

La investigación reportada en esta tesis es parte de los programas de investigación del CICESE (Centro de Investigación Científica y de Educación Superior de Ensenada, Baja California).

La investigación fue financiada por la SECIHTI (Secretaría de Ciencia, Humanidades, Tecnología e Innovación).

Todo el material contenido en esta tesis está protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México). El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo o titular de los Derechos de Autor.

**Centro de Investigación Científica y de Educación
Superior de Ensenada, Baja California**



**Doctorado en Ciencias
en Nanociencias**

**Síntesis de especies de zinc nanoestructuradas depositadas
sobre zeolita-A para su uso como fotocatalizadores y
bactericidas**

Tesis
para cubrir parcialmente los requisitos necesarios para obtener el grado de
Doctor en Ciencias

Presenta:

Jesús Isaías De León Ramírez

Ensenada, Baja California, México
2025

Tesis defendida por
Jesús Isaías De León Ramírez

y aprobada por el siguiente Comité

Dr. Vitalii Petranovskii

Co-Director de tesis

Dr. Fernando Chávez Rivas

Co-Director de tesis

Dr. Rosario Isidro Yocupicio Gaxiola

Dr. Serguei Miridonov Elakov

Dr. Sergio Pérez Sicaños

Dr. Uriel Caudillo Flores

Dr. Rubén Darío Cadena Nava



Dra. Catalina López Bastidas
Coordinadora del Posgrado en Nanociencias

Dra. Ana Denise Re Araujo
Directora de Estudios de Posgrado

Resumen de la tesis que presenta **Jesús Isaías De León Ramírez** como requisito parcial para la obtención del grado de Doctor en Ciencias en Nanociencias.

Soporte de especies de zinc en zeolita A con ayuda de ultrasonido para estimar sus propiedades bactericidas y fotocatalíticas

Resumen aprobado por:

Dr. Vitalii Petranovskii

Co-Director de tesis

Dr. Fernando Chávez Rivas

Co-Director de tesis

La zeolita LTA (NaA) es un material altamente versátil y de fácil síntesis, caracterizado por su estructura porosa cúbica formada por cavidades alfa de 4.4 Å y sitios de intercambio iónico que permiten modificar sus propiedades. En este estudio, se empleó una metodología innovadora de precipitación asistida por ultrasonido para sintetizar nanopartículas de zinc que se soportan en la zeolita LTA, incluyendo ZnO, ZnO₂ y Zn(OH)₂. Este método, además de ser eficiente y ambientalmente amigable, permitió un control preciso en la incorporación de las especies metálicas y redujo significativamente los tiempos de síntesis. Los materiales resultantes presentaron propiedades fisicoquímicas únicas, como mayor porosidad, redistribución de carga superficial y una integración efectiva de las nanopartículas. En cuanto a sus aplicaciones, se evaluaron tanto las propiedades fotocatalíticas como bactericidas de los materiales obtenidos. En la fotocatalisis, las especies de zinc soportadas en la zeolita demostraron una alta eficiencia en la degradación de contaminantes orgánicos como la rodamina B y el nitrobenzono, alcanzando hasta un 90% de eliminación con cinéticas favorables. Estos resultados posicionan a las zeolitas LTA modificadas como excelentes coadyuvantes en sistemas catalíticos convencionales. En el ámbito antimicrobiano, los materiales basados en ZnO₂@NaA demostraron un alto potencial bactericida y fungicida. Mediante experimentos de difusión en agar y ensayos en caldo, se observó que a concentraciones de 30 mg/mL, el material ZnO₂@NaA inhibió el crecimiento de *E. faecalis* en un 100%. Además, mostró actividad antimicótica prometedora al inhibir el crecimiento de *C. albicans* en un 90% con una concentración tan baja como 1 mg/mL. Estos resultados subrayan el papel de las especies peróxidas en los mecanismos de inhibición selectiva, evidenciando la capacidad del ultrasonido para sintonizar las propiedades antimicrobianas. La zeolita LTA funciona como soporte para el diseño de materiales avanzados con aplicaciones multifuncionales. La combinación de propiedades fotocatalíticas y antimicrobianas, junto con la metodología eficiente y sostenible de síntesis asistida por ultrasonido, abre nuevas perspectivas para el desarrollo de materiales zeolíticos innovadores en áreas como la catálisis, la remediación ambiental y la biomedicina.

Palabras clave: Zeolita LTA, Especies de zinc, Precipitación ultrasónica, Síntesis de zeolita

Abstract of the thesis presented by **Jesús Isaías De León Ramírez** as a partial requirement to obtain the Doctorate of science degree in Nanoscience.

Support of zinc species in zeolite A with the aid of ultrasound to estimate their bactericidal and photocatalytic properties

Abstract approved by:

Dr. Vitalii Petranovskii
Co-Director de tesis

Dr. Fernando Chávez Rivas
Co-Director de tesis

The LTA zeolite (Na) is a highly versatile and easily synthesized material, characterized by its cubic porous structure formed by alpha cavities of 4.4 Å and ion exchange sites that allow its properties to be modified. In this study, an innovative ultrasound-assisted precipitation methodology was employed to synthesize zinc nanoparticles supported on LTA zeolite, including ZnO, ZnO₂, and Zn(OH)₂. This method, in addition to being efficient and environmentally friendly, allowed precise control over the incorporation of metal species and significantly reduced synthesis times. The resulting materials exhibited unique physicochemical properties, such as increased porosity, surface charge redistribution, and effective integration of nanoparticles. Regarding their applications, both the photocatalytic and bactericidal properties of the obtained materials were evaluated. In photocatalysis, the zinc species supported on the zeolite demonstrated high efficiency in degrading organic pollutants such as rhodamine and nitrobenzene, achieving up to 90% removal with favorable kinetics. These results position modified LTA zeolites as excellent coadjuvant agents in conventional catalytic systems. In the antimicrobial field, ZnO₂@NaA-based materials demonstrated high bactericidal and fungicidal potential. Through agar diffusion experiments and broth assays, it was observed that at concentrations of 30 mg/mL, the ZnO₂@NaA material inhibited *E. faecalis* growth by 100%. Additionally, it showed promising antifungal activity by inhibiting *C. albicans* growth by 90% at a concentration as low as 1 mg/mL. These results highlight the role of peroxide species in selective inhibition mechanisms, evidencing the capability of ultrasound to tune antimicrobial properties. LTA zeolite serves as a platform for the design of advanced materials with multifunctional applications. The combination of photocatalytic and antimicrobial properties, together with the efficient and sustainable ultrasound-assisted synthesis methodology, opens new perspectives for the development of innovative zeolitic materials in areas such as catalysis, environmental remediation, and biomedicine.

Keywords: Zeolite LTA, Zinc species, Ultrasonic precipitation, Zeolite synthesis

Dedicatoria

A mis padres, Rosario y Alonso, quienes han sido mi mayor ejemplo de vida. Gracias por su amor incondicional, por enseñarme el verdadero significado del esfuerzo y la perseverancia, y por inculcarme los valores que me han guiado en este camino. Su apoyo ha sido mi mayor fortaleza y mi refugio en cada desafío. Los amo profundamente.

A mi pareja Leslie, por su infinita paciencia, por caminar a mi lado en cada paso de este proceso, por su amor inquebrantable y, sobre todo, por ser mi refugio y apoyo incondicional en los momentos de mayor desafío. Gracias por estar siempre ahí, por creer en mí incluso cuando yo dudaba y por ser mi mejor compañera en esta travesía. Eres mi inspiración con mucho amor.

A mi hermana Elena y a mis abuelos Isaías, Alonso, Bertha y Candelaria, por su cariño, sus enseñanzas y por haberme regalado las mejores lecciones de vida. Gracias por cada palabra de aliento, por cada abrazo que me llenó de energía y por ser mi familia, mi hogar, mi raíz y mi fortaleza.

A todos mis colegas, profesores y amigos, a quienes están y a quienes partieron, por ser un pilar indispensable en mi crecimiento académico y personal. Gracias por su apoyo constante, por sus consejos, por las risas compartidas y por los momentos de compañía en este largo camino. Su amistad y guía han sido un regalo invaluable.

A mi querido tío Eli Daniel, quien partió durante el transcurso de esta investigación, pero cuyo amor y sabiduría siempre permanecen en mi corazón. Tu presencia, aunque ausente, ha sido una fuente de fortaleza constante. Esta tesis es también para ti.

A todos ustedes, con profunda gratitud, amor y aprecio. Sin ustedes, este logro no habría sido posible.

Agradecimientos

Este estudio no habría sido posible sin el apoyo invaluable de diversas instituciones y personas que contribuyeron de manera significativa a su desarrollo. Expreso mi más sincero agradecimiento a la SECIHTI (Secretaría de Ciencia, Humanidades, Tecnología e Innovación) por confiar en la investigación y otorgarme la beca que hizo posible este trabajo. Asimismo, agradezco al CICESE (Centro de Investigación Científica y de Educación Superior de Ensenada) y al CNYN (Centro de Nanociencias y Nanotecnología) de la UNAM, por abrirme sus puertas y brindarme las condiciones necesarias para desarrollar esta investigación. También agradezco el tiempo de super cómputo proporcionado por la UNAM a través del proyecto LANCAD-UNAM-DGTIC-423, así como los recursos otorgados por el proyecto PAPIIT-DGAPA-UNAM IG-101623.

Extiendo mi agradecimiento al IPN (Instituto Politécnico Nacional) por permitirme realizar una estancia mediante el proyecto COFAA-IPN, y al Instituto de Nanomateriales de la UNAM, cuyo apoyo incondicional y facilidades para la caracterización de materiales fueron fundamentales para este trabajo.

De manera especial, quiero agradecer a mi colega, amigo y hermano Víctor Alfredo Reyes Villegas, por ser mi apoyo, mentor y aliento en los momentos difíciles, así como a mi querido amigo Dr. César Díaz †, cuyo legado y apoyo fueron esenciales para que pudiera llegar hasta aquí. También agradezco profundamente a mis codirectores, Dr. Vitalii Petranovskii y Dr. Fernando Chávez Rivas, por su paciencia, orientación y conocimientos compartidos a lo largo de este proceso.

Mi más sincero agradecimiento a cada miembro de mi comité, quienes estuvieron ahí cuando más lo necesité: al Dr. Serguei, por su disposición y colaboración en cada momento; al Dr. Sergio Pérez Sicaños, por su guía motivación y amistad incondicional desde el inicio de este camino; al Dr. Rubén Darío Cadena Nava, por su constante interés en la investigación y su apoyo incondicional; al Dr. Yocupicio, por sus consejos y disponibilidad desde el primer día; y al Dr. Uriel Caudillo Flores, por siempre motivarme a dar lo mejor de mí y acompañarme en este proceso con sus valiosas enseñanzas.

También deseo expresar mi gratitud al Dr. Luis Pérez Cabrera, Dr. Arturo Estolano Cobián, Dr. José Román Chávez-Méndez, Dr. Lázaro Huerta Arcos, Dr. José Constantino González Crisóstomo, Dr. Ethiel Zavala Flores, Dr. Joel Antúnez-García, Dra. Verónica Torres, Dr. Omar Novelo y Dr. Ignacio Alejandro Figueroa, por su apoyo, amabilidad, conocimientos y, sobre todo, por la amistad que han brindado a lo largo del desarrollo de este proyecto.

Debo expresar un agradecimiento especial a la UABC (Universidad Autónoma de Baja California), por abrirme sus puertas a través del Dr. Román Chávez Méndez, en el Laboratorio de Investigación Epidemiológica del Programa Universitario para la Prevención de Infecciones en Tijuana. Sin su apoyo, este esfuerzo no habría sido posible.

Asimismo, quiero agradecer a los directivos de la institución por su apoyo en la gestión y desarrollo de este proyecto. De manera especial, a Laura Adriana Rosales Vázquez, responsable de servicios escolares, por su amabilidad, disposición y por aclarar nuestras dudas, facilitando siempre los trámites necesarios para continuar con nuestro camino académico, así como al comité editorial de CICESE por el apoyo en la edición de esta tesis.

A mi familia, mi refugio y mi mayor fortaleza. A mis padres, por su amor incondicional, por enseñarme con su ejemplo que la perseverancia y la humildad son la clave del éxito. A Leslie, por ser mi cómplice en cada desafío, por su paciencia, amor y por recordarme que los sueños se construyen juntos. A mi hermana y abuelos, por sus enseñanzas, apoyo y por estar siempre presentes en cada etapa de mi vida. Ustedes han sido mi motor, mi razón para seguir adelante incluso en los momentos más difíciles.

Este esfuerzo no es solo mío, sino de todos los que, de una u otra forma, han estado a mi lado. Cada logro reflejado en esta tesis es también de ustedes. A todos, gracias por ser parte de mi historia, por su apoyo inquebrantable y por creer en mí cuando más lo necesité. Desde lo más profundo de mi corazón, les estaré eternamente agradecido.

Tabla de contenido

	Página
Resumen	ii
Abstract	iii
Dedicatoria	iv
Agradecimientos.....	v
Lista de figuras.....	x
Lista de tablas	xiii
Capítulo 1. Introducción	1
1.1 Problemática actual.....	1
1.2 Introducción a zeolitas	4
1.2.1 Estructuras zeolíticas.....	4
1.2.2 Unidades de construcción de zeolita	5
1.2.3 Clasificación de la estructura de poros	7
1.3 Zeolita LTA.....	8
1.4 Estrategias de modificación de zeolitas	10
1.5 Zeolitas para la inhibición bacteriana mediante especies reactivas de zinc.....	13
1.6 Degradación fotocatalítica de nitrobenceno y rodamina B mediante especies de zinc soportadas en zeolita LTA.....	15
1.7 Antecedentes	17
1.7.1 Modificación de zeolitas.....	17
1.7.2 Zeolitas como agentes antimicrobianos	22
1.7.3 Zeolitas como fotocatalizadores	28
1.8 Justificación	29
1.9 Hipótesis.....	30
1.10 Objetivos	30

1.10.1	Objetivo general.....	30
1.10.2	Objetivos específicos.....	31
Capítulo 2.	Metodología.....	32
2.1	Síntesis de materiales.....	32
2.1.1	Síntesis de zeolita LTA.....	32
2.1.2	Intercambio Iónico.....	32
2.1.3	Soporte de especies de zinc sobre NaA.....	33
2.2	Caracterización.....	35
2.3	Actividad antimicrobiana.....	37
2.4	Cultivo celular.....	38
2.4.1	Citotoxicidad.....	39
2.5	Experimentos de fotodegradación.....	40
2.5.1	Experimentos fotocatalíticos de optimización.....	41
2.5.2	Experimento de especies activas.....	42
Capítulo 3.	Caracterización de NaA con especies de Zn.....	43
3.1	Tamaño, morfología y composición de las partículas.....	43
3.2	Propiedades texturales.....	46
3.3	Interacción de especies de Zn con LTA.....	49
3.4	Caracterización de ZnA con especies de Zn.....	61
3.5	Conclusiones parciales.....	74
Capítulo 4.	Actividad antimicrobiana de la zeolita LTA modificada por especies de zinc.....	75
4.1	Actividad Antimicrobiana.....	75
4.1.1	Agentes y mecanismo biocidas.....	84
4.2	Correlación entre actividad antimicrobiana y propiedades del material.....	85
4.3	Conclusiones parciales.....	86
Capítulo 5.	Aplicaciones fotocatalíticas.....	87

5.1	Degradación fotocatalítica de nitrobenzeno (NB)	87
5.2	Degradación fotocatalítica de rodamina B (RB)	89
5.2.1	Papel de las especies activas.....	92
5.2.2	Estudio de cinética	94
5.3	Correlación de catálisis de fotodegradación.....	97
5.4	Conclusiones parciales	98
Capítulo 6.	Conclusiones generales	99
Literatura Citada	100
Anexos	125

Lista de figuras

Figura	Página
1. Diagrama de especiación para A) $\text{Zn}(\text{OH})_2$ a una concentración de $10 \mu\text{M}$ a $\text{pH} = 8$ y B) ZnO a una concentración de $0,10 \text{ mM}$ a $\text{pH} 10$	33
2. Patrones de difracción de rayos X (DRX) para NaA tratado en condiciones ultrasónicas para generar ZnO_2 , $(\text{O}_2)@\text{NaA}$ y $\text{Zn}(\text{OH})_2$, $(\text{OH})@\text{NaA}$, sin la adición de precursores de Zn.	34
3. Espectros de absorción de la curva de calibración de rodamina B A) y correlación en 5 puntos de la curva de calibración B).	40
4. Procedimiento de reacción con irradiación ultravioleta provocada por una lámpara a 254 nm controlando las condiciones de temperatura.	41
5. Procedimiento de reacción irradiando con luz solar a temperatura ambiente.	41
6. Micrografías de SEM de: A) Partículas cúbicas de NaA sin tratar; B) Partículas cúbicas después del tratamiento ultrasónico y condiciones de síntesis de $\text{Zn}(\text{OH})_2$; C) Estructura cúbica de NaA rodeada por cúmulos de nanopartículas después del tratamiento para la deposición de nanopartículas de ZnO y D) estructura cúbica de NaA con pequeños cúmulos de nanopartículas, después del tratamiento para la síntesis y deposición de nanopartículas de ZnO_2 . Todas las imágenes incluyen un gráfico de distribución normal logarítmica del conteo de partículas de zeolita.	43
7. Micrografías electrónicas de transmisión de: A) NaA, B) $\text{Zn}(\text{OH})_2@\text{NaA}$, C) $\text{ZnO}@\text{NaA}$ y D) $\text{ZnO}_2@\text{NaA}$, y los bordes E) NaA, F) $\text{Zn}(\text{OH})_2@\text{NaA}$, G) $\text{ZnO}@\text{NaA}$ y H) $\text{ZnO}_2@\text{NaA}$	45
8. Isotermas de adsorción-desorción de N_2 para la zeolita NaA (línea negra) modificada con $\text{Zn}(\text{OH})_2@\text{NaA}$ (línea azul), $\text{ZnO}@\text{NaA}$ (línea roja), $\text{ZnO}_2@\text{NaA}$ (línea verde).	47
9. Patrones de difracción de rayos X de: A) zeolita NaA modificada con $\text{Zn}(\text{OH})_2$, ZnO y ZnO_2 . B) diferencias en la intensidad normalizada de los picos de difracción entre los distintos planos en comparación con la NaA sin modificar y la NaA modificada con especies de Zn; C) modelo estructural de la NaA que muestra una sección transversal a través del plano (220) y D) representación del plano (440) en la estructura de NaA.	49
10. Espectros de FT-IR de: A) zeolita NaA modificada con $\text{Zn}(\text{OH})_2$ (línea azul), ZnO (línea roja) y ZnO_2 (línea verde); y B) espectros de vibración Raman de la zeolita modificada con $\text{Zn}(\text{OH})_2$ (línea azul), ZnO (línea roja) y ZnO_2 (línea verde).	52
11. Potencial Zeta A) y análisis termogravimétrico B) de NaA modificada con $\text{Zn}(\text{OH})_2$ (línea azul), ZnO (línea roja) o ZnO_2 (línea verde).	55
12. Zeolita NaA (A). Bandas correspondientes a NaA (rojo) y bandas correspondientes a especies de zinc (rosado) $\text{Zn}(\text{OH})_2$ (B) ZnO (C) ZnO_2 (D).	58

13. A) microscopia electrónica de barrido de zeolita LTA intercambiada con Zn^{2+} por un método convencional, micrografías después del tratamiento ultrasónico para depositar B) $Zn(OH)_2@ZnA$ C) $ZnO@ZnA$ y D) $ZnO_2@ZnA$61
14. Difracción de rayos x de zeolita LTA intercambiada con Zn^{2+} por un método convencional (línea azul) posteriormente difractogramas con distintas especies de zinc $Zn(OH)_2@ZnA$ (línea roja), $ZnO@ZnA$ (línea verde) y $ZnO_2@ZnA$ (línea magenta).63
15. Espectros Micro-Raman de zeolita LTA intercambiada con Zn^{2+} por un método convencional (línea gris) posteriormente espectros con distintas especies de zinc $Zn(OH)_2@ZnA$ (línea azul), $ZnO@ZnA$ (línea roja) y $ZnO_2@ZnA$ (línea verde).65
16. A) microscopia electrónica de transmisión de zeolita LTA intercambiada con Zn^{2+} por un método convencional, micrografías después del tratamiento ultrasónico para depositar B) $Zn(OH)_2@ZnA$, C) $ZnO@ZnA$ y D) $ZnO_2@ZnA$66
17. : Isotermas de adsorción de: A) zeolita LTA intercambiada con Zn^{2+} , por un método convencional, y mediante tratamiento ultrasónico para depositar $Zn(OH)_2@ZnA$ C) $ZnO@ZnA$ y D) $ZnO_2@ZnA$69
18. Espectros de UV-Vis-NIR de A) zeolita LTA intercambiada con Zn^{2+} , por un método convencional, y mediante tratamiento ultrasónico para depositar B) $Zn(OH)_2@ZnA$ C) $ZnO@ZnA$ y D) $ZnO_2@ZnA$71
19. Espectros de reflectancia difusa transformados por la función de Kubelka-Munk para la determinación del hueco de banda (E_g) de las muestras sintetizadas: (A) Zeolita ZnA, (B) $ZnA(O_2)$ obtenido mediante ultrasonido, (C) $ZnA(OH)$ obtenido mediante ultrasonido, (D) $ZnO@ZnA$, (E) $ZnO_2@ZnA$, y (F) $Zn(OH)_2@ZnA$72
20. La imagen A muestra el comportamiento del análisis termogravimétrico de la zeolita intercambiada antes y después de aplicación de ultrasonido para el soporte de las distintas especies, la imagen B muestra la potencial zeta (ζ) y los desplazamientos después del tratamiento.73
21. Actividad antimicrobiana de la zeolita LTA modificada con Zn en las series NaA (A) y ZnA (B) contra cinco cepas diferentes: *Staphylococcus aureus* (línea roja), *Streptococcus mutans* (línea azul), *Enterococcus faecalis* (línea verde), *Cryptococcus spp.* (línea negra) y *Candida albicans* (línea negra discontinua).75
22. Actividad antibacteriana contra *E. coli* y *E. faecalis* de la zeolita NaA, modificada con especies de Zn, soportadas mediante tratamientos ultrasónicos realizados por triplicado mediante el método de siembra en caldo. El asterisco indica que las mediciones no son significativamente diferentes ($p > 0.05$ para * y $p > 0.1$ para **) en comparación con el efecto deseado (control positivo).76
23. Inhibición bacteriana contra *E. coli* y *E. faecalis* de la zeolita preparada a partir de ZnO_2 en forma de polvo ($ZnO_2@NaA$) o sin el proceso de secado ($ZnO_2@NaA$ Sol) y efecto antimicótico en diferentes concentraciones (mg/mL) contra *C. albicans* y *C. neoformans* B). Las líneas roja y verde indican los valores de absorbancia de los controles negativo y positivo, respectivamente. El control positivo corresponde al crecimiento microbiano sin material (condiciones óptimas de crecimiento), mientras que el control negativo fue

- realizado con un agente antimicrobiano estándar. Los valores permiten comparar la inhibición relativa inducida por los materiales evaluados. Se emplearon como controles positivos los antibióticos recomendados en los manuales para cada cepa ATCC®.80
24. Viabilidad celular de fibroblastos realizada por triplicado, con una exposición de 48 h de fibroblastos a $ZnO_2@NaA$ y $ZnO_2@NaA$ Sol. a una concentración de 1 mg/mL. El asterisco indica que las mediciones no son significativamente diferentes ($p > 0.05$ para *) en comparación con el efecto no deseado (control negativo).82
25. Micrografías de la viabilidad celular de fibroblastos a 1, 10 y 24 h de exposición a NaA, $ZnO_2@NaA$ y $ZnO_2@NaA$ Sol. a una concentración de 1 mg/mL.....83
26. Correlación entre el crecimiento de bacterias Gram negativas y propiedades fisicoquímicas normalizadas (valores Z).....86
27. Remoción de NB de los materiales sintetizados A) y efecto del pH sobre la degradación de NB B), para el material $ZnO_2@NaA$87
28. A) Prueba de screening fotocatalítico de los materiales evaluados, B) Adsorción de rodamina sobre los materiales y C) Porcentaje de degradación de rodamina como indicador de la eficiencia fotocatalítica.89
29. Perfiles de degradación de rodamina (RB) para la muestra de NaA y tratamientos. La fotólisis se realiza bajo las mismas condiciones, sin adición de material adicional, los valores de C/C_0 fueron normalizados con respecto a la concentración inicial al inicio de la fotocatalisis (tras el equilibrio de adsorción), con el fin de que todas las curvas iniciaran en $C/C_0 = 1$ en esa etapa. Esto permite una comparación directa del desempeño fotocatalítico entre los materiales, sin la influencia de la adsorción previa.91
30. Porcentaje de degradación de rodamina B (RB) empleando el fotocatalizador $Zn(OH)_2@ZnA$ en presencia de diferentes atrapadores de especies reactivas: sin aditivo, EDTA (atrapador de agujeros h^+), IPA (atrapador de radicales hidroxilos OH) y ácido L-ascórbico (atrapador de radicales superóxidos O_2^-). Se observa que la adición de IPA provoca la mayor disminución en la eficiencia de degradación, indicando el papel dominante de los radicales $HO\bullet$ en el proceso fotocatalítico.....93
31. Ajuste de los datos experimentales al modelo cinético de pseudo-primer orden ($\ln(C/C_0)$ vs. tiempo) para la degradación fotocatalítica de rodamina B empleando el fotocatalizador $Zn(OH)_2@ZnA$. La línea continua representa el ajuste y los puntos, los valores experimentales.....95
32. Regresión lineal ζ y actividad fotocatalítica para la degradación de rodamina B con una zeolita modificada con Zn por sonoquímica.97
33. Isotermas de adsorción-desorción de zeolita NaA. Estas isotermas se obtuvieron después de repetir el análisis. (Imagen complementaria S1).....126
34. Refinamiento estructural de la zeolita ZnA mediante análisis Rietveld, con factores de ajuste $R_l(wp) = 10.14\%$ y $R_l(p) = 5.47\%$, lo que evidencia un excelente ajuste entre el modelo propuesto y los datos experimentales.(Imagen complementaria S2)127

Lista de tablas

Tabla	Página
1. Análisis químico mediante espectroscopía de emisión óptica de plasma acoplado inductivamente (ICP-OES) y espectroscopía de rayos X por dispersión de energía (EDS). ...	44
2. Distribución del tamaño de partícula de las micrográficas SEM.	45
3. Propiedades texturales medidas a partir de las isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno.	48
4. Desplazamientos de los planos en relación con la zeolita NaA, donde los valores negativos indican desplazamientos hacia la izquierda y los valores positivos indican desplazamientos hacia la derecha.	50
5. Comparación de los métodos convencionales y asistidos por ultrasonido para la síntesis y deposición de nanomateriales a base de zinc sobre zeolita LTA.	59
6. Análisis químico a partir de espectroscopia de emisión óptica de plasma acoplado inductivamente (ICP-OES) y espectroscopia de rayos X de dispersión de energía (EDS). ...	67
7. Análisis del tipo de bucle e interpretación de las isothermas de las muestras.	68
8. Constantes de velocidad k y tiempos de vida media $t_{1/2}$ calculados para cada material.	95
9. Parámetros estadísticos para los modelos obtenidos a partir de las isothermas de adsorción-desorción N ₂ . (Tabla complementaria S1).	125

Capítulo 1. Introducción

1.1 Problemática actual

En la actualidad, nuestra sociedad enfrenta problemas significativos, entre los cuales destacan dos principales. En primer lugar, la contaminación generada por grandes industrias, como las farmacéuticas, químicas y textiles, es una preocupación de gran relevancia, especialmente en lo que respecta a la contaminación del agua. Estas industrias liberan sustancias tóxicas que representan serios riesgos para la salud. En segundo lugar, la competencia por la supervivencia entre organismos y microorganismos, manifestada en fenómenos como la resistencia a los antibióticos y la aparición de nuevos patógenos, constituye otro desafío crítico. A pesar de estos problemas, los avances científicos han permitido desarrollar soluciones prometedoras. Una de las áreas que ha adquirido un notable protagonismo en la resolución de estos retos es la nanotecnología. Esta disciplina se encarga del diseño, caracterización, producción y aplicación de materiales que, mediante el control preciso de su forma y tamaño, exhiben propiedades físicas, químicas y biológicas significativamente mejoradas (de Mello et al., 2019). La nanotecnología ha sido clave para mitigar los desafíos actuales, proporcionando innovaciones en ámbitos como la industria, la salud y la ciencia. Las propiedades únicas de los nanomateriales se deben, principalmente, a la reducción de su tamaño, lo que genera dos efectos fundamentales (De Mello Donegá, 2014). Un incremento en la relación superficie/volumen y efectos de confinamiento espacial, derivados de las dimensiones limitadas de las nanopartículas, que pueden influir en diversas propiedades.

Un ejemplo destacado de estas propiedades es la adsorción, que está directamente influenciada por factores como la geometría a nano-escala de la superficie, el tamaño molecular y la interacción entre estos elementos en términos de energías cohesivas (Nicholson & Quirke, 2005). La capacidad de adsorción, liberación y difusión de moléculas en los nanomateriales es de gran interés, especialmente en procesos como la separación y la catálisis (Jayadevan & Tseng, 2005). En este contexto, la catálisis heterogénea se presenta como una reacción química que ocurre en fase gaseosa o líquida en presencia de un catalizador sólido. Este proceso desempeña un papel esencial en las industrias químicas y energéticas modernas. Actualmente, la mayoría de los procesos químicos, tanto establecidos como emergentes, emplean nanomateriales funcionales como catalizadores. Un ejemplo destacado de este enfoque es la fotocatalisis, que representa una de las aplicaciones más relevantes de los nanomateriales en el ámbito industrial (Munnik et al., 2015).

En el proceso de fotocatalisis, las moléculas de agua (H_2O) presentes en el entorno se oxidan debido a su interacción con los huecos positivos (h^+), lo que da lugar a la formación de radicales hidroxilos (HO^\bullet). Simultáneamente, la reducción de moléculas de oxígeno (O_2) por electrones (e^-) genera aniones superóxido ($\text{O}_2^{\bullet-}$) y peróxido de hidrógeno (H_2O_2). Este último, en estado líquido, produce indirectamente radicales HO^\bullet , los cuales convierten los compuestos tóxicos en sustancias no tóxicas (Aqeel et al., 2020).

La generación de subproductos en la fotocatalisis desempeña un papel crucial en la transformación de sustancias nocivas en inofensivas. Este mecanismo tiene aplicaciones significativas, entre ellas su actividad antimicrobiana. No obstante, el efecto antimicrobiano no se limita únicamente a la fotocatalisis, sino que también abarca otros procesos de eliminación microbiana. Uno de estos mecanismos implica la liberación de iones por parte de las nanopartículas (NPs), los cuales ingresan a las células bacterianas, interfiriendo en sus sistemas enzimáticos. Otro mecanismo es la producción de especies reactivas de oxígeno (ROS), responsables de la destrucción de componentes celulares como el ADN, las proteínas y los lípidos. Es importante destacar que el oxígeno superóxido (O_2^-) y el hidroxilo (OH^-) no penetran la membrana celular, pero el contacto directo con estas especies puede causar daños significativos (Bergs et al., 2017).

Por estas razones, los materiales nanoestructurados basados en metales y óxidos metálicos se perfilan como prometedores agentes antimicrobianos contra patógenos resistentes. Además, destacan como excelentes fotocatalizadores. Entre estos, las nanopartículas de zinc (Zn NPs) han sido ampliamente estudiadas debido a sus propiedades físicas y químicas, su bajo costo y su relativa baja toxicidad (Mallika et al., 2014).

Las nanopartículas de zinc pueden encontrarse en diferentes especies (ZnO , $\text{Zn}(\text{OH})_2$, ZnO_2). En particular, las nanopartículas de óxido de zinc (ZnO NPs) son de las más utilizadas y han sido reconocidas como materiales generalmente considerados seguros (GRAS, por sus siglas en inglés) por la Administración de Alimentos y Medicamentos (FDA) de los Estados Unidos. Estas nanopartículas han demostrado ser efectivas en la cicatrización de heridas y han encontrado aplicaciones en catálisis, visualización biológica, antibacterianos, antiinflamatorios y tratamientos contra el cáncer, lo que las convierte en candidatas idóneas para su uso en biomedicina (Agarwal & Shanmugam, 2020; Khashan et al., 2020). Por otro lado, las nanopartículas de hidróxido de zinc ($\text{Zn}(\text{OH})_2$ NPs) se han utilizado para la eliminación de diversos tipos de colorantes (Ardekani et al., 2017). Además, estas nanopartículas han sido incorporadas en zeolitas para mejorar la adsorción de dióxido de carbono (CO_2) (H. N. Abdelhamid, 2020).

Otro tipo de nanopartículas con gran potencial son las de peróxido de zinc (ZnO_2 NPs), un material

nanocristalino semiconductor con una banda prohibida de aproximadamente 4.5 eV. El compuesto híbrido ZnO/ZnO₂ ha demostrado una actividad fotocatalítica superior en comparación con sus componentes individuales. Este comportamiento se correlaciona con la cantidad de gránulos de ZnO₂ presentes, ya que una mayor superficie específica incrementa la actividad fotocatalítica. Estas nanopartículas han sido empleadas como catalizadores altamente eficaces, así como agentes antiinflamatorios, antimicrobianos y descontaminantes químicos (Bergs et al., 2017; Giannakoudakis, Florent, Wallace, Secor, Karwacki, et al., 2018; Ramírez et al., 2020).

Continuando con la relevancia de las nanopartículas y su aplicación en distintos contextos, la síntesis de estos materiales involucra una amplia variedad de métodos, tanto químicos como físicos, que se seleccionan según las propiedades deseadas del material en estudio. Estos métodos pueden llevarse a cabo bajo condiciones de laboratorio controladas o, en ocasiones, bajo parámetros ambientales específicos. Es importante destacar que la elección del método de síntesis influye directamente en las características finales del producto. Entre los métodos más utilizados se encuentran el método Sol-Gel, la coprecipitación, la síntesis hidrotermal y la síntesis asistida por ultrasonido. Este último se ha consolidado como una técnica preferida debido a sus tiempos de reacción más cortos, su capacidad de controlar el tamaño de los cristales, su mayor eficiencia energética en comparación con el calentamiento convencional y su enfoque ecológico (Rao, 1994) (Safarifard & Morsali, 2018).

Sin embargo, el proceso fotocatalítico presenta la desventaja de utilizar materiales con una capacidad de adsorción limitada. Esta limitación puede ser superada mediante la combinación del nano catalizador con materiales de soporte que optimicen su actividad fotocatalítica al incrementar el contacto con el contaminante. Uno de los soportes más utilizados en este contexto son las estructuras nanoporosas conocidas como zeolitas (Gayatri et al., 2021). Las zeolitas son minerales porosos formados por aluminosilicatos que se emplean ampliamente como adsorbentes y soportes en aplicaciones comerciales. Su estructura está compuesta por una red tridimensional de tetraedros de SiO₂ y AlO₂⁻ conectados a través de átomos compartidos de oxígeno (Alswat et al., 2016). Esta estructura nanoporosa cristalina permite controlar el tamaño de las partículas y produce distribuciones uniformes, lo que mejora significativamente la actividad antibacteriana largo del tiempo, las zeolitas han sido reconocidas como catalizadores clave debido a propiedades químicas como la acidez y su alta estabilidad térmica (Khowatimy et al., 2014). Además, la diversidad en el tamaño, forma, topología y estructura de sus poros ofrece una amplia variedad de propiedades y aplicaciones industriales, tales como catálisis, intercambio iónico y adsorción (Fereshteh et al., 2013).

Existen dos grandes categorías de zeolitas: naturales y sintéticas. Ambas comparten propiedades únicas, incluyendo la capacidad de generar cargas negativas en su red cristalina al sustituir un átomo, las cuales pueden ser neutralizadas mediante cationes alojados en sus cavidades. Estudios recientes han demostrado que las zeolitas son efectivas como soportes para materiales como óxidos o metales, maximizando su funcionalidad (Alswat, Ahmad, & Saleh, 2017). Entre las propiedades físicas que más influyen en la actividad antimicrobiana y fotocatalítica de las nanopartículas, destacan su estabilidad térmica, el control del tamaño de partícula, la uniformidad y la reducción de su aglomeración. Estas propiedades pueden optimizarse al integrar las nanopartículas en una matriz de zeolita, lo que amplifica su rendimiento en aplicaciones críticas (M. Li et al., 2017).

1.2 Introducción a zeolitas

Como se mencionó anteriormente las zeolitas son estructuras altamente ordenadas compuestas principalmente por aluminio y silicio, conectados mediante átomos de oxígeno. Estas estructuras pueden albergar cationes que estabilizan su forma tridimensional, con los átomos dispuestos de manera geométrica en forma de tetraedros. La fórmula general de las zeolitas es TO_4 , donde los átomos de T corresponden a un metal, unidos entre sí por átomos de oxígeno (Kordala & Wyszowski, 2024; Vasconcelos et al., 2023). Debido a su estructura particular, que incluye grandes espacios y canales, las zeolitas exhiben propiedades típicas de materiales nanoporosos, como la capacidad de perder y absorber agua en cantidades superiores al 30% de su peso seco. Esta capacidad es uno de los factores clave para diferenciarlas entre sí (Kordala & Wyszowski, 2024).

Desde su estudio en la década de los 50, se han identificado alrededor de 200 tipos de zeolitas, de las cuales aproximadamente 50 son de origen natural (es decir, se encuentran en la corteza terrestre) y 150 son de origen sintético. Actualmente, las zeolitas tienen una amplia variedad de aplicaciones, que van desde la catálisis hasta propiedades terapéuticas (Kordala & Wyszowski, 2024).

1.2.1 Estructuras zeolíticas

Las zeolitas son materiales cristalinos microporosos compuestos por unidades tetraédricas TO_4 (donde T representa átomos de silicio, aluminio u otros elementos) interconectadas a través de átomos de oxígeno. Estas estructuras tridimensionales forman una red porosa altamente organizada con cavidades y canales

que determinan sus propiedades fisicoquímicas. La topología de las zeolitas se caracteriza por la presencia de anillos de distintos tamaños y una densidad estructural que influye en su estabilidad y funcionalidad en diversas aplicaciones, como catálisis, adsorción y separación molecular (Y. Li & Yu, 2014).

Las cavidades en la estructura de las zeolitas pueden clasificarse en jaulas, cavidades y canales. Las jaulas son espacios cerrados formados por anillos pequeños que limitan el acceso de moléculas grandes; un ejemplo es la jaula sodalita en la zeolita FAU. Las cavidades presentan al menos una apertura suficientemente grande para permitir la difusión de moléculas huésped. Por otro lado, los canales son poros extendidos en una o más direcciones dentro del material, facilitando el transporte molecular y formando sistemas unidimensionales, bidimensionales o tridimensionales, según la disposición de los tetraedros TO_4 (J. Li et al., 2015).

Los anillos en las estructuras zeolíticas están compuestos por ciclos cerrados de átomos T y O, definiendo el tamaño de los poros y la accesibilidad molecular. Se clasifican en pequeños (4-6 miembros), medianos (8-10 miembros) y grandes (12-18 miembros o más). Los anillos pequeños confieren estabilidad estructural, mientras que los medianos y grandes permiten la entrada y difusión de moléculas con diferentes tamaños. Algunos materiales avanzados presentan anillos extragrandes (>20 miembros), como ciertas zeolitas germanosilicáticas, ampliando sus aplicaciones en catálisis y adsorción de compuestos voluminosos (Y. Li & Yu, 2014).

Otro parámetro clave en la estructura de las zeolitas es la densidad estructural, definida como la cantidad de átomos T por cada 1000 \AA^3 de volumen cristalino. Las zeolitas con alta densidad (>20 T/ 1000 \AA^3) son más compactas y térmicamente estables, como la zeolita ANA. Aquellas con densidad intermedia (14-20 T/ 1000 \AA^3), como la ZSM-5, ofrecen un equilibrio entre estabilidad y accesibilidad molecular. Por su parte, las zeolitas de baja densidad (<14 T/ 1000 \AA^3) poseen grandes volúmenes de poro y se utilizan en la adsorción de moléculas grandes (Y. Li & Yu, 2014).

1.2.2 Unidades de construcción de zeolita

La arquitectura de las zeolitas se define a partir de distintas unidades de construcción. Estas unidades, desde las más básicas hasta las más complejas, determinan las propiedades fisicoquímicas y la funcionalidad de las zeolitas en diversas aplicaciones, como la catálisis, la adsorción y la purificación de gases. La clasificación estructural de las zeolitas se basa en tres niveles fundamentales: las unidades de

construcción primaria, secundaria y terciaria, cada una desempeñando un papel crucial en la configuración de su estructura cristalina y en su comportamiento funcional (van Koningsveld, 2001).

Las unidades de construcción primaria (BBU, por sus siglas en inglés) son los tetraedros TO₄, donde "T" representa un átomo central, comúnmente de silicio (Si) o aluminio (Al), y los oxígenos actúan como vértices compartidos. Estas unidades fundamentales se combinan para formar estructuras más complejas y constituyen la base de todas las demás unidades de construcción dentro de una zeolita (Y. Li & Yu, 2014).

Las unidades de construcción secundaria (SBU) están formadas por la combinación de un pequeño número de unidades primarias. Estas configuraciones incluyen anillos de diferentes números de tetraedros, tales como los anillos de 4, 5, 6, 8, 10 y 12 miembros. Cuando estos anillos definen la apertura de un poro, se les denomina "ventanas" (Y. Li & Yu, 2014). Las SBU juegan un papel crucial en la topología de la zeolita, ya que determinan su estructura tridimensional y la forma en que los canales internos se conectan. Según Breck (1974), las zeolitas pueden clasificarse en grupos según la geometría de sus SBU. Por ejemplo, las estructuras NAT pertenecen al grupo de SBU con la configuración T5O10, que forma cadenas de tetraedros alineadas con el eje cristalino principal. Por otro lado, las zeolitas como heulandita (HEU) y clinoptilolita (HEU) pertenecen a un grupo con SBU de tipo T10 O 20, caracterizadas por su morfología laminar (Armbruster & Gunter, 2001). Estas diferencias estructurales son determinantes para las propiedades físicas de las zeolitas, incluyendo su estabilidad térmica y su capacidad de intercambio iónico.

Las unidades de construcción terciarias o poliedros de construcción (CBU, por sus siglas en inglés) se forman cuando varias SBU se combinan para generar estructuras más grandes, como jaulas o cavidades poliédricas. Ejemplos de estas configuraciones incluyen el DR6 (doble anillo de 6 miembros) y otras unidades poliédricas que definen la morfología de la zeolita (Y. Li & Yu, 2014). Además, se pueden definir unidades compuestas de construcción (cCBU, por sus siglas en inglés), que representan las estructuras mínimas necesarias para generar un armazón completo sin la necesidad de compartir átomos entre unidades vecinas.

Un parámetro importante en la descripción de la estructura de una zeolita es la densidad del armazón (FD), que representa el número de átomos de T por cada 1,000 Å³. Cuanto menor sea este valor, mayor será la porosidad de la zeolita. En general, se considera que una zeolita debe tener una FD menor a 21, en comparación con otros silicatos como el cuarzo (FD = 27) (Armbruster & Gunter, 2001)

La identificación y clasificación de las zeolitas se basa en la combinación y organización de sus unidades de

construcción. Existen tres enfoques principales para su clasificación: Por topología del armazón, utilizando códigos de tres letras asignados por la Asociación Internacional de Zeolitas (IZA, por sus siglas en inglés). Por ejemplo, la estructura de faujasita se codifica como FAU y la de chabazita como CHA. (Y. Li & Yu, 2014) Por unidades de construcción secundaria (SBU, por sus siglas en inglés), agrupando las zeolitas según sus arreglos tetraédricos característicos. Por nomenclatura histórica y características físicas, según la clasificación de Gottardi y Galli (1985), que considera tanto la morfología como la historia del descubrimiento de cada zeolita (Armbruster & Gunter, 2001).

1.2.3 Clasificación de la estructura de poros

La distribución y organización de los tetraedros TO_4 en las zeolitas son esenciales para definir el tamaño de los poros y la accesibilidad a los canales internos. La disposición de estas unidades de construcción en las estructuras de las zeolitas da lugar a la generación de cavidades y canales de diversas dimensiones, responsables del efecto de tamizado molecular y confinamiento que ocurre durante el procesamiento de moléculas (Ruíz-Baltazar, 2024; van Koningsveld, 2001)

Según el tamaño de sus poros intrínsecos, las zeolitas se clasifican en cuatro categorías principales:

- **Zeolitas de poro pequeño:** Aperturas de poro de 8 MR (8 átomos de T), con diámetros libres de 0.30–0.45 nm.
- **Zeolitas de poro mediano:** Aperturas de poro de 10 MR, con diámetros libres de 0.45–0.60 nm.
- **Zeolitas de poro grande:** Aperturas de poro de 12 MR, con diámetros libres de 0.60–0.80 nm.
- **Zeolitas de poro extragrande:** Aperturas de poro mayores a 12 MR, con diámetros libres entre 0.80 y 2.0 nm.

Dado que las zeolitas pueden presentar múltiples poros de diferentes dimensiones, es posible encontrar materiales con sistemas de canales unidimensionales, bidimensionales o tridimensionales. Estos sistemas de poros pueden estar interconectados o no (Kordala & Wyszowski, 2024; J. Li et al., 2015).

En una estructura de zeolita, el poro disponible es el espacio vacío que no contiene átomos del armazón

por otro lado, el poro disponible es el espacio vacío que puede ser alcanzado por el centro de una molécula huésped específica. Si el poro disponible tiene una apertura lo suficientemente ancha para permitir el acceso de la molécula desde el exterior, se considera un poro accesible (van Koningsveld, 2001).

El poro disponible está determinado únicamente por la estructura del material anfitrión, mientras que los poros disponibles y accesibles dependen tanto del anfitrión como de la molécula huésped. En la práctica, se utiliza una esfera rígida con un diámetro de 2.8 Å como molécula huésped estándar, correspondiente al tamaño cinético de una molécula de agua (Kordala & Wyszowski, 2024; Readman et al., 2004)

1.3 Zeolita LTA

La zeolita LTA es una de las zeolitas más comunes debido a su fácil síntesis y múltiples aplicaciones en la industria y la medicina. Se ha utilizado ultrasonido previamente para sintetizar zeolita LTA, demostrando que influye en sus propiedades físicas. La zeolita LTA es una de las zeolitas más comunes debido a su fácil síntesis y múltiples aplicaciones en la industria y la medicina. Se ha utilizado ultrasonido previamente para sintetizar zeolita LTA, demostrando que influye en sus propiedades físicas (Vaičiukynienė et al., 2015). Se ha observado que el ultrasonido aumenta la cristalinidad y promueve una mayor microporosidad, mejorando su capacidad de adsorción. Además, las partículas obtenidas mediante ultrasonido tienden a tener un tamaño más uniforme y una morfología mejorada, características críticas para aplicaciones industriales. Sin embargo, a temperaturas elevadas, el ultrasonido puede acelerar la transformación de la zeolita LTA en fases no deseadas, como la hidroxí-sodalita, lo que resalta la importancia de controlar cuidadosamente las condiciones del proceso. Esta transformación ocurre por encima de los 60°C, por lo que es esencial mantener condiciones controladas (Askari et al., 2013; Vaičiukynienė et al., 2015).

La investigación realizada por Özlem Andaç en 2005 demostró el gran potencial del ultrasonido para influir en la cristalización hidrotermal y modificar las propiedades del producto final (Andaç et al., 2005). El ultrasonido permite obtener una fase de zeolita LTA en tiempos significativamente más cortos que los métodos convencionales. Además, reduce la formación de fases secundarias, como las generadas en el método de agitación, lo que sugiere que el ultrasonido representa una técnica prometedora para optimizar la síntesis de zeolitas. El efecto del ultrasonido en la velocidad de nucleación está relacionado con el fenómeno de cavitación, ya que cada colapso de cavitación genera un sitio de nucleación similar al efecto de una partícula traza o una imperfección superficial. Esto da como resultado un aumento en la velocidad de cristalización y el crecimiento de los cristales, debido a la mejora en la transferencia de masa cerca de

la superficie del cristal causada por la transmisión acústica (W. Kim et al., 2010).

En cuanto a la agregación de partículas, esta ocurre tanto en ausencia como en presencia de ultrasonido, siendo más evidente a temperaturas más altas. En las etapas iniciales de síntesis, los materiales amorfos preparados con ultrasonido presentaron isoterma escalonada similares a los materiales mesoporosos, con escalones menos definidos y mayores relaciones P/P_0 . Esto indica una mayor distribución de tamaño de poro y un aumento en el tamaño medio de los poros. Los resultados también demostraron que el desarrollo de microporos comienza antes en la fase amorfa a los rayos X cuando se emplea ultrasonido. Este proceso se acelera significativamente, lo que se refleja en una mayor capacidad de adsorción a bajas presiones relativas y en mayores volúmenes de microporos en comparación con las muestras sintetizadas sin ultrasonido (Andaç et al., 2005).

En la etapa de pre-síntesis, el ultrasonido también se ha utilizado para activar y generar núcleos para la cristalización posterior, con un tiempo óptimo de 10 minutos en la suspensión de reactivos. Más allá de este tiempo, pueden aparecer ciertas impurezas (Gordina et al., 2017). Al comparar el método de activación ultrasónica (UST) con el método tradicional de molienda (MCA), ambos métodos conducen a la formación de aluminato de sodio cúbico, pero con diferencias significativas en la morfología de las partículas y las propiedades del producto final. Mientras que MCA produce partículas esféricas debido a la acción mecánica del molino, UST genera partículas angulares e irregulares mediante dispersión en un campo acústico.

Este enfoque ha demostrado que el ultrasonido proporciona una mejor cristalinidad en comparación con otros métodos de preparación, como la molienda. Resalta su capacidad para promover una mezcla homogénea y optimizar el desarrollo estructural del material. El método UST muestra efectos significativos en la deformación de los enlaces químicos ($A-O(H)$ y $Si-O$) y la dispersión homogénea de la mezcla, lo que favorece la posterior síntesis de zeolita LTA con características distintivas.

Aunque el tratamiento térmico posterior a MCA da lugar a cristales más grandes y menos defectuosos, UST destaca por producir cristales de zeolita LTA con aglomerados más compactos y uniformes, lo que sugiere un gran potencial para el control de la morfología y la distribución del tamaño del producto final. La sonicación promueve una dispersión más homogénea de los reactivos, facilitando la formación de sitios de nucleación y reduciendo las irregularidades estructurales. Los cristales obtenidos mediante UST exhiben propiedades específicas, como una mayor compactación de aglomerados y mejores características de adsorción. El ultrasonido permite la producción de materiales con características

deseables a través de un proceso menos dependiente de fuerzas mecánicas intensas, representando una opción eficiente y reproducible (Gordina et al., 2018).

El ultrasonido también se ha aplicado en la síntesis ecológica de zeolitas LTA utilizando lodos de aluminio, los cuales suelen presentar desafíos debido a la heterogeneidad de los reactivos. En estos estudios, el tratamiento preliminar ultrasónico del gel promovió la nucleación y mejoró la cristalinidad de la zeolita. Por ejemplo, 10 minutos de ultrasonificación aumentaron la cristalinidad de la zeolita del 43% al 62% en peso, un proceso significativamente más rápido que los métodos tradicionales. Sin embargo, tiempos de tratamiento prolongados superiores a 40 minutos no proporcionaron beneficios adicionales y, en algunos casos, incluso provocaron una ligera reducción en el contenido de zeolita debido a su transformación en fases más estables, como la sodalita. Además, se observó que el tamaño de partícula de la zeolita disminuía con la aplicación de ultrasonido (Rozhkovskaya et al., 2021).

El ultrasonido también se ha utilizado para la formación de membranas de zeolita LTA, mejorando las condiciones de síntesis, cristalinidad y morfología de la zeolita mediante cavitación acústica (Sen et al., 2018) Un estudio que evaluó diversas combinaciones de métodos de pretratamiento y cristalización en la preparación de membranas de LTA encontró que estas podían sintetizarse con éxito utilizando todas las combinaciones examinadas. Sin embargo, la combinación de procesamiento ultrasónico y cristalización por microondas produjo membranas bien cristalizadas, sin defectos y con alto rendimiento en la evaporación de etanol/agua a 60°C (Gordina et al., 2021).

1.4 Estrategias de modificación de zeolitas

Dentro de la familia de las zeolitas, un lugar importante lo ocupa la zeolita sintética tipo Linde A, también conocida como Zeolita A o LTA, según las abreviaturas de tres letras introducidas por la Asociación Internacional de Zeolitas (IZA, por sus siglas en inglés) para distinguir entre estructuras zeolíticas topológicamente diferentes (Reed & Breck, 1982). La zeolita tipo LTA posee una estructura formada por unidades de anillos dobles de cuatro miembros (D4R) y estructuras de anillos simples de seis miembros (S6R). Estas estructuras cristalinas zeolíticas forman dos tipos de cavidades aproximadamente esféricas denominadas jaula β (jaula tipo sodalita, con un diámetro libre de 6.6 Å) y jaula α (superjaula, de 11.4 Å). El acceso a la jaula α se da a través de una ventana de entrada compuesta por un anillo de ocho miembros. El diámetro libre de esta cavidad en la zeolita tipo A depende de los cationes que ocupan los sitios de intercambio catiónico, como K^+ , Na^+ o Ca^{2+} (dando lugar a las formas KA, NaA y CaA, respectivamente), lo

que permite la adsorción de moléculas con diámetros cinéticos menores a 3, 4 y 5 Å, de ahí los nombres comerciales de zeolitas 3A, 4A y 5A, respectivamente (J. Kim et al., 2022).

Gracias a su entramado cristalino constituido por arreglos bien organizados de tetraedros alternados de (SiO_4) y (AlO_4^-), la zeolita LTA exhibe propiedades estructurales únicas. Las cargas negativas de los tetraedros de Al son compensadas por cationes (usualmente Na^+), los cuales están débilmente ligados a la estructura y son fácilmente intercambiables (Oheix et al., 2022a). Esta versatilidad permite realizar modificaciones dirigidas a aplicaciones específicas. Además, las unidades secundarias de construcción (SBUs) de la LTA son anillos dobles de cuatro miembros (D4R), lo que contribuye a su estructura robusta y versátil (Mallette et al., 2024).

