



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



Programa de Maestría y Doctorado en Ciencias e
Ingeniería

Tesis

*Síntesis de nanopartículas de ZnO para la degradación de
contaminantes en agua por medio de fotocatalisis*

Presenta:

Alejandra López Peraza

Asesores:

M.I. Guillermo Amaya Parra

Dr. Priscy Alfredo Luque Morales



México, 2021

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE BAJA CALIFORNIA

FACULTAD DE INGENIERÍA, ARQUITECTURA Y DISEÑO

MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS E INGENIERÍA

Síntesis de nanopartículas de ZnO para la degradación de contaminantes en agua por medio de fotocátalisis

TESIS

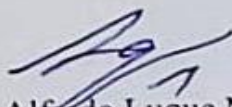
Que para obtener el grado de maestría en ingeniería presenta:

Alejandra López Peraza

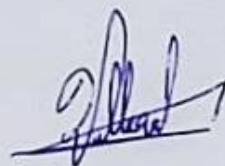
Aprobada por:



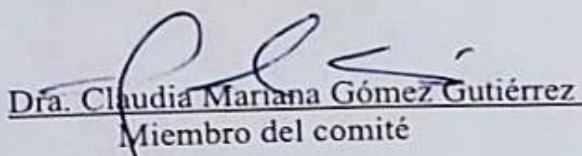
M.I. Guillermo Amaya Parra
Director de tesis



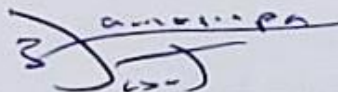
Dr. Priscy Alfredo Luque Morales
Co director de tesis



Dr. Rubén César Villarreal Sánchez
Miembro del comité



Dra. Claudia Mariana Gómez Gutiérrez
Miembro del comité



Dr. José de Jesús Zamarripa Topete
Miembro del comité

Ensenada Baja California, México. Agosto 2021

RESUMEN de la tesis de **ALEJANDRA LÓPEZ PERAZA** presentada como requisito parcial para la obtención del grado MAESTRO EN INGENIERÍA del programa de Maestría y Doctorado en Ciencias e Ingeniería de la Universidad Autónoma de Baja California. Ensenada, Baja California, México, agosto 2021.

Síntesis de nanopartículas de ZnO para la degradación de contaminantes en agua por medio de fotocátalisis

Aprobado por:

M.I. Guillermo Amaya Parra
Director de tesis

Dr. Priscy Alfredo Luque Morales
Co director de tesis

Resumen:

En el presente trabajo se llevo a cabo la síntesis, por química verde, de nanopartículas de óxido de zinc para la degradación de contaminantes de agua por medio de fotocátalisis. Las nanopartículas de obtuvieron utilizando *Capsicum annuum Anaheim* (chile californiano) debido a su contenido de fenoles totales, los cuales actúan como agente reductor ayudando a la formación de las nanopartículas de óxido de zinc. El tamaño promedio obtenido fue de para muestras en donde se empleo 1, 2 y 4% de extracto para la síntesis. Las muestras de óxido de zinc fueron caracterizadas a través de los equipos de Difracción de Rayos X (DRX), Microscopia Electrónica de Barrido (SEM) y espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR). La banda energética prohibida de las muestras, así como las pruebas de degradación realizadas fueron monitoreadas con el equipo de Espectroscopia Ultravioleta Visible (UV-vis). Los valores de banda energética prohibida obtenidos fueron de para las muestras de 1, 2 y 4% de extracto, respectivamente. Las pruebas de degradación de colorantes se realizaron sometiendo a luz solar (SOL) y luz por lámpara UV (LAM) a soluciones con azul de metileno (MB), naranja de metilo (MO) y rodamina (Rh). En la Prueba 1, 2 y 3 la degradación de MB fue de 97.67%, 95.55%, 84.28% para SOL y de 24.94%, 56.45%, 97.76% para LAM, respectivamente. En la Prueba 3 la degradación de MO y Rh fue de 10%, 12.61% para SOL y de 84.66%, 91.75% para LAM, respectivamente. Todas las degradaciones se realizaron en un tiempo de 180 min, excepto la degradación de MB para LAM de la Prueba 3, la cual alcanzo dicho porcentaje de degradación a los 60 min.

Palabras clave: Química verde, *Capsicum annuum Anaheim*, óxido de zinc, fotocátalisis.

Dedicatoria

A mi madre y amigos por el apoyo incondicional.

Y a ti <3

Agradecimientos

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por dar la oportunidad de estudiar dentro del programa de Maestría y Doctorado en Ciencias e Ingeniería (MyDCI) brindando apoyo económico.

A la Facultad de Ingeniería, Arquitectura y Diseño (FIAD) de la Universidad Autónoma de Baja California (UABC), por otorgar facilidades como el conocimiento de sus docentes, el uso de laboratorios junto a sus herramientas y resto de sus instalaciones.

Al Dr. Guillermo Amaya Parra, mi director de tesis, y al Dr. Priscy Alfredo Luque Morales, mi codirector de tesis, por apoyarme con sus enseñanzas, consejos y fungir como guía durante todo el proceso de desarrollo de la tesis, así también por permitirme formar parte de su grupo de trabajo y enriquecer mi formación profesional.

Al resto del comité de tesis formado por el Dr. Rubén Villarreal, la Dra. Claudia M. Gómez y el Dr. José de Jesús Zamarripa, gracias por sus comentarios y sugerencias durante el desarrollo de la tesis ya que enriquecieron el trabajo y mis conocimientos.

Agradezco a mi madre y amigos, enfatizando al Dr. Osvaldo Nava y al Ing. Luis Acosta por apoyarme en esta etapa de mi vida, aportando consejos y ayuda en ciertos temas de mi trabajo, así como por su sana convivencia.

Índice

Resumen	ii
Dedicatoria	iii
Agradecimientos	iv
Capítulo I Introducción	1
1.1 Problema ambiental	2
1.2 Procesos de oxidación avanzados	3
1.2.1 Fotocatálisis	3
1.2.2 Electroquímica	4
1.2.3 Ozonización	5
1.3 Óxido de zinc (ZnO)	6
1.4 Química verde	6
1.5 Estado del arte y chile <i>Anaheim</i>	7
1.6 Objetivos	8
1.6.1 Objetivo general	8
1.6.2 Objetivos específicos	8
Capítulo II Fundamento. Técnicas de caracterización	9
2.1 Difracción de rayos X (DRX)	10
2.1.1 Ley de Bragg	10
2.1.2 Ecuación de Scherrer	11
2.2 Microscopía electrónica de barrido energía (SEM)	12
2.3 Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)	14
2.4 Espectroscopia ultravioleta-visible (UV-vis)	14
2.4.1 Ley de Beer-Lambert	15
2.4.2 Banda energética prohibida. Ecuación de Tauc	16

Capítulo III Parte experimental	18
3.1 Tratamiento de la materia prima	19
3.2 Preparación del extracto	19
3.3 Síntesis de nanopartículas de ZnO	19
3.4 Mecánico propuesto de la formación de las nanopartículas de ZnO	20
3.5 Mecánico propuesto de la degradación de colorantes	21
 Capítulo IV Resultados y discusión	 22
4.1 Difracción de rayos X (DRX)	23
4.2 Microscopía electrónica de barrido (SEM)	24
4.3 Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)	25
4.4 Espectroscopia ultravioleta-visible (UV-vis)	26
4.4.1 Banda energética prohibida. Ecuación de Tauc	26
4.4.2 Degradación de colorantes, soluciones preparadas	27
 Capítulo V Conclusiones	 39
Referencias	41

Lista de figuras

<i>Figura 1. Representación de colores utilizados en distintas industrias.</i>		2
<i>Figura 2. Representación de la estructura de colorantes.</i>		3
<i>Figura 3. Mecanismo general de fotocátalisis, activación por luz UV.</i>		4
<i>Figura 4. Esquema de una celda dividida para oxidación avanzada [11].</i>		5
<i>Figura 5. Esquema de una instalación de ozonización a escala laboratorio y del sistema de descarga corona.</i>		5
<i>Figura 6. Esquema general del proceso de un análisis por la técnica de DRX.</i>		10
<i>Figura 7. Representación de dos haces difractado.</i>		11
<i>Figura 8. Representación de un pico al cual se le señala los parámetros.</i>		12
<i>Figura 9. Esquema del sistema de un microscopio electrónico de barrido.</i>		13
<i>Figura 10. Tipos de electrones emitidos.</i>		13
<i>Figura 11. Esquema básico de un sistema FTIR.</i>		14
<i>Figura 12. Representación de un gráfico UV-vis.</i>		15
<i>Figura 13. Proceso para la obtención de soluciones con extracto de Capsicum annum Anaheim</i>		19
<i>Figura 14. Proceso para la obtención de las nanopartículas de ZnO.</i>		19
<i>Figura 15. Propuesta del mecanismo de formación de las nanopartículas de ZnO [33].</i>		20
<i>Figura 16. Propuesta del mecanismo de la degradación de colorantes, ejemplo: azul de metileno.</i>		21
<i>Figura 17. Gráfico de difracción de rayos x de las muestras de ZnO a las distintas concentraciones de extracto: 1 (rojo), 2 (azul) y 4% (verde).</i>		23
<i>Figura 18. Micrografías de las nanopartículas de ZnO a 1% (A, B), 2% (C, D) y 4% (E, F) de extracto de Capsicum annum Anaheim. Siendo (A), (C) y (D) a 10 μm; (B), (D) y (F) a 5 μm.</i>		24
<i>Figura 19. Espectro FTIR de las muestras de ZnO a las distintas concentraciones de extracto: 1 (negro), 2 (rojo) y 4% (verde).</i>		25

<i>Figura 20. Espectro UV-vis de band gap de las muestras de ZnO a las distintas concentraciones de extracto: 1 (negro), 2 (rojo) y 4% (verde).</i>	 26
<i>Figura 21. UV-vis de la degradación de MB con ZnO expuestas a luz solar (A) y lampara UV (B).</i>	 28
<i>Figura 22. Degradación de MB a lo largo de 180 minutos.</i>	 28
<i>Figura 23. UV-vis de la degradación de MB con ZnO expuestas a luz solar (A) y lampara UV (B).</i>	 30
<i>Figura 24. Degradación de MB a lo largo de 180 minutos.</i>	 30
<i>Figura 25. UV-vis de la degradación de MB con ZnO expuestas a luz solar (A) y lampara UV (B).</i>	 32
<i>Figura 26. Degradación de MB a lo largo de 180 minutos.</i>	 32
<i>Figura 27. UV-vis de la degradación de MO con ZnO expuestas a luz solar (A) y lampara UV (B).</i>	 34
<i>Figura 28. Degradación de MO a lo largo de 180 minutos.</i>	 34
<i>Figura 29. UV-vis de la degradación de Rh con ZnO expuestas a luz solar (A) y lampara UV (B).</i>	 36
<i>Figura 30. Degradación de Rh a lo largo de 180 minutos.</i>	 36

Lista de tablas

<i>Tabla 1. Síntesis de NPs de ZnO para la degradación de colorantes. Se muestra el uso de plantas y frutas.</i>	 7
<i>Tabla 2. Valores de concentración utilizados para el cálculo de k de la degradación de azul de metileno.</i>	 29
<i>Tabla 3. Valores de concentración utilizados para el cálculo de k de la degradación de azul de metileno.</i>	 31
<i>Tabla 4. Valores de concentración utilizados para el cálculo de k de la degradación de naranja de metilo.</i>	 33
<i>Tabla 5. Valores de concentración utilizados para el cálculo de k de la degradación de azul de metileno.</i>	 35
<i>Tabla 6. Valores de concentración utilizados para el cálculo de k de la degradación de rodamina.</i>	 37
<i>Tabla 7. Comparativa de la degradación de metileno con NPs de ZnO utilizando distintos agentes reductores.</i>	 38

Capítulo I

Introducción

1.1 Problema ambiental

En la actualidad nos enfrentamos a problemas ambientales graves, los cuales afectan a los ecosistemas y a los seres vivos que habitan en ellos, incluyendo al ser humano. Gran parte de la contaminación a lo largo del planeta se da por parte de las industrias y el mal manejo de sus residuos, en donde los problemas ambientales ocasionados debida a éstas, como contaminación de agua, suelo y aire, han hecho que se realice una investigación fundamental y aplicada, la cual este sostenida en el área de la rehabilitación ambiental [1]. En la industria se utilizan diversos colorantes, debido a que son compuestos que tienen un grupo de átomos denominados cromóforos los cuales confieren el color [2], los cuales representan una contaminación en el agua, resultando de gran interés e importancia ya que hay diversas industrias que utilizan estos colorantes en gran medida, como lo es la farmacéutica, papelera, textil, plástica, cosmética y alimentaria [2,3] (Figura 1).



*Figura 1. Representación de colores utilizados en distintas industrias.
[Libre de derechos de autor]*

El problema con los contaminantes industriales radica en el hecho de que, a pesar de estar en concentraciones muy bajas, son drenados en campos agrícolas y en canales de agua, lo que lleva a tener una contaminación del suelo y de los depósitos de agua [3]. De hecho, estos colorantes se han destacado como contaminantes ambientales debido a que no suelen ser biodegradables y a que crean efectos cancerígenos en los humanos, ello debido a que los compuestos con grupos cromóforos son en su mayoría estables, resistentes, tóxicos, potencialmente mutagénicos y cancerígenos [4].

Los colorantes afectan contundentemente la naturaleza del agua, interfiriendo en los procesos fotosintéticos de organismos marinos, debido a que reducen significativa de la penetración de la luz, además pueden resultar tóxicos para alguna vida acuática ya que estos desechos

con colorante pueden dar presencia de grupos aromáticos, metales, entre otros [5], siendo así que, entre los temas de protección ambiental, los efluentes industriales son considerados una amenaza potencial [6].

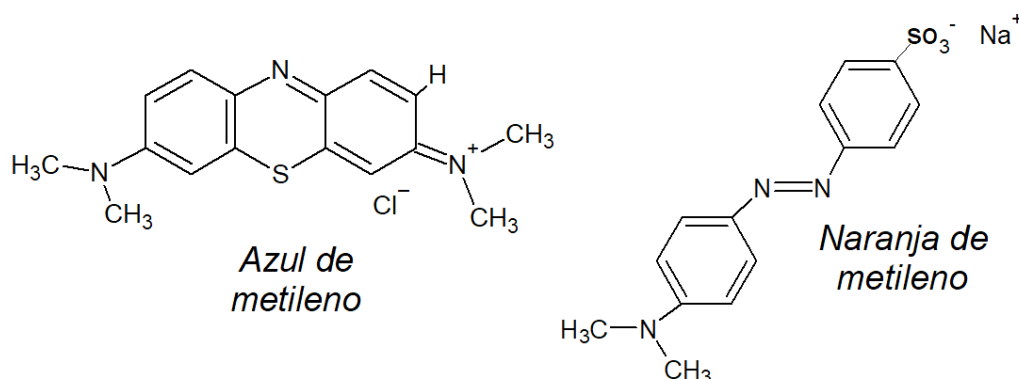


Figura 2. Representación de la estructura de colorantes.

La industria que genera mayor cantidad de efluentes con colorantes es la textil, en el mundo anualmente se producen 700,000 toneladas y alrededor de 10,000 colorantes [7], por su parte en México, la industria textil ocupa el lugar número 7 de las 10 industrias que contaminan principalmente al ambiente por efluentes generados [8], con alrededor de 450 mil toneladas producidas de colorantes, de las cuales se consume aproximadamente el 50% [9].

Debido a esta problemática, actualmente se utilizan diversas técnicas en el tratamiento de aguas residuales, para la eliminación de colorantes orgánicos, contaminantes y residuos no biodegradables que afectan nocivamente al medio ambiente, entre estas técnicas se encuentran, el intercambio iónico, la adsorción, la micro y ultrafiltración, sin embargo, estos no se eliminan por completo, por lo que aún se mantienen contaminantes secundarios igual de peligrosos que el residuo madre [10].

1.2 Procesos de oxidación avanzados

Otras técnicas que se han empleado son los procesos de oxidación avanzados (POA), los cuales tienen como propósito la eliminación de compuestos que resultan difíciles de biodegradarse, así mismo se basan en procesos que modifican la estructura química del componente problema a través de la generación y uso de especies reactivas-transitorias, principalmente el radical hidroxilo $\text{OH}^\cdot$ [11]. Estas técnicas pueden ser la oxidación por fotocátalisis, electroquímica o por método de ozonización.

