



Universidad Autónoma de Baja California
FACULTAD DE INGENIERÍA, ARQUITECTURA Y DISEÑO
Maestría y Doctorado en Ciencias e Ingeniería

**SÍNTESIS VERDE DE ÓXIDO DE ZINC PARA
DEGRADAR EL AZUL DE METILENO**

T E S I S

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE
MAESTRO EN INGENIERÍA

PRESENTADO POR
Oswaldo Jesús Nava Olivas

DIRECTOR DE TESIS
Dr. Priscy Alfredo Luque Morales

Ensenada, Baja California, México, Julio, 2017.

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE BAJA CALIFORNIA

FACULTAD DE INGENIERÍA, ARQUITECTURA Y DISEÑO

Maestría y Doctorado en Ciencias e Ingeniería

SÍNTESIS VERDE DE ÓXIDO DE ZINC PARA DEGRADAR EL AZUL DE METILENO

TESIS

Que para obtener el grado de MAESTRO EN INGENIERÍA presenta:

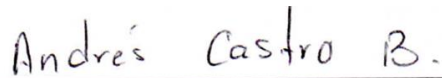
Oswaldo Jesús Nava Olivas

Aprobada por:



Dr. Priscy Alfredo Luque Morales

Director de tesis



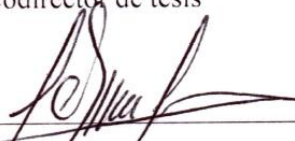
Dr. Andrés Castro Beltrán

Codirector de tesis



Dr. Rubén Cesar Villarreal Sánchez

Miembro del comité



Dra. María de los Ángeles Cosío León

Miembro del comité



Dra. Claudia Mariana Gómez Gutiérrez

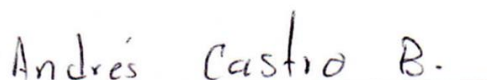
Miembro del comité

Ensenada, Baja California, México, Julio, 2017.

RESUMEN de la tesis de **OSVALDO JESUS NAVA OLIVAS** 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, Julio del 2017.

Síntesis verde de óxido de zinc para degradar el azul de metileno

Aprobada por:



Dr. Andrés Castro Beltrán

Codirector de tesis



Dr. Priscy Alfredo Luque Morales

Director de tesis

Resumen:

Este trabajo de tesis presenta un estudio sobre los efectos de las capacidades fotocatalíticas de nanopartículas (NPs) de óxido de zinc (ZnO) preparadas utilizando un método de síntesis verde, simple, de bajo costo, y no tóxico, que se basa en diferentes cantidades de extracto de *Camellia sinensis* (CSE). Todas las NPs de ZnO sintetizadas presentaron el enlace deseado Zn-O encontrado a una longitud de onda de 618 cm^{-1} , así como el crecimiento en una estructura puramente cristalina de tipo Wurtzite hexagonal. Además, dependiendo de la cantidad de extracto utilizado, las muestras presentaron diferentes formas y variaciones de tamaño, que van desde pequeñas y uniformes hasta NPs grandes y en su mayoría sin forma. La actividad fotocatalítica de las NPs de ZnO obtenidas se ensayó bajo degradación de azul de metileno asistida por luz UV. La mayoría de las muestras exhibieron tasas de degradación de alrededor del 40% a los 120 minutos, resultados similares a las NPs de ZnO comercialmente disponibles, químicamente sintetizadas. Sin embargo, la tasa de degradación presentada por la mejor de las muestras degradó casi el 85% del azul de metileno a los 120 minutos, una gran mejora en comparación con las otras muestras, así como las NPs de ZnO comercialmente disponibles.

Palabras clave: Óxido de zinc; *Camellia sinensis*; Biosíntesis; Degradación; Fotocatálisis.

DEDICATORIA

A mi Madre

Por ser mi máximo apoyo desde que me recibió en sus brazos hasta ahora, sin dejarme solo a pesar de que muchas veces no lo agradecí o no lo merecía, porque derramó lágrimas y dedicó sus esfuerzos a apoyarme durante toda mi vida. Gracias a su tenacidad le dedico esta tesis.

A mi Hermano,

Por ese gran soporte que ha sido durante mi existencia, tanto en las buenas y en las malas, y porque sé que estará para mí en cualquier momento. Por su ayuda en su estilo y personalidad muy diferente a la mía.

A mi familia, por su apoyo, sacrificio, consejos y enseñanzas
que han formado la persona que soy ahora. GRACIAS!!!

Ustedes fueron, son y serán el sentido de mi vida.

“En cuestiones de ciencia, la autoridad de mil no es superior al humilde razonamiento de
un solo individuo”
Galileo Galilei

AGRADECIMIENTOS

He tenido la suerte de rodearme de grandes personas que han sido fundamentales para el desarrollo de esta tesis doctoral:

A mi director de tesis, Dr. Priscy Alfredo Luque Morales, por su paciencia, motivación, dedicación y aliento. Ha hecho fácil lo difícil y es un privilegio contar con su guía y confianza.

A mi codirector de tesis, Dr. Andrés Castro Beltrán por su amabilidad y apoyo en la realización de esta tesis.

A la Dra. Claudia Gómez, Dra. Mary Cossío y el Dr. Rubén Villarreal, gracias por su amable aceptación, por el tiempo y las recomendaciones vertidas en la investigación.

Mi gratitud a todos los técnicos y personas que laboran en la UABC–Ensenada, por su asistencia técnica en el desarrollo de este trabajo.

A mis familiares y amigos, que me ayudaron a seguir adelante cuando me desalentaba y me llenada de dudas que no me dejaban ver hacia adelante, y sobre todo aquellos que me hicieron reír cuando las dudas o el cansancio no me dejaban.

ÍNDICE

CONTENIDO	Página
DEDICATORIA.....	III
AGRADECIMIENTOS.....	IV
ÍNDICE.....	V
LISTA DE FIGURAS.....	VII
LISTA DE ABREVIACIONES.....	IX
CAPÍTULO I. INTRODUCCIÓN	1
CAPÍTULO II. METODOLOGÍA	14
II.1 Materiales.....	15
II.2 Síntesis Verde.....	15
II.3 Actividad Fotocatalítica.....	20
II.2.1 Curva de Calibración	20
II.2.2 Degradación Fotocatalítica.....	20

CAPÍTULO III. CARACTERIZACIÓN NANOESTRUCTURAL	22
III.1 Espectroscopia Infrarroja (FTIR).....	23
III.2 Cristalografía de Rayos X (XRD).....	25
III.3 Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM).....	27
III.4 Espectroscopia Ultravioleta-Visible (UV-Vis).....	29
CAPÍTULO IV. RESULTADOS	30
IV.1 Caracterización mediante FTIR.....	31
IV.2 Caracterización por XRD.....	34
IV.2.1 Tamaño de partícula por XRD y la fórmula de Scherrer.....	37
IV.3 Caracterización mediante TEM.....	38
IV.4 Actividad catalítica.....	43
CAPÍTULO V. CONCLUSIONES.....	45
REFERENCIAS.....	48