Las excepcionales propiedades de intercambio iónico y la alta área superficial de la zeolita LTA la han posicionado como un material ampliamente utilizado en aplicaciones como purificación de agua, adsorción de gases y catálisis (Collins et al., 2020; Kwon et al., 2020; Rahmah et al., 2022; Q. Sun et al., 2021; Wen et al., 2018; Xue et al., 2012). Uno de los enfoques recientes de investigación es la funcionalización de la LTA mediante la incorporación de nanopartículas para mejorar sus propiedades. Dichas modificaciones aprovechan la nanoporosidad de la zeolita, que en el caso de la LTA es de aproximadamente 48 %, un espacio libre que puede albergar nanopartículas y evitar su aglomeración (Derakhshankhah et al., 2020; C. Liu et al., 2023a; X. Zhu et al., 2024).

Se han estudiado compuestos a base de zinc como ZnO (Azeez Abdullah Barzinjy & Samir Hamad, 2020; Bhuiyan & Mamur, 2021; Bouvy, 2008; Z.-Y. Zhang & Xiong, 2015), $\text{Zn}(\text{OH})_2$ (Hani Nasser Abdelhamid, 2023; S. G. Kumar & Rao, 2015), y ZnO_2 (El-Shounya et al., 2019a; Yandong Wang et al., 2024) para desarrollar materiales avanzados con diversas aplicaciones. Estas nanopartículas basadas en zinc han cobrado gran interés por sus propiedades catalíticas, fotocatalíticas y oligodinámicas. La interacción del zinc con sistemas biológicos refuerza aún más su relevancia. Dado que el ZnO es el compuesto de mayor interés reportado en la literatura y con mayor frecuencia estabilizado y estudiado dentro de matrices zeolíticas (ZnO@LTA) (Alswat, Ahmad, & Saleh, 2017b; Alswat et al., 2016b; Elfeky et al., 2020; Niu et al., 2014; Pugh et al., 2014) en este estudio se propone un método ultrasónico para la síntesis selectiva y el soporte de las formas óxido, hidróxido y peróxido del zinc en zeolita LTA modificada (ZnO@NaA , $\text{Zn}(\text{OH})_2@NaA$ y $\text{ZnO}_2@NaA$).

El ultrasonido puede influir en diversas etapas del proceso de síntesis de materiales zeolíticos: antes, durante y después de la cristalización. La aplicación de métodos sonoquímicos ha cobrado relevancia en

el campo de la cristalización, debido a su capacidad para mejorar y acelerar la formación de cristales al reducir el periodo de inducción. Estas mejoras se logran mediante cavitación acústica, donde las ondas ultrasónicas inducen el colapso de burbujas que generan microambientes de alta energía, liberando radicales libres que promueven la nucleación controlada y aceleran el crecimiento cristalino. Este enfoque, conocido como sonocristalización, permite reducir el tiempo de síntesis, disminuir el tamaño promedio de los cristales, mejorar la distribución de tamaño de partícula y controlar mejor la morfología del material. Además, la simplicidad y eficiencia del método lo convierten en una alternativa prometedora a los métodos hidrotermales convencionales para obtener materiales zeolíticos (Askari et al., 2013).

Esta irradiación ultrasónica puede emplearse en la etapa de pre-síntesis, particularmente durante la mezcla física de distintos tipos de zeolitas, y ha demostrado ser un método eficaz. Los efectos físicos del ultrasonido en medios heterogéneos (líquido-sólido) generan cavitación que produce formación y colapso de microburbujas, dando lugar a ondas de choque, altas temperaturas y presiones localizadas. Estos efectos físicos provocan la ruptura de aglomerados de partículas, promoviendo una dispersión más uniforme y estable. Varios estudios han reportado que esta técnica mejora la homogeneidad de la mezcla, incrementa el área superficial, reduce el tamaño de partícula y acorta el tiempo de preparación, optimizando así las condiciones para la síntesis posterior (Safari et al., 2019).

Por otro lado, el ultrasonido también se ha empleado como tratamiento post-síntesis para la modificación estructural de zeolitas. La cavitación en suspensiones zeolíticas genera agitación microscópica adicional, mejorando la transferencia de masa local (R. Zhang et al., 2020). Los métodos post-síntesis más comúnmente utilizados para introducir especies metálicas (métodos convencionales) son la impregnación y la coprecipitación (Batistela et al., 2017), que permiten el depósito de nanopartículas sobre las superficies zeolíticas. Sin embargo, la irradiación ultrasónica ha llamado la atención por su capacidad para mejorar la formación, migración, estabilización e inmovilización de nanopartículas sobre las superficies zeolíticas (Rozhkovskaya et al., 2021b). Estos efectos se atribuyen a los entornos extremos localizados generados por las ondas ultrasónicas, como elevadas temperaturas y presiones, que favorecen: (i) la síntesis de nanopartículas, (ii) el depósito superficial y (iii) la dispersión homogénea (Heidari et al., 2020).

No obstante, a pesar de los múltiples beneficios documentados del ultrasonido en diversas etapas de modificación de zeolitas, su aplicación específica para la incorporación de especies metálicas como el Zn en zeolitas tipo NaA ha sido escasamente explorada. Los métodos tradicionales presentan limitaciones significativas, como una baja dispersión metálica y procesos prolongados (Andaç et al., 2006; Ramirez-Mendoza et al., 2021). En este contexto, las técnicas asistidas por ultrasonido representan una estrategia

prometedora, aunque poco desarrollada, para superar estas limitaciones.

Este estudio aborda dicha brecha mediante un enfoque sonoquímico sistemático para modificar la zeolita LTA (NaA) con distintas especies de Zn. Se propone la síntesis selectiva y la dispersión sobre la superficie zeolítica de nanopartículas de óxido, hidróxido y peróxido de zinc. Se estudió el impacto de la irradiación ultrasónica sobre la incorporación del Zn, la morfología de la zeolita y sus propiedades superficiales. Aprovechando las excepcionales capacidades de intercambio iónico de la zeolita LTA, esta investigación contribuye al creciente campo de la sonoquímica aplicada a materiales zeolíticos funcionalizados con nanopartículas metálicas, proponiendo posibles aplicaciones en catálisis, bioingeniería y más allá.

1.5 Zeolitas para la inhibición bacteriana mediante especies reactivas de zinc

Un desafío profundo radica en descubrir métodos efectivos para inhibir microorganismos que amenazan la salud humana. Para cumplir este objetivo, los científicos combinan diligentemente diversas disciplinas científicas para desarrollar nuevas moléculas o materiales con alta eficacia y sostenibilidad ambiental (Kieslich et al., 2021; Xie et al., 2023). Invariablemente, la nanotecnología ha surgido como un campo indispensable, siendo testigo del desarrollo de múltiples materiales cuya efectividad ha sido rigurosamente evaluada (Erkoc & Ulucan-Karnak, 2021).

Diferentes materiales con elementos metálicos han demostrado ser altamente eficientes para erradicar hasta 53 cepas bacterianas mediante varios mecanismos de inhibición (Rabiee, Ahmadi, et al., 2022). Los mecanismos conocidos involucrados en la actividad antibacteriana de los nanomateriales son: 1) la interacción física directa de los bordes extremadamente afilados de los nanomateriales con la membrana de la pared celular (Omid Akhavan & Ghaderi, 2010); 2) la generación de especies reactivas de oxígeno (ROS) (T. Dutta et al., 2015) incluso en la oscuridad (Lakshmi Prasanna & Vijayaraghavan, 2015); 3) la captura de las bacterias dentro de los nanomateriales agregados (O. Akhavan et al., 2011); 4) el estrés oxidativo (S. Liu et al., 2011); 5) la interrupción del proceso de glucólisis de las bacterias (O. Akhavan & Ghaderi, 2012); 6) el daño al ADN (A. Kumar et al., 2011); 7) la liberación de iones metálicos (Y. W. Wang et al., 2014) y, recientemente; 8) la contribución en la generación/explosión de nanoburbujas (Jannesari et al., 2020). Estos mecanismos son sensibles a la exposición a la iluminación y a propiedades intrínsecas de las partículas, tales como tamaño, concentración, morfología y defectos (Sirelkhatim et al., 2015).

La ventaja de los materiales a base de metal es que las bacterias desarrollan mecanismos adaptativos a un

ritmo más lento (Rajeshkumar et al., 2023). Sin embargo, los nanomateriales tienden a aglomerarse, lo que desafía su eficiencia (Rokbani et al., 2018). Al ser uno de los materiales más estudiados, el Zn, debido a su relevancia crucial en los organismos vivos, participa en varios procesos/interacciones vitales para los seres vivos, que van desde la síntesis de proteínas hasta la regulación (Rabiee, Akhavan, et al., 2022). Además de la función esencial de este elemento, el Zn presenta, aunque de manera baja, cierta toxicidad (Th. A. Singh et al., 2020). Por el contrario, los investigadores han explorado el uso de materiales de soporte para abordar este problema.

Se han empleado numerosos materiales de soporte porosos, siendo las zeolitas un ejemplo notable. Las zeolitas son un tipo distintivo de materiales porosos compuestos de aluminosilicatos dispuestos en tetraedros, creando una estructura cristalina capaz de almacenar iones y agua (Magdalena Król, 2020). Estos aluminosilicatos se caracterizan por sus amplias áreas superficiales, porosidad uniforme y sitios ácidos. Estas propiedades únicas conducen a la identificación de varios tipos de zeolitas y, basándose en sus estructuras, revelan diversas aplicaciones (Cataldo et al., 2021). En los últimos años, la modificación de zeolitas con materiales metálicos ha atraído atención, debido a la mayor eficiencia de estos sistemas para aplicaciones médicas (Torres-Giner et al., 2017).

Debido a los sitios de intercambio iónico en las zeolitas, los metales con propiedades bactericidas pueden mejorar estas propiedades cuando se ubican en dichos sitios potenciales (Cerrillo et al., 2020). La zeolita LTA (NaA) asume un papel fundamental dentro de la familia, debido a su notable baja toxicidad y a su impresionante resistencia mecánica. Exhibe la capacidad excepcional de ser utilizada con métodos ultrasónicos sin comprometer su integridad estructural inherente. La red de la Zeolita A consiste en dos tipos distintos de jaulas: la jaula β , comúnmente conocida como jaula sodalita, y la jaula α , un anillo de 8 miembros formado por ocho jaulas de sodalita interconectadas por anillos dobles de cuatro miembros (4DR) (Collins et al., 2020). La Zeolita A se ha utilizado anteriormente para soportar partículas de hierro, plata, cobre y Zn, entre otros (Cao et al., 2020; Elfeky et al., 2020; Horta-Fraijo et al., 2021; Leal-Pérez et al., 2023).

La cavidad de la zeolita A puede alojar varios cationes, como el Zn, cuyo radio es inferior a 4 Å (R. D. Shannon, 1976). El Zn puede acceder a esta cavidad formando diferentes especies de Zn como incluyendo ZnO_2 , ZnO y Zn(OH)_2 , así como iones en varias coordinaciones (M. Zhu & Pan, 2005). Aunque algunas especies puedan exceder el tamaño de la ventana de la cavidad, aún podrían difundirse en las jaulas debido al efecto dinámico de los enlaces de la zeolita en presencia de agua, mediante el denominado efecto “barco en una botella” (T. Sun et al., 2020). Entre las especies de Zn más prometedoras, debido a sus

novedosos mecanismos de inhibición bacteriana, como la formación de microburbujas, se encuentra el menos explorado peróxido de Zn. Esta especie ha sido escasamente estudiada en el contexto de la deposición en zeolitas para estos fines (Erofeev et al., 2019; Gabrienko et al., 2017; Rittner et al., 1998; Satdeve et al., 2019; Stassen et al., 2016). En estudios previos, se sintetizaron y estudiaron nanopartículas pequeñas de peróxido de Zn (~7 nm) que se aglomeraron en partículas más grandes (Ramírez et al., 2020).

Numerosos metales han sido encapsulados con éxito en NaA y grupos bimetálicos de interés para diversas aplicaciones. Los métodos convencionales empleados son robustos y están bien documentados (C. Liu et al., 2023). Sin embargo, la demanda de eficiencia y velocidad subraya la necesidad de formular métodos de síntesis que se alineen con estos criterios. Las zeolitas tienen un potencial significativo como materiales de soporte para la incorporación de agentes antimicrobianos, facilitando el desarrollo de diversos sistemas de liberación que potencien las propiedades bactericidas y moderen sus efectos toxicológicos (Zubair Mohsin et al., 2023). Los métodos de deposición para estos materiales incluyen múltiples técnicas, como la coprecipitación, la impregnación húmeda, el sol-gel y la dispersión asistida por ultrasonido (Sodha et al., 2022). El método ultrasónico es un método efectivo para la dosificación y deposición de iones metálicos debido a su mayor eficiencia, bajo costo y compatibilidad ambiental. En los últimos años, esta técnica ha ganado una popularidad sustancial y se ha consolidado como un método de gran interés dentro de la comunidad investigadora (Satdeve et al., 2019). Este estudio se centra en la síntesis innovadora de diferentes especies de Zn, en particular el prometedor ZnO_2 , debido a su novedoso mecanismo de inhibición bacteriana que involucra la formación de microburbujas y la fácil generación de especies reactivas de oxígeno. Mediante un método asistido por sonicación, rápido y respetuoso con el medio ambiente, se dirige la síntesis de especies de Zn en la superficie de una zeolita NaA, evitando su aglomeración. Con el objetivo de desarrollar un material con propiedades antimicrobianas, antifúngicas y que preserve la viabilidad de las células mamíferas, se evalúa el potencial de este método para ajustar selectivamente los mecanismos de inhibición del crecimiento antimicrobiano de una zeolita que contiene ZnO_2 y reducir la toxicidad en fibroblastos mamíferos. Este enfoque asistido por ultrasonido tiene el potencial de transformar las aplicaciones de las zeolitas en el campo biomédico.

1.6 Degradación fotocatalítica de nitrobenzono y rodamina B mediante especies de zinc soportadas en zeolita LTA

La contaminación del agua con compuestos orgánicos recalcitrantes, como nitrobenzono (NB) y rodamina

B (RhB, por sus siglas en inglés), representan un problema ambiental debido a su alta estabilidad química, toxicidad y persistencia en el medio ambiente (Ahmadi et al., 2022; Dong Xu & Ma, 2021). El NB es ampliamente utilizado en la industria química, farmacéutica y textil, y su presencia en aguas residuales ha llevado a su clasificación como contaminante prioritario por la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (EPA, por sus siglas en inglés) debido a sus efectos perjudiciales para la salud humana y el ecosistema (Ahmadi et al., 2022). Por su parte, la RB, un colorante catiónico ampliamente empleado, es difícil de degradar por métodos convencionales, lo que genera contaminación secundaria cuando se emplean técnicas de adsorción tradicionales (Dong Xu & Ma, 2021).

En este contexto, la fotocatalisis heterogénea ha surgido como una alternativa eficiente para la degradación de estos contaminantes, ya que permite su mineralización completa en presencia de luz y un semiconductor adecuado. Sin embargo, los materiales fotocatalíticos convencionales, como el dióxido de titanio (TiO_2), presentan ciertas limitaciones, como la aglomeración de partículas y la dificultad para su recuperación tras el proceso, lo que disminuye su eficiencia y practicidad en aplicaciones reales (Jenks, 2013; Piedra López et al., 2021) . Para superar estos inconvenientes, el soporte de nanopartículas fotocatalíticas en materiales porosos como las zeolitas ha demostrado ser una estrategia prometedora (Hu et al., 2021).

Las zeolitas, materiales microporosos con estructura cristalina bien definida, ofrecen ventajas significativas en la fotocatalisis debido a su alta área superficial, estabilidad térmica y capacidad de adsorción de contaminantes. Estas propiedades facilitan la dispersión homogénea de las nanopartículas fotocatalíticas, evitando su aglomeración y favoreciendo la generación de especies reactivas de oxígeno (ROS) durante el proceso fotocatalítico (Hu et al., 2021; Liaquat et al., 2024). Además, la combinación de adsorción y fotocatalisis en un solo material permite una interacción más efectiva entre el contaminante y el catalizador, mejorando la eficiencia global del sistema (Anandan & Yoon, 2003; Liaquat et al., 2024).

El presente estudio se centra en la síntesis y evaluación de un material fotocatalítico basado en nanopartículas soportadas en zeolitas para la degradación de NB y RB en soluciones acuosas. Se investigarán las propiedades estructurales y la eficiencia fotocatalítica del material obtenido, analizando la influencia de variables como la composición del material, la intensidad de la luz y el pH del medio en la degradación de los contaminantes. Los resultados de este estudio contribuirán al desarrollo de materiales más eficientes y sostenibles para el tratamiento de aguas residuales contaminadas con compuestos orgánicos persistentes.

1.7 Antecedentes

1.7.1 Modificación de zeolitas

Ampliando las aplicaciones de las nanopartículas de óxido de zinc, recientes investigaciones han explorado su integración en distintos tipos de zeolitas, considerando tres factores principales: la aplicación deseada, el tipo de zeolita utilizada y el método de síntesis empleado.

Por ejemplo, (A. Partoazar et al., 2019) investigaron la actividad antimicrobiana de nanopartículas de óxido de zinc soportadas en una zeolita natural, concluyendo que estas nanopartículas presentaron una actividad antimicrobiana eficiente y de larga duración. Además, fueron capaces de inhibir bio películas, como el de *Enterococcus faecalis*, una cepa de interés debido a su asociación con patologías en la cavidad oral. Posteriormente, (A. Partoazar et al., 2020) ampliaron su estudio, utilizando el mismo nanocompuesto para evaluar su eficacia contra otras cepas bacterianas, como *Staphylococcus aureus* (*S. aureus*). Los resultados indicaron que el material no solo mostró baja toxicidad, sino que también fue efectivo contra infecciones generadas por *S. aureus*, una bacteria frecuentemente aislada en infecciones del tracto urinario, catéteres intravenosos y otras enfermedades infecciosas (Partoazar et al., 2019, 2020).

Por otro lado, también se han investigado zeolitas inorgánicas (sintéticas) como soporte para nanopartículas. Ejemplos destacados incluyen Co-ZSM-5, Zeolita-Y, HZSM-5, CuO-zeolita y óxido de hierro-zeolita, que han demostrado ser soportes eficientes para varias nanopartículas, incluidas las de óxido de zinc. Un estudio utilizó la Zeolita A para depositar nanopartículas de óxido de zinc mediante el método de coprecipitación, mostrando que la estructura cúbica de la zeolita se mantuvo intacta y que las nanopartículas se depositaron mayoritariamente dentro de la zeolita. Aunque algunas nanopartículas crecieron fuera de su superficie, el material resultante mostró una alta tasa de inhibición contra bacterias Grampositivas y Gramnegativas (Gayatri et al., 2021).

La Zeolita-Y, ampliamente utilizada en aplicaciones catalíticas y de adsorción de gases, ha demostrado su eficacia como soporte de nanopartículas. (Salama et al., 2016) incorporaron nanopartículas de óxido de zinc mediante el método de intercambio iónico, obteniendo resultados favorables en cuanto a actividad antimicrobiana (Yang et al., 2021). También utilizaron la Zeolita-Y para depositar nanopartículas de óxidos metálicos (cobre, cesio y zinc) mediante intercambio iónico. Evaluaron la actividad catalítica de los materiales sintetizados y observaron que la incorporación de ZnO mejoró significativamente la eficiencia

de degradación de las moléculas de estudio. Además, reportaron que el catalizador regenerado mantuvo su eficacia hasta en cinco ciclos consecutivos (Yang et al., 2021).

En otro estudio, (Khatamian et al., 2012) utilizaron la Zeolita-Y para incorporar nanopartículas de óxido de zinc mediante un método no convencional (no reportado) y evaluaron su actividad fotocatalítica frente al nitrofenol, obteniendo resultados positivos. Al comparar con la Zeolita ZSM-5 en las mismas condiciones, se observó que esta última ofreció un mejor rendimiento. Los resultados destacaron que la eficiencia de la fotocatalisis está influenciada por la capacidad de adsorción, estableciendo una relación directa entre una mayor adsorción y una mejor degradación de los compuestos tóxicos. Este comportamiento se atribuyó a una deslocalización más eficiente de los electrones fotogenerados, lo que mejora la degradación (Khatamian et al., 2012).

Por su parte, A. Susarrey-Arce utilizó ZSM-5 como soporte para depositar óxido de zinc, concluyendo que este material conserva eficientemente su porosidad. Además, sus canales estrechos y rectos facilitan la introducción de nanopartículas y mejoran su depósito dentro de las estructuras (A. Susarrey-Arce et al., 2008; Arturo Susarrey-Arce et al., 2010). Otros estudios, como los realizados por Zahra Vaez y Ting Gong, también han obtenido resultados favorables en catálisis al usar ZSM-5 como material de soporte. Estas investigaciones refuerzan la posición de la Zeolita ZSM-5 como una excelente candidata para soportar nanopartículas de óxido de zinc (Gong et al., 2016; Vaez & Javanbakht, 2020).

Gracias a la presencia de sistemas mesoporosos intracristalinos e intercristalinos, las zeolitas se consideran materiales de soporte altamente útiles para diversos metales, tanto dentro de sus cavidades microporosas como en los canales mesoporosos de su estructura. Además, la coexistencia de sitios ácidos de Brønsted y Lewis mejora su relevancia como materiales de soporte para la encapsulación, impregnación e intercambio iónico de diferentes metales y nanopartículas metálicas (B. K. Singh et al., 2020).

En los catalizadores metal@zeolita, las nanopartículas metálicas se encuentran dentro de los cristales de zeolita y solo pueden tener acceso indirectamente a través de la superficie externa, donde las moléculas deben atravesar los microporos para llegar a las nanopartículas metálicas. Debido a esta estructura, la zeolita puede actuar como un tamiz molecular durante la catálisis, permitiendo una selectividad que puede ser controlada de manera racional. Un claro ejemplo de esto es cómo los microporos de las zeolitas afectan a las moléculas en función de su tamaño (Yeqing Wang et al., 2021).

Se pueden aplicar varios tratamientos post-síntesis a las zeolitas, como el intercambio iónico, uno de los

métodos más comunes para modificar sus propiedades (Vaezi et al., 2025). Además, otros procesos como la activación térmica (Desales-Guzmán et al., 2025), la impregnación de metales (Asrori et al., 2024) o el uso de zeolitas como soportes de nanopartículas también pueden emplearse. Estos tratamientos mejoran el rendimiento de las zeolitas en diversos procesos industriales, como la catálisis, la separación de gases o líquidos y la purificación de agua, adaptándolas a las necesidades específicas de cada aplicación (Ruíz-Baltazar, 2024).

Uno de los métodos más prometedores para optimizar el rendimiento mediante la modificación de parámetros estructurales es el soporte de nanopartículas metálicas en zeolitas. Este enfoque mejora significativamente las propiedades del material. Además, el soporte sólido desempeña un papel clave en el rendimiento de estos materiales en diversas aplicaciones, ya que no solo proporciona una gran área superficial para la dispersión de las especies metálicas, sino que también modifica electrónicamente y/o geométricamente las nanopartículas metálicas a través de fuertes interacciones metal-soporte (Yeqing Wang et al., 2021).

La incorporación de nanopartículas en las zeolitas puede ocurrir durante la etapa de síntesis, conocida como síntesis *in situ*, o post-síntesis, que tiene lugar después de la cristalización de la zeolita. La modificación *in situ* implica la integración de metales durante la cristalización de la zeolita bajo condiciones hidrotermales. La cristalización ocurre a altas temperaturas, seguida de una calcinación para eliminar residuos orgánicos y una reducción química para formar nanopartículas metálicas. Para evitar la precipitación prematura de cationes metálicos, se han empleado ligandos estabilizadores (por ejemplo, NH_3 , etilendiamina), permitiendo una encapsulación controlada de nanopartículas de metales nobles (Pt, Pd, Rh, Ir, Re, Ag) dentro de los microporos de las zeolitas tipo LTA. Estos materiales han demostrado una alta selectividad en reacciones catalíticas, como la deshidrogenación oxidativa de alcoholes y la hidrogenación de alquenos (Dongdong Xu et al., 2018).

La incorporación de nanopartículas en las estructuras de zeolitas también puede lograrse mediante diversas técnicas de modificación post-síntesis, como la impregnación, el intercambio iónico o la precipitación. Específicamente, la impregnación post-síntesis implica depositar nanopartículas previamente sintetizadas sobre la superficie de los cristales de zeolita mediante impregnación húmeda o deposición en fase vapor. Estas técnicas mejoran las propiedades del material al aumentar la eficiencia en la eliminación de contaminantes, prevenir la aglomeración y lixiviación de nanopartículas, y garantizar la estabilidad y reciclabilidad a largo plazo. La estrecha interacción entre las nanopartículas y la superficie de la zeolita facilita la transferencia electrónica, promoviendo reacciones catalíticas clave en la degradación

de contaminantes. Además, las zeolitas soportadas con nanopartículas han demostrado propiedades antimicrobianas, convirtiéndolas en una estrategia efectiva para la descontaminación de fuentes de agua potable. En particular, las zeolitas con nanopartículas exhiben una alta capacidad para eliminar microorganismos patógenos debido a la liberación controlada de iones metálicos que afectan la viabilidad celular (Eom et al., 2022; Ruíz-Baltazar, 2024).

El intercambio iónico es una propiedad intrínseca de la mayoría de las zeolitas, lo que permite la sustitución de cationes en su estructura sin comprometer significativamente su estabilidad. Este fenómeno es esencial en diversas aplicaciones, como la catálisis, la purificación de gases y la eliminación de contaminantes en medios acuosos. Varios factores influyen en el proceso de intercambio iónico, incluyendo el tamaño y carga de los cationes, la estructura de la zeolita, las condiciones del medio y la competencia entre cationes en la solución. El mecanismo de intercambio iónico se activa cuando la zeolita entra en contacto con una solución que contiene otros cationes, permitiendo que estos reemplacen los cationes originales en la estructura de la zeolita. Este proceso se utiliza ampliamente para modificar las propiedades de las zeolitas y optimizar su rendimiento en diversas aplicaciones industriales y ambientales (Townsend & Coker, 2001).

En los últimos años, se han desarrollado diversos métodos para la síntesis de nanopartículas metálicas (NPs) soportadas en zeolitas. La impregnación húmeda con soluciones de sales metálicas es una de las técnicas más adecuadas y utilizadas para introducir diferentes metales en las estructuras de zeolitas. Sin embargo, una desventaja significativa de este método es que puede conducir a una distribución no uniforme o desordenada de los metales en el material soporte.

En contraste, el intercambio iónico se considera un método más simple y conveniente para la síntesis de compuestos de zeolita intercambiados con cationes de metales de transición. Este proceso se lleva a cabo en un medio acuoso mediante un tratamiento continuo con el metal objetivo, seguido de lavados para eliminar los iones residuales (B. K. Singh et al., 2020).

Los materiales soportados en zeolitas han ganado importancia en diversas aplicaciones catalíticas y de adsorción debido a su alta estabilidad térmica y su área superficial específica. La literatura reporta diferentes estrategias para impregnar compuestos activos en zeolitas, lo que permite modificar sus propiedades fisicoquímicas y mejorar su desempeño en procesos industriales y ambientales.

Uno de los enfoques más estudiados es la impregnación de compuestos ternarios en zeolitas. Por ejemplo,

un estudio reporta la síntesis de CdS/TiO₂/CeO₂ soportado en zeolita mediante impregnación en agua desionizada, seguido de agitación y evaporación del solvente. El material resultante fue sinterizado a 300 °C, asegurando la integración homogénea del nanocompuesto en la zeolita CBV400 (SiO₂/Al₂O₃ 5.1). Este procedimiento demostró la eficacia de la impregnación para obtener materiales compuestos con propiedades catalíticas mejoradas (Mahamud et al., 2023).

Además, la deposición de nanopartículas metálicas sobre zeolitas ha sido ampliamente estudiada. Por ejemplo, un estudio describió la síntesis de zeolita-Y soportada con Fe₂O₃ suspendiendo la zeolita en una solución de Fe(NO₃)₃·9H₂O, seguida de un ajuste de pH con KOH para precipitar hierro en forma de hidróxido sobre la superficie del soporte. Para eliminar impurezas, el material fue filtrado, lavado y sometido a extracción Soxhlet. Luego de secarse a 327 °C y un proceso final de vacío, se obtuvo Fe₂O₃-Y con propiedades catalíticas mejoradas (Baruah et al., 2022).

Otro enfoque significativo en la síntesis de materiales soportados en zeolitas es la incorporación de precursores metálicos, como el isopropóxido de titanio, en diversas composiciones sobre zeolitas LTA y FAU. La estructura química de LTA (Na₁₂Al₁₂Si₁₂O₄₈·37H₂O) y FAU (Na₈₆Al₈₆Si_{94.6}O₃₆₁·228.5H₂O) permite una impregnación metálica controlada, seguida de calcinación a 550 °C para estabilizar la fase activa del material (Al-Harbi et al., 2015). Actualmente, se han explorado diversos métodos de síntesis de nanomateriales soportados en zeolitas, incluyendo síntesis hidrotérmica, sol-gel, asistida por microondas, dirigida por plantillas y sonoquímica (Ruíz-Baltazar, 2024). La síntesis de nanopartículas para materiales soportados en zeolitas ha ganado una atención significativa, ya que es un método más ecológico, simple y rápido que no requiere instalaciones complejas en comparación con otras técnicas.

Este enfoque ha permitido soportar nanopartículas de manera efectiva tanto en zeolitas naturales (Z. F. Liu et al., 2012) como sintéticas (Talebi et al., 2010). Se ha demostrado que el uso de ultrasonido para soportar nanopartículas es altamente eficiente, ya que genera efectos mecánicos en el material que crean condiciones óptimas para la síntesis y distribución de nanopartículas en las zeolitas (Fu et al., 2016; Yosefi et al., 2015). En comparación con los métodos convencionales, el ultrasonido ha demostrado ser más eficiente. Este método produce una distribución más fina y homogénea de las nanopartículas en la superficie de la zeolita (Bahiraei & Behin, 2020). Incluso con una alta carga de nanopartículas, la eficiencia no disminuye, a diferencia de otros métodos donde la aglomeración reduce el rendimiento (Yosefi et al., 2015). Este método se ha empleado para soportar diversos materiales en zeolitas, incluidos los óxidos de zinc (Yosefi et al., 2015).

1.7.2 Zeolitas como agentes antimicrobianos

Hoy en día, la humanidad enfrenta diversos desafíos, entre los cuales la lucha contra los patógenos es uno de los más significativos. En este contexto, se han estudiado varios agentes antimicrobianos, incluyendo compuestos naturales, sustancias sintéticas y materiales avanzados como las zeolitas. En particular, las zeolitas se consideran prometedoras debido a su capacidad de adsorción y su habilidad para alojar metales dentro de su estructura, lo que les otorga propiedades antimicrobianas. Por ejemplo, estudios han demostrado que el intercambio iónico de sodio con plata en la zeolita Y, seguido de una funcionalización con APTES, incrementa significativamente su actividad antibacteriana. En este caso, *Escherichia coli* mostró una mayor susceptibilidad a la zeolita funcionalizada (ZSA) en comparación con *Staphylococcus aureus* (Hanim et al., 2016).

De manera similar, estudios han indicado que la modificación de la zeolita X con plata mejora notablemente sus propiedades antimicrobianas contra bacterias como *E. coli*, *Pseudomonas aeruginosa* y *Staphylococcus aureus*. Asimismo, las zeolitas naturales cargadas con plata han demostrado una eficacia significativa contra *E. coli* y *S.faecalis*, dependiendo de la relación entre el contenido mineral y la cantidad de plata. Por ejemplo, *E. coli* mostró efectos antibacterianos completos después de 2 h de contacto, mientras que *S.faecalis* requirió tiempos de exposición similares, pero con un mayor contenido de plata (Kwakye-Awuah et al., 2008).

Sin embargo, la plata no es el único metal investigado. Un estudio demostró que las zeolitas intercambiadas con cobre (Cu^{2+}), plata (Ag^+) y zinc (Zn^{2+}) exhiben diferentes niveles de actividad antimicrobiana. La plata destaca por su alta eficacia contra bacterias (MIC entre 16 y 128 $\mu\text{g}/\text{mL}$) debido a su mayor energía libre de intercambio y su selectividad hacia las zeolitas. En contraste, el zinc y el cobre exhiben una eficacia moderada contra bacterias (MIC entre 256 y 2,048 $\mu\text{g}/\text{mL}$) pero son altamente efectivos contra hongos, lo que amplía su rango de aplicaciones (Demirci et al., 2014).

Las zeolitas cargadas con cobre (CuNZ) y zinc (ZnNZ) han demostrado una alta eficacia en la eliminación de *E. coli* y *S. aureus* en aguas residuales, reduciendo el conteo bacteriano en seis órdenes de magnitud con una mínima lixiviación de metales. En contraste, las zeolitas cargadas con níquel (NiNZ) han mostrado una alta lixiviación y una baja eficacia, lo que limita su utilidad. Estos resultados destacan el potencial de las zeolitas intercambiadas con metales como materiales innovadores para la desinfección del agua y el control de patógenos (Hrenovic et al., 2012).

Como se ha observado, la actividad antimicrobiana está relacionada principalmente con el tipo de metal utilizado en lugar de la propia zeolita. Por ejemplo, un estudio demostró que los minerales zeolíticos no exhiben actividad bactericida intrínseca contra *E.coli* o *E. faecalis*. Esto subraya la importancia del intercambio iónico para conferir propiedades antimicrobianas, resaltando el papel clave de esta estrategia en la optimización de la actividad antibacteriana para aplicaciones como la purificación de agua y el control microbiano. Sin embargo, no debe subestimarse la influencia de la arquitectura de la zeolita, ya que su estructura tridimensional y capacidad de adsorción también contribuyen significativamente a la inhibición bacteriana al facilitar el contacto entre las bacterias y los metales activos dentro de su estructura (Rivera-Garza et al., 2000). La clinoptilolita ha sido ampliamente estudiada como agente antimicrobiano debido a su capacidad para intercambiar iones metálicos como Ag^+ , Zn^{2+} y Cu^{2+} . Entre estos, Ag^+ destaca por su alta afinidad, reemplazando completamente al Na^+ dentro de la estructura de la zeolita. Las clinoptilolitas intercambiadas con Ag^+ han mostrado una notable actividad contra *Pseudomonas aeruginosa* y *Escherichia coli*. Sin embargo, concentraciones más altas de Ag^+ pueden conducir a la formación de plata metálica y a una pérdida de porosidad, reduciendo su efectividad. La liberación controlada de Ag^+ , esencial para la actividad, puede mejorarse con la presencia de otros iones como Pb^{2+} , Cd^{2+} y Zn^{2+} , que facilitan el intercambio iónico y promueven la movilidad de la plata en el medio. Además, las clinoptilolitas con nanopartículas de plata (AgNP) generadas mediante reducción térmica han demostrado actividad contra *E. coli* y *Salmonella typhi*, aunque esta última requiere concentraciones más altas para su eliminación. (P. Dutta & Wang, 2019)

La chabazita se ha logrado funcionalizar con AgNP mediante recocido térmico en aire, logrando una carga de plata del 19% en peso. Estos materiales eliminaron seis cepas bacterianas, incluyendo *S. epidermidis*, *S. typhimurium* y *E. coli*, en un lapso de 48 h a una concentración de zeolita del 0.1% en peso, excepto *S. aureus*, que mostró mayor Resistencia (P. Dutta & Wang, 2019).

La zeolita EMT, con tamaños de partícula de 10–20 nm, ha sido modificada con Ag^+ y nanopartículas de plata mediante radiación de microondas, mostrando una alta eficacia bactericida contra *E. coli* debido a su mesoporosidad, que facilita la movilidad de la plata. En el caso de la ZSM-5, una zeolita con bajo contenido de aluminio, las muestras intercambiadas con Ag^+ lograron reducciones significativas en las poblaciones de *S. aureus*, aunque la formación de biopelículas puede reducir su efectividad al bloquear la liberación de Ag^+ . La combinación de Ag^+ con ácido peracético ha mostrado un efecto sinérgico, rompiendo biopelículas bacterianas y mejorando la acción antimicrobiana. Sin embargo, las nanopartículas de plata en ZSM-5 (AgNP-ZSM5) en ausencia de ácido peracético no exhibieron una actividad significativa, posiblemente debido a la limitada disolución de las nanopartículas (P. Dutta & Wang, 2019).

La zeolita beta y Zeomic®, ambas con estructuras tridimensionales, han mostrado diferencias significativas en su actividad antimicrobiana dependiendo del método de preparación. Zeomic®, con un contenido de plata del 2% en peso, mostró una rápida liberación de Ag⁺, eliminando bacterias en menos de una hora. En contraste, la zeolita beta mostró tiempos de acción variables dependiendo del uso de un agente estructurante. Sorprendentemente, las muestras sin agente estructurante fueron más activas debido a una mayor liberación de Ag⁺ y posiblemente a diferencias en el tamaño de las partículas que afectan la interacción bacteriana (P. Dutta & Wang, 2019).

Estos hallazgos enfatizan la importancia de la selectividad iónica, la cinética de liberación de metales y las propiedades estructurales en el diseño de zeolitas antimicrobianas optimizadas, destacando su potencial en la lucha contra microorganismos patógenos. Además de sus efectos antimicrobianos derivados de los metales, las zeolitas también pueden servir como transportadores de antibióticos. Un estudio demostró que las zeolitas NaX, NaY y HY pueden cargar clofazimina, un antibiótico poco soluble en agua utilizado contra bacterias Gram-positivas, la lepra y ciertos cánceres multirresistentes. Comparadas con materiales mesoporosos como SBA-15, MCM-41 y Al-MCM-41, que mostraron mayores capacidades de carga debido a la abundancia de grupos silanol y (OH), las zeolitas lograron interacciones más fuertes con las moléculas de clofazimina debido a sus menores diámetros de poro, favoreciendo la retención. Este hallazgo resalta el potencial de las zeolitas como matrices transportadoras en aplicaciones farmacéuticas (Souza et al., 2023).

Las zeolitas, como aluminosilicatos cristalinos tridimensionales, destacan como materiales de soporte debido a su estructura de canales continuos, tamaño de poro uniforme y alta área superficial específica. Estas propiedades, combinadas con su capacidad de intercambio iónico positivo, las hacen ideales para la carga de componentes activos como nanopartículas y óxidos metálicos utilizados en aplicaciones antibacterianas. Por ejemplo, estudios han demostrado que las zeolitas cargadas con nanopartículas de plata (AgNP) no solo dispersan las partículas de manera uniforme, evitando la aglomeración, sino que también mejoran la actividad antibacteriana al aumentar el área de contacto efectiva con las bacterias. Además, la morfología y el tamaño de las zeolitas, como las nano zeolitas, afectan significativamente la eficiencia del intercambio iónico y la liberación de iones metálicos, logrando la eliminación rápida de bacterias resistentes como *MRSA*. Este enfoque también permite la liberación controlada y prolongada de los componentes activos, subrayando el papel de las zeolitas como soportes efectivos en sistemas antimicrobianos avanzados. La zeolita LTA ha surgido como un material de soporte ideal para la incorporación de nanopartículas de óxido de zinc (ZnO) debido a su alta cristalinidad, estructura estable y capacidad de intercambio iónico. En un estudio, se sintetizó un compuesto utilizando zeolita como soporte

para partículas de ZnO e iones de cobre (Cu^{2+}). Notablemente, a pesar de la incorporación de estos componentes, la estructura cúbica característica de la zeolita se mantuvo intacta. Este material compuesto mostró una alta actividad antibacteriana contra bacterias Gram-positivas y Gram-negativas, incluyendo *E. coli*, demostrando su capacidad para dañar las membranas celulares bacterianas, aumentar la permeabilidad y causar deformación celular (Ma et al., 2019).

En otro estudio, la zeolita LTA fue sintetizada a partir de materiales de desecho, como vidrio y chatarra de aluminio, mediante un proceso hidrotermal de baja temperatura. La zeolita altamente cristalina sirvió como soporte para nanopartículas de ZnO a través de un proceso combinado de intercambio iónico, precipitación y calcinación. Los análisis revelaron que se formaron nanopartículas de ZnO más pequeñas dentro de las supercavidades de la zeolita, mientras que otras crecieron en la superficie sin alterar la estructura del material. Este nanocompuesto rico en zinc exhibió propiedades antibacterianas y antioxidantes significativas, lo que lo convierte en una opción prometedora para aplicaciones como envases activos en la industria alimentaria. Estos resultados subrayan el potencial de las zeolitas no solo como soportes efectivos para nanopartículas metálicas, sino también como un medio sostenible para reutilizar residuos sólidos y contribuir a la protección ambiental (Mouna et al., 2024). Los óxidos metálicos son altamente valorados y ampliamente utilizados en diversas aplicaciones. Por otro lado, en su forma nanoparticulada, los óxidos metálicos han demostrado un gran potencial en campos como la catálisis, la electrónica y la biomedicina. Las nanopartículas de óxidos metálicos (MO-NPs) han mostrado resultados prometedores en la inhibición del crecimiento bacteriano y en el desafío de la resistencia a los antibióticos.

Las MO-NPs son cada vez más buscadas como productos farmacéuticos antimicrobianos debido a su durabilidad, alta estabilidad y baja toxicidad para las células de mamíferos en comparación con las nanopartículas orgánicas. Estas propiedades las convierten en una opción atractiva para combatir infecciones bacterianas, especialmente en el contexto del aumento de la resistencia a los antibióticos convencionales (Kadiyala et al., 2018). Entre las nanopartículas de óxidos metálicos más conocidas y estudiadas se encuentran el óxido de plata (Ag_2O), el óxido de cobre (CuO), el óxido de hierro (Fe_2O_3), el óxido de magnesio (MgO), el óxido de titanio (TiO_2) y el óxido de zinc (ZnO). Se ha demostrado que algunas nanopartículas de cobre y plata eliminan bacterias, probablemente mediante la liberación de iones Cu^{2+} y Ag^+ .

Sin embargo, es importante señalar que con el tiempo se ha desarrollado resistencia a estas partículas, aunque los mecanismos detrás de esto no se comprenden completamente. Por otro lado, el mecanismo antibacteriano de las nanopartículas de TiO_2 , MgO y ZnO sigue siendo más controvertido. Los mecanismos

propuestos, que han sido ampliamente revisados, incluyen la liberación de iones tóxicos, el estrés oxidativo, la peroxidación lipídica, el daño a la membrana celular, la inhibición enzimática y la proteólisis (Kadiyala et al., 2018).

El óxido de zinc (ZnO) destaca como un material particularmente prometedor debido a sus propiedades antibacterianas bien documentadas, así como a su estabilidad y baja toxicidad relativa. Las nanopartículas de ZnO han ganado una atención significativa por su capacidad para inhibir eficazmente el crecimiento bacteriano, lo que las hace valiosas en aplicaciones biomédicas, incluyendo la administración de fármacos y la cicatrización de heridas. A diferencia de algunas otras nanopartículas de óxidos metálicos, el ZnO ha mostrado un menor riesgo de inducir resistencia en bacterias, lo que lo convierte en una opción más sostenible para el uso antimicrobiano a largo plazo (Kadiyala et al., 2018). Las propiedades intrínsecas de las nanopartículas metálicas, como el óxido de zinc (ZnO), el dióxido de titanio (TiO₂) y la plata, se caracterizan principalmente por su tamaño, composición, cristalinidad y morfología. La reducción de su tamaño a la nano-escala puede alterar sus propiedades químicas, mecánicas, eléctricas, estructurales, morfológicas y ópticas. Estas características modificadas permiten que las nanopartículas interactúen de manera única con biomoléculas celulares, facilitando la transferencia física de las nanopartículas a estructuras celulares internas. Esta interacción mejorada contribuye significativamente a su actividad antimicrobiana y su potencial para diversas aplicaciones biomédicas (Kadiyala et al., 2018; Ovchinnikov et al., 2023).

Los materiales a base de zinc han surgido como agentes altamente prometedores, particularmente en sus formas de óxido, como el óxido de zinc (ZnO), el hidróxido de zinc y el peróxido de zinc. Estos compuestos han sido ampliamente estudiados como agentes antimicrobianos cuando se formulan a nanoescala.

El óxido de zinc, en particular, ha demostrado una actividad antibacteriana significativa en una amplia gama de especies bacterianas, una propiedad que ha sido ampliamente investigada por numerosos grupos de investigación (Sirelkhatim et al., 2015). El ZnO a nano-escala exhibe diversas morfologías y una mayor eficacia antimicrobiana debido a su tamaño de partícula reducido. A escala nanométrica, el ZnO puede interactuar directamente con las superficies bacterianas o penetrar en las células bacterianas, alcanzando el entorno intracelular y desencadenando distintos mecanismos bactericidas. Estas interacciones son predominantemente tóxicas para las bacterias, lo que hace que las nanopartículas de ZnO sean altamente adecuadas para aplicaciones antimicrobianas, incluida su utilización en la industria alimentaria (Sirelkhatim et al., 2015). Curiosamente, varios estudios han informado que las nanopartículas de ZnO exhiben baja toxicidad hacia las células humanas. Esta combinación única de toxicidad selectiva—perjudicial para los

microorganismos, pero biocompatible con las células humanas—ha posicionado al ZnO como un agente antibacteriano ideal. Los mecanismos antimicrobianos de las nanopartículas de ZnO se atribuyen en gran medida a su alta relación superficie-volumen y a sus distintivas propiedades fisicoquímicas. A pesar de estos avances, los mecanismos exactos subyacentes a su actividad antibacteriana siguen siendo un tema de investigación en curso. Los mecanismos propuestos incluyen la generación de especies reactivas de oxígeno (ROS), la disrupción de la membrana y el daño intracelular. Estos mecanismos se están explorando activamente para comprender y optimizar por completo las nanopartículas de ZnO para diversas aplicaciones (Sirelkhatim et al., 2015).

Cuando el zinc se encuentra en forma de hidróxido de zinc ($\text{Zn}(\text{OH})_2$), exhibe notables propiedades físicas y una excelente biocompatibilidad. Varios estudios han demostrado que el $\text{Zn}(\text{OH})_2$ muestra una actividad antimicrobiana efectiva, particularmente contra bacterias Grampositivas como *Staphylococcus aureus* y *Klebsiella pneumoniae*, así como contra bacterias Gramnegativas como *Escherichia coli*. Esto resalta su potencial como agente antimicrobiano para diversas aplicaciones biomédicas y ambientales (Sánchez et al., 2024). Otra especie efectiva que se encuentra actualmente en estudio son las nanopartículas de peróxido de zinc (ZnO_2 -NPs), que han mostrado un potencial antimicrobiano significativo. La actividad antimicrobiana de los óxidos metálicos, incluidas las ZnO_2 -NPs, está fuertemente relacionada con su morfología, tamaño de partícula y área superficial. Por ejemplo, las partículas de óxido metálico más pequeñas de 100 nm con áreas superficiales más grandes exhiben una actividad antimicrobiana más fuerte debido a su capacidad mejorada para interactuar con las membranas microbianas y dañarlas (S. Ali et al., 2017)

De hecho, los resultados histopatológicos in vivo han demostrado que las ZnO_2 -NPs pueden ser agentes antimicrobianos prometedores contra especies multirresistentes (MDR) como *Pseudomonas aeruginosa* y *Aspergillus niger*, comúnmente encontradas en infecciones de heridas por quemaduras. Se necesita más investigación con voluntarios humanos que padezcan quemaduras en la piel para confirmar la eficacia de las ZnO_2 -NPs como un nuevo fármaco antimicrobiano para la cicatrización de heridas. Esto es especialmente relevante dado su éxito en el tratamiento de heridas por quemaduras en modelos animales experimentales, donde superaron a las pomadas tradicionales de sulfadiazina de plata.

Para que las ZnO_2 -NPs sean viables en aplicaciones biomédicas, se deben cumplir dos requisitos críticos: deben ser pequeñas y uniformes para garantizar una distribución homogénea y una liberación controlada de oxígeno, y deben estar biofuncionalizadas para permitir interacciones específicas con los sistemas biológicos. Los estudios realizados en cuatro especies bacterianas con diferentes susceptibilidades al

oxígeno han confirmado la eficacia antimicrobiana de las nanopartículas de ZnO₂. Estos hallazgos sugieren su gran potencial para ser utilizadas como agentes antimicrobianos innovadores en entornos clínicos y ambientales (Bergs et al., 2017).

1.7.3 Zeolitas como fotocatalizadores

La fotocatálisis es una tecnología ampliamente estudiada en los últimos años debido a su potencial para la eliminación de contaminantes orgánicos en agua y aire. Para que un material sea eficiente en procesos fotocatalíticos, debe poseer una banda de energía adecuada, facilitar la separación y transferencia de carga fotogenerada, así como contar con sitios de adsorción y centros de reacción en su superficie. Sin embargo, los fotocatalizadores tradicionales presentan diversas limitaciones, como baja afinidad por compuestos orgánicos, reducida área superficial, dificultad en la separación y tendencia a la aglomeración, además de que su recuperación resulta compleja (Hu et al., 2021).

Para superar estos desafíos, se han desarrollado materiales fotocatalíticos soportados en estructuras porosas como sílices, carbón activado y zeolitas. Entre ellos, las zeolitas han demostrado ser especialmente efectivas, ya que no solo funcionan como soportes inertes, sino que también aportan una gran área superficial, propiedades de adsorción mejoradas, abundantes sitios ácido/base que favorecen la transferencia de carga y reducen la recombinación de pares electrón-hueco, además de permitir la modulación de sus propiedades superficiales.

El uso de materiales microporosos como las zeolitas en fotocatálisis tiene múltiples ventajas, ya que pueden prevenir la aglomeración del catalizador al mantener una adecuada dispersión, disminuir la probabilidad de recombinación de cargas, incrementar la adsorción de contaminantes y facilitar la recuperación del catalizador tras el proceso de degradación. Además, presentan una alta estabilidad química y térmica, así como transparencia a la radiación UV-Vis por encima de 240 nm, lo que las hace ideales para su uso en fotocatálisis heterogénea (Piedra López et al., 2021).

Otra característica interesante de las zeolitas es la presencia de cargas negativas en su estructura, equilibradas por cationes dentro de sus poros. Esto permite la interacción con sustratos cargados y sugiere un alto potencial para la fotocatálisis selectiva, como se ha demostrado en estudios con zeolitas tipo FAU encapsuladas con Titania, que mostraron una mayor eficiencia en la degradación de contaminantes específicos en agua (G. Zhang et al., 2011).

El uso de zeolitas en fotocatalisis ha sido aplicado con éxito en la degradación de diversos contaminantes, como colorantes y moléculas químicas tóxicas, destacándose como una estrategia prometedora para mejorar la eficiencia y estabilidad de los procesos fotocatalíticos (Alakhras et al., 2020; Kuwahara & Yamashita, 2011; Nezamzadeh-Ejhieh & Moeinirad, 2011; You-ji & Wei, 2011). Su combinación con materiales semiconductores permite un mejor control sobre la adsorción, la separación de cargas y la eficiencia del fotocatalizador, posicionándolas como una alternativa viable para el tratamiento de aguas y la reducción de contaminantes.

1.8 Justificación

El presente estudio aborda un tema de alta relevancia científica y tecnológica: la síntesis, caracterización y aplicación de nanopartículas de óxido de zinc soportadas en zeolitas, considerando su potencial en actividades antimicrobianas, fotocatalíticas y de descontaminación ambiental. En un contexto global marcado por el aumento de patógenos resistentes a antibióticos, el crecimiento de contaminantes en agua y aire, y la necesidad de procesos industriales más sostenibles, esta investigación se posiciona como una solución innovadora y necesaria. La nanotecnología, con su capacidad para manipular materiales a escala nanométrica, ha demostrado ser una herramienta poderosa para enfrentar problemas complejos en la salud, la industria y el medio ambiente. En particular, las nanopartículas de óxido de zinc destacan por sus propiedades antimicrobianas, antiinflamatorias, catalíticas y descontaminantes, además de ser materiales de bajo costo, seguros y altamente eficientes en su desempeño.

Su funcionalización mediante soportes como las zeolitas no solo mejora sus propiedades físicas y químicas, sino que también maximiza su eficacia al optimizar la adsorción, la distribución y la estabilidad térmica de las nanopartículas. La integración del depósito por ultrasonido como método de síntesis de estos nanocompuestos añade un componente innovador y altamente eficiente al desarrollo de esta investigación. El ultrasonido, al ser una onda longitudinal de alta frecuencia, promueve fenómenos físicos y químicos únicos a través de la cavitación acústica, como la generación de microburbujas que colapsan a temperaturas y presiones extremas, creando microentornos reactivos ideales para la formación y funcionalización de nanopartículas. Este enfoque no solo permite una síntesis más controlada y reproducible de los nanocompuestos, sino que también reduce la necesidad de condiciones extremas en comparación con los métodos convencionales, haciéndolo más seguro, eficiente y sostenible.

Además, el ultrasonido asistido ofrece múltiples beneficios en el contexto químico, como la aceleración

de reacciones, la mejora de la transferencia de masa y la posibilidad de dirigir procesos hacia rutas sintéticas más deseadas. Estas ventajas son particularmente relevantes en sistemas heterogéneos como los que se estudian en este proyecto, donde las nanopartículas de óxido de zinc interactúan con las zeolitas en un entorno líquido. La cavitación acústica no solo mejora la dispersión y adhesión de las nanopartículas al soporte, sino que también influye en sus propiedades catalíticas y antimicrobianas, optimizando su desempeño en aplicaciones prácticas.

Este estudio es pertinente porque busca ofrecer alternativas innovadoras frente a desafíos globales como la resistencia antimicrobiana y la contaminación ambiental, dos problemas de gran impacto en la salud pública y la sostenibilidad. Además, los resultados de esta investigación pueden sentar las bases para nuevas aplicaciones industriales, como la fabricación de materiales antibacterianos, sistemas de purificación de agua y tecnologías de remediación ambiental. En resumen, este trabajo es significativo porque no solo amplía el conocimiento sobre la integración de nanopartículas de óxido de zinc en soportes como las zeolitas, sino que también incorpora el uso del ultrasonido como una herramienta clave para mejorar la síntesis y funcionalización de estos materiales. La implementación de estos nanocompuestos tiene el potencial de beneficiar tanto a la sociedad como al medio ambiente, haciendo de esta investigación un aporte valioso para la ciencia y la tecnología.

1.9 Hipótesis

El soporte de especies de Zinc sobre zeolita A utilizando un método novedoso de precipitación asistida por ultrasonido preservará la estructura cristalina de la matriz, e impartirá propiedades fotocatalíticas y bactericidas al material compuesto.