1.2.1 Fotocátalisis

Uno de los procesos de oxidación avanzados son los procesos fotocatalíticos, los cuales han llamado la atención debido a su efectividad ante la degradación de contaminantes orgánicos

no biodegradables o persistentes. El proceso fotocatalítico se produce cuando el fotocatalizador reacciona después de que la energía irradiada sobre él, es mayor que la energía del fotocatalizador, produciendo un radical hidróxido ($\text{OH}^\bullet$) para que el contaminante orgánico se destruya, en la Figura 3 se muestra de forma general el proceso de fotocátalisis para generar dicho radical. Un fotocatalizador se puede definir como un semiconductor que es activado mediante la absorción de radiación por fotones produciendo un radical hidroxilo como oxidante para acelerar la reacción [12].

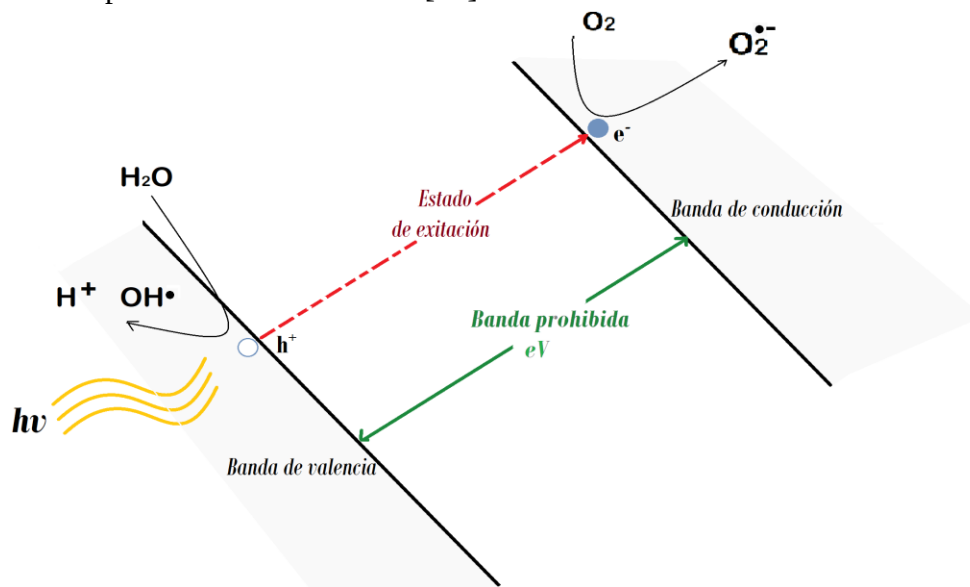


Figura 3. Mecanismo general de fotocátalisis, activación por luz UV.

Muchas tecnologías, como los procesos de oxidación avanzada fotoasistidos (AOP), están diseñadas para tratar y eliminar compuestos orgánicos que resultan no biodegradables del agua y de las aguas residuales. El uso de semiconductores, como ZnO , TiO_2 y CeO_2 , para la fotocátalisis es una de las tecnologías ecológicas adecuadas para los AOP, puesto a que pueden ser utilizados para la resolución de problemas energéticos y de la descontaminación ambiental, producido por diversas actividades industriales [13].

1.2.2 Electroquímica

En los procesos electroquímicos de oxidación avanzada se utilizan celdas electrolíticas divididas o no, por las que pasa un voltaje inducido, para propiciar la formación de los radicales $\text{OH}^\bullet$. A grandes rasgos, en una celda dividida por una membrana de intercambio catiónico, el voltaje indujo genera que haya en exceso H^+ en el ánodo y grupos OH^- en el cátodo, así, cuando la solución acuosa con el compuesto problema pase por el ánodo se generará una oxidación del agua dando origen al radical $\text{OH}^\bullet$, véase Figura 4. Cabe mencionar que por el cátodo circula una solución acuosa con un electrolítico que ocasiona que el agua sea reducida a ion OH^- y a gas H_2 [14].

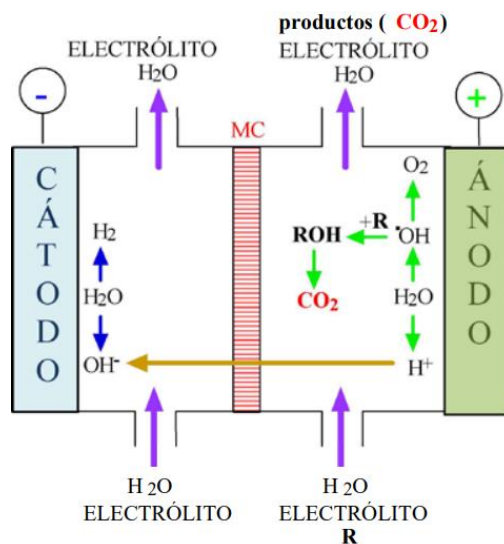


Figura 4. Esquema de una celda dividida para oxidación avanzada [11].

1.2.3 Ozonización

La ozonización consiste en generar y burbujear ozono a un reactor con la solución con el compuesto problema, en primera instancia, el ozono se ha de producir por algún método, como lo es la descarga de corona, la cual consiste en generar la descarga de corona entre dos electrodos separados por un dieléctrico el oxígeno que se encuentra en el espacio de ésta pase de molécula a átomos libres los cuales al interactuar con el resto de las moléculas de oxígeno formarán al ozono [15]. véase Figura 5. Ahora bien, la ozonización puede ser considerada directa, cuando el ozono interacciona con el compuesto problema, o indirecta, cuando el ozono se descompone por causa del ion OH^- y por una serie de reacciones se genera el radical $\text{OH}^\cdot$ [16].

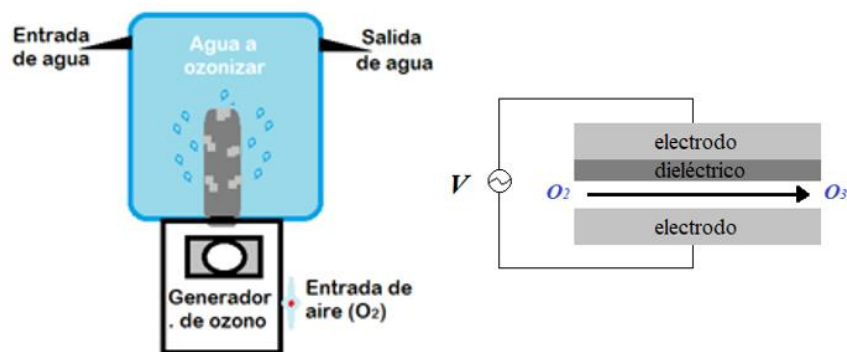


Figura 5. Esquema de una instalación de ozonización a escala laboratorio y del sistema de descarga corona.

1.3 Óxido de zinc (ZnO)

Como se ha mencionado, algunos de los materiales semiconductores como TiO_2 , ZnO , CdS , Fe_2O_3 , ZnS , MoO_3 y WO_3 han sido reportados como fotocatalizadores eficaces para la degradación de colorantes orgánicos. Los métodos de síntesis ecológica han sido de gran interés para la preparación de nanomateriales de óxidos metálicos a gran escala [17]. Uno de los semiconductores bien conocidos es el óxido de zinc (ZnO), el cual tiene un intervalo de banda energética prohibida de 3.37 eV, considerándose como uno de los mejores fotocatalizadores para la degradación de contaminantes en agua [18].

1.4 Química verde

Actualmente se busca implementar métodos de síntesis más amigables con el medio ambiente, y para ello surge la química verde, que consiste en reducir o eliminar sustancias peligrosas y tóxicas en los procesos de diseño, manufactura y aplicación de productos químicos, es hacer un proceso más sustentable, tratar de hacer uso de recursos renovables y disminuyendo o eliminando desechos [19,20].

La química verde tiene 12 principios [21-26]:

1. Prevención. Preferir evitar generar residuos en lugar de reciclarlo, tratarlo o usarlo posteriormente.
2. Economía atómica. En los métodos de síntesis empleados se ha de buscar que todos los reactivos se incorporen al producto final, evitando así subproductos.
3. Uso de metodologías que generen productos con toxicidad reducida. Los métodos de síntesis se han de diseñar para utilizar y producir sustancias con poca o nula toxicidad, tanto para el hombre como para el medio ambiente.
4. Generar productos eficaces, pero no tóxicos. Los productos han de ser eficientes a la vez que reducen su toxicidad.
5. Reducir el uso de sustancias auxiliares. Se ha de evitar el uso de sustancias no indispensables (solventes, reactivos separadores, etc) y si se usan que sean lo más inocuo posible.
6. Disminuir el consumo energético. El requerimiento energético será catalogado según impacto medio ambiental y económico para así reducir lo mayor posible.
7. Utilización de materias primas renovables. Las materias primas deberán ser renovables siempre que sean técnica y económicamente viables.
8. Evitar la derivatización innecesaria. Se evitará en lo posible la formación de derivados (grupos de bloqueo, de protección/desprotección, modificación temporal de procesos físicos/químicos).
9. Potenciación de la catálisis. Se emplearán catalizadores (lo más selectivos), reutilizables en lo posible, en lugar de reactivos estequiométricos.

10. Generar productos biodegradables. El diseño de los productos ha de ser de manera que al finalizar su función no permanezcan en el medio ambiente, sino que se transformen en productos degradados inocuos.
11. Desarrollar metodologías analíticas para la monitorización en tiempo real. Las metodologías analíticas serán desarrolladas para permitir el monitoreo y control en tiempo real de los procesos, previo a la formación de productos secundarios.
12. Minimizar el potencial de accidentes químicos. Se elegirán las sustancias empleadas en los procesos químicos de forma que se minimice el riesgo de accidentes químicos, incluidas las emanaciones, explosiones e incendios.

La nanotecnología verde implica el desarrollo de la tecnología de una forma limpia que afecte de manera dinámica y útil en el diseño de nanomateriales y productos al reducir o eliminar la contaminación dada en la fabricación de los materiales a escala nano, en si se ha basado en los principios de la química verde para mejorar la sostenibilidad ambiental de los productos de nanomateriales. Al emplear esta metodología se crean procesos de producción limpios, como las fuentes naturales, que conducen a una fabricación ecológica de nanopartículas para la remediación ambiental, la energía renovable, el tratamiento del agua, la sustitución de sustancias químicas peligrosas y las aplicaciones de gestión de residuos [27].

1.5 Estado del arte

Se han reportado síntesis de nanopartículas ZnO para la degradación de colorante utilizando distintos agentes reductores, en la Tabla 1 se muestran algunos reportados:

Tabla 1. Síntesis de NPs de ZnO para la degradación de colorantes. Se muestra el uso de plantas y frutas.

Precursor	Agente reductor	Colorantes	Referencia
Acetato de zinc	Longan (fruta) / Rutina	methylene blue, methyl orange, malecita green, congo red	[28-30]
Nitrato de zinc	<i>Phyllanthus niruri</i> (planta), <i>Citrus sinensis</i> (fruta), <i>Capsicum annuum</i>	methylene blue	[31-34]
Hidróxido de sodio	<i>Rubus coreanus</i>	rhodamine 6G	[35-36]

Sin embargo, hay aún más en donde se reporta la utilización de agentes reductores naturales como frutas y verduras que han sido empleados en la síntesis de nanopartículas de ZnO, para distintas aplicaciones, muchos para fines de degradación de colorantes. Algunos de estos son la utilización de cítricos como limón, naranja y toronja [37], aguacate [38], menta [39], ajo,

albahaca, romero [40], sandia [41], orégano [42], guayaba [43], y muchas otras [44-56]. Dentro de los agentes reductores utilizados para la síntesis de ZnO de nuestro interés son los chiles *Capsicum annuum*, debido a que contienen fenoles, ácido gálico y capsaicina [57], y por su disponibilidad en el país, destacando su mención dentro del plan agrícola nacional 2017-2030, México [58]. Cabe mencionar que se conoce la utilización de chile *Capsicum annuum* para la síntesis de ZnO como reporta Haraluru et al (2018), sin embargo, en este trabajo se especifica *Capsicum annuum* var. *Anaheim* empleándose otra metodología y aplicación de las nanopartículas de ZnO, otro artículo sobre el uso de chile es donde utilizan jalapeño para la síntesis de nanopartículas de Ag [59].

Ya se ha reportado el uso de agentes reductores naturales para la síntesis de nanopartículas de ZnO con el objetivo de degradar colorantes como lo es el azul de metileno. En este trabajo se realizará la síntesis y caracterización de ZnO a distintas concentraciones de extracto de *Capsicum annuum Anaheim*, con el fin de mejorar la degradación de azul de metileno y comprobar el rendimiento de esta especie natural.

1.6 Objetivos

1.6.1 Objetivo general

Sintetizar y caracterizar nanopartículas de ZnO aplicando la química verde a partir de distintas concentraciones de extracto de *Capsicum annuum Anaheim* para su aplicación como fotocatalizador.

1.6.2 Objetivos específicos

- Preparar soluciones a distintas concentraciones de extracto de chile california (*Capsicum annuum Anaheim*).
- Sintetizar nanopartículas de ZnO a distintas concentraciones de extracto de chile california (*Capsicum annuum Anaheim*).
- Verificar las características morfológicas de las nanopartículas.
- Preparar soluciones de colorantes, como azul de metileno, naranja de metilo y rodamina.
- Realizar pruebas de degradación a las soluciones de colorantes añadiendo las nanopartículas sintetizadas.
- Proponer mecanismo de formación de las nanopartículas

Capítulo II
Fundamento.
Técnicas de caracterización

Capítulo II Fundamento. Técnicas de caracterización

2.1 Difracción de rayos X (DRX)

La técnica de difracción de rayos X (DRX) consiste en generar un patrón de la difracción de un haz de rayos X después de que este haya tenido una trayectoria a través de una muestra cristalina. En términos generales, el haz de electrones disparado de una fuente (cañón de electrones) es direccionado a la muestra en un cierto ángulo, una vez llegado el haz, los electrones, a la muestra es difractado por la misma, debido a que se tiene una muestra cristalina, la dispersión se genera por la colisión de los electrones con los átomos que conforman la estructura del cristalito, después los haces difractados son detectados por un detector el cual está conectado a un software que permite obtener la imagen conocida como difractograma, véase Figura 6, que es una gráfica que relaciona el ángulo involucrado en la difracción y la intensidad de los electrones, véase Ley de Bragg [60].

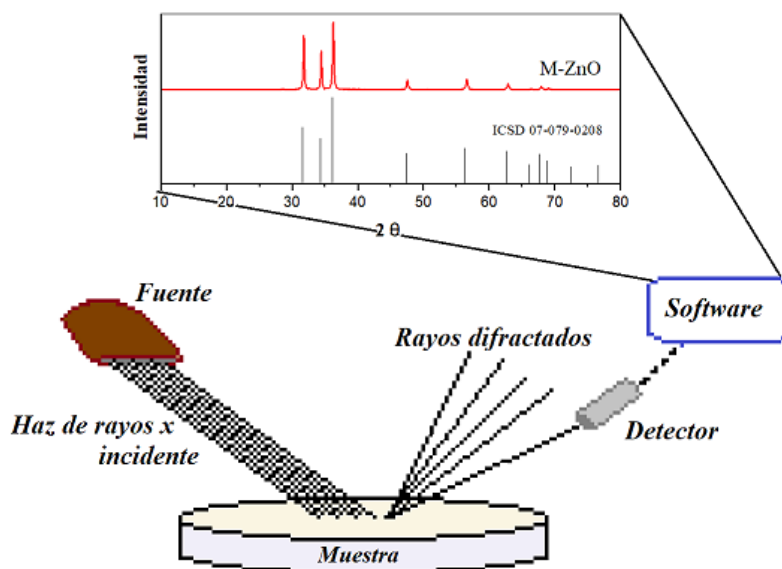


Figura 6. Esquema general del proceso de un análisis por la técnica de DRX.

2.1.1 Ley de Bragg

Utilizando la Ley de Bragg es posible entender fácilmente el fenómeno de difracción de rayos X, como ocurre en la técnica de caracterización con un difractómetro que emplea dichos rayos en muestras de estructuras cristalinas, ya que los rayos X usados suelen ser del mismo orden de magnitud que las distancias de los planos interatómicos. Debido a lo anterior, para que una serie de familia de planos paralelos puedan presentar este fenómeno de difracción es necesario que se tengan ciertas condiciones, las cuales deben de cumplir con la ecuación de la Ley de Bragg [61-63]:

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (1)$$

Siendo λ la longitud de onda del haz de la fuente, n el orden de difracción siendo un número entero y múltiplo de λ , ello debido a la distancia recorrida por el haz, siendo una trayectoria mayor recorrida en los planos más internos, d la distancia entre planos y θ el ángulo de difracción [61,62]. Esta ecuación, considera que el ángulo del haz difractado por una muestra es igual al ángulo de incidencia de la fuente del haz [62].

