Muñoz

Director de tesis

En México, se estima que en los próximos años la población experimente un desabasto de agua de la cual gran parte se encuentra contaminada por arsénico. Una de las alternativas para remover este contaminante es el uso de zeolitas debido a sus propiedades adsorbentes y a que son uno de los minerales más abundantes en el país. En particular, la clinoptilolita ha sido una de las zeolitas más estudiadas, pero su capacidad de remoción de arsénico no es suficiente para cumplir con los valores permisibles en agua potable. En este trabajo, se buscó incrementar la capacidad de adsorción de la clinoptilolita por medio de su conjugación con nanopartículas (NPs) de óxidos metálicos de óxido de zinc y NPs de oxihidróxido de hierro (ZnO y α -FeOOH) en diferentes concentraciones. Para lograrlo, se llevó a cabo el pretratamiento de la clinoptilolita por un proceso de molienda y sedimentación. Después, se realizó un postratamiento con ácido, seguido de uno térmico, y se sintetizaron las NPS sobre la clinoptilolita por el método hidrotermal variando las proporciones de los reactivos para la formación de ambos tipos de NPs. Finalmente, los nanoadsorbentes fueron caracterizados por microscopia electrónica de barrido (SEM), fisisorción de nitrógeno (BET), difracción de rayos X (XRD), espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) y fotoelectrónica de rayos X (XPS). La capacidad de adsorción del material resultante fue evaluada por espectroscopia de absorción atómica (AAS).

Palabras clave: *clinoptilolita, método hidrotermal, nanopartículas de óxidos metálicos*

Tabla de contenido

	Página
Resumen.....	III
Lista de figuras.....	V
Lista de tablas.....	VII
Lista de ecuaciones.....	VII
1. Introducción.....	9
1.1 El agua en el mundo.....	9
2. Planteamiento del problema.....	10
3. Antecedentes.....	13
3.1 Arsénico.....	13
3.2 Métodos de Adsorción.....	14
3.3 Zeolitas.....	15
3.4 Clinoptilolita.....	17
3.5 Nanopartículas de óxidos metálicos.....	18
3.6 Método de síntesis de nanopartículas.....	19
3.7 Métodos de cuantificación de arsénico.....	21
3.8 Adsorción de nanocompositos a base de zeolitas.....	23
4. Justificación.....	24
5. Hipótesis y objetivos.....	27
5.1 Hipótesis.....	27
5.2 Objetivo general.....	27
5.3 Objetivos específicos.....	27
6. Metodología.....	28
6.1 Materiales.....	28
6.2. Parte experimental.....	28
6.2.1 Separación de la clinoptilolita.....	28
6.2.2 Tratamiento ácido.....	29
6.2.3 Tratamiento térmico.....	29
6.2.4 Síntesis de ZnO NPs sobre clinoptilolita.....	30

6.2.5 Síntesis de nanopartículas de α -FeOOH sobre el nanocompuesto de clinoptilolita/ZnO NPs.....	31
6.3 Técnicas de caracterización.....	33
6.4 Cuantificación de la remoción de arsénico por espectroscopia de absorción atómica (AAS) por generación de hidruros.....	33
6.4.1 Preparación de las muestras.....	33
6.4.2 Cuantificación de la remoción de arsénico.....	34
7. Resultados y discusión.....	36
7.1 Síntesis de nanoestructuras.....	36
7.2 Caracterización.....	37
7.2.1 Análisis de difracción de rayos X (XRD).....	37
7.2.1.1 Difractograma de la clinoptilolita.....	37
7.2.1.2 Difractograma de las NPs de ZnO y α -FeOOH.....	38
7.2.1.3 Difractograma de la clinoptilolita vs los nanocompositos.....	39
7.2.2 Análisis de espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR).....	40
7.2.3 Espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS).....	41
7.2.4 Microscopía electrónica de barrido (SEM) y espectroscopia de rayos X de energía dispersiva (EDX).....	44
7.2.5 Fisorción de nitrógeno (Método BET)	46
7.2.6 Remoción de arsénico por espectroscopia de absorción atómica (AAS) por generación de hidruros.....	47
8. Conclusiones.....	50
9. Referencias.....	51
10. Anexos.....	57

Lista de figuras

Figura	Página
1. Distribución del agua dulce en función de su origen	9
2. Índice de estrés hídrico alrededor del mundo.....	10
3. Distribución de las fuentes de abastecimiento de agua potable (FAAP) en México y su concentración de arsénico.....	11
4. Compuestos de arsénico más comunes en cuerpos de agua.....	13
5. Estructura tridimensional de las zeolitas.....	16

6. Sistema autoclave para síntesis por método hidrotermal.....	20
7. Esquema de espectroscopía de absorción atómica para cuantificación de arsénico por generación de hidruros.....	23
8. Proceso de molienda y sedimentación de clinoptilolita natural.....	29
9. Tratamiento ácido y térmico de clinoptilolita natural.....	30
10. Síntesis de nanocomposito de clinoptilolita y ZnO.....	31
11. Síntesis de nanocomposito de clinoptilolita /ZnO/ α -FeOOH.....	32
12. Preparación de muestras para estudio de la remoción de arsénico.....	34
13. Rendimiento del tratamiento de la clinoptilolita y síntesis de las nanoestructuras.....	36
14. Patrón de difracción de zeolita natural tratada (muestra C) y señales de referencia para la fase cristalina de la clinoptilolita según la tarjeta JCPDS 00-0251349.....	37
15. Difractograma comparativo de las NPs de ZnO y α -FeOOH y sus respectivas tarjetas de referencia.....	38
16. Difractograma comparativo de la muestra C y los diferentes nanocompositos sintetizados.....	39
17. Espectro FTIR de la clinoptilolita y los nanocompositos sintetizados.....	41
18. Espectro XPS de baja resolución de la clinoptilolita y los nanocompositos sintetizados.....	42
19. Espectros XPS de alta resolución para la comparación del material C vs CZF2.5 ₁ en las señales a) Si _{2p} , b) O _{1s} , c) Fe _{2p}	43
20. Micrografías SEM obtenidas con electrones retrodispersados de las muestras a) C, b) CZ y c) CZF2.5.....	45
21. Gráfica comparativa del área superficial BET de los adsorbentes obtenida por fisisorción de nitrógeno.....	47
22. Efecto del tiempo de contacto de los nanoadsorbentes en la remoción de Arsénico (V); Solución de 25 mL, concentración de 150 mg/L y dosis de 0.15g.....	47
23. Figura 23.- Efecto del tiempo de contacto de los materiales C, CZ y CZF2.5 en la remoción de Arsénico (V); Solución de 25 mL, concentración de 150 mg/L y dosis de 0.15g.....	48

Lista de tablas

Tabla	Página
1. Compuestos orgánicos e inorgánicos de arsénico con diferentes estados de oxidación y su nivel de toxicidad.....	14
2. Clasificación de las zeolitas con base en la relación Si/Al (mol/mol).....	17
3. Principales métodos analíticos para la cuantificación de arsénico.....	21
4. Investigaciones previas de adsorción de arsénico usando zeolitas como material de soporte de NPs.....	24
5. Códigos de muestras obtenidas en la parte experimental y su desviación estándar.....	36
6. Señales de absorción obtenidas en el estudio de FTIR para la clinoptilolita y los nanocompositos.	40
7. Composición química de la clinoptilolita y los nanoadsorbentes obtenidas por XPS de alta resolución.....	44
8. Composición química de la clinoptilolita y los nanoadsorbentes sintetizados obtenidas por EDX..	46
9. Capacidad de adsorción de arsénico para la clinoptilolita y los nanocompositos obtenida mediante AAS.....	49

Lista de ecuaciones

Ecuación	Página
1 Determinación del porcentaje de la capacidad de adsorción.....	35
2 Determinación de la capacidad de adsorción.....	35

Agradecimientos

Agradezco a la Universidad Autónoma de Baja California (UABC) y la Facultad de Ingeniería, Arquitectura y Diseño (FIAD) por darme la oportunidad de pertenecer al programa de posgrado de maestría y doctorado en ciencias e Ingeniería.

Al proyecto "Papiit" (IN119023 y IG100925) por los fondos proporcionados para mi investigación.

Un agradecimiento especial a mis directores de tesis, el Dr. Franklin Muñoz y el Dr. Hugo Tiznado quienes me brindaron soporte y apoyo para la realización de este proyecto. Además, agradezco enormemente a mi comité de tesis, la Dra. Haydeé López, el Dr. Guillermo Amaya y el Dr. Francisco Delgadillo por todas sus valiosas aportaciones que enriquecieron el proyecto.

A los técnicos de laboratorio I. Gradilla, E. Aparicio, E. Murillo, L. Arce, D. Domínguez y E. Flores que me brindaron soporte en la realización de las pruebas de caracterización de mis materiales.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por respaldar mis estudios de maestría con una beca durante el periodo de 2 años.

A todos quienes fueron mis maestros durante el tiempo de cursos del posgrado por compartir conmigo su conocimiento y experiencia.

A los miembros de mi comité tutorial, por sus valiosas y amables aportaciones al desarrollo de mi proyecto.

A Salma, mi esposa, por ser mi equipo en TODO. Tu presencia en mi vida no ha traído más que plenitud. Gracias por acompañarme y velar por cada uno de mis sueños como si fueran los tuyos.

¡Gracias a todos, lo logramos!

1. Introducción

1.1 El agua en el mundo

El agua es uno de los recursos más importantes para la vida. Se estima que este recurso cubre aproximadamente el 70 % de la superficie terrestre, de la cual entre el 97 % y el 97.5 % corresponde al agua salada de los océanos, mientras que menos del 3 % es agua dulce. Se ha determinado que el suministro total de agua dulce disponible para el consumo humano representa apenas el 0.01 % del agua total en el planeta. Como se muestra en la Figura 1, esta agua dulce se distribuye en cuatro sistemas principales: el **68.7 %** se encuentra en los glaciares, el **30.1 %** en zonas subterráneas (divididas entre aguas subterráneas renovables y fósiles), el **0.4 %** corresponde a agua superficial y atmosférica (ríos, lagos y atmósfera), y el **0.8 %** forma parte del permafrost (Torre, 2017).

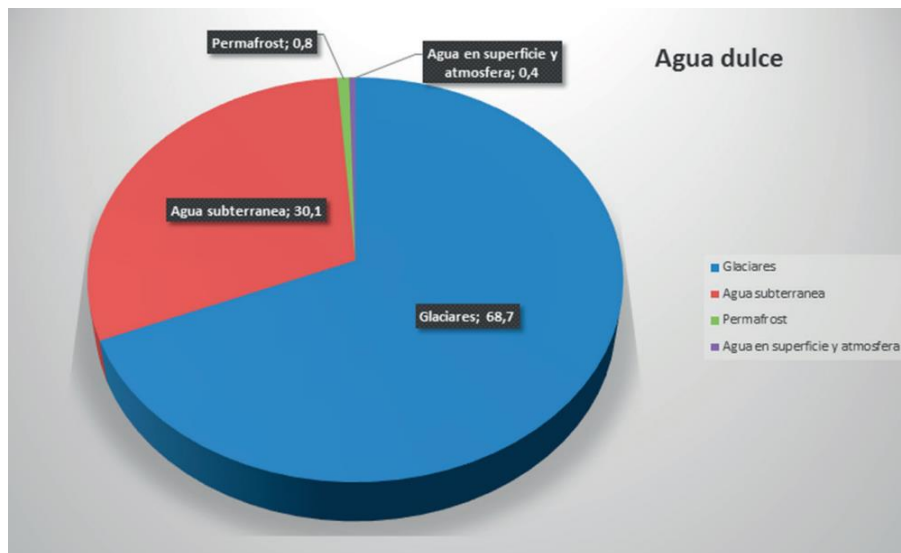


Figura 1.- Distribución del agua dulce en función de su origen. Recuperado de Torre, 2017.

El recurso hídrico participa como una herramienta clave para el desarrollo humano, económico y social de una población. La distribución de este recurso en el mundo es totalmente desigual y, de manera particular, la Comisión Nacional del Agua (CONAGUA) posicionó a México en la década pasada como el país número 93 de 200 con mayor recurso hídrico en el mundo (Comisión Nacional del Agua, 2018).

2. Planteamiento del problema

Uno de los últimos reportes sobre riesgos globales, generado en 2017 por el Foro Económico Mundial, señala que la crisis del agua está catalogada como el tercer riesgo global de mayor impacto (World Economic Forum, 2017). La seguridad hídrica en la mayoría de los países no ha podido ser alcanzada y, más allá de esto, la sobreexplotación de este recurso da indicios de una posible catástrofe (Martínez Austria et al., 2019). En el mapa expuesto en la Figura 2, se presenta la sobreexplotación de las cuencas hídricas a nivel mundial. En el caso de México, esta problemática ha afectado principalmente la región central y norte del país (Martínez-Austria et al., 2019).

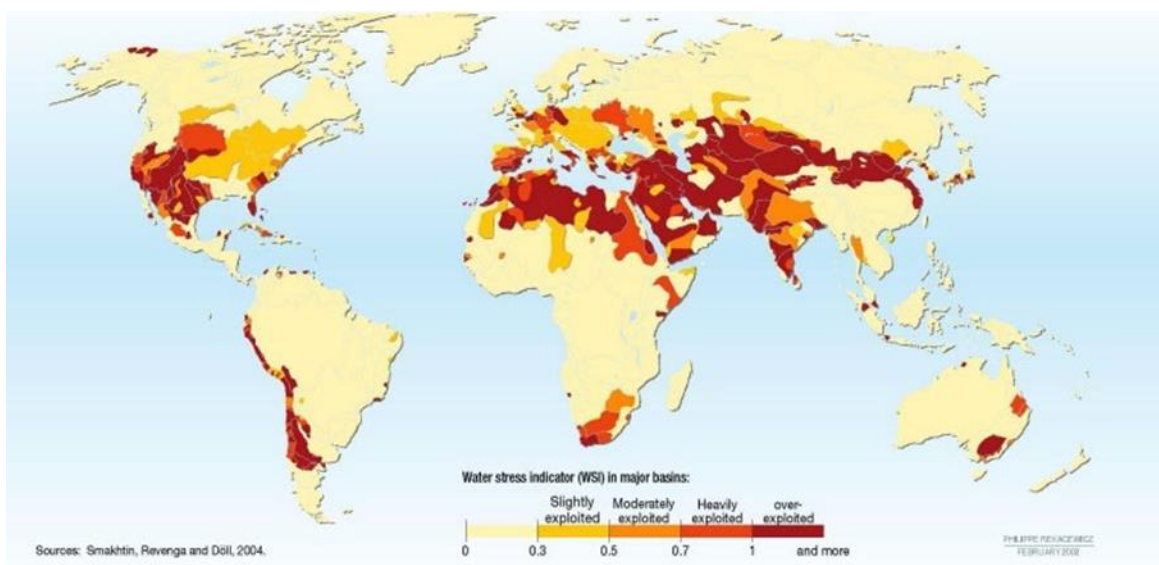


Figura 2.- Índice de estrés hídrico alrededor del mundo. Recuperado de Martínez Austria et al., 2019.

Además de la sobreexplotación del recurso hídrico, la contaminación del agua disponible para consumo humano representa otro problema de gran relevancia. Actualmente, la población mexicana se abastece principalmente de cuerpos de agua subterráneos, es decir, acuíferos. Sin embargo, numerosos estudios han demostrado que estas fuentes de agua están contaminadas con elementos o compuestos que pueden resultar tóxicos para la salud y el medio ambiente (Martínez Austria et al., 2019). En México, el organismo encargado de evaluar la calidad del agua potable es la Comisión Nacional del Agua (CONAGUA), cuyos reportes posicionan al arsénico como uno de los cinco principales contaminantes identificados en la mayoría de los cuerpos de agua (Comisión Nacional del Agua, 2021).

Este metal pesado se incorpora a las fuentes de agua a través del proceso natural de meteorización de rocas volcánicas, emisiones de depósitos de minerales metálicos o fluidos geotérmicos. Una menor proporción tiene un origen antropogénico y proviene de contaminantes industriales, como emisiones al aire, descargas de aguas residuales y aplicación de fertilizantes (Alarcón-Herrera et al., 2020).

Desde 2012, la Red Nacional de Medición de la Calidad de Aguas Nacionales (RENAMECA) ha supervisado de manera continua la concentración de arsénico y otros elementos en 5,034 sitios de monitoreo. En su estudio más reciente, realizado en 2020, RENAMECA reportó que, de 1,068 sitios de agua subterránea utilizados como fuente de abastecimiento para la población. El 76.4 % (816) contenía agua apta para consumo humano, es decir, con valores de arsénico menores a 0.01 mg/L, otro 11.7 % (125) contenía agua potable con concentraciones de arsénico entre 0.01 y 0.025 mg/L y el 11.9 % (127) restante presentó valores superiores a 0.025 mg/L (Figura 3; Munguía-Lara & Villegas, 2023).

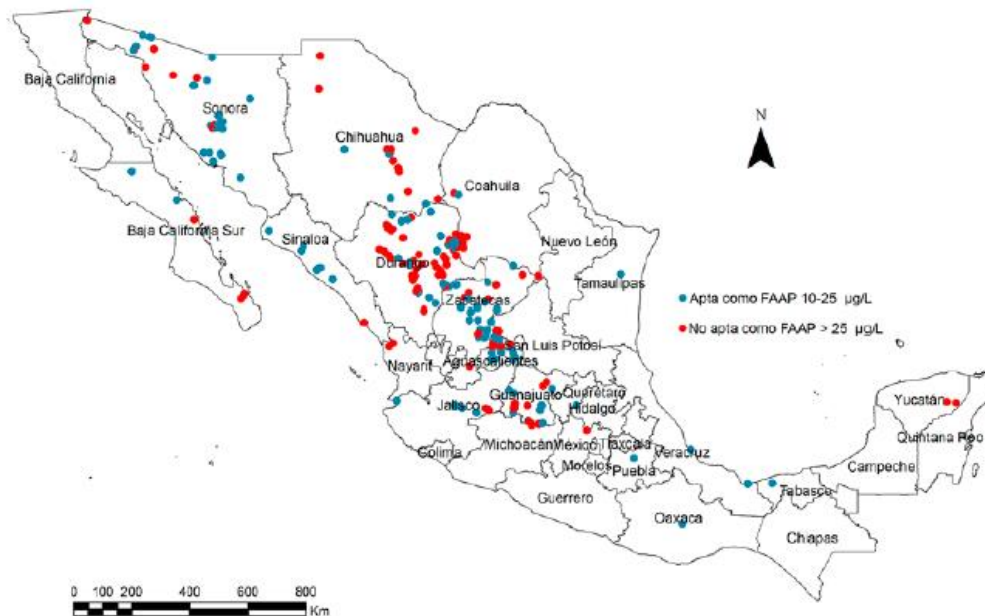


Figura 3.-Distribución geográfica de las fuentes de abastecimiento de agua potable (FAAP) y su concentración de arsénico en México. Recuperado de Munguía-Lara & Villegas, 2023.