LISTA DE FIGURAS

Figura	Título	Página
1	Esquema ejemplar de las ubicaciones de las bandas para metales, semiconductores, y aislantes.....	7
2	Mecanismo de reacción para la formación de NP usando CSE.....	13
3	Flujo de la síntesis de NPs de ZnO con diferentes volúmenes de CSE....	16
4	Baño maría de la <i>Camellia sinensis</i>	17
5	Extracción al vacío.....	17
6	Mezcla de CSE junto con sales precursoras, nitrato de zinc.....	18
7	Baño maría de las mezclas.....	18
8	Mezclas después de la evaporación del agua controlada por el baño maría.....	18
9	Muestras dentro de crisoles, después del tratamiento térmico.....	19
10	Muestras de NPs de ZnO molidas, almacenadas y catalogadas.....	19
11	Ejemplo representativo de muestras tomadas durante la degradación de Azul de metileno.....	20
12	Aparato de UV utilizado para durante la prueba de degradación fotocatalítica.....	21
13	Funcionamiento del equipo de FTIR.....	24
14	Aparato FTIR.....	24
15	Esquema gráfico sobre el funcionamiento de la Ley de Bragg.....	26

16	Aparato XRD.....	26
17	Funcionamiento del TEM.....	27
18	Instrumentación para TEM.....	28
19	Espectros FTIR de las NPs de ZnO a diferentes cantidades de CSE.....	33
20	Representación gráfica de la estructura cristalina tipo Wurtzite.....	35
21	Patrón XRD de las NPs de ZnO a diferentes cantidades de CSE.....	36
22	Representación gráfica de la anchura a media altura.....	37
23	Morfología por TEM de las NPs de ZnO preparadas con 10 ml del CSE.....	39
24	Morfología por TEM de las NPs de ZnO preparadas con 20 ml del CSE.....	40
25	Morfología por TEM de las NPs de ZnO preparadas con 30 ml del CSE.....	41
26	Morfología por TEM de las NPs de ZnO preparadas con 40 ml del CSE.....	42
27	Tasa de degradación del azul de metileno utilizando las NPs de ZnO.....	44

LISTA DE ABREVIACIONES

Figura	Título
CSE	Extracto de <i>Camellia sinensis</i>
Fig	Figura ó imagen
FTIR	Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier
FWHM	Ancho total a la mitad del valor ó punto más alto
M1	Muestra de nanopartículas generadas 10mL del CSE
M2	Muestra de nanopartículas generadas 20mL del CSE
M3	Muestra de nanopartículas generadas 30mL del CSE
M4	Muestra de nanopartículas generadas 40mL del CSE
MB	Azul de metileno
NPs	Nanopartículas
TEM	Microscopía electrónica de transmisión
UV	Luz ultravioleta
UV-vis	Espectrofotómetro de luz ultravioleta-visible
XRD	Difracción ó cristalografía de rayos X
ZnO	Óxido de zinc

Capítulo I

INTRODUCCIÓN

El agua potable es esencial para los seres humanos y otras formas de vida a pesar de que no proporciona calorías, ni nutrientes orgánicos. El agua dulce puede ser consumida sin restricción para beber o preparar alimentos para el humano. Aunque últimamente se están estableciendo en todo el mundo desalinizadoras para proveer agua de calidad potable para consumo, no es común. El acceso al agua potable ha mejorado en las últimas décadas en casi todas las partes del mundo, pero aproximadamente un billón de personas todavía no tienen acceso al agua potable y más de 2,500 millones carecen de acceso a un saneamiento adecuado [1]. Sin embargo, algunos observadores han estimado que para 2025 más de la mitad de la población mundial se enfrentará a una vulnerabilidad basada en el agua [2].

La contaminación del agua es un problema mundial importante que requiere la evaluación y revisión en curso de la política de recursos hídricos en todos los niveles (desde internacionales hasta acuíferos y pozos individuales). Se ha sugerido que la contaminación del agua es la principal causa mundial de muertes y enfermedades, y que explica las muertes de más de 14,000 personas diariamente. Se calcula que 580 personas mueren diariamente, en la India, de enfermedades relacionadas con la contaminación del agua [3].

Los contaminantes específicos que conducen a la contaminación en el agua incluyen un amplio espectro de químicos, patógenos y además de cambios físicos tales como la elevación de la temperatura y coloración. Mientras que muchas de las sustancias químicas y sustancias reguladas pueden ser naturales (calcio, sodio, hierro, manganeso, etc.) la concentración es a menudo la clave para determinar qué es un componente natural del agua y qué es un contaminante. Las altas concentraciones de sustancias naturales pueden tener impactos negativos en la flora y fauna acuáticas [4]. Por lo que pasan de ser componentes naturales a contaminantes del agua [5]. Una gran cantidad de las sustancias químicas vertidas a los afluentes son tóxicas. Los patógenos generan enfermedades y utilizan el agua como vector de transmisión tanto para los humanos como para los animales [6].

Dadas las razones anteriores, es de suma importancia atender el problema de la contaminación del agua ya que este problema va en aumento debido a que la industria, para satisfacer las necesidades de la sociedad, genera cada año, mayores cantidades de desechos

tóxicos que finalmente contaminan nuestras fuentes de agua limpia como son ríos, lagos, mares, mantos freáticos, etc.

Debido a ello, los métodos químicos utilizados en la industria han pasado por varias etapas para poder reducir y tratar los efluentes y residuos tóxicos, surgiendo así nuevos tratamientos diseñados para disminuir la concentración de contaminantes, residuos y/o efluentes, que sean más eficientes en la remediación del agua, esto es, materiales que presenten mejores actividades, y que además no generen desechos tóxicos al medio ambiente en el proceso de síntesis [7].

Algunos de los métodos establecidos en la industria son [8]:

- Separación de fases.- La separación de fases transfiere las impurezas en el agua a tratar a una fase no acuosa. La grasa y el aceite pueden recuperarse para combustible o saponificación. Los sólidos a menudo requieren deshidratación en una planta de tratamiento de aguas residuales. Las opciones de eliminación de sólidos secos varían con el tipo y la concentración de impurezas eliminadas del agua. Sin embargo, la producción de salmuera residual puede desalentar el tratamiento de aguas residuales que elimina los sólidos inorgánicos disueltos del agua mediante métodos como el intercambio iónico, la ósmosis inversa y la destilación.
- Sedimentación.- Los sólidos y los líquidos no polares pueden ser eliminados de las aguas residuales por gravedad cuando las diferencias de densidad son suficientemente distintas como para superar la dispersión por turbulencia. La separación por gravedad de los sólidos es el tratamiento primario de las aguas residuales, donde el proceso se lleva a cabo en "tanques de sedimentación primaria". También es ampliamente utilizado para el tratamiento de otras aguas negras. Los sólidos, los que sean más pesados que el agua, se acumularán en el fondo de los tanques. Tanques más complejos, llamados Clarificadores, también tienen skimmers (espumadores ó desnatadores) para eliminar simultáneamente grasa flotante como espuma de jabón y sólidos como plumas o astillas de madera.