1.10 Objetivos

1.10.1 Objetivo general

Sintetizar nanopartículas de diferentes especies de zinc sobre soporte de zeolita por método sonoquímico, y caracterizar los materiales compuestos obtenidos depositados sobre zeolita A, para evaluar la posibilidad de su aplicación como fotocatalizadores, y materiales con propiedades bactericidas.

1.10.2 Objetivos específicos

- Soportar nanopartículas de especies de zinc con ayuda de un método sonoquímico.
- Caracterizar las propiedades estructurales y morfológicas de los nuevos materiales.
- Evaluar las propiedades bactericidas de los materiales compuestos.
- Determinar la eficiencia fotocatalítica de los materiales compuestos sintetizados.
- Establecer correlaciones entre la estructura de los materiales y sus propiedades fotocatalíticas y bactericidas.

Capítulo 2. Metodología

2.1 Síntesis de materiales

2.1.1 Síntesis de zeolita LTA

La zeolita LTA fue sintetizada mediante un método hidrotérmico basado en el procedimiento propuesto por R. W. Thompson y K. C. Franklin (R. W. Thompson and K. C. Franklin, 1982), con ligeras modificaciones en los precursores: NaOH (N.º de catálogo 221465), $\text{Al}(\text{OH})_4\text{Na}$ (N.º de catálogo 13404) y $\text{Na}_2\text{O}(\text{SiO}_2)_x \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (N.º de catálogo 338443), todos suministrados por Sigma Aldrich. Inicialmente, el hidróxido de sodio (NaOH, $\geq 98\%$, Sigma-Aldrich) se disolvió en 4 L de agua desionizada bajo agitación suave hasta su completa disolución. La solución resultante se dividió en dos porciones de 2 L cada una y se transfirió a botellas de polipropileno. A una de las porciones se le agregó aluminato de sodio (NaAlO_2 , Sigma-Aldrich) y se mezcló en un recipiente sellado hasta obtener una solución clara. A la segunda porción se le añadió una solución comercial de silicato de sodio en cantidades suficientes para mantener una relación molar Si/Al adecuada. La mezcla se agitó hasta obtener una solución homogénea. Posteriormente, la solución de silicato de sodio se vertió rápidamente sobre la solución de aluminato, formando un gel viscoso. El recipiente fue sellado herméticamente y agitado manualmente hasta obtener un gel uniforme. El gel se transfirió a una botella de polipropileno y se sometió a un tratamiento de cristalización hidrotérmica a 99 ± 1 °C durante 4 h en condiciones estáticas. Tras la cristalización, las suspensiones se dejaron enfriar a temperatura ambiente (< 30 °C), y el producto sólido se recuperó por decantación. Los sólidos se lavaron con un exceso de agua desionizada hasta que el sobrenadante alcanzó un pH < 9 . Finalmente, el material se secó separándolo en diferentes papeles de filtro y colocándolo sobre un vidrio de reloj a 80 °C durante 24 h. El rendimiento final fue de aproximadamente 500 g de material seco, y el polvo de zeolita resultante en forma sódica se denominó NaA.

2.1.2 Intercambio iónico

Para disminuir la cantidad de zinc que se intercambia durante el proceso de deposición de nanopartículas se sometió a un paso anterior a este que es el intercambio iónico convencional (Alswata et al., 2017;

Schwanke et al., 2022). La cantidad de zinc en la solución de intercambio iónico se ha elegido en función de la capacidad de intercambio iónico (meq/100 g) de la zeolita LTA, que es igual a 5.48 Se disolvieron 4 gramos de acetato de zinc anhidro en 750 ml de agua destilada. A continuación, se añadieron 2 g de la zeolita NaA sintetizada a la solución, y la suspensión se agitó continuamente durante 20 h, a una temperatura de 80 °C, a reflujo para permitir el intercambio iónico. Se observó que al cambiar la concentración de Zn se producía una disminución del pH con el aumento de la cantidad de Zn(Ac)₂. Después de añadir el acetato de zinc en agua, el pH pasó de 8.5 a 6.7. El material así obtenido se filtró y se secó en estufa a 70 °C. Se evaluó la concentración de Zn en la muestra, que se etiquetó como ZnA para obtener una zeolita intercambiada con Zn²⁺.

2.1.3 Soporte de especies de zinc sobre NaA

Los diagramas de especiación fueron modelados utilizando el software Hydra/Medusa, ilustrando la fracción de especies de zinc a diferentes valores de pH y concentraciones (Figura 1). Basándose en estos diagramas, las condiciones de concentración y pH fueron cuidadosamente ajustadas para favorecer la deposición selectiva de las especies deseadas de zinc, promoviendo la predominancia de una especie específica bajo condiciones controladas.

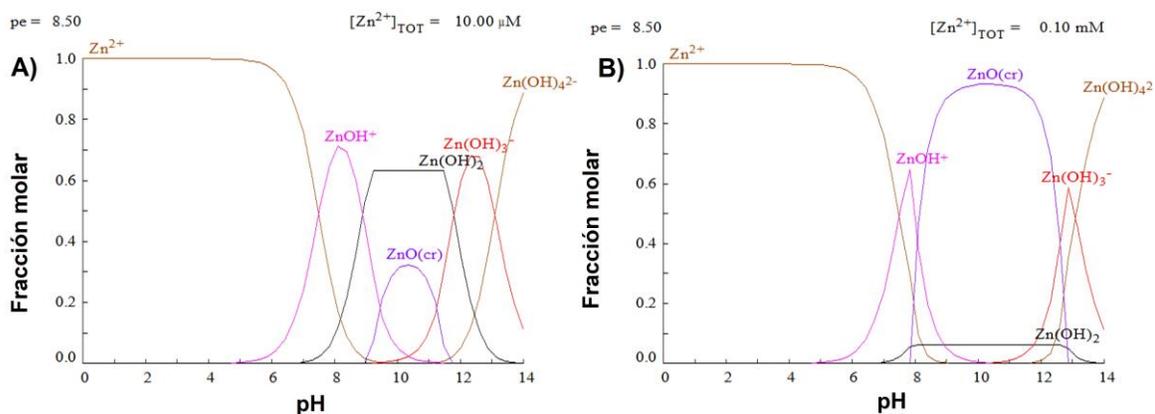


Figura 1: Diagrama de especiación para A) $Zn(OH)_2$ a una concentración de 10 μM a pH = 8 y B) ZnO a una concentración de 0,10 mM a pH 10.

Se demostró que la formación de $Zn(OH)_2$ es favorecida a bajas concentraciones de zinc. En contraste, ZnO se convierte en la especie predominante a concentraciones más altas y bajo condiciones alcalinas. Por lo tanto, esta predominancia específica promovió la deposición selectiva de la especie deseada de zinc.

En resumen, NaA fue suspendida en agua, y mediante un método asistido por ultrasonido, se sintetizaron y depositaron $\text{Zn}(\text{OH})_2$, ZnO o ZnO_2 sobre la superficie zeolítica. Inicialmente, 1 g de NaA se dispersó en 25 mL de agua mediante irradiación ultrasónica utilizando un sonificador Branson de la serie SLP (SLPt, 150 W y 40 kHz) equipado con una micropunta cónica de 1/8" para suministrar energía ultrasónica operando a una amplitud del 15 % en modo continuo con un tiempo de procesamiento total especificado durante 5 minutos y se precalentó a 65 °C (este paso se repitió tres veces, para cada especie de Zn). Para evaluar el efecto de las condiciones de sonicación en la estructura de la zeolita, se sometió una suspensión de NaA a sonicación bajo las condiciones de deposición (pH, duración del ultrasonido y temperatura), sin adición de precursor de Zn^{2+} (muestras en blanco), $(\text{OH})@\text{NaA}$ y $(\text{O}_2)@\text{NaA}$, se analizaron mediante análisis de difracción de rayos X, y dado que no se observó ninguna diferencia, estas muestras fueron excluidas del estudio (Figura 2).

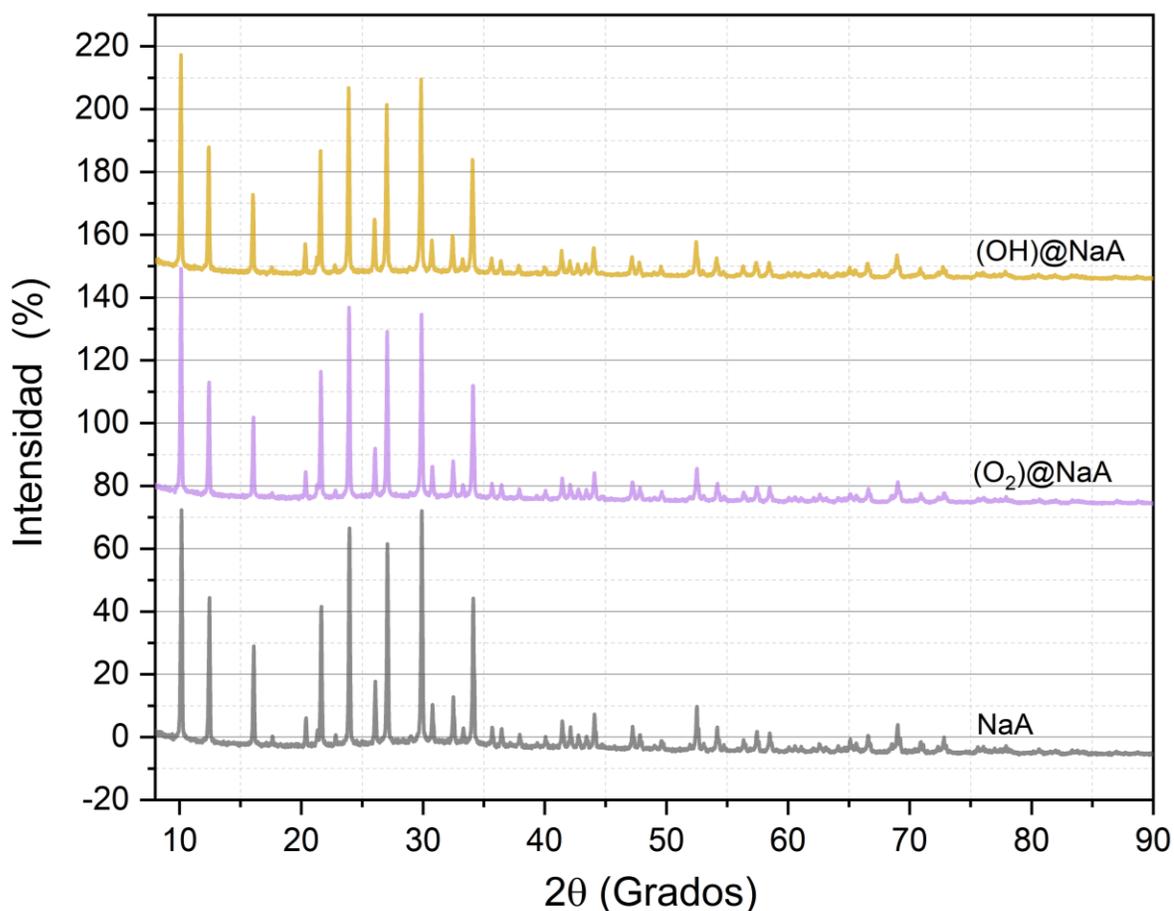


Figura 2: Patrones de difracción de rayos X (DRX) para NaA tratado en condiciones ultrasónicas para generar ZnO_2 , $(\text{O}_2)@\text{NaA}$ y $\text{Zn}(\text{OH})_2$, $(\text{OH})@\text{NaA}$, sin la adición de precursores de Zn.

Para la precipitación de $\text{Zn}(\text{OH})_2$, se añadió gota a gota 10 mL de una solución 0.05 mM de acetato de zinc ($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COOH})_2$) a la suspensión zeolítica de 25 mL, ajustando el pH final a 12, con NH_4OH concentrado (Ardekani et al., 2017). Para el soporte de especies de ZnO , se preparó una solución acuosa 0.2 mM de $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COOH})_2$ de 25 mL, que se añadió a la suspensión zeolítica de 25 mL, ajustando cuidadosamente el pH final a 8, utilizando ácido acético o NH_4OH cuando fuera necesario (Heidari et al., 2020). Para ZnO_2 , se dispersó 1 g de acetato de zinc en 20 mL de agua destilada, se precalentó a 65 °C y se mezcló bajo ultrasonido durante 2 minutos con 5 mL de peróxido de hidrógeno al 3% (Ramírez et al., 2020), y se añadió gota a gota a una suspensión de 25 mL de NaA. El pH final de todas las suspensiones preparadas se ajustó durante la adición gota a gota de las soluciones precursoras de Zn con HCl concentrado o NH_4OH . Una vez alcanzado el pH deseado, se añadió H_2O hasta la marca de 50 mL y se permitió reaccionar bajo irradiación ultrasónica durante 30 minutos a 65 °C. Los precipitados bien formados se filtraron al vacío a través de una membrana de 0.45 μm y se lavaron con exceso de agua destilada hasta alcanzar un valor neutro ($\text{pH}=7$). Los productos se secaron a 35 °C durante 24 h y se etiquetaron como $\text{Zn}(\text{OH})_2@NaA$, $\text{ZnO}@NaA$ y $\text{ZnO}_2@NaA$ (De León Ramirez et al., 2024).

2.2 Caracterización

La morfología de todas las muestras se obtuvo mediante mediciones de microscopía electrónica de barrido (SEM) utilizando un equipo JEOL JIB-4500 (MA, EE. UU.); el mismo equipo se utilizó para obtener el análisis químico mediante espectroscopía de energía dispersiva de rayos X (EDX). Estos datos se compararon con imágenes de microscopía electrónica de transmisión (TEM, Hitachi H7500, Hitachi Ltd., Tokio, Japón) operando a 80 kV. El cálculo de la distribución del tamaño de partícula se realizó procesando las micrografías con el software ImageJ.

La composición química se evaluó mediante espectroscopía de emisión óptica por plasma acoplado inductivamente (ICP-OES) usando un Vista-MPX CCD (CO, EE. UU.) en conjunto con un equipo ICP-OES (Varian) (CO, EE. UU.). Se disolvieron entre 25–50 mg de cada muestra (NaA , $\text{Zn}(\text{OH})_2@NaA$, $\text{ZnO}@NaA$ o $\text{ZnO}_2@NaA$) agregando 2 mL de HNO_3 y 1 mL de HF (Acido fluorhídrico) concentrado, dejándolas durante 24 h a 40 °C. Posteriormente, se añadieron 40 mL de H_3BO_3 al 2% y se mantuvieron durante 5 h a 40 °C. Antes de las mediciones, todas las muestras se diluyeron con un factor de 25. Los porcentajes en peso atómico se obtuvieron calculando el número de moles de cada elemento dividido entre el total de moles de todos los elementos en la fórmula. El análisis de difracción de rayos X (XRD) se realizó en un difractómetro Aeris XRD de Malvern Panalytical usando una longitud de onda $\lambda = 0.154056$ nm, con un

voltaje de 40 kV y una corriente de 15 mA en la línea Cu K α . Los patrones de difracción obtenidos se procesaron con el software X'Pert HighScore Plus, realizando un análisis de refinamiento Rietveld. El refinamiento se utilizó para calcular la cantidad de fases presentes, y las fases correspondientes se obtuvieron de la Crystallography Open Database (COD): NaA 7117433, ZnA 1541696, Zn(OH)₂ 1011223, ZnO 1011258 y ZnO₂ 1762857.

Para estudiar las vibraciones de enlace entre las especies de Zn y la zeolita, se emplearon espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR) y espectroscopía Raman. Los espectros FT-IR se obtuvieron con un equipo Nicolet IS10 Thermo Scientific (Waltham, MA, EE. UU.), usando el accesorio ATR y cargando aproximadamente 100 mg de muestra en polvo. El barrido se realizó desde 500 cm⁻¹ hasta 4000 cm⁻¹ (se realizaron 100 escaneos por lectura y 3 lecturas por muestra). Los espectros de Raman se adquirieron utilizando un espectrómetro microRaman confocal LabRAM HR 800 (Horiba Jobin-Yvon, HORIBA Instruments Inc., Piscataway, NJ, EE. UU.), equipado con un microscopio OLYMPUS BX41. Las muestras se colocaron en la platina del microscopio y se examinaron a temperatura ambiente. Se usó un láser He-Ne de 633 nm como fuente de excitación, con una potencia nominal de 17 mW, atenuada con un filtro de densidad neutra (D3, I/1000) para evitar daños térmicos en la muestra. Se adquirieron espectros en al menos tres puntos por muestra para asegurar la reproducibilidad. Se utilizó un objetivo de 100 \times para enfocar el haz láser sobre la superficie del material. El tiempo de integración fue de 8 segundos y los espectros se recolectaron en el rango de 100–1500 cm⁻¹.

Las mediciones de isotermas de adsorción-desorción de N₂ se emplearon para determinar las propiedades texturales, el área superficial (S_a), el volumen de poro (V_p) y el diámetro de poro (D_p) de los materiales estudiados, a -196 °C con valores de P/P_o entre 0 y 0.99, en un equipo autosorb iQ de Quantachrome Instruments. Los materiales se desgasificaron a 50 °C durante 60 minutos, seguidos de un incremento de temperatura a razón de 5 °C min⁻¹ hasta alcanzar 250 °C, manteniéndose a esta temperatura durante 360 minutos. Los datos se procesaron con el software Quantachrome ASiQwin, utilizando la ecuación de Langmuir para calcular las áreas superficiales específicas (S_a), y NLDFT para el volumen de poro acumulado (V_p) desde el punto de saturación ($P/P_o \sim 0.7$). Para el área y volumen de microporos (S_{micro} y V_{micro}), se usó un análisis t-plot junto con los datos de NLDFT para modelar la distribución del tamaño de microporo y calcular el diámetro medio de poro (D_p). El área mesoporosa ($S_{meso} = S_a - S_{micro}$) y el volumen mesoporoso ($V_{meso} = V_p - V_{micro}$) se obtuvieron de la diferencia entre los valores totales y los de microporos. Los modelos obtenidos y las desviaciones estándar se presentan como información complementaria (Tabla S1).

La estabilidad térmica de las zeolitas preparadas se evaluó mediante análisis TGA, realizado con un equipo

TA Instruments modelo Q600. El estudio se llevó a cabo en atmósfera de O₂ desde 30 °C hasta 800 °C, con un incremento de temperatura de 20 °C min⁻¹. Para determinar el potencial zeta (ζ), las muestras se resuspendieron en agua con ayuda de un baño ultrasónico a temperatura ambiente (>5 min) hasta alcanzar una suspensión estable. Las mediciones de ζ se realizaron en un Zetasizer Nano ZS (de Malvern Instruments), promediando tres lecturas automáticas a 25 °C, sin pausa entre mediciones. Las mediciones de espectroscopía de reflectancia difusa (DRS) en el rango ultravioleta-visible (UV-Vis) se realizaron con un espectrofotómetro Cary 5000 UV-Vis NIR (Richmond, CA, EE. UU.), en un rango de 200–1200 nm a temperatura ambiente. El *band gap* (E_g) se calculó a partir de los espectros obtenidos aplicando la función de Kubelka-Munk (Muruganandam & Murugadoss, 2020). Todos los espectros (FT-IR, Raman y UV-Vis DRS) se procesaron y analizaron con OriginPro 2023 (OriginLab Corporation), incluyendo corrección de línea base y deconvolución de picos (cuando fue necesario).

2.3 Actividad antimicrobiana

Para la actividad antimicrobiana, todas las cepas utilizadas provinieron de la Colección de Cultivos de tipo Americana (ATCC[®], por sus siglas en inglés); las cepas bacterianas fueron *Escherichia coli* (*E. coli*) 25922, *Enterococcus faecalis* (*E. faecalis*) 29212, *Staphylococcus aureus* (*S. aureus*) ATCC[®] 23235 y *Streptococcus mutans* (*S. mutans*) ATCC 25175. En cuanto a las cepas fúngicas, se emplearon *Candida albicans* (*C. albicans*) 10231 y *C. neoformans* (*C. neoformans*) 90112.

Todos los microorganismos ATCC[®] se cultivaron en un medio de caldo (Mueller-Hinton para bacterias y Sabouraud para hongos) hasta que superaron 0.5 McFarland, medido utilizando la densidad óptica a 620 nm mediante espectroscopía UV-Vis y posteriormente ajustado a 0.5 McFarland. A partir de este caldo de 0.5 McFarland, se utilizó la técnica de incubación en “lawn” para inocular placas de Petri estériles con Mueller-Hinton para bacterias y Sabouraud para hongos. A continuación, se resuspendió una cantidad específica de material zeolítico a una concentración de 1 mg/mL; se impregnó un sensidisco y se depositó sobre la superficie del agar. Para todas las cepas utilizadas, los antibióticos empleados para medir el efecto deseado (control +) fueron los proporcionados en el kit ATCC[®]. Para comparación, para el efecto indeseado (control -), se permitió que los microorganismos crecieran en condiciones ideales. La placa de Petri se incubó luego a 37 °C en condiciones aeróbicas durante 24 h; tras este periodo de incubación, se determinó la inhibición del crecimiento mediante inspección visual. Este experimento se corroboró con un duplicado de *E. faecalis* en un CHROMagar[®].

Se realizó un segundo experimento antimicrobiano utilizando un ensayo en micro caldo. A partir de un caldo fresco ajustado a 0.5 McFarland, se tomaron 5 μ L y se transfirieron a tubos Eppendorf con 1 mL de medio estéril a 1 mg/mL de material zeolítico. Luego, las mezclas se transfirieron a un incubador a una temperatura constante de 37 °C. Después de 48 h, los tubos de ensayo se retiraron del incubador y la densidad óptica de cada uno se midió en una microplaca de 96 pocillos se realizaron mediciones en 13 grupos incluyendo todos los materiales, se analizaron por triplicado lo cual da un total de 39 mediciones sin incluir los controles. Posteriormente, se seleccionaron los materiales más prometedores ($\text{ZnO}_2@NaA$ y $\text{ZnO}_2@NaA$ solución) estos materiales fueron seleccionados como el sistema más prometedor para aplicaciones antimicrobianas debido a su comportamiento superior tanto en fase sólida como líquida, en comparación con los demás materiales estudiados, lo que indica una liberación efectiva de especies activas con potencial bactericida en ambos entornos. Una ventaja crítica en comparación de la especie intercambiada es su tiempo reducido de síntesis, lo que representa un beneficio significativo desde el punto de vista de escalabilidad y viabilidad económica para futuras aplicaciones clínicas o industriales.

Además, este material se seleccionó para estudios más profundos debido a su capacidad potencial de generar microburbujas en el entorno, lo cual podría contribuir a una mayor dispersión de especies reactivas (como especies reactivas de oxígeno, ROS) o facilitar la disrupción física de estructuras bacterianas mediante cavitación. Esta propiedad emergente podría ofrecer un mecanismo bactericida adicional no presente en los demás materiales analizados, para evaluar el efecto de concentración de los materiales (1 mg/mL, 2 mg/mL, 7 mg/mL, 10 mg/mL y 30 mg/mL) . La actividad antimicrobiana obtenida mediante el método de siembra en caldo fue analizada mediante un ANOVA de tres vías, utilizando el software Origin PRO 2018. Este análisis permitió evaluar de forma simultánea los efectos principales de tres factores independientes: el tipo de material, la concentración (cinco niveles diferentes), y el tipo de bacteria (dos especies bacterianas). Se trabajó con un total de 72 mediciones para el grupo bacteriano, resultado de combinar las 5 concentraciones por cada material (2 materiales \times 5 concentraciones \times 3 repeticiones = 30 mediciones), más los controles positivo y negativo (2 controles \times 3 repeticiones = 6 mediciones) para cada bacteria. Estas mediciones permitieron determinar no solo la eficacia general de los materiales, sino también interacciones estadísticas entre los factores, como el efecto combinado de concentración y material sobre cada bacteria.

2.4 Cultivo celular

Las células de fibroblastos del tejido conectivo de ratón (L929) se adquirieron de la ATCC® (ECACC, CCL-1).

Las células se derivaron del primer clon de la cepa L de un ratón y se utilizan comúnmente para pruebas de toxicidad en líneas celulares. Las células se mantuvieron en un medio águila de Dulbecco modificado (DMEM, por sus siglas en inglés) complementado con 10% de FBS y 1% de Penicilina–Estreptomina (PS) y se incubaron en condiciones estándar humidificadas a 37 °C y 5% de dióxido de carbono.

2.4.1 Citotoxicidad

Antes de la exposición, las células se incubaron para su crecimiento durante 48 h en DMEM complementado con 5% de FBS y 1% de PS. Para el estudio, se sembraron 1×10^5 células en placas de 96 pocillos y se pre-incubaron durante 24 h antes de la exposición a la zeolita. Todas las zeolitas se suspendieron antes de la exposición en 20 μ L de agua MQ mezclada con 80 μ L de medio completo con 5% de FBS y 1% de PS. Luego, las células se incubaron durante 24 h a 37 °C con 5% de CO₂ expuestas a las zeolitas, ZnO₂@NaA y ZnO₂@NaA solución, con concentraciones finales de 0.1, 0.5 y 1 mg/mL. Durante la incubación, en un lapso de 24 h, se adquirieron imágenes microscópicas de la precipitación de la zeolita y su captación por las células, en comparación con el control negativo, utilizando Etaluma Lumascope 620 con ajuste de campo claro y un objetivo de 40x, a intervalos de 1 h, para la inspección visual de las células. El efecto de la exposición a nanopartículas sobre la viabilidad celular se midió utilizando el ensayo MTT. Después del período de tratamiento de 24 h, se añadieron 10 μ L de solución MTT (5 mg/mL, Sigma-Aldrich) a cada pocillo y se incubaron durante 4 h a 37 °C con 5% de CO₂. Posteriormente, los cristales de formazán producidos por las células viables se solubilizaron utilizando 100 μ L de solución de lisis (isopropanol acidificado, Kit MTT). Finalmente, las placas se midieron utilizando un lector de microplacas ELISA a 570 nm, con una medición de referencia a 690 nm. Se construyeron gráficos de viabilidad y los resultados se compararon con el controles, el grupo identificado como Control positivo (+) representa células cultivadas bajo condiciones óptimas de crecimiento, es decir, fibroblastos incubados en medio completo DMEM con 5% FBS y 1% PS, sin exposición a ningún nanomaterial ni agente dañino. Como se esperaba, estos presentan una alta viabilidad celular (~100%) en el ensayo MTT, lo cual sirve como referencia de viabilidad máxima.

Por otro lado, el grupo denominado Control negativo (–) representa células incubadas solo con agua ultrapura (agua MQ) sin medio nutritivo, ni suero fetal bovino (FBS), ni penicilina-estreptomina (PS), lo cual genera condiciones de estrés celular y falta de nutrientes, resultando en una viabilidad significativamente reducida, como se observa en la gráfica. Se evaluaron las correlaciones entre variables para evitar colinealidad, y se estandarizaron todos los datos mediante la fórmula del Z-score ($Z = (x - \mu) /$

σ), donde x es el valor observado, μ la media y σ la desviación estándar. Esta estandarización fue necesaria para comparar el peso relativo de cada propiedad (por ejemplo, área superficial, contenido de Zn, etc.) dentro del modelo de regresión, ya que cada variable tenía una magnitud y unidad diferente. Así, las contribuciones de todas las variables al modelo pueden interpretarse en términos relativos, facilitando tanto el análisis como la visualización de sus efectos individuales sobre la respuesta bactericida o de crecimiento.

2.5 Experimentos de fotodegradación

Para cuantificar la concentración de rodamina, se elaboró una curva de calibración de seis puntos (25, 20, 10, 5 y 1 ppm), graficando los datos obtenidos. La regresión lineal mostró una correlación positiva ($R^2=0.9993$) entre la concentración de RB y la absorción a 525 nm (Figura 3). Se llevó a cabo una serie de experimentos para evaluar las propiedades fotocatalíticas del material frente a la degradación de Rodamina B (RB) y Nitrobenceno (NB). Los experimentos de cribado se realizaron de la siguiente manera: una solución de 100 ppm del catalizador se sónico en un baño ultrasónico a temperatura ambiente durante 5 minutos y posteriormente, se agregó suficiente RB para alcanzar una concentración final de 25 ppm después del aforo. El sistema se mantuvo protegido de la luz para permitir el equilibrio de adsorción-desorción durante 48 h (Fase de Adsorción).

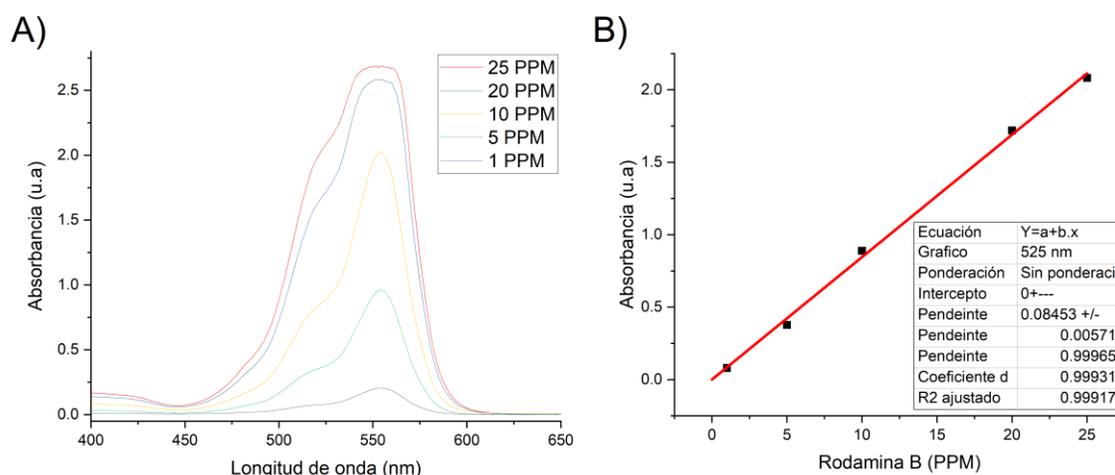


Figura 3: Espectros de absorción de la curva de calibración de rodamina B A) y correlación en 5 puntos de la curva de calibración B).

Las muestras se sometieron a 2 pruebas fotocatalíticas, bajo irradiación con luz UV de 254 nm y luz solar

con un IUV=9. En la primera reacción las muestras se sometieron a irradiación ultravioleta utilizando una lámpara de tungsteno con longitud de 254 nm manteniendo la temperatura a 60 °C por 120 minutos (Figura 4). Al transcurrir el tiempo, las muestras se centrifugan a 14,000 rpm durante 5 minutos a 5 °C. La absorbancia se leyó con ayuda de un espectrofotómetro un barrido de 230 a 400 nm utilizando como control positivo agua y control negativo una solución de 25 ppm de RB. Así mismo, se realizó un blanco donde se sometió la RB a las condiciones la reacción sin la presencia de catalizador.

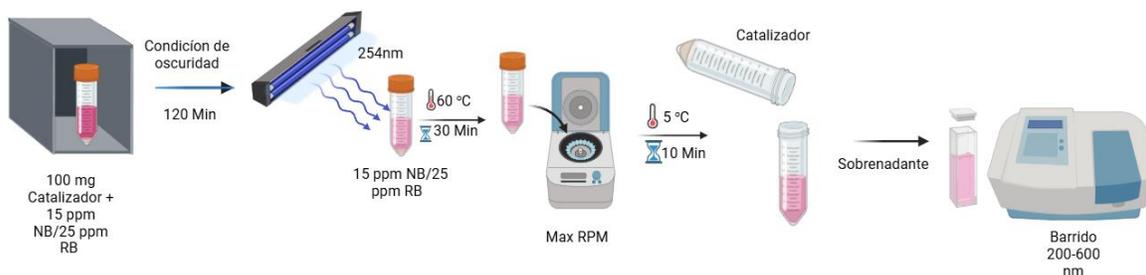


Figura 4: Procedimiento de reacción con irradiación ultravioleta provocada por una lámpara a 254 nm controlando las condiciones de temperatura.

El segundo experimento fue bajo radiación solar con un índice de luz ultravioleta de 9 (IUV 9), las muestras se prepararon de la misma forma que el experimento anterior (Figura 5). Al finalizar la fase de adsorción, las muestras se expusieron a la luz solar, en condiciones estáticas, durante 120 minutos. Pasado este tiempo, las muestras se centrifugan a 14,000 rpm durante 5 minutos a 5 °C y se calcula la concentración de RB en el sobrenadante. En este experimento también se realizaron muestras control (+ y -) y blanco.

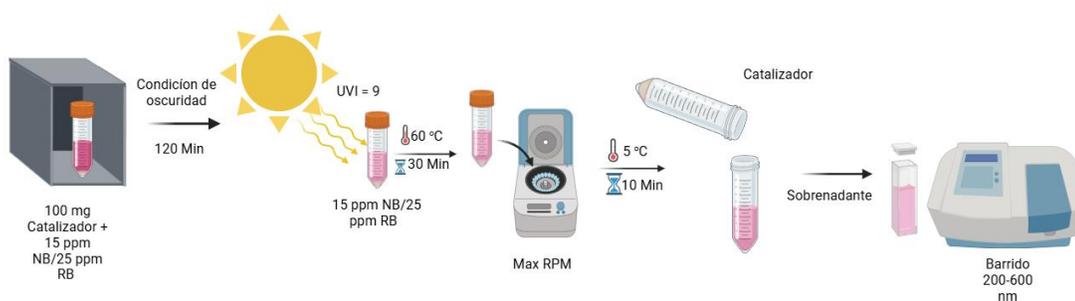


Figura 5: Procedimiento de reacción irradiando con luz solar a temperatura ambiente.

2.5.1 Experimentos fotocatalíticos de optimización

La optimización para la degradación fotocatalítica se llevó a cabo en un reactor fotoquímico Rayonet

modelo RPR100, modificado para incluir agitación magnética. La degradación del contaminante se realizó en una celda cilíndrica de cuarzo con una solución de contaminante (RB o NB) a 15 ppm, bajo irradiación UV con lámparas de 254 nm y a una temperatura controlada de ~ 25 °C. La temperatura se mantuvo mediante un sistema de recirculación conectado a un condensador Liebig.

La solución se homogenizó previamente mediante ultrasonido y, posteriormente, se dejó en oscuridad durante 90 minutos para permitir el equilibrio de adsorción-desorción bajo las condiciones de reacción. Al finalizar este periodo, se encendieron las lámparas UV, y se tomaron alícuotas de 1.5 mL de la solución cada 20 minutos para su análisis.

La eficiencia de la fotodegradación se determinó mediante una representación gráfica de C/C_0 en función del tiempo de irradiación (min), donde C_0 y C corresponden a las concentraciones inicial y en el tiempo t respectivamente. La constante de velocidad de la reacción se calculó trazando $\ln(C/C_0)$ contra el tiempo. Las condiciones de reacción para evaluar la actividad fotocatalítica de los catalizadores fueron descritas por (Reynoso-Soto et al., 2013).

2.5.2 Experimento de especies activas

Para identificar las especies activas responsables de la degradación de Rodamina B (RhB), se emplearon experimentos de captura selectiva utilizando atrapadores específicos: EDTA para huecos (h^+), ácido L-ascórbico para radicales superóxidos ($O_2^{\cdot-}$) y alcohol isopropílico (IPA) para radicales hidroxilos (OH^{\cdot}) (Naciri et al., 2019).

Cada atrapador fue preparado a una concentración final de 4 mM en solución acuosa de RhB. Estas soluciones fueron adicionadas por separado a la solución de RhB antes de la incorporación del catalizador. Posteriormente, se añadió el fotocatalizador a cada sistema y se expusieron a irradiación de acuerdo con los experimentos descritos anteriormente de degradación.

Capítulo 3. Caracterización de NaA con especies de Zn

3.1 Tamaño, morfología y composición de las partículas

La zeolita NaA prístina presenta una estructura cristalina cúbica bien definida (Figura 6), caracterizada mediante SEM (Figura 6A). Cuando la LTA se cristaliza en una estructura cúbica, la morfología se correlaciona con una razón Si/Al de 1.0, debido a la formación selectiva del estrecho rango composicional de la zeolita A (Brar et al., 2001; Oonkhanond & Mullins, 2004). Después de los tratamientos, la morfología de la zeolita A se mantiene con forma cúbica, lo que indica que la relación Si/Al se conserva, respaldado por el análisis de composición química. Tras el tratamiento para depositar especies de $Zn(OH)_2$ (Figura 6B), se detectó un ligero cambio en la estructura de la NaA.

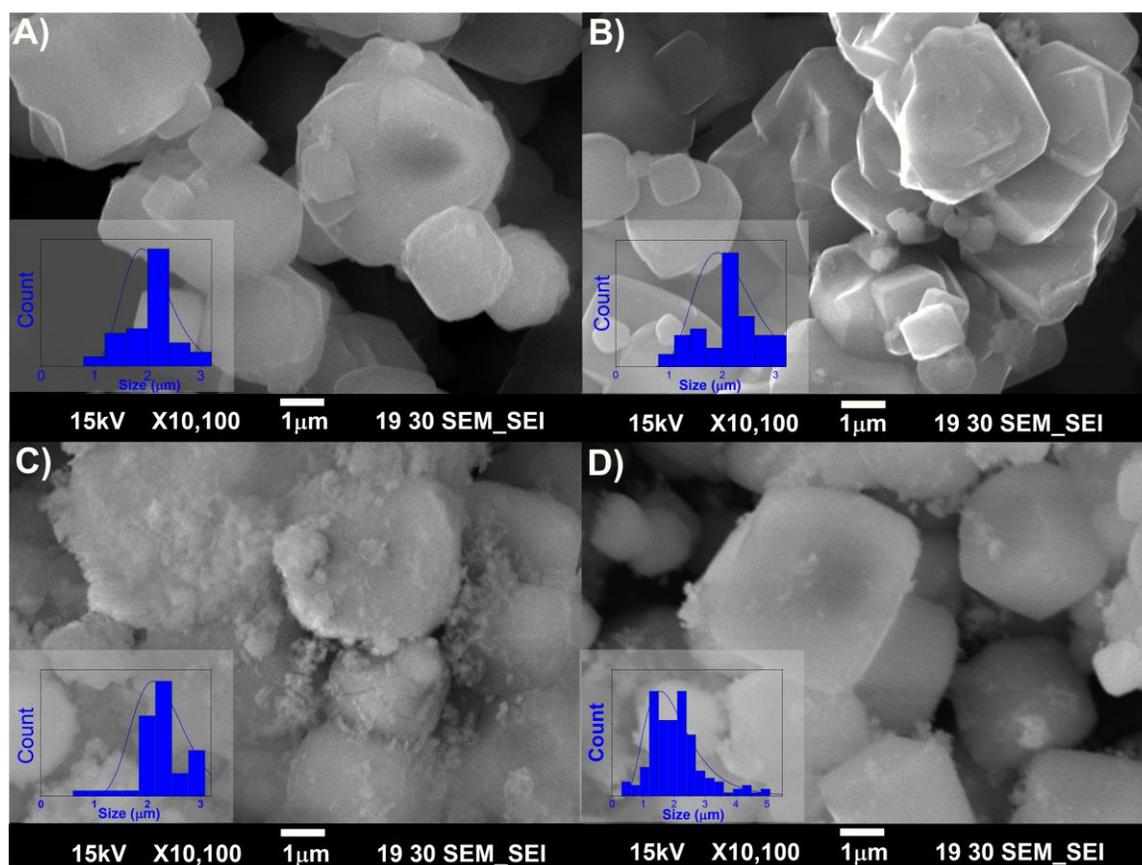


Figura 6: Micrografías de SEM de: A) Partículas cúbicas de NaA sin tratar; B) Partículas cúbicas después del tratamiento ultrasónico y condiciones de síntesis de $Zn(OH)_2$; C) Estructura cúbica de NaA rodeada por cúmulos de nanopartículas después del tratamiento para la deposición de nanopartículas de ZnO y D) estructura cúbica de NaA con pequeños cúmulos de nanopartículas, después del tratamiento para la síntesis y deposición de nanopartículas de ZnO_2 . Todas las imágenes incluyen un gráfico de distribución normal logarítmica del conteo de partículas de zeolita.

Este cambio se atribuye a la baja cantidad de precursor de zinc utilizado en el proceso de deposición asistida por ultrasonido (Tabla 1), lo que sugiere que la formación de estas partículas es mínima o incluso nula, a pesar de haber estado sometidas a condiciones de pH más extremas y a tratamientos ultrasónicos y térmicos idénticos. Por otro lado, al depositar nanopartículas de ZnO (muestra ZnO@NaA, Figura 6C), se observa que la partícula de NaA presenta un material disperso en la superficie, lo cual sugiere la formación de nanopartículas de ZnO soportadas sobre la superficie de la NaA (Eko Ariyanto et al., 2024).

Tabla 1: Análisis químico mediante espectroscopía de emisión óptica de plasma acoplado inductivamente (ICP-OES) y espectroscopía de rayos X por dispersión de energía (EDS).

Muestra	Técnica	% Atómico					Fórmula Química	Relaciones Molares
		Na	Si	Al	O	Zn		(Na:Al:Si:Zn)
NaA	EDS	11	11	11	66	0	Na ₁₂ [Al ₁₂ Si ₁₂ O ₄₈]	1:1:1:0
	ICP-OES	34	33	33	-	0	Na ₁₂ [Al ₁₂ Si ₁₂]O ₋	1:1:1:0
Zn(OH) ₂ @NaA	EDS	13	12	12	63	0	Na ₁₂ [Al ₁₂ Si ₁₂ O ₄₈]	1:1:1:0
	ICP-OES	33	33	33	-	1	Na ₁₁ [Al ₁₂ Si ₁₂ O ₄₈]@Zn _{0.18} O ₋	1:1:1:1
ZnO@NaA	EDS	3	11	11	62	13	Na ₆ Zn ₃ [Al ₁₂ Si ₁₂ O ₄₈]@Zn ₁₃ O ₁₃	2:1:1:2
	ICP-OES	11	33	33	-	23	Na ₄ Zn ₄ [Al ₁₂ Si ₁₂ O ₋]@Zn ₅ O ₋	1:1:1:2
ZnO ₂ @NaA	EDS	5	11	11	68	5	Na ₆ Zn ₃ [Al ₁₂ Si ₁₂ O ₄₈]@Zn ₃ O ₆	2:1:1:1
	ICP-OES	16	34	34	-	16	Na ₆ Zn ₃ [Al ₁₂ Si ₁₂ O ₋]@Zn ₃ O ₋	1:1:1:2

Todos los valores se redondearon a los dígitos significativos mínimos para mayor comodidad y simplificación.

Curiosamente, esta fue la única muestra en la que se observaron nanopartículas en la superficie externa de la estructura zeolítica y donde se detectó zinc mediante el análisis EDS (Tabla 1). Tanto la muestra ZnO@NaA como la ZnO₂@NaA (Figura 6C y D) muestran igualmente cambios sutiles en los bordes y la morfología de la NaA. La zeolita se encuentra rodeada por cúmulos de nanopartículas tras el tratamiento de deposición de ZnO, y con menor cantidad de cúmulos tras el tratamiento de deposición de nanopartículas de ZnO₂. No obstante, se mantiene la morfología general de forma cúbica. Estos cambios se atribuyen a la penetración de iones en la estructura de la zeolita, alterando su rugosidad (Jiraroj et al., 2014). Se concluye que estos cúmulos externos resultan de la introducción de defectos en la estructura de la zeolita, producto de la combinación de tratamientos sonoquímicos y la presencia de iones en solución. Además, la superficie lisa de la zeolita NaA (Hoang et al., 2012) cambia después de la aplicación de ultrasonido en presencia de precursores para la síntesis de nanopartículas (Figura 7). Este cambio sugiere la presencia de partículas sobre la superficie erosionada distribuidas por toda la zeolita. Este fenómeno puede explicarse por la interacción de las ondas ultrasónicas, que, debido al efecto de cavitación y

microchorros, pueden impactar y erosionar la superficie (Talebi et al., 2010). Esto añade defectos a las muestras y, por lo tanto, actúa como sitios de nucleación, guiando la cristalización de las nanopartículas hacia esta superficie erosionada.

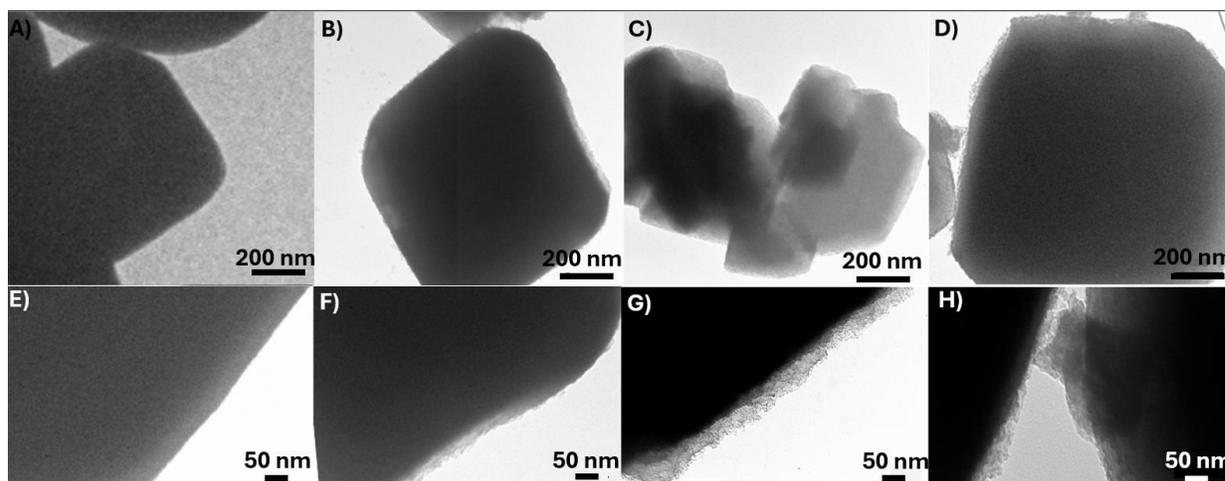


Figura 7: Micrografías electrónicas de transmisión de: A) NaA, B) $\text{Zn(OH)}_2@NaA$, C) $\text{ZnO}@NaA$ y D) $\text{ZnO}_2@NaA$, y los bordes E) NaA, F) $\text{Zn(OH)}_2@NaA$, G) $\text{ZnO}@NaA$ y H) $\text{ZnO}_2@NaA$.

Al comparar las distribuciones de tamaño de partículas obtenidas de SEM (Tabla 2) y TEM, se observan similitudes en contraste con los resultados de XRD. La variación detectada mediante la ecuación de Scherrer sugiere que las muestras de zeolita NaA son cristales de 80 nm que forman partículas policristalinas de $2 \mu\text{m} \pm 0.3$. Aunque la composición de los cristales de NaA mantiene la relación típica Si/Al de 1, se detectó zinc en todas las muestras modificadas (Tabla 1). Después de la deposición de Zn(OH)_2 , no se midieron cambios significativos mediante EDS; sin embargo, mediante la técnica ICP, se cuantificó una cantidad mínima de zinc.

Tabla 2: Distribución del tamaño de partícula de las micrografías SEM.

Muestra	Distribución de tamaño de partícula		
	\bar{x}	SE	SD
NaA	2.00	0.43	0.06
$\text{Zn(OH)}_2@NaA$	2.10	0.53	0.07
$\text{ZnO}@NaA$	2.20	0.42	0.05
$\text{ZnO}_2@NaA$	2.00	0.86	0.06

\bar{x} = media, SD = desviación estándar de la media, SE = error estándar, medido a partir de las imágenes SEM.

Esto significa que solo ICP fue lo suficientemente sensible como para detectar el Zn(OH)_2 depositado. Se

necesita una mayor concentración de esta especie de Zn para ser detectada por otros métodos menos sensibles. Esto indica que las condiciones elegidas para depositar las especies $\text{Zn}(\text{OH})_2$ solo permiten que una pequeña cantidad de hidróxido de zinc se precipite sobre la estructura de NaA.

Por otro lado, en el caso de $\text{ZnO}@NaA$, se detectó una cantidad significativa de zinc en forma intercambiable, y una porción adicional está presente en forma de óxido. La relación de sodio intercambiable disminuye, lo que indica que la mitad de los sitios de intercambio catiónico están equilibrados con Zn^{2+} . Al calcular la relación molar, la especie ZnO era la esperada para las especies de ZnO (Tabla 2, EDS), lo que coincide con la relación molar teórica. De manera similar, la muestra $\text{ZnO}_2@NaA$ mostró Zn^{2+} en sitios de intercambio catiónico coexistiendo con ZnO_2 . Este fenómeno se atribuye al ultrasonido, que favorece la síntesis de especies sobre la zeolita y proporciona condiciones para el intercambio iónico.

3.2 Propiedades texturales

La deposición de las nanopartículas de zinc detectadas causa cambios en las propiedades de adsorción de la superficie de la zeolita (Figura 8). Según la clasificación IUPAC, la muestra de NaA presenta una isoterma microporosa tipo I (Thommes et al., 2015). El perfil de adsorción-desorción de la muestra $\text{Zn}(\text{OH})_2@NaA$ fue característico de un bucle H1, lo que sugiere una red de poros con una estructura de "botella de tinta", donde el ancho de la distribución del tamaño del cuello es similar al ancho de la distribución del tamaño de los poros o cavidades (Schlumberger & Thommes, 2021; Thommes et al., 2015). Este fenómeno puede ser causado por el depósito de especies de Zn en la superficie interna de la zeolita, modificando la arquitectura característica de los poros, lo que da como resultado un bucle estrecho (Figura 8).

De manera similar, la deposición de ZnO también provoca un cambio en la isoterma del tipo H1, con poros de estructura tipo "cuello de botella" (Schlumberger & Thommes, 2021; Thommes et al., 2015). lo que sugiere que las nanopartículas de ZnO se encuentran ubicadas dentro de la red de poros de la zeolita NaA. Estos cambios en la distribución de partículas dentro de los poros conducen a las variaciones observadas en las isotermas. Además, el aumento en el área superficial a presiones relativas $P/P_0 < 0.9$ se atribuye a un incremento en los vacíos intercrystalinos y a un bucle más amplio en la muestra con ZnO en comparación con $\text{Zn}(\text{OH})_2$, lo cual sugiere una disminución en la uniformidad y conectividad de los poros (Farrell et al., 2008). Por el contrario, ZnO_2 presenta un bucle tipo IV H4 (Figura 8), con una absorción pronunciada a bajas razones p/p_0 , asociada con el llenado de microporos. Los bucles H4 se encuentran comúnmente en

cristales de zeolita agregados o nanoagregados, cuya presencia puede estar relacionada con el ZnO_2 . Además, este tipo de bucle ha sido observado en zeolitas que soportan nanopartículas en hendiduras pequeñas de la superficie (Mielby et al., 2014). Cabe mencionar que la isoterma de la zeolita NaA (Figura 8) muestra una tendencia negativa en la adsorción de gas; esto podría deberse a que los poros de la zeolita están bloqueados, impidiendo una correcta adsorción del gas. Para descartar esta hipótesis, se llevó a cabo un proceso de lavado utilizando ultrasonido y temperatura con el fin de eliminar impurezas en los poros de la zeolita. Sin embargo, esta tendencia negativa persistió, como se observa en la información complementaria.

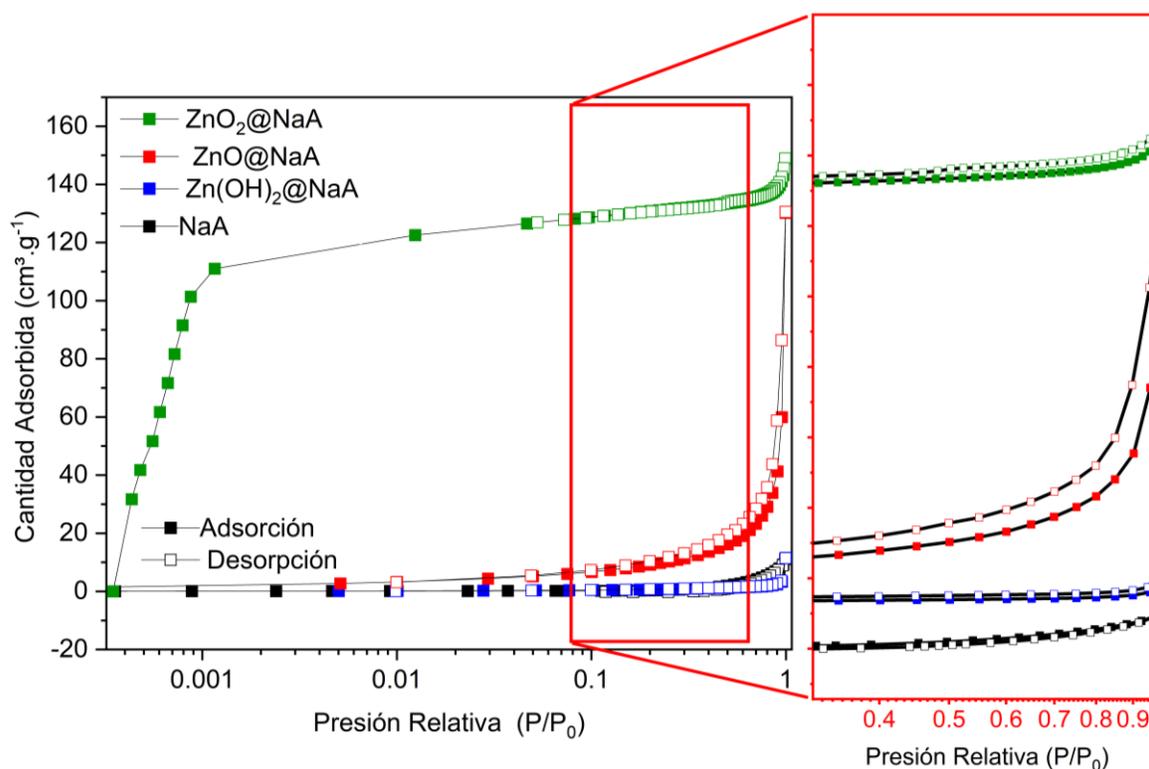


Figura 8: Isotermas de adsorción-desorción de N_2 para la zeolita NaA (línea negra) modificada con $\text{Zn(OH)}_2@NaA$ (línea azul), $\text{ZnO}@NaA$ (línea roja), $\text{ZnO}_2@NaA$ (línea verde).