A raíz de la bien conocida toxicidad del arsénico, el gobierno mexicano a través del *Diario Oficial de la Federación* estableció la Norma Oficial Mexicana NOM-127-SSA1-2021 (Federación, 2022), en la que el límite máximo permisible de arsénico disuelto en agua potable es de 0.025 mg/L. Además, se determinó que este valor deberá disminuir gradualmente hasta 0.010 mg/L en 2024 para localidades con una población mayor a 500,000 habitantes, en 2026 para poblaciones entre 50,000 y 499,000 habitantes, y en 2029 para localidades con menos de 50,000 habitantes.

El consumo de agua potable con concentraciones elevadas de arsénico conlleva graves riesgos para la salud. Se ha vinculado la exposición prolongada a este elemento con lesiones en la piel, daño al tejido nervioso y distintos tipos de cáncer, como el de vejiga, pulmón, hígado, mama y riñón, entre otros (Ahmad & Bhattacharya, 2019; Maity et al., 2021; Nolasco Cruz, 2022). Un reporte reciente estimó que, en 2018, se registraron 296 millones de casos de intoxicación por arsénico en más de 100 países (Chakrabarti et al., 2019). En el caso de Latinoamérica, los cuerpos de agua contaminados por arsénico se encuentran principalmente en Perú, Argentina, Chile y México (Tapia et al., 2019).

Una de las principales propuestas para la remoción de estos contaminantes son los sistemas de adsorción, los cuales han destacado por ser económicamente viables, de diseño sencillo y fácil operación. Uno de los materiales más estudiados en las últimas décadas son las zeolitas, ya que poseen características morfológicas que les confieren una alta capacidad de intercambio iónico, lo cual las hace adecuadas para adsorber contaminantes del agua. No obstante, el rendimiento de los sistemas basados en zeolitas aún no ha sido óptimo (Nolasco Cruz, 2022).

Por otra parte, uno de los materiales con mejores rendimientos en la remoción de contaminantes son las nanopartículas (NPs) de óxidos metálicos. Sin embargo, estos materiales presentan diversas limitantes. Una de ellas es la tendencia de las NPs a formar aglomeraciones, lo cual disminuye su estabilidad química y reactividad. Otra problemática de los sistemas de adsorción basados en NPs es la dificultad para recuperar el nanomaterial tras su aplicación en sistemas hídricos, lo que representa un nuevo riesgo para el medio ambiente (Shen et al., 2022).

3. Antecedentes

3.1 Arsénico

El arsénico (As) es un elemento químico catalogado como metaloide o semimetal que se encuentra de manera natural en la corteza terrestre. Está posicionado en el lugar 47 de los 88 elementos más abundantes en el planeta (Plant et al., 2014). Se estima que el 99 % del arsénico existente está asociado a rocas minerales, de las cuales se conocen más de 200 tipos distintos. Los minerales más comunes son: arsenopirita ($FeAsS$), realgar (As_2S_2), oropimente (As_2S_3), arsenolita (As_2O_3), mimetita ($Pb_5Cl(AsO_4)_3$) y cobalita ($CoAsS$) (Munguía-Lara & Villegas, 2023).

El arsénico presente en fuentes de agua subterránea tiene un origen geogénico, mientras que, en fuentes de agua superficial, su presencia suele ser de carácter antropogénico. En ambos casos, el arsénico depositado en cuerpos de agua participa en una serie de reacciones químicas y biológicas, como redox, adsorción, precipitación, metilación y volatilización, lo que genera especies trivalentes (As^{3+}) y pentavalentes (As^{5+}), como se ilustra en la Figura 4 (López & Galán, 2013; Tomas & Logacho, 2022).

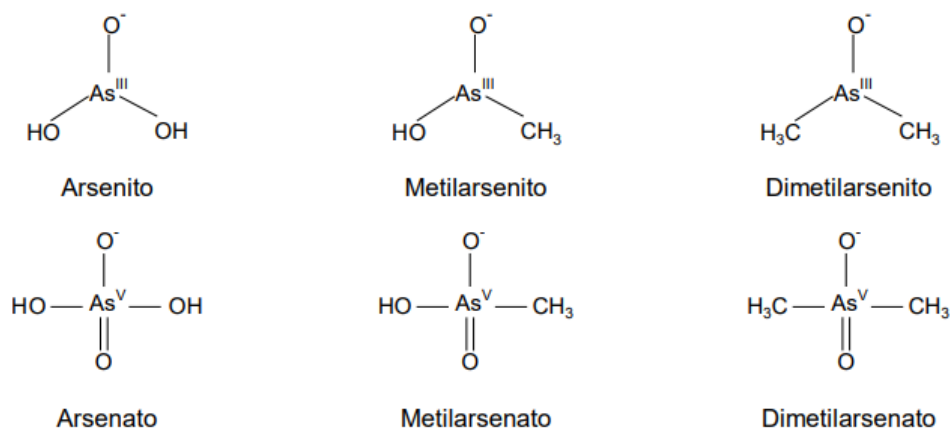



Figura 4.- Compuestos de arsénico más comunes en cuerpos de agua. Recuperado de López & Galán, 2013.

El predominio de estos dos grupos de especies depende directamente del pH del medio, la cantidad de oxígeno disponible y diversos factores ambientales. Es importante señalar que el grado de toxicidad del arsénico (As) (ver Tabla 1) está estrechamente relacionado con su estado de oxidación, siendo las especies trivalentes (As^{3+}) las más perjudiciales para los elementos bióticos. Otros factores relevantes que influyen en la toxicidad del arsénico son la naturaleza de la especie (orgánica o inorgánica) y su solubilidad (Munguía-Lara & Villegas, 2023).

Tabla 1.- Compuestos orgánicos e inorgánicos de arsénico con diferentes estados de oxidación y su nivel de toxicidad. Recuperado de Munguía-lara & Villegas, 2023.

Nivel de toxicidad	Nombre del compuesto	Estado de oxidación	Fórmula química
	Arsina	-III	AsH ₃
	Ácido arsenioso	+III	H ₂ AsO ₃
	Ácido metilarsenioso	+III	MMA(III), CH ₃ As(OH) ₂
	Ácido arsénico	+V	H ₂ AsO ₄
	Ácido monometilarsónico	+V	MM ¹ A(V), CH ₃ AsO(OH) ₂
	Arsénico elemental	0	As

3.2 Métodos de Adsorción

Frente a la problemática que supone la presencia del arsénico en el agua potable, se han desarrollado diversos métodos para remover estos contaminantes de los cuerpos de agua. Los métodos fisicoquímicos han sido ampliamente estudiados y, dentro de esta clasificación, los métodos de adsorción se han propuesto como una opción particularmente eficiente y económicamente viable. Comúnmente, los materiales utilizados en estos sistemas se caracterizan por tener una gran área superficial, un alto grado de porosidad y excelentes resultados cinéticos en los fenómenos de adsorción y desorción. Además, estos sistemas pueden regenerarse y reincorporarse después de un sencillo proceso de lavado con disolventes adecuados (Tien, 2019).

Los métodos de adsorción tienen como principio físico la adhesión de átomos, iones o moléculas de un gas, líquido o sólido disuelto a una superficie. Por lo tanto, la adsorción se considera un fenómeno superficial, en el que se forma una película llamada adsorbato sobre el material adsorbente (Gómez, 2009).

Existen dos tipos de adsorción, según la naturaleza de atracción entre el soluto y el adsorbente. La primera es la adsorción física o fisisorción, que ocurre debido a las fuerzas de interacción de Van der Waals. En este caso, la molécula adsorbida no está fija en un lugar específico de la superficie, sino que se encuentra libre en la interfase y tiene la capacidad de trasladarse. La segunda es la adsorción química o quimisorción, que ocurre cuando el adsorbato interactúa químicamente con el adsorbente, creando nuevos enlaces electrónicos entre la superficie del sustrato y el adsorbato (Gómez, 2009).

Algunos de los materiales naturales con capacidades más altas de adsorción son el carbón activado, la alúmina activada, las arenas y las zeolitas naturales (Goel et al, 2004). Por otra parte, es posible sintetizar estructuras minerales adsorbentes a partir de disoluciones de sales o hidróxidos. Ejemplos de estos minerales sintéticos incluyen: sulfuro de hierro, hidróxido de hierro, óxido de titanio, bauxita, hematita, feldespato, laterita, minerales arcillosos como la bentonita y la caolinita, carbón de hueso y material celulósico (Chen, 1986; D'Ambrosio, 2005; Gómez, 2001).

En la última década, se han realizado diversos experimentos de síntesis para generar nanopartículas de óxidos metálicos como adsorbentes selectivos para cationes y aniones, tales como el arsénico en soluciones acuosas (Petkova et al., 2018; SAND, 2002). Actualmente, la lista de materiales adsorbentes descubiertos es extensa; sin embargo, en el ámbito de la remediación del recurso hídrico, los materiales que han destacado por su eficiencia y éxito son las zeolitas y las nanopartículas de óxidos metálicos (Kumar et al., 2019).

3.3 Zeolitas

Las zeolitas son minerales clasificados como aluminosilicatos con micro y/o mesoporos. En la última década, se han identificado más de 200 tipos de zeolitas, tanto naturales como sintéticas. Los minerales naturales se han formado a lo largo del tiempo en yacimientos de la corteza terrestre pertenecientes a las eras Cenozoica y Mesozoica, bajo ambientes geológicos y parámetros fisicoquímicos específicos. Actualmente, la literatura clasifica los sistemas de formación natural de zeolitas en cuatro tipos: diagénesis, metamorfismo, magmático e hidrotermal (Costafreda-Mustelier et al., 2018).

Las zeolitas han sido ampliamente utilizadas en estudios de adsorción debido a sus propiedades como material de soporte e intercambiador iónico (Finish et al., 2022). En los últimos años, las investigaciones con zeolitas naturales y sintéticas en el área de remediación ambiental se han enfocado en la modificación de sus propiedades químicas, catalíticas, ópticas o magnéticas con el fin de mejorar el rendimiento del mineral. Las zeolitas más comúnmente estudiadas son la clinoptilolita, chabazita, mordenita y phillipsita (Chávez-Rivas et al., 2013).

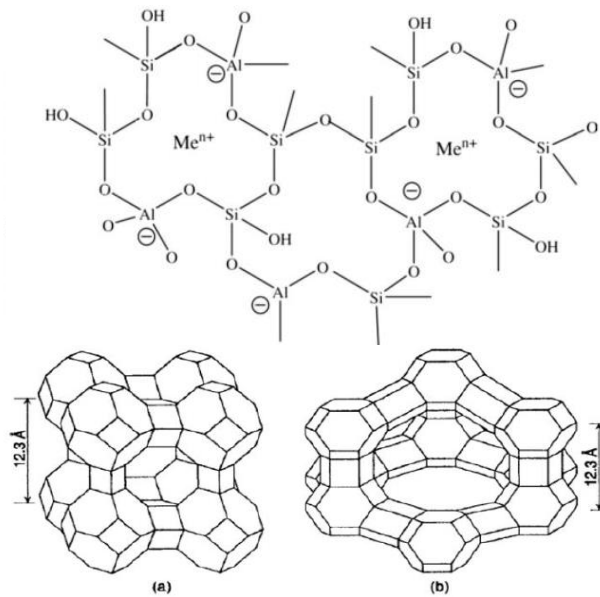


Figura 5.- Estructura tridimensional de las zeolitas. Modificado de los trabajos de Ita (2018) y de León-Alcantar (2023).

La estructura tridimensional y bidimensional de las zeolitas, ilustrada en la Figura 5, está formada por unidades de sílice y alúmina, cuyas cargas se equilibran con iones metálicos (Me^{n+}) que pueden ser desplazados por otros metales. Esta estructura cuenta con canales y poros que permiten la entrada de moléculas mediante interacciones dipolares o, en su defecto, la sustitución de iones alcalinos monovalentes o divalentes. Además, los grupos hidroxilo presentes en la estructura promueven el intercambio iónico con las moléculas del entorno (Jha, 2016).

Las zeolitas pueden clasificarse según el tamaño de poro, el área superficial y la relación de Si/Al (mol/mol) en la composición del mineral. En la tabla 2 se presenta la clasificación de distintas zeolitas con base en la relación Si/Al (mol/mol) (Ita, 2018).

Tabla 2.- Clasificación de las zeolitas con base en la relación Si/Al (mol/mol). Modificada de Ita, 2018.

Zeolita	Fórmula	Relación Si/Al (mol/mol)	Catión principal
Analcima	$\text{Na}_{16}(\text{Al}_{16}\text{Si}_{32}\text{O}_{96}) \cdot 16\text{H}_2\text{O}$	1.5 - 2.8	Na
Chabasita	$\text{Ca}_2(\text{Al}_4\text{Si}_8\text{O}_{24}) \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	1.4 - 4.0	Na, K, Ca
Clinoptilolita	$(\text{Na},\text{K})_6(\text{Al}_6\text{Si}_{30}\text{O}_{72}) \cdot 20\text{H}_2\text{O}$	4.0 - 5.7	Na, K, Ca
Heulandita	$\text{Ca}_4(\text{Al}_8\text{Si}_{28}\text{O}_{72}) \cdot 24\text{H}_2\text{O}$	4.0 - 6.2	Na, K, Ca, Sr
Mordenita	$\text{Na}_2\text{KCa}_2(\text{Al}_8\text{Si}_{40}\text{O}_{96}) \cdot 28\text{H}_2\text{O}$	4.0 - 5.7	Na, K, Ca
Phillipsita	$\text{K}_2(\text{Ca}_{0.5}\text{Na})_4(\text{Al}_6\text{Si}_{10}\text{O}_{32}) \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	1.1 - 3.3	Na, K, Ca
Laumontita	$\text{Ca}_4(\text{Al}_8\text{Si}_{16}\text{O}_{48}) \cdot 16\text{H}_2\text{O}$	1.9 - 2.4	Na, K, Mg
Natrolita	$\text{Na}_{16}(\text{Al}_{16}\text{Si}_{24}\text{O}_{80}) \cdot 16\text{H}_2\text{O}$	1.2 - 1.7	Na
Erionita	$(\text{Na}_2\text{K}_2\text{Ca})_2(\text{Al}_4\text{Si}_{14}\text{O}_{36}) \cdot 15\text{H}_2\text{O}$	2.6 - 3.8	Na, K, Ca
Faujasita	$(\text{Na}_2,\text{Ca},\text{Mg})_{3.5}(\text{Al}_7\text{Si}_{17}\text{O}_{48}) \cdot 32\text{H}_2\text{O}$	2.1 - 2.8	Na, K, Mg
Ferrierita	$(\text{Na},\text{K})_2\text{Mg}(\text{Al},\text{Si})_{18}\text{O}_{36}(\text{OH}) \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	4.9 - 5.7	Ca

3.4 Clinoptilolita

La clinoptilolita es una zeolita natural catalogada como uno de los tres minerales zeolíticos más comunes del planeta. Particularmente, en México es el mineral más abundante, encontrándose en el 70 % de los yacimientos registrados en el territorio nacional. Además, estudios recientes de análisis de fases indican que la clinoptilolita en el país destaca por su calidad cristalina y su alto grado de pureza en comparación con el resto de Latinoamérica. A pesar de ello, el interés por su explotación industrial en México es uno de los más bajos a nivel mundial (Costafreda Mustelier et al., 2018).

Estudios recientes señalan a la clinoptilolita como un material idóneo para el intercambio iónico debido a su notable relación adsorción-desorción, atribuida a su estructura microporosa y mesoporosa. Adicionalmente, es una opción de bajo costo y amigable con el ambiente. La característica que hace a la clinoptilolita ideal para el intercambio iónico es la relación entre Si^{4+} y Al^{3+} en su composición (Ambrozova et al., 2017). Investigaciones previas han documentado que la capacidad de adsorción de las zeolitas aumenta conforme la cantidad de Si^{4+} es mayor que la de Al^{3+} (Benning et al., 2000). Una de las alternativas para disminuir la proporción de Al^{3+} en la clinoptilolita es inducir la desaluminación mediante tratamientos ácidos y térmicos, como lo reportan Erdoğan y Dikmen (2019). Todas estas características convierten a la clinoptilolita en un excelente adsorbente de contaminantes presentes en el agua, ya sea que se utilice sola o en combinación con otros materiales igualmente adsorbentes (Finish et al., 2022; Kabuba, 2022).

3.5 Nanopartículas de óxidos metálicos

En las últimas décadas, las propiedades de los materiales a escala nanométrica han sido ampliamente estudiadas debido a las características químicas, físicas, ópticas y mecánicas que esta dimensión confiere a la materia. La escala nanométrica comprende materiales que tienen al menos una de sus dimensiones en un intervalo entre 1 y 100 nm (Thatai et al., 2014). Una de las propiedades más destacadas de los nanomateriales es su capacidad de adsorción, la cual, al combinarse con otros elementos y materiales, permite obtener nanoestructuras con características mejoradas (Lavorato et al., 2015).

Las nanopartículas (NPs) han sido ampliamente estudiadas para fines de adsorción debido a su gran área superficial y alta reactividad, propiedades que les confieren capacidades sobresalientes de catálisis y adsorción, útiles en la separación de contaminantes del agua. La interacción de las nanopartículas con los contaminantes depende de sus propiedades fisicoquímicas, tales como el tamaño, morfología y porosidad (Kennedy, 2017; Khan et al., 2019).