En la Figura 7. se ilustra el fenómeno de difracción, involucrándose los parámetros antes mencionados.

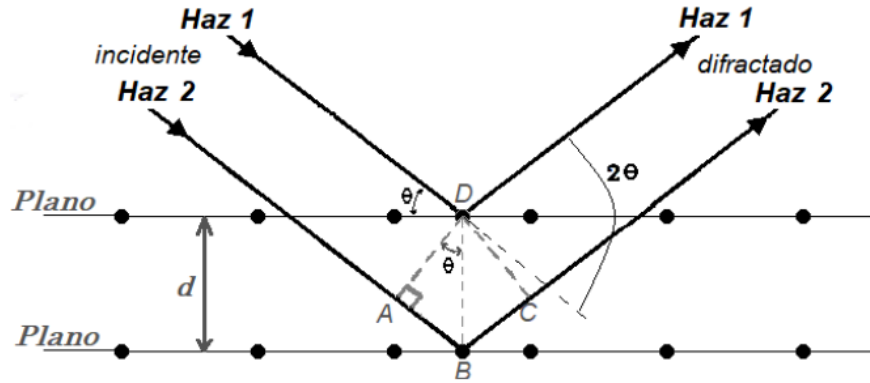


Figura 7. Representación de dos haces difractado.

2.1.2 Ecuación de Scherrer

Con los datos obtenidos de un análisis de difracción de rayos X se puede obtener el tamaño promedio de un cristalito de escala nanométrica utilizándose la ecuación de Scherrer, la cual permite conocer dicha incógnita haciendo uso de parámetros obtenidos de la red cristalina, como lo es la longitud de onda λ , el ángulo de Bragg θ , el ancho completo de la mitad del máximo del pico de difracción β (en radianes) y el factor de forma K, [64].

La limitante de la ecuación de Scherrer es que su precisión va en decaída al tener un tamaño de cristal de 100 nm o superiores. En la ecuación se observa la relación inversamente proporcional del tamaño de la partícula con el ancho de la integral del pico [63-66].

La ecuación se expresa como [65,66]:

$$\langle L \rangle = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (2)$$

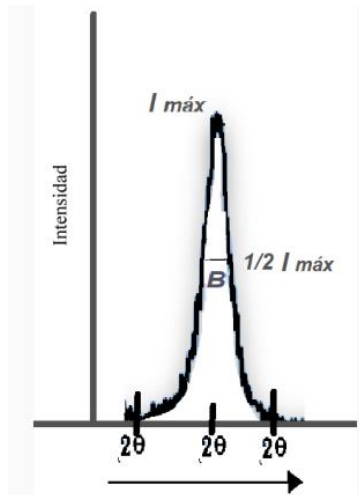


Figura 8. Representación de un pico al cual se le señala los parámetros.

Siendo L la medida de dimensión del cristalito, λ la longitud de onda incidente, β el ancho de la mitad del pico máximo y θ el ángulo de Bragg y en donde K es en función de la forma que tengan dichas partículas, de su distribución y el método para calcular el tamaño, teniéndose [66]:

- 0.9 si se utiliza una función Gaussiana para describir el pico.
- 1 para una partícula esférica.
- Otras formas (Langford-Wilson, 1978).

2.2 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

La técnica de microscopía electrónica de barrido consiste en generar una imagen, llamada micrografía, que permite apreciar la morfología y tipográfica de una muestra, dicha imagen se obtiene al analizar la muestra con este tipo de microscopio, lo cual implica incidir un haz de electrones en un punto enfocado de la muestra, esto se logra gracias a que el haz generado pasa por una columna en vacío y por una serie de lentes de distinto tamaño, durante la trayectoria del haz se encuentra una sección de bobinas las cuales ayudan a realizar el barrido sobre la superficie de la muestra [68-70], véase Figura 9.

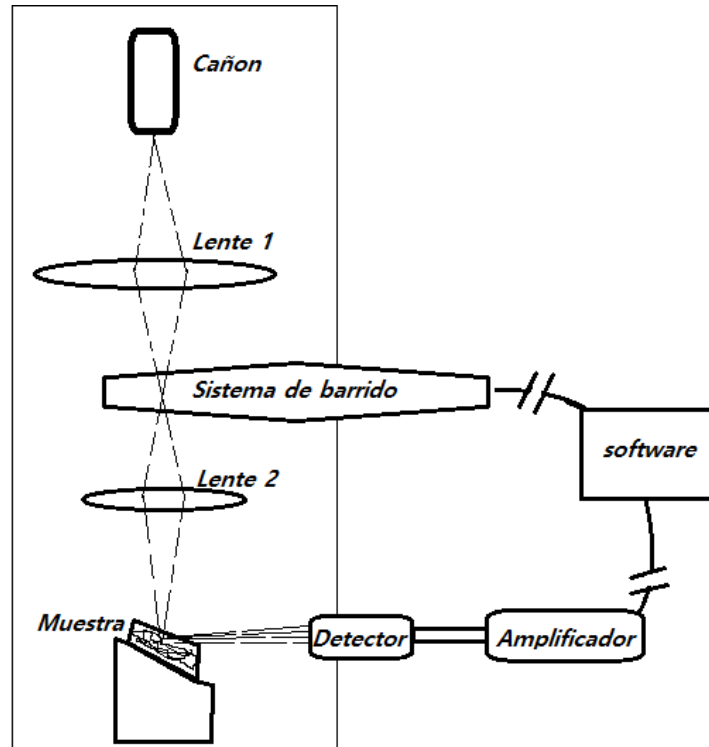


Figura 9. Esquema del sistema de un microscopio electrónico de barrido.

De la interacción entre el haz y la muestra resultan varios tipos de electrones, principalmente los electrones secundarios, retrodispersados y rayos x (Figura 10), los cuales son captados por detectores especializados, amplificados y finalmente traducidos por el software del sistema a una imagen. Los electrones secundarios al ser originados en la superficie de la muestra, banda de valencia, resultan de gran utilidad para la resolución de la micrografía. [68-70]

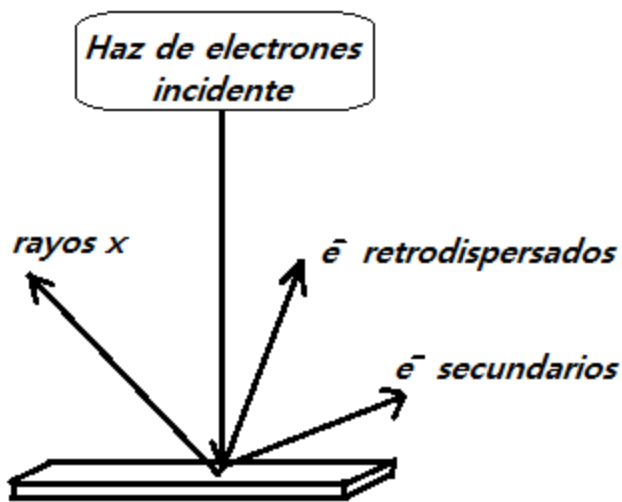


Figura 10. Tipos de electrones emitidos.

2.3 Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR)

La técnica de espectroscopia consiste en generar un espectro característico de un material a través del análisis computacional de un interferograma. El análisis comienza cuando la fuente de luz de radiación infrarroja (4000 a 400 cm^{-1}) hace pasar el haz de luz a través de un interferómetro, el cual seleccionara las longitudes de ondas que pasaran a interactuar con la muestra, en este punto un detector recibe las señales para formar el interferograma, el cual es procesado por un software para ser interpretada, teniéndose así un espectro característico de la muestra analizada [71], véase Figura 11.

En estos espectros obtenidos es posible identificar cuatro regiones, las cuales van en función del tipo de enlace de las moléculas, teniéndose enlaces simples (O–H, C–H, N–H) en 2500 - 4000 cm^{-1} , enlaces dobles (C=C, C=O, C=N, N=O) en 1500 - 2000 cm^{-1} , enlaces triples (C≡C, C≡N, XC≡Y) en 2000 - 25000 cm^{-1} , y enlaces complejos característicos de cada muestra en. Debido a que los átomos de las moléculas orgánicas que forman enlaces químicos y grupos funciones están en un estado constante de vibraciones es posible identificarlos [71, 72].

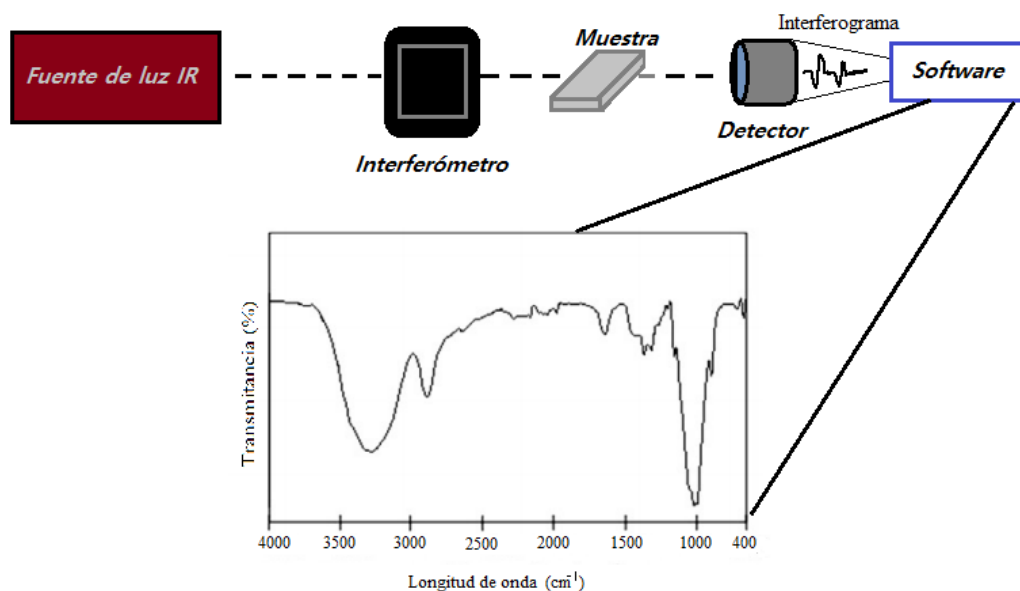


Figura 11. Esquema básico de un sistema FTIR.

2.4 Espectroscopia ultravioleta-visible (UV-vis)

La técnica de espectroscopia ultravioleta-visible (UV-vis) consiste en generar una gráfica que muestre la absorción de un haz de luz a una determinada longitud de onda, después de haber tenido una trayectoria por un recipiente, usualmente celda de cuarzo, que contiene una disolución. Las gráficas de un UV-vis suele mostrarse comparando la longitud de onda vs absorbancia, véase Figura 12.

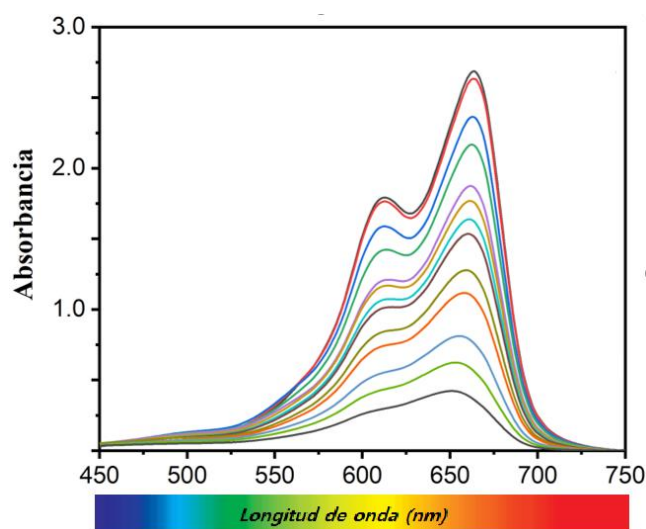


Figura 12. Representación de un gráfico UV-vis.

En ocasiones se pueden encontrar gráficas con %Transmisión en lugar de AU, unidades de absorbancia, esto debido a la ecuación que se involucra en esta técnica, dicha ecuación es conocida como la Ley de Bouguer-Lambert-Beer.

2.4.1 Ley de Bouguer-Lambert-Beer

En sus respectivos tiempos Bouguer, Lambert y Beer descubrieron la relación matemática hoy conocida como Ley de Bouguer-Lambert-Beer o simplemente Lambert-Beer, la cual nos dice que la absorbancia puede ser obtenida mediante la transmisión de un haz de luz que pasa por una muestra o mediante una relación proporcional entre la concentración de la muestra, su coeficiente de absorción y la longitud, del recipiente donde se encuentra la muestra, se expresa de la siguiente forma [73]:

$$A = -\log T = \log \frac{I_0}{I} = \epsilon c l \quad (3)$$

$$\text{Teniendo } I = I_0 e^{-\alpha l} \quad (4)$$

Siendo A la absorbancia, T la trasmisión, I_0 la intensidad del haz antes de pasar por la muestra, I la intensidad del haz después de pasar por la muestra, el coeficiente molar de absorción, c la concentración de la muestra y l es la distancia de recorrido del haz que pasa por la muestra (longitud del recipiente). Donde e es la constante de Euler y α el coeficiente de absorción.

Para el uso de la Ley de Lambert-Beer hay que cumplir con una serie de restricciones, las más relevantes son [73]:

- Uso de luz monocromática para la medición
- Distribución homogénea de la muestra
- El haz debe pasar completamente por la muestra

- Ausencia de dispersión de luz y de reacciones fotoquímicas en la muestra
- No fluorescencia por la muestra

2.4.2 Banda energética prohibida. Ecuación de Tauc

Se le conoce como banda energética prohibida (band gap) a la diferencia de energía que hay entre la banda de conducción y la banda de valencia de un material, conocerla es importante para aplicaciones de fotocátalisis debido a que nos indica la energía mínima que se ha de suministrar al material para que se produzca el electrón/hueco del proceso foto catalítico,

Una forma de calcular el valor de la brecha energética utilizando el espectro UV-vis es a través de la ecuación de Tauc o relación Tauc y Davis-Mott [74]:

$$(\alpha h\nu)^{1/n} = K (h\nu - E_g) \quad (5)$$

Donde α es el coeficiente de absorción, h la constante de Planck, ν la frecuencia del electrón E_g la energía band gap del material, K una energía independiente y n la transición electrónica, que para transiciones directas toma el valor de $\frac{1}{2}$.

Una gráfica de band gap tiene como eje X a la energía (eV) y como eje Y $(\alpha h\nu)^{1/n}$ donde E_g se muestra en el cruce en X de la línea tangente a la curva cuando $\alpha = 0$. Debido a que el espectro UV-vis nos da la longitud de onda y la absorbancia es necesario la conversión a energía y el cálculo del coeficiente de absorción:

Para pasar de longitud de onda a energía se puede utilizar la ecuación de Planck:

$$E_g = h\nu \quad (6)$$

Donde h es la constante de Planck y ν es la frecuencia del electrón incidente, siendo que

$$\nu = \frac{c}{\lambda} \quad (7)$$

Sustituyendo (6) en (5) y colocando los valores conocidos de h y c

$$E_g = \frac{hc}{\lambda} \quad (8)$$

$$E_g = \frac{6.62 \times 10^{-34} \text{ Js} (2.999 \times 10^8 \frac{\text{m}}{\text{s}})}{\lambda} \quad (9)$$

$$E_g = \frac{19.854 \times 10^{-26} \text{ Jm}}{\lambda} \quad (10)$$

Conociendo que $1\text{eV} = 1.602 \times 10^{-19} \text{ J}$

$$E_g = \frac{1 \text{ eV}}{1.602 \times 10^{-19} \text{ J}} \frac{19.854 \times 10^{-26} \text{ Jm}}{\lambda} \quad (11)$$

$$E_g = \frac{1239.3 \text{ eV nm}}{\lambda} \quad (12)$$

Siendo que λ tomara los valores, en nm, de los datos obtenido en el análisis por UV-vis. Ahora, en la ecuación de Tauc tenemos $(\alpha h\nu)^{1/n}$ donde $h\nu$ es la energía del fotón incidente y α el coeficiente de absorción, el cual se puede calcular con la ecuación (4).

$$I = I_0 e^{-\alpha l} \quad (13)$$

$$\frac{I}{I_0} = e^{-\alpha l} \quad (14)$$

Aplicando log

$$\log \frac{I}{I_0} = \log e^{-\alpha l} \quad (15)$$

Aplicando reglas de log

$$\log \frac{I}{I_0} = -\alpha l \log (e) \quad (16)$$

Multiplicando por -1

$$-\log \frac{I}{I_0} = \alpha l \log (e) \quad (17)$$

$$\log \frac{I_0}{I} = \alpha l \log (e) \quad (18)$$

Sustituyendo (18) en (3), siendo $\log (e) = 0.4342$

$$A = \alpha l \log (e) \quad (19)$$

$$\alpha = \frac{A}{0.4342 l} \quad (20)$$

$$\alpha = 2.303 \frac{A}{l} \quad (21)$$

El valor de la longitud l usualmente es de 1 cm, por lo que

$$\alpha = 2.303 \frac{A}{\text{cm}} \quad (22)$$

Siendo que A tomara los valores de absorbancia de los datos obtenido en el análisis por UV-vis.