En estas isotermas se corrige la no idealidad del gas, con la fórmula que se muestra en la ecuación 1:

$$n = \frac{PV}{RT} (1 + \alpha P) \quad (1)$$

donde, n : es el número de moles del gas; P : es la presión; V : es el volumen; R : es la constante de los gases ideales y T : es la temperatura.

Posteriormente, se realizó una corrección, considerando la compresibilidad del gas (Ecuación 2) a partir de

la ecuación de gases reales, donde la isoterma mejora (Figura 8, línea negra):

$$n = \frac{PV}{RT_Z(P, T)} \quad (2)$$

Donde, $Z(P, T)$: es el factor de compresibilidad para el gas a una presión y temperatura dadas.

Este procedimiento arrojó resultados consistentes con la adsorción negativa observada previamente. En algunos casos, se observó un fenómeno inesperado durante la adsorción, en el que la estructura sufrió una contracción repentina al saturarse de gas, causando deformación (Evans et al., 2016; Krause et al., 2020). Este comportamiento se atribuye a la presión ejercida por el gas, en este caso nitrógeno, que contrae la estructura y reduce el tamaño de los poros. Este fenómeno ha sido estudiado en estructuras cúbicas y está relacionado con la naturaleza de la zeolita LTA, conocida por su notable flexibilidad (Ghojavand et al., 2023; Schlumberger & Thommes, 2021). Los cálculos teóricos han demostrado que la estructura de la zeolita puede contraerse bajo presión o temperatura sin causar destrucción (Ghojavand et al., 2023).

Curiosamente, se observó que el área superficial y el volumen de poros de NaA aumentaron cuando las especies de Zn fueron soportadas por los métodos asistidos por ultrasonido (Tabla 3). Este hallazgo sugiere que las especies de Zn se ubicaron dentro de los canales de poros, lo que aumentó la rigidez de la estructura y evitó su contracción según lo visto por difracción de rayos X. Este aumento en la rigidez permitió una mayor adsorción de gas, por lo que también se observó un aumento en el área superficial (Schlumberger & Thommes, 2021), facilitando las isotermas de adsorción y desorción de gas.

Tabla 3: Propiedades texturales medidas a partir de las isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno.

Sample	S_a	S_{meso}	S_{micro}	V_p	V_{meso}	V_{micro}	D_p
	$m^2 \cdot g^{-1}$			$cm^3 \cdot g^{-1}$			nm
NaA	1.26±0.13	-	-	0.017	-	-	1.09
Zn(OH) ₂ @NaA	2.75±0.06	-	-	0.010	-	-	1.28
ZnO@NaA	437.88±3.48	79.40	358.48	0.267	0.157	0.110	0.91
ZnO ₂ @NaA	581.42±0.86	11.31	570.11	0.224	0.025	0.199	0.91

Todos los valores fueron redondeados al mínimo número de cifras significativas para mayor conveniencia y simplificación. S_a = área superficial (Langmuir), S_{meso} = área superficial de mesoporos (t-plot), S_{micro} = área superficial de microporos (t-plot), V_p = volumen de poro (NLDFT), V_{meso} = volumen de mesoporos (t-plot), V_{micro} = volumen de microporos (t-plot), D_p = diámetro de poro (NLDFT).

En el caso de Zn(OH)₂, no se observaron cambios significativos debido a la cantidad de iones de zinc

disponibles; sin embargo, estos iones fueron suficientes para tensar la red y evitar la generación de un área negativa en la zeolita. Por otro lado, se observó que los volúmenes de mesoporos de las muestras de NaA que contenían especies de zinc eran significativamente mayores que los de NaA sin tratar. Este fenómeno podría atribuirse a la contracción de la estructura debido a la presencia de nanopartículas apiladas y espacios vacíos entre los cristales (X. Chen et al., 2015).

3.3 Interacción de especies de Zn con LTA

Aunque las interacciones entre el zinc y la zeolita están presentes, la estructura cristalina de la zeolita NaA (COD: NaA 7117433) no se degrada (Figura 9). Al agregar Zn, los patrones de difracción tienden a ser muy similares (Gong et al., 2016) con diferencias a consecuencia de las distintas especies de Zn. Los refinamientos muestran la presencia de la fase NaA intercambiada con Zn y las especies $\text{Zn}(\text{OH})_2$, ZnO y ZnO_2 en porcentajes de 0.7%, 4.2% y 5.6%, respectivamente. Confirmando la presencia de estas especies en la estructura.

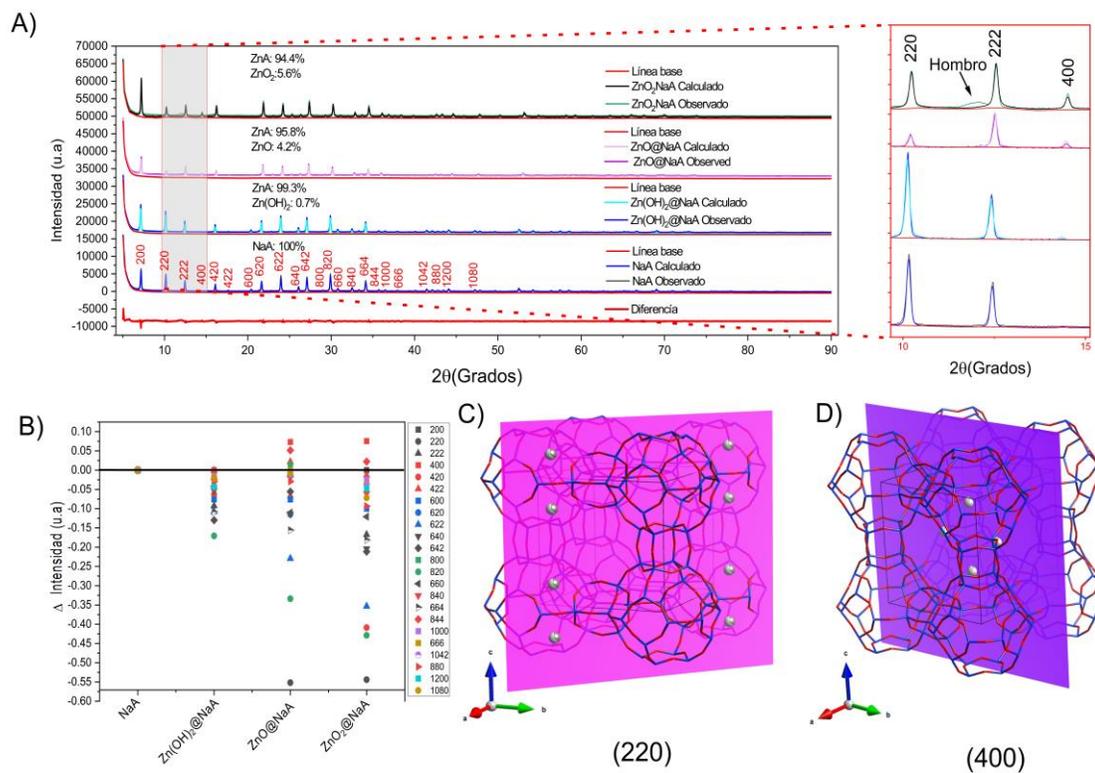


Figura 9: Patrones de difracción de rayos X de: A) zeolita NaA modificada con $\text{Zn}(\text{OH})_2$, ZnO y ZnO_2 . B) diferencias en la intensidad normalizada de los picos de difracción entre los distintos planos en comparación con la NaA sin modificar y la NaA modificada con especies de Zn; C) modelo estructural de la NaA que muestra una sección transversal a través del plano (220) y D) representación del plano (400) en la estructura de NaA.

Sin embargo, con base en los datos de XRD y la baja concentración de hidróxido de zinc, no hay suficiente evidencia para atribuir las señales de las especies de hidróxido de zinc a las que aparecen en el espectro al compararlas con las tarjetas JCPDS de la fase Zn(OH)_2 (00-038-0356). Esto respalda las sugerencias mencionadas anteriormente sobre la concentración, el tamaño y la dispersión de las especies precipitadas, que resultan desfavorables para ser detectadas por la técnica (Holder & Schaak, 2019).

Esta zeolita NaA con estructura cúbica ($\text{Si/Al}=1$) presenta tres sitios distintos de intercambio catiónico. El Sitio I, ubicado en el centro de las seis aberturas de la jaula sodalita, contiene ocho cationes de sodio. El Sitio II, en la apertura de ocho miembros, posee tres cationes de sodio, mientras que el Sitio III, cerca del anillo de cuatro miembros, tiene un solo catión de sodio. Estos sitios son clave para identificar la distribución de partículas en la zeolita NaA, siendo los planos 220 y 400 los más sensibles a estos sitios (Kowalska-Kuś et al., 2024). Esto evidencia la interacción de las especies de Zn con la estructura zeolítica o su superficie causando cambios (Tabla 4). Los cambios en los difractogramas asociados a la interacción entre las nanopartículas y la matriz zeolítica consisten en variaciones en la intensidad de los planos cristalográficos de las muestras (Figura 9B). Se observa una disminución en la intensidad del plano (220), lo que sugiere la presencia de iones Zn en el sitio de intercambio I de la zeolita NaA (Figura 9C).

Tabla 4: Desplazamientos de los planos en relación con la zeolita NaA, donde los valores negativos indican desplazamientos hacia la izquierda y los valores positivos indican desplazamientos hacia la derecha.

Plano	Desplazamiento de la posición del pico ($\Delta 2\theta$)*			
	NaA	$\text{Zn(OH)}_2@NaA$	$\text{ZnO}@NaA$	$\text{ZnO}_2@NaA$
(200)	7.18	-0.04	0.03	0.04
(220)	10.16	-0.02	0.04	0.06
(222)	12.44	-0.02	0.09	0.11
(420)	16.09	-0.02	0.11	0.15
(620)	21.65	-0.02	0.15	0.21
(622)	23.96	-0.02	0.20	0.25
(642)	21.66	-0.04	0.15	0.19
(\AA)	24.6	24.6	24.4	24.4
R_{wp}	8.5	12.88	8.1	12.1

¹ $R_{wp} = R_p - R_{expected}$ * Los valores representan la diferencia en el desplazamiento de los picos de las muestras ($\Delta 2\theta = \text{Muestra} - \text{NaA}$), la resolución angular del equipo fue de 0.02. ¹El parámetro R_{wp} se calcula como: $R_{WP} = \left[\frac{\sum w_i (y_i^{obs} - y_i^{calc})^2}{\sum w_i (y_i^{obs})^2} \right]^{1/2} \cdot 100$ donde $y_i^{obs} - y_i^{calc}$ son las intensidades observadas y calculadas, respectivamente, y w_i son los pesos. La diferencia $R_p - R_{expected}$ indica qué tanto se desvía el ajuste del valor estadísticamente ideal, y se usa como criterio de calidad en el refinamiento Rietveld.

Por otro lado, los patrones muestran un aumento en la reflexión del plano (400), indicando la posible

incorporación de Zn dentro de la α -jaula de la zeolita (Figura 9D). Esto confirma que los cambios en los planos de reflexión se deben a la interacción de especies externas (ZnO , ZnO_2 o Zn(OH)_2) con la estructura zeolítica (Nakai et al., 2019). Además de los cambios en las intensidades de los difractogramas, se observan desplazamientos en los ángulos de difracción. En la muestra $\text{Zn(OH)}_2@NaA$ (Tabla 4), se detecta un desplazamiento hacia la izquierda, a ángulos menores, en todos los planos, lo que sugiere que la red cristalina se está expandiendo debido a la incorporación de partículas que generan tensión en los cristales de la zeolita.

En las muestras $\text{ZnO}@NaA$ y $\text{ZnO}_2@NaA$, se observan desplazamientos en la dirección opuesta; sin embargo, estos no son uniformes en todos los planos, lo que indica que la red cristalina está experimentando una distorsión al incorporar las nanopartículas (Alswat et al., 2016a; Goetze et al., 2018; M. Wang et al., 2011). En la muestra $\text{ZnO}_2@NaA$, se detecta una protuberancia en el lado izquierdo de la reflexión del plano 222, un fenómeno observado en muestras donde la red cristalina se distorsiona (Kondoh, 2004), posiblemente debido a la interacción de la estructura zeolítica con las especies de ZnO_2 . Esto sugiere que la interacción del ZnO_2 con la zeolita es diferente a la de las especies ZnO o Zn(OH)_2 (Alswat et al., 2016a). En general, la interacción detectada mediante DRX mostró que las especies de Zn interactúan con la red cristalina de la zeolita, lo cual se evidencia por una disminución en la intensidad del plano (220), un aumento en el plano (400) y desplazamientos angulares en los difractogramas. Estos desplazamientos indican una ligera reducción en los parámetros de la celda unitaria, con constantes de red que disminuyen de 24.6 Å en la NaA prístina y en $\text{Zn(OH)}_2@NaA$ a 24.4 Å en $\text{ZnO}@NaA$ y $\text{ZnO}_2@NaA$, lo que sugiere una contracción de la red probablemente debida a la incorporación parcial de especies de Zn.

Las alteraciones observadas en el patrón de XRD se deben principalmente a distorsiones de los factores estructurales causadas por la integración de nanopartículas en la red cristalina de la zeolita. Las especies incorporadas generan tensiones y modificaciones en la red cristalina, que se manifiestan a través de cambios en las posiciones de los picos de difracción. La espectroscopia Raman puede corroborar este fenómeno, donde se observa un desplazamiento de las señales vibracionales hacia frecuencias más bajas. Este desplazamiento sugiere que la red cristalina está experimentando distorsiones significativas debido a la inserción de nanopartículas, las cuales alteran las vibraciones normales de la red y las distorsiones estructurales (Luo et al., 2021).

A partir de la espectroscopía FTIR/ATR (Figura 10A), se observan los picos característicos de la zeolita NaA (Flanigen et al., 1974):

- 1005 cm^{-1} : vibraciones de estiramiento asimétrico (V_{as}) de Si-O(Al),
- 666 cm^{-1} : vibraciones de estiramiento simétrico (V_s) de Si-O-Al,
- 554 cm^{-1} : vibraciones de estiramiento simétrico (V_s) de Si-O-Si y vibraciones de flexión (V_δ) O-Si-O.

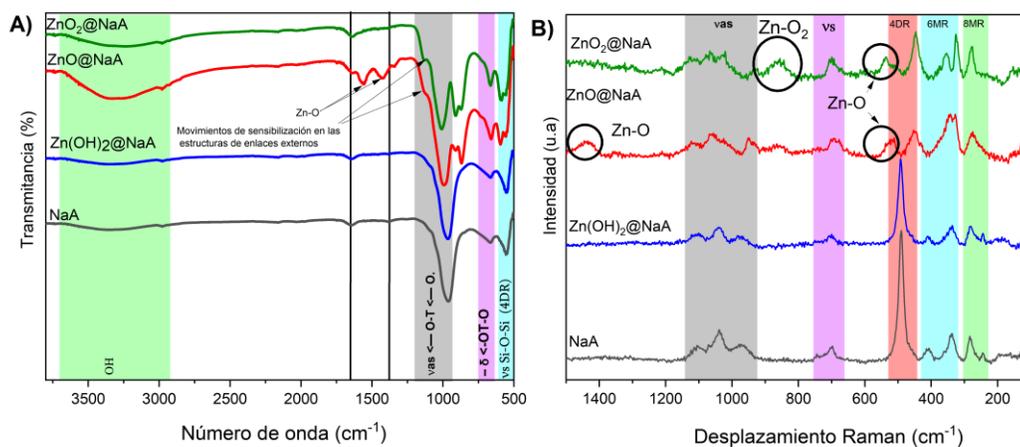


Figura 10: Espectros de FT-IR de: A) zeolita NaA modificada con Zn(OH)₂ (línea azul), ZnO (línea roja) y ZnO₂ (línea verde); y B) espectros de vibración Raman de la zeolita modificada con Zn(OH)₂ (línea azul), ZnO (línea roja) y ZnO₂ (línea verde).

Se observan bandas correspondientes a los grupos (OH) en moléculas de agua estructural y otros grupos funcionales OH adicionales, como [Si(OH)Al], que usualmente se encuentran entre 2800 y 3600 cm^{-1} en la zeolita NaA. Estas bandas no muestran cambios en la muestra de NaA (línea negra en la Figura 10 A). Sin embargo, cuando la NaA se somete a los tratamientos de modificación con Zn, estas bandas aumentan significativamente, lo que puede estar relacionado con la mayor cantidad de Zn, ya que los iones Zn podrían ser adsorbidos en los grupos hidroxilos, formando puentes sobre la superficie $\equiv\text{Si-OH-Al}\equiv$ o sobre los hidroxilos de superficie $\equiv\text{Si-OH}$, complejos hidroxilos $\equiv\text{Al-OH}$, así como hidróxidos de zinc (M. K. Król & Jeleń, 2021). Otros autores han reportado la integración de especies ZnO en la superficie de diversas zeolitas, destacando interacciones con grupos silanoles y un ligero desplazamiento en las bandas en estas regiones. Otros autores han reportado la integración de especies ZnO en la superficie de diversas zeolitas, destacando interacciones con grupos silanoles y un ligero desplazamiento en las bandas en estas regiones (X. Chen et al., 2015), como se observa en las muestras de especies Zn@NaA. Las bandas alrededor de 1644 y 1322 cm^{-1} se atribuyen a la flexión del grupo OH de agua adsorbida (Jacas-Rodríguez et al., 2020).

Se observa un desplazamiento en la señal correspondiente a v_{as} . Esto puede deberse al debilitamiento del

enlace de oxígeno o a un ión que interrumpe esta región, como puede verse en los procesos de deposición de nanopartículas, se observa un desplazamiento en la señal correspondiente a vas. Esto puede deberse al debilitamiento del enlace de oxígeno o a un ion que interrumpe esta región, como puede verse en los procesos de deposición de nanopartículas (Alswat et al., 2016a; Jiwen Si et al., 2023; Noroozi et al., 2018).

Este fenómeno también es sensible a cambios en la relación Si/Al; sin embargo, esto se puede descartar ya que los análisis de composición química confirman que esta relación se mantiene constante (Iyer & Singer, 1994). Se observan señales características de enlaces Zn-O cerca de 1555 cm^{-1} y 1428 cm^{-1} en ZnO@Na (Jayarambabu et al., 2014). En ZnO@Na y ZnO₂@Na, se observa una prominente banda a 1140 cm^{-1} , que corresponde a una señal característica en zeolitas de enlaces externos, sensible a la estructura donde las especies ZnO y ZnO₂ pueden interactuar con la estructura NaA y no necesariamente dentro de las cavidades, ya que se puede correlacionar con el espectro Raman (Flanigen et al., 1974).

En ZnO@NaA y ZnO₂@NaA, se observa una banda notable alrededor de 900 cm^{-1} , la cual también podría estar relacionada con las vibraciones Si-O y Si-O-Al dentro de la estructura de la zeolita (Jacas-Rodríguez et al., 2020). Esta banda no muestra un cambio significativo en las muestras con una cantidad muy baja de zinc, Zn(OH)₂@NaA, en comparación con NaA. Esta banda se asocia con vibraciones relacionadas con el zinc; otra banda característica de las nanopartículas ZnO observada es la banda dividida a 860 y 915 cm^{-1} , siendo la última menos intensa (Yedurkar et al., 2016), en contraste con ZnO₂ donde esta última aparece más intensa (Ramírez et al., 2020). Bandas características para ZnO aparecen cerca de 500 cm^{-1} (Kaningini et al., 2022), donde se observa que las vibraciones 4DR se modifican debido al zinc que podría ser incorporado en el sitio de intercambio iónico. Las vibraciones alrededor de 500 cm^{-1} muestran vibraciones de doble anillo en la estructura cristalina (Iyer & Singer, 1994); el desplazamiento de las bandas hacia longitudes de onda más cortas y la disminución en intensidad pueden deberse a la formación de nuevos enlaces con Si-O y Al OH, y para el óxido de zinc y el peróxido de zinc se observó un desplazamiento de la banda asignada a los anillos dobles, lo que podría demostrar la incorporación de especies Zn en la estructura cristalina (A. S. M. Ali et al., 2021).

Los espectros Raman (Figura 10 B) de las zeolitas, antes y después de los tratamientos, revelan cambios en las posiciones y la intensidad de las bandas, lo que puede variar significativamente dependiendo de los cambios aplicados a las unidades constructivas de la zeolita. Las intensidades de las señales se ven afectadas por las interacciones de las partículas o pueden estar relacionadas con la relación sílice/aluminio, la cual puede alterarse por procesos posteriores a la síntesis (Knops-Gerrits et al., 1997). Sin embargo, estas alteraciones no se reflejan en los resultados de los análisis de composición química (Tabla 2), lo que

sugiere que son causadas por las interacciones de las partículas.

Los modos vibracionales presentes en los espectros Raman de una zeolita son fundamentales para identificar las unidades constructivas secundarias que componen el cristal. En la zeolita NaA, un modo vibracional de respiración se asocia con el anillo doble de 4 miembros, observable en la banda a 489 cm^{-1} . La estructura típica de la zeolita NaA presenta las bandas de cada SBU (Figura 9) (Knops-Gerrits et al., 1997). Al compararlo con los espectros de las zeolitas tratadas, especialmente las especies ZnO y ZnO₂, se observan dos cambios principales: una disminución en la intensidad y un desplazamiento en la posición de esta banda. Estos cambios indican un aumento en la rigidez de la red, lo que sugiere la integración de partículas en esta parte de la zeolita. Además, estudios previos de Raman en estructuras de zeolitas han mostrado cambios similares después del intercambio iónico con diferentes metales, es decir, una distorsión inducida en la estructura de la zeolita por la interacción con nanopartículas. Como se mencionó anteriormente, el desplazamiento en la vibración del anillo de cuatro miembros es causado por la distorsión de la red cristalina de NaA (Luo et al., 2021). Correlacionando con los resultados de XRD (Figura 9A), con una disminución en las intensidades del (220) pasando por el anillo de cuatro miembros (Figura 9C), lo que indica la posición de los iones intercambiables con sodio (M. Król et al., 2013). Además, el desplazamiento en algunos ángulos y la aparición de una prominencia indican la distorsión de la red, lo que puede ser causado por la integración de estas nanopartículas (Kondoh, 2004).

Estudios teóricos y experimentales indican que los desplazamientos Raman en la zeolita NaA pueden ser debidos a interacciones de especies con las unidades estructurales de la zeolita LTA (Poborchii et al., 2024). En ZnO@NaA y ZnO₂@NaA, se puede observar un desplazamiento muy notable que, según los cálculos de DFT, puede atribuirse a la interacción con 4DR por parte de las especies, causando una distorsión individual de 4DR. Por otro lado, la aparición de las bandas en ZnO (K.-A. Kim et al., 2014; Sharma et al., 2012) y ZnO₂ (Ramírez et al., 2020) confirma que las especies de Zn están interactuando con 4DR y generando esta distorsión. En contraste, se observan especies Zn(OH)₂@NaA, cuyas interacciones pueden verificarse por la aparición de bandas en el FTIR alrededor de los 560 cm^{-1} . Dado que la muestra Zn(OH)₂@NaA no presenta cambios en la unidad estructural básica, no se sugiere interacción en estas estructuras (Luo et al., 2022; Mozgawa et al., 2005, 2006). En los espectros de ZnO₂@NaA y ZnO@NaA, se puede observar la aparición de una banda asociada a la apertura de poros (Mozgawa et al., 2005), en concordancia con el análisis BET (Tabla 3).

La NaA exhibe vibraciones características para el anillo de 8 miembros (8MR) a 283 cm^{-1} y el anillo de 6 miembros (6MR) a 338 cm^{-1} y 410 cm^{-1} . Aparecen vibraciones asimétricas a $700\text{-}704\text{ cm}^{-1}$, $971\text{-}977\text{ cm}^{-1}$,

1040 cm^{-1} y 1100-1106 cm^{-1} NaA exhibe vibraciones características para el anillo de 8 miembros (8MR) a 283 cm^{-1} y el anillo de 6 miembros (6MR) a 338 cm^{-1} y 410 cm^{-1} . Aparecen vibraciones asimétricas a 700-704 cm^{-1} , 971-977 cm^{-1} , 1040 cm^{-1} y 1100-1106 cm^{-1} (Yu et al., 2001). Para la banda 8MR, tanto $\text{ZnO}_2@\text{NaA}$ como $\text{ZnO}@\text{NaA}$ se desplazan hacia frecuencias más altas, lo que indica tensión en la estructura de la zeolita inducida por las partículas (Poborchii & Fokin, 2022). Esto es consistente con otros estudios que muestran que las partículas que interactúan con la estructura pueden causar tales desplazamientos (Tran et al., 2021). También se observan cambios significativos en los movimientos de flexión de los anillos de 6 miembros, lo que sugiere que las nanopartículas de especies de zinc se localizan en estos sitios, interrumpiendo las vibraciones de la red. Este hallazgo se alinea con los datos de difracción de rayos X y FT-IR. Las últimas bandas de estiramiento asimétrico son sensibles a los cambios en la relación silicio-aluminio y su disposición.

En el modo Raman, las señales disminuyen drásticamente después de los tratamientos de sonicación con deposición de zinc, especialmente en el caso de ZnO y ZnO_2 , lo que indica que las partículas se están posicionando y alterando las unidades estructurales de la red (Ren et al., 2011). Como se mencionó anteriormente, esto puede distorsionar la red y causar estos cambios. En el caso de $\text{Zn}(\text{OH})_2$ no exhibe cambios significativos debido a la relativamente baja cantidad de iones de zinc. Sin embargo, estos iones son suficientes para inducir tensión en la estructura de la zeolita, evitando la formación de cargas negativas, ya que la adsorción/desorción está asociada con iones intercambiables (de Lucena et al., 2022). La comparación de los perfiles del análisis termogravimétrico (Figura 11A) entre la zeolita NaA y las muestras tratadas por ultrasonido indica que todas las muestras mantienen su integridad estructural hasta los 800 $^{\circ}\text{C}$, a pesar de la pérdida de peso inicial debida a la desorción de agua.

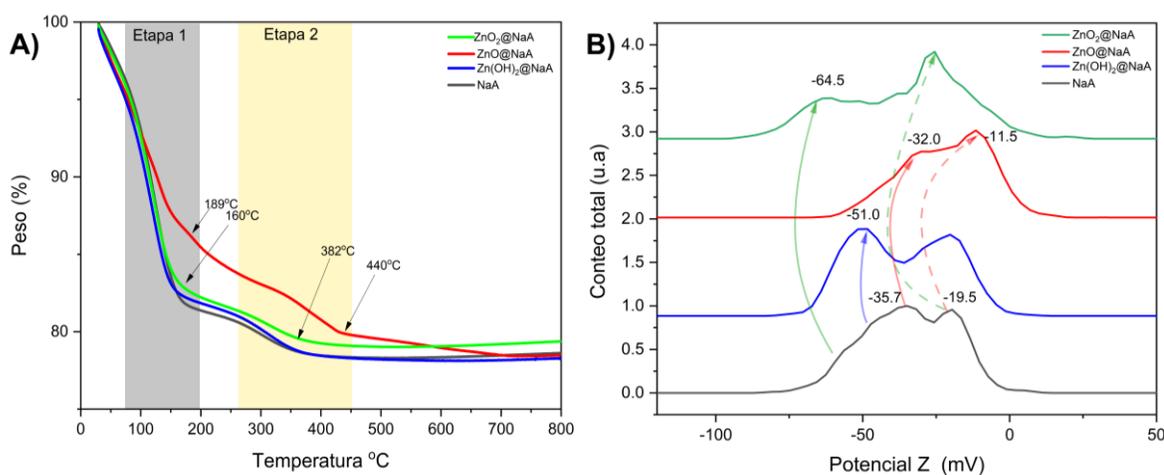


Figura 11: Potencial Zeta A) y análisis termogravimétrico B) de NaA modificada con $\text{Zn}(\text{OH})_2$ (línea azul), ZnO (línea roja) o ZnO_2 (línea verde).

Las zeolitas tipo NaA presentan dos regiones principales de pérdida de masa: una cercana a los 130 °C y otra alrededor de los 200 °C, comúnmente asociadas con la pérdida de moléculas de agua fisisorbidas en la superficie y en los poros internos de la estructura zeolítica (Benchaabane et al., 2022). Aunque estos materiales presentan una pérdida de peso temprana, no se observa una descomposición significativa ni colapso de la estructura hasta los 800 °C, lo que sugiere una alta robustez térmica. Para mayor claridad, la estabilidad térmica en este contexto se refiere a la ausencia de degradación estructural, determinada por la temperatura de inicio de descomposición observada en las curvas DTG. Este cambio se observó notablemente en el intervalo de 80-190 °C, lo que se puede (se debe evitar redactar en primera persona) atribuir a la pérdida de moléculas de agua.

Además, se reporta que la segunda etapa de pérdida de peso corresponde a un proceso de deshidratación (Ouellette & Rawn, 2018), impulsado principalmente por la presencia de cationes, ya que estos pueden polarizar las moléculas de agua (Musyoka et al., 2015). La segunda fase (Figura 11B) ocurre entre 280 °C y 440 °C, donde se observan las muestras de ZnO₂ y ZnO. Esto puede atribuirse al tamaño de las partículas dentro de la estructura, ya que puede bloquear la liberación de agua del sistema de canales de la zeolita (Costa-Marrero et al., 2020; Musyoka et al., 2015). Los materiales exhiben un comportamiento similar en la pérdida de masa, disminuyendo desde 90 °C hasta 450 °C, atribuible a los fenómenos antes mencionados. Se observó que la masa final era mayor en las muestras con nanopartículas, y este efecto ha sido reportado previamente (Azizi-Lalabadi et al., 2020).

El ζ de la zeolita NaA muestra una carga superficial negativa (-47 mV), probablemente debido a la formación de grupos Si-O⁻ en la superficie, lo que aumenta la carga negativa total. Para Zn(OH)₂@NaA y ZnO₂@NaA, se observa un desplazamiento hacia valores de ζ más negativos (Figura 11, líneas azul y verde). Este desplazamiento puede atribuirse a la aglomeración de partículas inducida por ultrasonido en la superficie de la zeolita, lo que aumenta la exposición de los grupos Si-O⁻ cargados negativamente (Kuzniatsova et al., 2007). Curiosamente, ZnO@NaA muestra un desplazamiento hacia valores de ζ más positivos (Figura 11A, línea roja), lo que puede ser resultado de la alineación de los cationes Zn²⁺ en el plano (110) durante el proceso de síntesis. Esta alineación probablemente altera la carga superficial debido a interacciones con los grupos Si-OH, los cuales son expuestos y reorganizados durante el proceso de deposición (Abril et al., 2009). La distribución bimodal observada en NaA (Figura 11A, línea gris) indica la presencia de dos facetas expuestas de la zeolita. Una corresponde a un sitio de intercambio en el plano (110), que se ve apagado después del intercambio iónico, mientras que la otra probablemente corresponde al (100), que permanece sin afectar y tiene una carga superficial casi neutral. Para las especies ZnO depositadas en NaA, los datos del ζ sugieren que la faceta (110) está completamente cubierta por

partículas de ZnO, lo que lleva a un apagado completo de la señal.

En contraste, para la muestra $\text{ZnO}_2@\text{NaA}$, la señal de la faceta (110) se disminuye parcialmente, lo que sugiere que las partículas de ZnO_2 cubren solo una porción de esta área, posiblemente debido a diferencias en el tamaño de las partículas y su distribución. Para $\text{Zn(OH)}_2@\text{NaA}$, no se observa un cambio significativo en el ζ , lo que concuerda con los datos de XRD que indican una baja concentración de Zn(OH)_2 o la presencia de cristales demasiado pequeños para afectar significativamente la carga superficial total. Esto sugiere que las especies de Zn(OH)_2 probablemente están localizadas en la superficie interna de la zeolita o no contribuyen a la carga superficial externa.

Sin embargo, se observa un ligero desplazamiento hacia valores negativos, lo que podría estar relacionado con la posible aglomeración de algunos cúmulos en la faceta correspondiente de la zeolita. Esta aglomeración podría llevar a una redistribución de las cargas superficiales de la zeolita. Además, otra causa posible podría ser el aumento de especies superficiales de óxidos metálicos en las zeolitas. Por lo tanto, los desplazamientos observados en las muestras pueden atribuirse a la presencia de especies de zinc (Reyes Villegas et al., 2025).

El espectro UV-Vis de la zeolita NaA sirve como referencia para identificar posibles cambios al introducir especies de zinc en la estructura (Figura 12). La región de longitudes de onda menor a 300 nm corresponde principalmente a transiciones electrónicas dentro de la red zeolítica y de los iones de sodio presentes en ella (Kodaira et al., 1992; Kodaira & Ikeda, 2025; Murrieta-Rico et al., 2023; Núñez-González et al., 2023; L. Zhang et al., 2015). Además, el espectro de la misma zeolita tras incorporar Zn(OH)_2 (Figura 12B) se aprecia un incremento en la absorción alrededor de 290 nm - 380 nm, coincidentes con las bandas características de Zn(OH)_2 (Faheem et al., 2022). Estos resultados indican que una fracción de zinc se encuentra en la forma hidroxídica dentro del material. Por otro lado, el espectro después de restar la contribución de la zeolita NaA pura del espectro de la muestra $\text{ZnO}@\text{NaA}$, lo que resalta exclusivamente la señal atribuible a las especies de zinc. Se distinguen picos en 190 nm y 290 nm, característicos de la presencia de ZnO (Aldalbahi et al., 2020; Chen et al., 2015). Esto confirma la formación de óxido de zinc en la red de la zeolita. Sin embargo, esta distribución no pertenece a una sola especie si no que la zeolita NaA es capaz de albergar simultáneamente tanto especies de hidróxido de zinc como de óxido de zinc, dependiendo de los tratamientos aplicados. Esta coexistencia sugiere un proceso de conversión parcial entre Zn(OH)_2 y ZnO en la matriz zeolítica, lo que puede influir en las propiedades fisicoquímicas del material y en su potencial aplicación en campos como la catálisis o la adsorción. Además, la descomposición de las absorciones de la zeolita NaA en todas las muestras mostró cambios en la

intensidad atribuidos a las especies de Zn que interactúan fuertemente con la NaA original (X. Chen et al., 2015; Fejes et al., 2002). $\text{ZnO}_2@\text{NaA}$ (Figura 12D) muestra una suma de bandas muy similar a los espectros obtenidos previamente utilizando el mismo método ultrasónico con nanopartículas de peróxido de zinc (Ramírez et al., 2020). Los valores de los huecos de banda de cada muestra muestran un desplazamiento: el valor calculado del hueco de banda para la zeolita fue 3.8, mientras que los huecos de banda para las especies $\text{Zn}(\text{OH})_2$ y ZnO fueron 3.6, y para ZnO_2 fue 3.5. Se observa una disminución después de los tratamientos aplicados. Esta disminución puede atribuirse a los efectos del tamaño cuántico y a la recombinación de bandas de los materiales, lo que posiblemente reduce la distancia entre las bandas de valencia y conducción (Rahman et al., 2018). Como se puede ver, las muestras presentan un hueco de banda cercano a 3 eV, lo que indica el intervalo de longitud de onda ultravioleta, el cual es crucial para los procesos de fotocatalisis (Álvarez et al., 2018).

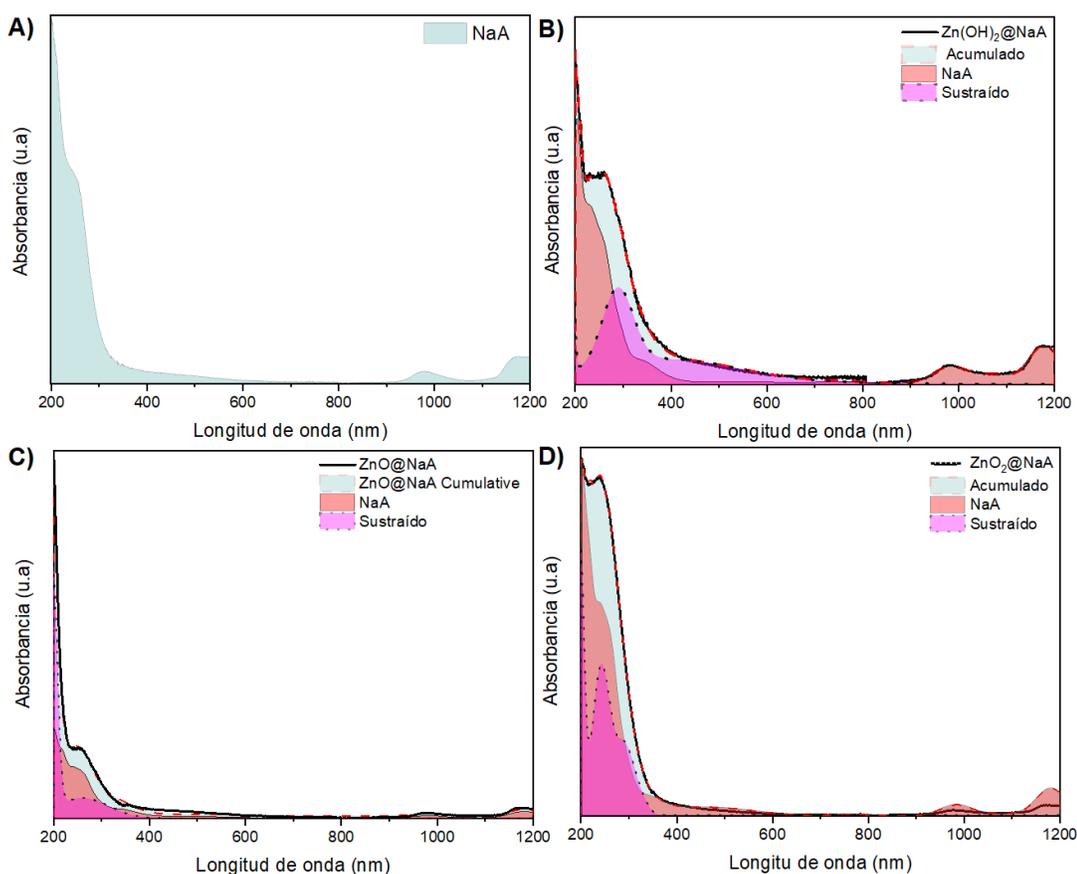


Figura 12: Zeolita NaA (A). Bandas correspondientes a NaA (rojo) y bandas correspondientes a especies de zinc (rosado) $\text{Zn}(\text{OH})_2$ (B) ZnO (C) ZnO_2 (D).

Estos métodos de síntesis de nanomateriales fueron comparados y evaluados por su eficiencia en la

formación de especies químicas y su deposición sobre zeolitas tipo LTA (Tabla 5). Los métodos analizados incluyen técnicas convencionales y técnicas asistidas por ultrasonido, tanto cómo sin LTA como soporte. Se observaron diferencias significativas entre las metodologías, particularmente en el tiempo de síntesis, la morfología de las partículas y la calidad final del material, destacando las ventajas de los enfoques asistidos por ultrasonido. En los métodos convencionales sin LTA, se formaron especies como $Zn(OH)_2$, ZnO y ZnO_2 bajo condiciones ácidas y con tiempos de síntesis prolongados. Estos métodos produjeron partículas con un amplio rango de tamaños y morfologías; sin embargo, también se detectó una tendencia a la aglomeración, especialmente en la síntesis de ZnO_2 . Aunque los métodos convencionales son ampliamente utilizados, su principal limitación radica en las metodologías prolongadas necesarias para obtener los productos deseados, lo cual puede resultar ineficiente para aplicaciones que requieren materiales homogéneos y bien dispersos

Tabla 5: Comparación de los métodos convencionales y asistidos por ultrasonido para la síntesis y deposición de nanomateriales a base de zinc sobre zeolita LTA.

Material	Método	Conclusiones	Referencia
$Zn(OH)_2$	C-P	Morfología de partículas amplia en condiciones ácidas.	(Moezzi et al., 2011)
ZnO	C-P	Síntesis prolongada y tamaño de partícula amplio.	(Moezzi et al., 2011)
ZnO_2	Sol-gel	Síntesis prolongada y aglomeración de NP.	(Giannakoudakis et al., 2018)
$Zn(OH)_2$	US-P	Tiempo de síntesis corto (15 minutos).	(Ardekani et al., 2017)
ZnO	US-P	Tiempo de síntesis corto y aglomeración de NP.	(Banerjee et al., 2012)
ZnO_2	US-SG	Tiempo de síntesis corto y aglomeración de NP.	(Ramírez et al., 2020)
$ZnO@NaA$	IMP	Síntesis prolongada con aglomeración de NP.	(Batistela et al., 2017)
$Zn(OH)_2@NaA$	IE	Síntesis prolongada con aglomeración de NP.	(Oheix et al., 2022)
$Zn(OH)_2@NaA$	IE	No caracterizado.	(Alswat et al., 2016)
$ZnO@NaA$	IE-TO	Síntesis prolongada con aglomeración de cúmulos.	(Alswat et al., 2016)
$ZnO@NaA$	IE-TO	Síntesis prolongada con aglomeración de cúmulos.	(Elfeky et al., 2020)
$ZnO@NaA$	IE-TO	Síntesis prolongada de NP.	(Azizi-Lalabadi et al., 2020)
$ZnO@NaA$	IE-TO	Síntesis prolongada con aglomeración de cúmulos.	(Khouchaf et al., 1998)
$Zn(OH)_2@NaA$	US-P	Tiempo de síntesis corto de especies de Zn y mayor dispersión en el área superficial mejorada de la zeolita LTA.	Este trabajo
$ZnO@NaA$	US-P		
$ZnO_2@NaA$	US-SG		

C-P = Precipitación convencional, US-P = Precipitación asistida por ultrasonido, US-SG = Sol-gel asistido por ultrasonido, IMP = Impregnación, IE = Intercambio iónico, TO = Oxidación térmica, NP = Nanopartícula.

El uso de zeolitas tipo LTA como soporte en métodos convencionales demostró una mejora en la estabilidad de los nanomateriales, aunque no resolvió completamente el problema de la aglomeración. Por ejemplo, la síntesis de ZnO mediante intercambio iónico convencional seguida de 5 h de calcinación resultó en un material relativamente uniforme. Sin embargo, el prolongado tiempo de síntesis y la necesidad de control atmosférico representan limitaciones importantes. Además, la formación de nanopartículas de Ag₂O mediante un enfoque similar mostró desafíos comparables, ya que los tiempos de síntesis prolongados pueden afectar la eficiencia de producción.

En contraste, los métodos asistidos por ultrasonido mostraron una clara ventaja al reducir significativamente los tiempos de síntesis y mejorar la calidad de los nanomateriales. El método US-P permitió la síntesis de Zn(OH)₂ en solo 15 minutos, mientras que la síntesis de ZnO por ultrasonido, usando una solución con pH inicial controlado a 65 °C, mejoró la uniformidad en el tamaño de partícula. Además, la formación de peróxido de zinc mediante este método se logró en tiempos de reacción cortos, aunque se observó una ligera aglomeración de partículas. El impacto positivo del ultrasonido se amplificó cuando se utilizaron zeolitas LTA como soporte (este trabajo). La combinación de métodos asistidos por ultrasonido con LTA redujo los tiempos de reacción, mejoró la dispersión de los nanomateriales y aumentó el área superficial de la zeolita. Esto es especialmente relevante para aplicaciones catalíticas y de adsorción, donde estas propiedades son esenciales. Además, el enfoque combinado de síntesis permitió la producción eficiente y reproducible de Zn(OH)₂, ZnO y ZnO₂.

Asimismo, al comparar la eficiencia general de los métodos asistidos por ultrasonido con los enfoques tradicionales, resulta evidente que la sonoquímica ofrece una alternativa más consciente en cuanto al consumo energético. El uso de energía ultrasónica permite una nucleación rápida y un crecimiento controlado de partículas a temperaturas moderadas (65 °C) y en tiempos de síntesis cortos (≤ 30 min), evitando los ciclos prolongados de calentamiento requeridos en métodos convencionales, como la calcinación (típicamente >400 °C durante varias h) o la síntesis hidrotérmica (>100 °C durante más de 12 h) (Khouchaf et al., 1998; Moezzi et al., 2011). Estas características reducen significativamente el consumo energético por unidad de material obtenido, especialmente cuando se integran con estrategias de deposición in situ.

Además, el mejor desempeño del material, expresado a través de una mayor dispersión del metal, una distribución de tamaño de partícula más estrecha y una mayor área superficial, justifica la demanda energética moderada del equipo ultrasónico. Esto concuerda con nuestros estudios previos donde la síntesis sonoquímica se utiliza como un enfoque ecológico y rápido para la formación de especies dentro

de zeolitas (De León Ramirez et al., 2024; Reyes Villegas, De León Ramirez, Perez-Cabrera, et al., 2025; Reyes Villegas, De León Ramirez, Pérez-Cabrera, et al., 2025; Reyes Villegas et al., 2024).

3.4 Caracterización de ZnA con especies de Zn

La zeolita LTA, en su forma sódica tiene una forma característica (Figura 13A), que puede cambiarse después de la incorporación de diversos cationes o especies de zinc (Figuras 13B-E). En la imagen inicial (Figura 13A), se observa que los cristales de la zeolita LTA presentan una morfología cúbica bien definida, con tamaños promedio de aproximadamente 2 μm . Estos resultados concuerdan con el patrón de difracción de rayos X, donde el análisis de refinamiento Rietveld basado en la base de datos COD: 7117433 confirma la estructura cristalina típica de la zeolita LTA en su fase sódica como se mencionó anteriormente. Adicionalmente, los espectros de Micro-Raman evidencian las vibraciones características de las unidades estructurales básicas (SBUs), reafirmando la presencia de la estructura cúbica típica de este material.

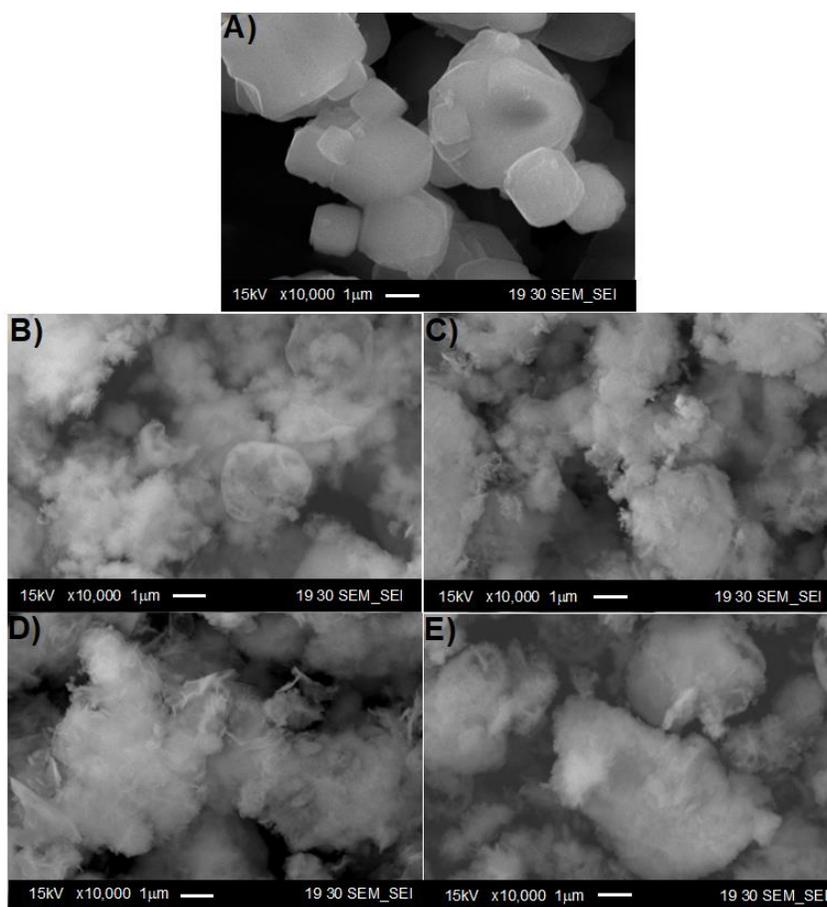


Figura 13: A) *microscopia electrónica de barrido de zeolita LTA intercambiada con Zn^{2+} por un método convencional, micrografías después del tratamiento ultrasónico para depositar B) $\text{Zn}(\text{OH})_2@ \text{ZnA}$ C) $\text{ZnO}@ \text{ZnA}$ y D) $\text{ZnO}_2@ \text{ZnA}$.*

Tras la incorporación de zinc, las imágenes SEM (Figura 13B-E) muestran cambios morfológicos evidentes en la estructura de la zeolita. Se observa una pérdida de la morfología cúbica bien definida y la aparición de estructuras menos ordenadas y con mayor rugosidad superficial. Estos cambios pueden atribuirse a la presencia de cationes de zinc, los cuales, debido a su mayor tamaño iónico, pueden inducir la sustitución asimétrica de los cationes originales, generando defectos en el marco estructural y reduciendo la cristalinidad del material (Shi et al., 2021). Complementariamente, los espectros obtenidos por MicroRaman evidencian la presencia de las vibraciones características de las unidades estructurales básicas (SBUs) de la LTA. Estas vibraciones son indicativas de la integridad de los tetraedros de SiO_4 y AlO_4 , fundamentales para mantener la estructura cúbica. Además, la relación sílice/aluminio de 1, obtenida a través de análisis ICP, refuerza la identidad química y estructural de la zeolita.

Al introducir cationes de zinc, se producen cambios morfológicos significativos en la red cristalina (Figura 13B-E) además debido a su mayor radio iónico en comparación con el sodio, pueden inducir una sustitución asimétrica en la posición de los cationes compensadores. Este proceso genera defectos locales en el marco cristalino, lo cual se manifiesta como una pérdida gradual de la definición morfológica cúbica y la aparición de superficies con irregularidades y rugosidades aumentadas. Es relevante señalar que estos cambios morfológicos se intensifican en función de la cantidad de ion zinc adsorbido: a mayor contenido, se observa una mayor distorsión y disminución de la cristalinidad.

No obstante, pese a la introducción de zinc, el patrón de difracción de rayos X continúa mostrando señales correspondientes a la fase ZnA, tal como lo confirma el refinamiento Rietveld basado en el COD: 1541696. (Figura complementaria S2) Esto indica que, aunque se generan distorsiones y se pierda parte de la definición morfológica, la estructura global de la zeolita se mantiene, aunque en una forma distorsionada. La evidencia de la modificación morfológica se interpreta como consecuencia de la interacción entre los cationes de zinc y el marco de la zeolita. Esta interacción puede inducir una redistribución de la carga en el cristal, promoviendo defectos y alteraciones en la red, sin llegar a la completa destrucción de la estructura. Dichos defectos podrían afectar las propiedades fisicoquímicas del material, potencialmente modificando su comportamiento en aplicaciones catalíticas o de adsorción, donde la distribución y la integridad de los sitios activos son críticas.

La región entre 10° - 80° en 2θ , la zeolita NaA muestra picos característicos de una zeolita LTA bien cristalina (Figura 14). Los picos agudos y definidos indican que la estructura cristalina está intacta (línea negra), lo que confirma que se trata de un material altamente ordenado y que no presenta impurezas detectables en el rango de 2θ mostrado. Los picos de difracción son consistentes con los valores

reportados en la literatura para zeolitas cúbicas, con una relación Si/Al de 1 (Jacas-Rodríguez et al., 2020). Estos resultados iniciales garantizan que la zeolita utilizada es un buen candidato para estudios de modificación estructural. Al analizar la muestra tratada por intercambio iónico con zinc (línea azul), se observa que los picos característicos de la estructura LTA permanecen presentes, lo que indica que la red cristalina de la zeolita no se destruye durante el proceso de intercambio (Demirci et al., 2014; Shirazian & Ashrafizadeh, 2015; Vaezi et al., 2025).

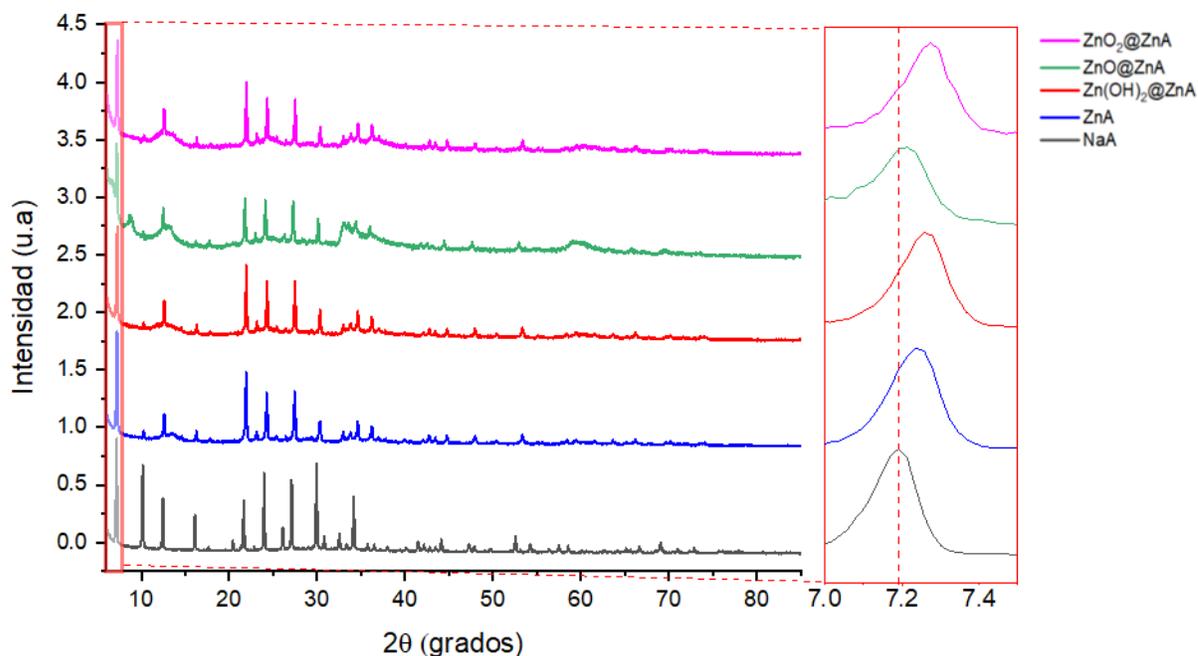


Figura 14: Difracción de rayos x de zeolita LTA intercambiada con Zn^{2+} por un método convencional (línea azul) posteriormente difractogramas con distintas especies de zinc $Zn(OH)_2@ZnA$ (línea roja), $ZnO@ZnA$ (línea verde) y $ZnO_2@ZnA$ (línea magenta).