Entre las nanopartículas propuestas para este fin, las NPs de óxidos metálicos sobresalen como una alternativa para aumentar la capacidad de adsorción de las zeolitas naturales. Dos de los tipos de NPs de óxidos metálicos más estudiados debido a sus buenos resultados en la remoción de contaminantes del agua son el óxido de zinc (ZnO) y el oxihidróxido de hierro (α -FeOOH) (Yin et al., 2019).

Dentro de las propiedades más notables de las NPs de ZnO se encuentra su alta capacidad de adsorción y su actividad fotocatalítica, tanto en presencia como en ausencia de luz solar (Kamaraj et al., 2020; Shakir et al., 2016). En el caso de las NPs de α -FeOOH, destaca su gran área superficial y su elevada estabilidad térmica (Cornell & Schwertmann, 2003). No obstante, una de las desventajas de estos materiales es su inestabilidad química, causada por el aumento de la energía superficial en la escala nanométrica. Para solucionar esto, diversos autores proponen el anclaje de NPs de óxidos metálicos sobre materiales porosos como las zeolitas, las cuales, debido a su gran área superficial, representan una excelente alternativa para generar nanoestructuras más estables (Pradeep & Anshup, 2009).

3.6 Método de síntesis de nanopartículas

Uno de los enfoques de la nanociencia es el desarrollo de nuevas rutas de síntesis en las que, mediante el ajuste de los parámetros fisicoquímicos del proceso, sea posible controlar las características morfológicas de los nanomateriales sintetizados (Zanella, 2005).

Los métodos de síntesis de nanopartículas se clasifican en dos categorías: *Top-Down* y *Bottom-Up*. Los métodos *Top-Down* consisten en dividir la materia hasta obtener partículas nanométricas. Estos métodos se caracterizan por su instrumentación compleja y costosa. Los métodos *Top-Down* más comunes son la evaporación térmica, depósito químico en fase vapor, molienda e implantación de iones (Brien & Pickett, 2005).

Por otro lado, los métodos *Bottom-Up* suelen ser los más utilizados y consisten en la condensación de átomos en una fase gaseosa. Los métodos *Bottom-Up* más comunes son la reducción fotoquímica y radioquímica, irradiación con microondas, método sol-gel y método solvotermal e hidrotermal (Xie & Shang, 2007).

Particularmente, el método hidrotermal se ha posicionado como uno de los mejores métodos de síntesis, debido a que es un proceso químico relativamente sencillo, que utiliza precursores económicos, no requiere sustancias nocivas y permite combinarse con tratamientos adicionales de forma directa. Además, esta técnica ha demostrado producir nanopartículas homogéneas en términos de la distribución de su forma y tamaño (Bahena-Martínez et al., 2022).

El término hidrotermal fue introducido por el geólogo Roderick Muchinson, quien buscaba describir las condiciones de alta presión y temperatura en zonas de agua subterránea que promueven la formación natural de minerales. La primera síntesis hidrotermal se logró en 1839 por el químico alemán Robert Wilhelm Bunsen (Sōmiya & Roy, 2000).

La síntesis hidrotermal se lleva a cabo en reacciones heterogéneas, cuyo objetivo principal es lograr que los reactivos que difícilmente se disuelven en agua pasen a formar parte de la disolución mediante la acción de la temperatura, la presión, el pH y el potencial de óxido-reducción (eH)(Ayala-Torres, 2017).

La síntesis hidrotermal se realiza dentro de recipientes de reacción cerrados llamados autoclaves, los cuales soportan altos valores de presión y temperatura. En el interior de la autoclave, se coloca un recipiente adicional recubierto de teflón, que permite resistir condiciones corrosivas en la solución de la reacción, como se muestra en la Figura 6 (Maity et al., 2021).



Figura 6.- Sistema autoclave para síntesis por método hidrotermal. Modificado de Toption & We, S.F.

3.7 Métodos de cuantificación de arsénico

Actualmente, se han desarrollado una gran variedad de métodos analíticos altamente sensibles que permiten cuantificar metales pesados en medios acuosos. En la Tabla 3 se enlistan los métodos más comunes para la cuantificación de arsénico (López & Galán, 2013).

Tabla 3.- Principales métodos analíticos para la cuantificación de arsénico. Recuperado de López & Galán, 2013.

Técnica	Método	Características
Espectroscopía	Absorción atómica con generador de hidruros	<ul style="list-style-type: none"> • Análisis centralizado • Elevado costo • Pretratamiento de la muestra • Equipos sofisticados • Alta sensibilidad
	Absorción atómica con horno de grafito	
Cromatografía	Cromatografía iónica	<ul style="list-style-type: none"> • Análisis centralizado • Elevado costo • Elevado tiempo de análisis • Posible especiación
	Cromatografía de fase inversa	
	Electroforesis capilar	
Electroquímica	Voltamperometría de redisolución anódica	<ul style="list-style-type: none"> • Uso de electrodos tóxicos y costosos • Requiere atmosfera inerte • Análisis descentralizado • Bajo costo • Alta sensibilidad y selectividad • Determinación directa de As^{+3} • Posible especiación
	Voltamperometría de redisolución catódica	

A pesar de ser costosa, la espectroscopía es la alternativa más utilizada para la determinación de arsénico debido a su alta sensibilidad y selectividad. La Sociedad Estadounidense para Pruebas y Materiales (ASTM) señala a los métodos de absorción atómica como los estudios con resultados más precisos. El método de espectroscopía de absorción atómica (AAS) por generación de hidruros es utilizado en la cuantificación de los siguientes elementos: As, Sn, Bi, Sb, Te, Ge, Se y Hg (ASTM, 2003). La norma ASTM D2972 define el procedimiento estandarizado para llevar a cabo este método, así como los pasos necesarios para el correcto análisis de una muestra.

La espectroscopía de absorción atómica por generación de hidruros consiste en un proceso de digestión ácida de los compuestos orgánicos que contienen arsénico mediante una reacción de oxidación con ácidos fuertes, como el ácido nítrico (HNO_3) y el ácido sulfúrico (H_2SO_4), con el fin de igualar al estado de

oxidación V todo el arsénico presente en la muestra. Posteriormente, el arsénico es reducido a un estado de oxidación III por acción de agentes reductores, como el yoduro de potasio (KI) y el cloruro de estaño (SnCl_2). Finalmente, el As^{3+} es convertido en arsina (AsH_3) mediante la reacción generada con una solución de zinc metálico (Zn) y ácido clorhídrico (HCl). Otra alternativa para esta reducción es el uso de una solución de borohidruro de sodio (NaBH_4) en HCl.

Los hidruros volátiles resultantes son acarreados por una corriente continua de nitrógeno o argón hacia una celda de cuarzo, que es calentada mediante una llama de aire-acetileno o un sistema de calentamiento eléctrico. El calor de la llama disocia los hidruros volátiles en átomos libres, permitiendo así la medición y cuantificación de la especie química mediante la radiación incidente proveniente del haz de luz de una lámpara de cátodo hueco. Finalmente, la radiación transmitida se separa a una longitud de onda específica (normalmente 193.7 nm) por un monocromador y es detectada para su interpretación final (Rico, 2011).

El experimento inicia en un sistema generador de hidruros, donde los elementos de interés son volatilizados al hacerlos reaccionar con un agente reductor (generalmente NaBH_4) en un medio ácido. Posteriormente, los hidruros volátiles son acarreados por una corriente continua de nitrógeno o argón y llevados a una celda de cuarzo calentada, donde el calor disocia los hidruros en átomos libres. Finalmente, la medición y cuantificación de la especie química se realiza mediante la radiación incidente de una lámpara de cátodo hueco, con la radiación transmitida siendo separada y detectada a una longitud de onda específica (193.7 nm) para su análisis final (Rico, 2011).

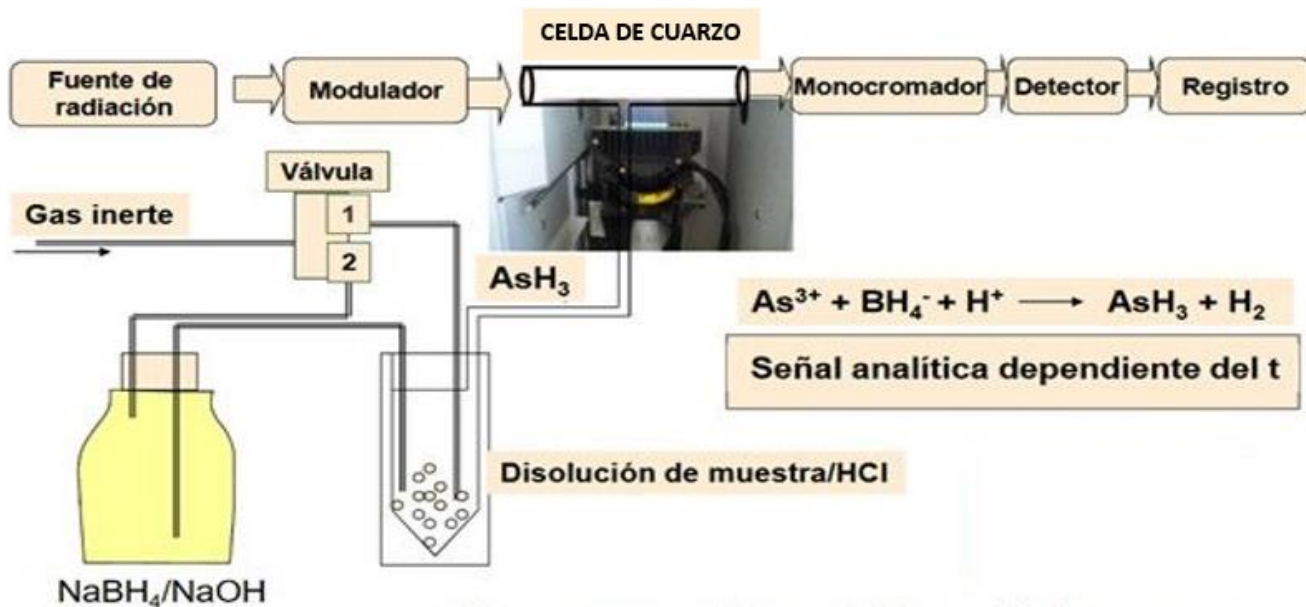


Figura 7.- Esquema de espectroscopía de absorción atómica para cuantificación de arsénico por generación de hidruros. Recuperado de Cruz Emy, S.F.

3.8 Adsorción de nanocompositos a base de zeolitas

A lo largo de los años, se han desarrollado múltiples materiales adsorbentes con el objetivo de emplearse en el tratamiento y/o saneamiento de agua. El propósito de estos desarrollos ha sido conseguir la mayor remoción de metales pesados a través de procesos de adsorción. En la tabla 4 se presentan los resultados de algunas de las investigaciones que se han realizado en zeolitas (principalmente clinoptilolita) modificadas con NPs para adsorber a las dos especies químicas de arsénico más comunes en los cuerpos de agua, el arsénico trivalente (As^{+3}) y el arsénico pentavalente (As^{+5}).

Tabla 4.- Investigaciones previas de adsorción de arsénico usando zeolitas como material de soporte de NPs.

Material de soporte (zeolita)	Fase dispersa	Método analítico	Capacidad de adsorción	Referencia
Clinoptilolita natural	FeOOH	Voltamperometría de micropartículas	As ⁺⁵ 22.5 mg/g	(Doušová et al., 2006)
Clinoptilolita natural	FeOOH	Espectroscopia de absorción atómica	As ⁺⁵ 5.34 mg/g	(Stanić et al., 2009)
Montmorillonita	Fe ⁰	Espectroscopia de masas de plasma acoplado inductivamente ICP-MS	As ⁺³ 59.9 y As ⁺⁵ 45.5 mg/g	(Bhowmick et al., 2014)
Zeolita sintética tipo A	ZnO	Espectroscopia de absorción atómica	As ⁺³ 85mg/L	(Alswata et al., 2017)
Clinoptilolita natural	Fe ⁰ /FeOOH	Espectroscopia de fluorescencia atómica	As ⁺³ 11.52mg/g	(Li et al., 2018)
Clinoptilolita natural	FeOOH	Espectroscopia de absorción atómica	As ⁺³ 50 y As ⁺⁵ 52.63 mg/g	(Garay, 2018)
Clinoptilolita natural	Fe ₂ O ₃	Espectroscopia de absorción atómica	As ⁺⁵ 11.17 mg/g	(Tahmasebpoor et al., 2022)
Zeolita sintética de imidazolato	ZnO	Espectroscopia de absorción atómica	As ⁺³ 104.9 mg/g	(Shi et al., 2023)

Investigaciones recientes han demostrado que la modificación de zeolitas naturales, como la clinoptilolita, con nanopartículas de ZnO y α -FeOOH optimiza significativamente sus propiedades adsorbentes. En particular, (León-Alcantar, 2023; León et al., 2023) lograron desarrollar un material compuesto eficiente en la remoción de plomo (Pb²⁺) en soluciones acuosas, demostrando que la sinergia entre la zeolita y las nanopartículas permite obtener materiales con alta estabilidad química y gran capacidad de adsorción. Los resultados indicaron que este material no solo alcanza niveles de adsorción superiores a los reportados para la zeolita sin modificar, sino que también mantiene un buen desempeño a largo plazo. A partir de estos antecedentes, se plantea que la combinación de clinoptilolita con NPs de ZnO y α -FeOOH puede ser una solución versátil para otros contaminantes, como el arsénico trivalente (As³⁺) y pentavalente (As⁵⁺), lo que amplía la aplicabilidad de estos nanocompositos en procesos de remediación de agua contaminada.

Por lo anteriormente descrito, se ratifica precisamente que en este trabajo se propone el diseño de un material adsorbente constituido por nanopartículas de ZnO y α -FeOOH, sintetizadas por vía hidrotérmica sobre un material zeolítico (clinoptilolita) previamente procesado, purificado y activado mediante tratamientos ácidos y térmicos. Este material tiene como objetivo la adsorción de arsénico trivalente en soluciones acuosas.

4. Justificación

En la actualidad, la contaminación del agua por metales pesados, como el arsénico (As) y el plomo (Pb^{2+}), representa un grave problema ambiental y de salud pública, especialmente en regiones como México, donde los niveles de estos contaminantes han superado los límites establecidos por la normativa vigente (NOM-127-SSA1-2021; Comisión Nacional del Agua, 2021). Se ha documentado que la exposición prolongada al arsénico en concentraciones elevadas puede ocasionar efectos cancerígenos y neurológicos, mientras que el plomo afecta directamente al sistema nervioso, especialmente en niños, generando daños irreversibles (Maity et al., 2021).

Entre las tecnologías desarrolladas para la remoción de contaminantes del agua, los métodos de adsorción han demostrado ser una alternativa eficiente y económicamente viable debido a su bajo costo energético, simplicidad de operación y gran potencial de aplicabilidad en regiones rurales (Nolasco Cruz, 2022). En este sentido, la adsorción con zeolitas naturales como la clinoptilolita ha surgido como una opción particularmente relevante para México, donde este mineral es abundante y presenta propiedades intrínsecas como una alta capacidad de intercambio iónico y estructura microporosa (Costafreda Mustelier et al., 2018).

No obstante, trabajos previos, como los realizados por León et al., 2023, han evidenciado que la zeolita natural modificada con NPs de ZnO y α -FeOOH mejora significativamente su eficiencia de adsorción. En ese trabajo se demostró que el material zeolítico funcionalizado resulta altamente eficiente y exitoso en la remoción de plomo (Pb^{2+}), logrando capacidades de adsorción superiores a las reportadas para zeolitas sin modificación. Estos resultados evidencian que la combinación de zeolitas naturales con nanopartículas de óxidos metálicos no solo optimiza las propiedades adsorbentes del material, sino que también lo posiciona como un sistema versátil y robusto para la remoción de diversos contaminantes presentes en soluciones acuosas.

Con base en estos antecedentes, el presente trabajo tiene como objetivo desarrollar un nanocomposito constituido por clinoptilolita natural, NPs de ZnO y α -FeOOH, sintetizadas mediante el método hidrotermal. Este material será evaluado específicamente para la adsorción de As^{3+} en soluciones acuosas, con el propósito de demostrar que la modificación del material zeolítico no solo mantiene, sino que mejora la eficiencia de adsorción observada previamente para otros contaminantes, como el Pb^{2+} .

Por lo tanto, esta investigación no solo busca optimizar las propiedades funcionales de un material adsorbente mediante la combinación de zeolitas naturales y nanopartículas, sino también ampliar su aplicabilidad para la remoción de diferentes contaminantes, demostrando su versatilidad como una solución integral para el tratamiento de agua contaminada. La validación de este nanocomposito permitirá avanzar hacia un material eficiente, económico y con potencial de ser implementado a escala piloto, beneficiando a comunidades afectadas por la contaminación hídrica en regiones vulnerables del país.

Además, este trabajo contribuirá a la ciencia aplicada y a la ingeniería ambiental al: I. Generar conocimiento adicional sobre la interacción entre zeolitas y nanopartículas para la remoción de arsénico; II. Demostrar la eficiencia de materiales compuestos previamente exitosos para Pb^{2+} (León, 2023) en la remoción de otros metales contaminantes como el arsénico; y III. Proponer un sistema de adsorción innovador, basado en materiales de explotación nacional (clinoptilolita), con una alta capacidad de adsorción, estabilidad química mejorada y bajo costo operativo.

Esta investigación plantea continuar con el desarrollo de un nanocomposito funcionalizado que tiene la capacidad demostrada de adsorber diferentes contaminantes, evidenciando su versatilidad y aplicabilidad en la remediación de agua contaminada, contribuyendo al cumplimiento de los límites establecidos por la normativa mexicana para el consumo de agua potable de As (≤ 0.01 mg/L).

5. Hipótesis y objetivos

5.1 Hipótesis

Existe una combinación óptima de nanopartículas de óxido de zinc (ZnO) y oxihidróxido de hierro (α -FeOOH) que mejora significativamente el rendimiento de la clinoptilolita como material adsorbente para la remoción de arsénico en soluciones acuosas.