Capítulo III

Parte experimental

3.1 Tratamiento de la materia prima

Se retiró el polvo y sustancias ajenas al kg de *Capsicum annuum Anaheim* con un flujo de agua constante, posteriormente se escurrió el agua excedente. Finalmente, a cada una de las piezas de chile se le retiró un trozo de cada extremo (punta y rabo) y se cortó en 4 secciones, retirando las semillas y venas de chile (parte blanquecina).

El extracto seco de *Capsicum annuum Anaheim* se obtuvo a partir de someter 0.5 kg de chile a un desecador durante 10 horas, obteniéndose trozos quebradizos deshidratados de chile. Después, los trozos deshidratados se llevaron a molienda en un mortero de ágata hasta que se obtuvo un polvo fino.

3.2 Preparación del extracto en solución



Figura 13. Proceso para la obtención de soluciones con extracto de *Capsicum annuum Anaheim*.

En la Figura 13 se presenta el proceso para la obtención de solución con el extracto de chile, siguiendo de izquierda a derecha: se colocó en agitación magnética durante 2 horas a temperatura ambiente 0.5, 1 y 2 g de extracto seco de chile en 50 ml de agua desionizada, respectivamente. Después se colocaron las soluciones en baño térmico durante 1 hora a 60°C. Posteriormente se filtraron las soluciones con una bomba de vacío con papel filtro del no. 6.

3.3 Síntesis de nanopartículas de ZnO



Figura 14. Proceso para la obtención de las nanopartículas de ZnO.

En la Figura 14 se presenta el proceso seguido para obtener las nanopartículas de zinc, siguiendo de izquierda a derecha: se añadió 2 g del precursor metálico, nitrato de zinc, a cada una de las soluciones con los extractos y se colocaron en agitación magnética durante 1 hora a temperatura ambiente, evitándose la exposición de luz. Después, las soluciones se colocaron en baño térmico durante 16 horas a 60°C, sin agitación, hasta obtenerse una consistencia pastosa. Posteriormente, la pasta obtenida se llevó a tratamiento térmico en una mufla durante 1 hora a 450°C (gradiente de subida 100°C/5 min, y 1°C/5 min en la parte final). Finalmente se obtuvo un polvo de color beige, nanopartículas de ZnO, el cual es sometido a molienda en un mortero de ágata.

3.4 Mecánico propuesto de la formación de las nanopartículas de ZnO

Para la formación de las nanopartículas de ZnO se presenta en la Figura 14 una propuesta del mecanismo de reacción que tendría el precursor metálico, nitrato de zinc, con el agente reductor, catequina la cual representa a los polifenoles de la materia orgánica utilizada, chile Anaheim.

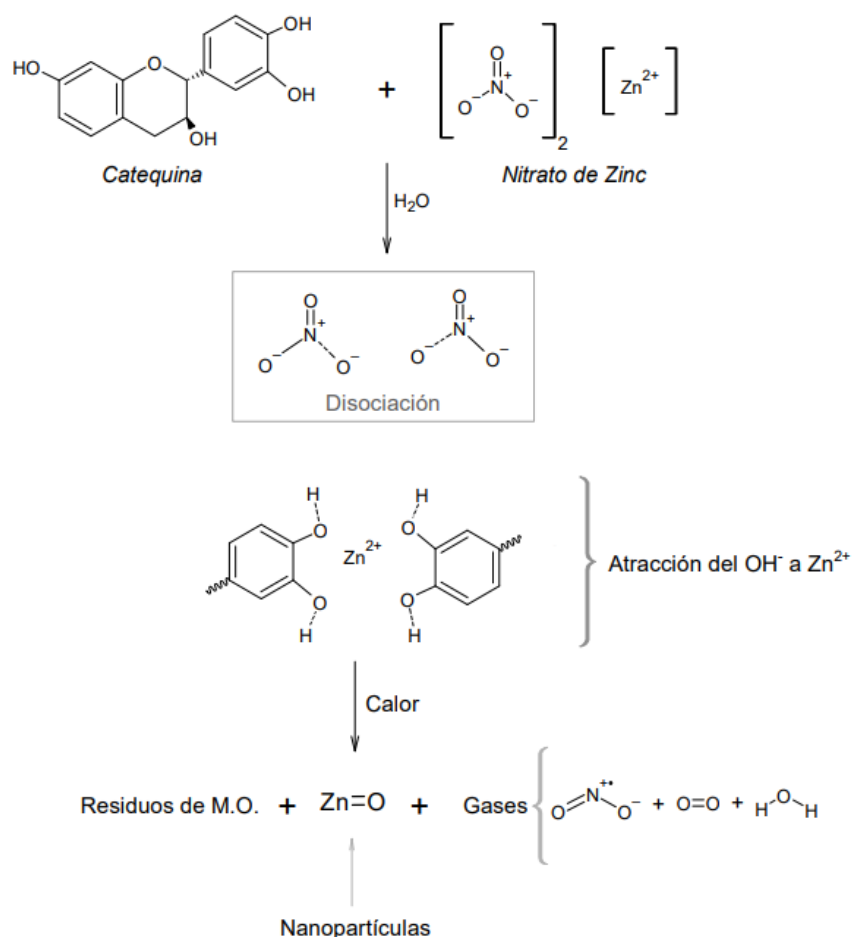


Figura 15. Propuesta del mecanismo de formación de las nanopartículas de ZnO. [33]

3.5 Mecánico propuesto de la degradación de colorantes

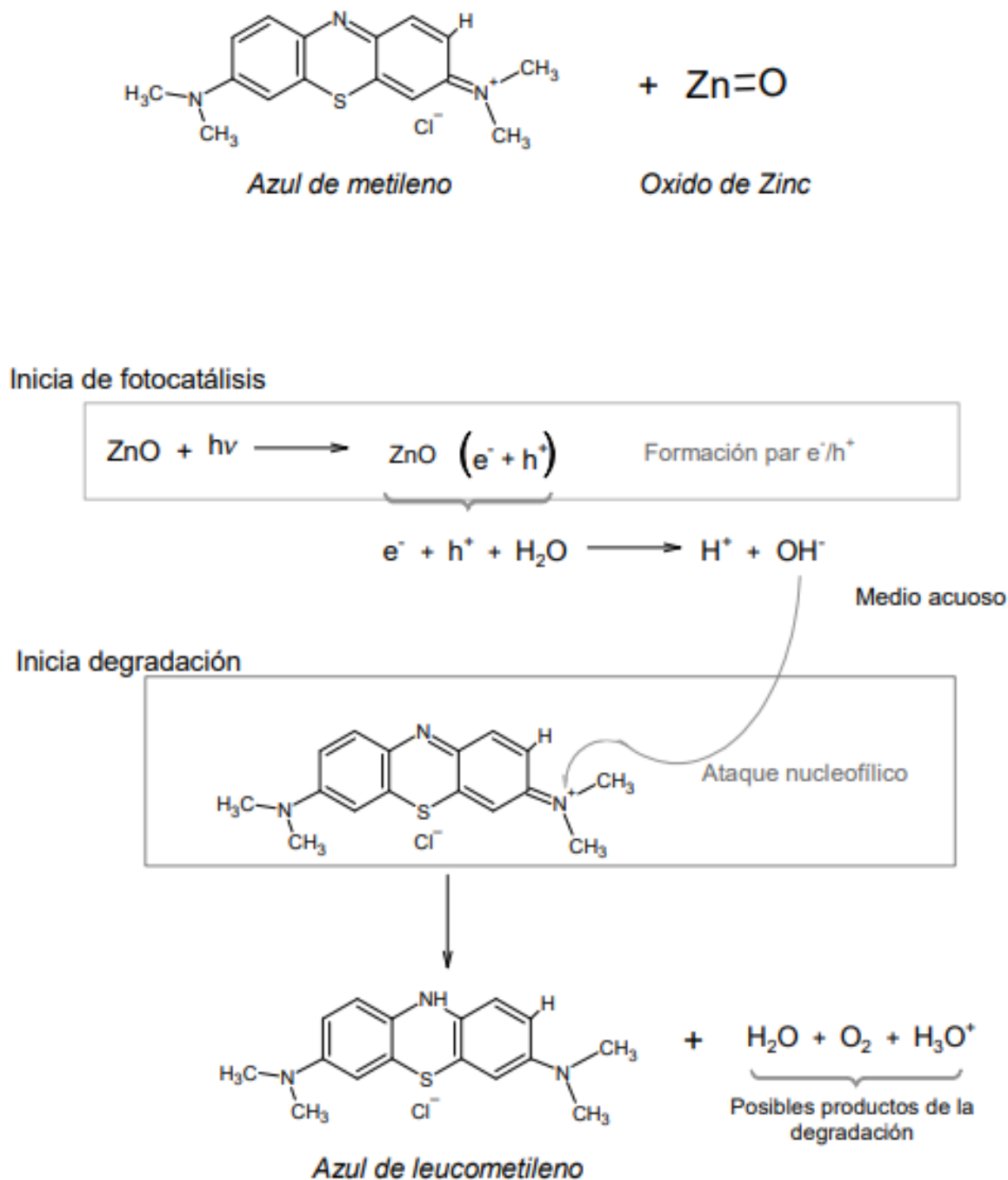


Figura 16. Propuesta del mecanismo de la degradación de colorantes, ejemplo: azul de metileno.

Capítulo IV

Resultados y discusión

4.1 Difracción de rayos X (DRX)

El análisis de la estructura cristalina de las nanopartículas de ZnO sintetizadas se muestran en la Figura 17. Los difractogramas obtenidos del análisis presentan picos en 57.6° , 41.5° , 100° y 20.4° , 27.9° , 22.9° y 19° , asociados a los índices de Miller (100), (002), (101), (102), (110), (103) y (112), respectivamente. Estos resultados indican una estructura cristalina hexagonal tipo wurtzita según la carta de referencia ICSD 01-079-0808.

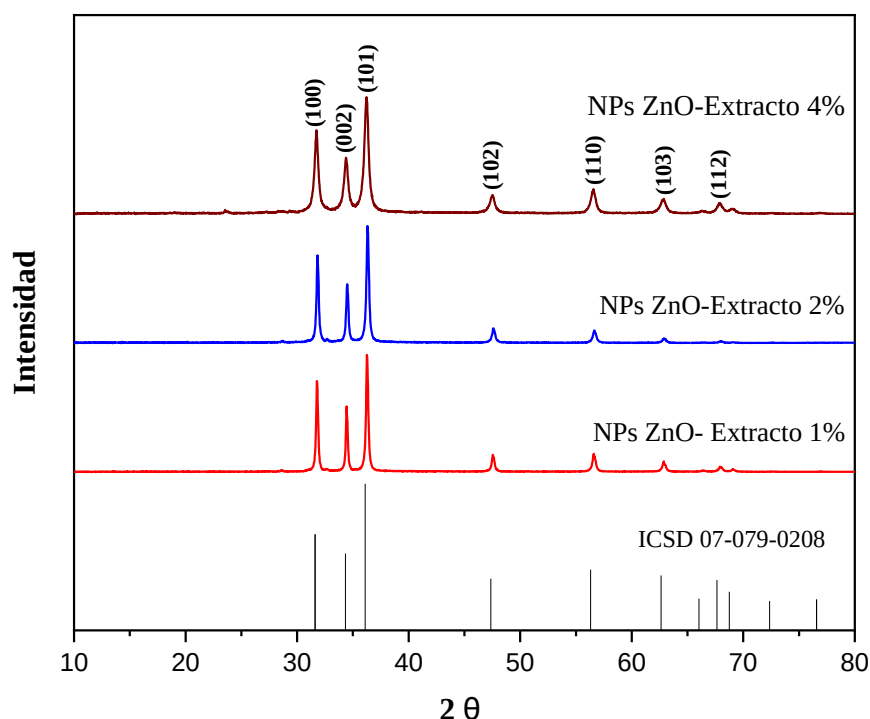


Figura 17. Gráfico de difracción de rayos x de las muestras de ZnO a las distintas concentraciones de extracto: 1 (rojo), 2 (azul) y 4% (verde).

Como se observa, las muestras sintetizadas con mayor porcentaje de extracto de *Capsicum annuum Anaheim* se asemejan más al difractograma de referencia lo que indica que hubo una mayor reducción del precursor de zinc. Para cada muestra se realizó un análisis del tamaño del cristalito aplicando Scherrer, obteniéndose un tamaño promedio de 29.06, 27.88 y 15.4nm para las muestras de 1, 2 y 4% de extracto de *Capsicum annuum Anaheim*. En los trabajos de (C. A. Soto, 2017), en donde utilizaron *Lycopersicon esculentum* y en (P. A. Luque, 2018) utilizándose *Citrus sinensis*, se presentaron tamaños de 20 y 24,3nm, respectivamente, a 1% de concentración de extracto, cercano a 29.06nm que se obtuvieron a la misma concentración.

De igual manera, es posible notar que el tamaño decrece conforme aumenta la concentración de extracto, esto se puede deber a una interacción más rápida entre el agente reductor y el precursor metálico, es decir, una formación más rápida de las NPs, impidiendo que la nucleación, crecimiento, de las mismas continúe.

4.2 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

El análisis morfológico de las nanopartículas de ZnO se muestran en la Figura 18.

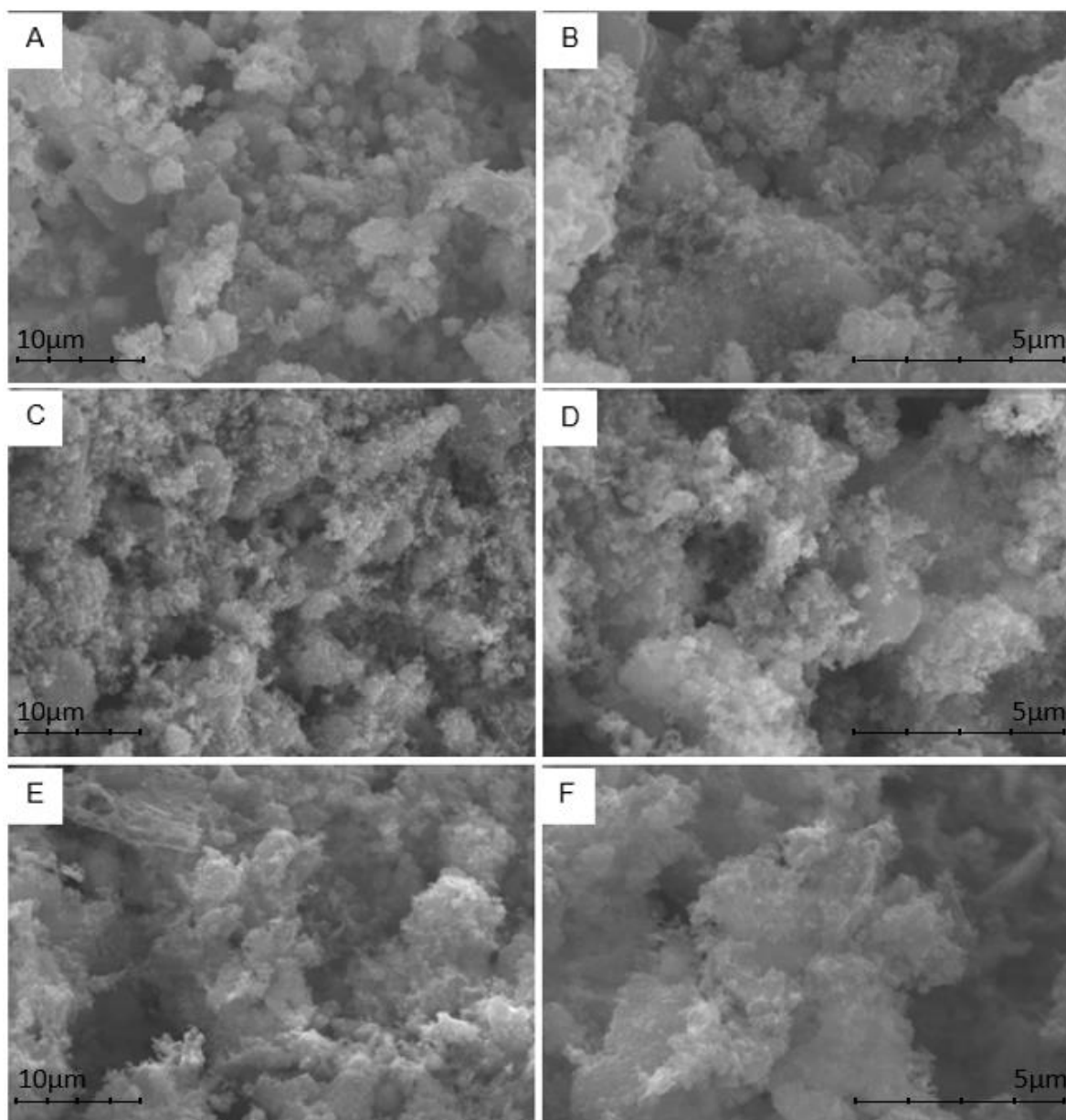


Figura 18. Micrografías de las nanopartículas de ZnO a 1% (A, B), 2% (C, D) y 4% (E, F) de extracto de *Capsicum annuum* Anaheim. Siendo (A), (C) y (D) a 10 μm ; (B), (D) y (F) a 5 μm .