- Filtración.- Las suspensiones coloidales de sólidos finos se pueden separar por filtración a través de finas barreras físicas con una capacidad de eliminar partículas pequeñas. La filtración de carbono elimina los contaminantes y las impurezas restantes por absorción química sobre carbón activado. La filtración a través de arena (carbonato de calcio) o filtros de tela es el método más común utilizado en el tratamiento de aguas residuales municipales.
- Oxidación.- La oxidación reduce la demanda bioquímica de oxígeno de las aguas residuales y puede reducir la toxicidad de algunas impurezas. Algún tratamiento secundario puede convertir algunas impurezas en dióxido de carbono, agua y biosólidos.
- Oxidación bioquímica.- El tratamiento secundario por oxidación bioquímica de compuestos orgánicos disueltos y coloidales es ampliamente utilizado en el tratamiento de aguas residuales y es aplicable a algunas aguas residuales agrícolas e industriales. La oxidación biológica eliminará preferentemente compuestos orgánicos útiles como suministro alimenticio dentro del ecosistema en tratamiento. La eficiencia de eliminación está limitada por la concentración mínima de alimentos requerida para mantener el ecosistema de tratamiento.
- Oxidación química.- También conocida como Redox, la oxidación química puede eliminar algunos contaminantes orgánicos persistentes y las concentraciones que quedan después de la oxidación bioquímica. La reducción química o el ajuste del pH minimizan la reactividad química de las aguas residuales.
- Catálisis.- La catálisis es el aumento de la velocidad de una reacción química debido a la participación de una sustancia adicional llamada catalizador, que no se consume en la reacción química catalizada, y puede continuar actuando repetidamente ayudando a degradar a los contaminantes, a menudo con sólo cantidades mínimas del catalizador.

En general, las reacciones se producen más rápidamente con un catalizador porque requieren menos energía de activación.

De estos métodos muy bien establecidos, todos ellos se aplican de acuerdo a las necesidades particulares de cada situación, aunque en varios de ellos se generan otro tipo de residuos contaminantes que a su vez requieren tratamiento.

Los tintes o tinturas, unos de los contaminantes más prolíferos en cuanto a la contaminación del agua, son sustancias con las que se le da color a un material (plásticos, telas, cabello, etc.) sobre el que ya tenía, por lo que se usa en ámbitos industriales, así como domésticos, para cambiar el aspecto de diferentes objetos. Aunque existen multitud de tintes naturales [9] la mayoría de los tintes usados hoy en día contienen productos químicos o son puramente sintéticos [10].

Durante la historia de la humanidad, los tintes han tenido un lugar en la medicina, y han sido usados para tratar una variedad de tratamientos como el yodo, que es usado para tratar su deficiencia en el cuerpo, o el violeta de genciana, que es usado como desinfectante, el mercurocromo como antiséptico y el azul de metileno como antiséptico y cicatrizante interno [11]. El Azul de Metileno, que es uno de los contaminantes principales de los colorantes textiles encontrados en aguas residuales, es un compuesto heterocíclico aromático y un antioxidante que puede ser fácilmente reducido en la presencia de donadores de electrones [12].

Entre estas técnicas de tratamiento, la fotocatalisis ha sido intensamente estudiada debido a su simplicidad, baja toxicidad, buena estabilidad química y alta eficiencia de degradación [13].

El mecanismo básico de la reacción fotocatalítica es la generación del par electrón-hueco (e^-/h^+), que ocurre dentro de un material al ser iluminado por una fuente cuya luz sea de una energía superior o más fuerte que la energía de la banda (banda prohibida), esto promueve que un electrón vaya desde la banda de valencia a la banda de conducción

creando una vacante electrónica o hueco en la banda de valencia. El par electrón/hueco puede difundirse hacia la superficie del fotocatalizador y participar en la reacción química como el donante de electrones. Estos electrones libres y huecos transforman el oxígeno ó a las moléculas de agua circundantes en radicales libres (oxhidrilos o hidroxilos, OH^*) con alto poder oxidante [14].

La estructura cristalina de los buenos conductores metálicos es tal que, los electrones exteriores están compartidos por todos los átomos. Dichos electrones pueden moverse libremente por todo el sólido, esto se cumple en un rango amplio de temperaturas. El nivel de Fermi (término utilizado para describir la parte superior del conjunto de niveles de energía de electrones a la temperatura de cero absoluto en la teoría de bandas de energía), en este caso se situará sobre una banda semillena. Sin embargo, su estructura es tal que casi todos los electrones permanecen ligados a los átomos constituyentes, con lo que no se dispondrá de un número suficiente de cargas libres que se muevan a través del sólido cuando se aplique un campo eléctrico, es decir, no se tendrá conducción apreciable, y el nivel de Fermi cae en la zona prohibida o banda prohibida o “band gap” [15].

Si la energía contribuida ha sido lo suficientemente importante (igual o superior al "gap" o “banda prohibida” o intervalo entre las bandas de conducción y valencia) el electrón habrá pasado de la banda de valencia a la banda de conducción, brincando la distancia energética que las separaban y que no es otra que la de la banda prohibida, Fig. 1.

Cabe mencionar que si algún producto químico es un donador de electrones (agente reductor), otro debe ser un receptor de dichos electrones (agente oxidante). Un agente reductor se oxida porque pierde electrones en la reacción redox. Así, reductores se "oxidan" por los oxidantes y oxidantes son "reducidos" por los reductores; reductores son por sí mismos reducidos (tener más electrones) y oxidantes son por sí mismos oxidados (tener menos electrones). Un agente reductor típicamente se encuentra en uno de sus estados de oxidación más bajos posibles y se conoce como el donador de electrones. Ejemplos de agentes reductores incluyen los metales, las tierras diatomeas, ácido fórmico, y compuestos de sulfito [16].

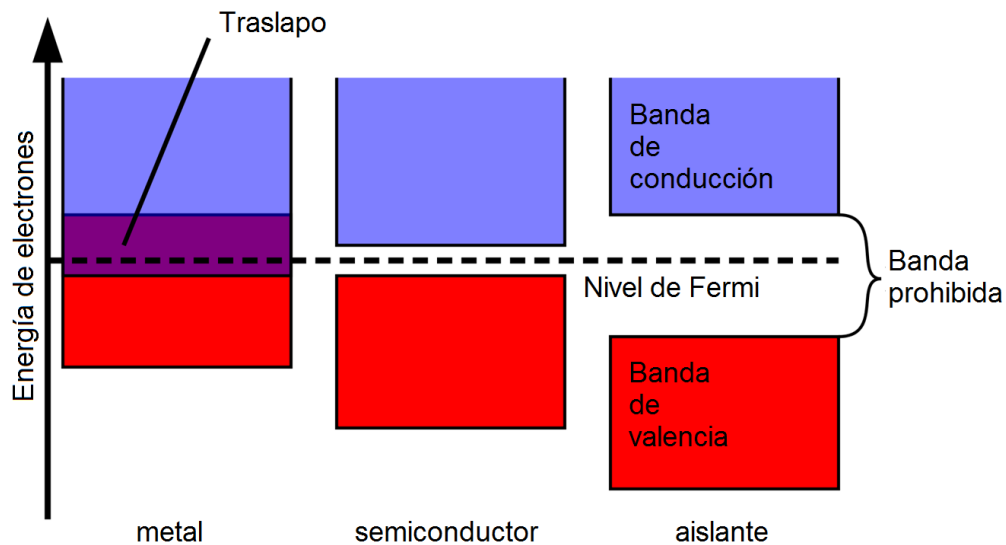


Fig.1 Esquema ejemplar de las ubicaciones de las bandas para metales, semiconductores, y aislantes

A pesar de la existencia de electrones libres, no se puede afirmar que la situación sea parecida a la de un metal poco conductor. La diferencia más destacable entre un metal y un semiconductor es que la "vacante" dejada por el electrón liberado como consecuencia de la energía recibida, se comporta como si fuera una nueva partícula libre con una carga positiva y una masa comparable a la del electrón. Esta pseudo-partícula recibe el nombre de hueco (h^+).