5.2 Objetivo general

Desarrollar y caracterizar nanocompositos utilizando clinoptilolita natural como soporte funcionalizado con distintas proporciones de nanopartículas de ZnO y α -FeOOH, y evaluar su capacidad de adsorción para la remoción de arsénico pentavalente (As^{5+}) en soluciones acuosas.

5.3 Objetivos específicos

- 1) Obtener una fase cristalina homogénea de clinoptilolita a través de métodos de sedimentación.
- 2) Realizar tratamientos ácido y térmico a la clinoptilolita para optimizar sus propiedades estructurales y superficiales.
- 3) Sintetizar nanopartículas de óxido de zinc (ZnO) sobre la matriz de clinoptilolita pretratada, mediante el método hidrotermal.
- 4) Sintetizar nanopartículas de oxihidróxido de hierro (α -FeOOH) sobre la matriz de clinoptilolita modificada con ZnO, mediante el método hidrotermal.
- 5) Evaluar la porosidad y el área superficial de los nanocompositos sintetizados (clinoptilolita/ZnO / α -FeOOH), por medio de la fisisorción de nitrógeno.
- 6) Caracterizar las fases cristalinas de la clinoptilolita post-tratada y de los nanocompositos sintetizados con diferentes concentraciones de nanopartículas de ZnO y α -FeOOH, mediante la técnica de difracción de rayos X (XRD)
- 7) Caracterizar la composición química, la morfología y las propiedades superficiales de la clinoptilolita y los nanocompositos sintetizados mediante la espectroscopía de fotoemisión de rayos X (XPS)
- 8) Evaluar la capacidad de adsorción de As^{5+} de la clinoptilolita natural y los nanocompositos sintetizados en soluciones acuosas controladas, mediante la técnica de absorción atómica.

6. Metodología

6.1 Materiales

El mineral zeolítico con alto contenido en clinoptilolita fue proporcionado por la empresa Minerales Arcai, ubicada en San Luis Potosí, México. Los reactivos químicos utilizados en todo el proceso metodológico se describen a continuación: Acetato de zinc dihidratado $Zn(Ac)_2 \cdot 2H_2O$; 98 %, nitrato de hierro nonahidratado $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$; 98 %, el hidróxido de potasio KOH, 90 % y el arseniato de sodio Na_2HAsO_4 , 98% fueron suministrados por Sigma Aldrich México. El ácido clorhídrico HCl; 37.2 % fue suministrado por Falmek, el hidróxido de sodio NaOH; 97 % por Karal y la acetona C_3H_6O ; grado A.C.S. fue por Golden Bell. Todas las sustancias químicas fueron utilizadas tal como se recibieron. Los filtros de membrana de nylon con un diámetro de $0.45\mu m$ de poro fueron suministrados por Whatman. Para todos los experimentos se utilizó agua desionizada ultra pura (Milli-Q) proporcionada por el Centro de Nanociencias y Nanotecnología (CNYN) de la UNAM.

6.2 Parte experimental

6.2.1 Separación de clinoptilolita

El proceso de separación de la clinoptilolita natural comenzó con la molienda del mineral en un micromolino (Belart Products, Scienceware, USA) a una frecuencia de 10,000 RPM durante un periodo de 3 minutos. Posteriormente, se mezclaron 25 g de la zeolita por cada 50 mL de agua desionizada. Esta mezcla se agitó a 700 RPM durante 1 minuto para dispersar la muestra del mineral.

A lo largo del siguiente minuto, se recuperó la mayor cantidad posible de la fase en suspensión utilizando una pipeta Pasteur. Este proceso de agitación y extracción se repitió hasta lograr separar toda la zeolita suspendida en agua desionizada.

La muestra obtenida de la fase en suspensión fue filtrada con ayuda de una bomba de vacío y filtros de nylon. Luego, se secó en un horno de calentamiento al vacío a $50\text{ }^\circ\text{C}$ durante 24 horas. Finalmente, la muestra se pulverizó utilizando un mortero de ágata. En la Figura 8 se resume el proceso de separación de la clinoptilolita (León et al., 2023).

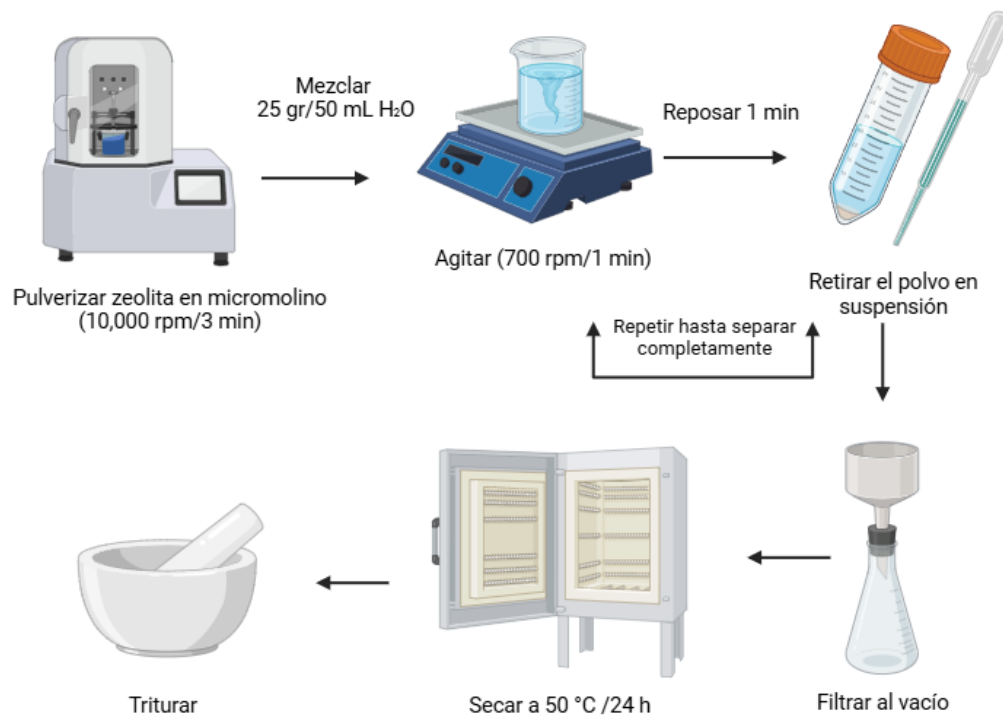


Figura 8.- Proceso de molienda y sedimentación de clinoptilolita natural.

6.2.2 Tratamiento ácido

El tratamiento ácido (Figura 9 a) consistió en cubrir la muestra de polvo aislado con una solución ácida de HCl 2 M. Después de 24 h en la solución ácida, se extrajo el exceso del ácido con una pipeta Pasteur, se filtró la muestra sólida y de inmediato se realizó un lavado con agua desionizada seguido de un lavado con acetona utilizando una bomba de vacío y filtros de nylon; el proceso de lavado se realizó por triplicado. Posteriormente, la muestra se secó en un horno de calentamiento al vacío a 50 °C durante 24 h y, por último, fue pulverizada en un mortero de ágata.

6.2.3 Tratamiento térmico

El tratamiento térmico (Figura 9 b) consistió en calentar la muestra pretratada con ácido a 400 °C por 1 h en el horno Sybron Thermolyne Furnace. La muestra resultante fue etiquetada y almacenada como "C" (clinoptilolita).

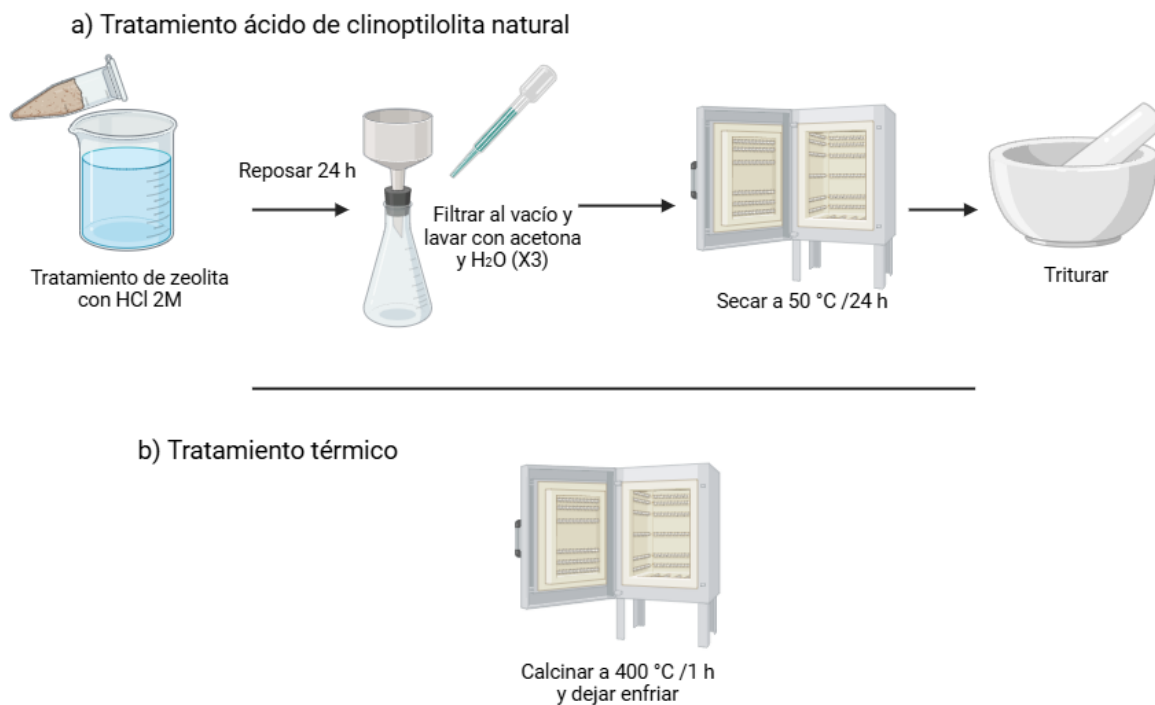


Figura 9.- Tratamiento ácido y térmico de clinoptilolita natural.

6.2.4 Síntesis de ZnO NPs sobre clinoptilolita

La síntesis de nanopartículas de óxido de zinc (ZnO) sobre clinoptilolita aislada y tratada se realizó utilizando el método hidrotermal para preparar un nanocompuesto (Figura 10) reportado por Alswata et al. (2017). Inicialmente, se agregó una proporción de 1:10 (w:w) de $\text{Zn}(\text{Ac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ y clinoptilolita, respectivamente, en 30 mL de agua desionizada. La mezcla se agitó durante 30 minutos, durante los cuales se añadió NaOH (1 M) gota a gota hasta alcanzar un pH de 11.

Posteriormente, la mezcla se colocó en un reactor hidrotermal compuesto por una autoclave con revestimiento de teflón, que fue introducida en un horno de calentamiento a 160 °C durante 3 horas. El producto obtenido fue lavado consecutivamente con agua desionizada y acetona, utilizando una bomba de vacío y filtros de nylon; este proceso de lavado se repitió por triplicado.

La fase sólida se recuperó mediante filtración al vacío utilizando filtros de membrana de nylon. Luego, el producto se secó en un horno de calentamiento al vacío a 50 °C durante 24 h y se trituró con un mortero de ágata. El polvo resultante se calcinó a 400 °C durante 2 h, permitiendo su enfriamiento natural hasta alcanzar la temperatura ambiente. El polvo obtenido se etiquetó como "CZ" y se almacenó para su posterior análisis.

Por otro lado, las nanopartículas de ZnO se prepararon siguiendo el mismo método, pero sin añadir clinoptilolita al medio de reacción.

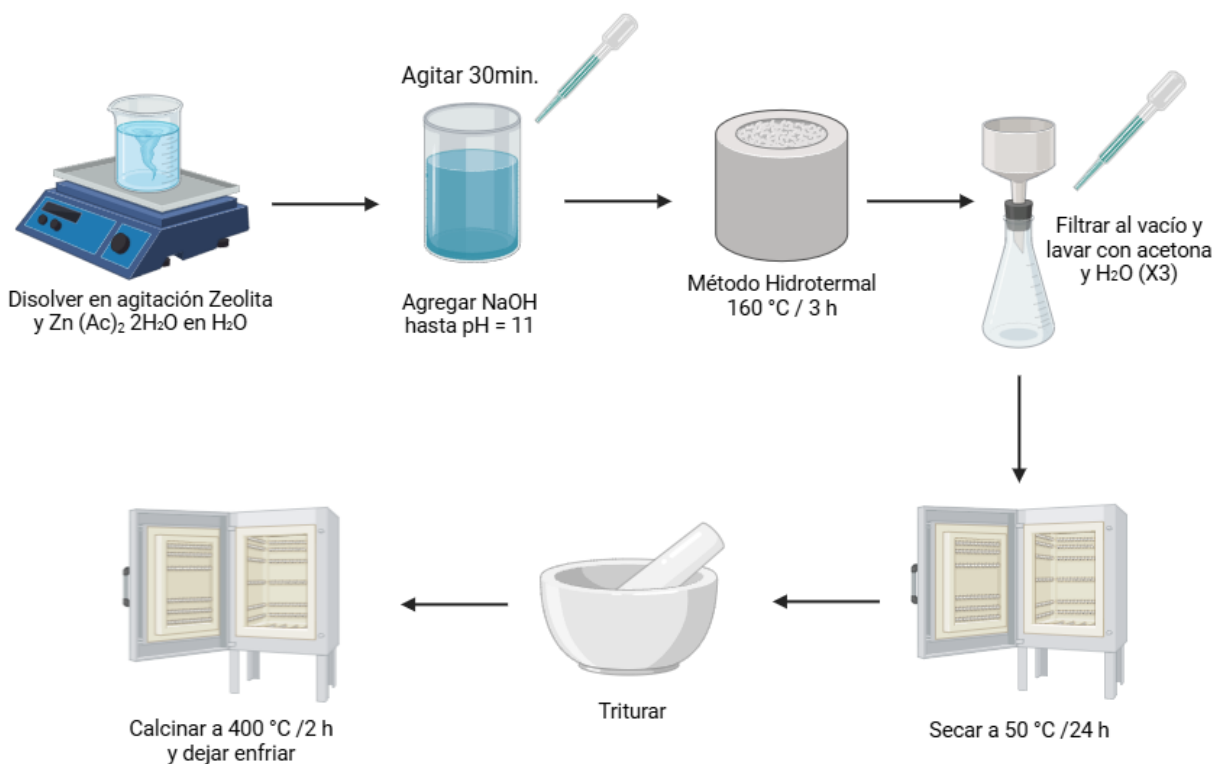


Figura 10.- Síntesis de nanocompuesto de clinoptilolita y ZnO.

6.2.5 Síntesis de nanopartículas de α -FeOOH sobre el nanocompuesto de clinoptilolita/ZnO

La síntesis de las NPs de α -FeOOH sobre el nanocompuesto de clinoptilolita/ZnO (Figura 11), preparado en la sección anterior, se realizó de acuerdo al método hidrotermal reportado por Amani-Ghadim *et al.* (2015). Para comenzar, el reactivo $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ y el nanocompuesto de clinoptilolita y ZnO NPs se mezclaron en 30 mL de agua desionizada en relaciones de 1:2.5, 1:5.0 y 1:10 (w:w), respectivamente. Después, se agitó la disolución durante 15 minutos y se añadió por goteo una solución de KOH 1 M hasta llegar a pH 12. A continuación, la mezcla se colocó en un baño de ultrasonido durante 15 min y se adicionó a un reactor como el descrito en el apartado anterior. La reacción hidrotermal se llevó a cabo a 100 °C durante 3 h. La fase sólida obtenida se lavó por triplicado de manera consecutiva con agua desionizada y con acetona, y se recolectó por filtración al vacío utilizando filtros de membrana de nylon. Luego, se secó el producto durante 24 h en un horno de calentamiento a vacío a 50 °C y se trituró con un mortero de ágata. Más adelante, el producto se etiquetó como “CZF2.5₁ CZF5₂ y CZF10₃” según la proporción de clinoptilolita y NPS. Los subíndices indican el orden de los productos según su proporción de NPS de α -

FeOOH y están ordenados de mayor a menor, siendo el número 1 el material con una mayor proporción de las NPs de α -FeOOH y el número 3 el material con menor proporción.

Por último, los materiales sintetizados se almacenaron para su posterior análisis. Las NPs de α -FeOOH se prepararon siguiendo el mismo método, pero en ausencia del nanocompuesto de clinoptilolita/ZnO NPs.



Figura 11.- Síntesis de nanocompuesto de clinoptilolita/ZnO/ α -FeOOH.

6.3 Técnicas de caracterización

Difracción de rayos X (XRD): La caracterización de las fases cristalinas de la clinoptilolita y los nanocompositos se ejecutó en un intervalo de 2θ de 9 a 90° con incrementos de 0.02° cada 0.3 s. Para la medición se utilizó radiación de cobre (Cu) en un nivel de energía $K\alpha$, con una longitud de onda de 0.15406 nm, en un equipo Bruker modelo D2 Phaser con un detector LYNXEYE.

Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR): Este análisis se llevó a cabo para determinar los grupos funcionales de todas las muestras. Para este estudio la muestra se preparó en forma de pastillas, usando bromuro de potasio KBr como aglutinante y una prensa manual Specac, a una presión de 5 ton durante 3 min. La pastilla obtenida se colocó en un equipo Bruker Tensor 27 para su análisis en un rango de $400\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$ en modo transmitancia realizando 256 escaneos por muestra.

Espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS): Se empleó esta técnica de caracterización para determinar la composición química elemental de los polvos. El estudio se realizó en un equipo de la marca SPECS a una presión de 1×10^{-9} Torr y radiación tipo Al $K\alpha$ a 145 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.

6.4 Preparación de muestras y su cuantificación de la remoción de arsénico por espectroscopia de absorción atómica (AAS) por generación de hidruros.