El análisis morfológico de las nanopartículas de ZnO, nos permite observar que para las muestras sintetizadas con 1 y 2% de extracto, Figura 15(A, B) y 15(C, D), se presentan formas irregulares, una tendencia a formar aglomerados y una distribución no homogénea, mientras que para la muestra sintetizada con 4% de extracto, Figura 15(E, F), se aprecia una distribución más homogénea comparada con las de 1 y 2%, sin embargo, aún se presentan formas irregulares y con tendencia a formar aglomerados.

4.3 Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)

En la Figura 19 se presenta una comparación de los espectros de las muestras de ZnO utilizando 1, 2 y 4% de extracto, mostrándose las señales de vibración para las tres muestras en la banda alrededor de 875 cm^{-1} (C-H), 1125 cm^{-1} (C-O), por los 1400 cm^{-1} (C=C) y por 3500 cm^{-1} (O-H) [74,75]. Siendo estas vibraciones características para materia orgánica, comprobando la efectividad de que los compuestos fitoquímicos del chile ayudan a la reducción para obtención de ZnO. De igual manera la señal por $400\text{-}620\text{ cm}^{-1}$ nos indica un enlace metal-oxígeno, tratándose de ZnO.

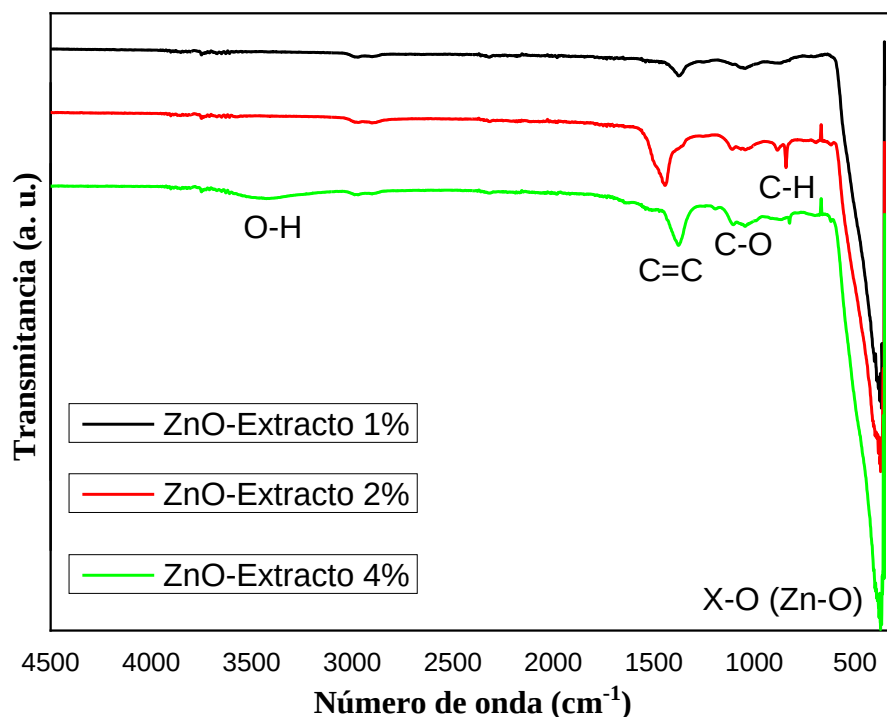


Figura 19. Espectro FTIR de las muestras de ZnO a las distintas concentraciones de extracto: 1 (negro), 2 (rojo) y 4% (verde).

En otros trabajos se reportan los análisis por FTIR para nanopartículas de ZnO utilizando *Lycopersicon esculentum* (C. A. Soto, 2017), *Citrus sinensis* y *Daucus carota* (P. A. Luque, 2018) como agente reductor, observándose valores en la banda de 618 cm^{-1} para el enlace Zn-O, lo que ayuda a confirmar la presencia de ZnO del enlace identificado.

4.4 Espectroscopia ultravioleta-visible (UV-vis)

4.4.1 Banda energética prohibida. Ecuación de Tauc

En la Figura 20 se observan los resultados de la aplicación de Tauc a los valores obtenidos del análisis UV vis (longitud de onda vs absorbancia) de las muestras de ZnO a 1, 2 y 4% de extracto observándose una relación entre la energía de activación y la cantidad de extracto utilizado para la síntesis, teniéndose una reducción de la energía conforme la cantidad de iones de la muestra, iones originados por la excitación, los valores respectivos son 3.06, 2.94 y 2.89 eV.

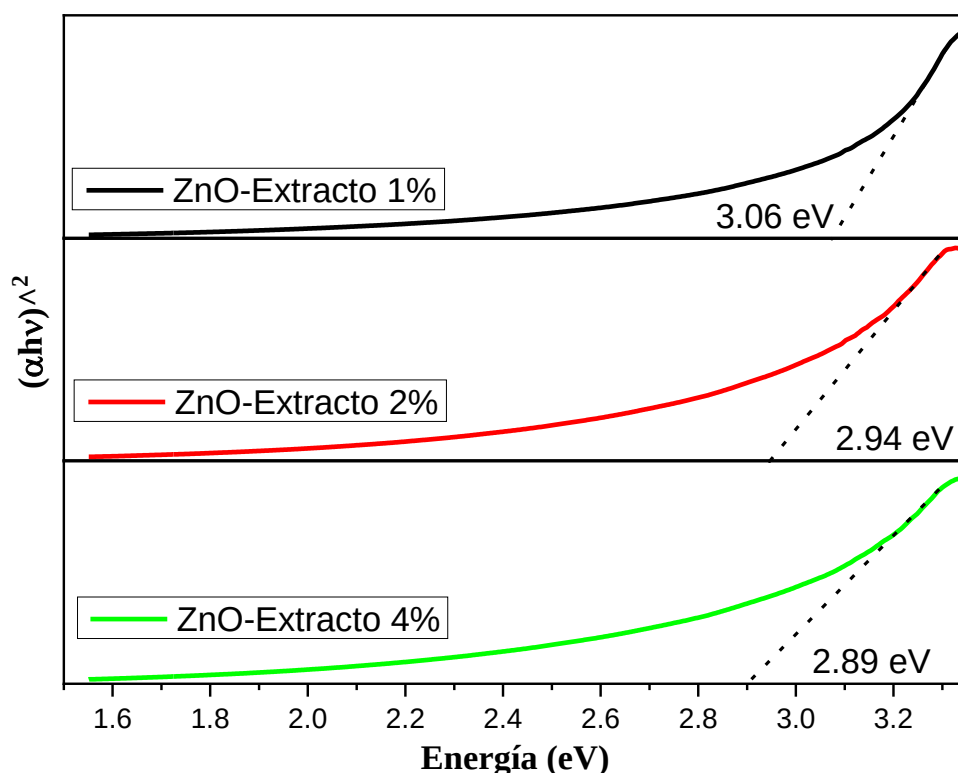


Figura 20. Espectro UV-vis de band gap de las muestras de ZnO a las distintas concentraciones de extracto: 1 (negro), 2 (rojo) y 4% (verde).

Dichos valores son similares a otros trabajos reportados en donde utilizan distinto agente reductor: *Lycopersicon esculentum* (C. A. Soto, 2017) con 3.08 eV, *Citrus sinensis* y *Daucus carota* (P. A. Luque, 2018) con valores de 3.14-3.16 eV.

4.4.2 Degradación de colorantes, soluciones preparadas

Para las pruebas de degradación de colorantes, azul de metileno (MB), naranja de metilo (MO) y rodamina (Rh) con concentración inicial (C_0) de 15 ppm (100%) cada uno, se tienen resultados de análisis de muestreo de la exposición de las nanopartículas-solución coloreada a una radiación por lámpara UV (LAM) y por luz solar (SOL) durante 180 min. La muestra utilizada es la que se obtuvo utilizando 1% de extracto de *Capsicum annuum Anaheim*.

Se realizó el cálculo de la constante de velocidad de la reacción, en este caso corresponde con reacciones de primer orden, las cuales vienen dadas por $v = k [A]$, representándose por $A \rightarrow \text{productos}$ [76].

Las reacciones de primer orden consideran las variaciones de concentración a lo largo de un tiempo, t , a una temperatura constante, la velocidad se representa por

$$v = -d[A] / dt = k[A] \quad (23)$$

La cual al integrar se obtiene la forma

$$\ln([A_0]/[A]) = \ln [A_0] - \ln[A] = kt \quad (24)$$

Siendo A_0 la concentración inicial de A, de ahora en adelante C, y $[A]$ la concentración en un tiempo t , de ahora en adelante $[C]$.

La ecuación anterior permite calcular la constante de velocidad, k , de la reacción. Un valor de k grande indica una reacción rápida mientras que un valor pequeño indica una reacción lenta [74], despejando k de la ecuación (24) se tiene:

$$k = \frac{\ln[C_0] - \ln[C]}{t} \quad (25)$$

Prueba 1.

Para la Prueba 1 se utilizó azul de metileno como colorante para simular las soluciones de agua contaminada, la degradación se realizó tomándose la muestra de ZnO sintetizada con 1% de extracto de chile.

Azul de metileno

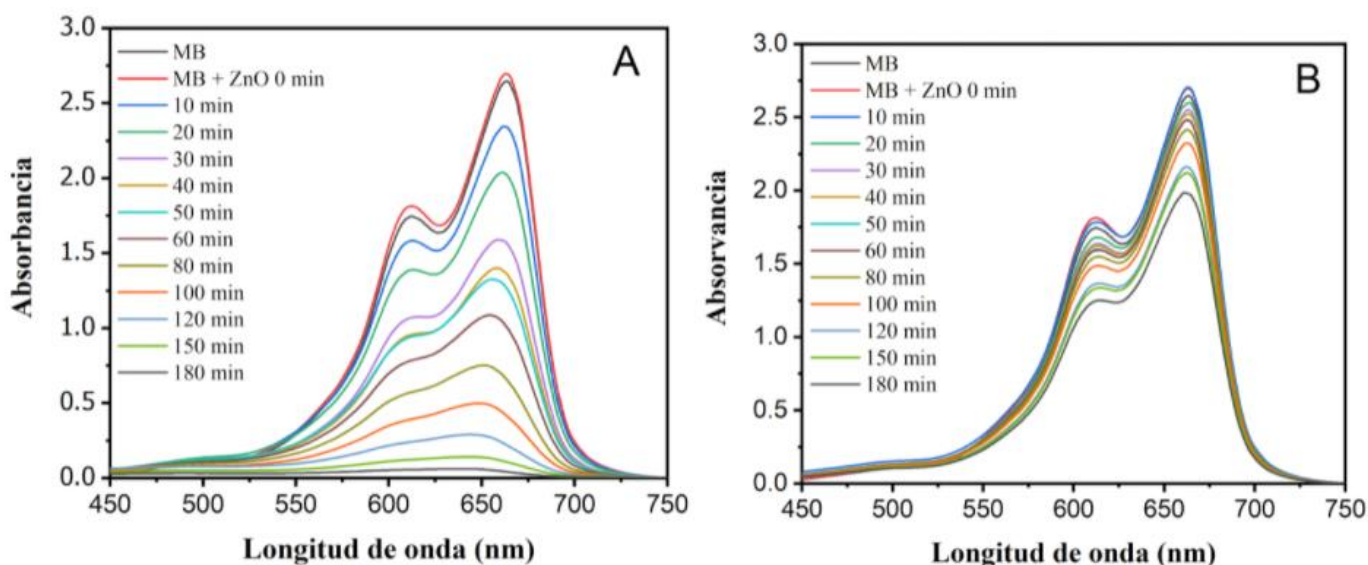


Figura 21. UV-vis de la degradación de MB con ZnO expuestas a luz solar (A) y lámpara UV (B).

En la Figura 21 se tiene el espectro UV-vis de la prueba de degradación hacia una solución problema de azul de metileno, teniéndose una reducción de la absorbancia conforme se realizaba el muestreo cada cierto tiempo, siendo notoriamente una mayor eficacia cuando se expone la solución problema con las nanopartículas a radiación por lámpara UV.

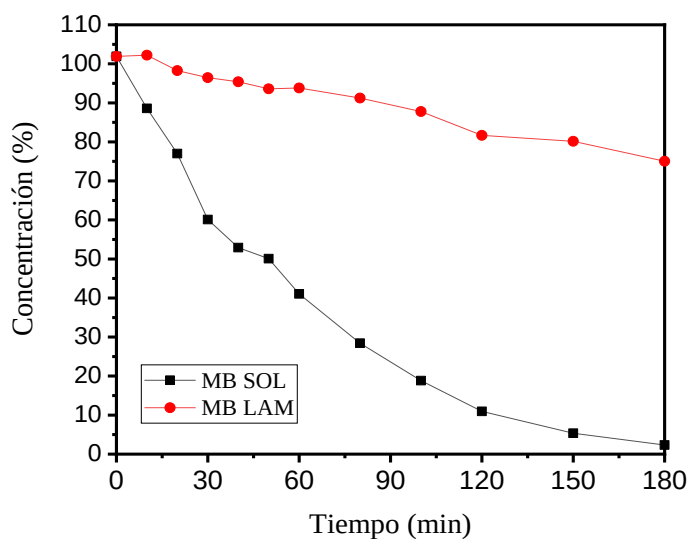


Figura 22. Degradación de MB a lo largo de 180 minutos.

En la Figura 22 se presenta una gráfica en función al porcentaje de degradación de la muestra a lo largo de 180 min, teniéndose un valor de 24.94% a los 180 min, frente a una degradación del 97.67% cuando se hace por exposición a luz solar a los 180 min.

Tabla 2. Valores de concentración utilizados para el cálculo de k de la degradación de azul de metileno.

Valores derivados de los datos del análisis UV-vis, C_0, C		Cálculo de la constante de velocidad k																													
<table><thead><tr><th>SOL</th><th>LAM</th></tr><tr><th>1</th><th>1</th></tr></thead><tbody><tr><td>1.01895328</td><td>1.01895328</td></tr><tr><td>0.88590617</td><td>1.02210901</td></tr><tr><td>0.7699907</td><td>0.98260758</td></tr><tr><td>0.60100228</td><td>0.96452732</td></tr><tr><td>0.52911209</td><td>0.95400948</td></tr><tr><td>0.50073319</td><td>0.93594812</td></tr><tr><td>0.4105322</td><td>0.93827618</td></tr><tr><td>0.2841707</td><td>0.91231982</td></tr><tr><td>0.1884179</td><td>0.87764836</td></tr><tr><td>0.10961156</td><td>0.81681645</td></tr><tr><td>0.0535416</td><td>0.80164249</td></tr><tr><td>0.02321257</td><td>0.75055367</td></tr></tbody></table>		SOL	LAM	1	1	1.01895328	1.01895328	0.88590617	1.02210901	0.7699907	0.98260758	0.60100228	0.96452732	0.52911209	0.95400948	0.50073319	0.93594812	0.4105322	0.93827618	0.2841707	0.91231982	0.1884179	0.87764836	0.10961156	0.81681645	0.0535416	0.80164249	0.02321257	0.75055367	SOL	$k = \frac{\ln[1] - \ln[0.02321257]}{180}$ $k = 0.020905896$
SOL	LAM																														
1	1																														
1.01895328	1.01895328																														
0.88590617	1.02210901																														
0.7699907	0.98260758																														
0.60100228	0.96452732																														
0.52911209	0.95400948																														
0.50073319	0.93594812																														
0.4105322	0.93827618																														
0.2841707	0.91231982																														
0.1884179	0.87764836																														
0.10961156	0.81681645																														
0.0535416	0.80164249																														
0.02321257	0.75055367																														
		LAM	$k = \frac{\ln [1] - 0.75055367]}{180}$ $k = 0.001594134$																												

En la Tabla 2 se presenta el calculo de la constante k para la Prueba 1 de degradación a azul de metileno, obteniéndose un valor de $k=0.0209$ y $k=0.0015$ para las muestras expuestas a luz solar y UV, respectivamente. Como se observa, el valor k de la muestra expuesta al sol es más cercano a 1, lo que indica que la reacción de degradación fue más rápida, Figura 22.