En los semiconductores puros existen siempre en cantidades iguales, electrones de conducción y huecos, dichos materiales no serán lo suficientemente efectivos para la mayoría de las aplicaciones prácticas de los semiconductores. De hecho, el desarrollo de éstos no sería posible si no se tuviese la libertad de agregar al material puro cantidades pequeñas de sustancias que actúen como dopantes (impurezas) y que añaden niveles intermedios a la estructura electrónica. De esta forma es posible crear semiconductores que presenten conductividad extrínseca (la debida a la adición de otros átomos) para una gama de temperaturas bastante amplia. Es importante destacar, que el ion positivo que queda tiene alrededor suyo el mismo número de electrones que cualquiera de los átomos del semiconductor original.

Por otro lado, la mayoría de los semiconductores empleados en fotocatalisis se caracterizan porque sus conductividades son bajas y aumentan drásticamente con la temperatura. La semiconductividad suele ser extrínseca, es decir, inducida por la acción de dopantes. Dada la capacidad de intercambiar electrones con las especies absorbidas sobre la superficie reactiva, los semiconductores pueden catalizar las mismas reacciones que los metales nobles o de transición. El catalizador desempeña un papel esencial en la eficacia de la fotoconversión, siendo importantes su composición química y su estructura, con respecto a las etapas de proceso involucradas, incluyendo la absorción y dispersión de la energía radiante y la adsorción del sustrato y compuestos derivados [17].

Estos materiales semiconductores han estado recibiendo recientemente mucha atención dadas sus propiedades deseables y aplicaciones en los campos de catálisis [18], sensores [19], dispositivos foto-electrónicos [20], dispositivos altamente funcionales y efectivos [21]. Estos nanomateriales tienen propiedades electrónicas estructurales y térmicas novedosas las cuales son de muy alto interés científico tanto en el área básica como aplicada.

Diferentes materiales semiconductores, tales como TiO_2 , ZnO , ZrO_2 , SrO_2 , Fe_2O_3 , CdS y ZnS , se han utilizado para foto-degradar distintos contaminantes. Entre estos, ZnO es conocido por ser el mejor foto-catalizador en la degradación de varios contaminantes ambientales. Las propiedades catalíticas del ZnO se han estudiado ampliamente, debido a su bajo costo, alta reactividad fotoquímica y el hecho de que no es tóxico al medio ambiente [22].

El ZnO es un semiconductor de banda ancha con una brecha energética de 3.37 eV a temperatura ambiente. Ha sido utilizado considerablemente por sus propiedades catalíticas, eléctricas, optoelectrónicas, fotoquímicas [23]. Nanoestructuras de ZnO tienen una gran ventaja al ser aplicadas en procesos de reacción catalítica dada su gran área superficial, alta actividad catalítica, y alto potencial de Fermi [24].

La investigación en las nanociencias interdisciplinarias, involucrando a la química, la física, la biología e ingeniería, se preocupa por desarrollar métodos ambientalmente saludables y sustentables para la síntesis de nanomateriales [25]. La síntesis con tamaño controlable tiene un amplio gama de aplicaciones en varios campos como lo que es la biomedicina, farmacéutica, cosmética, ambiental, energéticos y los electrónicos [26,27]. Actualmente, hay un empuje para desarrollar e integrar métodos verdes en el diseño de materiales y procesos favorables al medio ambiente.

Numerosas metodologías han sido propuestas para la síntesis de NPs metálicas de cierta forma y medida [28], dependiendo de requerimientos muy específicos, tales como; la ablación por láser [29], métodos hidrotérmicos [30], depósito electroquímico [31], método Sol-gel [32], depósito por vapores químicos [33], descomposición térmica [34], y el método de combustión [35].

Recientemente, NPs de ZnO han sido preparadas por diferentes técnicas; ultrasonido [36], método de combustión asistido por microondas [37], síntesis mecanoquímica-térmica de dos pasos [38], anodización [39], co-precipitación [40], y por depósito electroforético [41], reducción fotoquímica [42], ablación por láser [43], depósito electroquímico [44], litografía [45], o irradiación por alta energía [46]. Pero algunas de estas técnicas son caras y/o emplean sustancias peligrosas tales como solventes orgánicos y agentes reductores tóxicos, como la dimetilformamida y el borohidruro de sodio respectivamente.

En la década de los 90's surgieron en el mundo distintas estrategias preventivas con el propósito de reducir la generación de residuos y efluentes, así como la utilización de sustancias tóxicas [47]. En 1998, la Sociedad Química Americana (ACS, por sus siglas en inglés American Chemical Society) desarrolló el concepto de Química verde (Green Chemistry) o Química sostenible, junto con ello doce principios establecidos [48]:

1. Prevención: Es mejor prevenir la formación de residuos que tratar de limpiar tras su formación.

2. Eficiencia atómica: Los métodos sintéticos deben ser diseñados para conseguir la máxima incorporación en el producto final de todas las materias usadas en el proceso.
3. Síntesis segura: En cuanto posible, se deben diseñar metodologías sintéticas para el uso y la generación de sustancias con escasa toxicidad humana y ambiental.
4. Productos seguros: Se deben diseñar productos químicos que, preservando la eficacia de su función, presenten una toxicidad escasa.
5. Disolventes seguros: Las sustancias auxiliares (disolventes, agentes de separación, etc.) deben resultar innecesarias en lo posible y, cuanto menos deben ser inocuas.
6. Eficiencia energética: Las necesidades energéticas deben ser consideradas en relación a sus impactos ambientales y económicos. Los métodos sintéticos deben ser llevados a temperatura y presión ambiente.
7. Fuentes renovables: Las materias de partida deben ser renovables y no extingüibles, en la medida que esto resulte practicable técnica y económicamente.
8. Evitar derivados: La formación innecesaria de derivados (bloqueo de grupos, protección/desprotección, modificación temporal de procesos físicos/químicos) debe ser evitada en cuanto sea posible.
9. Catalizadores: Los reactivos catalíticos (tan selectivos como sea posible) son superiores a los estequiométricos.
10. Biodegradabilidad: Los productos químicos han de ser diseñados de manera que, al final de su función, no persistan en el ambiente, sino que se fragmenten en productos de degradación inerte.
11. Polución: Se deben desarrollar las metodologías analíticas que permitan el monitoreo a tiempo real durante el proceso y el control previo a la formación de sustancias peligrosas.
12. Prevención de accidentes: Las sustancias y las formas de su uso en un proceso químico, deben ser elegidas de manera que resulte mínima la posibilidad de accidentes.