6.4.1 Preparación de las muestras

Para cuantificar la cantidad de arsénico adsorbida por las nanoestructuras sintetizadas, se llevó a cabo la preparación previa de las muestras. Con este fin, se preparó una solución madre de agua Milli-Q y arseniato de sodio (Na_2HAsO_4) a una concentración de 150 mg/L (Figura 12-a). Posteriormente, se colocaron 25 mL de la solución madre en un vaso de precipitado y se añadieron en agitación 0.15 g del nanocomposito CZF (2.5, 5 o 10) a diferentes periodos de tiempo (1, 5, 10, 20 y 30 min). Se tomaron como referencia fracciones de 0.15 g de las muestras C y CZ en los periodos de tiempo 5, 10, 20 y 30 min. Luego, transcurrido el tiempo, se retiró la fase acuosa y se colocó en filtros especiales de jeringa con una porosidad de $0.45\mu\text{m}$ (Figura 12-b). Finalmente, se rotularon las muestras y almacenaron para su posterior análisis por AAS.



Figura 12.- Preparación de muestras para estudio de la remoción de arsénico.

6.4.2 Cuantificación de la remoción de arsénico

La cuantificación del arsénico remanente en solución tras la adsorción del As^{+5} se realizó en un espectrofotómetro de absorción atómica por generación de hidruros marca Varian, modelo SPECTRA 220FS, perteneciente del Instituto de Investigaciones Oceanológicas (IIO) de la UABC. Las mediciones se efectuaron según lo señalado por el método ASTM D2972-08 (ASTM, 2003). Se utilizó N_2 como el gas para acarrear el hidruro volátil generado (arsina AsH_3). La llama se generó a base de una mezcla de aire-acetileno. Además, fue utilizado un flujo de nitrógeno gas grado industrial como barrido de la arsina a analizar. La muestra obtenida en el apartado 2.4.1 fue inducida a un pretratamiento oxidante con HCl concentrado grado metal traza. Luego, se promovió la reducción del arsénico en solución con borohidruro de sodio (NaBH_4) al 0.5 % y finalmente, se midió a una longitud de onda de 197.2 nm con una lámpara de As como fuente de radiación.

Para el cálculo del porcentaje de la capacidad de adsorción se utilizaron las ecuaciones 1 y 2:

$$\text{Capacidad de adsorción (\%)} = \left(\frac{C_o - C_e}{C_o} \right) * 100 \quad (\text{Ec. 1})$$

$$\text{Capacidad de adsorción } \left(\frac{\text{mg}}{\text{g}} \right) = (C_o - C_e) \frac{V}{W} \quad (\text{Ec. 2})$$

Donde:

C_o = Concentración inicial de arsénico en la solución (mg/L).

C_e = Concentración de arsénico después del tiempo de interacción con los materiales adsorbentes (mg/L).

V = Volumen de la solución experimental (L).

W = Peso del material adsorbente (g).

7. Resultados y discusión

7.1 Síntesis de nanoestructuras

Se obtuvieron siete muestras homogéneas con rendimientos mayores al 80 % para las muestras CZF2.5, CZF5 y CZF10 y menores al 40 % para ambos tipos de NPs y la muestra C Figura 13. El bajo rendimiento y la desviación estándar de la muestra C exhibe la variación en la composición del material prístino debido a las impurezas de su origen ver tabla 5.

Tabla 5.- Códigos de muestras obtenidas en la parte experimental y su desviación estándar.

Muestra	Descripción	Código	Número de lotes	Desviación estándar (σ)
1	Zeolita natural tratada	C	5	3.43
2	NPs hechas en laboratorio	NPs ZnO	3	1.63
3	NPs hechas en laboratorio	NPs α -FeOOH	3	0.31
4	Zeolita con NPs de ZnO [1:10]	CZ	3	0.22
5	Zeolita con NPs de ZnO y α -FeOOH [1:2.5]	CZF2.5 ₁	2	0.1
6	Zeolita con NPs de ZnO y α -FeOOH [1:5]	CZF5 ₂	2	0.8
7	Zeolita con NPs de ZnO y α -FeOOH [1:10]	CZF10 ₃	2	0.2

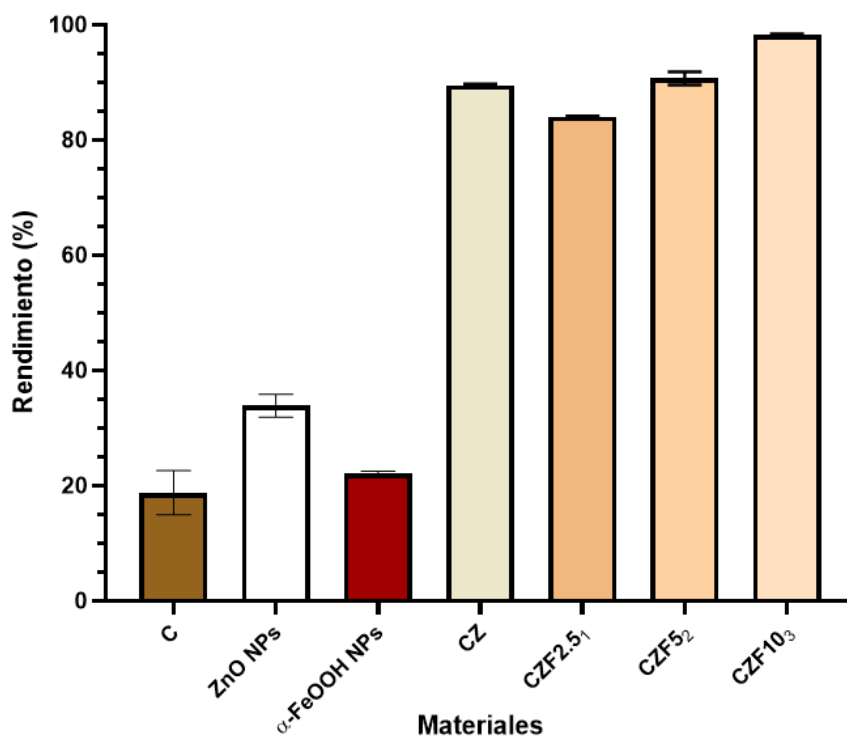


Figura 13.- Rendimiento del tratamiento de la clinoptilolita y síntesis de las nanoestructuras.

7.2 Caracterización

7.2.1 Análisis de difracción de rayos X (XRD)

7.2.1.1 Difractograma de la clinoptilolita

En la Figura 14 se presenta el patrón de difracción de la zeolita natural tratada comparada con la tarjeta de referencia de la clinoptilolita “JCPDS 00-25-1349”. Es posible apreciar que el conjunto de señales obtenidas del difractograma corresponden en su mayoría a los planos cristalinos de la estructura de la clinoptilolita, lo que confirma la identidad del mineral con el que trabajamos en esta investigación. Además, aunque en una menor proporción, se registró la presencia de impurezas en forma de estructuras cristalinas de cuarzo y feldespato, las cuales regularmente prevalecen después de someter a la clinoptilolita natural a un tratamiento de separación seguido por un tratamiento con ácido y a altas temperaturas (Ates, 2022; León et al., 2023)

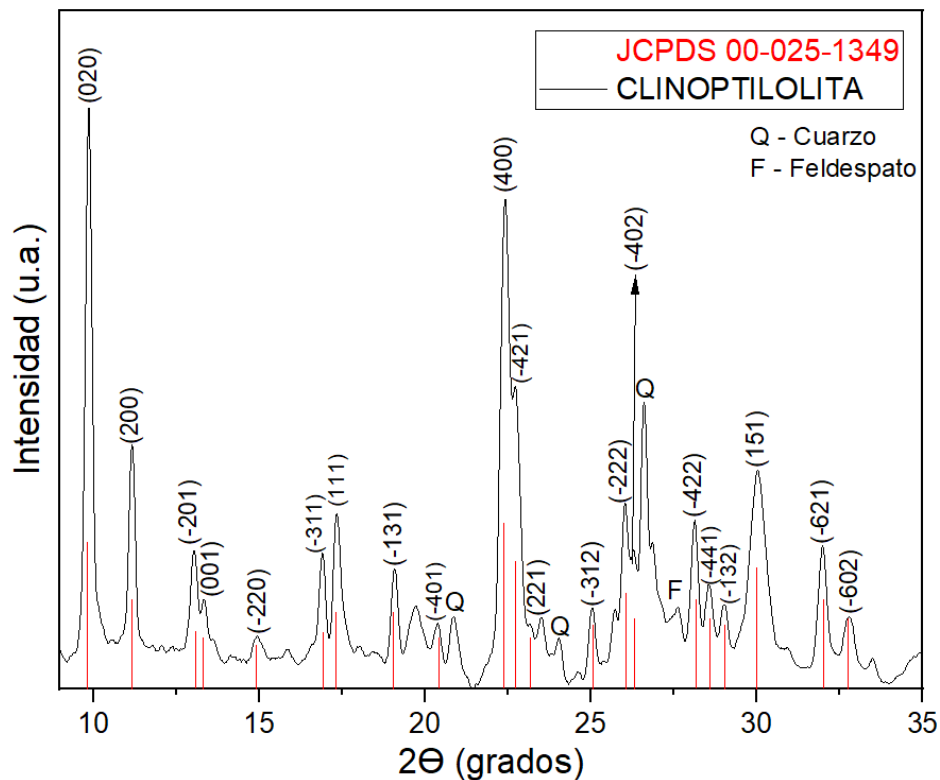


Figura 14.- Patrón de difracción de zeolita natural tratada (muestra C) y señales de referencia para la fase cristalina de la clinoptilolita según la tarjeta JCPDS 00-0251349.

7.2.1.2 Difractograma de las NPs de ZnO y α -FeOOH

Para corroborar la formación de las NPs de ZnO y α -FeOOH, según la ruta de síntesis descrita (Alswata et al., 2017; Amani-Ghadim et al., 2015), se obtuvo el difractograma de ambos nanomateriales y se cotejó con sus respectivas tarjetas de referencia, confirmando la formación de ambas NPs así como su estructura cristalina (Figura 15).

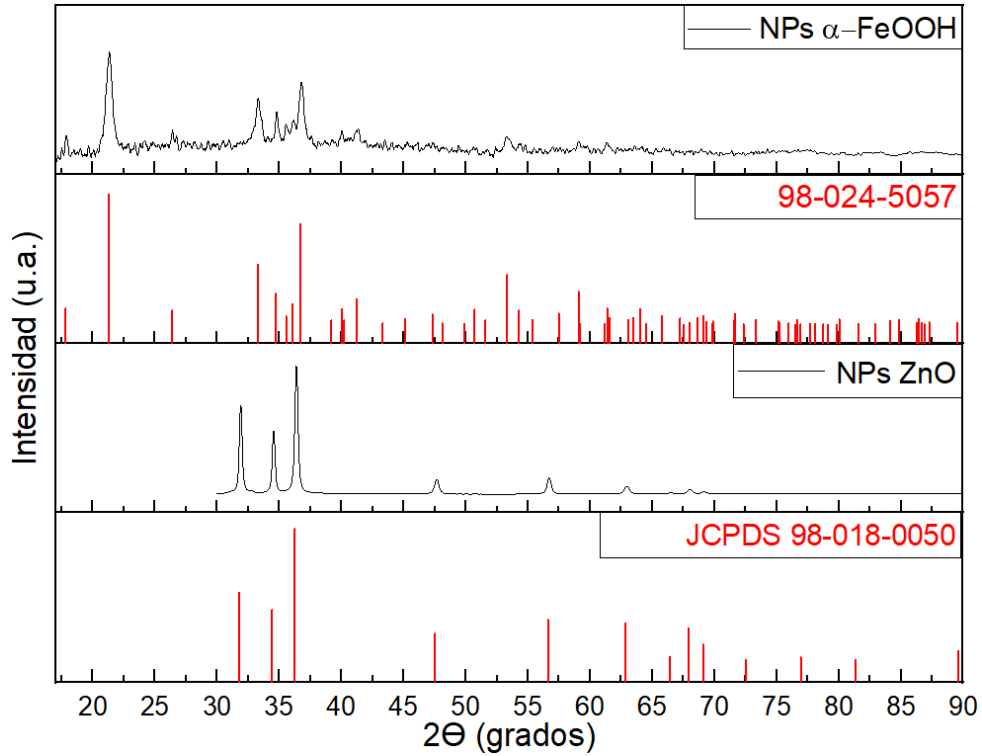


Figura 15.- Difractograma comparativo de las NPs de ZnO y α -FeOOH y sus respectivas tarjetas de referencia.

7.2.1.3 Difractograma de la clinoptilolita vs los nanocompositos

Una comparativa de los difractogramas de la muestra C y los nanocompositos sintetizados se presenta en la Figura 16. Pese a la formación de la fase dispersa de las NPs de ZnO y NPs de α -FeOOH, es posible distinguir que los planos cristalinos del material de soporte se conservan intactos. Además, no se encontraron señales adicionales que revelaran la presencia de una fase cristalina de alguno de los tipos de NPs. Algunos autores han sugerido que esta ausencia de señales se debe al alojamiento de las NPs dentro de los poros de la clinoptilolita y/o la formación de aglomerados de NPs de estructura amorfa sobre la superficie de la zeolita (Batistela et al., 2017; Xia et al., 2020). Los difractogramas de las muestras por separado se pueden observar en el anexo 1.

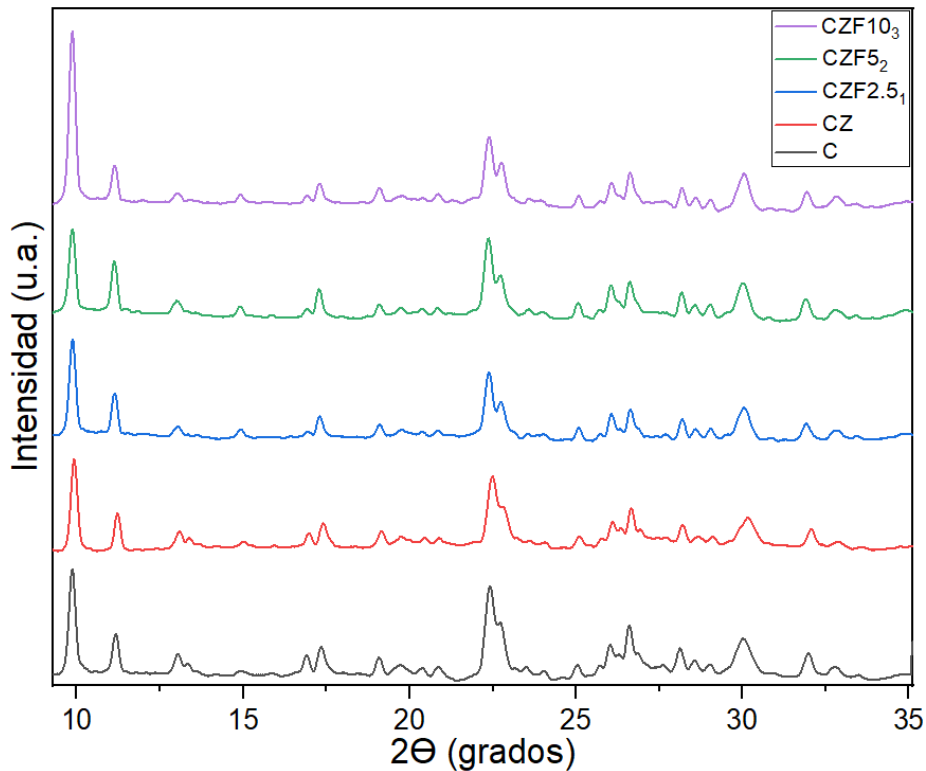


Figura 16.- Difractograma comparativo de la muestra C y los diferentes nanocompositos sintetizados.

7.2.2 Análisis de espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)

En la Figura 17 se muestran los espectros de FTIR realizados a la clinoptilolita y los nanocompositos sintetizados. En todas las muestras se identificaron señales análogas de número de onda que corresponden a las uniones de enlaces característicos de la clinoptilolita. En la Tabla 6 se puede observar una descripción detallada de las señales del espectro y los valores exactos de número de onda (Adam et al., 2023).

El espectro de la Figura 17 no presenta señales correspondientes a la adición de NPs debido a que las NPs comparten con la clinoptilolita números de onda similares (Aghadavoud et al., 2016; Bahrami & Nezamzadeh-Ejhieh, 2014; Iazdani & Nezamzadeh-Ejhieh, 2021). No obstante, es posible apreciar que conforme aumenta la proporción de NPs en el material ocurre un adelgazamiento de la señal en el intervalo de 1040 a 1080 cm^{-1} . Esta señal está íntimamente relacionada con los canales de la estructura de la clinoptilolita formada por unidades tetraédricas $[\text{SiO}_4]^{-4}$. Este resultado, respalda lo propuesto en el difractograma obtenido con la técnica de XRD Figura 16 sobre la formación de las NPs que ocurre de manera interna en las cavidades de la zeolita y sugiere que la estructura general de la clinoptilolita se conserva en gran medida pese a la adición de las NPs (Bahrami & Nezamzadeh-Ejhieh, 2015; Chmielewski et al., 2017).

Tabla 6.- Señales de absorción obtenidas en el estudio de FTIR para la clinoptilolita y los nanocompositos.