Prueba 2.

Para la Prueba 2 se utilizó azul de metileno como colorante para simular las soluciones de agua contaminada, la degradación se realizó tomándose la muestra de ZnO sintetizada con 1% de extracto de chile.

Azul de metileno

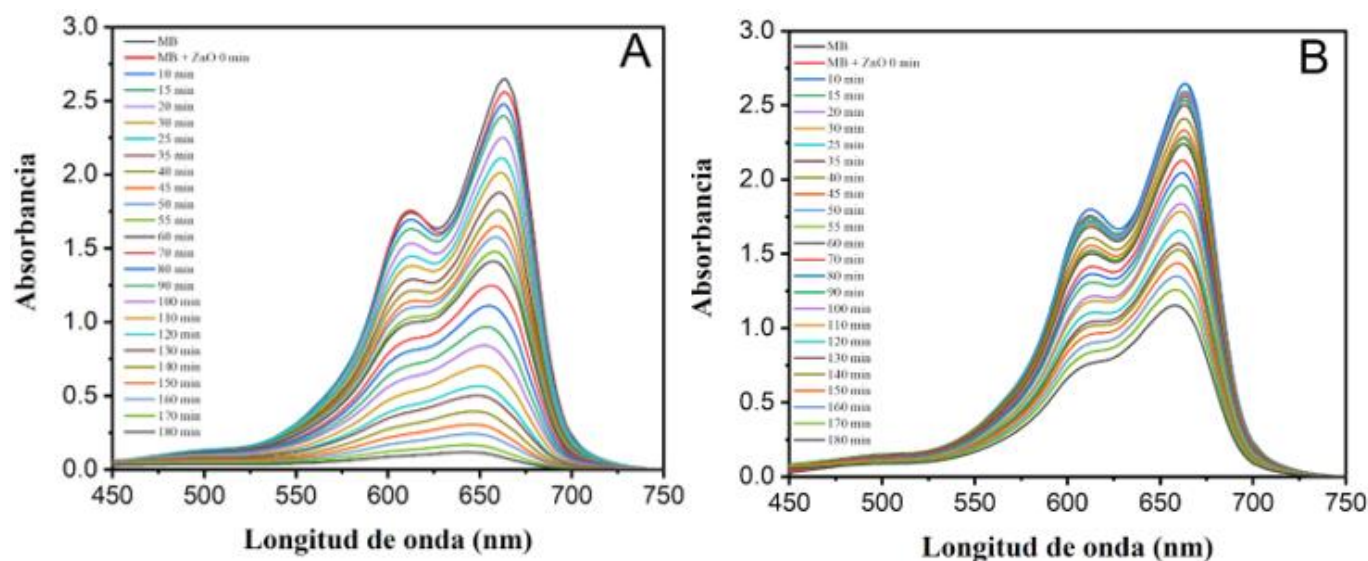


Figura 23. UV-vis de la degradación de MB con ZnO expuestas a luz solar (A) y lámpara UV (B).

En la Figura 23 se tiene el espectro UV-vis de la prueba de degradación hacia una solución problema de azul de metileno, teniéndose una reducción de la absorbancia conforme se realizaba el muestreo cada cierto tiempo, siendo notoriamente una mayor eficacia cuando se expone la solución problema con las nanopartículas a radiación por lámpara UV

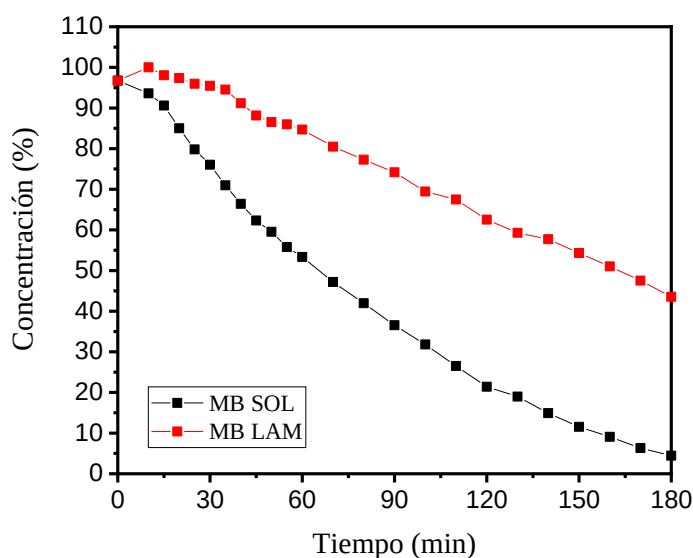


Figura 24. Degradación de MB a lo largo de 180 minutos.

En la Figura 24 se presenta una gráfica en función al porcentaje de degradación de la muestra a lo largo de 180 min, teniéndose un valor de 56.45% a los 180 min, frente a una degradación del 95.55% cuando se hace por exposición a luz solar a los 180 min.

Tabla 3. Valores de concentración utilizados para el cálculo de k de la degradación de azul de metileno.

Valores derivados de los datos del análisis UV-vis, C_0, C		Cálculo de la constante de velocidad k	
SOL	LAM	SOL	$k = \frac{\ln[1] - \ln[0.044418325]}{180}$ $k = 0.017300573$
0.967255988	0.967255988		
0.9360426	1.000007559		
0.906019698	0.967255988		
0.85014248	0.967255988		
0.797987891	0.959689794		
0.760323207	0.954636845		
0.709536731	0.945267916		
0.664188694	0.911571516		
0.623213327	0.881548613		
0.595340857	0.865229518		
0.557921829	0.859832652		
0.533412951	0.846843136		
0.47173448	0.804953174		
0.419723505	0.772995261		
0.36549785	0.741736521		
0.318135436	0.694457252		
0.265126721	0.674812357		
0.214158837	0.625341083		
0.189721767	0.592888079		
0.148995835	0.577230365	LAM	$k = \frac{\ln[1] - \ln[0.435407675]}{180}$ $k = 0.004619292$
0.115518636	0.543076667		
0.091028655	0.510022751		
0.063050363	0.475294598		
0.044418325	0.435407675		

En la Tabla 3 se presenta el cálculo de la constante k para la Prueba 2 de degradación a azul de metileno, obteniéndose un valor de $k=0.0173$ y $k=0.0045$ para las muestras expuestas a luz solar y UV, respectivamente. Como se observa, el valor k de la muestra expuesta al sol es más cercano a 1, lo que indica que la reacción de degradación fue más rápida, Figura 24.

Prueba 3.

Para la Prueba 1 se utilizó azul de metileno, naranja de metilo y rodamina como colorantes para simular las soluciones de agua contaminada, la degradación se realizó tomándose la muestra de ZnO sintetizada con 1% de extracto de chile.

Azul de metileno

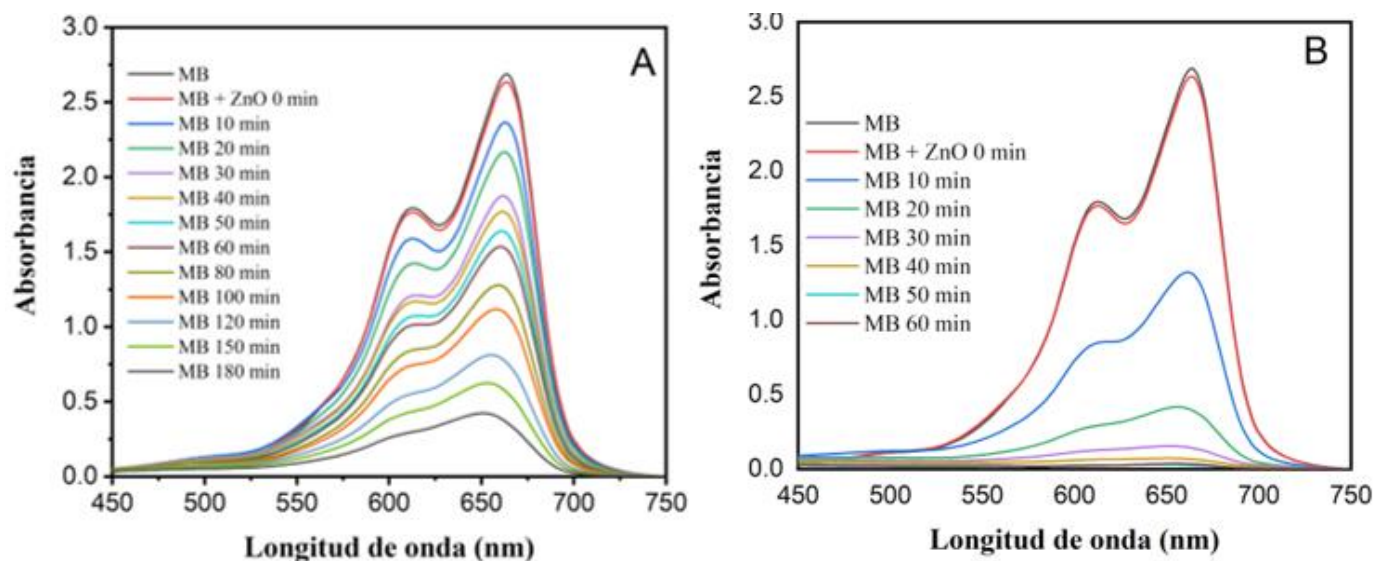


Figura 25. UV-vis de la degradación de MB con ZnO expuestas a luz solar (A) y lámpara UV (B).

En la Figura 25 se tiene el espectro UV-vis de la prueba de degradación hacia una solución problema de azul de metileno, teniéndose una reducción de la absorbancia conforme se realizaba el muestreo cada cierto tiempo, siendo notoriamente una mayor eficacia cuando se expone la solución problema con las nanopartículas a radiación por lámpara UV.

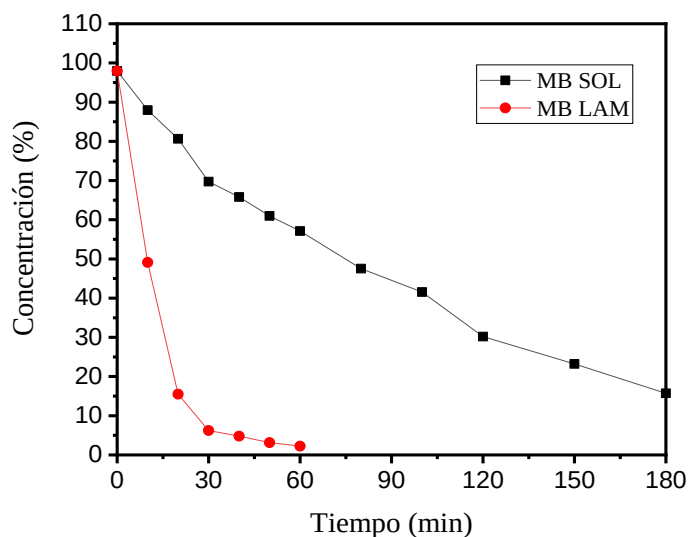


Figura 26. Degradación de MB a lo largo de 180 minutos.

En la Figura 26 se presenta una gráfica en función al porcentaje de degradación de la muestra a lo largo de 180 min, teniéndose un valor de 97.76% a los 60 min, frente a una degradación del 84.28% cuando se hace por exposición a luz solar a los 180 min.

Tabla 4. Valores de concentración utilizados para el cálculo de k de la degradación de azul de metileno.

Valores derivados de los datos del análisis UV-vis, C_0 , C		Cálculo de la constante de velocidad k	
SOL 1	LAM 1	SOL	$k = \frac{\ln[1] - \ln[0.157119286]}{180}$ $k = 0.010281944$
0.97960173 0.879706142 0.806442114 0.697308997 0.658095007 0.609821821 0.571220134 0.475341023 0.415483746 0.301934287 0.232223622 0.157119286	0.97960173 0.491204729 0.154980781 0.062250029 0.047919362 0.031550761 0.022316078	LAM	$k = \frac{\ln[1] - \ln[0.022316078]}{180}$ $k = 0.02112471$

En la Tabla 4 se presenta el cálculo de la constante k para la Prueba 3 de degradación a azul de metileno, obteniéndose un valor de $k=0.0102$ y $k=0.0211$ para las muestras expuestas a luz solar y UV, respectivamente. Como se observa, el valor k de la muestra expuesta a luz UV es más cercano a 1, lo que indica que la reacción de degradación fue más rápida, Figura 26.

Naranja de metilo

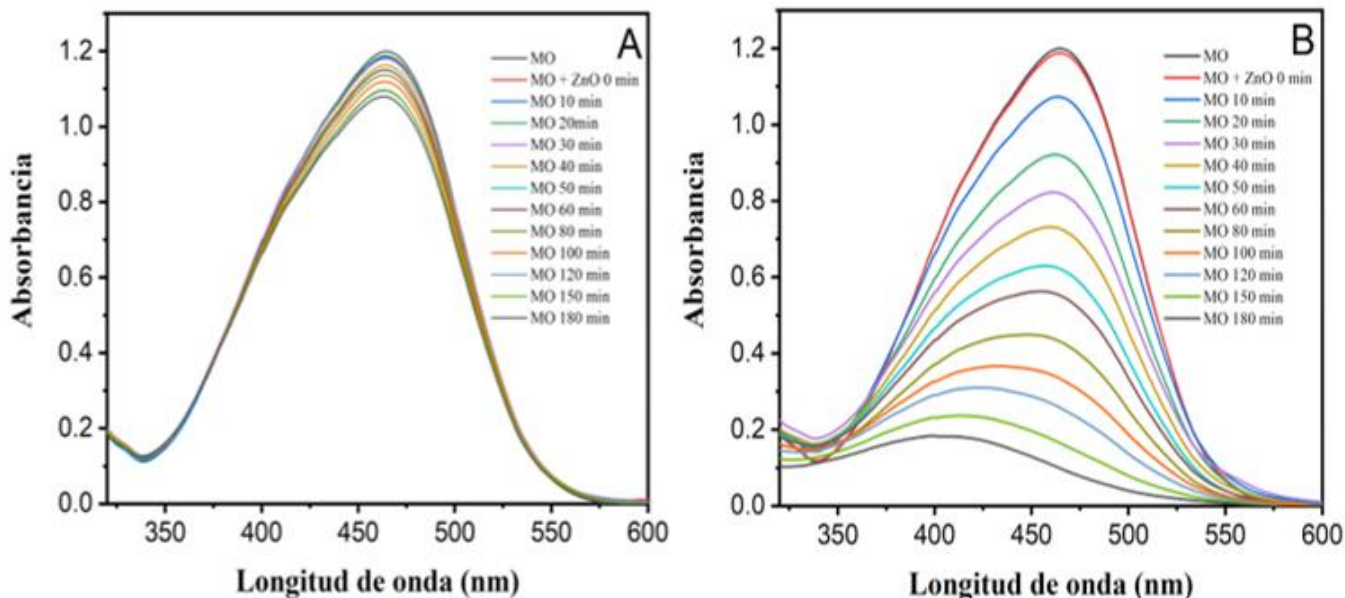


Figura 27. UV-vis de la degradación de MO con ZnO expuestas a luz solar (A) y lámpara UV (B).

En la Figura 27 se tiene el espectro UV-vis de la prueba de degradación hacia una solución problema de naranja de metilo, teniéndose una reducción de la absorbancia conforme se realizaba el muestreo cada cierto tiempo, siendo notoriamente una mayor eficacia cuando se expone la solución problema con las nanopartículas a radiación por lámpara UV.