La llamada Química verde está guiada por la necesidad ambiental y económica de lograr un desarrollo sustentable, de crear una herramienta necesaria para introducir mejoras tecnológicas que no dañen al medio ambiente. Se parte de la base de que el camino más eficiente de prevenir la contaminación consiste en diseñar ambos productos nuevos, que

sean útiles y viables comercialmente pero cuya toxicidad sea mínima, y pasos sintéticos alternativos para productos ya existentes, que no requieran sustratos o disolventes tóxicos ni que generen subproductos tóxicos. Imponiendo ante a los investigadores un cambio muy importante tanto en la forma de encarar la resolución de los problemas como en su formación personal [49].

La creciente necesidad de utilizar métodos verdes para resguardar al medio ambiente [50] ha hecho que científicos alrededor del mundo adopten nuevos agentes verdes para su uso en las reducciones químicas. Por lo tanto, ha habido una oleada de estudios para encontrar enfoques alternativos para el método de reducción, que se produzcan en condiciones verdes.

Entre los métodos verdes, la síntesis de materiales con plantas son utilizados ampliamente en la producción a gran escala de NPs [51], dado que son más baratos y con más ventajas [52].

Los avances en la biosíntesis de NPs, como un punto convergente entre la nanotecnología y la biotecnología, ha estado recibiendo cada vez más atención dada la creciente necesidad de desarrollar procedimientos verdes para la síntesis de nanoestructuras donde se pueda tener cierto control sobre el tamaño y la morfología.

Recientemente, agentes reductores más amigables al medio ambiente han sido reportados, tales como: ácido ascórbico (vitamina C) [53], alquilaminas [54], azúcares reductores [55], la raíz de la zanahoria salvaje [56], NPs metálicas [57] y polvos [58], fitoextracto [59], extractos de hojas [60], levadura de panadería [61], alcoholes supercríticos [62], aminoácidos [63], y el té verde [64].

El uso de plantas es deseable puesto que estas son inherentemente parte del medio ambiente y sus “desechos” tienen las características de no ser tóxicas al medio ambiente y de ser biodegradables, lo que las hace una perfecta área para la búsqueda de métodos verdes. También son útiles para la síntesis de NPs metálicas a gran escala, utilizando ya sea

un método *in vivo* [65] o vía extractos de plantas [66] puesto que contienen polifenoles que ayudan a reducir iones metálicos hacia NPs [67].

Dentro de los agentes más novedosos para el método de reducción está el uso del extracto del té verde (*Camellia sinensis*). El extracto acuoso de té verde contiene compuestos fenólicos [68], que tienen actividad bactericida y antioxidante, y varias otras propiedades útiles [69]. Este tipo de compuestos contribuyen a los procesos de reducción de iones metálicos, y también pueden controlar el tamaño y la estabilidad de las nanoestructuras formadas evitando al mismo tiempo el uso de disolventes peligrosos, como se observa en el trabajo de Vilchis-Nestor *et al* [70].

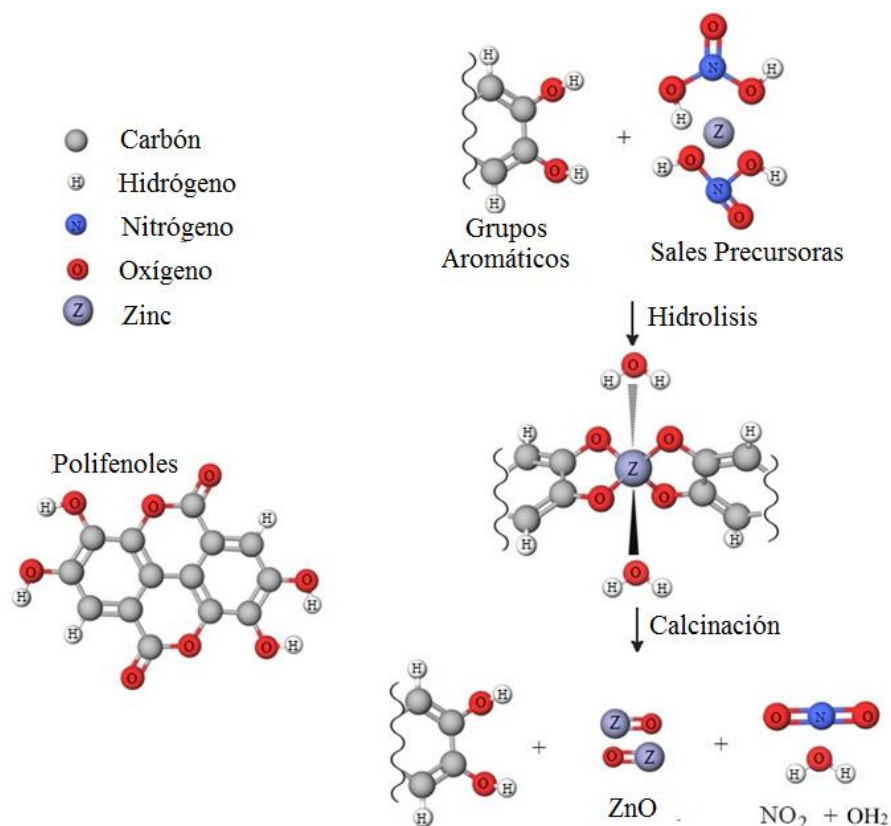


Fig. 2 Mecanismo de reacción para la formación de NP usando CSE [72].

La Fig. 2 representa el mecanismo de reacción para la formación de las NPs de ZnO donde los polifenoles en el extracto de la planta actúan como agentes de ligación [71]. Los grupos hidroxilo aromáticos presentes en los polifenoles se ligan con iones de zinc y forman un sistema complejo de zinc estable. Este sistema experimenta una descomposición

directa durante la calcinación que conduce a la liberación de las NPs de ZnO del sistema complejo [72].

Esta investigación se centra en la reacción de degradación del azul de metileno, que es uno de los contaminantes principales de los colorantes textiles encontrados en aguas residuales por medio de NPs de ZnO las cuáles serán sintetizadas mediante química verde. Se considera que el método de síntesis de las NPs resultará ser un método sencillo, rápido y económico.

Capítulo II

METODOLOGÍA

Todas las soluciones se prepararon usando agua desionizada y todo el material de vidrio fue lavado con agua regia (3:1 solución de HCl:HNO₃), enjuagado con agua destilada y secado antes de su uso. Para la biosíntesis de las NPs de ZnO se utilizaron las sales precursoras nitrato de Zinc (Zn(NO₃)₂*6H₂O) como fuente de metal, obtenidas a través de Sigma-Aldrich, y se utilizaron sin alguna purificación previa.