Sin embargo, se observa un desplazamiento sistemático de los picos del difractograma hacia ángulos 2θ mayores, acompañado de variaciones en sus intensidades relativas. Este comportamiento es consistente con una ligera disminución de la constante de red, atribuible a la introducción de cationes de zinc en los sitios de intercambio, en sustitución de los cationes sodio originales (Kartar Singh et al., 2021; Rakoczy & Traa, 2003). Dado que los cationes de zinc tienen un radio iónico mayor, es posible que estas modificaciones provoquen tensiones internas y ligeras distorsiones en la celda unitaria. Este fenómeno ha sido reportado en estudios previos, donde el intercambio de metales en zeolitas altera ligeramente sus propiedades estructurales sin comprometer su integridad (De León et al., 2024).

Las muestras tratadas con diferentes especies de zinc soportadas mediante ultrasonido (líneas roja, verde

y magenta) presentan variaciones adicionales en sus patrones de difracción. En la muestra con hidróxido de zinc (línea roja), se identifican desplazamientos y cambios en la intensidad relativa de los picos principales, lo que sugiere una interacción significativa entre el hidróxido de zinc y la superficie de la zeolita (Kartar Singh et al., 2021; Rakoczy & Traa, 2003). En el caso del óxido de zinc (línea verde), los desplazamientos hacia ángulos menores y la presencia de hombros en algunos picos principales indican la generación de tensiones locales en la red cristalina (Kondoh, 2004). Estas tensiones pueden atribuirse a la interacción entre las nanopartículas y la estructura de la zeolita, donde el óxido de zinc parece ejercer una influencia más pronunciada en las propiedades estructurales. Por último, las muestras con peróxido de zinc (línea rosa) muestran características similares al óxido, con cambios significativos en los picos principales y la generación de distorsiones adicionales. Esto podría estar relacionado con la naturaleza oxidante del peróxido de zinc, que puede interactuar de manera más agresiva con los sitios superficiales de la zeolita (Bergs et al., 2017; De León Ramírez et al., 2024; Wolanov et al., 2013).

Al ampliar la región entre 7.0° y 7.4° en 2θ , se observa que la señal correspondiente a la zeolita NaA pura está centrada en una posición específica. Tras el tratamiento de intercambio iónico y los posteriores tratamientos del soporte, se detecta un desplazamiento sistemático de los picos hacia posiciones ligeramente menores o mayores en 2θ , dependiendo de la muestra. Este comportamiento es coherente con una variación en los parámetros de la celda unitaria, atribuible a la sustitución parcial de cationes sodio por cationes zinc. El tamaño y la carga de los nuevos cationes afectan la constante de red, generando una contracción o expansión de la estructura. Además, la presencia de óxidos o hidróxidos de zinc depositados puede introducir tensiones adicionales, contribuyendo a las distorsiones observadas en el difractograma.

En términos generales, los desplazamientos observados, tanto hacia ángulos mayores como menores, junto con la aparición de hombros en los picos principales, evidencian que las nanopartículas soportadas generan tensiones estructurales en la zeolita. Estas tensiones pueden interpretarse como una combinación de expansión de la celda unitaria (debido al intercambio iónico de cationes de mayor tamaño) y contracciones o distorsiones locales provocadas por la interacción de las nanopartículas con la superficie de la zeolita fenómeno observado también en Raman (Figura 15) (Alswat, Ahmad, Hussein, et al., 2017). Sin embargo, la presencia de los picos característicos de la estructura LTA en todas las muestras demuestra que la zeolita mantiene su integridad estructural, incluso después de ser sometida a tratamientos químicos y físicos intensos. Estos resultados destacan la capacidad de la zeolita NaA para soportar modificaciones estructurales sin perder su configuración cristalina esencial, lo que la convierte en un material prometedor para aplicaciones catalíticas y bactericidas.

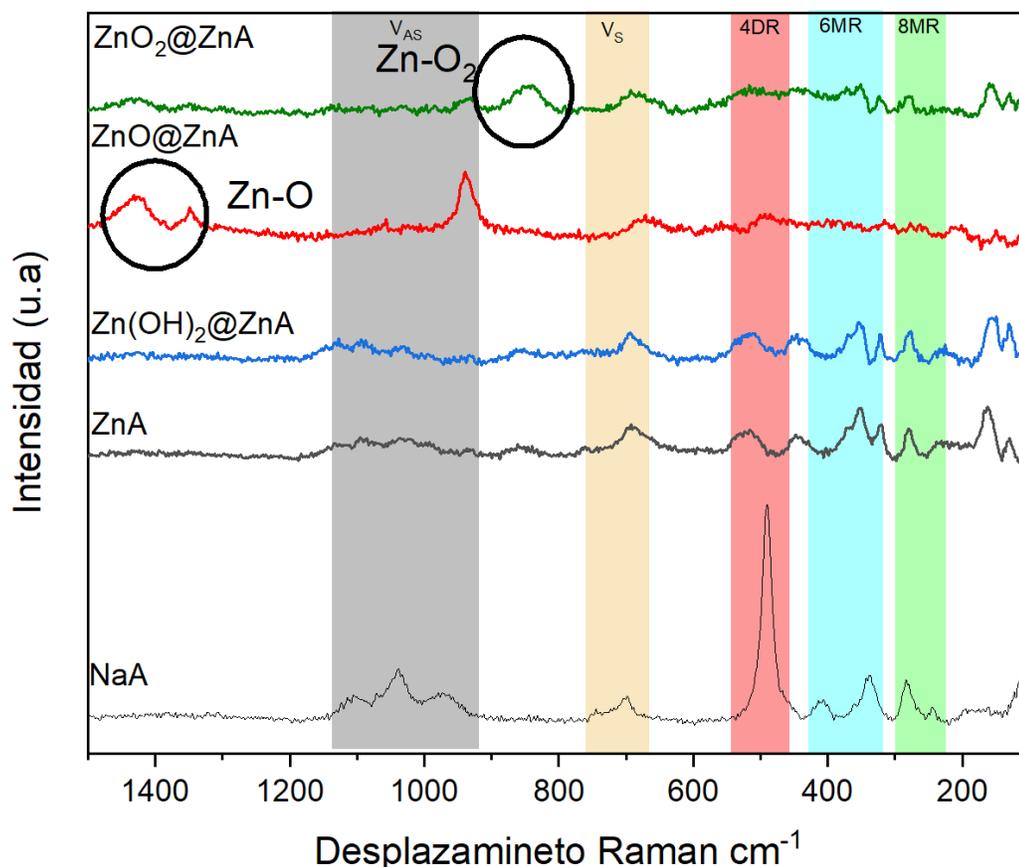


Figura 15: Espectros Micro-Raman de zeolita LTA intercambiada con Zn^{2+} por un método convencional (línea gris) posteriormente espectros con distintas especies de zinc $Zn(OH)_2@ZnA$ (línea azul), $ZnO@ZnA$ (línea roja) y $ZnO_2@ZnA$ (línea verde).

Además, las variaciones observadas en los patrones XRD pueden relacionarse con las propiedades funcionales de las muestras, como su actividad catalítica o su capacidad antimicrobiana. Los fenómenos observados mediante difracción de rayos X pueden corroborarse con espectroscopía micro-Raman, donde se detectan cambios en las unidades estructurales secundarias características de la zeolita NaA. Esta zeolita presenta un pico bien definido a 489 cm^{-1} , correspondiente al modo de vibración tipo "respiración" del anillo doble de cuatro miembros. La presencia de este pico indica que la estructura LTA de la zeolita conserva dicho anillo (Chaves et al., 2015). El anillo de la super jaula B de la zeolita NaA presenta modos de vibración Micro-Raman cercanos a 280 cm^{-1} la banda después del intercambio con zinc se observa que disminuye su intensidad lo cual es debido a la interacción con el zinc y la zeolita NaA, este comportamiento sigue aumentando dependiente de la cantidad de zinc y las partículas formadas que pueden perturbar la estructura de la super jaula (Poborchii, 1998; Poborchii & Fokin, 2022).

Las vibraciones del anillo de 6 miembros para $ZnO@ZnA$ y $ZnO_2@ZnA$ se atenúan, lo cual puede deberse a

la presencia de nanoagrupaciones de estas especies. Por otra parte, las especies introducidas ($\text{Zn}(\text{OH})_2$, ZnO , y ZnO_2) interactúan con los sitios activos de la zeolita, lo que modifica los modos vibracionales y genera picos específicos en el espectro Raman (Yeqing Wang et al., 2021). Las bandas más intensas relacionadas con Zn-O y Zn-O_2 , son características importantes para identificar cómo cada especie de zinc está presente.

Los cationes pequeños como zinc, magnesio o cadmio tienden a localizarse dentro o cerca del anillo de 6 miembros (sitio análogo a B), lo que resulta en una fuerte deformación de esta SBU y en la contracción de la celda unitaria, lo que, a su vez, resulta en una fuerte división de las bandas relacionadas con las vibraciones de estiramiento asimétrico y en un aumento del número de bandas intensivas relacionadas con las vibraciones de estiramiento y flexión simétricas. Los fenómenos en las imágenes TEM (Figura 16) demuestran que la estructura cúbica no es claramente visible.

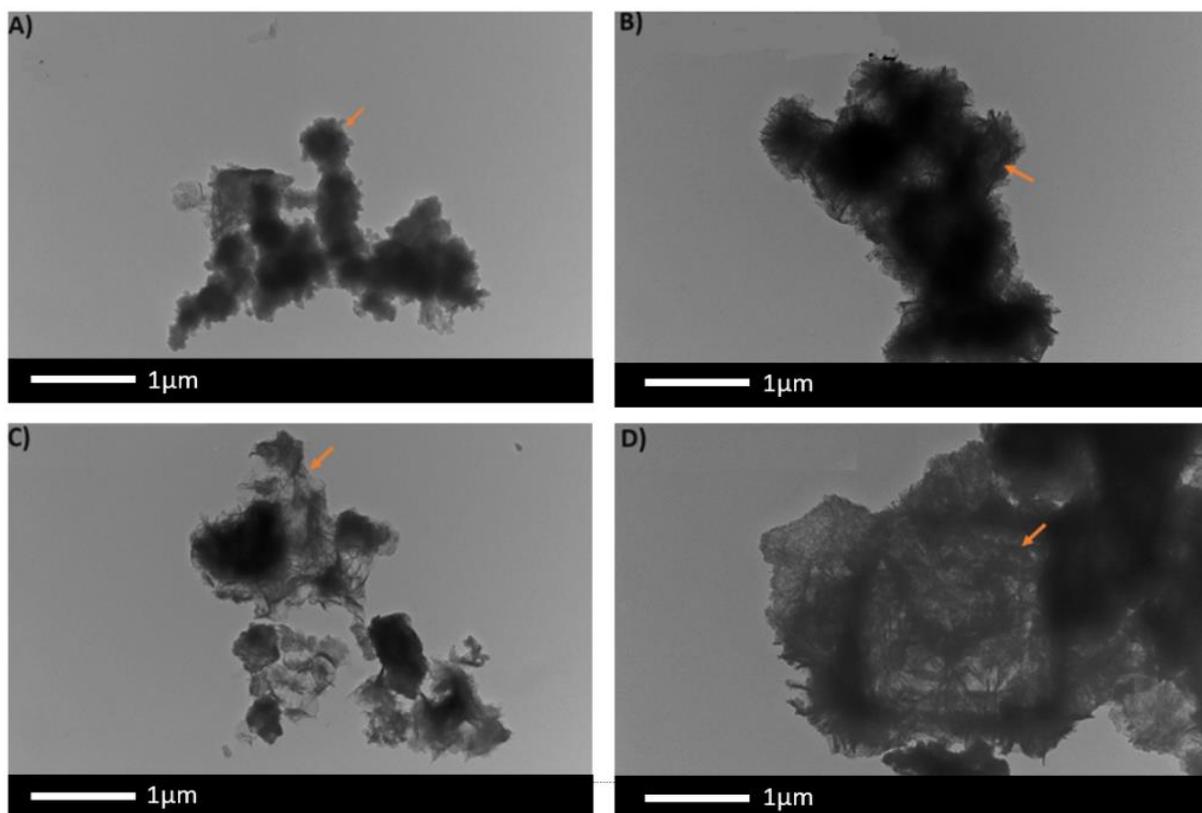


Figura 16: A) microscopía electrónica de transmisión de zeolita LTA intercambiada con Zn^{2+} por un método convencional, micrografías después del tratamiento ultrasónico para depositar B) $\text{Zn}(\text{OH})_2@ZnA$, C) $\text{ZnO}@ZnA$ y D) $\text{ZnO}_2@ZnA$.

Sin embargo, se identifican zonas más oscuras, lo que indica la presencia de zinc. (Esmailzadeh et al.,

2022). Además, se observan partículas aglomeradas (flecha naranja), lo que se confirma con los datos de la Tabla 6, donde los análisis de EDS muestran un exceso de zinc superficial en comparación con los análisis de ICP. Esto sugiere la existencia de aglomerados fuera de la estructura de la zeolita. Por otro lado, las imágenes B, C y D revelan la aparición de estructuras alargadas similares a "gusanos" en las muestras de zeolita LTA intercambiada con Zn, especialmente después del tratamiento ultrasónico. Esta observación es consistente con los análisis de espectroscopía microRaman y de energía dispersiva de rayos X (EDS), que sugieren la formación de especies como ZnO, Zn(OH)₂ y ZnO₂ dentro de la matriz zeolítica. La formación de estas estructuras está estrechamente relacionada con la concentración de zinc en la muestra y con la energía inducida por la cavitación ultrasónica (Díaz & Mayoral, 2011).

Tabla 6: Análisis químico a partir de espectroscopia de emisión óptica de plasma acoplado inductivamente (ICP-OES) y espectroscopia de rayos X de dispersión de energía (EDS).

Muestra	Técnica	% atómico					Radios Molares
		Na	Si	Al	O	Zn	Formula química
NaA	EDS	11	11	11	65	0	Na ₁₂ [Al ₁₂ Si ₁₂ O ₄₈]
	ICP-OES	33	33	33	-	0	Na ₁₂ [Al ₁₂ Si ₁₂ O ₄₈]
ZnA	EDS	2	9	9	64	16	Na ₄ Zn ₄ [Al ₁₂ Si ₁₂ O ₄₈]@Zn ₈
	ICP-OES	4	26	25	-	4	Na ₂ Zn ₉ [Al ₁₂ Si ₁₂ O ₄₈]
ZnA@Zn(OH) ₂	EDS	2	10	10	68	9	Zn ₆ [Al ₁₂ Si ₁₂ O ₄₈]@Zn ₁₉ O ₁₉
	ICP-OES	10	23	24	-	42	Na ₆ Zn ₃ [Al ₁₂ Si ₁₂ O ₄₈]@Zn ₆ O ₆
ZnA@ZnO	EDS	4	8	8	65	16	NaZn ₆ [Al ₁₂ Si ₁₂ O ₄₈]@Zn ₃₀ O ₃₀
	ICP-OES	2	17	17	-	65	Na ₂ Zn ₅ [Al ₁₂ Si ₁₂ O ₄₈]@Zn ₁₃ O ₁₃
ZnA@ZnO ₂	EDS	2	10	10	68	10	Zn ₆ [Al ₁₂ Si ₁₂ O ₄₈]@Zn ₁₅ O ₃₀
	ICP-OES	4	25	24	-	39	NaZn ₆ [Al ₁₂ Si ₁₂ O ₄₈]@Zn ₄ O ₄

Todos los valores fueron redondeados a la mínima cantidad de dígitos significativos para mayor comodidad y simplificación.

Los análisis de EDS y de ICP-OES confirman un aumento progresivo del contenido de Zn en la zeolita a medida que se incrementa la concentración de Zn en la solución de intercambio y se somete a ultrasonido. En particular, en las muestras ZnA@Zn(OH)₂ y ZnA@ZnO₂ se observa una mayor presencia de Zn, lo que coincide con la aparición de estructuras alargadas en TEM. Esto sugiere que el ultrasonido no solo facilita la deposición de especies de Zn en la superficie de la zeolita, sino que también promueve su crecimiento isotrópico, probablemente a través de mecanismos de nucleación y agregación inducidos por cavitación (Behin et al., 2016; Wei et al., 2024).

Desde un punto de vista estructural, la espectroscopía Micro-Raman muestra modificaciones en las unidades estructurales básicas (SBU) de la zeolita LTA tras la incorporación de Zn. Se observan cambios en los modos vibracionales del anillo doble de cuatro miembros a 489 cm⁻¹, lo que indica una interacción

directa entre los cationes Zn y la red aluminosilicatada. Además, la disminución en la intensidad de la banda en 280 cm^{-1} sugiere que las especies de Zn afectan la estabilidad de la superjaula B de la zeolita, lo que podría favorecer la aparición de nanoestructuras en su interior o en su superficie. Estos hallazgos refuerzan la hipótesis de que la formación de estructuras alargadas está vinculada a la interacción del Zn con los sitios activos de la zeolita y a su posterior reorganización bajo la energía mecánica inducida por el ultrasonido.

En este contexto, la existencia de Zn(OH)_2 y ZnO_2 es particularmente significativa, dado que estas especies pueden funcionar como precursores de ZnO en condiciones de alta energía. Se ha registrado que el Zn(OH)_2 puede sufrir un proceso de deshidratación y convertirse en ZnO, mientras que ZnO_2 tiene la capacidad de descomponerse parcialmente en ZnO bajo determinadas condiciones. Estos procesos podrían aclarar la morfología fibrosa observada en TEM, dado que el ultrasonido puede inducir la formación de nanoagregados de ZnO con crecimiento direccional. Asimismo, el descenso del contenido de Na en las muestras tratadas con Zn y ultrasonido sugiere que el Zn está sustituyendo de manera efectiva a los cationes de Na en la estructura zeolítica, lo que podría provocar una redistribución de cargas y fomentar el autoensamblaje de nanoestructuras de ZnO/ZnO_2 . La combinación de intercambio iónico y tratamiento con ultrasonidos en la zeolita LTA modificada con Zn conduce a la creación de estructuras alargadas que podrían ser atribuidas a nanoagregados de ZnO/ZnO_2 .

La creación de dichas estructuras tiene una relación estrecha con la cantidad de Zn y con la interacción de este con los sitios activos de la zeolita. Las modificaciones estructurales detectadas por Micro-Raman y EDS indican que la existencia de Zn influye en la estabilidad de la red zeolítica, promoviendo la nucleación y expansión de las especies de Zn en formas anisotrópicas. Para verificar la composición precisa de estas estructuras y su vínculo con la matriz zeolítica, es necesario confirmar su vínculo con la matriz zeolítica (Hsu & Wu, 2005). El estudio de las isothermas de adsorción adquiridas para las distintas muestras proporciona datos cruciales acerca de la estructura porosa de los materiales estudiados (Tabla 7).

Tabla 7. Análisis del tipo de bucle e interpretación de las isothermas de las muestras.

Muestra	Tipo de bucle	Interpretación principal
(ZnA)	H4	Mezcla de microporos y mesoporos, con poros tipo ranura.
(Zn(OH)_2 @ZnA)	H3	Mesoporos desordenados abiertos, cristales agregados o orden aleatorio.
(ZnO@ZnA)	H3	Similar a B, pero con mesoporos más pequeños o parcialmente bloqueados.
(ZnO_2 @ZnA)	H4	Microporos dominantes, con mesoporos delgados poco accesibles.

Por lo general, las curvas exhiben rasgos propios de isothermas de tipo IV, lo que señala que los materiales

tienen una mesoporosidad predominante. La existencia de conexiones de histéresis en todos los gráficos ratifica la presencia de mesoporos y ofrece datos acerca de la disposición y forma de estos (Mielby et al., 2014). La isoterma de tipo IV (Figura 17 A) denota una aportación significativa de microporos y mesoporos, lo que se manifiesta en los datos de área superficial y volumen de poro logrados. El valor de S_{micro} de $204.222 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ y V_{micro} de $0.111 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ evidencia la existencia de microporos, mientras que la mesoporosidad también es notable con S_{meso} de $246.738 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ y V_{meso} de $0.061 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$. El lazo de histéresis examinado indica una estructura con mesoporos bastante homogéneos y distribuidos adecuadamente, probablemente con poros de forma cilíndrica, lo que es propio de un lazo de tipo H1 (Schlumberger & Thommes, 2021).

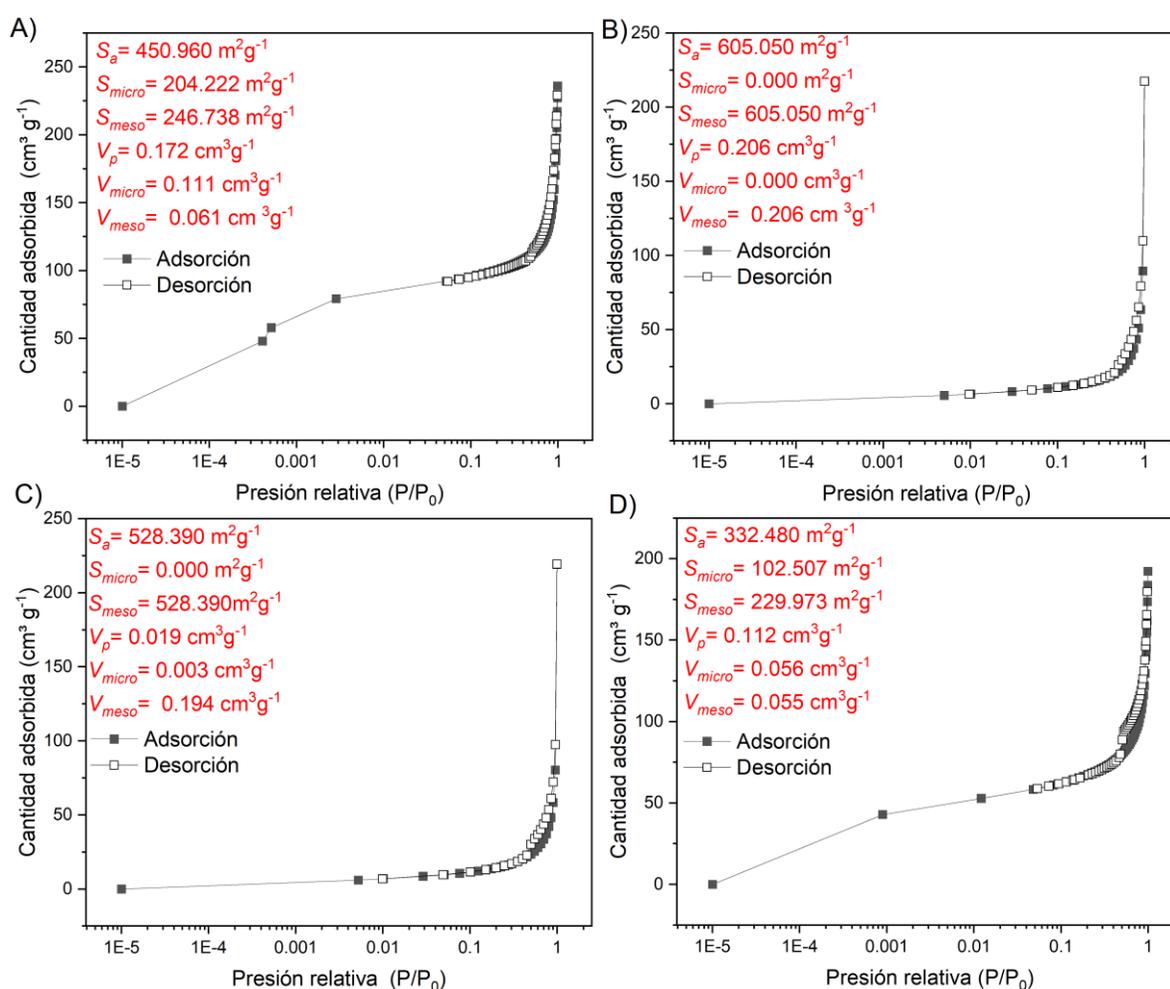


Figura 17 : Isothermas de adsorción de: A) zeolita LTA intercambiada con Zn^{2+} , por un método convencional, y mediante tratamiento ultrasónico para depositar $\text{Zn}(\text{OH})_2@ZnA$ C) $\text{ZnO}@ZnA$ y D) $\text{ZnO}_2@ZnA$.

Por otro lado, se observa una isoterma completamente mesoporosa, sin contribución de microporos,

como lo indican los valores de S_{micro} y V_{micro} de 0.000 (Figura 17B). La totalidad de la adsorción se debe a los mesoporos, con valores de S_{meso} de $605.050 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ y V_{meso} de $0.206 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$. El lazo de histéresis es amplio y aparece en presiones relativas altas, lo que sugiere una estructura de poros cilíndricos bien distribuidos, característico de una histéresis tipo H1 (Schlumberger & Thommes, 2021).

La alta superficie específica indica que este material podría ser útil en aplicaciones que requieran una gran área de contacto con el adsorbato. Además, se muestra un comportamiento mesoporoso, con S_{micro} y V_{micro} prácticamente nulos, y una contribución mesoporosa con S_{meso} de $528.390 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ y V_{meso} de $0.194 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ (Figura 17C) sin embargo, la forma del lazo de histéresis sugiere la presencia de mesoporos con cuellos estrechos o estructuras más complejas, lo que se asocia a una histéresis tipo H2. Este tipo de estructura puede influir en la eficiencia de adsorción y desorción, ya que la presencia de cuellos puede dificultar la liberación del gas adsorbido, generando un proceso de desorción retardado.

La combinación de microporos y mesoporos, con valores de S_{micro} de $102.507 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ y V_{micro} de $0.056 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$, y S_{meso} y V_{meso} alcanzan valores de $229.973 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ y $0.055 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$, respectivamente después de añadir las partículas de ZnO_2 (Figura 17D), además el valor de la histéresis es menos pronunciada en comparación con las otras especies, lo que sugiere una menor mesoporosidad relativa. Sin embargo, la presencia de microporos influye en el comportamiento de adsorción a bajas presiones relativas, indicando que este material podría ser adecuado para aplicaciones que requieran una combinación de adsorción en microporos y mesoporos (Schlumberger & Thommes, 2021; Thommes et al., 2015). El soporte de ZnO , Zn(OH)_2 y ZnO_2 no solo modifica la disposición de los poros, sino que además afecta la accesibilidad y la habilidad de adsorción del material. El estudio de histéresis indica que la reestructuración estructural provocada por el ultrasonido fomenta la creación de mesoporos con distinto nivel de conectividad, lo cual afecta la eficacia de la adsorción.

El estudio de espectroscopía UV-Vis facilitó la identificación de diversas especies de Zn en la zeolita NaA después del proceso de intercambio iónico y tratamiento con ultrasonidos. Específicamente, los espectros obtenidos evidenciaron bandas distintivas que corroboran la creación de Zn(OH)_2 , ZnO y ZnO_2 en la estructura de la zeolita. ZnA presenta una absorción distinta (color verde) (Figura 18A), en contraste con el espectro de $\text{Zn(OH)}_2@\text{ZnA}$ (Figura 18B) (color rojo), que presenta una respuesta óptica diferente, lo que indica que la adición de Zn altera la absorción propia de la zeolita NaA. Igualmente, la presencia de bandas nuevas corrobora la existencia de Zn(OH)_2 , en línea con investigaciones anteriores (Faheem et al., 2022). Además, el espectro de descomposición de las absorciones en todas las muestras muestra fluctuaciones en la intensidad, lo que indica una intensa interacción entre las especies de Zn y la estructura original de

NaA. (Chen et al., 2015; Fejes et al., 2002).

La variación espectral lograda al restar el espectro de NaA al de ZnO@ZnA , lo que facilita la identificación de bandas estas señales señalan ZnO (Figura 18C), fortaleciendo la hipótesis de que este compuesto se encuentra en la matriz zeolítica (Aldabahi et al., 2020; Chen et al., 2015). También se demostró el impacto del tratamiento con ultrasonidos en la producción de especies de Zn en la muestra $\text{ZnO}_2@ZnA$ (Figura 18D), en la que se detectaron bandas parecidas a las previamente reportadas para nanopartículas de peróxido de zinc obtenidas bajo condiciones de ultrasonido (Ramírez et al., 2020). Esta conducta indica que el procedimiento utilizado no solo promueve la deposición de Zn en la zeolita, sino que también provoca alteraciones estructurales que impactan la interacción de estas especies con la matriz de zeolita.

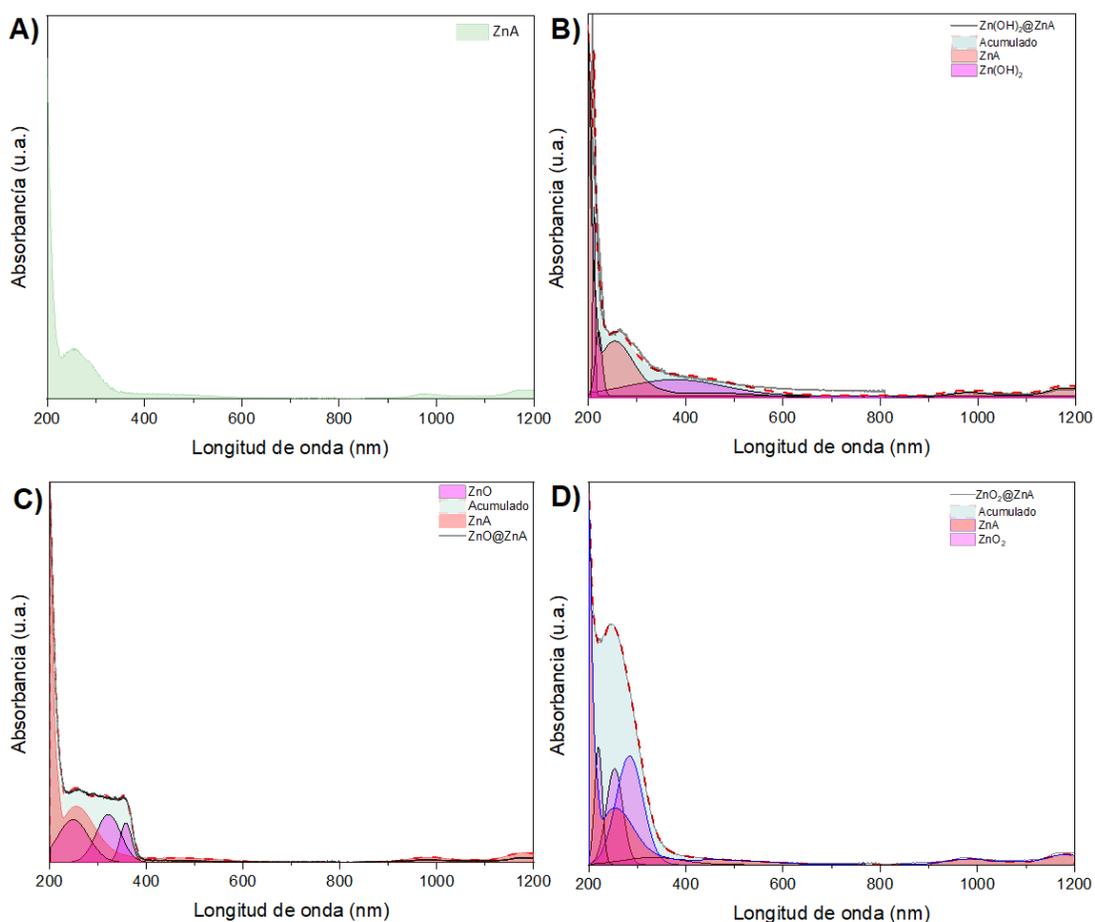


Figura 18: Espectros de UV-Vis-NIR de A) zeolita LTA intercambiada con Zn^{2+} , por un método convencional, y mediante tratamiento ultrasónico para depositar B) $\text{Zn}(\text{OH})_2@ZnA$ C) ZnO@ZnA y D) $\text{ZnO}_2@ZnA$.

Los valores del hueco de banda (E_g) obtenidos para las distintas muestras indican un desplazamiento en la energía de la banda prohibida tras la incorporación de especies de Zn en la zeolita NaA (Capítulo

anterior). La zeolita ZnA presenta dos valores característicos de hueco de banda: 3.5 eV y 5.6 eV (Figura 19A). Las muestras ZnA(O₂) y ZnA(OH) fueron obtenidas únicamente en presencia de ultrasonidos. En estos casos, el hueco de banda fue de 5.6 eV para ZnA(O₂) y para ZnA(OH), lo que sugiere una ligera o nula modificación en la estructura electrónica del material, debido a la interacción ultrasónica. En el caso de ZnO@ZnA (Figura 19D), se obtiene un hueco de banda de 3.2 eV, mientras que ZnO₂@ZnA (Figura 19E) presenta un valor de 3.2 eV. Finalmente, la muestra Zn(OH)₂@ZnA (Figura 19F) muestra valores de 3.1 eV y 5.7 eV, lo que sugiere una combinación de fases.

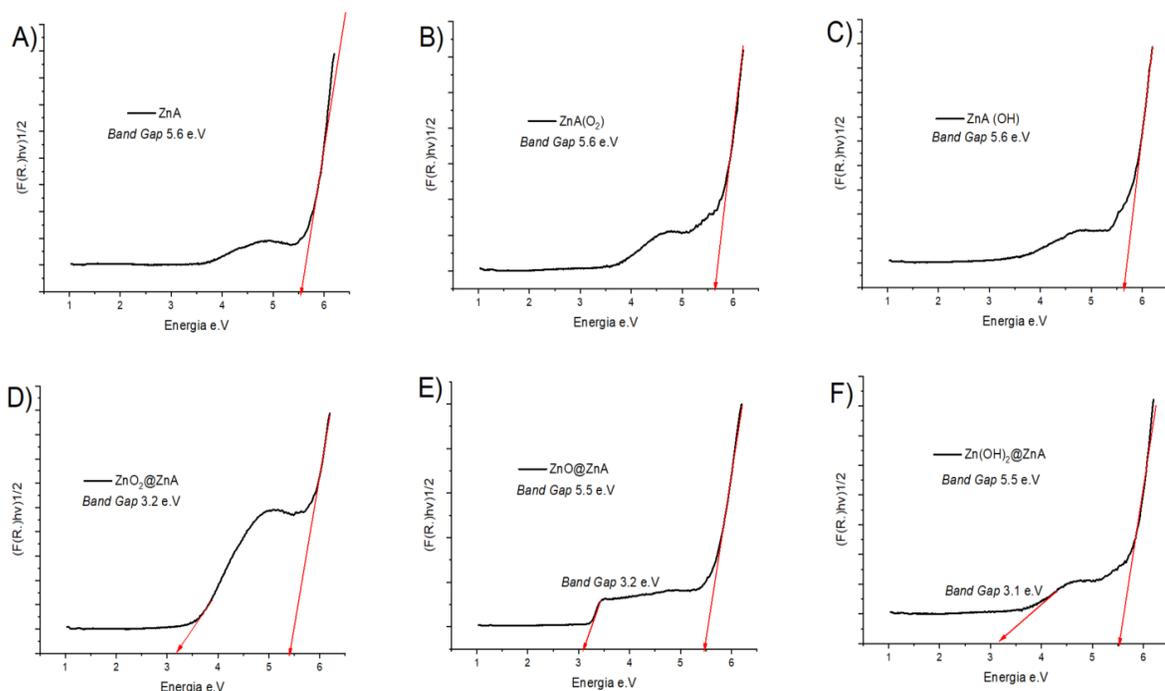


Figura 19: Espectros de reflectancia difusa transformados por la función de Kubelka-Munk para la determinación del hueco de banda (E_g) de las muestras sintetizadas: (A) Zeolita ZnA, (B) ZnA(O₂) obtenido mediante ultrasonido, (C) ZnA(OH) obtenido mediante ultrasonido, (D) ZnO₂@ZnA, (E) ZnO@ZnA, y (F) Zn(OH)₂@ZnA.

Estos resultados confirman que los tratamientos aplicados, así como el uso de ultrasonidos en ciertos casos, modifican la estructura electrónica de los materiales. La ligera disminución en los valores del hueco de banda, en comparación con la zeolita pura, puede atribuirse a efectos de confinamiento cuántico y a la posible recombinación de bandas, lo que disminuye la distancia entre las bandas de valencia y conducción (Rahman et al., 2018).

La eliminación de agua adsorbida y estructural se puede observar en dos etapas (Figura 20A) la primera pérdida de peso ocurre en el rango de 80 a 130 °C y se atribuye a la eliminación de moléculas de agua

débilmente unidas en la superficie de la zeolita y en los poros. Esta etapa está presente en todas las muestras y representa una pequeña fracción de la pérdida de peso total. La segunda pérdida de peso, observada entre 160 y 330 °C, se debe a la eliminación de moléculas de agua más fuertemente retenidas dentro de los canales de la zeolita y aquellas coordinadas con los cationes intercambiados. Esta interacción sugiere que los cationes de Zn^{2+} dentro de la estructura modificada influyen en la estabilidad térmica y en la capacidad de retención de agua de la zeolita.

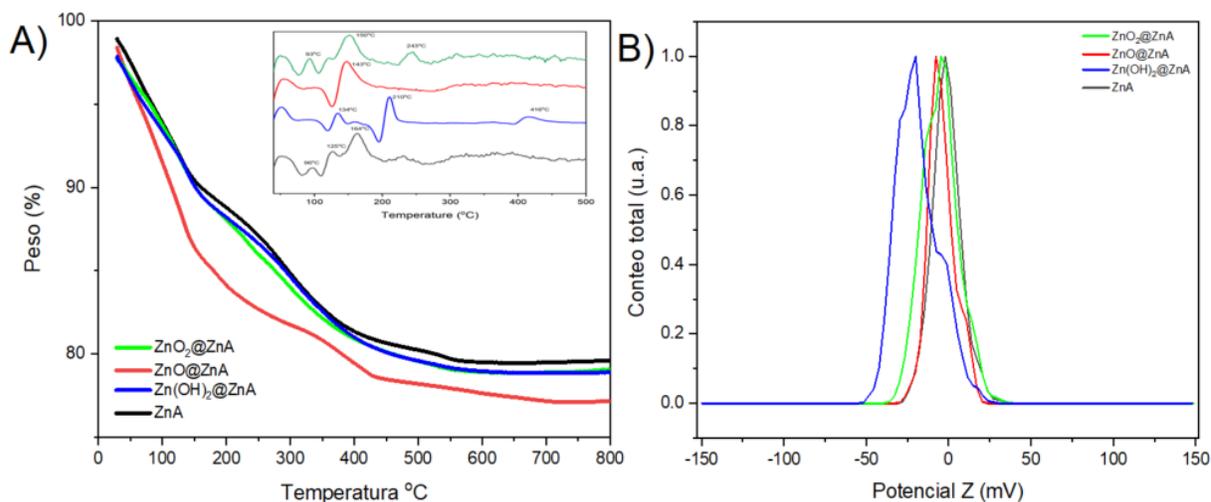


Figura 20: La imagen A muestra el comportamiento del análisis termogravimétrico de la zeolita intercambiada antes y después de aplicación de ultrasonido para el soporte de las distintas especies, la imagen B muestra la potencial zeta (ζ) y los desplazamientos después del tratamiento.

Comparando las curvas de TGA, se observa que la muestra ZnO@ZnA presenta una mayor estabilidad térmica en comparación con ZnO₂@ZnA y Zn(OH)₂@ZnA, lo que puede atribuirse a diferencias en la interacción de las especies de Zn con la matriz de la zeolita. La descomposición térmica diferenciada de cada material sugiere que la incorporación de Zn en diversas formas modifica la estabilidad de la zeolita y su capacidad de retención de agua, lo que puede influir en su comportamiento en aplicaciones de adsorción (Benaliouche et al., 2015). El estudio de la segunda derivada (incluida en el gráfico) facilita la identificación de los sucesos térmicos vinculados a la pérdida de agua en la zeolita ZnA y sus formas alteradas con mayor exactitud.

Se pueden apreciar picos claramente establecidos entre 80-130 °C, lo que corrobora la expulsión de agua físicamente adsorbida. Adicionalmente, en la zona de 160-330 °C, los picos más marcados en las muestras alteradas con ZnO y ZnO₂ insinúan una interacción más intensa entre el agua y los cationes intercambiados, lo que sugiere una estabilidad térmica superior de estas especies. El análisis de las ubicaciones y

magnitudes de los picos en la segunda derivada pone de relieve las variaciones en la descomposición térmica de las muestras, evidenciando el impacto del tipo de especie de Zn que se incorpora en la matriz de la zeolita, ya que cada una de las especies puede perder oxígeno a cierta temperatura (Faheem et al., 2022; Hsu & Wu, 2005).

Las diferencias pueden evaluarse a través del ζ , donde ZnA presenta una carga positiva, lo que indica que la superficie se encuentra con carga positiva al entrar en contacto con el agua, debido a los iones de sodio (Na) en los sitios de intercambio. Sin embargo, cuando se introduce Zn, la carga superficial ζ se vuelve más negativa, revelando especies O^- , lo que implica que las especies MO^- están presentes en exceso en la superficie. Así, al aumentar las propiedades hidrófilas de una zeolita, se espera que la carga se haga más positiva, distribuyéndose entre varias especies superficiales. Aunque el gráfico ζ muestra dos distribuciones de partículas cargadas negativamente, la deconvolución del espectro UV-Vis de ZnA sugiere que se puede anticipar un intervalo más amplio en términos de tamaño y forma de las partículas, debido a la forma asimétrica del pico.

3.5 Conclusiones parciales

La zeolita LTA sintetizada en su forma sódica con una relación Si/Al de 1:1 fue modificada con especies de Zn mediante un tratamiento ultrasónico. Las nanopartículas de $Zn(OH)_2$, ZnO y ZnO_2 , bajo condiciones específicas, fueron sintetizadas y soportadas con alta dispersión dentro de la zeolita NaA, obteniendo tres muestras distintas ($Zn(OH)_2@NaA$, $ZnO@NaA$ y $ZnO_2@NaA$, respectivamente). El tratamiento ultrasónico aplicado no afectó la morfología de la zeolita, depositando eficazmente las especies deseadas de zinc dentro de la estructura de NaA. Sin embargo, para aumentar la concentración de las especies de Zn depositadas, se requieren más estudios. Es un desafío sintetizar selectivamente nanopartículas de $Zn(OH)_2$ o ZnO_2 sin obtener la fase competidora de ZnO. Las zeolitas modificadas con Zn exhibieron una estructura policristalina con distorsiones causadas por las nanopartículas. El tamaño de los poros de NaA se vio significativamente afectado, aumentando tanto el tamaño de los poros como el área superficial. Esto podría mejorar las propiedades de adsorción y ópticas de la NaA modificada con Zn. Así, esta metodología asistida por ultrasonido aplicada tiene potencial para sintetizar y soportar diferentes tipos de nanopartículas sobre zeolitas para diversas aplicaciones. Dado que ocurren efectos sinérgicos al combinar zeolitas con nanopartículas, se mejora las propiedades funcionales de los materiales resultantes. La investigación futura se centrará en optimizar la reacción de síntesis considerando la potencia ultrasónica, la temperatura y el tiempo, expandiendo su aplicabilidad en diferentes campos.

Capítulo 4. Actividad antimicrobiana de la zeolita LTA modificada por especies de zinc

4.1 Actividad Antimicrobiana

Las propiedades antimicrobianas de todas las muestras se evaluaron mediante un ensayo de difusión en agar (Figura 21), y solo la muestra "sol." presentó un halo de inhibición que, en comparación con los controles, denota propiedades antimicrobianas. Según el ensayo, estas propiedades están asociadas con la difusión de iones, lo que significa que el resto de las muestras no producen especies antimicrobianas capaces de difundirse a través del agar sólido. Este es un fenómeno que rige la inhibición del crecimiento bacteriano de diversas especies de Zn (Balouiri et al., 2016; Parvekar et al., 2020).

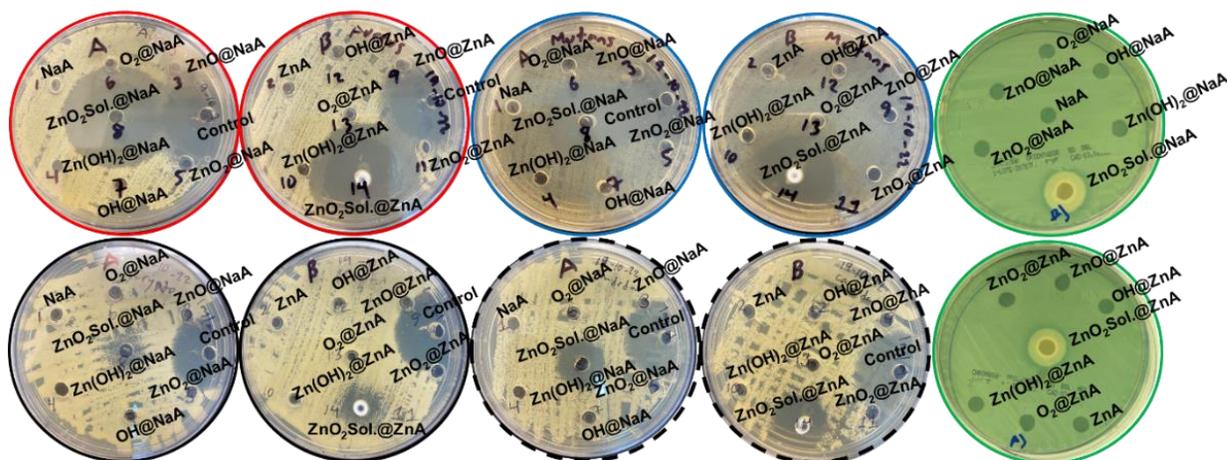


Figura 21: Actividad antimicrobiana de la zeolita LTA modificada con Zn en las series NaA (A) y ZnA (B) contra cinco cepas diferentes: *Staphylococcus aureus* (línea roja), *Streptococcus mutans* (línea azul), *Enterococcus faecalis* (línea verde), *Cryptococcus spp.* (línea negra) y *Candida albicans* (línea negra discontinua).

En el contexto de las partículas de ZnO , $Zn(OH)_2$ y ZnO_2 , la liberación de Zn^{2+} activo surge como uno de los principales mecanismos de inhibición del crecimiento bacteriano. Esta liberación está influenciada por la concentración de especies de Zn y la presencia de especies solubles en el medio (Pasquet et al., 2014). Una variable importante que explica la ausencia de inhibición en los resultados obtenidos es que las especies de ZnO_2 exhiben un mecanismo adicional, en comparación con las demás, ya que liberan especies de peróxido desde su superficie. En consecuencia, los peróxidos generados penetran las membranas celulares

de bacterias y hongos, activando una cascada de reacciones que conduce a la muerte celular bacteriana (El-Shounya et al., 2019b). Este efecto, relacionado con la activación de una reacción tipo Fenton, ha sido previamente estudiado en diversas bacterias (Jannesari et al., 2023). Además, este efecto se ve potenciado por la solubilidad de las especies en solución, lo que facilita su interacción con el agua (Pasquet et al., 2014). Es importante destacar que el ZnO_2 demostró inhibición contra cepas fúngicas resistentes, las cuales son de gran relevancia clínica en pacientes inmunosuprimidos. Actualmente, se siguen estudiando nuevos métodos para erradicar estas cepas de manera más eficiente, con el objetivo de salvar vidas (Pappas et al., 2015; Perfect et al., 2010).

Los experimentos se repitieron en un ensayo en caldo (Figura 22) para garantizar y evaluar los mecanismos de interacción superficial y abordar la baja o nula interacción zeolita-bacteria observada en el ensayo de difusión en agar. Mediante inspección, la muestra NaA mostró una disminución en la absorbancia, atribuida a la adsorción de microorganismos en la superficie de la zeolita (Kubota et al., 2008). Un análisis detallado revela que esta adsorción depende del tamaño y del área superficial específica de la zeolita NaA (Belaabed et al., 2016).

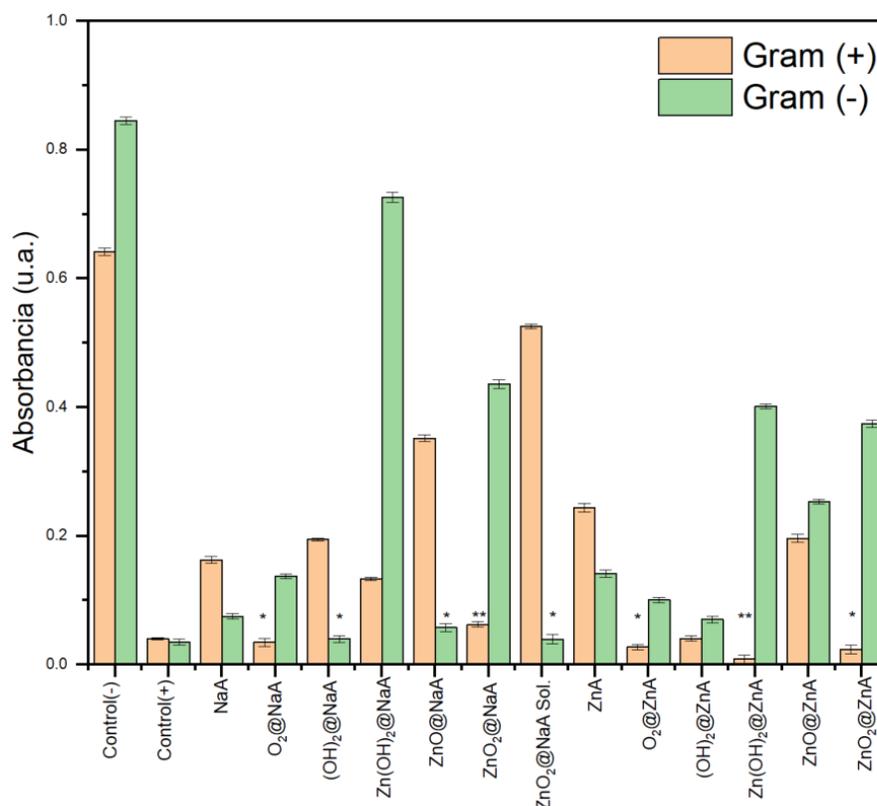


Figura 22: Actividad antibacteriana contra *E. coli* y *E. faecalis* de la zeolita NaA, modificada con especies de Zn, soportadas mediante tratamientos ultrasónicos realizados por triplicado mediante el método de siembra en caldo. El asterisco indica que las mediciones no son significativamente diferentes ($p > 0.05$ para * y $p > 0.1$ para **) en comparación con el efecto deseado (control positivo).

Además, otro factor directamente relacionado con la disminución en la absorbancia es la inhibición bacteriana, influenciada por la composición de la zeolita con especies metálicas intercambiadas. Los metales intercambiados dentro de la zeolita desempeñan un papel crucial en la inhibición bacteriana (Oheix et al., 2022).

Los resultados en los ensayos en caldo (Figura 22) detectaron una mayor actividad antimicrobiana, mostrando una mayor inhibición del crecimiento bacteriano que en el ensayo de difusión en agar, e incluso muerte celular. Esto sugiere diferentes mecanismos de acción en el caldo en comparación con el ensayo de difusión. La mayor probabilidad de interacción entre las partículas dispersas y las bacterias se ve favorecida por el movimiento browniano, que activa un mecanismo de interacción superficial para el estudio de la inhibición del crecimiento en el ensayo en caldo. No obstante, las muestras con partículas de ZnO_2 siguen exhibiendo las mejores propiedades antibacterianas bajo las condiciones evaluadas (Belaabed et al., 2016; Oheix et al., 2022; Rittner et al., 1998).

En contraste, el sodio intercambiado en la zeolita NaA, según estudios previos, no influye directamente en la inhibición bacteriana y se usa como control (Daou et al., 2020). Este estudio demostró que la zeolita NaA adsorbe bacterias en su superficie, lo que se puede explicar por las cargas eléctricas tanto de las bacterias como de las zeolitas. Los ensayos en caldo (Figura 22) muestran una mayor afinidad de la zeolita NaA por bacterias Gram-positivas, que exhiben una carga superficial positiva debido a la interacción de residuos de aminoácidos en los peptidoglicanos (Sawyer et al., 2019). El potencial ζ positivo medido en la zeolita NaA (Figura 11) confirma esta interacción con bacterias Gram-positivas. Por el contrario, las bacterias Gram-negativas, que generalmente poseen una carga superficial negativa debido a la presencia de grupos fosfato en sus fosfolípidos de membrana, son repelidas por la superficie de la zeolita NaA (Sawyer et al., 2019).

Esto indica que la zeolita NaA exhibe un efecto bacteriostático al restringir los nutrientes vitales y limitar el crecimiento. Este efecto es resultado de la adsorción sin activar mecanismos de muerte celular (Baba et al., 2020; Belaabed et al., 2016). Curiosamente, se observa una tendencia similar cuando la zeolita NaA se somete a un proceso de intercambio iónico (ZnA), permitiendo un leve aumento del crecimiento bacteriano debido a la limitación de sitios de adsorción de nutrientes por el intercambio de Zn^{2+} . Esto confirma que los cristales cúbicos de zeolita A decorados con Zn inhiben tanto a bacterias Gram-negativas como Gram-positivas, demostrando su potencial como agente antimicrobiano.

En cuanto a las muestras preparadas mediante el método sonoquímico para depositar diferentes especies

de Zn (ZnO , Zn(OH)_2 y ZnO_2) sobre la zeolita NaA, se observaron cambios en la inhibición, lo que llevó a una actividad bactericida dependiente del tratamiento con especies de Zn. Los diferentes efectos pueden resultar de factores dependientes de la concentración de Zn o del tipo de partículas, como la especie de Zn utilizada. La adsorción bacteriana depende de la carga superficial, la textura superficial, el tamaño y el tipo de partículas (Yusof et al., 2019). En particular, se sabe que las especies de ZnO son agentes efectivos para combatir selectivamente bacterias Gram-negativas, mediante múltiples mecanismos de acción que van desde la liberación de Zn^{2+} hasta la emisión de especies reactivas de oxígeno (ROS). Estos mecanismos pueden activarse dentro de la bacteria por difusión o en la superficie (Pillai et al., 2020). En contraste, este mecanismo de difusión no puede afectar la membrana celular de bacterias Gram-positivas, que presentan una membrana citoplasmática con una capa gruesa de peptidoglicano. Esto contrasta con la pared más delgada de las bacterias Gram-negativas, que consta de dos membranas celulares: una membrana externa y una membrana plasmática con una fina capa de peptidoglicano (Yusof et al., 2019), lo que exhibe el mecanismo de acción selectivo en la membrana de bacterias Gram-negativas para el ZnO .