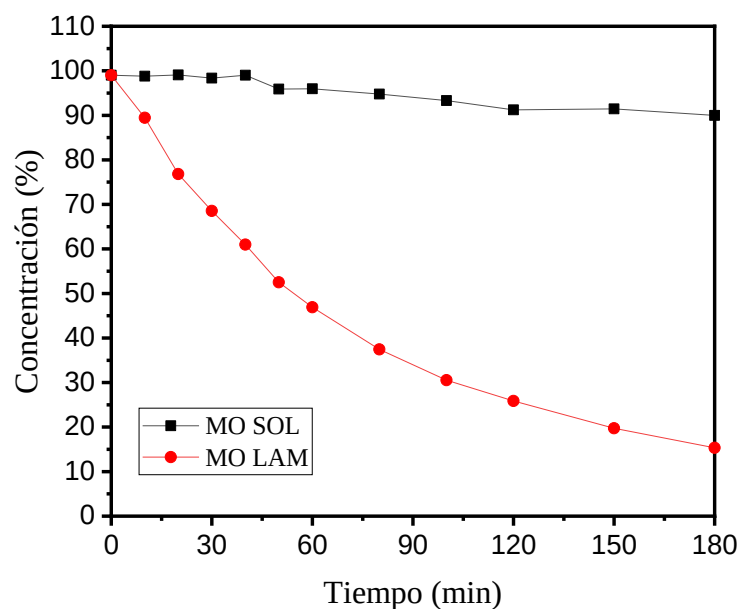


Figura 28. Degradación de MO a lo largo de 180 minutos.

En la Figura 28 se presenta una gráfica en función al porcentaje de degradación de la muestra a lo largo de 180 min, teniéndose un valor de 84.66% a los 180 min, frente a una degradación del 10% cuando se hace por exposición a luz solar a los 180 min.

Tabla 5. Valores de concentración utilizados para el cálculo de k de la degradación de naranja de metilo.

Valores derivados de los datos del análisis UV-vis, C_0 , C		Cálculo de la constante de velocidad k	
SOL i	LAM i		
0.990158862	0.990158862	SOL	$k = \frac{\ln[1] - \ln[0.899901629]}{180}$ $k = 0.000585943$
0.987925929	0.894424695		
0.990883445	0.768206711		
0.983499041	0.685357196		
0.990158862	0.609868227		
0.958958822	0.52517125	LAM	$k = \frac{\ln[1] - \ln[0.153316282]}{180}$ $k = 0.010418068$
0.959511658	0.469036566		
0.947870248	0.374392818		
0.933202653	0.305499447		
0.912445297	0.258607188		
0.914466406	0.197278964		
0.899901629	0.153316282		

En la Tabla 5 se presenta el cálculo de la constante k para la Prueba 3 de degradación a naranja de metilo, obteniéndose un valor de $k=0.00058$ y $k=0.0104$ para las muestras expuestas a luz solar y UV, respectivamente. Como se observa, el valor k de la muestra expuesta a luz UV es más cercano a 1, lo que indica que la reacción de degradación fue más rápida, Figura 28.

Rodamina

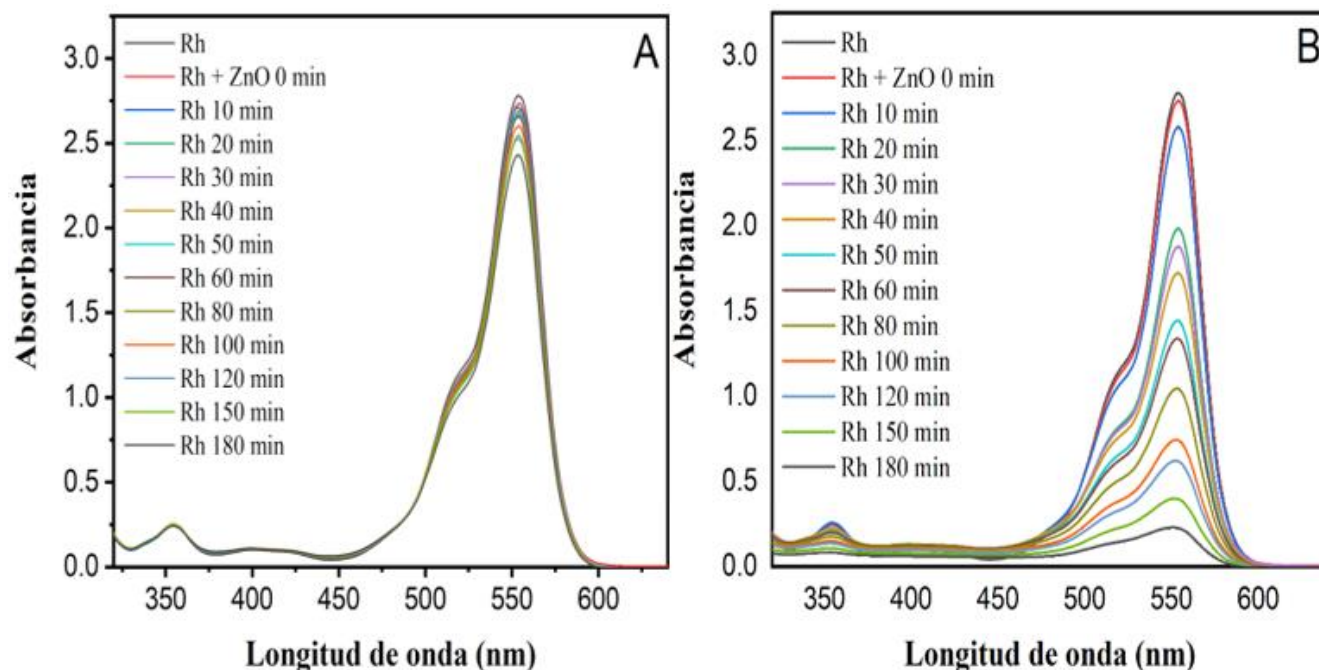


Figura 29. UV-vis de la degradación de Rh con ZnO expuestas a luz solar (A) y lámpara UV (B).

En la Figura 29 se tiene el espectro UV-vis de la prueba de degradación hacia una solución problema de rodamina, teniéndose una reducción de la absorbancia conforme se realizaba el muestreo cada cierto tiempo, siendo notoriamente una mayor eficacia cuando se expone la solución problema con las nanopartículas a radiación por lámpara UV.

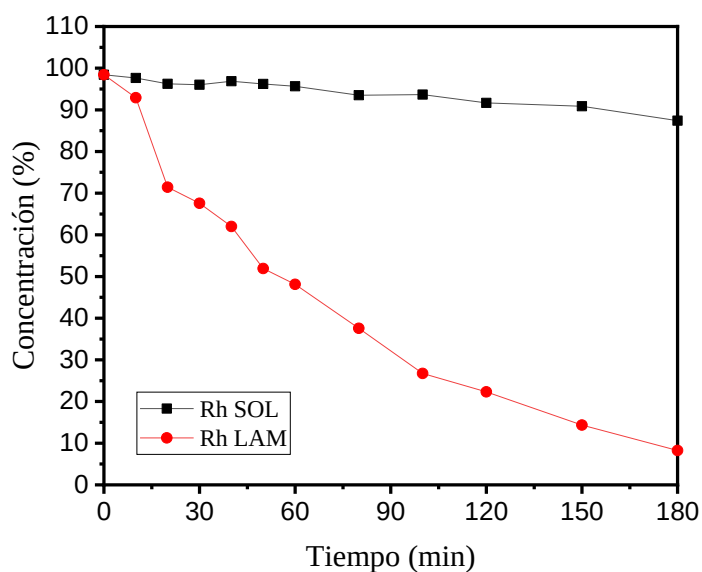


Figura 30. Degradación de Rh a lo largo de 180 minutos.

En la Figura 30 se presenta una gráfica en función al porcentaje de degradación de la muestra a lo largo de 180 min, teniéndose un valor de 81.75% a los 180 min, frente a una degradación del 12.61% cuando se hace por exposición a luz solar a los 180 min.

Tabla 6. Valores de concentración utilizados para el cálculo de k de la degradación de rodamina.

Valores derivados de los datos del análisis UV-vis, C_0, C		Cálculo de la constante de velocidad k	
SOL	LAM		
1	1		
0.984253305	0.984253305	SOL	$k = \frac{\ln[1] - \ln[0.873874535]}{180}$
0.976535714	0.929086976		$k = 0.000748991$
0.962525675	0.714273534		
0.960226405	0.67560114		
0.968773755	0.620096395		
0.962117659	0.519114538		
0.956568729	0.481331936		
0.935007869	0.375843682		
0.936449499	0.2673678		
0.916709282	0.223315649	LAM	$k = \frac{\ln[1] - \ln[0.08244936]}{180}$
0.908440661	0.143492177		$k = 0.013864283$
0.873874535	0.08244936		

En la Tabla 6 se presenta el cálculo de la constante k para la Prueba 3 de degradación a rodamina, obteniéndose un valor de $k=0.00074$ y $k=0.0138$ para las muestras expuestas a luz solar y UV, respectivamente. Como se observa, el valor k de la muestra expuesta a luz uv es más cercano a 1, lo que indica que la reacción de degradación fue más rápida, Figura 30.

En el caso de la Prueba 3 de degradación, resulta más eficaz la exposición a lámpara UV debido a que la energía suministrada es mayor y más focalizada, lo que facilita el proceso fotocatalítico en la excitación de las nanopartículas de ZnO. En el caso de la Prueba 1 y Prueba 2, la degradación de azul de metileno presenta un comportamiento inusual, teniéndose que la eficiencia mayor se obtuvo al someterse la muestra a exposición solar, de igual manera la muestra 2 y 3 presentaron un valor superior a la de concentración máximo, esto se puede atribuir en la forma de toma de muestra en donde es posible que cierta cantidad de polvo de nanopartículas se haya recolectado, teniendo como consecuencia una mayor absorción en la medición.

Otro motivo de la diferencia de resultados entre la Prueba 1, 2 y 3 se puede deber a que la técnica de agitado entre toma de muestra fue periódicamente distinta, siendo que en la Prueba 1 no hubo agitación, en la Prueba 2 solo se agito la muestra en Sol cada 10 minutos mientras que en la Prueba 3 todas las muestras se agitaron posterior a cada toma de muestra,

implicando así una mejor interacción del ZnO con la solución coloreada.

Respecto a la constante de velocidad de reacción, de degradación, se observó un mejor resultado ante la degradación de azul de metileno expuesto a luz UV.

A continuación, se muestra la comparativa de las pruebas de degradación de azul de metileno con los trabajos mencionados en los análisis de DRX, FTIR y banda energética prohibida.

Tabla 7. Comparativa de la degradación de metileno con NPs de ZnO utilizando distintos agentes reductores.

MB Extracto 1%	<i>Lycopersicon</i> <i>esculentum</i> <i>(C.A. Soto, 2017)</i>	<i>Citrus sinensis</i> <i>(P. A. Luque, 2018)</i>	<i>Daucus carota</i> <i>(P. A. Luque, 2018)</i>	<i>Capsicum</i> <i>annuum Anaheim</i>
LAM (UV)	45% (90min)	90% (180min)	97% (120 min) [mayor]	P1. 24.94% (180min) P2. 56.45% (180min) P3. 97% (60min)
eV	3.08	2.85	3.14-3.16 eV	3.06
K en UV	0.0057			P1. 0.001594134 P2. 0.004619292 P3. 0.02112471

Como se puede observar en la Tabla 7, los valores de la Prueba 3 es el que mayor resultado obtuvo, independientemente de lo discutido respecto a las irregularidades dentro las Pruebas 1 a 3, esta tabla nos permite afirmar que el objetivo de degradación de colorantes por medio de fotocátalisis utilizando NPs de ZnO con *Capsicum annuum Anaheim*, como agente reductor, fue efectivo.

Capítulo V

Conclusiones

Conclusiones

Por medio de un método por química verde se ha logrado sintetizar nanopartículas de ZnO utilizando un agente reductor renovable, *Capsicum annuum Anaheim*, lo que tiene un impacto benéfico hacia el medio ambiente ya que se reduce la contaminación desde un inicio de la síntesis.

Un análisis por DRX permitió conocer que las nanopartículas de ZnO tienen una estructura cristalina hexagonal wurtzita según los índices de Miller obtenidos, de igual manera con este análisis fue posible obtener los tamaños promedios de cristalito, siendo de 29.06, 27.88 y 15.4nm a 1, 2 y 4% de extracto, respectivamente.

Mediante un análisis por SEM se observó que las nanopartículas sintetizadas presentan una morfología de formas irregulares, con tendencia a formar aglomerados y con una distribución no homogénea, siendo la muestra de 4% de extracto la que presento ligeramente más homogénea distribución.

El análisis FTIR arrojó señales de vibración en la banda de 875 cm^{-1} (C-H), 1125 cm^{-1} (C-O), 14000 cm^{-1} (C=C) y 3500 cm^{-1} (O-H), indicando presencia de materia orgánica, posiblemente proveniente de la materia prima, ya que indican enlaces característicos de fitoquímicos presentes en el chile. De igual manera una señal alrededor de los $400\text{-}600\text{ cm}^{-1}$ nos indica un enlace metal-oxígeno, tratándose en este caso de la presencia de ZnO.

El cálculo de la banda energética prohibida por medio de la ecuación de Tauc arrojó valores de 3.06, 2.94 y 2.89 eV para las muestras de ZnO sintetizadas con 1, 2 y 4% de extracto, observándose una disminución de la energía requerida para dar inicio a la fotocatalisis cuanto mayor es la concentración de extracto utilizado.

De igual manera la aplicación objetivo de las nanopartículas de ZnO como fotocatalizador en la degradación de colorantes fue positiva, teniendo mejor resultado cuando la fotocatalisis se incitaba por radiación UV, obteniéndose una degradación del 97.76% a los 60 min del para el azul de metileno, un 84.66% a los 180 min para el naranja de metilo y un 97.75% a los 180 min para la rodamina. Teniéndose una energía band gap de para las muestras de ZnO de extracto 1, 2 y 4%, respectivamente, montándose que entre mayor concentración de agente reductor (extracto) menor energía de activación se necesita para el inicio del proceso fotocatalítico. El cálculo de la constante k permitió conocer que la reacción de degradación transcurría más rápido para el colorante azul de metileno.

Referencias

1. Y. Zheng, L. Zheng, Y. Zhan, X. Lin, Q. Zheng, y K. Wei, "Ag/ZnO Heterostructure Nanocrystals: Synthesis, Characterization, and Photocatalysis", *Inorg. Chem.*, vol. 46, n.o 17, pp. 6980-6986, ago. 2007.
2. G. Arya, N. Sharma, J. Ahmed, N. Gupta, A. Kumar, R. Chandra, S. Nimesh, "Degradation of anthropogenic pollutant and organic dyes by biosynthesized silver nano-catalyst from *Cicer arietinum* leaves", *J of Photochem and Photobio B: Biology*, vol. 174, pp. 90-96, 2017.
3. Y. J. Shim et al., "Zinc oxide nanoparticles synthesized by *Suaeda japonica* Makino and their photocatalytic degradation of methylene blue", *Optik*, vol. 182, pp. 1015-1020, abr. 2019.
4. E. Montiel, J. Vergara, C. Torres. "Degradación de colorantes en aguas residuales mediante oxidación", *Inventio*, vol 13, no. 31, 2018.
5. N. Jain, A. Bhargava, y J. Panwar, "Enhanced photocatalytic degradation of methylene blue using biologically synthesized "protein-capped" ZnO nanoparticles", *Chem. Eng. J.*, vol. 243, pp. 549-555, may 2014.
6. Z. Aksu, "Application of biosorption for the removal of organic pollutants: a review", *Process Biochem.*, vol 40, pp. 997-1026, 2005.
7. A. Sponza, N. Fernandez, D. Yang, K. Ortiz, y A. Navarro, "Comparative Sorption of Methylene Blue onto Hydrophobic Clays", *Environments*, vol. 2, no. 4, pp. 388-398, ago. 2015.
8. Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales, "Estadísticas del Agua en México", Subdirección General de Planeación, pp. 34-60, 2013
9. E.A. El-Sharkawy, A. Y. Solimanb y K.M. Al-Amer, "Comparative study for the removal of methylene blue via adsorption and photocatalytic degradation", *J of Colloid and Interface Sci*, vol. 310, no. 2, pp. 498-508, 2007.
10. E. J. Rupa, G. Anandapadmanaban, R. Mathiyalagan, y D.-C. Yang, "Synthesis of zinc oxide nanoparticles from immature fruits of *Rubus coreanus* and its catalytic activity for degradation of industrial dye", *Optik*, vol. 172, pp. 1179-1186, nov. 2018.
11. S. Chiva, J. G. Berlanga, R. Martinez, J. Climent. "Procesos de oxidación avanzada en el ciclo integral del agua" en Cátedra FACSA de Innovación en el Ciclo Integral del Agua de la Universitat Jaume I, Castelló de la Plana, 2016, pp. 170.
12. N. Yusoff, L.-N. Ho, S.-A. Ong, Y.-S. Wong, y W. Khalik, "Photocatalytic activity of zinc oxide (ZnO) synthesized through different methods", *Desalination Water Treat.*, vol. 57, no. 27, pp. 12496-12507, sep, 2015.
13. Luis Fernando Garcés Giraldo, Edwin Alejandro Mejía Franco, Jorge Julián Santamaría Arango, "La fotocatalisis como alternativa para el tratamiento de aguas residuales", Vol. 1, No. 1, pp. 83-89, 2014.
14. Gary D. Christian, "Celdas electroquímicas y potenciales de electrodo", Química