Número de onda (cm^{-1})	Señal	Descripción
464.83	Flexión T-O	Señales características de la estructura de la clinoptilolita donde T=Si/Al
605	Flexión Al-O	
798.5	Estiramiento O-T-O	
1070.45	Estiramiento T-O	
1629.78	Flexión O-H	Agua asociada a iones de intercambio de la zeolita
3620.24	Estiramiento T-OH	Agua ligada a la estructura de la zeolita

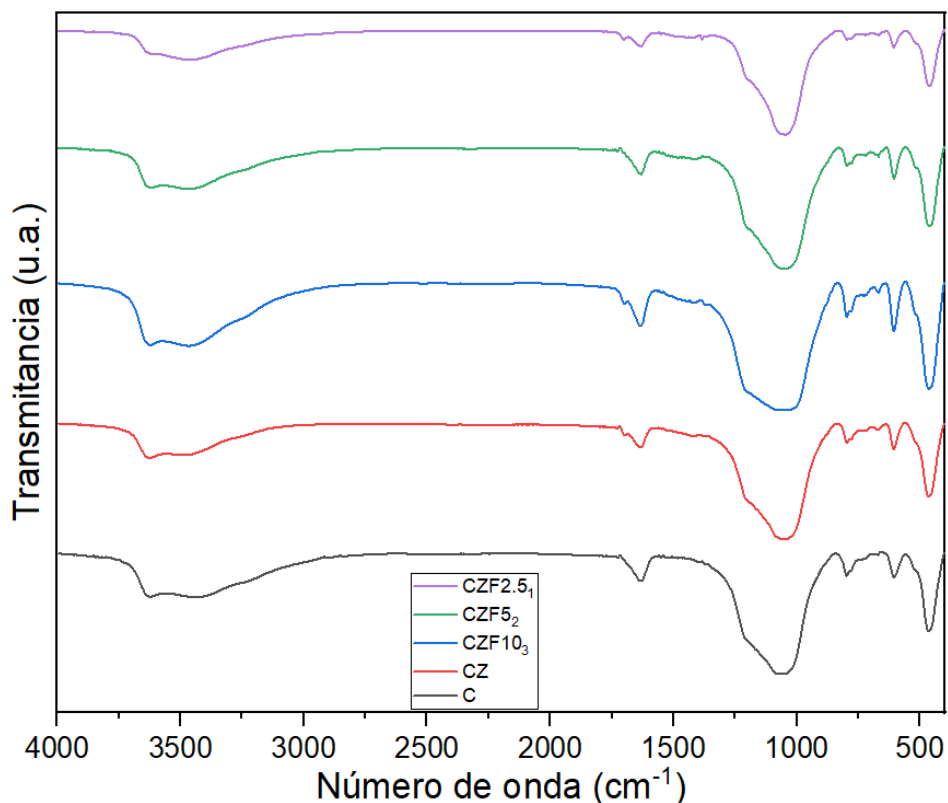


Figura 17.- Espectro FTIR de la clinoptilolita y los nanocompositos sintetizados

7.2.3 Espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS)

Los espectros de XPS de baja resolución de los materiales C, CZ, CZF2.5₁, CZF5₂ y CZF10₃ se presentan en la Figura 18. En todas las muestras se observan las señales características de los elementos en la estructura de la clinoptilolita: Si_{2s} (153 eV), Si_{2p} (102 eV), Al_{2p} (74 eV) y O_{1s} (532 eV). Estas señales concuerdan con lo reportado por Flores Valenzuela(2015).

Además, debido a la adición de NPs de ZnO, se exhibe la señal atómica correspondiente al Zn que se localiza en los valores 1021 y 1044 eV para Zn_{2p 3/2} y Zn_{2p 1/2}, respectivamente. Por otro lado, para las muestras CZF2.5₁, CZF5₂ y CZF10₃ es posible apreciar una energía de enlace de 712 y 726 eV para Fe_{2p 3/2} y Fe_{2p 1/2}, respectivamente, que deriva de las interacciones electrónicas del átomo de Fe incorporado a la estructura de la zeolita. Resultados similares han sido reportados por Hua (2021) y Ruiz Serrano et al. (2010).

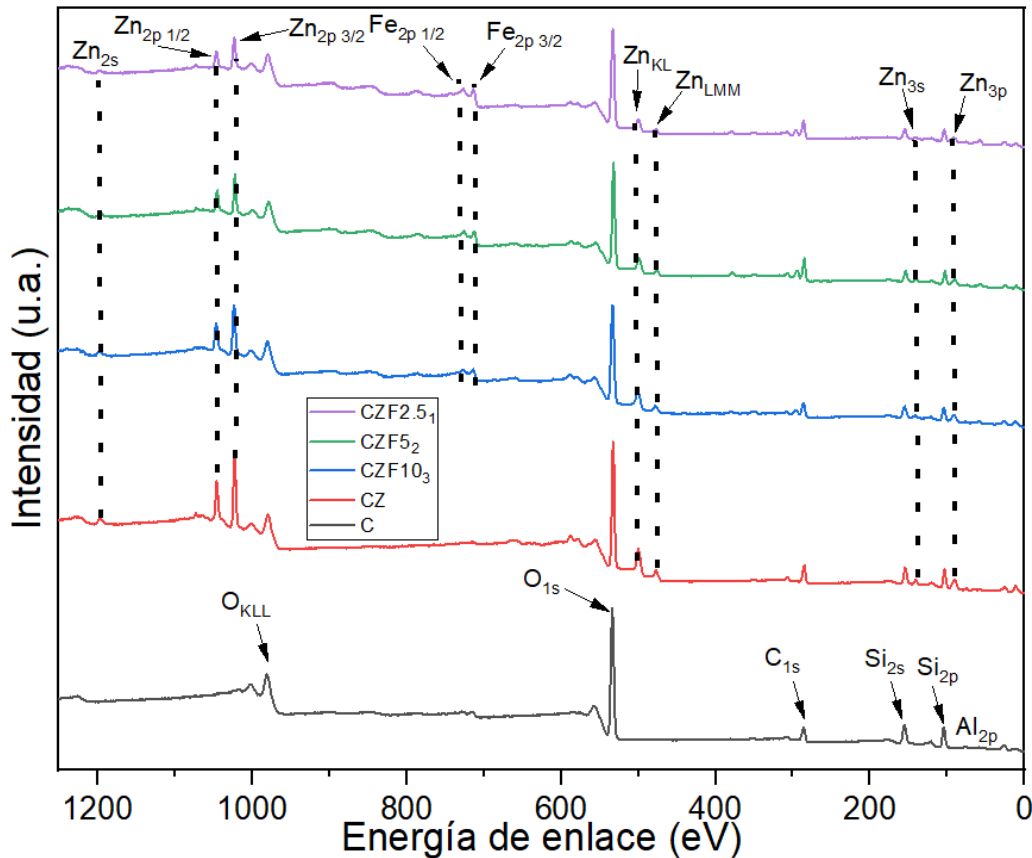


Figura 18.- Espectro XPS de baja resolución de la clinoptilolita y los nanocompositos sintetizados

En la Figura 19 se puede observar una comparación de los espectros de XPS de alta resolución de las muestras C y CZF2.5₁ correspondientes a las interacciones atómicas de Si, O y Fe. Ahí, es posible apreciar la disminución de la concentración relativa Si/Fe y O/Fe (ver tabla 7) ilustrado en la banda de la señal de Si_{2p} (Figura 19 a) y O_{1s} (Figura 19 b) relacionada a la adición de NPs a la superficie del material. Este comportamiento concuerda con los resultados obtenidos en FTIR en los que se observó un adelgazamiento en la señal relacionada a la estructura [SiO₄]⁻⁴ relacionada al aumento en la concentración de NPs en el material de soporte. Dicho resultado sugiere que el aumento en la proporción de NPs modifica la estructura del material zeolítico. Asimismo, el material CZF2.5₁, exhibe un incremento en la concentración relativa atómica del Fe ilustrada en la intensidad de la señal Fe_{2p} (Figura 19 c) con respecto a la muestra C, lo cual indica un cambio atómico superficial debido a la adición de las NPs de α-FeOOH. Resultados similares han sido reportados por León et al (2023).

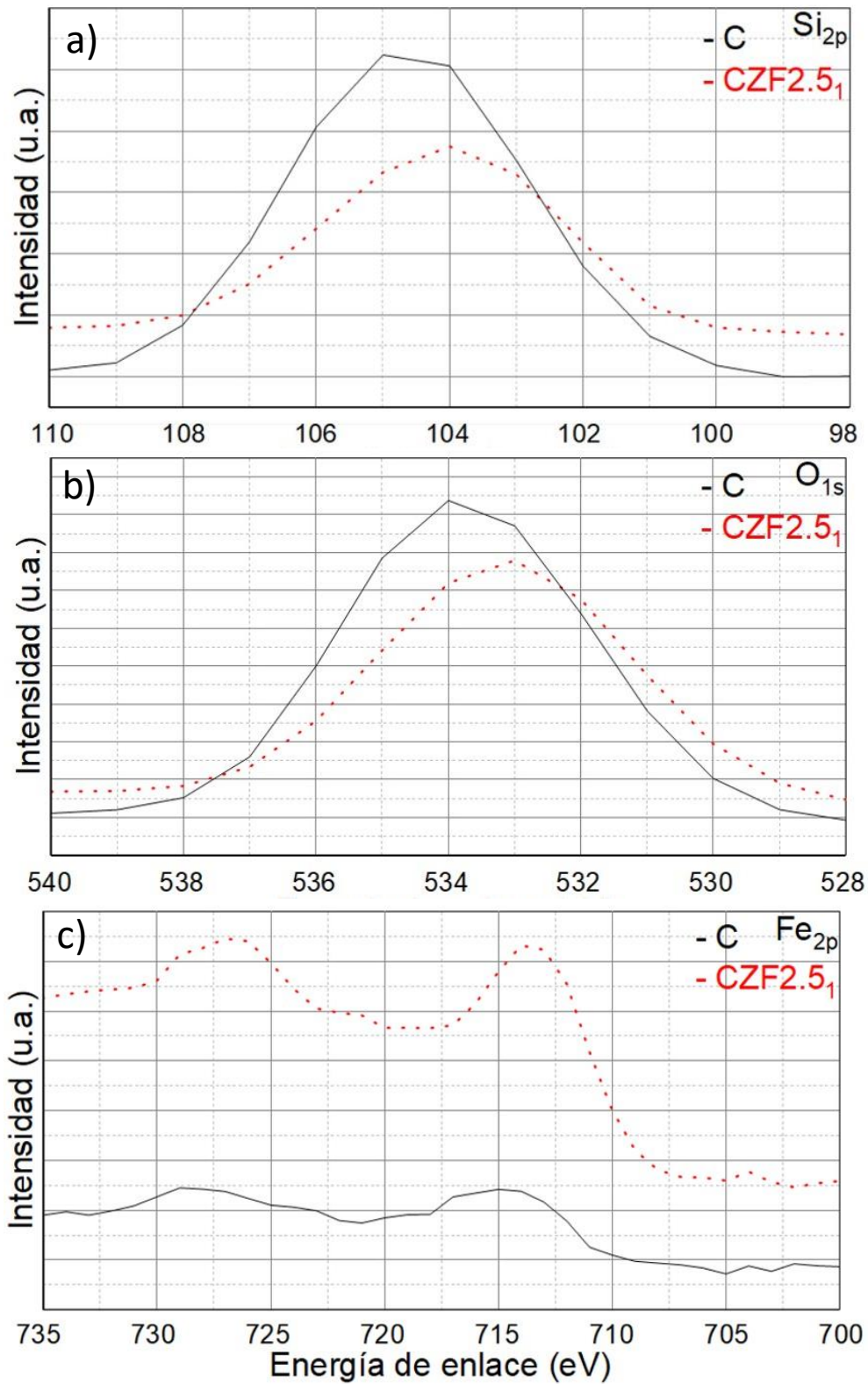


Figura 19.- Espectros XPS de alta resolución para la comparación del material C vs CZF2.5₁ en las señales a) Si_{2p}, b) O_{1s}, c) Fe_{2p}.

En la tabla 7 se encuentran los resultados de la composición elemental superficial de todas las muestras, expresados en porcentaje atómico (At %). Estos resultados denotan la ausencia de los iones de intercambio (Ca, Na, K y Mg) en la zona superficial de la zeolita y se observa un claro incremento de la relación Si/Al en todos los materiales, como consecuencia del tratamiento ácido y térmico que promueve el proceso de desaluminación de la clinoptilolita. En consecuencia, se potencia su capacidad de adsorción y sugiere el éxito de los postratamientos, lo cual se compara favorablemente con lo reportado en la literatura por otros autores (Benning et al., 2000; Erdoğ an & Dikmen, 2020). Por último, es posible notar el incremento en la relación atómica superficial de los elementos Fe y Zn que está relacionado a la proporción de masa agregada durante la síntesis de las NPs.

Tabla 7.- Composición química de la clinoptilolita y los nanoadsorbentes obtenidas por XPS de alta resolución.

Muestra	Composición atómica (At %)										Concentración relativa		
	Si	Al	O	C	Ca	Na	K	Mg	Fe	Zn	Si/Fe	O/Fe	Si/Al
C	21.58	4.46	54.63	17.94	NA	NA	NA	NA	1.39	NA	15.5	39.3	4.8
CZ	18.56	3.24	50.16	21.68	NA	NA	NA	NA	0.9	5.46	20.6	55.7	5.7
CZF10 ₃	16.53	2.88	52.33	21.21	NA	NA	NA	NA	2.79	4.26	5.9	18.8	5.7
CZF5 ₂	13.82	2.71	47.5	29.76	NA	NA	NA	NA	3.31	2.9	4.2	14.4	5.1
CZF2.5 ₁	14.31	2.76	49.79	26.63	NA	NA	NA	NA	3.73	2.79	3.8	13.3	5.2

7.2.4 Microscopía electrónica de barrido (SEM) y espectroscopia de rayos X de energía dispersiva (EDX)

Las micrografías de las diferentes muestras obtenidas mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) se presentan en la Figura 20. En ellas se puede observar la morfología superficial de las muestras a) C, b) CZ y c) CZF2.5₁ al ser impactadas con electrones retrodispersados. El panel a) corresponde a la muestra control en la que se observa que la clinoptilolita, con sus respectivos tratamientos, presenta una morfología homogénea y dimensiones diversas en el orden <10 μm; estos valores coinciden con lo reportado por León et al. (2023). En el caso de los paneles b y c, el uso de electrones retrodispersados hace posible apreciar aglomeraciones de las NPs sintetizadas sobre la superficie del material zeolítico, sugiriendo que la distribución irregular de las NPs podría repercutir negativamente en la capacidad de adsorción de las nanoestructuras.

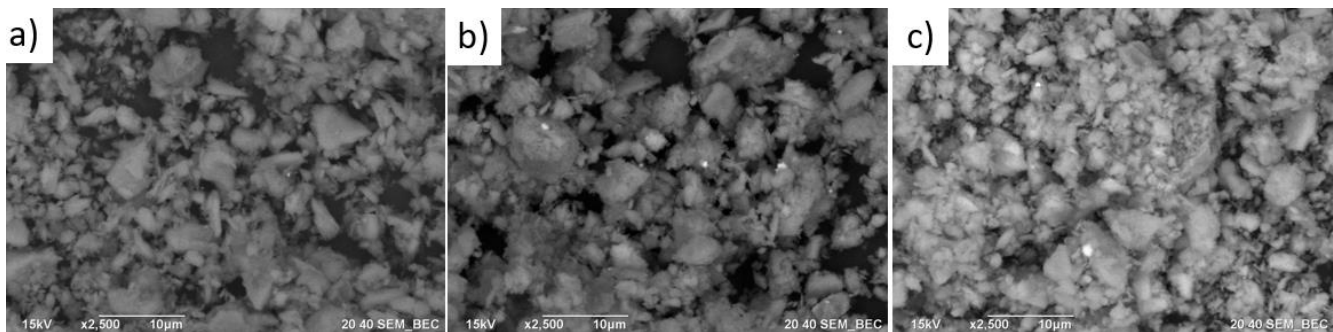


Figura 20.- Micrografías SEM obtenidas con electrones retrodispersados de las muestras a) C, b) CZ y c) CZF2.5.

En la tabla 8 se muestra la composición atómica de las muestras C, CZ y CZF2.5₁, obtenida por la técnica EDX. El porcentaje atómico de los iones de intercambio (Ca y K) de la muestra C exhibe la permanencia de estos iones en la capa interna de la zeolita. Estos resultados divergen con los valores obtenidos mediante la técnica de XPS, donde la ausencia de estos iones es debida a los efectos de los postratamientos en la muestra C. Esta diferencia se debe al alcance de las técnicas ya que con EDX se lleva a cabo un análisis profundo a la muestra, mientras que la técnica de XPS es útil para caracterizar la superficie, e indica que los iones de intercambio solo son removidos superficialmente.

No obstante, los resultados de la relación Si/Al en las tres muestras (Tabla 8) coinciden con los resultados obtenidos mediante la técnica XPS (Tabla 7), lo cual respalda que el material de soporte tiene una relación atómica Si > Al.

Otro punto a destacar con relación a los resultados expuestos en la Tabla 8, son los incrementos en la composición atómica de Na en la muestra CZ y de K en la muestra CZF2.5₁. Los porcentajes de dichos elementos pueden ser considerados como residuos elementales del proceso de síntesis de NPs sobre la clinoptilolita debido a la adición de soluciones alcalinas como KOH para la síntesis de NPs de α -FeOOH en la muestra CZF2.5₁. Por otro lado, en la muestra CZ, la adición de NaOH durante la síntesis de NPs de ZnO pudo ocasionar la generación del subproducto NaOAc derivado de la reacción con Zn(Ac)₂.

Por último, se puede observar un incremento heterogéneo en los valores de porcentaje atómico de Fe y Zn de la muestra CZF2.5₁ con respecto a los de la muestra CZ. Estos porcentajes, acompañados de las micrografías obtenidas por SEM sustentan que las NPs se aglomeran en el material zeolítico y, por lo tanto, su distribución no es uniforme.

Tabla 8.- Composición química de la clinoptilolita y los nanoadsorbentes sintetizados obtenidas por EDX.

Muestra	Composición atómica (At %)										Concentración relativa
	Si	Al	O	C	Ca	Na	K	Mg	Fe	Zn	Si/Al
C	27.32	4.88	64.51	NA	0.72	NA	1.49	NA	1.08	NA	5.6
CZ	25.57	4.23	62.67	NA	0.82	3.66	1.02	0.42	0.87	0.74	6.0
CZF2.5 ₁	23.06	4.44	61.4	NA	0.72	0.96	3.98	NA	3.41	2.03	5.2

7.2.5 Fisorción de nitrógeno (Método BET)

En la figura 21 se puede observar el comportamiento del área superficial BET determinada por el estudio de fisorción de nitrógeno. Para este análisis, se añadió al análisis la muestra "X" la cual representa a la clinoptilolita obtenida en el apartado 2.2.1 sin ninguna clase de tratamiento ácido ni térmico.

Se observa un incremento del área BET al comparar la muestra X y la muestra C, lo cual indica la liberación de los canales porosos de la estructura cristalina de la clinoptilolita debido a la remoción de los cationes de intercambio por medio de los procesos de desaluminación y descationización propios del tratamiento ácido y térmico realizado en la muestra C (Erdoğan & Dikmen, 2020).