En cuanto a las muestras con Zn(OH)_2 , se observó una mayor inhibición que en aquellas con ZnO (Figura 22). Investigaciones previas (Nabipour & Hu, 2022) han documentado una correlación, respecto a la efectividad, contra bacterias Gram-positivas del Zn(OH)_2 cuando se organiza en estructuras en capas, sugiriendo un mecanismo de inhibición dependiente de las facetas cristalinas específicas para la actividad antimicrobiana contra cepas bacterianas Gram-positivas. Investigaciones anteriores han atribuido una mayor actividad antimicrobiana a las facetas polares (111) (Sengodan et al., 2022) cuando se exponen a estos materiales (Bharti Sharma et al., 2022).

En este estudio se analizan como muestras prometedoras las que contienen especies de $\text{ZnO}_2@\text{NaA}$ ya que presentaron más inhibición y además se observan cambios como el aumento en el ζ negativo de estas partículas mejora las interacciones electrostáticas, promoviendo la actividad bactericida contra bacterias Gram-positivas (Azizi-Lalabadi et al., 2019; Kubota et al., 2008; Mendes et al., 2022) ZnO_2 se distingue de otras especies de Zn por generar especies reactivas de oxígeno (ROS) y especies superóxido (O_2^- , OH^- , H_2O_2), induciendo estrés oxidativo mediante la formación de nanoburbujas dentro de las bacterias (Jannesari et al., 2020). Esto explica la significativa actividad inhibitoria de $\text{ZnO}_2@\text{NaA}$ contra bacterias Gram-positivas, atribuida a las interacciones de carga superficial con las membranas bacterianas (Ameh et al., 2022). El ZnO_2 se descompone en H_2O_2 , lo que potencialmente mejora la generación de ROS y la formación de nanoburbujas (Jannesari et al., 2023). Las partículas de $\text{ZnO}_2@\text{NaA}$, cuando no se secan, activan un mecanismo biocida no dependiente de la superficie (Balouiri et al., 2016; Parvekar et al., 2020). Las partículas en caldo siguen un mecanismo dependiente de la difusión, mostrando efectos bactericidas

contra bacterias Gram-negativas. Las partículas secas de $\text{ZnO}_2@NaA$ exhiben efectos bacteriostáticos contra bacterias Gram-positivas, contrastando con las interacciones ROS, la liberación de Zn^{2+} y los mecanismos de adsorción, lo que sugiere una mayor penetración a través de las membranas de bacterias Gram-negativas para una inhibición superior (Mubeen et al., 2021).

Por otro lado, las especies de ZnO_2 pueden coordinarse con enlaces iónicos y, por tanto, liberar iones en la solución que alcanzarían la membrana plasmática bacteriana (Azizi-Lalabadi et al., 2019), modificando la adsorción y, en consecuencia, el efecto antimicrobiano (Kubota et al., 2008). Además, se observó una inhibición más intensa contra bacterias Gram-positivas en la zeolita NaA intercambiada iónicamente con Zn tratada mediante ultrasonido en diferentes condiciones, depositando especies de Zn (ZnO , Zn(OH)_2 y ZnO_2). Esta observación vincula las interacciones electrostáticas entre bacterias Gram-positivas y la carga de las partículas. La interacción entre la carga superficial de las partículas y las bacterias Gram-positivas podría mejorar las interacciones, conduciendo a un efecto inhibitor más robusto.

Estos hallazgos proporcionan información valiosa sobre las interacciones entre las especies de Zn y las cepas bacterianas, sugiriendo que los mecanismos de difusión (ROS y Zn^{2+} liberado) son más eficientes para bacterias Gram-negativas, mientras que la adsorción superficial (daño a lípidos y proteínas y disrupción de membranas) beneficia la inhibición de bacterias Gram-positivas (Mendes et al., 2022).

La concentración de partículas $\text{ZnO}_2@NaA$ y $\text{ZnO}_2@NaA$ en solución mostró una acción precisa (Figura 23) y una inversión en la selectividad entre bacterias Gram-positivas y Gram-negativas. Las diferencias en la inhibición se deben a condiciones e interacciones específicas: el $\text{ZnO}_2@NaA$ seco mostró mayor selectividad contra bacterias Gram-positivas, mientras que $\text{ZnO}_2@NaA$ sin secar presentó mayor selectividad contra bacterias Gram-negativas. Este hallazgo indica que someter el material a un proceso de secado activa un proceso de adsorción en la membrana, mientras que la ausencia de secado favorece un mecanismo basado en la difusión que involucra la liberación de ROS y Zn^{2+} . Por lo tanto, es probable que la actividad antimicrobiana aumente debido a los mecanismos propuestos para el ZnO_2 (Jannesari et al., 2020). Al modificar la concentración en caldo de las mismas especies de ZnO_2 secas y resuspendidas ($\text{ZnO}_2@NaA$ no secas y redispersadas ($\text{ZnO}_2@NaA$ Sol.) a 1, 2, 7, 10 y 30 mg/mL, contra diferentes cepas, se detectó el mismo fenómeno de inversión a bajas concentraciones (≤ 2 mg/mL). En este intervalo, $\text{ZnO}_2@NaA$ (Sol.) mostró selectividad hacia *E. coli*, mientras que $\text{ZnO}_2@NaA$ presentó selectividad hacia *E. faecalis*. Curiosamente, ambos materiales exhibieron una actividad de amplio espectro para ambos tipos de bacterias a 30 mg/mL, lo que indica que los mecanismos empleados para la actividad bactericida pueden superarse con el aumento de la concentración. Así, incrementar la concentración hasta 30 mg/mL

puede provocar efectos de carga de partículas en ambos tipos de bacterias, facilitando la interacción bacteria-ZnO₂.

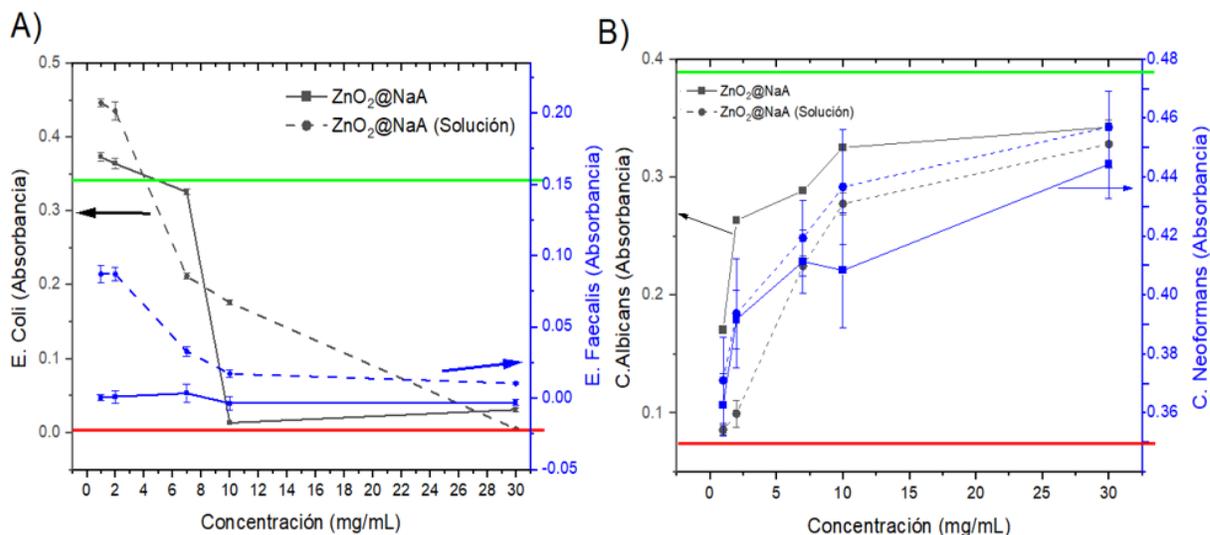


Figura 23: Inhibición bacteriana contra *E. coli* y *E. faecalis* de la zeolita preparada a partir de ZnO₂ en forma de polvo (ZnO₂@NaA) o sin el proceso de secado (ZnO₂@NaA Sol) y efecto antimicótico en diferentes concentraciones (mg/mL) contra *C. albicans* y *C. neoformans* B). Las líneas roja y verde indican los valores de absorbancia de los controles negativo y positivo, respectivamente. El control positivo corresponde al crecimiento microbiano sin material (condiciones óptimas de crecimiento), mientras que el control negativo fue realizado con un agente antimicrobiano estándar. Los valores permiten comparar la inhibición relativa inducida por los materiales evaluados. Se emplearon como controles positivos los antibióticos recomendados en los manuales para cada cepa ATCC®.

La actividad contra *E. coli* (Gram-negativa) puede atribuirse al aumento en la concentración de ROS y la liberación de Zn²⁺, que se desarrollan desde la superficie de las partículas por la generación de H₂O₂ y la corrosión del metal, respectivamente. Esto permite que las especies penetren la membrana celular bacteriana y desencadenen una cascada de señalización que induce la muerte celular programada (Kubota et al., 2008). Además, se sugiere que una disminución en la concentración mejora la actividad observada, produciendo una mayor selectividad hacia las cepas bacterianas esta misma tendencia se mantiene en la inhibición de hongos. Al analizar ZnO₂@NaA Sol., la inhibición de amplio espectro se ve favorecida por el aumento en la concentración, inhibiendo ambas cepas de manera más eficiente contra *E. coli*. Sin embargo, el fenómeno observado para *E. coli* indica que la inhibición total a concentraciones bajas se pierde al aumentar la concentración a 7 mg/mL debido a la aglomeración de las partículas, lo que impide la difusión y limita los mecanismos de inhibición (Taghizadeh et al., 2020).

Por otro lado, en el caso de *E. faecalis*, se observó una correlación directa entre el aumento de la concentración y la inhibición bacteriana. Así, se propone que la inhibición de bacterias ocurre mediante el

anclaje de ZnO₂@NaA a las bacterias, activando tres mecanismos principales de inhibición: adsorción superficial, liberación de ROS o liberación de Zn²⁺ desde los sitios de intercambio catiónico de la zeolita LTA o por corrosión de ZnO₂ (Lallo da Silva et al., 2019).

Se destaca la selectividad inhibitoria de ZnO₂@NaA para *E. faecalis* y de ZnO₂@NaA (Sol.) para *E. coli*. Además, ambos materiales presentaron una inhibición dependiente de la concentración del material y, como se mencionó anteriormente, independiente del sistema biológico. Por otro lado, al comparar la concentración y el tipo de bacteria, las diferencias sugieren que *E. coli* es más resistente al mecanismo de adsorción, ya que la acumulación de partículas limita el proceso de difusión (Mubeen et al., 2021).

Al comparar estos resultados con los obtenidos en hongos, las concentraciones más bajas sugieren una mayor inhibición del crecimiento, ya que se observa una mayor acción antimicótica al disminuir la concentración. Este comportamiento podría atribuirse a la difusión limitada provocada por la aglomeración de partículas (Taghizadeh et al., 2020). Esto sugiere que, en el caso de los hongos, el principal mecanismo de acción se debe a la liberación de ROS o de metales en solución, dado que se observó una menor inhibición en *C. neoformans*.

En contraste, para *C. albicans* se detectó una inhibición ligeramente mayor, especialmente con las partículas ZnO₂@NaA. El análisis ANOVA no detectó diferencias significativas entre los tres factores evaluados, concluyendo que los materiales, las concentraciones y los hongos no presentan un efecto de interacción. Sin embargo, en el caso específico de *C. albicans*, se observó una tendencia en la que una menor concentración genera un aumento en la inhibición, lo que sugiere la necesidad de futuras investigaciones para comprender el mecanismo de acción que conduce a la muerte celular a bajas concentraciones en todos los microorganismos. De acuerdo con la actividad antimicrobiana observada, se realizó una prueba de viabilidad de fibroblastos, con una exposición de 48 h, al material zeolítico tratado con Zn mediante ultrasonido. Los resultados mostraron que la zeolita NaA por sí sola no exhibe un efecto sobre la viabilidad de los fibroblastos. En contraste, cuando se deposita ZnO₂ sobre la zeolita, se observa una disminución del 80 % en la viabilidad celular en un periodo de 48 h. Esta disminución podría atribuirse a la toxicidad de las especies de ZnO₂.

Notablemente, el material muestra una tendencia en la que la viabilidad celular aumenta al disminuir la concentración. La viabilidad celular se refiere a la capacidad de las células para mantenerse vivas y funcionar correctamente, lo que puede evaluarse mediante cambios morfológicos o alteraciones en la permeabilidad de la membrana y el estado fisiológico (Johnson et al., 2013). Por el contrario, la viabilidad

celular disminuye drásticamente cuando $\text{ZnO}_2@NaA$ no se somete al proceso de secado. Por lo tanto, la actividad observada se atribuye a mecanismos de difusión que implican una mayor liberación de ROS y Zn^{2+} en la solución (Ruiz-Leyva et al., 2023). Estos resultados sugieren la necesidad de realizar investigaciones adicionales a concentraciones más bajas (menores a 0.1 mg/mL) para mejorar la viabilidad celular y esclarecer mejor un posible mecanismo de acción dependiente de la concentración. Estudios previos han demostrado que la toxicidad del ZnO_2 en líneas celulares presenta una alta actividad tóxica contra el ADN en concentraciones en el intervalo de μg (Makumire et al., 2014) Sin embargo, esta toxicidad puede reducirse cuando las partículas tóxicas de ZnO_2 se soportan sobre un material zeolítico no tóxico.

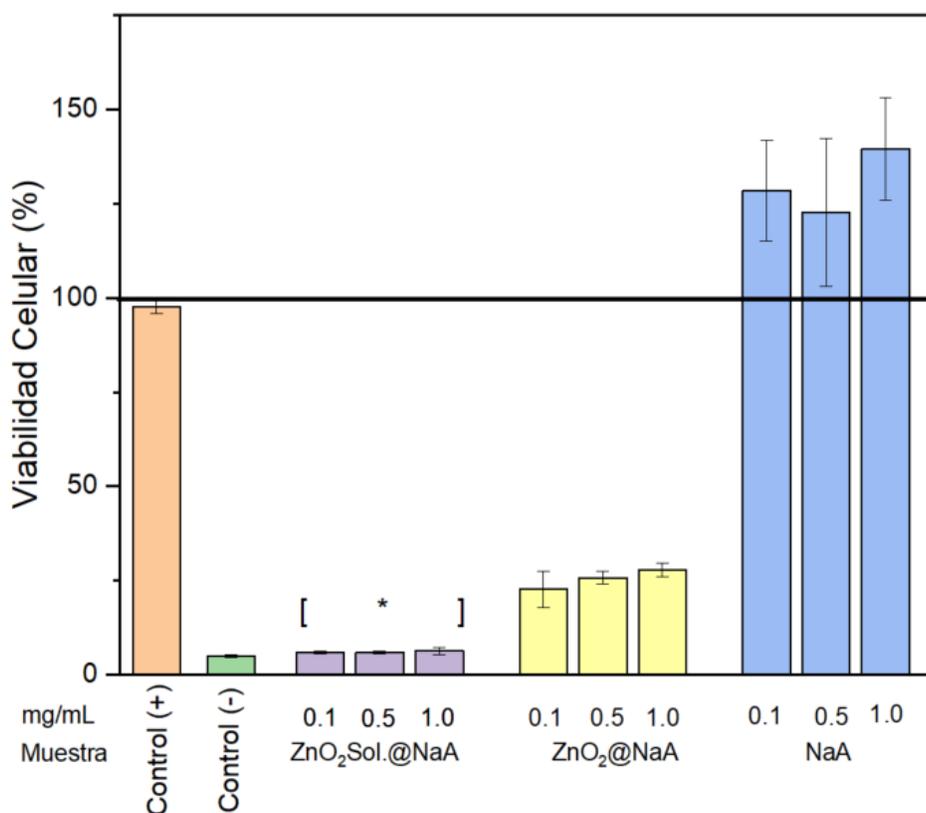


Figura 24: Viabilidad celular de fibroblastos realizada por triplicado, con una exposición de 48 h de fibroblastos a $\text{ZnO}_2@NaA$ y $\text{ZnO}_2@NaA$ Sol. a una concentración de 1 mg/mL. El asterisco indica que las mediciones no son significativamente diferentes ($p > 0.05$ para *) en comparación con el efecto no deseado (control negativo).

Además, la comparación de la morfología estrellada clásica de los fibroblastos (Figura 25), en diferentes tiempos (1, 10 y 24 h), mediante inspección visual, mostró que no se detectaron efectos tóxicos en las micrografías cuando se expusieron a NaA (Figura 25A). En cambio, en los fibroblastos expuestos a $\text{ZnO}_2@NaA$ Sol., se observó daño celular desde la primera hora (Figura 25C), con un aumento progresivo en la muerte celular a las 10 y 24 h, como era de esperarse. Por otro lado, cuando los fibroblastos fueron

expuestos a $\text{ZnO}_2@NaA$ durante 10 y 24 h (Figura 25B), se detectó una mezcla de células sanas y muertas (con y sin morfología estrellada). Estos resultados indican que la toxicidad esperada del ZnO_2 , cuando se combina con la zeolita NaA, puede reducirse (Makumire et al., 2014), retrasando la toxicidad del ZnO_2 de 24 a 48 h.

Dado que se ha estudiado previamente que el ZnO_2 a una concentración de 0.05 mg/mL presenta toxicidad tras una exposición de 24 h (Syama et al., 2013) en comparación con las 48 h requeridas para $\text{ZnO}_2@NaA$ a 1 mg/mL (con 5% de Zn), estos resultados sugieren una menor toxicidad cuando el material se somete al proceso de secado.

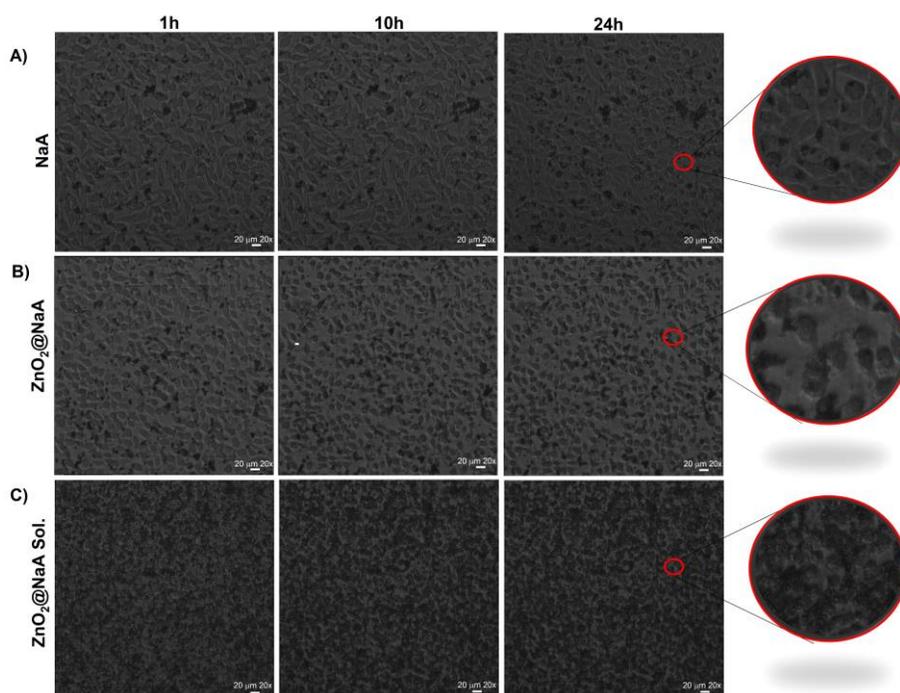


Figura 25: Micrografías de la viabilidad celular de fibroblastos a 1, 10 y 24 h de exposición a NaA, $\text{ZnO}_2@NaA$ y $\text{ZnO}_2@NaA$ Sol. a una concentración de 1 mg/mL.

Aunque la viabilidad celular de $\text{ZnO}_2@NaA$ fue del 27% después de 48 h de exposición a una concentración de 1 mg/mL, esta viabilidad se mantuvo sin cambios durante las primeras 24 h de exposición. Además, la saturación de $\text{ZnO}_2@NaA$ dentro de los fibroblastos sugiere que se requiere investigar el efecto de una concentración menor para incrementar la viabilidad celular. Dado que la actividad antimicrobiana del ZnO_2 es dependiente de la concentración (bactericida) y que la viabilidad celular se ve modulada por el tiempo de exposición, se sugiere explorar su potencial como agente anticancerígeno evaluando la cantidad de ZnO_2 soportado, la concentración del material y el tiempo de exposición.

4.1.1 Agentes y mecanismo biocidas

La comprensión del mecanismo biocida de la muestra $\text{ZnO}_2@\text{NaA}$ parte de un análisis integral de las transformaciones estructurales y químicas inducidas por la modificación sonoquímica de la zeolita NaA. El difractograma refinado (XRD) (Figura 9) evidencia que la estructura cristalina tipo LTA se mantiene intacta tras la incorporación de Zn, sin formación de fases amorfas, pero con alteraciones específicas en los planos (110) y (100). Estas modificaciones sugieren la interacción directa de especies Zn^{2+} con la red zeolítica, particularmente en sitios superficiales con mayor densidad de defectos, donde podrían promover reacciones redox o la formación de especies reactivas además la disminución selectiva de la intensidad del plano (110) junto con la preservación del pico (100) revela un patrón de deposición preferencial de ZnO_2 en facetas específicas del cristal, lo cual se corrobora mediante la reducción del potencial ζ en la distribución de -38 mV (Figura 11). Esta orientación superficial condiciona la interacción de la zeolita con el medio biológico, afectando la exposición de las nanopartículas y su accesibilidad a las membranas celulares (De León Ramirez et al., 2024).

El análisis EDS e ICP-OES confirma la presencia simultánea de Zn^{2+} intercambiado en los sitios catiónicos de la zeolita y nanopartículas de ZnO_2 depositadas externamente, en una proporción cercana a 1:1 (Tabla 1). Esta dualidad química confiere al material una funcionalidad bifásica: (i) acción superficial directa de ZnO_2 con potencial para generar especies reactivas de oxígeno (ROS), y (ii) liberación sostenida de Zn^{2+} desde el interior de la matriz por intercambio iónico, con efectos bacteriostáticos y desestabilización de membranas celulares (De León Ramirez et al., 2024). A nivel morfológico, la ligera expansión en el tamaño promedio de partícula y la presencia de aglomerados amorfs en la superficie de los cristales (Figura 6) indican un recubrimiento parcial por ZnO_2 , que no compromete la arquitectura cúbica de la zeolita, pero sí modifica su rugosidad superficial. Esto se traduce en una mejora en la adsorción de biomoléculas o compuestos microbianos y en una mayor interacción con patógenos. La reorganización porosa favorece una mayor exposición activa de las especies de Zn y su acción localizada en microambientes (De León Ramirez et al., 2024).

Los espectros UV-Vis DRS revelan un ligero corrimiento al rojo y una disminución de la banda prohibida, atribuida a efectos de confinamiento cuántico y a la interacción con la red de AlO_4^- de la zeolita. Estos cambios electrónicos pueden potenciar la actividad fotocatalítica del ZnO_2 bajo irradiación, promoviendo la generación de ROS y reforzando el mecanismo antimicrobiano. Además la posible encapsulación parcial de ZnO_2 dentro de la matriz de NaA y su estabilización por cavitación ultrasónica sugiere un mecanismo

de liberación controlada y prolongada, evitando una liberación rápida y tóxica de Zn^{2+} , lo cual podría extender su eficacia en aplicaciones antimicrobianas (De León Ramirez et al., 2024).

4.2 Correlación entre actividad antimicrobiana y propiedades del material

El efecto bactericida de los materiales contra las bacterias es selectivo para el tipo de pared celular. A partir de un análisis de regresión lineal, se encontró que el crecimiento de las bacterias Gram (-), está en función del contenido de zinc (%Zn). Generando una ecuación donde el crecimiento se incrementa en función del contenido de %Zn. Este modelo para predecir el crecimiento de bacterias Gram (-), sugiere que es un proceso complejo que no puede ser predecible de manera sencilla ($R^2=0.90$, $p=0.003$). Las bacterias Gram (-) no tienden a adherirse a la superficie zeolítica (De León Ramirez et al., 2024), lo cual sugiere un efecto bactericida a través de iones delimitados por el volumen de poro y la distribución espacial de estos iones se modifica con el contenido de Zn. En contraste, el efecto contra las bacterias Gram (+), no logro tener correlación con ninguna de las pruebas. Dado que las zeolitas si tienden a adherirse a la superficie de las bacterias Gram (+), el mecanismo bactericida contra las bacterias Gram (+), resulto ser más complejo que el detectado para las Gram (-). En cambio, la inhibición aumenta con el aumento del Zn, lo cual sugiere un mecanismo bactericida mediado por iones. Sin embargo, la interacción electrostática y cantidad de Zn, no fue suficiente para predecir la actividad.

El diagrama de valores Z estandarizados para cada variable incluida en los modelos estadísticos, permiten comparar directamente el efecto relativo de las diferentes unidades de las propiedades relacionadas a una escala similar. Para las bacterias Gram(-) (Figura 26), tanto el volumen de poro como el %Zn muestran mas valores Z positivos, lo cual refuerza su papel como variables asociadas al aumento del crecimiento bacteriano. Aunque en general se observa una tendencia a que mayores valores Z (positivos) de volumen de poro y contenido de Zn se asocien con mayor crecimiento bacteriano, también se presentan valores Z negativos. Esto indica que, en algunas muestras, esas propiedades estaban por debajo del promedio general. Sin embargo, incluso en esos casos, el crecimiento de Gram negativas no fue necesariamente inhibido, lo cual sugiere que ni el contenido de Zn ni el volumen de poro actúan por sí solos como factores fuertemente inhibitorios en bacterias Gram negativas. Este patrón refuerza la hipótesis de que la actividad antimicrobiana frente a Gram negativas requiere una combinación más compleja de propiedades, o bien que existen mecanismos de resistencia bacteriana que limitan el efecto individual de cada propiedad.

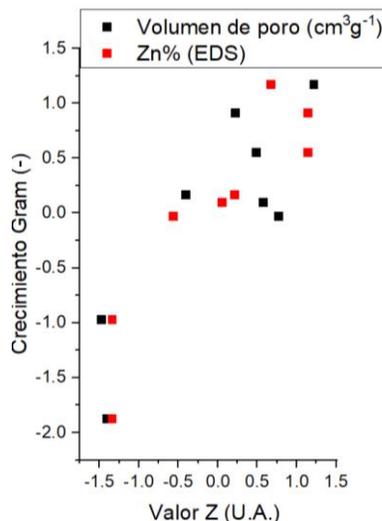


Figura 26: Correlación entre el crecimiento de bacterias Gram negativas y propiedades fisicoquímicas normalizadas (valores Z).

4.3 Conclusiones parciales

Se sintetizó y modificó con éxito NaA mediante un método asistido por ultrasonido, precipitando nanopartículas de ZnO₂. Este material zeolítico compuesto (ZnO₂@NaA) presentó una actividad antimicrobiana mejorada contra diversas cepas de bacterias y hongos. Las propiedades del material obtenido ofrecen características microbicidas con el potencial de inhibir selectivamente bacterias Grampositivas y Gramnegativas. La posible selectividad se obtiene mediante la preactivación de la muestra mediante un tratamiento de secado y resuspensión.

Cuando el material se utiliza en forma de polvo, los efectos inhibitorios sobre el crecimiento bacteriano se atribuyen a la adsorción superficial, la generación de especies reactivas de oxígeno (ROS) y la liberación de iones. Estos tres mecanismos sugieren la necesidad de realizar más investigaciones a concentraciones más bajas para optimizar la actividad biocida observada. Además, cuando las partículas de ZnO₂ se depositan en NaA, la toxicidad reducida revela posibles aplicaciones en medicina y biotecnología. Por lo tanto, se recomienda realizar futuros estudios posteriores con concentraciones más bajas para mejorar la viabilidad celular. Este estudio proporciona una perspectiva prometedora sobre el potencial antimicrobiano de la NaA modificada con Zn, abriendo oportunidades para el desarrollo de nuevos agentes antimicrobianos. Sin embargo, serán necesarias más investigaciones y ajustes de concentración para optimizar su rendimiento y garantizar su seguridad en futuras aplicaciones prácticas.

Capítulo 5. Aplicaciones fotocatalíticas

5.1 Degradación fotocatalítica de nitrobenceno (NB)

En cuanto a la reacción de fotocatálisis para NB (Figura 27), las muestras $\text{ZnO}_2@NaA$ y ZnA eliminaron más NB que los otros materiales (aproximadamente un 10%). Sin embargo, en comparación con la zeolita NaA , la adición de Zn aumentó el porcentaje de eliminación en un intervalo del 5 al 11%. Todas las muestras presentan excitación en el espectro UV-Vis en la longitud de onda utilizada, lo que significa que el método es viable para mejorar las propiedades fotocatalíticas de las zeolitas para la degradación de NB.

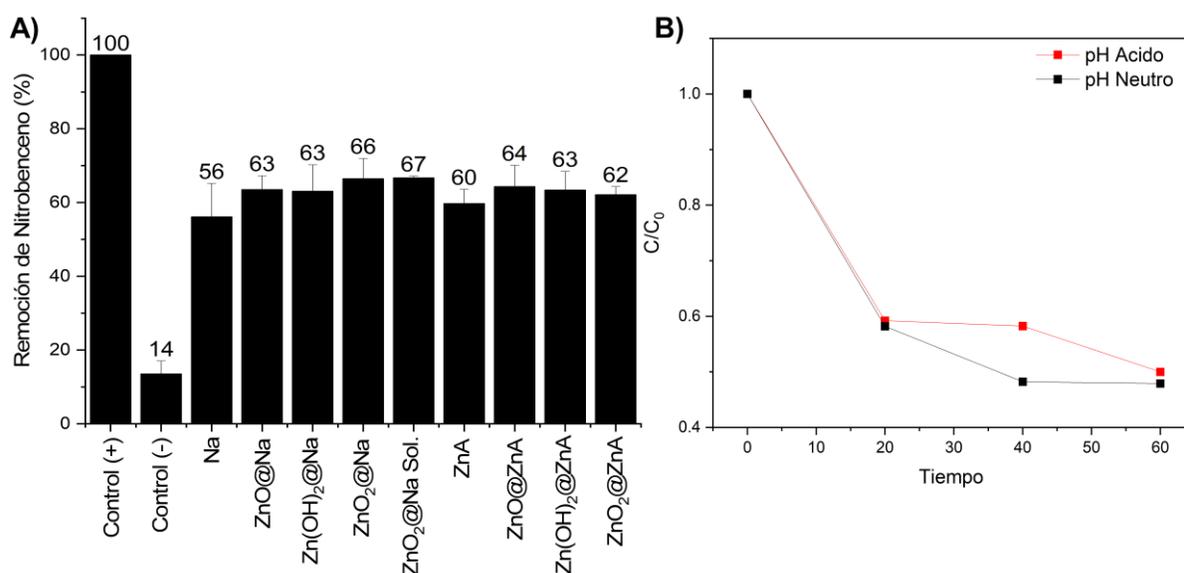


Figura 27: Remoción de NB de los materiales sintetizados A) y efecto del pH sobre la degradación de NB B), para el material $ZnO_2@NaA$.

Sin embargo, la introducción de Zn mediante el método sonoasistido permite obtener resultados comparables con el método de intercambio convencional, al reducir el tiempo de preparación en un 12.5% (de 240 a 30 min).

Además, en estos materiales, las especies activas de Zn deberían ser aquellas cuyas excitaciones se interceptan con la energía de la frecuencia del fotón emitido por la lámpara ($\lambda = 254$ nm) y la excitación del NB (por debajo de 400 nm). Desde este enfoque, se emplearon bandas en el intervalo de $250 < \lambda < 350$ nm para crear un modelo que puede predecir la actividad fotocatalítica.

El efecto del pH sobre la actividad fotocatalítica de las nanopartículas de ZnO₂ soportadas en la zeolita NaA se observó como un factor determinante en el comportamiento del sistema (Figura 27B). Aunque no se evidenció un aumento significativo en la degradación del NB, este resultado puede explicarse considerando las interacciones electrostáticas entre las especies involucradas.

En condiciones ácido o neutro, se establece una fuerte fuerza de Coulomb entre la superficie negativa de las nanopartículas de ZnO₂ y el NB, favoreciendo su adsorción sobre el fotocatalizador. Esto se relaciona con el pKa del NB (3.98), donde su forma aniónica predomina al incrementar el pH. En tales condiciones, el ZnO₂@NaA exhibe un ζ negativo, mientras que el NB se encuentra con carga positiva, lo que genera una atracción electrostática favorable para la adsorción del contaminante.

Adicionalmente, las nanopartículas de ZnO₂ favorecen la generación de especies reactivas de oxígeno (ROS), tales como iones superóxido (O₂⁻) y peróxido de hidrógeno (H₂O₂), las cuales desempeñan un papel clave en la fotodegradación del NB.

Específicamente, los huecos de la banda de valencia (h⁺) pueden interactuar con el agua adsorbida para producir H₂O⁺, que posteriormente se disocia generando protones y radicales hidroxilos (HO[•]), estos últimos son agentes altamente oxidantes que impulsan la degradación del NB (Ramírez et al., 2020a).

Por otro lado, los electrones fotogenerados en la banda de conducción (e⁻) pueden reaccionar con el oxígeno disuelto, generando aniones radicales superóxido (O₂⁻), los cuales también contribuyen a la formación de radicales hidroxilos adicionales mediante su reacción con el agua. Este proceso mejora la disponibilidad de contacto y la cantidad de (HO[•]) generado, incrementando el porcentaje de degradación del contaminante (Ramírez et al., 2020a).

Finalmente, la confirmación experimental de estos mecanismos podría sustentarse mediante la identificación de intermediarios hidroxil-funcionalizados durante el proceso de degradación, proporcionando mayor evidencia sobre el papel de los radicales hidroxilos en la eficiencia del sistema fotocatalítico. Además, se ha descrito que las reacciones fotocatalíticas dependen linealmente de la concentración de especies en las zeolitas, las cuales actúan como centros fotoactivos excitados por la luz UV para formar un estado excitado de transferencia de carga. Además de estas especies foto-excitadas mononucleares cargadas [M(n+1)-O]^{*}, las zeolitas fotocatalíticas también involucran la difusión y estabilización de los portadores de carga fotogenerados en los poros de la zeolita (Álvarez-Aguiñaga et al., 2020).

5.2 Degradación fotocatalítica de rodamina B (RB)

En cuanto a la RB (Figura 28), las muestras produjeron un efecto protector o no fotocatalítico a 25 ppm de RB cuando fueron irradiadas con luz UV (254 nm) y luz solar (UVI = 9) (Figura 28A). La RB, al ser expuesta a luz UV o solar, se degradó en un 14 % y 28%, respectivamente. Por otro lado, en presencia de un fotocatalizador zeolítico, se observó una menor fotodegradación de RB. Por lo tanto, durante la fotodegradación de RB en las condiciones probadas, las especies mononucleares $[M^{(n+1)}-O]^*$ no fueron fotoactivas, como se afirmó para NB. El mecanismo de catálisis en la fotodegradación de RB es un proceso complejo, lo que llevó a la medición de la cantidad de RB adsorbida.

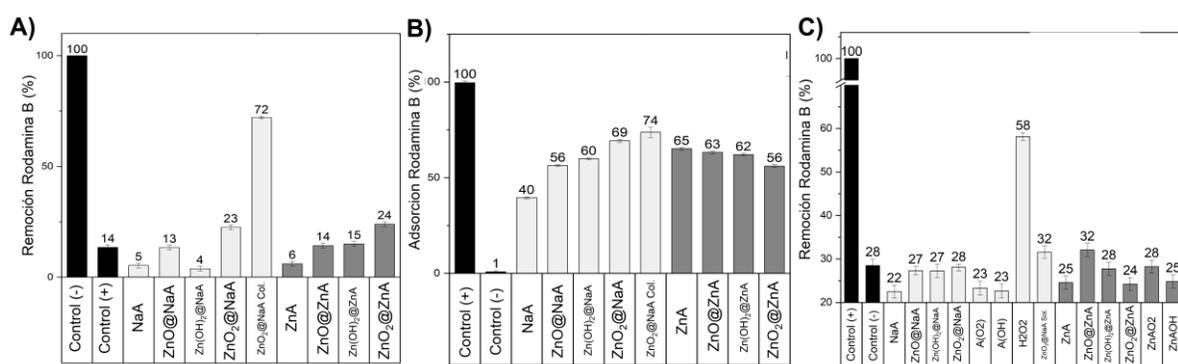


Figura 28: A) Prueba de screening fotocatalítico de los materiales evaluados, B) Adsorción de rodamina sobre los materiales y C) Porcentaje de degradación de rodamina como indicador de la eficiencia fotocatalítica.

En consecuencia, se evaluó una menor concentración por las siguientes razones:

- Tiempo de vida del radical hidroxilo: una vez formados, estos tienen una vida útil en el intervalo de nanosegundos, por lo que aumentar la concentración de RB aumentará la probabilidad de colisiones entre RB y (HO^*).
- Bloqueo de circulación: la adsorción de RB en la superficie de la zeolita puede ocurrir en sitios activos o no activos; sin embargo, cuando se adhiere a estos últimos, si la interacción es lo suficientemente fuerte, esto llevará a una disminución en la velocidad de reacción o incluso a la eliminación de la actividad fotocatalítica (Dubey et al., 2006; Vimont et al., 2010).
- Envenenamiento del sitio activo: la naturaleza del sitio activo puede favorecer la adsorción de RB, un proceso necesario debido a la vida útil del radical HO^* . Esta interacción puede bloquear el sitio

e impedir la formación del radical mediante el envenenamiento del sitio activo (Vimont et al., 2010)

- Adsorción competitiva: el sitio activo transforma los agentes oxidantes en su forma radical al adsorberse (X^* , donde X es el ion o molécula oxidable cercano al sitio activo, (HO^*) para el agua y HO). Sin embargo, si los sitios también adsorben RB, la eficiencia de degradación se ve afectada (Nezamzadeh-Ejhieh & Shahriari, 2011).
- Longitud del trayecto de los fotones: con el aumento de la concentración de soluciones (RB y catalizador), se producirá una mayor absorción de fotones; sin embargo, la profundidad de penetración de los fotones se limitará solo a aquellas especies que estén más cerca de la fuente de radiación, desactivando los sitios activos más allá de la superficie de la solución. Por lo tanto, aumentar las concentraciones puede llevar a una disminución en la eficiencia del sistema.

Por esta razón, se necesita una comprensión más profunda de la estructura de los sitios fotoactivos para ajustar la actividad fotocatalítica. Sin embargo, el objetivo principal era primero determinar si existen sitios fotoactivos que pudieran catalizar la fotodegradación de RB. Para ello, se midieron las capacidades de adsorción.

Como se observa en la (Figura 28B), la zeolita NaA puede adsorber el 40 % de RB, variando según la cantidad de zinc y especie soportada, la adsorción aumenta con el soporte, independientemente si es intercambio iónico o soportar una especie, pero si aumenta después de soportar las especies. Esta adsorción, a través de los mecanismos mencionados anteriormente, sugiere que la degradación de RB no solo depende de la adsorción. Esto se reveló en la degradación de NaA y las muestras intercambiadas. Las muestras tenían porcentajes de adsorción similares, pero las muestras modificadas con Zn eliminaron más RB con la incidencia de luz. Aunque el porcentaje de eliminación no fue significativamente mayor que el de la luz por sí sola, la comparación con la NaA confirma la presencia de sitios catalíticos activos. Por lo tanto, para mejorar la fotodegradación, se utilizó menos RB y luz solar (Figura 28A y C), como consecuencia de la degradación de aproximadamente un 30 % más de RB. Cuando la concentración de RB se redujo a 15 ppm, se observaron efectos fotocatalíticos en la zeolita NaA intercambiada con Zn. Todas las muestras interactuaron con RB y catalizaron su fotodegradación (Figura 29). Sin embargo, las muestras en las que la concentración de sitios activos y RB favorecieron una mayor catálisis fueron la zeolita intercambiada ZnA, así como las muestras intercambiadas y soporte de zinc por 30 minutos (ZnO, ZnO_2 y $Zn(OH)_2$).

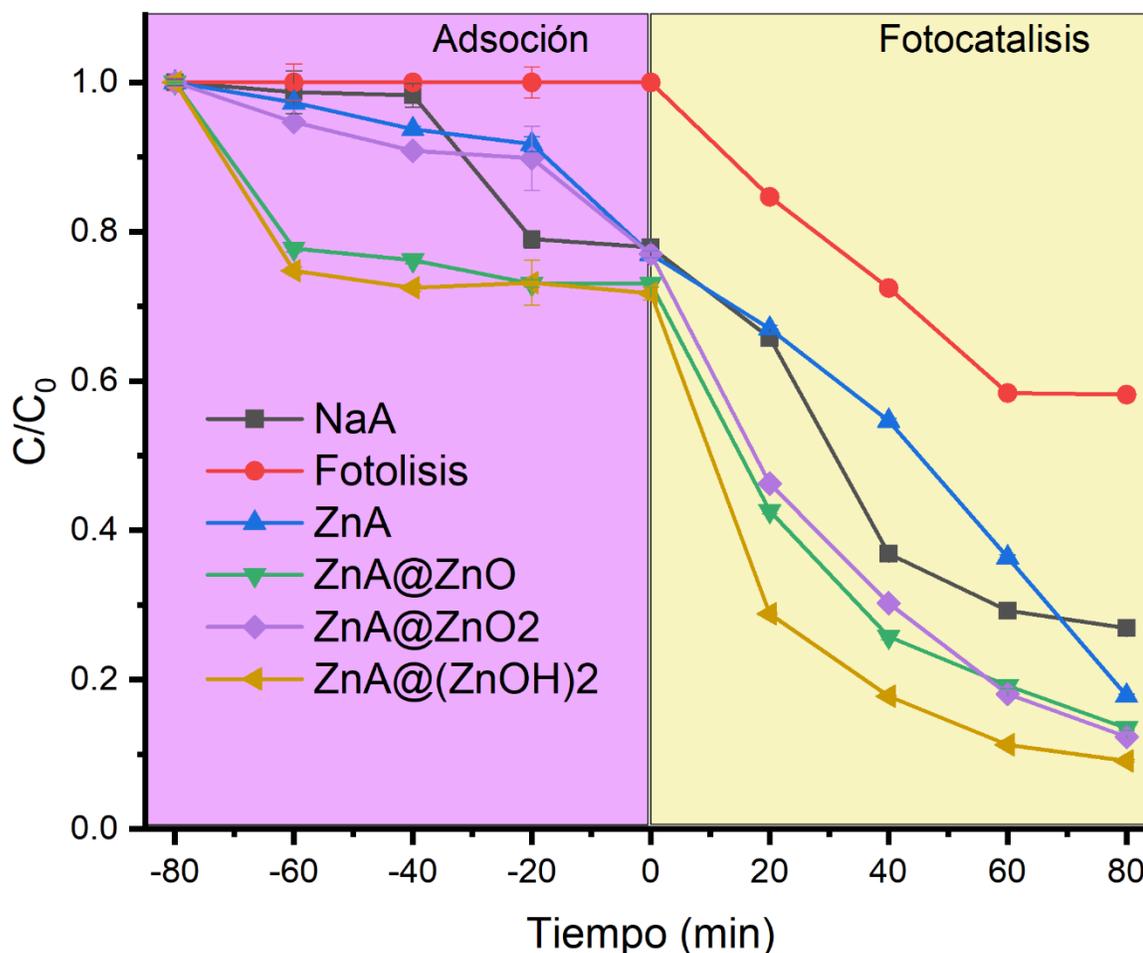


Figura 29: Perfiles de degradación de rodamina (RB) para la muestra de NaA y tratamientos. La fotólisis se realiza bajo las mismas condiciones, sin adición de material adicional, los valores de C/C_0 fueron normalizados con respecto a la concentración inicial al inicio de la fotocatalisis (tras el equilibrio de adsorción), con el fin de que todas las curvas iniciaran en $C/C_0 = 1$ en esa etapa. Esto permite una comparación directa del desempeño fotocatalítico entre los materiales, sin la influencia de la adsorción previa.

Como se mencionó anteriormente, el proceso fotocatalítico es complejo y depende del ajuste de diferentes factores. Además de los factores mencionados anteriormente, también se deben considerar los siguientes sistemas:

- Oscilación de adsorción-desorción: en la superficie de todos los sistemas, las moléculas adsorbidas experimentan un proceso de desorción y, si se encuentran en otro lugar, el proceso se repetirá. En las zeolitas, estos procesos dependen del camino libre medio, que es más corto en los canales internos que en las superficies externas. El acceso a los sitios activos depende en gran medida de su distribución en la superficie (Bols et al., 2021).

- Restricciones difusionales: la difusión es indispensable para que ocurra el proceso de adsorción-desorción, y el tamaño de poro de la zeolita gobierna esta difusión. Por lo tanto, la ubicación de los sitios activos influirá en la degradación del colorante RB. Debido al tamaño del RB (1.23 nm), se prefiere su adsorción en los sitios activos de la superficie externa (Sánchez-López et al., 2021).
- Tamaño de partícula: el tamaño de partícula puede influir en el área superficial y en la aglomeración. Disminuir el tamaño de partícula aumenta el área superficial y la difusividad, lo que mejora la degradación del RB. Sin embargo, aumentar el número de partículas incrementa el área superficial pero también promueve la aglomeración. Cuando hay aglomeración, se reduce el área disponible y, por ende, se accede a menos sitios activos. Esta aglomeración también puede bloquear la penetración de fotones y disminuir la producción de radicales (Bols et al., 2021).

La actividad fotocatalítica depende en gran medida del tipo de especies en la estructura de la zeolita (Yan et al., 2007). La actividad fotocatalítica aumenta a medida que disminuye el número de coordinación de las especies, y los iones introducidos en las zeolitas (Yan et al., 2007). Este estudio demuestra que, bajo ciertas condiciones, es posible producir zeolitas fotoactivas mediante el método de intercambio iónico y ultrasonido.

Aunque el Zn se considera principalmente como un catión intercambiado por iones, varios mecanismos sugieren su papel en la fotocatalisis. El más común son las reacciones de tipo Fenton, que aprovechan eficazmente la foto-reducción y generan más radicales como parte de la catálisis heterogénea (Cengiz Yatmaz et al., 2018). Un mecanismo adicional involucra al Zn^{2+} en los centros fotoactivos. También se ha descubierto que la actividad fotocatalítica está asociada con especies Me-O como impurezas en la estructura de la zeolita que, cuando se exponen a la irradiación UV, actúan como centros fotoactivos formando el estado excitado $[Me^{2+}-O]$ (Tong et al., 2016).

Además, se ha descrito que la velocidad de las reacciones fotocatalíticas depende linealmente de la concentración de especies de zinc en la zeolita, atribuyendo la actividad no solo a la transferencia de especies cargadas foto-excitadas.

5.2.1 Papel de las especies activas.

Los hallazgos de la degradación fotocatalítica de RB (Figura 30) bajo diversas circunstancias de

atrapamiento de especies reactivas ponen de manifiesto el rol crucial de los radicales libres y los orificios fotogenerados en el proceso oxidativo. Si no se utiliza ningún aditivo (“sin aditivo”), se alcanza una alta eficiencia en la degradación, lo que señala la creación y participación efectiva de varias especies reactivas (radicales hidroxilos H^{\bullet} , radicales superóxidos $O_2^{\bullet-}$ y agujeros h^+).

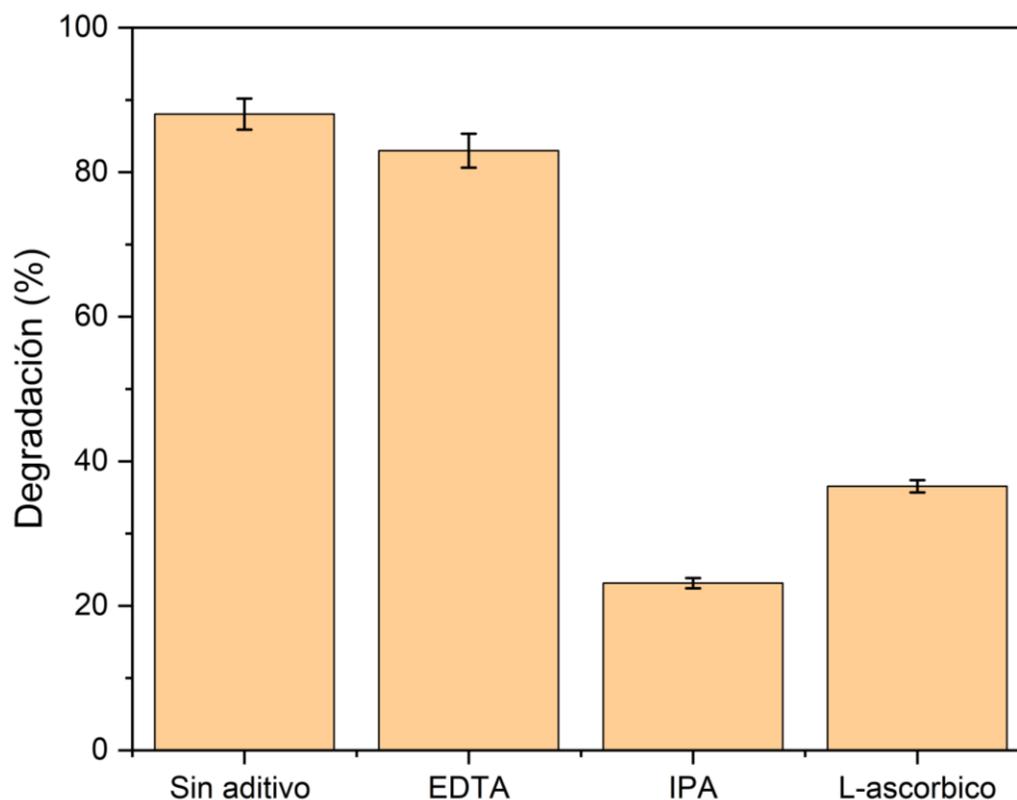


Figura 30: Porcentaje de degradación de rodamina B (RB) empleando el fotocatalizador $Zn(OH)_2@ZnA$ en presencia de diferentes atrapadores de especies reactivas: sin aditivo, EDTA (atrapador de agujeros h^+), IPA (atrapador de radicales hidroxilos OH) y ácido L-ascórbico (atrapador de radicales superóxidos $O_2^{\bullet-}$). Se observa que la adición de IPA provoca la mayor disminución en la eficiencia de degradación, indicando el papel dominante de los radicales HO^{\bullet} en el proceso fotocatalítico.

Al utilizar EDTA-2Na como agente eliminador de agujeros (h^+), se nota una reducción moderada en la eficacia de degradación, lo que indica que los agujeros fotogenerados aportan al proceso oxidativo, pero no son el camino más frecuente. En contraposición, la incorporación de IPA (alcohol isopropílico), un atrapador de radicales hidroxilos OH , causa una reducción considerable en el porcentaje de degradación, evidenciando que los radicales OH son las especies reactivas esenciales para la desintegración de la molécula de RB. El fuerte efecto de la IPA confirma que el mecanismo predominante es la oxidación a

través de HO^\bullet .

También se observa que, la aplicación de ácido L-ascórbico como neutralizador de radicales superóxidos $\text{O}_2^{\cdot-}$ disminuye la degradación, aunque en una proporción inferior a la de IPA. Esto indica que las especies $\text{O}_2^{\cdot-}$ y $\text{O}^{\cdot-}$ colaboran de forma complementaria en el proceso de oxidación, posiblemente mediante su conversión en radicales HO^\bullet o mediante la oxidación directa de los contaminantes.

Respecto al tipo de fotocatalizador $\text{Zn(OH)}_2@\text{ZnA}$, la existencia de hidróxidos de zinc y la potencial emisión de iones Zn^{2+} en medio acuático pueden favorecer la creación de especies activas. Por una parte, el Zn(OH)_2 tiene la capacidad de ser el origen de grupos OH^- que, bajo irradiación, producen radicales HO^\bullet . Por otro lado, la estructura ZnA puede proporcionar centros activos extra para la separación de cargas y la adsorción de RB. Así, se promueve la generación de electrones y agujeros fotogenerados, que tienen la capacidad de interactuar con el oxígeno disuelto para generar $\text{O}_2^{\cdot-}$ y con el agua (o grupos hidroxilo superficiales) para generar HO^\bullet .

La efectividad del fotocatalizador podría también estar vinculada con la disposición de los sitios activos, la forma y el tamaño de las partículas, elementos que afectan la adsorción de RB y la creación de especies reactivas. De igual manera, la emisión de iones Zn^{2+} y la existencia de grupos OH^- pueden impulsar reacciones secundarias que fortalecen la oxidación de la molécula de RB. Todo esto coincide con una notable reducción de la degradación al eliminar las vías de formación de radicales HO^\bullet , $\text{O}_2^{\cdot-}$ y h^+ .

5.2.2 Estudio de cinética

El periodo inicial de adsorción está dominado por la rápida interacción entre el colorante y la superficie de las distintas muestras (NaA, ZnA, $\text{Zn(OH)}_2@\text{ZnA}$, $\text{ZnO}@\text{ZnA}$ y $\text{ZnO}_2@\text{ZnA}$) (Figura 31). Esta etapa resulta fundamental, ya que la adsorción previa puede incrementar la eficiencia fotocatalítica al situar las moléculas de RB cerca de los sitios activos cuando inicia la irradiación. En la etapa fotocatalítica, se observa una disminución progresiva de C_0/C_t hasta valores cercanos a cero en la mayoría de los casos, lo que confirma la capacidad de estos materiales para degradar RB bajo irradiación. Sin embargo, la velocidad de degradación y la eficacia final difieren ligeramente entre los distintos fotocatalizadores. Para cuantificar estos comportamientos, los datos experimentales se ajustaron a un modelo de *pseudo*-primer orden, ampliamente utilizado en fotocatalisis heterogénea (Nippes et al., 2021). Como ejemplo, el ajuste cinético de los datos de $\text{Zn(OH)}_2@\text{ZnA}$ mediante la representación de $\ln(C_0/C_t)$ frente al tiempo, presenta buena

correlación (R^2 cercano a 0.99). Lo cual sugiere que el proceso puede describirse apropiadamente bajo un modelo de cinética de pseudo primer orden a las condiciones evaluadas.