II.1 Materiales

Los materiales utilizados para la síntesis de los NP de ZnO fueron: Nitrato de Zinc (Zn(NO₃)₂*6H₂O) como precursor de zinc adquirido a Sigma-Aldrich, hojas de *Camellia sinensis* secadas comercialmente y agua desionizada.

II.2 Síntesis Verde

Para la obtención de las NPs de ZnO se siguieron pasos similares a los reportados por Elumalai *et al* [73], demostrados en la Fig. 3. Se utilizaron distintos valores de contenido del CSE (10, 20, 30 y 40 ml), favorables para este tipo de reacción como se observa en el trabajo de Vilchis-Nestor *et al* [70], para obtener cuatro muestras (M1, M2, M3, y M4, respectivamente).

1. A 40 gramos del té verde (*Camellia sinensis*) se le agregaron 200 ml de agua destilada.
2. La disolución se mantuvo en agitación por 4 horas.
3. La disolución se colocó en un baño maría a 60 °C por un periodo de 40 minutos en agitación. Visto en la Fig. 4.
4. La disolución se filtró a usando una bomba de vacío con un filtro Whatman[®] 5 y se almacenó en un refrigerador hasta ser utilizada. Visto en la Fig. 5.
5. Se prepararon 4 mezclas a diferentes cantidades del CSE con 2 gramos de nitrato de Zinc para estudiar el efecto del té verde en el crecimiento de las NP. Una de las mezclas se puede ver en la Fig. 6.
6. Las mezclas se mantuvieron en baño maría a una temperatura de 60 °C, como se puede ver en la Fig. 7, hasta disipar el agua de la mezcla, obteniendo una pasta de los materiales, apreciable en la Fig. 8.

7. A las mezclas se les realizó un tratamiento térmico a 400 °C por 2 horas para propiciar la liberación y formación de las de las NPs de ZnO y eliminar posibles contaminaciones. El resultado de dicho proceso se aprecia en la Fig. 9.
8. Las muestras obtenidas se dejan en recipiente con atmósfera inerte durante el proceso de enfriado el cual se lleva a cabo hasta llegar a temperatura ambiente.
9. Antes de ser utilizadas las muestras son pulverizadas, en un mortero de ágata para reducir posibles contaminaciones, almacenadas y catalogadas, como se ve en la Fig. 10.

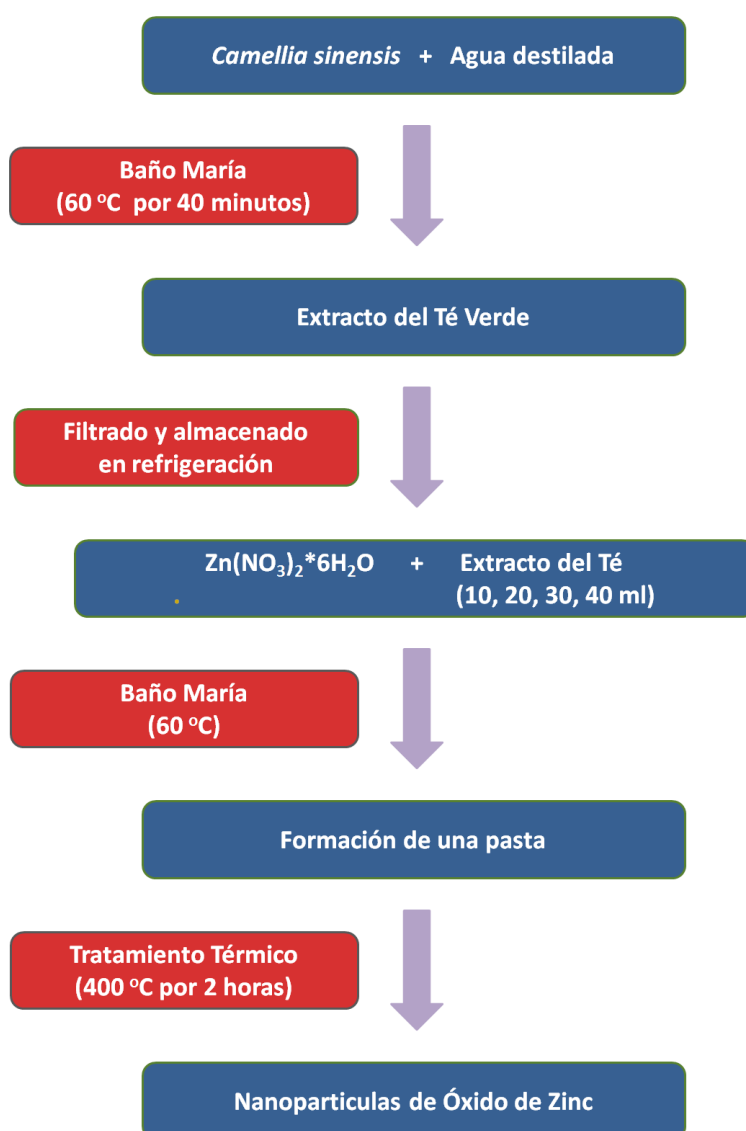


Fig. 3 Flujo de la síntesis de NPs de ZnO a diferentes volúmenes de CSE.



Fig. 4 Baño maría de la *Camellia sinensis*.

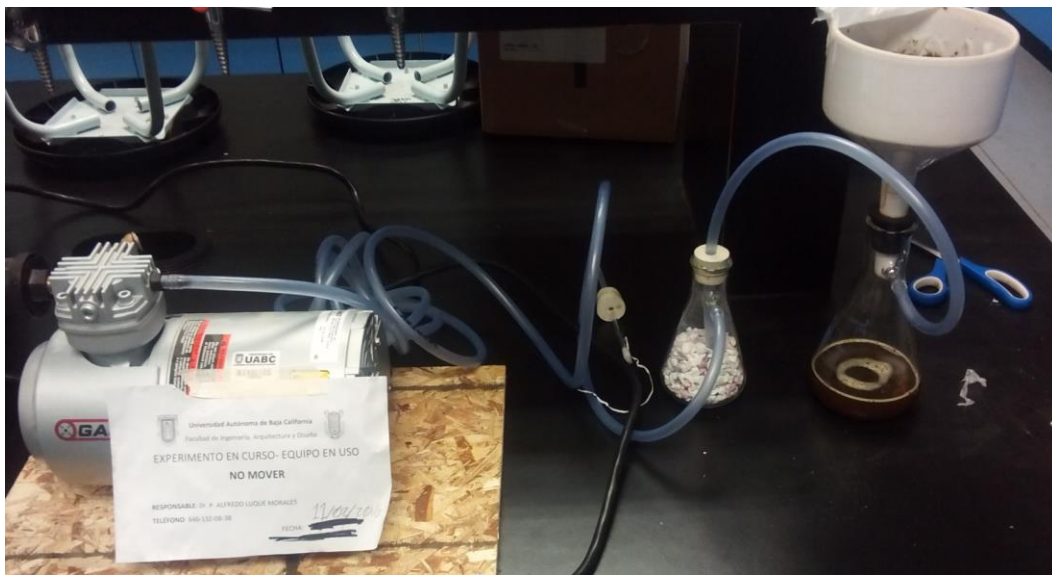


Fig. 5 Extracción al vacío.