Además, se presenta un decremento en el área BET de la muestra CZ, mismo que ha sido asociado por distintos autores al bloqueo de los microporos en la matriz de soporte debido a la aglomeración de las NPs de ZnO por su alta reactividad (Alswata et al., 2017) (León et al., 2023)

Por último, se puede observar un incremento progresivo en el área superficial BET en las muestras CZF conforme la concentración de NPs de α -FeOOH es mayor. Este cambio es similar a lo reportado por *Leon et al* y se atribuye principalmente a la contribución de segmentos porosos y superficie rugosa que aportan las NPs de α -FeOOH (León et al., 2023).

En general, los resultados de este análisis muestran como mejor candidato en términos de capacidad de adsorción de arsénico al nanoadsorbente CZF2.5 al contar con una mayor área superficial y, por lo tanto, mayores sitios activos.

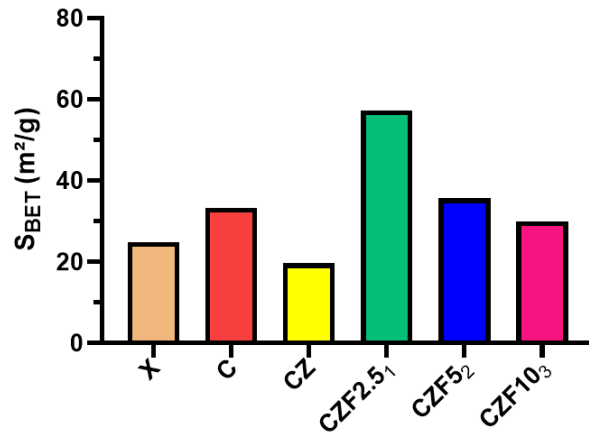


Figura 21.- Gráfica comparativa del área superficial BET de los adsorbentes obtenida por fisisorción de nitrógeno.

7.2.6 Remoción de arsénico por espectroscopia de absorción atómica (AAS) por generación de hidruros.

En la figura 22 se presenta una comparativa de las tendencias de capacidad de adsorción de arsénico para los distintos nanocompositos, en los intervalos de tiempo de 1, 5, 10, 20 y 30 min. En esta se observa que la capacidad máxima de adsorción se sitúa por encima del 70%, con variaciones mínimas entre cada material. De la misma manera, al comparar la capacidad de adsorción de los materiales C, CZ y CZF2.5 en los intervalos de tiempo 5, 10, 20 y 30 min (figura 23), no se presentan diferencias significativas entre la adsorción alcanzada por la clinoptilolita tratada (C) y la clinoptilolita que contiene NPs (CZ y CZF2.5).

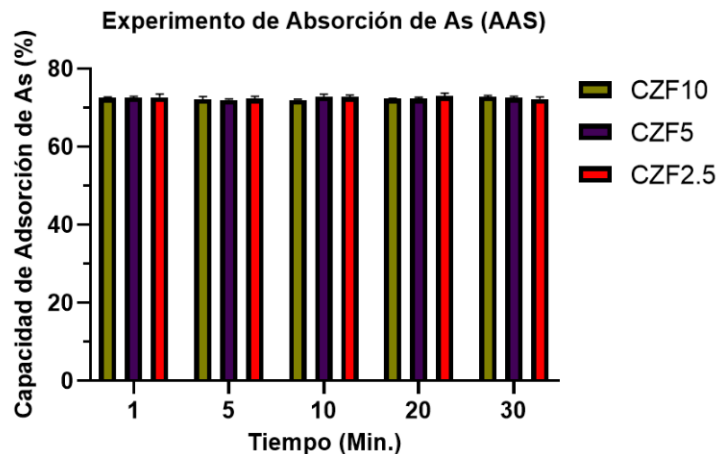


Figura 22.- Adsorción de As (V) como función del tiempo en los nanocompositos con diferentes concentraciones de α -FeOOH.

Al realizar esta comparación se evidencia la capacidad de adsorción de la **zeolita con pretratamiento** que alcanza un 72% de remoción de arsénico y supera los valores de investigaciones anteriores como la de Alswata y colaboradores en 2017, o la de Garay y colaboradores en 2018, en las que se emplearon zeolitas sin tratamiento previo y se reportaron porcentajes de remoción de 0 y 30%, respectivamente (Alswata et al., 2017; Garay, 2018).

En la Figura 22 y 23 se evidencia que la adición de NPs en la zeolita y que el incremento en la proporción de α -FeOOH no genera un aumento sobre la capacidad de adsorción de arsénico. Sin embargo, este mismo sistema ha comprobado su alta capacidad de adsorción de iones de plomo en estudios anteriores, superando la eficiencia de adsorción de la zeolita sin modificar. Todo esto indica que la intención de utilizar este sistema en la adsorción simultánea de diferentes contaminantes, tales como Pb y As, requiere de mayor exploración, pero los resultados alcanzados en esta investigación muestran un gran potencial para la aplicación de estos materiales en sistemas con alta contaminación con metales pesados.

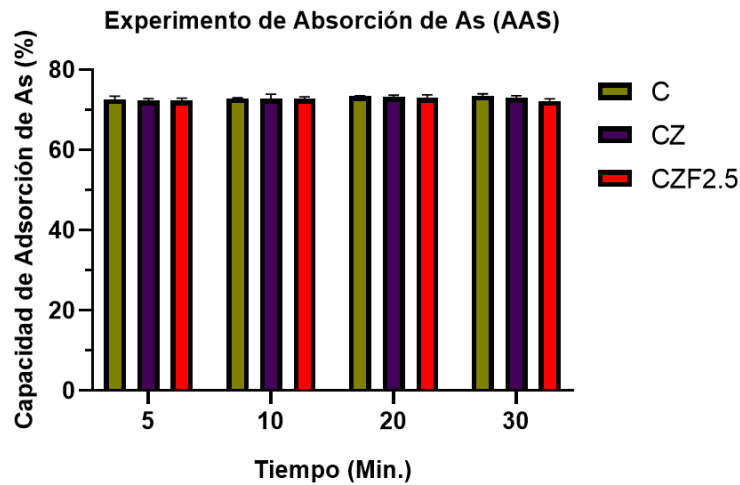


Figura 23.- Adsorción de As (V) como función del tiempo en los materiales C, CZ y CZF2.5.

Adicionalmente, la Tabla 9 resume los datos de adsorción en unidades de concentración. En esta se observa que todos los materiales cuentan con una capacidad de adsorción similar en un intervalo de 18.0 a 18.4 mg/g.

Tabla 9.- Capacidad de adsorción de arsénico para la clinoptilolita y los nanocompositos obtenida mediante AAS.

Adsorción (mg/g)					
Muestra	Tiempo (Min.)				
	1	5	10	20	30
C	NA	18.2	18.2	18.4	18.4
CZ	NA	18.1	18.2	18.3	18.3
CZF2.5	18.2	18.1	18.2	18.3	18.1
CZF5	18.2	18.0	18.2	18.1	18.1
CZF10	18.1	18.0	18.0	18.1	18.2

8. Conclusiones

A partir de un material mineral rocoso extraído en San Luis Potosí, México, se obtuvo una zeolita natural tratada mediante procesos de sedimentación simple. Se realizó la activación de la estructura zeolítica mediante tratamientos controlados con ácido y térmico.

El análisis por XRD evidenció que los planos cristalinos del material corresponden a la clinoptilolita y reveló la presencia de impurezas de cuarzo y feldespato en la zeolita. De igual forma, el análisis por XRD de los nanocompositos de esta clinoptilolita con NPs de ZnO y α -FeOOH mostró que los planos cristalinos de la clinoptilolita se conservan sin modificaciones pese a la presencia de las NPs. La presencia de la estructura zeolítica durante la síntesis hidrotérmica de ZnO y α -FeOOH influyó en las características cristalinas de estas nanopartículas.

La técnica de XPS confirmó la formación de las NPs de ZnO y α -FeOOH sobre la estructura zeolítica, mediante la detección de Zn y el incremento en la concentración atómica de Fe en las muestras.

La técnica FTIR expuso un cambio gradual en la señal de las unidades tetraédricas correspondientes a la clinoptilolita conforme se aumentó la proporción de las NPs sobre la matriz, lo cual respalda que la adición de las NPs no compromete a la estructura general de la zeolita y que la formación de las NPs ocurre dentro de las cavidades del material.

Los distintos materiales presentaron una morfología homogénea con dimensiones de alrededor de $<10 \mu\text{m}$ y con aglomeraciones de las NPs sintetizadas sobre la superficie del material zeolítico. En adición, se evidenció la ausencia de los iones de intercambio (Ca, Na, K y Mg) y una relación $\text{Si} > \text{Al}$ como consecuencia de un postratamiento exitoso. De manera similar, se identificó la permanencia de iones de intercambio (Ca y K) en la capa interna de la zeolita y se observaron residuos elementales de los iones Na y K en los nanocompositos, posiblemente originados de los procesos de síntesis de las NPs.

Se encontró un incremento gradual en el área superficial BET en los nanocompositos conforme se aumentó la concentración de NPs de α -FeOOH, lo cual sugiere que este es el material con mayor capacidad de adsorción.

Los resultados obtenidos mediante AAS en los distintos intervalos de tiempo para todos los materiales mostraron una capacidad de adsorción de arsénico de aproximadamente 72 %. Sin embargo, se demostró que el incremento en la proporción de ambas NPs no generó un aumento en la capacidad de adsorción de arsénico.

A pesar de estos resultados, estos materiales han mostrado una alta capacidad de adsorción de iones de plomo en estudios anteriores. Por lo tanto, con el fin de utilizarlos en sistemas de eliminación de contaminantes conjuntos como Pb y As, se sugiere una mayor exploración realizando ajustes en las dosis empleadas de los nanoadsorbentes, la concentración de arsénico que se emplee durante el estudio y la adición de Pb en el medio.

9. Literatura citada

- Adam, M. R., Othman, M. H. D., Hubadillah, S. K., Abd Aziz, M. H., & Jamalludin, M. R. (2023). Application of natural zeolite clinoptilolite for the removal of ammonia in wastewater. *Materials Today: Proceedings*, xxx. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2022.12.207>
- Aghadavoud, A., Saraee, K. R. E., Shakur, H. R., & Sayyari, R. (2016). Removal of uranium ions from synthetic wastewater using ZnO/Na-clinoptilolite nanocomposites. *Radiochimica Acta*, 104(11), 809–819. <https://doi.org/10.1515/ract-2016-2586>
- Ahmad, A., & Bhattacharya, P. (2019). Arsenic in Drinking Water: Is 10 µg/L a Safe Limit? *Current Pollution Reports*, 5(1), 1–3. <https://doi.org/10.1007/s40726-019-0102-7>
- Alarcón-Herrera, M. T., Martín-Alarcon, D. A., Gutiérrez, M., Reynoso-Cuevas, L., Martín-Domínguez, A., Olmos-Márquez, M. A., & Bundschuh, J. (2020). Co-occurrence, possible origin, and health-risk assessment of arsenic and fluoride in drinking water sources in Mexico: Geographical data visualization. *Science of the Total Environment*, 698, 134168. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.134168>
- Alswata, A. A., Ahmad, M. Bin, Al-Hada, N. M., Kamari, H. M., Hussein, M. Z. Bin, & Ibrahim, N. A. (2017). Preparation of Zeolite/Zinc Oxide Nanocomposites for toxic metals removal from water. *Results in Physics*, 7, 723–731. <https://doi.org/10.1016/J.RINP.2017.01.036>
- 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. <https://doi.org/10.1016/J.MOLCATA.2015.06.037>
- Ambrozova, P., Kynicky, J., Urubek, T., & Nguyen, V. D. (2017). Synthesis and modification of clinoptilolite. *Molecules*, 22(7), 1–13. <https://doi.org/10.3390/molecules22071107>
- ASTM, I. (2003). *Standard Test Methods for Arsenic in Water D2972 – 08. February 1998*, 1–15. <https://doi.org/10.1520/D2972-08.2>
- Ates, E. B. (2022). *Investigating the Chemical and Thermal Based Treatment Procedures on the Clinoptilolite to Improve the Physicochemical Properties*. 5(2), 39–58.
- Ayala-Torres, M. A. (2017). *Síntesis y caracterización de nanoalambres de ZnO por el método hidrotermal*.
- Bahena Martínez, C. J., Torres Gómez, N., García Gutiérrez, D. I., & Vilchis Néstor, A. R. (2022). Síntesis hidrotermal de nanomateriales. *Materiales Avanzados y Nanomateriales: Aprovechamiento de Fuentes Naturales y Sus Beneficios Al Medio Ambiente, March 2022*, 239–280. <https://doi.org/10.3926/oms.409.09>
- Bahrami, M., & Nezamzadeh-Ejhieh, A. (2014). Effect of supporting and hybridizing of FeO and ZnO semiconductors onto an Iranian clinoptilolite nano-particles and the effect of ZnO/FeO ratio in the solar photodegradation of fish ponds waste water. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 27, 833–840. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2014.08.030>
- Bahrami, M., & Nezamzadeh-Ejhieh, A. (2015). Effect of the supported ZnO on clinoptilolite nano-particles in the photodecolorization of semi-real sample bromothymol blue aqueous solution.

- Materials Science in Semiconductor Processing*, 30, 275–284.
<https://doi.org/10.1016/j.mssp.2014.10.006>
- Batistela, V. R., Fogaça, L. Z., Fávaro, S. L., Caetano, W., Fernandes-Machado, N. R. C., & Hioka, N. (2017). ZnO supported on zeolites: Photocatalyst design, microporosity and properties. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 513, 20–27.
<https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2016.11.023>
- 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.
<https://doi.org/10.2138/am-2000-0411>
- Bhowmick, S., Chakraborty, S., Mondal, P., Van Renterghem, W., Van den Berghe, S., Roman-Ross, G., Chatterjee, D., & Iglesias, M. (2014). Montmorillonite-supported nanoscale zero-valent iron for removal of arsenic from aqueous solution: Kinetics and mechanism. *Chemical Engineering Journal*, 243, 14–23. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.12.049>
- Brien, P. O., & Pickett, N. (2005). Strategies for the Scalable Synthesis of Quantum Dots and Related Nanodimensional Materials. *The Chemistry of Nanomaterials*, 1, 12–30.
<https://doi.org/10.1002/352760247x.ch2>
- Chakrabarti, D., Singh, S. K., Rashid, M. H., & Rahman, M. M. (2019). Arsenic: Occurrence in groundwater. *Encyclopedia of Environmental Health, October 2017*, 153–168.
<https://doi.org/10.1016/B978-0-12-409548-9.10634-7>
- Chávez-Rivas, F., Rodríguez-Fuentes, G., Berlier, G., Rodríguez-Iznaga, I., Petranovskii, V., Zamorano-Ulloa, R., & Coluccia, S. (2013). Evidence for controlled insertion of Fe ions in the framework of clinoptilolite natural zeolites. *Microporous and Mesoporous Materials*, 167, 76–81.
<https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2012.04.001>
- Chen, N. Y. y D. (1986). Industrial Application of Shape-Selective Catalysis. *Catalysis Reviews*, 28(2–3), 185–264. <https://doi.org/10.1080/01614948608082251>
- Chmielewska, E., Tylus, W., Drábik, M., Majzlan, J., Kravčák, J., Williams, C., Čaplovičová, M., & Čaplovič. (2017). Structure investigation of nano-FeO(OH) modified clinoptilolite tuff for antimony removal. *Microporous and Mesoporous Materials*, 248, 222–233.
<https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2017.04.022>
- Comisión Nacional del Agua. (2021). *Calidad del agua en México | Comisión Nacional del Agua | Gobierno | gob.mx*. 01 de Marzo. <https://www.gob.mx/conagua/articulos/calidad-del-agua>
- Costafreda-Musteliet, J. L., Martín-Sánchez, D. A., Costafreda-Velázquez, J. L., Prado-Govea, R., Iván-Tobón, J., Álvarez-Gutiérrez, Y., Bello-Vásquez, L. A., Vattuone, M. E., Gargiulo, María Florencia Crosta, S., Rodrigo Leal, P., Rosell Lam, M., Magalhaes Baltar, C., Benvindo Da Luz, A., Morante Carballo, F., Novo Fernández, R., Carrasco Olguín, R., & Gajardo Cubillos, A. (2018). *Las Zeolitas naturales de iberoamérica*. <https://oa.upm.es/50683/>
- Cruz Ermy. (n.d.). *Clase 12 A. Ins AA (1).pdf*. Retrieved December 27, 2024, from <https://es.slideshare.net/slideshow/clase-12-a-ins-aa-1pdf/252273813>
- D'Ambrosio, C. (2005). Evaluación y selección de tecnologías disponibles para remoción de arsénico. *Memorias. {IV} Congreso Hidrogeológico Argentino. Río Cuarto, Argentina*, 25, 1–11.