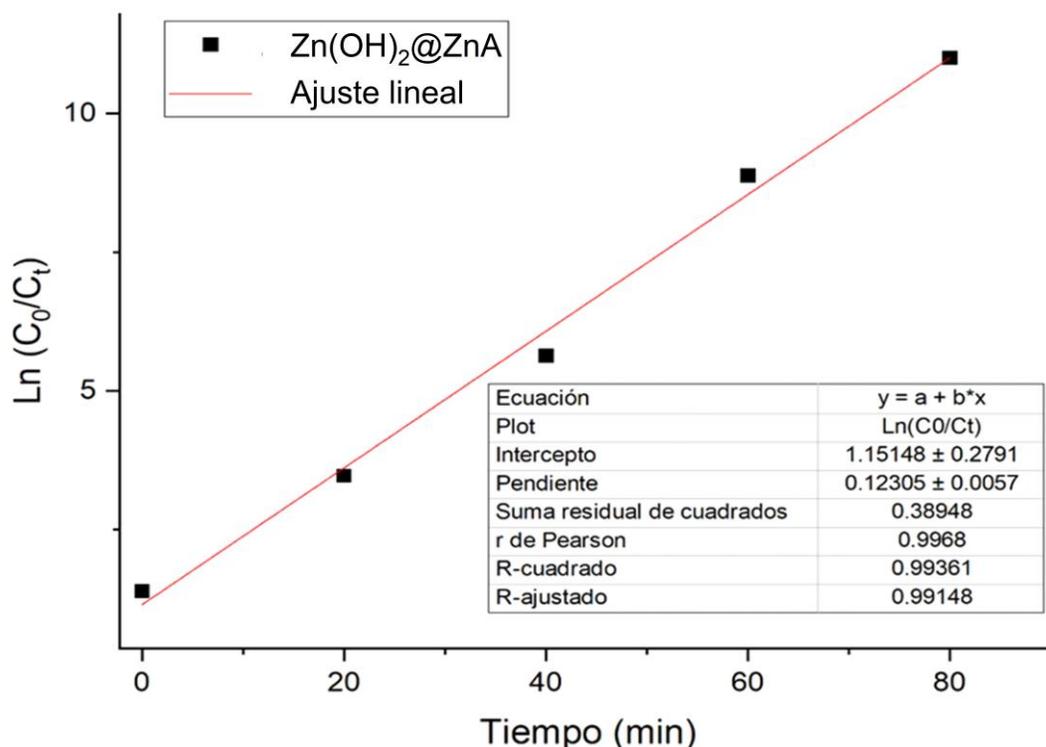


Figura 31: Ajuste de los datos experimentales al modelo cinético de *pseudo*-primer orden ($\ln(C/C_0)$ vs. tiempo) para la degradación fotocatalítica de rodamina B empleando el fotocatalizador $\text{Zn(OH)}_2@ZnA$. La línea continua representa el ajuste y los puntos, los valores experimentales.

Los valores de K oscilan en un intervalo relativamente estrecho, lo que indica que todos los fotocatalizadores presentan comportamientos cinéticos muy similares. Consecuentemente, los valores de $t^{1/2}$ son también muy próximos, señalando que la reducción a la mitad de la concentración del colorante ocurre en tiempos parecidos (Tabla 8).

Tabla 8: Constantes de velocidad k y tiempos de vida media $t_{1/2}$ calculados para cada material.

Material	K (min^{-1})	$t_{1/2}$ (min)
NaA	0.0338	20.478723
Fotolisis	0.0099	70.35533
ZnA	0.0494	14.039708
$\text{Zn(OH)}_2@ZnA$	0.1231	5.631857
$\text{ZnO}@ZnA$	0.0748	9.270903
$\text{ZnO}_2@ZnA$	0.0848	8.1692797

Los resultados cinéticos muestran diferencias claras en el desempeño de los materiales frente a la degradación del contaminante. El sistema $\text{Zn}(\text{OH})_2@\text{ZnA}$ destaca por su elevada constante cinética $k=0.1231 \text{ min}^{-1}$ y el tiempo de vida media más corto $t^{1/2}=5.63 \text{ min}$, lo que indica una degradación extremadamente rápida bajo irradiación. Este comportamiento sugiere una eficiencia superior en la separación de cargas y en la generación de especies reactivas sobre su superficie.

Le siguen $\text{ZnO}_2@\text{ZnA}$ ($k=0.0848 \text{ min}^{-1}$, $t^{1/2}=8.17 \text{ min}$. y $\text{ZnO}@\text{ZnA}$ ($k=0.0748 \text{ min}^{-1}$, $t^{1/2}=9.27 \text{ min}$.), que también muestran un desempeño destacado en comparación con la zeolita sin modificar (NaA, $k=0.0338 \text{ min}^{-1}$ y la fotólisis directa ($k=0.0099 \text{ min}^{-1}$).

Estos resultados confirman que la incorporación de especies de zinc mejora significativamente la actividad fotocatalítica de la zeolita A. El material ZnA, aunque presenta un k moderado (0.0494 min^{-1}), tiene un mejor comportamiento que NaA y la fotólisis, lo que sugiere que la inclusión de zinc incluso en ausencia de óxidos puede modificar positivamente la respuesta catalítica del sistema. La superioridad de $\text{Zn}(\text{OH})_2@\text{ZnA}$ podría atribuirse a:

- Adsorción y accesibilidad de sitios activos: un mayor grado de adsorción inicial puede acelerar la fotodegradación, incluso si la constante de velocidad es similar (Nippes et al., 2021; Tong et al., 2016).
- Morfología y dispersión de las fases activas: la presencia de $\text{Zn}(\text{OH})_2$ soportadas en la zeolita puede influir en la separación de cargas foto-inducidas (electrones-huecos), favoreciendo la generación de especies oxidantes (Faheem et al., 2022; Nippes et al., 2021).
- Estabilidad y sinergia a lo largo del tiempo: es posible que algunos catalizadores mantengan su actividad durante todo el período de irradiación o sufran menor desactivación, logrando una conversión total más elevada (Hutsul et al., 2023).

Por tanto, un valor levemente inferior de k no implica necesariamente una menor eficiencia global. Pueden existir mecanismos más complejos —como la adsorción competitiva, rutas de degradación multietapa o formación de intermediarios reactivos— que no se reflejan plenamente en un modelo de pseudo-primer orden. Además, una etapa de adsorción previa podría potenciar la degradación fotocatalítica, al aumentar el contacto entre el contaminante (RB) y las especies reactivas generadas sobre la superficie de los materiales tipo $\text{Zn}(\text{OH})_2@\text{ZnA}$, $\text{ZnO}@\text{ZnA}$ y $\text{ZnO}_2@\text{ZnA}$.

Por una parte, la zeolita actúa como soporte estructural, ofreciendo una elevada superficie específica y capacidad de intercambio iónico; mientras que los óxidos de zinc introducen sitios activos fotoabsorbentes capaces de formar pares electrón-hueco. Esta combinación fomenta la generación de radicales, considerados entre las especies oxidantes más potentes en la fotocatalisis heterogénea (Faheem et al., 2022; Hutsul et al., 2023; Kuzniatsova et al., 2007; Tong et al., 2016).

5.3 Correlación de catálisis de fotodegradación

Los mecanismos que controlan la eficiencia del proceso de fotodegradación es sumamente complejo y multifactorial. Por lo cual, para el proceso de fotodegradación, las propiedades no garantizan poder crear un modelo con el suficiente poder predictivo. La eficiencia de una reacción depende de varios factores como la eficiencia en la separación de cargas fotogeneradas y la posible existencia de sitios atractivos fotocatalíticos. No obstante, se puede crear un modelo de predicción mediante una correlación (Figura 32), considerando como variable del modelo la propiedad de potencial zeta de la zeolita modificada con las distintas especies de zinc.

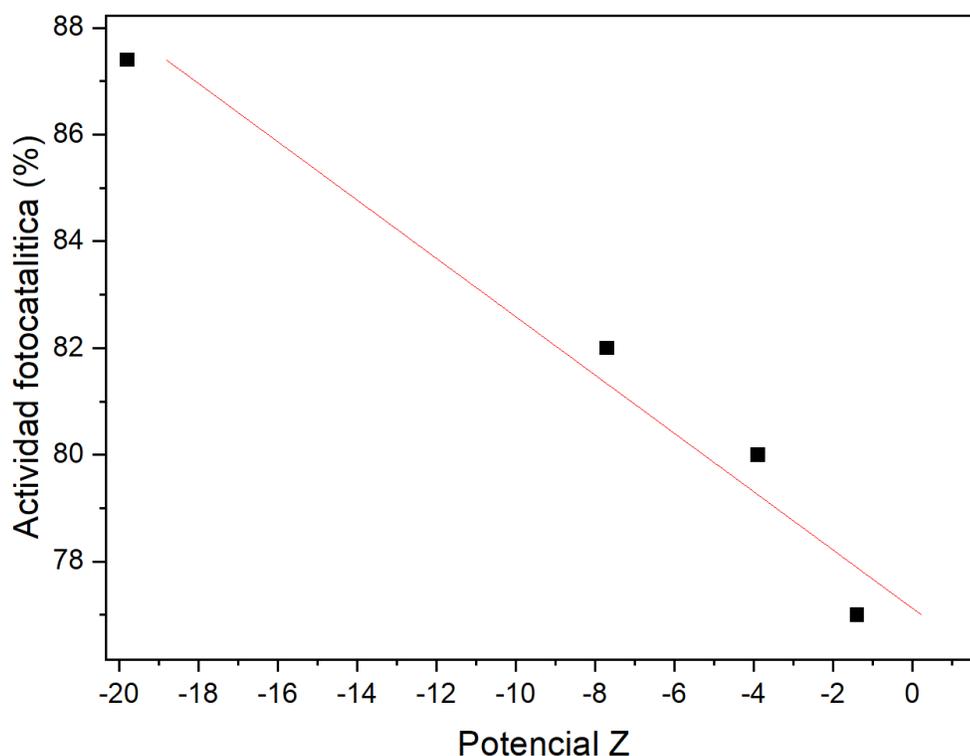


Figura 32: Regresión lineal ζ y actividad fotocatalítica para la degradación de rodamina B con una zeolita modificada con Zn por sonoquímica.

La correlación ($R^2 = -0.94$, $p = 0.02$) entre el potencial zeta y la actividad fotocatalítica sugiere que un menor potencial favorece el contacto entre el catalizador y el contaminante. En medios acuosos, este comportamiento puede relacionarse con una reducción de las fuerzas repulsivas electrostáticas. No obstante, en sistemas como la rodamina B, que presentan estructuras más grandes y con comportamiento anfótero, el efecto del ζ podría verse contrarrestado por la adsorción competitiva, el envenenamiento de sitios activos o incluso la saturación superficial por agregación del catalizador (V́ctor Alfredo Reyes Villegas et al., 2025).

Un punto cŕtico esta propiedad no necesariamente reflejan la distribuci3n real de sitios activos ni la dinámica local del sistema. Los estudios cinéticos sobre la degradaci3n de RB mostraron que las constantes de velocidad son similares entre muestras, lo cual contradice parcialmente las diferencias observadas en ζ , y sugiere que otros factores, como la adsorción previa, la accesibilidad de los poros o la estabilidad de las fases activas, están modulando la reacci3n. La correlaci3n encontrada entre propiedades fisicoquímicas y actividad fotocatalítica debe ser interpretada como contextual y no universal. Si bien apunta a tendencias útiles para el diseño de nuevos materiales, es claro que las limitaciones estructurales de la zeolita, la naturaleza del contaminante y el tipo de especie activa de Zn (3xidos, hidr3xidos, per3xidos e incluso intercambios i3nicos) modulan significativamente la respuesta del sistema.

5.4 Conclusiones parciales

La efectividad del fotocatalizador podría tambi3n estar vinculada con la disposici3n de los sitios activos, la forma y el tamaño de las partícula, elementos que afectan la adsorción de RB y la creaci3n de especies reactivas. Igualmente, la emisi3n de iones Zn^{2+} y la existencia de grupos hidroxilo pueden impulsar reacciones secundarias que fortalecen la oxidaci3n de la mol3cula de RB. Todo esto coincide con una notable reducci3n de la degradaci3n al eliminar las v́as de formaci3n de radicales HO^\bullet y O^{2-} . Este estudio propone que, a trav3s de la mejora de las condiciones del proceso, se pueden crear catalizadores zeolíticos con avances notables en la descomposici3n de contaminantes orgánicos. Sin embargo, se necesitan m3s estudios para entender a fondo las variables pertinentes del m3todo de intercambio i3nico asistido por ultrasonido, sus intervalos y las condiciones exactas en las que se puede alterar de manera selecta la naturaleza de las especies de zinc en el sistema zeolítico.

Capítulo 6. Conclusiones generales

En conclusión, la utilización de métodos asistidos por ultrasonido para modificar la zeolita LTA (NaA) con diversas especies de Zn (Zn(OH)_2 , ZnO y, en particular, ZnO_2) se revela como una estrategia altamente efectiva para potenciar las propiedades funcionales del material sin comprometer su morfología intrínseca. La aplicación de ultrasonido favorece una deposición homogénea y altamente dispersa de nanopartículas en la estructura de la zeolita, lo que resulta en un aumento significativo del área superficial y del tamaño de los poros. Estos cambios estructurales potencian tanto la capacidad de adsorción como las propiedades ópticas, aspectos críticos para aplicaciones fotocatalíticas y ambientales.

La efectividad del fotocatalizador se vincula directamente con la disposición de los sitios activos, la forma y el tamaño de las partículas, lo que impacta la adsorción de contaminantes como el rojo de metileno (RB) y la creación de especies reactivas de oxígeno (ROS). Además, la emisión de iones Zn^{2+} y la existencia de grupos hidroxilo pueden promover reacciones secundarias que refuerzan la oxidación de moléculas orgánicas, mejorando la eficiencia fotocatalítica. Todo esto coincide con una notable mejora en la degradación de contaminantes mediante la reducción de las vías de formación de radicales como HO^* y O_2^- .

Este estudio propone que, a través de la mejora de las condiciones del proceso, se pueden crear catalizadores fotocatalíticos zeolíticos con avances notables en la descomposición de contaminantes orgánicos. Sin embargo, se requieren más estudios para entender a fondo las variables pertinentes del método de intercambio iónico asistido por ultrasonido, sus intervalos y las condiciones exactas en las que se puede alterar de manera selectiva la naturaleza de las especies de zinc en el sistema zeolítico.

En resumen, la modificación asistida por ultrasonido de materiales zeolíticos no solo abre nuevas posibilidades para aplicaciones fotocatalíticas y antimicrobianas, sino que también establece los cimientos para futuras investigaciones enfocadas en mejorar las condiciones de síntesis, con el objetivo de expandir su uso en campos tan variados como el tratamiento de contaminantes del medio ambiente, la medicina y la biotecnología.

Literatura Citada

- Abdelhamid, H. N. (2020). Zinc hydroxide nitrate nanosheets conversion into hierarchical zeolitic imidazolate frameworks nanocomposite and their application for CO₂ sorption. *Materials Today Chemistry*, 15, 100222. <https://doi.org/10.1016/j.mtchem.2019.100222>
- Abdelhamid, Hani Nasser. (2023). An introductory review on advanced multifunctional materials. *Heliyon*, 9(7), e18060. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2023.e18060>
- Abril, D. M., Slater, B. & Blanco, C. (2009). Modeling dynamics of the external surface of zeolite LTA. *Microporous and Mesoporous Materials*, 123(1–3), 268–273. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2009.04.010>
- Agarwal, H. & Shanmugam, V. K. (2020). A review on anti-inflammatory activity of green synthesized zinc oxide nanoparticle: Mechanism-based approach. In *Bioorganic Chemistry* (Vol. 94). Elsevier Inc. <https://doi.org/10.1016/j.bioorg.2019.103423>
- Ahmadi, M., Moslemzadeh, M., Naderi, A., Zehtab Salmasi, M., Harati, M., Rezaei Kalantary, R. & Kakavandi, B. (2022). Intensified photodegradation of nitrobenzene using ZnO-anchored spinel cobalt ferrite: Environmental application, mechanism, and degradation pathway. *Journal of Water Process Engineering*, 49, 103064. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2022.103064>
- Akhavan, O. & Ghaderi, E. (2012). Escherichia coli bacteria reduce graphene oxide to bactericidal graphene in a self-limiting manner. *Carbon*, 50(5), 1853–1860. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2011.12.035>
- Akhavan, O., Ghaderi, E. & Esfandiar, A. (2011). Wrapping bacteria by graphene nanosheets for isolation from environment, reactivation by sonication, and inactivation by near-infrared irradiation. *Journal of Physical Chemistry B*, 115(19), 6279–6288. <https://doi.org/10.1021/jp200686k>
- Akhavan, Omid & Ghaderi, E. (2010). Toxicity of graphene and graphene oxide nanowalls against bacteria. *ACS Nano*, 4(10), 5731–5736. <https://doi.org/10.1021/nn101390x>
- Alakhras, F., Alhajri, E., Haounati, R., Ouachtak, H., Addi, A. A. & Saleh, T. A. (2020). A comparative study of photocatalytic degradation of Rhodamine B using natural-based zeolite composites. *Surfaces and Interfaces*, 20, 100611. <https://doi.org/10.1016/j.surfin.2020.100611>
- Aldalbahi, A., Alterary, S., Ali Abdullrahman Almoghim, R., Awad, M. A., Aldosari, N. S., Fahad Alghannam, S., Nasser Alabdan, A., Alharbi, S., Ali Mohammed Alateeq, B., Abdulrahman Al Mohsen, A., Alkathiri, M. A. & Abdulrahman Alrashed, R. (2020). Greener Synthesis of Zinc Oxide Nanoparticles: Characterization and Multifaceted Applications. *Molecules*, 25(18), 4198. <https://doi.org/10.3390/molecules25184198>
- Al-Harbi, L. M., Kosa, S. A., Abd El Maksod, I. H. & Hegazy, E. Z. (2015). The Photocatalytic Activity of TiO₂-Zeolite Composite for Degradation of Dye Using Synthetic UV and Jeddah Sunlight. *Journal of Nanomaterials*, 2015(1). <https://doi.org/10.1155/2015/565849>

- Ali, A. S. M., Soliman, M. M., Kandil, S. H. & Khalil, M. M. A. (2021). Emerging mixed matrix membranes based on zeolite nanoparticles and cellulose acetate for water desalination. *Cellulose*, 28(10), 6417–6426. <https://doi.org/10.1007/s10570-021-03924-5>
- Ali, S., Morsy, R., El-Zawawy, N., Fareed, M. & Bedaiwy, M. (2017). Synthesized zinc peroxide nanoparticles (ZnO₂-NPs): a novel antimicrobial, anti-elastase, anti-keratinase, and anti-inflammatory approach toward polymicrobial burn wounds. *International Journal of Nanomedicine*, Volume 12, 6059–6073. <https://doi.org/10.2147/IJN.S141201>
- Alswat, A. A., Ahmad, M. Bin, Hussein, M. Z., Ibrahim, N. A. & Saleh, T. A. (2017). Copper oxide nanoparticles-loaded zeolite and its characteristics and antibacterial activities. *Journal of Materials Science & Technology*, 33(8), 889–896. <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2017.03.015>
- Alswat, A. A., Ahmad, M. Bin & Saleh, T. A. (2017a). Preparation and Characterization of Zeolite\Zinc Oxide-Copper Oxide Nanocomposite: Antibacterial Activities. *Colloids and Interface Science Communications*, 16, 19–24. <https://doi.org/10.1016/j.colcom.2016.12.003>
- Alswat, A. A., Ahmad, M. Bin & Saleh, T. A. (2017b). Preparation and Characterization of Zeolite\Zinc Oxide-Copper Oxide Nanocomposite: Antibacterial Activities. *Colloids and Interface Science Communications*, 16, 19–24. <https://doi.org/10.1016/j.colcom.2016.12.003>
- Alswat, A. A., Ahmad, M. Bin, Saleh, T. A., Hussein, M. Z. Bin & Ibrahim, N. A. (2016a). Effect of zinc oxide amounts on the properties and antibacterial activities of zeolite/zinc oxide nanocomposite. *Materials Science and Engineering C*, 68, 505–511. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2016.06.028>
- Alswat, A. A., Ahmad, M. Bin, Saleh, T. A., Hussein, M. Z. Bin & Ibrahim, N. A. (2016b). Effect of zinc oxide amounts on the properties and antibacterial activities of zeolite/zinc oxide nanocomposite. *Materials Science and Engineering: C*, 68, 505–511. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2016.06.028>
- 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(February), 723–731. <https://doi.org/10.1016/j.rinp.2017.01.036>
- Alvarez, K. M., Alvarado, J., Soto, B. S. & Hernandez, M. A. (2018). Synthesis of TiO₂ nanoparticles and TiO₂-Zeolite composites and study of optical properties and structural characterization. *Optik*, 169, 137–146. <https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2018.05.028>
- Alvarez-Aguiñaga, E. A., Elizalde-González, M. P. & Sabinas-Hernández, S. A. (2020). Unpredicted photocatalytic activity of clinoptilolite–mordenite natural zeolite. *RSC Advances*, 10(64), 39251–39260. <https://doi.org/10.1039/D0RA06421A>
- Ameh, T., Gibb, M., Stevens, D., Pradhan, S. H., Braswell, E. & Sayes, C. M. (2022). Silver and Copper Nanoparticles Induce Oxidative Stress in Bacteria and Mammalian Cells. *Nanomaterials*, 12(14), 2402. <https://doi.org/10.3390/nano12142402>
- Anandan, S. & Yoon, M. (2003). Photocatalytic activities of the nano-sized TiO₂-supported Y-zeolites. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 4(1), 5–18. [https://doi.org/10.1016/S1389-5567\(03\)00002-9](https://doi.org/10.1016/S1389-5567(03)00002-9)

- Andaç, Ö., Murat Telli, Ş., Tatlier, M. & Erdem-Şenatalar, A. (2006). Effects of ultrasound on the preparation of zeolite A coatings. *Microporous and Mesoporous Materials*, 88(1–3), 72–76. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2005.08.029>
- Andaç, Ö., Tatlier, M., Sirkecioğlu, A., Ece, I. & Erdem-Şenatalar, A. (2005). Effects of ultrasound on zeolite A synthesis. *Microporous and Mesoporous Materials*, 79(1–3), 225–233. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2004.11.007>
- Aqeel, M., Rashid, M., Ikram, M., Haider, A., Naz, S., Haider, J., Ul-Hamid, A. & Shahzadi, A. (2020). Photocatalytic, dye degradation, and bactericidal behavior of Cu-doped ZnO nanorods and their molecular docking analysis. *Dalton Transactions*, 49(24), 8314–8330. <https://doi.org/10.1039/d0dt01397h>
- Ardekani, P. S., Karimi, H., Ghaedi, M., Asfaram, A. & Purkait, M. K. (2017a). Ultrasonic assisted removal of methylene blue on ultrasonically synthesized zinc hydroxide nanoparticles on activated carbon prepared from wood of cherry tree: Experimental design methodology and artificial neural network. *Journal of Molecular Liquids*, 229, 114–124. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2016.12.028>
- Ardekani, P. S., Karimi, H., Ghaedi, M., Asfaram, A. & Purkait, M. K. (2017b). Ultrasonic assisted removal of methylene blue on ultrasonically synthesized zinc hydroxide nanoparticles on activated carbon prepared from wood of cherry tree: Experimental design methodology and artificial neural network. *Journal of Molecular Liquids*, 229, 114–124. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2016.12.028>
- Armbruster, T. & Gunter, M. E. (2001). Crystal Structures of Natural Zeolites. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 45(1), 1–67. <https://doi.org/10.2138/rmg.2001.45.1>
- Askari, S., Miar Alipour, S., Halladj, R. & Davood Abadi Farahani, M. H. (2013). Effects of ultrasound on the synthesis of zeolites: a review. *Journal of Porous Materials*, 20(1), 285–302. <https://doi.org/10.1007/s10934-012-9598-6>
- Asrori, M. R., Santoso, A. & Sumari, S. (2024). Proofing the presence of metal oxide impregnated into zeolite A without calcination: XRD and FTIR studies. *Case Studies in Chemical and Environmental Engineering*, 9, 100676. <https://doi.org/10.1016/j.cscee.2024.100676>
- Azeez Abdullah Barzinjy & Samir Hamad. (2020). Structure, Synthesis and Applications of ZnO Nanoparticles: A Review. *Jordan Journal of Physics*, 13(2), 123–135. <https://doi.org/10.47011/13.2.4>
- Azizi-Lalabadi, M., Alizadeh-Sani, M., Divband, B., Ehsani, A. & McClements, D. J. (2020). Nanocomposite films consisting of functional nanoparticles (TiO₂ and ZnO) embedded in 4A-Zeolite and mixed polymer matrices (gelatin and polyvinyl alcohol). *Food Research International*, 137, 109716. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2020.109716>
- Azizi-Lalabadi, M., Ehsani, A., Divband, B. & Alizadeh-Sani, M. (2019). Antimicrobial activity of Titanium dioxide and Zinc oxide nanoparticles supported in 4A zeolite and evaluation the morphological characteristic. *Scientific Reports*, 9(1), 17439. <https://doi.org/10.1038/s41598-019-54025-0>

- Baba, F., Benaliouche, F., Meknaci, R. & Boucheffa, Y. (2020). Water adsorption and antibacterial activity studies for characterization of Ca-LTA zeolite/diatomite adsorbents. *Colloid and Interface Science Communications*, 35, 100233. <https://doi.org/10.1016/j.colcom.2020.100233>
- Bahiraie, A. & Behin, J. (2020). Sonochemical immobilization of MnO₂ nanoparticles on NaP-zeolite for enhanced Hg (II) adsorption from water. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 8(3), 103790. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.103790>
- Balouiri, M., Sadiki, M. & Ibsouda, S. K. (2016). Methods for in vitro evaluating antimicrobial activity: A review. *Journal of Pharmaceutical Analysis*, 6(2), 71–79. <https://doi.org/10.1016/j.jpha.2015.11.005>
- Banerjee, P., Chakrabarti, S., Maitra, S. & Dutta, B. K. (2012). Zinc oxide nano-particles – Sonochemical synthesis, characterization and application for photo-remediation of heavy metal. *Ultrasonics Sonochemistry*, 19(1), 85–93. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2011.05.007>
- Baruah, M. J., Dutta, A., Biswas, S., Gogoi, G., Hoque, N., Bhattacharyya, P. K. & Bania, K. K. (2022). Fe₂O₃ Nanocatalysts Supported on Zeolite-Y for the Selective Synthesis of C₂ Di-Indolyl Indolones and Isatins. *ACS Applied Nano Materials*, 5(1), 1446–1459. <https://doi.org/10.1021/acsanm.1c03987>
- Batistela, V. R., Fogaça, L. Z., Fávoro, 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>
- Behin, J., Shahryarif, A. & Kazemian, H. (2016). Ultrasound-Assisted Synthesis of Cu and Cu/Ni Nanoparticles on NaP Zeolite Support as Antibacterial Agents. *Chemical Engineering & Technology*, 39(12), 2389–2403. <https://doi.org/10.1002/ceat.201600380>
- Belaabed, R., Elabed, S., Addaou, A., Laajab, A., Rodríguez, M. A. & Lahsini, A. (2016). Synthesis of LTA zeolite for bacterial adhesion. *Boletín de La Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, 55(4), 152–158. <https://doi.org/10.1016/j.bsecv.2016.05.001>
- Benaliouche, F., Hidous, N., Guerza, M., Zouad, Y. & Boucheffa, Y. (2015). Characterization and water adsorption properties of Ag- and Zn-exchanged A zeolites. *Microporous and Mesoporous Materials*, 209, 184–188. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2014.10.039>
- Benchaabane, M.-E. A., Trierweiler Gonçalves, G., Bloch, E., Paillaud, J.-L., Daou, T. J., Bourrelly, S., Chaplais, G. & Llewellyn, P. L. (2022). An initial evaluation of the thermodynamic or kinetic separation performance of cation-exchanged LTA zeolites for mixtures of propane and propylene. *Microporous and Mesoporous Materials*, 344, 112211. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2022.112211>
- Bergs, C., Brück, L., Rosencrantz, R. R., Conrads, G., Elling, L. & Pich, A. (2017). Biofunctionalized zinc peroxide (ZnO₂) nanoparticles as active oxygen sources and antibacterial agents. *RSC Advances*, 7(62), 38998–39010. <https://doi.org/10.1039/c7ra06332f>
- Bharti Sharma, Ram P. Tandon & Ajit K. Mahapatro. (2022). Interaction of zinc peroxide nanoparticle with fibroblast cell. *Advanced Materials Proceedings*, 2(7), 440–444. <https://doi.org/10.5185/amp.2017/708>

- Bhuiyan, M. R. A. & Mamur, H. (2021). A brief review on the synthesis of zno nanoparticles for biomedical applications. *Iranian Journal of Materials Science and Engineering*, 18(3). <https://doi.org/10.22068/ijmse.1995>
- Bols, M. L., Devos, J., Rhoda, H. M., Plessers, D., Solomon, E. I., Schoonheydt, R. A., Sels, B. F. & Dusselier, M. (2021). Selective Formation of α -Fe(II) Sites on Fe-Zeolites through One-Pot Synthesis. *Journal of the American Chemical Society*, 143(39), 16243–16255. <https://doi.org/10.1021/jacs.1c07590>
- Bouvy, C. (2008). ZnO@porous media, their PL and laser effect. *J. Mater. Sci. Technol*, 24(4), 495–511. <https://researchportal.unamur.be/en/publications/znoporous-media-their-pl-and-laser-effect>
- Brar, T., France, P. & Smirniotis, P. G. (2001). Control of crystal size and distribution of zeolite A. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 40(4), 1133–1139. <https://doi.org/10.1021/ie000748q>
- Cao, J., Wang, P. & Sun, Q. (2020). Green Synthesis of Magnetic Zeolite LTA using NaOH Activated Fly Ash. *Zeitschrift Für Anorganische Und Allgemeine Chemie*, 646(20), 1666–1670. <https://doi.org/10.1002/zaac.202000215>
- Cataldo, E., Salvi, L., Paoli, F., Fucile, M., Masciandaro, G., Manzi, D., Masini, C. M. & Mattii, G. B. (2021). Application of Zeolites in Agriculture and Other Potential Uses: A Review. *Agronomy*, 11(8), 1547. <https://doi.org/10.3390/agronomy11081547>
- Cengiz Yatmaz, H., Diler, U. & Sen, K. (2018). *Photocatalytic efficiencies of alternate heterogeneous catalysts: iron modified minerals and semiconductors for removal of an azo dye*. 44(1). <https://doi.org/10.5277/epe180101>
- Cerrillo, J. L., Palomares, A. E. & Rey, F. (2020). Silver exchanged zeolites as bactericidal additives in polymeric materials. *Microporous and Mesoporous Materials*, 305, 110367. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2020.110367>
- Chaves, T. F., Soares, F. L. F., Cardoso, D. & Carneiro, R. L. (2015). Monitoring of the crystallization of zeolite LTA using Raman and chemometric tools. *Analyst*, 140(3), 854–859. <https://doi.org/10.1039/c4an00913d>
- Chen, X., Dong, M., Niu, X., Wang, K., Chen, G., Fan, W., Wang, J. & Qin, Z. (2015). Influence of Zn species in HZSM-5 on ethylene aromatization. *Chinese Journal of Catalysis*, 36(6), 880–888. [https://doi.org/10.1016/S1872-2067\(14\)60289-8](https://doi.org/10.1016/S1872-2067(14)60289-8)
- Collins, F., Rozhkovskaya, A., Outram, J. G. & Millar, G. J. (2020). A critical review of waste resources, synthesis, and applications for Zeolite LTA. *Microporous and Mesoporous Materials*, 291, 109667. <https://doi.org/10.1016/J.MICROMESO.2019.109667>
- Costa-Marrero, Y., Andrade, M., Ellena, J., Duque-Rodríguez, J., Farias, T. & Autié-Castro, G. (2020). Zeolite/ZnO composites based on a Cuban natural clinoptilolite and preliminary evaluation in methylene blue adsorption. *Materials Research Express*. <https://doi.org/10.1088/2053-1591/ab6a5c>

- Daou, T. J., Dos Santos, T., Nouali, H., Josien, L., Michelin, L., Pieuchot, L. & Dutournie, P. (2020). Synthesis of FAU-Type Zeolite Membranes with Antimicrobial Activity. *Molecules*, 25(15), 3414. <https://doi.org/10.3390/molecules25153414>
- De León Ramirez, J. I., Reyes Villegas, V. A., Cadena-Nava, R. D., Loredó-García, E., Chávez-Rivas, F., González-Torres, V. & Petranovskii, V. (2024). Antimicrobial activity of the LTA zeolite modified by zinc species. *Microporous and Mesoporous Materials*, 380, 113295. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2024.113295>
- de Lucena, S. M. P., Oliveira, J. C. A., Gonçalves, D. V., Lucas, L. M. O., Moura, P. A. S., Santiago, R. G., Azevedo, D. C. S. & Bastos-Neto, M. (2022). LTA Zeolite Characterization Based on Pore Type Distribution. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 61(5), 2268–2279. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.1c04897>
- De Mello Donegá, C. (2014). Nanoparticles: Workhorses of nanoscience. *Nanoparticles: Workhorses of Nanoscience*, 9783662448, 1–299. <https://doi.org/10.1007/978-3-662-44823-6>
- de Mello, L. B., Varanda, L. C., Sigoli, F. A. & Mazali, I. O. (2019). Co-precipitation synthesis of (Zn-Mn)-co-doped magnetite nanoparticles and their application in magnetic hyperthermia. *Journal of Alloys and Compounds*, 698–705. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.11.280>
- Demirci, S., Ustaoglu, Z., Yilmazer, G. A., Sahin, F. & Baç, N. (2014). Antimicrobial Properties of Zeolite-X and Zeolite-A Ion-Exchanged with Silver, Copper, and Zinc Against a Broad Range of Microorganisms. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 172(3), 1652–1662. <https://doi.org/10.1007/s12010-013-0647-7>
- Derakhshankhah, H., Jafari, S., Sarvari, S., Barzegari, E., Moakedi, F., Ghorbani, M., Shiri Varnamkhasti, B., Jaymand, M., Izadi, Z. & Tayebi, L. (2020). Biomedical Applications of Zeolitic Nanoparticles, with an Emphasis on Medical Interventions. *International Journal of Nanomedicine*, Volume 15, 363–386. <https://doi.org/10.2147/IJN.S234573>
- Desales-Guzmán, L. A., Pacheco-Sánchez, J. H. & Vazquez-Rivas, E. (2025). Enhanced hydrogen adsorption properties of Zeolite Templated Carbon via chemical activation: DFT study. *Fuel*, 379, 133080. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2024.133080>
- Díaz, I. & Mayoral, A. (2011). TEM studies of zeolites and ordered mesoporous materials. *Micron*, 42(5), 512–527. <https://doi.org/10.1016/j.micron.2010.12.005>
- Dubey, N., Rayalu, S. S., Labhsetwar, Nitin. K., Naidu, R. R., Chatti, R. V. & Devotta, S. (2006). Photocatalytic properties of zeolite-based materials for the photoreduction of methyl orange. *Applied Catalysis A: General*, 303(2), 152–157. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2006.01.043>
- Dutta, P. & Wang, B. (2019). Zeolite-supported silver as antimicrobial agents. *Coordination Chemistry Reviews*, 383, 1–29. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2018.12.014>
- Dutta, T., Sarkar, R., Pakhira, B., Ghosh, S., Sarkar, R., Barui, A. & Sarkar, S. (2015). ROS generation by reduced graphene oxide (rGO) induced by visible light showing antibacterial activity: Comparison with graphene oxide (GO). *RSC Advances*, 5(98), 80192–80195. <https://doi.org/10.1039/c5ra14061g>

- Eko Ariyanto, Dian Kharismadewi, Mardwita Mardwita & Stefanus Muryanto. (2024). Kinetics of Struvite Crystals Formation through Adsorption and Crystallization Using Zeolite Modification. *Iraqi Journal of Science*, 1–16. <https://doi.org/10.24996/ijs.2024.65.1.1>
- Elfeky, A. S., Youssef, H. F. & Elzaref, A. S. (2020). Adsorption of Dye from Wastewater onto ZnO Nanoparticles-Loaded Zeolite: Kinetic, Thermodynamic and Isotherm Studies. *Zeitschrift Für Physikalische Chemie*, 234(2), 255–278. <https://doi.org/10.1515/zpch-2018-1342>
- El-Shounya, W., Moawad, M., Haider, A., Ali, S. & Nouh, S. (2019a). Antibacterial Potential of a Newly Synthesized Zinc Peroxide Nanoparticles (ZnO₂-Nps) to Combat Biofilm-Producing Multi-Drug Resistant *Pseudomonas aeruginosa*. *Egyptian Journal of Botany*, 0(0), 0–0. <https://doi.org/10.21608/ejbo.2019.7062.1277>
- El-Shounya, W., Moawad, M., Haider, A., Ali, S. & Nouh, S. (2019b). Antibacterial Potential of a Newly Synthesized Zinc Peroxide Nanoparticles (ZnO₂-Nps) to Combat Biofilm-Producing Multi-Drug Resistant *Pseudomonas aeruginosa*. *Egyptian Journal of Botany*, 0(0), 0–0. <https://doi.org/10.21608/ejbo.2019.7062.1277>
- Eom, E., Song, M., Kim, J. C., Kwon, D. Il, Rainer, D. N., Gołabek, K., Nam, S. C., Ryoo, R., Mazur, M. & Jo, C. (2022). Confining Gold Nanoparticles in Preformed Zeolites by Post-Synthetic Modification Enhances Stability and Catalytic Reactivity and Selectivity. *JACS Au*, 2(10), 2327–2338. <https://doi.org/10.1021/jacsau.2c00380>
- Erkoc, P. & Ulucan-Karnak, F. (2021). Nanotechnology-Based Antimicrobial and Antiviral Surface Coating Strategies. *Prosthesis*, 3(1), 25–52. <https://doi.org/10.3390/prosthesis3010005>
- Erofeev, V., Khasanov, V., Dzhaililova, S., Reschetilowski, W., Syskina, A. & Bogdankova, L. (2019). Acidic and Catalytic Properties of Zeolites Modified by Zinc in the Conversion Process of Lower C3–C4 Alkanes. *Catalysts*, 9(5), 421. <https://doi.org/10.3390/catal9050421>
- Esmaeilzadeh, M., Divband, B., Ranjkesh, B., Pournaghi Azar, F., Yeganeh Sefidan, F., Kachoei, M. & Karimzadeh, B. (2022). Antimicrobial and Mechanical Properties of Orthodontic Acrylic Resin Containing Zinc Oxide and Titanium Dioxide Nanoparticles Supported on 4A Zeolite. *International Journal of Dentistry*, 2022, 1–11. <https://doi.org/10.1155/2022/8155971>
- Evans, J. D., Bocquet, L. & Coudert, F.-X. (2016). Origins of Negative Gas Adsorption. *Chem*, 1(6), 873–886. <https://doi.org/10.1016/j.chempr.2016.11.004>
- Faheem, M., Siddiqi, H. M., Habib, A., Shahid, M. & Afzal, A. (2022). ZnO/Zn(OH)₂ nanoparticles and self-cleaning coatings for the photocatalytic degradation of organic pollutants. *Frontiers in Environmental Science*, 10. <https://doi.org/10.3389/fenvs.2022.965925>
- Farrell, R. A., Petkov, N., Amenitsch, H., Holmes, J. D. & Morris, M. A. (2008). Thin and continuous films with controlled bi- and tri-modal porosities by embedment of zeolite nanoparticles in a mesoporous matrix. *Journal of Materials Chemistry*, 18(19), 2213. <https://doi.org/10.1039/b800924d>
- Fejes, P., Kiricsi, I., Kovács, K., Lázár, K., Marsi, I., Oszkó, A., Rockenbauer, A. & Schay, Z. (2002). Incorporation of iron in sodalite structures and their transformation into other iron containing zeolites Synthesis of Fe-NaA (LTA). *Applied Catalysis A: General*, 223(1–2), 147–160. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(01\)00754-2](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(01)00754-2)

- Fereshteh, Z., Loghman-Estarki, M. R., Shoja Razavi, R. & Taheran, M. (2013). Template synthesis of zinc oxide nanoparticles entrapped in the zeolite γ matrix and applying them for thermal control paint. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 16(2), 547–553. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2012.08.005>
- Flanigen, E. M., Khatami, H. & Szymanski, H. A. (1974). *Infrared Structural Studies of Zeolite Frameworks* (pp. 201–229). <https://doi.org/10.1021/ba-1971-0101.ch016>
- Fu, X., Sheng, X., Zhou, Y., Fu, Z., Zhao, S., Zhang, Z. & Zhang, Y. (2016). Ultrasonic/microwave synergistic synthesis of well-dispersed hierarchical zeolite Y with improved alkylation catalytic activity. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 33(6), 1931–1937. <https://doi.org/10.1007/s11814-016-0022-9>
- Gabrienko, A. A., Arzumanov, S. S., Toktarev, A. V., Danilova, I. G., Prosvirin, I. P., Kriventsov, V. V., Zaikovskii, V. I., Freude, D. & Stepanov, A. G. (2017). Different Efficiency of Zn²⁺ and ZnO Species for Methane Activation on Zn-Modified Zeolite. *ACS Catalysis*, 7(3), 1818–1830. <https://doi.org/10.1021/acscatal.6b03036>
- Gayatri, R., Agustina, T., Moeksin, R., Bahrin, D. & Gustini, G. (2021). Preparation and Characterization of ZnO-Zeolite Nanocomposite for Photocatalytic Degradation by Ultraviolet Light. *Journal of Ecological Engineering*, 22(2), 178–186. <https://doi.org/10.12911/22998993/131031>
- Ghojavand, S., Dib, E. & Mintova, S. (2023). Flexibility in zeolites: origin, limits, and evaluation. In *Chemical Science* (Vol. 14, Issue 44, pp. 12430–12446). Royal Society of Chemistry. <https://doi.org/10.1039/d3sc03934j>
- Giannakoudakis, D. A., Florent, M., Wallace, R., Secor, J. & Karwacki, C. (2018). Zinc peroxide nanoparticles: Surface, chemical and optical properties and the effect of thermal treatment on the detoxification of mustard gas. *Applied Catalysis B: Environmental*, 226, 429–440. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.12.068>
- Giannakoudakis, D. A., Florent, M., Wallace, R., Secor, J., Karwacki, C. & Bandosz, T. J. (2018). Zinc peroxide nanoparticles: Surface, chemical and optical properties and the effect of thermal treatment on the detoxification of mustard gas. *Applied Catalysis B: Environmental*, 226, 429–440. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.12.068>
- Goetze, J., Yarulina, I., Gascon, J., Kapteijn, F. & Weckhuysen, B. M. (2018). Revealing Lattice Expansion of Small-Pore Zeolite Catalysts during the Methanol-to-Olefins Process Using Combined Operando X-ray Diffraction and UV–vis Spectroscopy. *ACS Catalysis*, 8(3), 2060–2070. <https://doi.org/10.1021/acscatal.7b04129>
- Gong, T., Qin, L., Lu, J. & Feng, H. (2016). ZnO modified ZSM-5 and γ zeolites fabricated by atomic layer deposition for propane conversion. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 18(1), 601–614. <https://doi.org/10.1039/c5cp05043j>
- Gordina, N. E., Prokof'ev, V. Yu. & Kochetkov, S. P. (2018). Use of Mechanochemical Activation and Ultrasonic Treatment for the Synthesis of LTA Zeolite. *Russian Journal of General Chemistry*, 88(9), 1981–1989. <https://doi.org/10.1134/S1070363218090402>

- Gordina, N. E., Prokof'ev, V. Yu., Kul'pina, Yu. N., Petukhova, N. V., Gazakhova, S. I. & Khmylova, O. E. (2017). Use of Ultrasonic Processing at Early Stages of LTA Zeolite Synthesis from Metakaolin. *Glass and Ceramics*, 73(9–10), 334–337. <https://doi.org/10.1007/s10717-017-9884-5>
- Gordina, N. E., Rumyantsev, R. N., Borisova, T. N., Kolobkova, A. E., Tsvetova, E. V., Afanas'eva, E. E., Severgina, E. S. & Prokof'ev, V. Y. (2021). Use of Combinations of Ultrasonic Treatment and Microwave Crystallization to Intensify the Synthesis of LTA Zeolite Membranes. *Petroleum Chemistry*, 61(3), 292–298. <https://doi.org/10.1134/S096554412103021X>
- Hanim, S. A. M., Malek, N. A. N. N. & Ibrahim, Z. (2016). Amine-functionalized, silver-exchanged zeolite NaY: Preparation, characterization and antibacterial activity. *Applied Surface Science*, 360, 121–130. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.11.010>
- Heidari, Z., Alizadeh, R., Ebadi, A., Oturan, N. & Oturan, M. A. (2020). Efficient photocatalytic degradation of furosemide by a novel sonoprecipitated ZnO over ion exchanged clinoptilolite nanorods. *Separation and Purification Technology*, 242, 116800. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2020.116800>
- Hoang, P. H., Yoon, K.-B. & Kim, D.-P. (2012). Synthesis of hierarchically porous zeolite A crystals with uniform particle size in a droplet microreactor. *RSC Advances*, 2(12), 5323. <https://doi.org/10.1039/c2ra20074k>
- Holder, C. F. & Schaak, R. E. (2019). Tutorial on Powder X-ray Diffraction for Characterizing Nanoscale Materials. In *ACS Nano* (Vol. 13, Issue 7, pp. 7359–7365). American Chemical Society. <https://doi.org/10.1021/acsnano.9b05157>
- Horta-Fraijo, P., Smolentseva, E., Simakov, A., José-Yacamán, M. & Acosta, B. (2021). Ag nanoparticles in A4 zeolite as efficient catalysts for the 4-nitrophenol reduction. *Microporous and Mesoporous Materials*, 312, 110707. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2020.110707>
- Hrenovic, J., Milenkovic, J., Ivankovic, T. & Rajic, N. (2012). Antibacterial activity of heavy metal-loaded natural zeolite. *Journal of Hazardous Materials*, 201–202, 260–264. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.11.079>
- Hsu, C. C. & Wu, N. L. (2005). Synthesis and photocatalytic activity of ZnO/ZnO₂ composite. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 172(3), 269–274. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2004.12.014>
- Hu, G., Yang, J., Duan, X., Farnood, R., Yang, C., Yang, J., Liu, W. & Liu, Q. (2021). Recent developments and challenges in zeolite-based composite photocatalysts for environmental applications. *Chemical Engineering Journal*, 417, 129209. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.129209>
- Hutsul, K., Ivanenko, I., Patrylak, L., Pertko, O. & Kamenskyh, D. (2023). ZnO/Zeolite composite photocatalyst for dyes degradation. *Applied Nanoscience*, 13(12), 7601–7609. <https://doi.org/10.1007/s13204-023-02950-y>
- Iyer, K. A. & Singer, S. J. (1994). Local-mode analysis of complex zeolite vibrations: Zeolite-A. *The Journal of Physical Chemistry*, 98(48), 12679–12686. <https://doi.org/10.1021/j100099a035>
- Jacas-Rodríguez, A., Rodríguez-Pascual, P., Franco-Manzano, D., Contreras, L., Polop, C. & Rodriguez, M. A. (2020). Mixed Matrix Membranes prepared from polysulfone and Linde Type A zeolite.