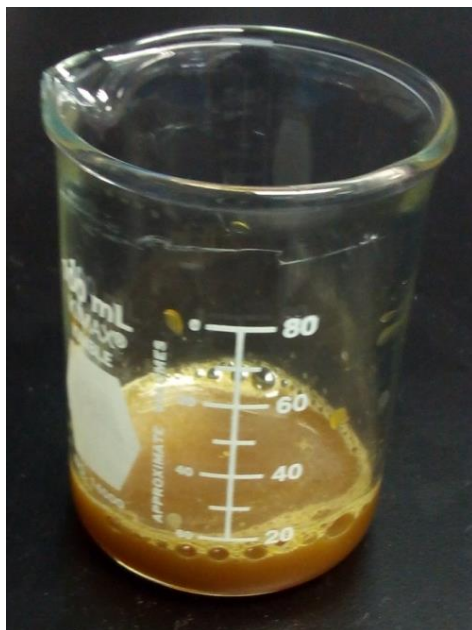


Fig. 6 Mezcla de CSE junto con sales precursoras, nitrato de zinc.



Fig. 7 Baño maría de las mezclas.



Fig. 8 Mezclas después de la evaporación del agua controlada por el baño maría.



Fig. 9 Muestras dentro de crisoles, después del tratamiento térmico.



Fig. 10 Muestras de NPs de ZnO molidas, almacenadas y catalogadas.

II.3 Actividad Fotocatalítica

II.2.1 Curva de Calibración

Para poder llevar a cabo la medición de la degradación es necesario tener datos a los cuales comparar el contenido del colorante en un medio acuoso. Este se realizó tomando diferentes soluciones de azul de metileno (0.5, 1, 2, 4, 8, 12, 15 mg/L), como se muestra en la Fig. 11, y midiéndolo, mediante espectroscopia de UV/vis, monitoreando el pico de absorción que está a 664 nm, característico de este material, y así construir una gráfica de intensidad de absorción contra concentración del azul de metileno (I vs C).

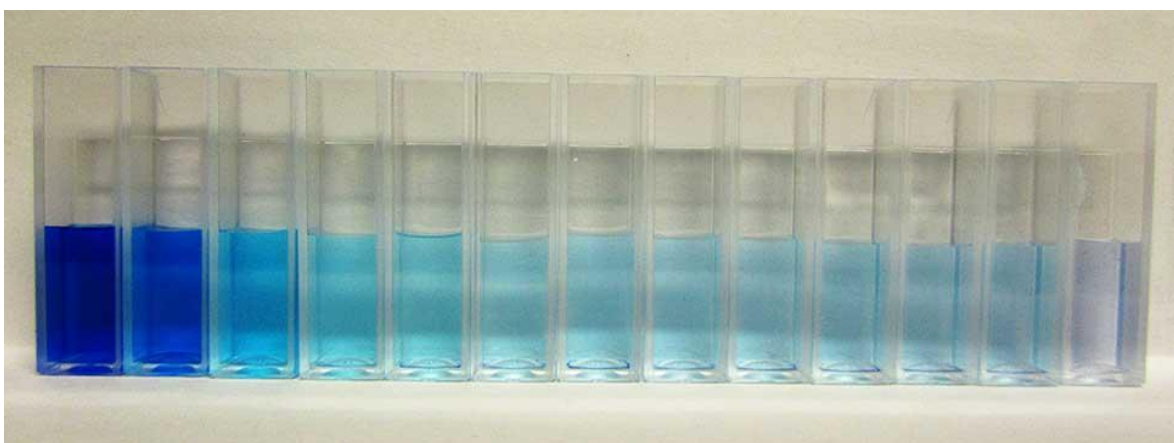


Fig. 11 Ejemplo representativo de muestras tomadas durante la degradación de Azul de metileno.

II.2.2 Degradación Fotocatalítica

Para la evaluación de la actividad fotocatalítica, se agregaron 200 mg de los polvos de las NPs y se suspendieron en 200 ml de una solución acuosa de azul de metileno (MB) con una concentración de 15 mg/L (15 ppm de MB, pH 7) en un vaso de precipitado de 250 ml. Estas disoluciones se agitaron durante 30 min en oscuridad a temperatura ambiente. Después, las mezclas se decantaron en un reactor de luz ultravioleta (UV), que está compuesto de una lámpara de vapor de mercurio de 10W, y una carcasa de acero inoxidable la cual evita que se escapen los rayos UV como se muestra en la Fig. 12.



Fig. 12 Aparato de UV utilizado en la prueba de degradación fotocatalítica.

Las cinéticas de reacción se llevaron a cabo tomando alícuotas de 2mL de la solución acuosa del reactor UV cada 30 minutos durante 6 horas. Posteriormente, las alícuotas de la solución acuosa fueron centrifugadas y analizadas, en un espectrofotómetro de luz ultravioleta-visible (UV-vis), para observar la disminución en el valor de absorbancia de 664 nm de longitud de onda, correspondiente al pico típico para los espectros de absorción del MB. El valor de absorbancia que se obtendrá se introducirá en una curva de calibración previamente mencionada para determinar el grado de degradación y la actividad fotocatalítica de las muestras con respecto al tiempo de irradiación UV.

Capítulo III

CARACTERIZACIÓN NANOESTRUCTURAL

El estudio de las propiedades de las NPs, para su uso en la remediación de aguas contaminadas, se lleva a cabo a través de la aplicación de las técnicas de caracterización correspondientes:

III.1 Espectroscopia Infrarroja (FTIR)

La espectrometría infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR, por sus siglas en inglés Fourier Transform Infrared spectroscopy), es una herramienta muy versátil utilizada para detectar compuestos comunes en una muestra. El principio básico detrás del funcionamiento del FTIR es el hecho de que las moléculas absorben energía de la luz en longitudes de ondas específicas, conocidas como sus frecuencias de resonancia (vibración).

El término espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier se origina en el hecho de que se requiere un proceso matemático llamado “transformada de Fourier” para convertir los datos brutos sobre la absorción de luz respecto a la posición del espejo, como visto en la Fig. 13, hacia resultados sobre la absorción de luz del material en el espectro real.

El espectrómetro infrarrojo funciona colocando una muestra del material a estudiar en una celda donde es sometida a una fuente de luz infrarroja, aquí se le hace un barrido entre los números de onda de 4000 cm^{-1} hasta los 600 cm^{-1} . La intensidad de la luz infrarroja transmitida a través del material es medida entre dichas longitudes de onda con el propósito de calcular la cantidad de luz absorbida por la muestra al comparar la diferencia entre la intensidad de la luz antes y después de pasar por la muestra. Esto se conoce como el espectro infrarrojo de la muestra.

En este espectro infrarrojo del material, las frecuencias de resonancia de una molécula se deben a la presencia de grupos funcionales moleculares, es decir, grupos de dos o más átomos enlazados de una manera específica dentro de las muestras. En la molécula de agua (H_2O), el grupo funcional O-H es el que contribuye a la frecuencia de resonancia (vibración) alrededor de los 3450 cm^{-1} .