- Doušová, B., Grygar, T., Martaus, A., Fuitová, L., Koloušek, D., & Machovič, V. (2006). Sorption of AsV on aluminosilicates treated with FeII nanoparticles. *Journal of Colloid and Interface Science*, 302(2), 424–431. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2006.06.054>
- 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. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.10.212>
- Federación, D.-D. O. de la. (2022). *NOM-127-SSA1-2021*.
- Finish, N., Ramos, P., Borojovich, E. J. C., Zeiri, O., Amar, Y., & Gottlieb, M. (2022). Characteristics of Zeolite Performance in Removal of Heavy Metals from Stormwater Runoff. *SSRN Electronic Journal*. <https://doi.org/10.2139/ssrn.4089420>
- Flores-Valenzuela, J. (2015). *Materiales nanoestructurados en zeolitas*. Universidad de Sonora.
- World Economic Forum, W. E. (2017). The Global Risks Report 2017 12th Edition. In *Insight Report*. http://www3.weforum.org/docs/GRR/WEF_GRR16.pdf
- Garay, M. E. (2018). *Eliminación de iones As (V) y As (III) en agua con zeolitas naturales (tipo clinoptilolita)*. 135. <https://core.ac.uk/download/pdf/322955361.pdf>
- Goel, R., Kapoor, S.K., Misra, K. & Sharma, R. K. (2004). Removal of arsenic from water by different adsorbents. *Chemosphere*, 55(9), 1245–1252. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2003.12.025>
- Gómez. (2001). *SÍNTESIS, CARACTERIZACIÓN Y APLICACIONES CATALÍTICAS DE ZEOLITAS BÁSICAS*.
- Gómez. (2009). Superficies sólidas: adsorción y catálisis heterogénea. *Departamento de Química y Física.*, 28. http://www.academia.edu/download/39329863/tema_7_parte_1_ads_completa.pdf
- Iazdani, F., & Nezamzadeh-Ejhieh, A. (2021). FeO-Clinoptilolite nanoparticles: Brief characterization and its photocatalytic kinetics towards 2,4-dichloroaniline. *Chemical Physics*, 550(January), 111305. <https://doi.org/10.1016/j.chemphys.2021.111305>
- Ita, Y. (2018). *Evaluación De La Capacidad De Remoción De Mercurio (Ii) En Solución Utilizando Una Zeolita Sintética Tipo Clinoptilolita*. Ii, 79.
- Jha. (2016). Basics of Zeolites. *Springer Singapore*. <https://doi.org/10.1007/978-981-10-1404-8>
- Kabuba, J. (2022). Enhanced ion-exchange properties of clinoptilolite to reduce the leaching of nitrate in soil. – 41 – *ANALYTICAL SCIENCE & TECHNOLOGY*, 35(2), 41–52. <https://doi.org/10.5806/AST.2022.35.2.41>
- Kennedy, M. D. (2017). Development of iron oxide nanoparticle adsorbents for arsenic and fluoride removal. *Desalination and Water Treatment*, 67(April), 187–195. <https://doi.org/10.5004/dwt.2017.20464>
- Khan, I., Saeed, K., & Khan, I. (2019). Nanoparticles: Properties, applications and toxicities. *Arabian Journal of Chemistry*, 12(7), 908–931. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2017.05.011>
- Kumar, R., Patel, M., Singh, P., Bundschuh, J., Pittman, C. U., Trakal, L., & Mohan, D. (2019). Emerging technologies for arsenic removal from drinking water in rural and peri-urban areas: Methods, experience from, and options for Latin America. *Science of The Total Environment*, 694, 133427. <https://doi.org/10.1016/J.SCITOTENV.2019.07.233>

- León Alcantar Ernesto. (2023). *Clinoptilolita para la remoción de plomo en agua. Tesis de Doctorado Facultad de Ingeniería, Arquitectura y Diseño. Universidad Autónoma de Baja California, 10, 24-70 pp.*
- León, E., Lugo-ibarra, K., & Flores, D. (2023). *Nanotechnology applied to the modification of clinoptilolite zeolite for lead removal in water. 181(April), 110–120.*
- 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.
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2017.09.036>
- López, E., & Galán, C. (2013). Cuantificación de arsénico(III) con beta-ciclodextrina por voltamperometría de redisolución anódica. *Analytica Chimica Acta, llii*, 84.
<http://dgsa.uaeh.edu.mx:8080/bibliotecadigital/bitstream/handle/231104/1847/Tesis.pdf?sequence=1&isAllowed=y>
- Maity, J. P., Vithanage, M., Kumar, M., Ghosh, A., Mohan, D., Ahmad, A., & Bhattacharya, P. (2021). Seven 21st century challenges of arsenic-fluoride contamination and remediation. *Groundwater for Sustainable Development, 12*, 100538. <https://doi.org/10.1016/j.gsd.2020.100538>
- Martínez-Austria, P. F., Díaz-Delgado, C., & Moeller-Chavez, G. (2019). Seguridad hídrica en México: diagnóstico general y desafíos principales. *Ingeniería Del Agua, 23(2)*, 107.
<https://doi.org/10.4995/ia.2019.10502>
- Munguía-Lara, A., & Villegas, N. M. (2023). *Arsénico en el agua potable de México. 129, 19–23.*
- Nolasco-Cruz, Y. L. (2022). *Evaluación de un sistema de tratamiento de agua contaminada con fluoruro mediante zeolita natural modificada superficialmente con óxidos de hierro* [Universidad Autónoma Metropolitana. Unidad Azcapotzalco]. <https://doi.org/10.24275/UAMA.6734.8746>
- Petkova, V., Rivera, M., Piña, M., Flores, M., & Castrejón, S. (2018). Evaluación De Diversos Minerales Para La Remoción De Arsénico De Agua Para Consumo Humano. *Journal of Materials Processing Technology, 1(1)*, 1–8. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cirp.2016.06.001%0A>
- Plant, J. A., Bone, J., Voulvoulis, N., Kinniburgh, D. G., Smedley, P. L., Fordyce, F. M., Arsenic, B. C., In, S., Lollar, S., Holland, G., Turekian, K. K., Plant, J. A., Policy, E., Science, E., & London, I. C. (2014). Chapter 11.2: Arsenic and Selenium. *Treatise on Geochemistry, 11*, 13–57.
- Rico, L. G. (2011). *Control de Riesgos Derivados de la Exposición a Arsénico a través del Agua y los Alimentos y Mitigación de la Exposición .*
- SAND. (2002). *Sorción de arsénico del agua potable a Mg(OH)2 Cementos de acedera y materiales dopados con circonio. November.*
- Shi, L., Shu, Z., Wang, K., Zhou, J., & Li, T. (2023). Nanoporous Zeolitic Imidazolate Framework-8 Nanoparticles for Arsenic Removal. *ACS Applied Nano Materials, 6(3)*, 1744–1754.
<https://doi.org/10.1021/acsanm.2c04692>
- Sōmiya, S., & Roy, R. (2000). Hydrothermal synthesis of fine oxide powders. *Bulletin of Materials Science, 23(6)*, 453–460. <https://doi.org/10.1007/BF02903883>
- Stanić, T., Daković, A., Živanović, A., Tomašević-Čanović, M., Dondur, V., & Milićević, S. (2009).

- Adsorption of arsenic (V) by iron (III)-modified natural zeolitic tuff. *Environmental Chemistry Letters*, 7(2), 161–166. <https://doi.org/10.1007/s10311-008-0152-3>
- Tahmasebpour, M., Hosseini Nami, S., Khatamian, M., & Sanaei, L. (2022). Arsenate removal from contaminated water using Fe₂O₃-clinoptilolite powder and granule. In *Environmental Technology (United Kingdom)* (Vol. 43, Issue 1). Taylor & Francis. <https://doi.org/10.1080/09593330.2020.1779821>
- Tapia, J., Murray, J., Ormachea, M., Tirado, N., & Nordstrom, D. K. (2019). Origin, distribution, and geochemistry of arsenic in the Altiplano-Puna plateau of Argentina, Bolivia, Chile, and Perú. *Science of the Total Environment*, 678, 309–325. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.04.084>
- Tien, C. (2019). Introduction. *Introduction to Adsorption*, 1–6. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-816446-4.00001-4>
- Tomas, R., & Logacho, U. (2022). *Estudio de electrodos modificados con grafeno y nanopartículas de oro para la detección de arsénico en agua*.
- Toption, T., & We, T. (n.d.). *Xi'an Toption Instrument Co., Ltd.* <https://toptionchemical.en.alibaba.com/minisiteentrance.html?spm=a2700.details.cordpanyb.2.6a582641BCXQOp&from=detail&productId=1600650050865>
- Torre, F. B. Y. D. La. (2017). Capítulo primero Los recursos hídricos en el mundo : cuantificación y - distribución Félix Blanco y de la Torre. *El Agua: ¿fuente de Conflicto o Cooperación?*, 21–70. <https://dialnet.unirioja.es/servlet/articulo?codigo=6115629>
- Xia, Y., Gang, R., Xu, L., Huang, S., Zhou, L., & Wang, J. (2020). Nanorod-pillared mesoporous rGO/ZnO/Au hybrids for photocatalytic Cr (VI) reduction: Enhanced Cr(VI) adsorption and solar energy harvest. *Ceramics International*, 46(2), 1487–1493. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.09.115>
- Xie, R. C., & Shang, J. K. (2007). Morphological control in solvothermal synthesis of titanium oxide. *Journal of Materials Science*, 42(16), 6583–6589. <https://doi.org/10.1007/s10853-007-1506-0>
- Zanella, R. (2005). Metodologías para la síntesis de nanopartículas: controlando forma y tamaño. *Conservation Biology*, 19(6), 2039–2039. https://doi.org/10.1111/j.1523-1739.2005.00323_1.x

10. Anexos

1. Difractogramas de nanocompositos sintetizados

En la Figura A, se puede observar el difractograma del nanocomposito CZ donde es posible distinguir que los planos cristalinos del material de soporte (muestra C) se conservan intactos pese a la formación de las NPs de ZnO como fase dispersa.

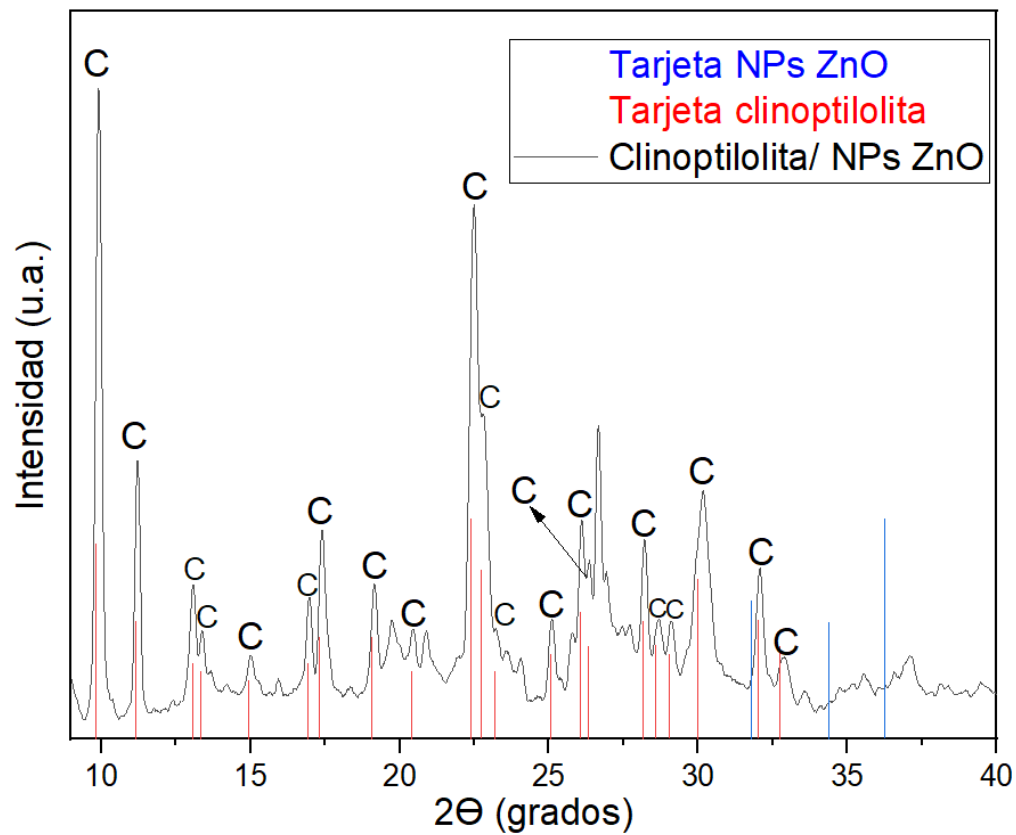


Figura A.- Patrón de difracción del nanocomposito CZ y señales de referencia de la fase cristalina de la clinoptilolita y de las NPs de ZnO.

El difractograma de los nanocompositos CZF2.5, CZF5 y CZF10 se puede observar en las Figuras B, C y D.

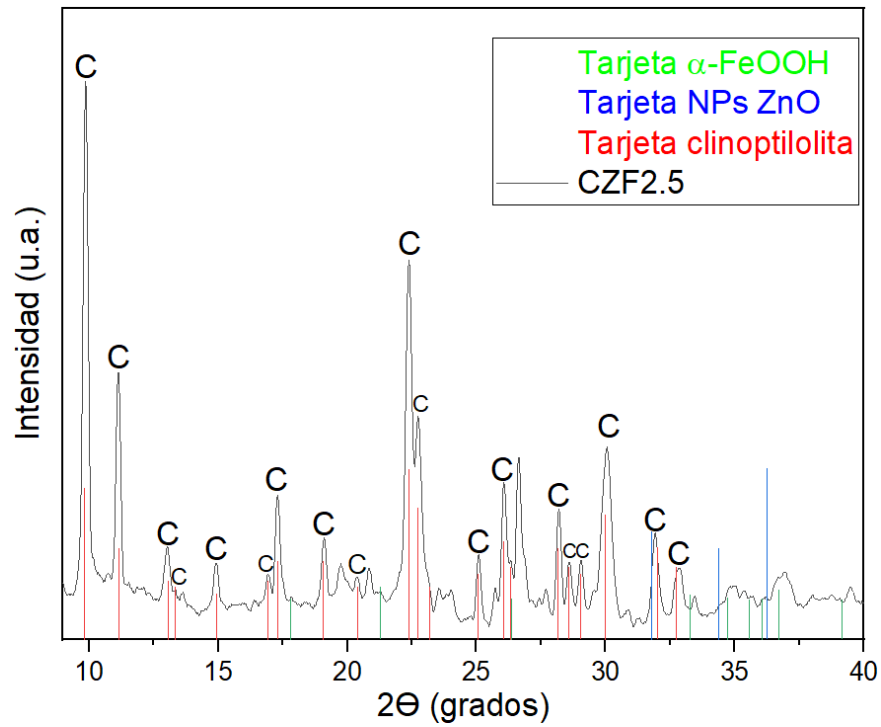


Figura B.- Patrón de difracción del nanocomposito CZF2.5 y señales de referencia de la fase cristalina de la clinoptilolita y de las NPs de ZnO y α -FeOOH.

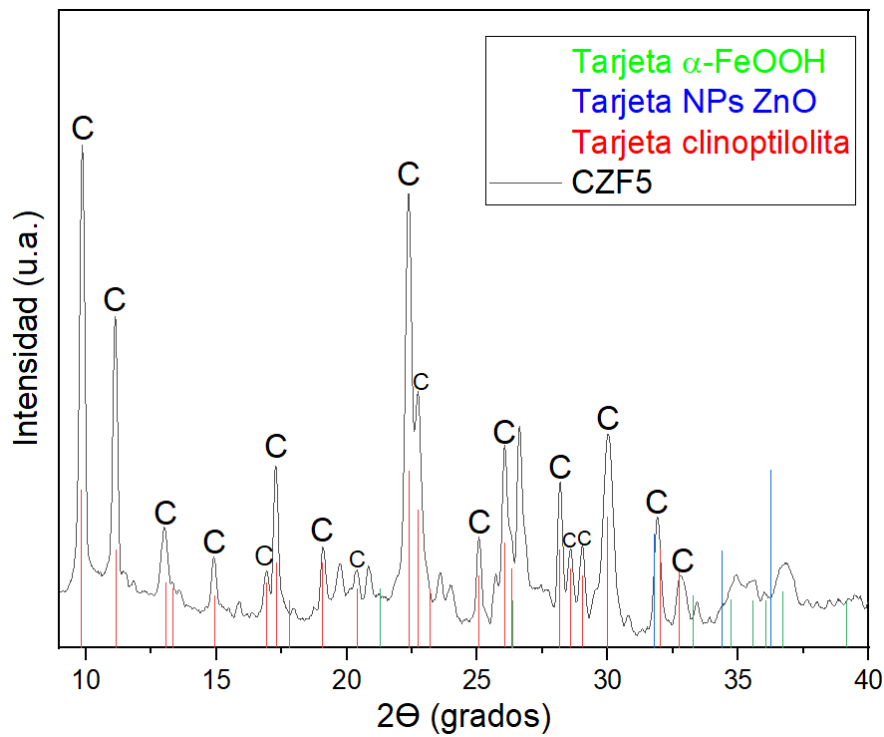


Figura C.- Patrón de difracción del nanocomposito CZF5 y señales de referencia de la fase cristalina de la clinoptilolita y de las NPs de ZnO y α -FeOOH.

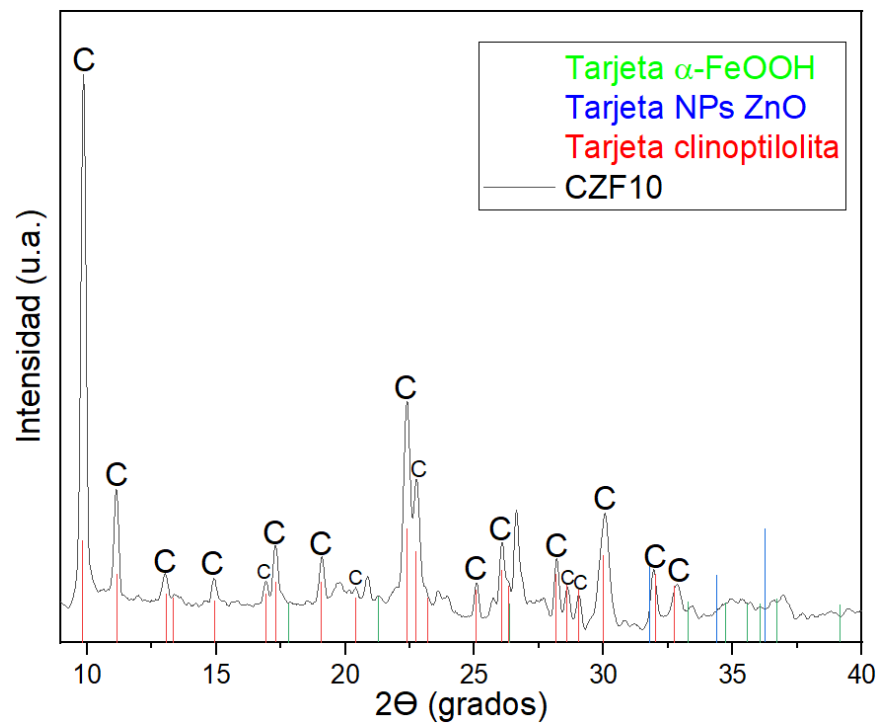


Figura D.- Patrón de difracción del nanocomposito CZF10 y señales de referencia de la fase cristalina de la clinoptilolita y de las NPs de ZnO y α -FeOOH.