Science and Engineering of Composite Materials, 27(1), 236–244. <https://doi.org/10.1515/secm-2020-0022>

- Jannesari, M., Akhavan, O., Madaah Hosseini, H. R. & Bakhshi, B. (2020). Graphene/CuO₂Nanoshuttles with Controllable Release of Oxygen Nanobubbles Promoting Interruption of Bacterial Respiration. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 12(32), 35813–35825. <https://doi.org/10.1021/acsami.0c05732>
- Jannesari, M., Akhavan, O., Madaah Hosseini, H. R. & Bakhshi, B. (2023). Oxygen-Rich Graphene/ZnO₂-Ag nanoframeworks with pH-Switchable Catalase/Peroxidase activity as O₂ Nanobubble-Self generator for bacterial inactivation. *Journal of Colloid and Interface Science*, 637, 237–250. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2023.01.079>
- Jayadevan, K. P. & Tseng, T. Y. (2005). Oxide Nanoparticles. *ChemInform*, 36(12). <https://doi.org/10.1002/chin.200512254>
- Jayarambabu, N., À Nj., Siva Kumari À, B., Venkateswara Rao B, K. & Prabhu B À, Y. (2014). Germination and Growth Characteristics of Mungbean Seeds (*Vigna radiata* L.) affected by Synthesized Zinc Oxide Nanoparticles. In *Research Article International Journal of Current Engineering and Technology* (Vol. 4, Issue 5). <http://inpressco.com/category/ijcet>
- Jenks, W. S. (2013). Photocatalytic Reaction Pathways – Effects of Molecular Structure, Catalyst, and Wavelength. In *Photocatalysis and Water Purification* (pp. 25–51). Wiley. <https://doi.org/10.1002/9783527645404.ch2>
- Jiraroj, D., Tungasmita, S. & Tungasmita, D. N. (2014). Silver ions and silver nanoparticles in zeolite A composites for antibacterial activity. *Powder Technology*, 264, 418–422. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2014.05.049>
- Jiwen Si, Ruifeng, Yan, weikun, yanbin & wenqing. (2023). Synthesis of Linde A-type zeolite from ball clay with incorporated. *Applied Clay Science*, 239, 106897. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2023.106897>
- Johnson, S., Nguyen, V. & Coder, D. (2013). Assessment of Cell Viability. *Current Protocols in Cytometry*, 64(1). <https://doi.org/10.1002/0471142956.cy0902s64>
- Kadiyala, U., Kotov, N. A. & VanEpps, J. S. (2018). Antibacterial Metal Oxide Nanoparticles: Challenges in Interpreting the Literature. *Current Pharmaceutical Design*, 24(8), 896–903. <https://doi.org/10.2174/1381612824666180219130659>
- Kaningini, A. G., Azizi, S., Sintwa, N., Mokalane, K., Mohale, K. C., Mudau, F. N. & Maaza, M. (2022). Effect of Optimized Precursor Concentration, Temperature, and Doping on Optical Properties of ZnO Nanoparticles Synthesized via a Green Route Using Bush Tea (*Athrixia phylicoides* DC.) Leaf Extracts. *ACS Omega*, 7(36), 31658–31666. <https://doi.org/10.1021/acsomega.2c00530>
- Kartar Singh, H. K., Amin, Z. & Arshad, S. E. (2021). Ion exchange capacity of zeolite A with zinc nitrate and its antimicrobial activity. *Pure and Applied Chemistry*, 93(1), 39–46. <https://doi.org/10.1515/pac-2019-0811>
- Khashan, K. S., Sulaiman, G. M., Hussain, S. A., Marzoog, T. R. & Jabir, M. S. (2020). Synthesis, Characterization and Evaluation of Anti-bacterial, Anti-parasitic and Anti-cancer Activities of

Aluminum-Doped Zinc Oxide Nanoparticles. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, 30(9), 3677–3693. <https://doi.org/10.1007/s10904-020-01522-9>

- Khatamian, M., Divband, B. & Jodaei, A. (2012). Degradation of 4-nitrophenol (4-NP) using ZnO nanoparticles supported on zeolites and modeling of experimental results by artificial neural networks. *Materials Chemistry and Physics*, 134(1), 31–37. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2012.01.091>
- Khouchaf, L., Tuilier, M.-H., Wark, M., Soulard, M. & Kessler, H. (1998). Structural investigation of zinc oxide clustering in zeolite A and sodalite. *Microporous and Mesoporous Materials*, 20(1–3), 27–37. [https://doi.org/10.1016/S1387-1811\(97\)00003-6](https://doi.org/10.1016/S1387-1811(97)00003-6)
- Khowatimy, F. A., Priastomo, Y., Febriyanti, E., Riyantoko, H. & Trisunaryanti, W. (2014). Study of Waste Lubricant Hydrocracking into Fuel Fraction over the Combination of Y-Zeolite and ZnO Catalyst. *Procedia Environmental Sciences*, 20, 225–234. <https://doi.org/10.1016/j.proenv.2014.03.029>
- Kieslich, C. A., Alimirzaei, F., Song, H., Do, M. & Hall, P. (2021). Data-driven prediction of antiviral peptides based on periodicities of amino acid properties. In *Computer Aided Chemical Engineering* (Vol. 50, pp. 2019–2024). Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-88506-5.50312-0>
- Kim, J., Jung, T., Cho, D. W. & Yoo, C. Y. (2022). Comprehensive evaluation of 3A, 4A, 5A, and 13X zeolites for selective 1-octene adsorption over n-octane. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 110, 274–285. <https://doi.org/10.1016/J.JIEC.2022.03.003>
- Kim, K.-A., Cha, J.-R., Gong, M.-S. & Kim, J.-G. (2014). Preparation of ZnO Nanoparticles Using Organometallic Zinc(II) Isobutylcarbamate in Organic Solvent. *Bulletin of the Korean Chemical Society*, 35(2), 431–435. <https://doi.org/10.5012/bkcs.2014.35.2.431>
- Kim, W., Choi, D. & Kim, S. (2010). Sonochemical synthesis of zeolite A from metakaolinite in NaOH solution. *Materials Transactions*, 51(9), 1694–1698. <https://doi.org/10.2320/matertrans.M2010191>
- Knops-Gerrits, P.-P., De Vos, D. E., Feijen, E. J. P. & Jacobs, P. A. (1997). Raman spectroscopy on zeolites. *Microporous Materials*, 8(1–2), 3–17. [https://doi.org/10.1016/S0927-6513\(96\)00088-0](https://doi.org/10.1016/S0927-6513(96)00088-0)
- Kodaira, T. & Ikeda, T. (2025). Photochromism in the periodic nanospace of zeolite LTA by the transfer of photoexcited electrons of adsorbed Na atoms. *Nanoscale*, 17(4), 1959–1969. <https://doi.org/10.1039/D4NR04272G>
- Kodaira, T., Nozue, Y. & Goto, T. (1992). Optical Absorption Spectra of Sodium Clusters Incorporated into Zeolite Lta. *Molecular Crystals and Liquid Crystals Science and Technology. Section A. Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 218(1), 55–60. <https://doi.org/10.1080/10587259208047015>
- Kondoh, J. (2004). Origin of the hump on the left shoulder of the X-ray diffraction peaks observed in Y2O3-fully and partially stabilized ZrO₂. *Journal of Alloys and Compounds*, 375(1–2), 270–282. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2003.11.129>

- Kordala, N. & Wyszowski, M. (2024). Zeolite Properties, Methods of Synthesis, and Selected Applications. *Molecules*, 29(5), 1069. <https://doi.org/10.3390/molecules29051069>
- Kowalska-Kuś, J., Held, A., Nowińska, K. & Góra-Marek, K. (2024). LTA zeolites as catalysts for transesterification of glycerol with dimethyl carbonate. *Fuel*, 362. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2023.130757>
- Krause, S., Hosono, N. & Kitagawa, S. (2020). Chemistry of Soft Porous Crystals: Structural Dynamics and Gas Adsorption Properties. *Angewandte Chemie International Edition*, 59(36), 15325–15341. <https://doi.org/10.1002/anie.202004535>
- Król, M. K. & Jeleń, P. (2021). The Effect of Heat Treatment on the Structure of Zeolite A. *Materials*, 14(16), 4642. <https://doi.org/10.3390/ma14164642>
- Król, M., Mozgawa, W., Barczyk, K., Bajda, T. & Kozanecki, M. (2013). Changes in the vibrational spectra of zeolites due to sorption of heavy metal cations. *Journal of Applied Spectroscopy*, 80(5), 644–650. <https://doi.org/10.1007/s10812-013-9821-5>
- Król, Magdalena. (2020). Natural vs. Synthetic Zeolites. *Crystals*, 10(7), 622. <https://doi.org/10.3390/cryst10070622>
- Kubota, M., Nakabayashi, T., Matsumoto, Y., Shiomi, T., Yamada, Y., Ino, K., Yamanokuchi, H., Matsui, M., Tsunoda, T., Mizukami, F. & Sakaguchi, K. (2008). Selective adsorption of bacterial cells onto zeolites. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 64(1), 88–97. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2008.01.012>
- Kumar, A., Pandey, A. K., Singh, S. S., Shanker, R. & Dhawan, A. (2011). Engineered ZnO and TiO₂ nanoparticles induce oxidative stress and DNA damage leading to reduced viability of Escherichia coli. *Free Radical Biology and Medicine*, 51(10), 1872–1881. <https://doi.org/10.1016/j.freeradbiomed.2011.08.025>
- Kumar, S. G. & Rao, K. S. R. K. (2015). Zinc oxide based photocatalysis: tailoring surface-bulk structure and related interfacial charge carrier dynamics for better environmental applications. *RSC Advances*, 5(5), 3306–3351. <https://doi.org/10.1039/C4RA13299H>
- Kuwahara, Y. & Yamashita, H. (2011). Efficient photocatalytic degradation of organics diluted in water and air using TiO₂ designed with zeolites and mesoporous silica materials. *J. Mater. Chem.*, 21(8), 2407–2416. <https://doi.org/10.1039/C0JM02741C>
- Kuznietsova, T., Kim, Y., Shqau, K., Dutta, P. K. & Verweij, H. (2007). Zeta potential measurements of zeolite Y: Application in homogeneous deposition of particle coatings. *Microporous and Mesoporous Materials*, 103(1–3), 102–107. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2007.01.042>
- Kwakye-Awuah, B., Williams, C., Kenward, M. A. & Radecka, I. (2008). Antimicrobial action and efficiency of silver-loaded zeolite X. *Journal of Applied Microbiology*, 104(5), 1516–1524. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2672.2007.03673.x>
- Kwon, S., Choi, Y., Singh, B. K. & Na, K. (2020). Selective and rapid capture of Sr²⁺ with LTA zeolites: Effect of crystal sizes and mesoporosity. *Applied Surface Science*, 506, 145029. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.145029>

- Lakshmi Prasanna, V. & Vijayaraghavan, R. (2015). Insight into the Mechanism of Antibacterial Activity of ZnO: Surface Defects Mediated Reactive Oxygen Species even in the Dark. *Langmuir*, 31(33), 9155–9162. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.5b02266>
- Lallo da Silva, B., Abuçafy, M. P., Berbel Manaia, E., Oshiro Junior, J. A., Chiari-Andréo, B. G., Pietro, R. C. R. & Chiavacci, L. A. (2019). Relationship Between Structure And Antimicrobial Activity Of Zinc Oxide Nanoparticles: An Overview. *International Journal of Nanomedicine*, Volume 14, 9395–9410. <https://doi.org/10.2147/IJN.S216204>
- Leal-Perez, J. E., Flores-Valenzuela, J., Vargas-Ortíz, R. A., Alvarado-Beltrán, C. G., Hurtado-Macias, A. & Almaral-Sánchez, J. L. (2023). Synthesis of Cu₂S Ultrasmall Nanoparticles in Zeolite 4A Nanoreactor. *Journal of Cluster Science*, 34(3), 1563–1568. <https://doi.org/10.1007/s10876-022-02330-6>
- Li, J., Corma, A. & Yu, J. (2015). Synthesis of new zeolite structures. *Chemical Society Reviews*, 44(20), 7112–7127. <https://doi.org/10.1039/C5CS00023H>
- Li, M., Wu, L., Zhang, Z. & Mai, K. (2017). Preparation of ZnO-supported 13X zeolite particles and their antimicrobial mechanism. *Journal of Materials Research*, 32(22), 4232–4240. <https://doi.org/10.1557/jmr.2017.410>
- Li, Y. & Yu, J. (2014). New Stories of Zeolite Structures: Their Descriptions, Determinations, Predictions, and Evaluations. *Chemical Reviews*, 114(14), 7268–7316. <https://doi.org/10.1021/cr500010r>
- Liaquat, I., Munir, R., Abbasi, N. A., Sadia, B., Muneer, A., Younas, F., Sardar, M. F., Zahid, M. & Noreen, S. (2024). Exploring zeolite-based composites in adsorption and photocatalysis for toxic wastewater treatment: Preparation, mechanisms, and future perspectives. *Environmental Pollution*, 349, 123922. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2024.123922>
- Liu, C., Xin, M., Wang, C., Zhao, W., Xiang, Y., Zhang, X., Qiu, L. & Xu, G. (2023a). Ag₂O Nanoparticles Encapsulated in Ag-Exchanged LTA Zeolites for Highly Selective Separation of Ethylene/Ethane. *ACS Applied Nano Materials*, 6(7), 5374–5383. <https://doi.org/10.1021/acsnm.2c05296>
- Liu, C., Xin, M., Wang, C., Zhao, W., Xiang, Y., Zhang, X., Qiu, L. & Xu, G. (2023b). Ag₂O Nanoparticles Encapsulated in Ag-Exchanged LTA Zeolites for Highly Selective Separation of Ethylene/Ethane. *ACS Applied Nano Materials*, 6(7), 5374–5383. <https://doi.org/10.1021/acsnm.2c05296>
- Liu, S., Zeng, T. H., Hofmann, M., Burcombe, E., Wei, J., Jiang, R., Kong, J. & Chen, Y. (2011). Antibacterial activity of graphite, graphite oxide, graphene oxide, and reduced graphene oxide: Membrane and oxidative stress. *ACS Nano*, 5(9), 6971–6980. <https://doi.org/10.1021/nn202451x>
- Liu, Z. F., Liu, Z. C., Wang, Y., Li, Y. B., Qu, L., E, L., Ya, J. & Huang, P. Y. (2012). Photocatalysis of TiO₂ nanoparticles supported on natural zeolite. *Materials Technology*, 27(3), 267–271. <https://doi.org/10.1179/1753555712Y.0000000011>
- Luo, S., Wang, T., Gulbinski, J., Qi, L., Tompsett, G. A., Timko, M. T., Auerbach, S. M. & Fan, W. (2021). Identifying Order and Disorder in Double Four-Membered Rings via Raman Spectroscopy during Crystallization of LTA Zeolite. *Chemistry of Materials*, 33(17), 6794–6803. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.1c01420>

- Luo, S., Wang, T., Qi, L., Tompsett, G. A., Timko, M. T., Auerbach, S. M. & Fan, W. (2022). Titrating Controlled Defects into Si-LTA Zeolite Crystals Using Multiple Organic Structure-Directing Agents. *Chemistry of Materials*, 34(4), 1789–1799. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.1c04036>
- Ma, X., Pei, Y., Ma, Y., Pu, T. & Lei, Y. (2019). Antibacterial Activity of Cu²⁺-ZnO-modified 13X Zeolite against E.coli and S.aureus. *Journal of Wuhan University of Technology-Mater. Sci. Ed.*, 34(2), 481–486. <https://doi.org/10.1007/s11595-018-2077-z>
- Mahamud, M., Taddesse, A. M., Bogale, Y. & Bezu, Z. (2023). Zeolite supported CdS/TiO₂/CeO₂ composite: Synthesis, characterization and photocatalytic activity for methylene blue dye degradation. *Materials Research Bulletin*, 161. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2023.112176>
- Makumire, S., Chakravadhanula, V. S. K., Köllisch, G., Redel, E. & Shonhai, A. (2014). Immunomodulatory activity of zinc peroxide (ZnO₂) and titanium dioxide (TiO₂) nanoparticles and their effects on DNA and protein integrity. *Toxicology Letters*, 227(1), 56–64. <https://doi.org/10.1016/j.toxlet.2014.02.027>
- Mallette, A. J., Shilpa, K. & Rimer, J. D. (2024). The Current Understanding of Mechanistic Pathways in Zeolite Crystallization. In *Chemical Reviews* (Vol. 124, Issue 6, pp. 3416–3493). American Chemical Society. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.3c00801>
- Mallika, A. N., Ramachandrareddy, A., Sowribabu, K. & Venugopal Reddy, K. (2014). Synthesis and optical characterization of aluminum doped ZnO nanoparticles. *Ceramics International*, 40(8 PART A), 12171–12177. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2014.04.057>
- Mendes, C. R., Dilarri, G., Forsan, C. F., Sapata, V. de M. R., Lopes, P. R. M., de Moraes, P. B., Montagnolli, R. N., Ferreira, H. & Bidoia, E. D. (2022). Antibacterial action and target mechanisms of zinc oxide nanoparticles against bacterial pathogens. *Scientific Reports*, 12(1), 2658. <https://doi.org/10.1038/s41598-022-06657-y>
- Mielby, J., Abildstrøm, J. O., Wang, F., Kasama, T., Weidenthaler, C. & Kegnæs, S. (2014). Oxidation of Bioethanol using Zeolite-Encapsulated Gold Nanoparticles. *Angewandte Chemie*, 126(46), 12721–12724. <https://doi.org/10.1002/ange.201406354>
- Moezzi, A., Cortie, M. & McDonagh, A. (2011). Aqueous pathways for the formation of zinc oxide nanoparticles. *Dalton Transactions*, 40(18), 4871–4878. <https://doi.org/10.1039/c0dt01748e>
- Mouna, S., Hajji, S. & Tounsi, H. (2024). Waste to health: Green synthesis of Zn loaded LTA zeolite prepared from waste glass and aluminum scrap with high antioxidant and antimicrobial activities. *Journal of Cleaner Production*, 434, 139946. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2023.139946>
- Mozgawa, W., Jastrzębski, W. & Handke, M. (2005). Vibrational spectra of D4R and D6R structural units. *Journal of Molecular Structure*, 744–747(SPEC. ISS.), 663–670. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2004.12.051>
- Mozgawa, W., Jastrzebski, W. & Handke, M. (2006). Cation-terminated structural clusters as a model for the interpretation of zeolite vibrational spectra. *Journal of Molecular Structure*, 792–793, 163–169. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2005.12.056>

- Mubeen, B., Ansar, A. N., Rasool, R., Ullah, I., Imam, S. S., Alshehri, S., Ghoneim, M. M., Alzarea, S. I., Nadeem, M. S. & Kazmi, I. (2021). Nanotechnology as a Novel Approach in Combating Microbes Providing an Alternative to Antibiotics. *Antibiotics*, 10(12), 1473. <https://doi.org/10.3390/antibiotics10121473>
- Munnik, P., De Jongh, P. E. & De Jong, K. P. (2015). Recent Developments in the Synthesis of Supported Catalysts. *Chemical Reviews*, 115(14), 6687–6718. <https://doi.org/10.1021/cr500486u>
- Murrieta-Rico, F. N., Antúnez-García, J., Yocupicio-Gaxiola, R. I., Reyes Serrato, A., Petranovskii, V., Xiao, M., Sergiyenko, O., Flores-Fuentes, W. & Rodríguez-Quifonez, J. C. (2023). Frequency Response Analysis of FAU, LTA and MFI Zeolites Using UV-Vis and Electrochemical Impedance Spectroscopy. *Optics*, 4(3), 459–472. <https://doi.org/10.3390/opt4030033>
- Muruganandam, S. & Murugadoss, G. (2020). Large- scale preparation of ZnS-ZnO-SnS nanocomposites: Investigation on structural and optical properties. *Optik*, 220, 165187. <https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2020.165187>
- Musyoka, N. M., Petrik, L. F., Hums, E., Kuhnt, A. & Schwieger, W. (2015). Thermal stability studies of zeolites A and X synthesized from South African coal fly ash. *Research on Chemical Intermediates*, 41(2), 575–582. <https://doi.org/10.1007/s11164-013-1211-3>
- Nabipour, H. & Hu, Y. (2022). Layered zinc hydroxide as vehicle for drug delivery systems: a critical review. *Journal of Porous Materials*, 29(2), 341–356. <https://doi.org/10.1007/s10934-021-01171-4>
- Naciri, Y., Chennah, A., Jaramillo-Páez, C., Navío, J. A., Bakiz, B., Taoufyq, A., Ezahri, M., Villain, S., Guinneton, F. & Benlhachemi, A. (2019). Preparation, characterization and photocatalytic degradation of Rhodamine B dye over a novel $Zn_3(PO_4)_2/BiPO_4$ catalyst. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 7(3), 103075. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2019.103075>
- Nakai, M., Miyake, K., Inoue, R., Ono, K., Al Jabri, H., Hirota, Y., Uchida, Y., Tanaka, S., Miyamoto, M., Oumi, Y., Kong, C. Y. & Nishiyama, N. (2019). Dehydrogenation of propane over high silica *BEA type gallosilicate (Ga-Beta). *Catalysis Science & Technology*, 9(22), 6234–6239. <https://doi.org/10.1039/C9CY00691E>
- Nezamzadeh-Ejhieh, A. & Moeinirad, S. (2011). Heterogeneous photocatalytic degradation of furfural using NiS-clinoptilolite zeolite. *Desalination*, 273(2–3), 248–257. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2010.12.031>
- Nezamzadeh-Ejhieh, A. & Shahriari, E. (2011). Heterogeneous Photodecolorization of Methyl Green Catalyzed by Fe(II)- o -Phenanthroline/Zeolite Y Nanocluster. *International Journal of Photoenergy*, 2011, 1–10. <https://doi.org/10.1155/2011/518153>
- Nicholson, D. & Quirke, N. (2005). Adsorption and transport at the nanoscale. In *Adsorption and Transport at the Nanoscale* (pp. 1–3). CRC Press. <https://doi.org/10.1201/9781420023350.ch1>
- Nippes, R. P., Frederichi, D. & Olsen Scaliante, e M. H. N. (2021). Enhanced photocatalytic performance under solar radiation of ZnO through hetero-junction with iron functionalized zeolite. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 418, 113373. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2021.113373>

- Niu, X., Gao, J., Miao, Q., Dong, M., Wang, G., Fan, W., Qin, Z. & Wang, J. (2014). Influence of preparation method on the performance of Zn-containing HZSM-5 catalysts in methanol-to-aromatics. *Microporous and Mesoporous Materials*, 197, 252–261. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2014.06.027>
- Noroozi, R., Al-Musawi, T. J., Kazemian, H., Kalhori, E. M. & Zarrabi, M. (2018). Removal of cyanide using surface-modified Linde Type-A zeolite nanoparticles as an efficient and eco-friendly material. *Journal of Water Process Engineering*, 21, 44–51. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2017.11.011>
- Núñez-González, R., Xiao, M., Antúnez-García, J., Ponce-Ruiz, J. L. A., Reyes-Serrato, A., Petranovskii, V., Murrieta-Rico, F. N. & Rakov, N. (2023). First-Principles Study of Optical Properties of Linde-Type A Zeolite. *Physica Status Solidi (b)*, 260(12). <https://doi.org/10.1002/pssb.202300378>
- Oheix, E., Reicher, C., Nouali, H., Michelin, L., Josien, L., Daou, T. J. & Pieuchot, L. (2022a). Rational Design and Characterisation of Novel Mono- and Bimetallic Antibacterial Linde Type A Zeolite Materials. *Journal of Functional Biomaterials*, 13(2), 73. <https://doi.org/10.3390/jfb13020073>
- Oheix, E., Reicher, C., Nouali, H., Michelin, L., Josien, L., Daou, T. J. & Pieuchot, L. (2022b). Rational Design and Characterisation of Novel Mono-and Bimetallic Antibacterial Linde Type A Zeolite Materials. *Journal of Functional Biomaterials*, 13(2). <https://doi.org/10.3390/jfb13020073>
- Oonkhanond, B. & Mullins, M. E. (2004). The effect of composition on the growth and morphology of zeolite A in solution. *Journal of Materials Research*, 19(6), 1613–1622. <https://doi.org/10.1557/JMR.2004.0238>
- Ouellette, R. J. & Rawn, J. D. (2018). Alkenes: Addition Reactions. In *Organic Chemistry* (pp. 167–193). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-812838-1.50006-2>
- Ovchinnikov, N. L., Vinogradov, N. M., Gordina, N. E. & Butman, M. F. (2023). Preparation of Photoactive TiO₂/LTA Zeolite Composites by Solution Technology in Hydrothermal Conditions. *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*, 59(4), 570–576. <https://doi.org/10.1134/S2070205123700776>
- Pappas, P. G., Kauffman, C. A., Andes, D. R., Clancy, C. J., Marr, K. A., Ostrosky-Zeichner, L., Reboli, A. C., Schuster, M. G., Vazquez, J. A., Walsh, T. J., Zaoutis, T. E. & Sobel, J. D. (2015). Clinical Practice Guideline for the Management of Candidiasis: 2016 Update by the Infectious Diseases Society of America. In *Clinical Infectious Diseases* (Vol. 62, Issue 4, pp. e1–e50). Oxford University Press. <https://doi.org/10.1093/cid/civ933>
- Partoazar, A., Bideskan, F. R., Partoazar, M., Talaei, N. & Dallal, M. M. S. (2020). Inhibition of Biofilm Formation of Staphylococcus aureus Strains Through ZnO/Zeolite Nanocomposite and Its Cytotoxicity Evaluation. *BioNanoScience*, 10(3), 714–720. <https://doi.org/10.1007/s12668-020-00761-x>
- Partoazar, A., Talaei, N., Bahador, A., Pourhajibagher, M., Dehpour, S., Sadati, M. & Bakhtiarian, A. (2019). Antibiofilm activity of natural zeolite supported NanoZnO: Inhibition of Esp gene expression of Enterococcus faecalis. *Nanomedicine*, 14(6), 675–687. <https://doi.org/10.2217/nnm-2018-0173>

- Parvekar, P., Palaskar, J., Metgud, S., Maria, R. & Dutta, S. (2020). The minimum inhibitory concentration (MIC) and minimum bactericidal concentration (MBC) of silver nanoparticles against *Staphylococcus aureus*. *Biomaterial Investigations in Dentistry*, 7(1), 105–109. <https://doi.org/10.1080/26415275.2020.1796674>
- Pasquet, J., Chevalier, Y., Pelletier, J., Couval, E., Bouvier, D. & Bolzinger, M.-A. (2014). The contribution of zinc ions to the antimicrobial activity of zinc oxide. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 457, 263–274. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2014.05.057>
- Perfect, J. R., Dismukes, W. E., Dromer, F., Goldman, D. L., Graybill, J. R., Hamill, R. J., Harrison, T. S., Larsen, R. A., Lortholary, O., Nguyen, M. H., Pappas, P. G., Powderly, W. G., Singh, N., Sobel, J. D. & Sorrell, T. C. (2010). Clinical practice guidelines for the management of cryptococcal disease: 2010 update by the infectious diseases society of America. In *Clinical Infectious Diseases* (Vol. 50, Issue 3, pp. 291–322). <https://doi.org/10.1086/649858>
- Piedra López, J. G., González Pichardo, O. H., Pinedo Escobar, J. A., de Haro del Río, D. A., Inchaurregui Méndez, H. & González Rodríguez, L. M. (2021). Photocatalytic degradation of metoprolol in aqueous medium using a TiO₂/natural zeolite composite. *Fuel*, 284, 119030. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.119030>
- Pillai, A. M., Sivasankarapillai, V. S., Rahdar, A., Joseph, J., Sadeghfar, F., Anuf A, R., Rajesh, K. & Kyzas, G. Z. (2020). Green synthesis and characterization of zinc oxide nanoparticles with antibacterial and antifungal activity. *Journal of Molecular Structure*, 1211, 128107. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2020.128107>
- Poborchii, V. V. (1998). Raman spectra of sulfur, selenium or tellurium clusters confined in nanocavities of zeolite A. *Solid State Communications*, 107(9), 513–518. [https://doi.org/10.1016/S0038-1098\(98\)00205-1](https://doi.org/10.1016/S0038-1098(98)00205-1)
- Poborchii, V. V. & Fokin, A. V. (2022). Raman and optical absorption spectra of oriented Se₈ and Se₁₂ rings formed in zeolites: Dependence on the Se loading density. *Microporous and Mesoporous Materials*, 338, 111954. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2022.111954>
- Poborchii, V. V., Petranovskii, V., Glukhov, I. A. & Fotiadi, A. A. (2024). Single crystal polarization-orientation Raman spectroscopy of zeolite LTA with confined S₃⁻ anions - High dielectric constant nanoporous material. *Materials Chemistry and Physics*, 316, 129103. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2024.129103>
- Pugh, D. C., Newton, E. J., Naik, A. J. T., Hailes, S. M. V. & Parkin, I. P. (2014). The gas sensing properties of zeolite modified zinc oxide. *J. Mater. Chem. A*, 2(13), 4758–4764. <https://doi.org/10.1039/C3TA15049F>
- R. D. Shannon. (1976). Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides. *Acta Crystallographica, Experimental Station, E. I. Du Pont de Nemours and Company, Wilmington, Delaware 19898, U.S.A.*, 751–767. <https://doi.org/https://doi.org/10.1107/S0567739476001551>

- R. W. Thompson and K. C. Franklin. (2001). LTA Linde Type A Si(50), Al(50). In *Verified Syntheses of Zeolitic Materials* (pp. 179–181). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-044450703-7/50153-8>
- Rabiee, N., Ahmadi, S., Akhavan, O. & Luque, R. (2022). Silver and Gold Nanoparticles for Antimicrobial Purposes against Multi-Drug Resistance Bacteria. In *Materials* (Vol. 15, Issue 5). MDPI. <https://doi.org/10.3390/ma15051799>
- Rabiee, N., Akhavan, O., Fatahi, Y., Ghadiri, A. M., Kiani, M., Makvandi, P., Rabiee, M., Nicknam, M. H., Saeb, M. R., Varma, R. S., Ashrafizadeh, M., Zare, E. N., Sharifi, E. & Lima, E. C. (2022). CaZnO-based nanoghosts for the detection of ssDNA, pCRISPR and recombinant SARS-CoV-2 spike antigen and targeted delivery of doxorubicin. *Chemosphere*, 306. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.135578>
- Rahmah, W., Kadja, G. T. M., Mahyuddin, M. H., Saputro, A. G., Dipojono, H. K. & Wenten, I. G. (2022). Small-pore zeolite and zeotype membranes for CO₂ capture and sequestration – A review. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 10(6), 108707. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2022.108707>
- Rahman, A., Nurjayadi, M., Wartilah, R., Kusri, E., Prasetyanto, E. A. & Degermenci, V. (2018). Enhanced Activity of TiO₂/Natural Zeolite Composite for Degradation of Methyl Orange under Visible Light Irradiation. *International Journal of Technology*, 9(6), 1159. <https://doi.org/10.14716/ijtech.v9i6.2368>
- Rajeshkumar, S., Santhoshkumar, J., Kumar, P. S., Saravanan, A. & Tharani, M. (2023). Characterization and evaluation of cytotoxic effect, antioxidant and antimicrobial activities of zinc oxide nanoparticles derived from *Justicia adhatoda*. *Applied Nanoscience*, 13(6), 3993–4004. <https://doi.org/10.1007/s13204-022-02670-9>
- Rakoczy, R. A. & Traa, Y. (2003). Nanocrystalline zeolite A: synthesis, ion exchange and dealumination. *Microporous and Mesoporous Materials*, 60(1–3), 69–78. [https://doi.org/10.1016/S1387-1811\(03\)00318-4](https://doi.org/10.1016/S1387-1811(03)00318-4)
- Ramírez, J. I. D. L., Villegas, V. A. R., Sicairos, S. P., Guevara, E. H., Brito Perea, M. D. C. & Sánchez, B. L. (2020a). Synthesis and Characterization of Zinc Peroxide Nanoparticles for the Photodegradation of Nitrobenzene Assisted by UV-Light. *Catalysts*, 10(9), 1041. <https://doi.org/10.3390/catal10091041>
- Ramírez, J. I. D. L., Villegas, V. A. R., Sicairos, S. P., Guevara, E. H., Brito Perea, M. D. C. & Sánchez, B. L. (2020b). Synthesis and Characterization of Zinc Peroxide Nanoparticles for the Photodegradation of Nitrobenzene Assisted by UV-Light. *Catalysts*, 10(9), 1041. <https://doi.org/10.3390/catal10091041>
- Ramirez-Mendoza, H., Valdez Lancinha Pereira, M., Van Gerven, T., Lutz, C. & Julian, I. (2021). Ultrasound-Assisted Preparation of Mo/ZSM-5 Zeolite Catalyst for Non-Oxidative Methane Dehydroaromatization. *Catalysts*, 11(3), 313. <https://doi.org/10.3390/catal11030313>
- Rao, C. N. R. (1994). Chemical approaches to the design of inorganic materials. *Superconductors, Surfaces and Superlattices*, 0, 729–736. <https://doi.org/10.1016/b978-1-4832-8382-1.50158-0>

- Readman, J. E., Barker, P. D., Gameson, I., Hriljac, J. A., Zhou, W., Edwards, P. P. & Anderson, P. A. (2004). An ordered array of cadmium clusters assembled in zeolite A. *Chemical Communications*, 4(6), 736–737. <https://doi.org/10.1039/b400166d>
- Reed, T. B. & Breck, D. W. (1982). IZA. https://europe.iza-structure.org/IZA-SC/material_tm.php?ID=138
- Ren, L., Li, C., Fan, F., Guo, Q., Liang, D., Feng, Z., Li, C., Li, S. & Xiao, F. (2011). UV–Raman and NMR Spectroscopic Studies on the Crystallization of Zeolite A and a New Synthetic Route. *Chemistry – A European Journal*, 17(22), 6162–6169. <https://doi.org/10.1002/chem.201100098>
- Reyes Villegas, Víctor Alfredo, De León Ramirez, J. I., Perez-Cabrera, L., Estolano-Cobián, A., Chavez-Mendez, J. R., Huerta-Arcos, L. & Petranovskii, V. (2025). Sonochemical preparation of Fe-Y zeolite catalyst for the conversion of benzene to phenol. *Applied Catalysis A: General*, 689, 120023. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2024.120023>
- Reyes Villegas, Víctor Alfredo, De León Ramirez, J. I., Pérez-Cabrera, L., Pérez-Sicairos, S., Yocupicio-Gaxiola, R. I., Chávez-Méndez, J. R., Huerta-Arcos, L. & Petranovskii, V. (2025). Sonochemical post-synthesis modification of Y zeolite with iron species. *Materials Chemistry and Physics*, 331, 130199. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2024.130199>
- Reyes Villegas, Victor Alfredo, De León Ramirez, J. I., Perez-Sicairos, S., Yocupicio-Gaxiola, R. I., González-Torres, V. & Petranovskii, V. (2024). Catalyst for lactose hydrolysis based on zeolite Y modified with Fe species by ultrasound treatment. *Environmental Advances*, 15, 100475. <https://doi.org/10.1016/j.envadv.2023.100475>
- Reynoso-Soto, E. A., Pérez-Sicairos, S., Reyes-Cruzaley, A. P., Castro-Riquelme, C. L., Félix-Navarro, R. M., Paraguay-Delgado, F., Alonso-Núñez, G. & Lin-Ho, S. W. (2013). Photocatalytic degradation of nitrobenzene using nanocrystalline TiO₂ photocatalyst doped with Zn ions. *Journal of the Mexican Chemical Society*, 57(4), 298–305.
https://www.scielo.org.mx/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1870-249X2013000400006
- Rittner, F., Seidel, A. & Boddenberg, B. (1998). Zeolites as matrices for the stabilization of unusual cationic zinc species. *Microporous and Mesoporous Materials*, 24(4–6), 127–131. [https://doi.org/10.1016/S1387-1811\(98\)00154-1](https://doi.org/10.1016/S1387-1811(98)00154-1)
- Rivera-Garza, M., Olgúin, M. T., García-Sosa, I., Alcántara, D. & Rodríguez-Fuentes, G. (2000). Silver supported on natural Mexican zeolite as an antibacterial material. *Microporous and Mesoporous Materials*, 39(3), 431–444. [https://doi.org/10.1016/S1387-1811\(00\)00217-1](https://doi.org/10.1016/S1387-1811(00)00217-1)
- Rokbani, H., Daigle, F. & Aji, A. (2018). Combined Effect of Ultrasound Stimulations and Autoclaving on the Enhancement of Antibacterial Activity of ZnO and SiO₂/ZnO Nanoparticles. *Nanomaterials*, 8(3), 129. <https://doi.org/10.3390/nano8030129>
- Rozhkovskaya, A., Rajapakse, J. & Millar, G. J. (2021a). Optimisation of zeolite LTA synthesis from alum sludge and the influence of the sludge source. *Journal of Environmental Sciences*, 99, 130–142. <https://doi.org/10.1016/j.jes.2020.06.019>

- Rozhkovskaya, A., Rajapakse, J. & Millar, G. J. (2021b). Synthesis of LTA zeolite beads using alum sludge and silica rich wastes. *Advanced Powder Technology*, 32(9), 3248–3258. <https://doi.org/10.1016/j.apt.2021.07.009>
- Ruiz-Baltazar, Á. de J. (2024). Advancements in nanoparticle-modified zeolites for sustainable water treatment: An interdisciplinary review. In *Science of the Total Environment* (Vol. 946). Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2024.174373>
- Ruiz-Leyva, I., Paraguay-Delgado, F., Salas-Leiva, D. E., Luna-Velasco, A., Pariona, N., Orrantia-Borunda, E. & Salas-Leiva, J. S. (2023). Taxonomic and functional diversity of bacterial communities of agriculture soil exposed to zinc peroxide nanoparticles (nZnO₂). *Applied Soil Ecology*, 189, 104901. <https://doi.org/10.1016/j.apsoil.2023.104901>
- Safari, S., Khoshbin, R. & Karimzadeh, R. (2019). Beneficial use of ultrasound irradiation in synthesis of beta-clinoptilolite composite used in heavy oil upgrading process. *RSC Advances*, 9(29), 16797–16811. <https://doi.org/10.1039/C9RA02173F>
- Safarifar, V. & Morsali, A. (2018). Facile preparation of nanocubes zinc-based metal-organic framework by an ultrasound-assisted synthesis method; precursor for the fabrication of zinc oxide octahedral nanostructures. *Ultrasonics Sonochemistry*, 40, 921–928. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2017.09.014>
- Sanchez, J. A., Materon, L., Parsons, J. G. & Alcoutlabi, M. (2024). Synthesis, Characterization, and Antibacterial Activity of Graphene Oxide/Zinc Hydroxide Nanocomposites. *Applied Sciences*, 14(14), 6274. <https://doi.org/10.3390/app14146274>
- Sánchez-López, P., Kotolevich, Y., Yocupicio-Gaxiola, R. I., Antúnez-García, J., Chowdari, R. K., Petranovskii, V. & Fuentes-Moyado, S. (2021). Recent Advances in Catalysis Based on Transition Metals Supported on Zeolites. *Frontiers in Chemistry*, 9. <https://doi.org/10.3389/fchem.2021.716745>
- Satdeve, N. S., Ugwekar, R. P. & Bhanvase, B. A. (2019). Ultrasound assisted preparation and characterization of Ag supported on ZnO nanoparticles for visible light degradation of methylene blue dye. *Journal of Molecular Liquids*, 291, 111313. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.111313>
- Sawyer, W. S., Wang, L., Uehara, T., Tamrakar, P., Prathapam, R., Mostafavi, M., Metzger, L. E., Feng, B. & Baxter Rath, C. M. (2019). Targeted lipopolysaccharide biosynthetic intermediate analysis with normal-phase liquid chromatography mass spectrometry. *PLOS ONE*, 14(2), e0211803. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0211803>
- Schlumberger, C. & Thommes, M. (2021). Characterization of Hierarchically Ordered Porous Materials by Physisorption and Mercury Porosimetry—A Tutorial Review. *Advanced Materials Interfaces*, 8(4). <https://doi.org/10.1002/admi.202002181>
- Schwanke, A. J., Silveira, D. R., Saorin Puton, B. M., Cansian, R. L. & Bernardo-Gusmão, K. (2022). Sustainable conversion of Brazilian Amazon kaolin mining waste to zinc-based Linde Type A zeolites with antibacterial activity. *Journal of Cleaner Production*, 338, 130659. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2022.130659>

- Sen, M., Dana, K. & Das, N. (2018). Development of LTA zeolite membrane from clay by sonication assisted method at room temperature for H₂-CO₂ and CO₂-CH₄ separation. *Ultrasonics Sonochemistry*, 48, 299–310. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2018.06.007>
- Sengodan, S., Matheswaran, B., Shanmugam, S. & Thangadurai Thangaian, D. (2022). Investigation on crystal facet-dependent antibacterial activity of Cu₂O crystals – A structural, morphological, and spectroscopy studies. *Results in Chemistry*, 4, 100358. <https://doi.org/10.1016/j.rechem.2022.100358>
- Sharma, A., Singh, B. P., Dhar, S., Gondorf, A. & Spasova, M. (2012). Effect of surface groups on the luminescence property of ZnO nanoparticles synthesized by sol–gel route. *Surface Science*, 606(3–4), L13–L17. <https://doi.org/10.1016/j.susc.2011.09.006>
- Shi, H., Zhang, J. & Li, J. (2021). The effect of guest cations on proton conduction of LTA zeolite. *RSC Advances*, 11(10), 5393–5398. <https://doi.org/10.1039/D0RA09917A>
- Shirazian, S. & Ashrafizadeh, S. N. (2015). LTA and ion-exchanged LTA zeolite membranes for dehydration of natural gas. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 22, 132–137. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2014.06.034>
- Singh, B. K., Lee, S. & Na, K. (2020). An overview on metal-related catalysts: metal oxides, nanoporous metals and supported metal nanoparticles on metal organic frameworks and zeolites. *Rare Metals*, 39(7), 751–766. <https://doi.org/10.1007/s12598-019-01205-6>
- Singh, Th. A., Das, J. & Sil, P. C. (2020). Zinc oxide nanoparticles: A comprehensive review on its synthesis, anticancer and drug delivery applications as well as health risks. *Advances in Colloid and Interface Science*, 286, 102317. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2020.102317>
- Sirelkhatim, A., Mahmud, S., Seeni, A., Kaus, N. H. M., Ann, L. C., Bakhori, S. K. M., Hasan, H. & Mohamad, D. (2015). Review on Zinc Oxide Nanoparticles: Antibacterial Activity and Toxicity Mechanism. *Nano-Micro Letters*, 7(3), 219–242. <https://doi.org/10.1007/s40820-015-0040-x>
- Sodha, V., Shahabuddin, S., Gaur, R., Ahmad, I., Bandyopadhyay, R. & Sridewi, N. (2022). Comprehensive Review on Zeolite-Based Nanocomposites for Treatment of Effluents from Wastewater. *Nanomaterials*, 12(18), 3199. <https://doi.org/10.3390/nano12183199>
- Souza, I., García-Villén, F., Viseras, C. & Pergher, S. (2023). Zeolites as Ingredients of Medicinal Products. *Pharmaceutics*, 15(5), 1352. <https://doi.org/10.3390/pharmaceutics15051352>
- Stassen, I., Styles, M., Greci, G., Gorp, H. V., Vanderlinden, W., Feyter, S. D., Falcaro, P., Vos, D. De, Vereecken, P. & Ameloot, R. (2016). Chemical vapour deposition of zeolitic imidazolate framework thin films. *Nature Materials*, 15(3), 304–310. <https://doi.org/10.1038/nmat4509>
- Sun, Q., Wang, N. & Yu, J. (2021). Advances in Catalytic Applications of Zeolite-Supported Metal Catalysts. *Advanced Materials*, 33(51). <https://doi.org/10.1002/adma.202104442>
- Sun, T., Xu, S., Xiao, D., Liu, Z., Li, G., Zheng, A., Liu, W., Xu, Z., Cao, Y., Guo, Q., Wang, N., Wei, Y. & Liu, Z. (2020). Water-Induced Structural Dynamic Process in Molecular Sieves under Mild Hydrothermal Conditions: Ship-in-a-Bottle Strategy for Acidity Identification and Catalyst Modification. *Angewandte Chemie International Edition*, 59(46), 20672–20681.

<https://doi.org/10.1002/anie.202009648>

- Susarrey-Arce, A., Herrera-Zaldívar, M. & Petranovskii, V. (2008). Synthesis of ZnO nanoparticles supported on zeolites and their cathodoluminescence properties. In *Studies in Surface Science and Catalysis* (Vol. 174, Issue SUPPL. PART A). Elsevier B.V. [https://doi.org/10.1016/S0167-2991\(08\)80170-X](https://doi.org/10.1016/S0167-2991(08)80170-X)
- Susarrey-Arce, Arturo, Hernández-Espinosa, M. A., Rojas-González, F., Reed, C., Petranovskii, V. & Licea, A. (2010). Inception and trapping of ZnO nanoparticles within desilicated mordenite and ZSM-5 zeolites. *Particle and Particle Systems Characterization*, 27(3–4), 100–111. <https://doi.org/10.1002/ppsc.201000027>
- Syama, S., Reshma, S. C., Sreekanth, P. J., Varma, H. K. & Mohanan, P. V. (2013). Effect of Zinc Oxide nanoparticles on cellular oxidative stress and antioxidant defense mechanisms in mouse liver. *Toxicological & Environmental Chemistry*, 95(3), 495–503. <https://doi.org/10.1080/02772248.2013.789606>
- Taghizadeh, S.-M., Lal, N., Ebrahiminezhad, A., Moeini, F., Seifan, M., Ghasemi, Y. & Berenjian, A. (2020). Green and Economic Fabrication of Zinc Oxide (ZnO) Nanorods as a Broadband UV Blocker and Antimicrobial Agent. *Nanomaterials*, 10(3), 530. <https://doi.org/10.3390/nano10030530>
- Talebi, J., Halladj, R. & Askari, S. (2010). Sonochemical synthesis of silver nanoparticles in Y-zeolite substrate. *Journal of Materials Science*, 45(12), 3318–3324. <https://doi.org/10.1007/s10853-010-4349-z>
- Thommes, M., Kaneko, K., Neimark, A. V., Olivier, J. P., Rodriguez-Reinoso, F., Rouquerol, J. & Sing, K. S. W. (2015). Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry*, 87(9–10), 1051–1069. <https://doi.org/10.1515/pac-2014-1117>
- Tong, Y., Zhang, Y., Tong, N., Zhang, Z., Wang, Y., Zhang, X., Zhu, S., Li, F. & Wang, X. (2016). HZSM-5 zeolites containing impurity iron species for the photocatalytic reduction of CO₂ with H₂O. *Catalysis Science & Technology*, 6(20), 7579–7585. <https://doi.org/10.1039/C6CY01237J>
- Torres-Giner, S., Torres, A., Ferrándiz, M., Fombuena, V. & Balart, R. (2017). Antimicrobial activity of metal cation-exchanged zeolites and their evaluation on injection-molded pieces of bio-based high-density polyethylene. *Journal of Food Safety*, 37(4), e12348. <https://doi.org/10.1111/jfs.12348>
- Townsend, R. P. & Coker, E. N. (2001). *Chapter 11 Ion exchange in zeolites* (pp. 467–524). [https://doi.org/10.1016/S0167-2991\(01\)80253-6](https://doi.org/10.1016/S0167-2991(01)80253-6)
- Tran, N. B. T., Duong, N. B. & Le, N. L. (2021). Synthesis and Characterization of Magnetic Fe₃O₄/Zeolite NaA Nanocomposite for the Adsorption Removal of Methylene Blue Potential in Wastewater Treatment. *Journal of Chemistry*, 2021. <https://doi.org/10.1155/2021/6678588>
- Vaez, Z. & Javanbakht, V. (2020). Synthesis, characterization and photocatalytic activity of ZSM-5/ZnO nanocomposite modified by Ag nanoparticles for methyl orange degradation. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 388(May), 112064. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2019.112064>

- Vaezi, M., Noormohammadbeigi, M., Cruciani, G. & Zendehelel, M. (2025). Ion-exchange of copper into mordenite and clinoptilolite zeolites by molecular dynamics simulations and experimental investigations. *Microporous and Mesoporous Materials*, 382, 113397. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2024.113397>
- Vaičiukynienė, D., Kantautas, A., Vaitkevičius, V., Jakevičius, L., Rudžionis, Ž. & Paškevičius, M. (2015). Effects of ultrasonic treatment on zeolite NaA synthesized from by-product silica. *Ultrasonics Sonochemistry*, 27, 515–521. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2015.06.001>
- van Koningsveld, H. (2001). *Chapter 4 How to build zeolites* (pp. 69–173). [https://doi.org/10.1016/S0167-2991\(01\)80245-7](https://doi.org/10.1016/S0167-2991(01)80245-7)
- Vasconcelos, A. A., Len, T., de Oliveira, A. de N., Costa, A. A. F. da, Souza, A. R. da S., Costa, C. E. F. da, Luque, R., Rocha Filho, G. N. da, Noronha, R. C. R. & Nascimento, L. A. S. do. (2023). Zeolites: A Theoretical and Practical Approach with Uses in (Bio)Chemical Processes. *Applied Sciences*, 13(3), 1897. <https://doi.org/10.3390/app13031897>
- Vimont, A., Thibault-Starzyk, F. & Daturi, M. (2010). Analysing and understanding the active site by IR spectroscopy. *Chemical Society Reviews*, 39(12), 4928. <https://doi.org/10.1039/b919543m>
- Wang, M., Zhou, Y., Zhang, Y., Hahn, S. H. & Kim, E. J. (2011). From Zn(OH)₂ to ZnO: A study on the mechanism of phase transformation. *CrystEngComm*, 13(20), 6024–6026. <https://doi.org/10.1039/c1ce05502j>
- Wang, Y. W., Cao, A., Jiang, Y., Zhang, X., Liu, J. H., Liu, Y. & Wang, H. (2014). Superior antibacterial activity of zinc oxide/graphene oxide composites originating from high zinc concentration localized around bacteria. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 6(4), 2791–2798. <https://doi.org/10.1021/am4053317>
- Wang, Yandong, Gao, F., Zhao, L., Wu, Y., Li, C., Li, H. & Jiang, Y. (2024). Enhancing cancer treatment via “Zn²⁺ interference” with Zn-based nanomaterials. *Coordination Chemistry Reviews*, 500, 215535. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2023.215535>
- Wang, Yeqing, Wang, C., Wang, L., Wang, L. & Xiao, F. S. (2021). Zeolite Fixed Metal Nanoparticles: New Perspective in Catalysis. *Accounts of Chemical Research*, 54(11), 2579–2590. <https://doi.org/10.1021/acs.accounts.1c00074>
- Wei, Z., Bai, X., Maximov, A. L. & Wu, W. (2024). Ultrasound-assisted preparation of PdCo bimetallic nanoparticles loaded on beta zeolite for efficient catalytic hydrogen production from dodecahydro-N-ethylcarbazole. *Ultrasonics Sonochemistry*, 103, 106793. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2024.106793>
- Wen, J., Dong, H. & Zeng, G. (2018). Application of zeolite in removing salinity/sodicity from wastewater: A review of mechanisms, challenges and opportunities. *Journal of Cleaner Production*, 197, 1435–1446. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.06.270>
- Wolanov, Y., Prikhodchenko, P. V., Medvedev, A. G., Pedahzur, R. & Lev, O. (2013). Zinc Dioxide Nanoparticulates: A Hydrogen Peroxide Source at Moderate pH. *Environmental Science & Technology*, 47(15), 8769–8774. <https://doi.org/10.1021/es4020629>

- Xie, M., Gao, M., Yun, Y., Malmsten, M., Rotello, V. M., Zboril, R., Akhavan, O., Kraskouski, A., Amalraj, J., Cai, X., Lu, J., Zheng, H. & Li, R. (2023). Antibacterial Nanomaterials: Mechanisms, Impacts on Antimicrobial Resistance and Design Principles. *Angewandte Chemie International Edition*, 62(17). <https://doi.org/10.1002/anie.202217345>
- Xu, Dong & Ma, H. (2021). Degradation of rhodamine B in water by ultrasound-assisted TiO₂ photocatalysis. *Journal of Cleaner Production*, 313, 127758. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.127758>
- Xu, Dongdong, Lv, H. & Liu, B. (2018). Encapsulation of Metal Nanoparticle Catalysts Within Mesoporous Zeolites and Their Enhanced Catalytic Performances: A Review. *Frontiers in Chemistry*, 6. <https://doi.org/10.3389/fchem.2018.00550>
- Xue, Z., Ma, J., Hao, W., Bai, X., Kang, Y., Liu, J. & Li, R. (2012). Synthesis and characterization of ordered mesoporous zeolite LTA with high ion exchange ability. *Journal of Materials Chemistry*, 22(6), 2532–2538. <https://doi.org/10.1039/c1jm14740d>
- Yan, G., Long, J., Wang, X., Li, Z., Wang, X., Xu, Y. & Fu, X. (2007). Insight into Photoactive Sites for the Ethylene Oxidation on Commercial HZSM-5 Zeolites with Iron Impurities by UV Raman, X-ray Absorption Fine Structure, and Electron Paramagnetic Resonance Spectroscopies. *The Journal of Physical Chemistry C*, 111(13), 5195–5202. <https://doi.org/10.1021/jp066314b>
- Yang, Y., Mandizadeh, S., Zhang, H. & Salavati-Niasari, M. (2021). The role of ZnO in reactive desulfurization of diesel over ZnO@Zeolite Y: Classification, preparation, and evaluation. *Separation and Purification Technology*, 256(September 2020), 117784. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2020.117784>
- Yedurkar, S., Maurya, C. & Mahanwar, P. (2016). Biosynthesis of Zinc Oxide Nanoparticles Using *Ixora Coccinea* Leaf Extract—A Green Approach. *Open Journal of Synthesis Theory and Applications*, 05(01), 1–14. <https://doi.org/10.4236/ojsta.2016.51001>
- Yosefi, L., Haghghi, M., Allahyari, S. & Ashkriz, S. (2015). Effect of ultrasound irradiation and Ni-loading on properties and performance of CeO₂-doped Ni/clinoptilolite nanocatalyst used in polluted air treatment. *Process Safety and Environmental Protection*, 95, 26–37. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2015.02.006>
- You-ji, L. & Wei, C. (2011). Photocatalytic degradation of Rhodamine B using nanocrystalline TiO₂-zeolite surface composite catalysts: effects of photocatalytic condition on degradation efficiency. *Catalysis Science & Technology*, 1(5), 802. <https://doi.org/10.1039/c1cy00012h>
- Yu, Y., Xiong, G., Li, C. & Xiao, F.-S. (2001). *Characterization of aluminosilicate zeolites by UV Raman spectroscopy*. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S1387-1811\(01\)00271-2](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S1387-1811(01)00271-2)
- Yusof, N. A. A., Zain, N. M. & Pauzi, N. (2019). Synthesis of ZnO nanoparticles with chitosan as stabilizing agent and their antibacterial properties against Gram-positive and Gram-negative bacteria. *International Journal of Biological Macromolecules*, 124, 1132–1136. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2018.11.228>
- Zhang, G., Choi, W., Kim, S. H. & Hong, S. B. (2011). Selective photocatalytic degradation of aquatic pollutants by titania encapsulated into FAU-type zeolites. *Journal of Hazardous Materials*, 188(1–3), 198–205. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.01.105>

- Zhang, L., Ye, H., Zhao, L., Zhang, L., Yao, L., Zhang, Y. & Li, H. (2015). Design of isolated iron species for Fenton reactions: lyophilization beats calcination treatment. *Chemical Communications*, 51(95), 16936–16939. <https://doi.org/10.1039/C5CC06590A>
- Zhang, R., Zhong, P., Arandiyán, H., Guan, Y., Liu, J., Wang, N., Jiao, Y. & Fan, X. (2020). Using ultrasound to improve the sequential post-synthesis modification method for making mesoporous Y zeolites. *Frontiers of Chemical Science and Engineering*, 14(2), 275–287. <https://doi.org/10.1007/s11705-019-1905-1>
- Zhang, Z.-Y. & Xiong, H.-M. (2015). Photoluminescent ZnO Nanoparticles and Their Biological Applications. *Materials*, 8(6), 3101–3127. <https://doi.org/10.3390/ma8063101>
- Zhu, M. & Pan, G. (2005). Quantum Chemical Studies of Mononuclear Zinc Species of Hydration and Hydrolysis. *The Journal of Physical Chemistry A*, 109(33), 7648–7652. <https://doi.org/10.1021/jp045560p>
- Zhu, X., Tong, X., Li, Z., Fang, F., Bian, Q., E, Y., Chen, P., Li, L. & Qian, K. (2024). Cu₂O nanoparticles loaded LTA zeolite as non-enzymatic and noble-metal-free sensing platform for accurate and fast glucose detection. *Chemical Engineering Journal*, 494, 153175. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2024.153175>
- Zubair Mohsin, M., Huang, J., Hammad Hussain, M., Qamar Zaman, W., Liu, Z., Salim-ur-Rehman, Zhuang, Y., Guo, M. & Mohsin, A. (2023). Revolutionizing bioremediation: Advances in zeolite-based nanocomposites. *Coordination Chemistry Reviews*, 491, 215253. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2023.215253>

Anexos

Anexo A

Tabla 9: Parámetros estadísticos para los modelos obtenidos a partir de las isotermas de adsorción-desorción N₂. (Tabla complementaria S1)

	Langmuir					<i>t</i> -plot					NLDFT
	Slope	±	Intercept	±	r	Slope	±	Intercept	±	r	STD DEV
NaA	3.038289	0.32186	10.6018	3.5034	0.973073						0.41922
Zn(OH) ₂ @NaA	1265.37		30.48		0.976						0.3798
ZnO@NaA	0.00994	0.000079	0.015	0.0018	0.999968	51.334548	1.014147	71.28735	0.431385	0.998248	1.89452
ZnO ₂ @NaA	0.00748966	0.000011	0.0033	0.0002	0.999998	7.316308	0.042539	128.78415	0.034811	0.99973	2.44826

r= coeficiente de correlación, STD DEV= desviación estándar del ajuste (cm³g⁻¹ STP)

Anexo B

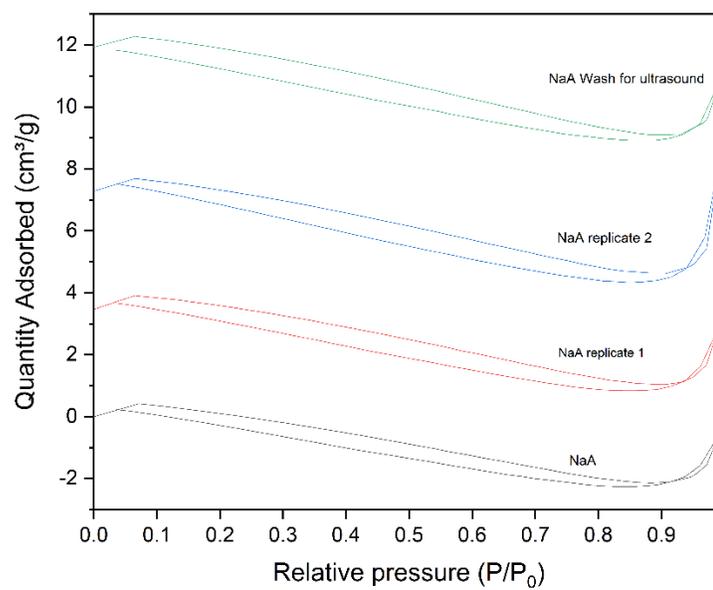


Figura 33: Isothermas de adsorción-desorción de zeolita NaA. Estas isothermas se obtuvieron después de repetir el análisis. (Imagen coplementaria S1)

Anexo C

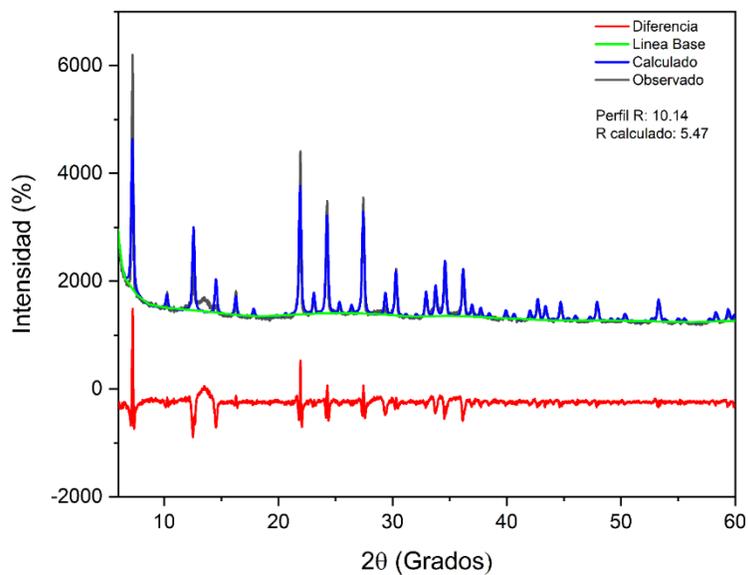


Figura 34: Refinamiento estructural de la zeolita ZnA mediante análisis Rietveld, con factores de ajuste $R_{wp} = 10.14\%$ y $R_p = 5.47\%$, lo que evidencia un excelente ajuste entre el modelo propuesto y los datos experimentales. (Imagen complementaria S2)