analítica, Sexta edición, 2009

15. Hernández-Medina, Nathalia; Bejarano-Ayala, Stephanie A; Mena-Guerrero, Natali; Machuca-Martínez, Fiderman, Tratamiento de aguas residuales provenientes de estaciones de gasolina mediante ozonización catalítica, Vol. 21, No. 1, pp. 4-8, 2019.
16. K. V. Patiño, S. M. Arroyave y J. M. Marín (2012). “Oxidación Electroquímica y Ozonización Aplicadas al Tratamiento de Aguas de Lavado de la Producción de Biodiesel”, *Información Tecnológica*, vol. 23, no. 2, pp. 41–52, 2012.
17. R. Rathnasamy, P. Thangasamy, R. Thangamuthu, S. Sampath, y V. Alagan, “Green synthesis of ZnO nanoparticles using *Carica papaya* leaf extracts for photocatalytic and photovoltaic applications”, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, vol. 28, no. 14, pp. 10374-10381, jul. 2017.
18. Y. Zheng et al., “Green biosynthesis and characterization of zinc oxide nanoparticles using *Corymbia citriodora* leaf extract and their photocatalytic activity”, *Green Chem. Lett. Rev.*, vol. 8, no. 2, pp. 59-63, sep. 2015.
19. D. Rochefort, D. Leech, y R. Bourbonnais, “Electron transfer mediator systems for bleaching of paper pulp”, *Green Chem.*, vol. 6, no. 1, pp. 14, 2004.
20. S. Manahan, Introducción a la química ambiental, Primera. México: Reverte.
21. Ma. del C. Doria Serrano, “Química verde: un nuevo enfoque para el cuidado del medio ambiente”, *Educ. Quím.*, vol. 20, no. 4, pp. 412-420, oct. 2009.
22. P. T. Anastas y M. M. Kirchhoff, “Origins, Current Status, and Future Challenges of Green Chemistry †”, *Acc. Chem. Res.*, vol. 35, no. 9, pp. 686-694, sep. 2002.
23. J. C. Warner, A. S. Cannon, y K. M. Dye, “Green chemistry”, *Environ. Impact Assess. Rev.*, vol. 24, no. 7-8, pp. 775-799, oct. 2004.
24. G. J. Hutchings, “A golden future for green chemistry”, *Catal. Today*, vol. 122, no. 3-4, pp. 196- 200, abr. 2007.
25. M. L. Morales Galicia et al., “¿Qué tan verde es un experimento?”, *Educ. Quím.*, vol. 22, no. 3, pp. 240-248, jul. 2011.
26. L. B. Reyes-Sánchez, “Aporte de la química verde a la construcción de una ciencia socialmente responsable”, *Educ. Quím.*, vol. 23, no. 2, pp. 222-229, abr. 2012.
27. T. Khalafi, F. Buazar, y K. Ghanemi, “Phycosynthesis and Enhanced Photocatalytic Activity of Zinc Oxide Nanoparticles Toward Organosulfur Pollutants”, *Sci. Rep.*, vol. 9, no. 1, pp. 6866, dic. 2019.
28. C. Chankaew, W. Tapala, K. Grudpan, y A. Rujiwatra, “Microwave synthesis of ZnO nanoparticles using longan seeds biowaste and their efficiencies in photocatalytic decolorization of organic dyes”, *Environ. Sci. Pollut. Res.*, vol. 26, no. 17, pp. 17548-17554, jun. 2019.
29. Y. Zong, Z. Li, X. Wang, J. Ma, y Y. Men, “Synthesis and high photocatalytic activity of Eu-doped ZnO nanoparticles”, *Ceram. Int.*, vol. 40, no. 7, pp. 10375-10382, ago. 2014.
30. D. Bharathi, R. Ranjithkumar, B. Chandarshekar, y V. Bhuvaneshwari,

- “Preparation of chitosan coated zinc oxide nanocomposite for enhanced antibacterial and photocatalytic activity: As a bionanocomposite”, *Int. J. Biol. Macromol.*, vol. 129, pp. 989-996, may 2019.
31. Udayabhanu et al., “*Vitis labruska* skin extract assisted green synthesis of ZnO super structures for multifunctional applications”, *Ceram. Int.*, vol. 43, no. 15, pp. 11656-11667, oct. 2017.
 32. M. Anbuvaran, M. Ramesh, G. Viruthagiri, N. Shanmugam, y N. Kannadasan, “Synthesis, characterization and photocatalytic activity of ZnO nanoparticles prepared by biological method”, *Spectrochim. Acta. A. Mol. Biomol. Spectrosc.*, vol. 143, pp. 304-308, may 2015.
 33. P. A. Luque et al., “Green synthesis of zinc oxide nanoparticles using *Citrus sinensis* extract”, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, vol. 29, no. 12, pp. 9764-9770, jun. 2018.
 34. S. L. Haraluru, R. Mahadevaiah, U. Kogali, et al. “*Capsicum annuum* Fruit Extract: A Novel Reducing Agent for the Green Synthesis of ZnO Nanoparticles and Their Multifunctional Applications “. *Acta Vhim. Slov.*, vol 65, pp. 354-364, 2018.
 35. S. Balanand, K. B. Babitha, M. Jeen Maria, A. A. P. Mohamed, y S. Ananthakumar, “Aqueous Mechanical Oxidation of Zn Dust: An Inventive Technique for Bulk Production of ZnO Nanorods”, *ACS Sustain. Chem. Eng.*, vol. 6, n.o 1, pp. 143-154, ene. 2018.
 36. A. Khataee, R. Darvishi Cheshmeh Soltani, Y. Hanifehpour, M. Safarpour, H. Gholipour Ranjbar, y S. W. Joo, “Synthesis and Characterization of Dysprosium-Doped ZnO Nanoparticles for Photocatalysis of a Textile Dye under Visible Light Irradiation”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 53, no. 5, pp. 1924-1932, feb. 2014.
 37. O. J. Nava et al., “Fruit peel extract mediated green synthesis of zinc oxide nanoparticles”, *J. Mol. Struct.*, vol. 1147, pp. 1-6, nov. 2017.
 38. K. Murugesan, K. Tareke, M. Gezehegn, M. Kebede, A. Yazie, y G. Diyana, “Rapid Development of Activated Carbon and ZnO Nanoparticles via Green Waste Conversion Using Avocado Fruit Peel Powder and its High Performance Efficiency in Aqueous Dye Removal Application”, *J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.*, vol. 29, n.o 4, pp. 1368-1374, jul. 2019.
 39. S. S. Rad, A. M. Sani, y S. Mohseni, “Biosynthesis, characterization and antimicrobial activities of zinc oxide nanoparticles from leaf extract of *Mentha pulegium* (L.)”, *Microb. Pathog.*, vol. 131, pp. 239-245, jun. 2019.
 40. M. Stan, A. Popa, D. Toloman, T.-D. Silipas, y D. C. Vodnar, “Antibacterial and Antioxidant Activities of ZnO Nanoparticles Synthesized Using Extracts of *Allium sativum*, *Rosmarinus officinalis* and *Ocimum basilicum*”, *Acta Metall. Sin. Engl. Lett.*, vol. 29, n.o 3, pp. 228-236, mar. 2016.
 41. L. S. R. Yadav et al., “Antibacterial and Photocatalytic Activities of ZnO Nanoparticles: Synthesized Using Water Melon Juice as Fuel”, *Int. J. Nanosci.*, vol. 15, no. 01n02, pp. 1650006, feb. 2016.

42. L. Fu y Z. Fu, “*Plectranthus amboinicus* leaf extract–assisted biosynthesis of ZnO nanoparticles and their photocatalytic activity”, *Ceram. Int.*, vol. 41, no. 2, pp. 2492-2496, mar. 2015.
43. R. Saha, K. Subramani, S. A. K. Petchi Muthu Raju, S. Rangaraj, y R. Venkatachalam, “*Psidium guajava* leaf extract-mediated synthesis of ZnO nanoparticles under different processing parameters for hydrophobic and antibacterial finishing over cotton fabrics”, *Prog. Org. Coat.*, vol. 124, pp. 80-91, nov. 2018.
44. C. Lv, W. Chi, Q. Zhang, C. He, y J. Li, “Synthesis and characterization of twined flat-peach-like ZnO”, *Mater. Lett.*, vol. 75, pp. 211-214, mayo 2012.
45. M. M. Alves, S. M. Andrade, L. Grenho, M. H. Fernandes, C. Santos, y M. F. Montemor, “Influence of apple phytochemicals in ZnO nanoparticles formation, photoluminescence and biocompatibility for biomedical applications”, *Mater. Sci. Eng. C*, vol. 101, pp. 76-87, ago. 2019.
46. S. Rajeshkumar, S. V. Kumar, A. Ramaiah, H. Agarwal, T. Lakshmi, y S. M. Roopan, “Biosynthesis of zinc oxide nanoparticles using *Mangifera indica* leaves and evaluation of their antioxidant and cytotoxic properties in lung cancer (A549) cells”, *Enzyme Microb. Technol.*, vol. 117, pp. 91-95, oct. 2018.
47. S. Vijayakumar et al., “Ecotoxicity of *Musa paradisiaca* leaf extract-coated ZnO nanoparticles to the freshwater microcrustacean *Ceriodaphnia cornuta*”, *Limnologia*, vol. 67, pp. 1-6, nov. 2017.
48. M. Nabeel Rashin y J. Hemalatha, “Synthesis and viscosity studies of novel ecofriendly ZnO– coconut oil nanofluid”, *Exp. Therm. Fluid Sci.*, vol. 51, pp. 312-318, nov. 2013.
49. G. Indramahalakshmi, “Characterization and Antibacterial Activity of Zinc Oxide Nanoparticles Synthesized Using *Opuntia ficus indica* Fruit Aqueous Extract”, *Asian J. Phys. Chem. Sci.*, vol. 3, no. 2, pp. 1-7, ene. 2017.
50. D. Hu et al., “*Cucurbita pepo* leaf extract induced synthesis of zinc oxide nanoparticles, characterization for the treatment of femoral fracture”, *J. Photochem. Photobiol. B*, vol. 195, pp. 12-16, jun. 2019.
51. N. Elavarasan, K. Kokila, G. Inbasekar, y V. Sujatha, “Evaluation of photocatalytic activity, antibacterial and cytotoxic effects of green synthesized ZnO nanoparticles by *Sechium edule* leaf extract”, *Res. Chem. Intermed.*, vol. 43, no. 5, pp. 3361-3376, mayo 2017.
52. P. A. Luque, O. Nava, C. A. Soto-Robles, A. R. Vilchis-Nestor, H. E. Garrafa-Galvez, y A. CastroBeltran, “Effects of *Daucus carota* extract used in green synthesis of zinc oxide nanoparticles”, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, vol. 29, no. 20, pp. 17638-17643, oct. 2018.
53. T. M. Siregar, A. H. Cahyana, y R. J. Gunawan, “Characteristics and Free Radical Scavenging Activity of Zinc Oxide (ZnO) Nanoparticles Derived from Extract of Coriander (*Coriandrum sativum* L.)”, *Reaktor*, vol. 17, no. 3, pp. 145, oct. 2017.

54. M. Zare, K. Namratha, M. S. Thakur, y K. Byrappa, "Biocompatibility assessment and photocatalytic activity of bio-hydrothermal synthesis of ZnO nanoparticles by *Thymus vulgaris* leaf extract", *Mater. Res. Bull.*, vol. 109, pp. 49-59, ene. 2019.
55. A. A. El-Refai, G. A. Ghoniem, A. Y. El-Khateeb, y M. M. Hassaan, "Eco-friendly synthesis of metal nanoparticles using ginger and garlic extracts as biocompatible novel antioxidant and antimicrobial agents", *J. Nanostructure Chem.*, vol. 8, no. 1, pp. 71-81, abr. 2018.
56. L. F. A. Raj y J. E., "Biosynthesis and Characterization of Zinc Oxide Nanoparticles Using Root Extract of *Zingiber Officinale*", *Orient. J. Chem.*, vol. 31, no. 1, pp. 51-56, mar. 2015.
57. L. Medina, N. Gámez, C. Hayano, *Investigaciones Científicas y Agrotecnológicas para la Seguridad Alimentaria*, Primera edición, pp. 358-362, México, 2018. 67
58. SAGARPA, Planeación Agrícola Nacional 2017-2030. Chiles y pimientos mexicanos.
59. J. L. Luna-Sánchez, J. L. Jiménez-Pérez, R. Carbajal-Valdez, G. Lopez-Gamboa, M. PérezGonzález, y Z. N. Correa-Pacheco, "Green synthesis of silver nanoparticles using Jalapeño Chili extract and thermal lens study of acrylic resin nanocomposites", *Thermochim. Acta*, vol. 678, pp. 178314, ago. 2019.
60. D. E. Sands, *Introducción a la cristalografía*. Primera edición. Nueva York: editorial Reverté, 1969.
61. L. Martínez, "Determinación del tamaño de partícula mediante difracción de rayos X", tesis de grado, Facultad de Ciencias, UC, Cantabria, 2018.
62. G. Martínez, "Análisis de parámetros microestructurales: tamaño de cristalita y microdeformación de Compuestos Tipo Hidrotalcita de Cobalto", tesis de máster, Dpto. de Cien. De Mat., IPN, México, D. F., 2007.
63. "Difracción de Rayos X", apuntes de clase José Pérez Pérez. Dpto. Ingeniería Minera, Geológica y Cartográfica, Universidad Politécnica de Cartagena. Disponible en: https://www.upct.es/~minaees/difraccion_rayosx.pdf
64. M. Ladd, R. Palmer, *Structure determination by X-ray Crystallography: Analysis by X-rays and Neutrons*. Quinta edición. Bostom, MA: Springer, 2013.
65. P.P. Simeonova, N. Opopol, M. I. Luster, "Nanotechnology-Toxicological Issues and Enviromental Safety", Springer. 2007.
66. R. E. Dinnebier, S. J. L. Billinge, "Powder Diffraction Theory and Practice, Cambridge", UK, , RSCPublishing, 2008.
67. J.I. Langford, A. J. C. Wilson, "Scherrer after sixty years: A survey and some new results in the determination of crystallite size," *J. Appl. Cryst.*, 11, pp. 102-113, 1978.
68. *Los sistemas terrestres y sus implicaciones medioambientales*. Capitulo Mineralogía y medio ambiente. Ministerio de Educación y Ciencia: España, 2004.
69. J. Renau, M. Faura, *Principios básicos del Microscopio Electrónico de Barrido*. Centro de Investigación. Hospital "La Fé", pp. 72-93.
70. A. Naik, *Fundamentos del microscopio electrónico y su aplicación en la investigación textil*. Universidad Politécnica de Catalunya, pp. 39-50.
71. M. A. Mohamed, J. Jaafar, A. F. Ismail, et al, (2017). Chapter 1: Fourier transform

- infrared spectroscopy. Membrane Characterization, 3-29.
72. X. Hou, Lv. Songtao, C. Zheng, X. Feipeng , “Applications of fourier transform infrared spectroscopy technologies on asphalt materials”. *Measurement*, vol. 121, pp. 304-316, 2018.
 73. W. Mantele, E. Deniz, “UV-VIS Absorption Spectoscopy: Lambert-Beer reloaded”, *Spect. Acta Part A: Molecular and Biomol. Spect.*, vol. 173, pp. 965-968, 2017.
 74. Jennifer B. Coulter, Dunbar P., Birnie, “Assessing Tauc plot slope quantification: ZnO thin films as a model system”. *Physica Status Solidi B* 255, 2018.
 75. C. A., Soto, “Biosíntesis y caracterización de nanopartículas de óxido de zinc utilizando extractos de *Hibiscus sabdariffa* para la degradación de colorantes”, tesis doctoral, UABC, Ensenada, B. C., 2020.
 76. J. A. Ibáñez, J. M. Zamarro, et al, Física y Química Volumen Práctico. Ed. 1. España: Editorial MAD, 2003.