El aparato de FTIR, visto en la Fig. 14, trabaja con números de onda, representados por la unidad cm^{-1} , los cuales son el inverso de las longitudes de onda. Por ejemplo, 3450 cm^{-1} , es la frecuencia de resonancia del agua correspondiente a una longitud de onda de luz de 0.00000290 m , $2.9 \times 10^{-6} \text{ m}$, en la región infrarroja del espectro electromagnético. Se utiliza el cm^{-1} dada su facilidad de usar en comparación con la correspondiente longitud de onda ($\times 10^{-6} \text{ m}$).

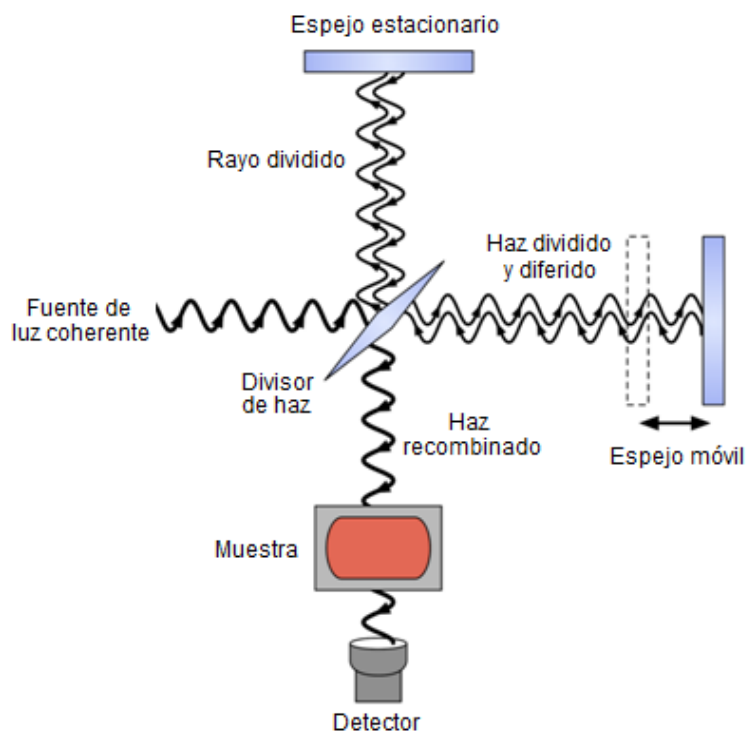


Fig. 13 Funcionamiento del equipo de FTIR.

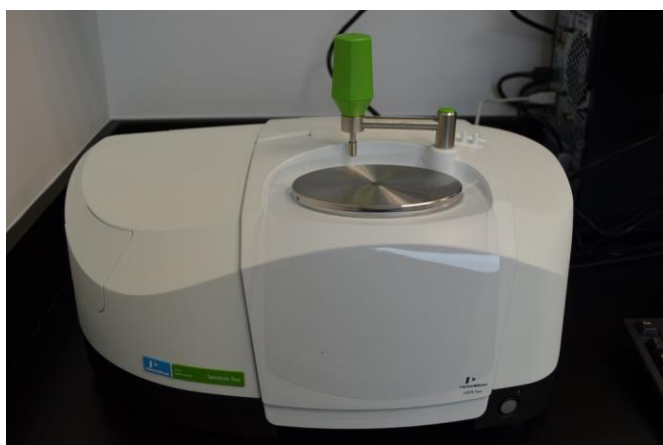


Fig. 14 Aparato FTIR.

III.2 Cristalografía de Rayos X (XRD)

La cristalografía de rayos X (XRD, por sus siglas en inglés X-ray diffraction/crystallography) es una técnica utilizada para determinar la estructura atómica y molecular de los cristales producidos en los nuevos materiales obtenidos.

En esta técnica los átomos cristalinos hacen que un haz de rayos X incidentales se difracte en una matriz de direcciones específicas. Al medir los ángulos e intensidades de estos haces difractados, un cristalógrafo puede producir una imagen tridimensional de la densidad de electrones dentro del cristal. A partir de esta densidad de electrones, se pueden determinar las posiciones medias de los átomos en el cristal, así como sus enlaces químicos, su desorden y más información.

Los cristales son conjuntos regulares de átomos, y los rayos X pueden considerarse ondas de radiación electromagnética. Los átomos dispersan las ondas de rayos X, principalmente a través de los electrones de los átomos. Un haz de rayos X que choca contra un electrón produce ondas esféricas secundarias que emanan del electrón. Este fenómeno se conoce como dispersión elástica, y el electrón se conoce como dispersor. Un conjunto regular de dispersores produce una serie regular de ondas esféricas. Aunque estas ondas se anulan en la mayoría de las direcciones a través de la interferencia destructiva, añaden constructivamente en unas pocas direcciones específicas.

Estas ondas constructivas pueden ser determinadas por la ley de Bragg:

$$\tau = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta}$$

Donde τ es el tamaño medio de los dominios ordenados (cristalinos), K es un factor de forma adimensional con un valor típico de 0.9, λ es la longitud de onda de los rayos X, β es el ancho completo a la mitad de la intensidad máxima en radianes y θ Es el ángulo de Bragg [74]. Estas direcciones específicas aparecen como manchas en el patrón de difracción llamadas reflexiones. Por lo tanto, la difracción de rayos X resulta de una onda

electromagnética (la radiografía) que impacta sobre un conjunto regular de dispersores (el arreglo repetitivo de los átomos dentro del cristal), representado gráficamente en la Fig. 15.

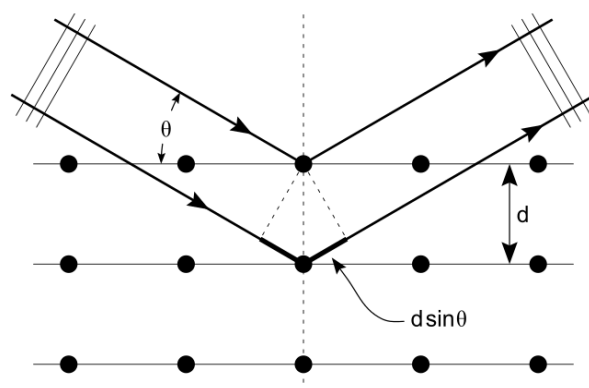


Fig. 15 Esquema gráfico sobre el funcionamiento de la Ley de Bragg.

El tamaño de la instrumentación necesaria para hacer uso de esta técnica se puede apreciar en la Fig. 16, siendo esta aproximadamente del tamaño de un estante.



Fig. 16 Aparato XRD.

III.3 Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)

La microscopía electrónica de transmisión (TEM, por sus siglas en inglés Transmission Electron Microscopy) es una de las herramientas más versátiles para la caracterización de materiales. Ésta técnica suministra imágenes en un plano, producto de la interacción de la muestra con un haz de electrones de alta energía. El funcionamiento de la instrumentación para esta técnica se puede apreciar en la Fig. 17, y el equipo necesario, así como el tamaño de la instrumentación, se pueden apreciar en la Fig. 18.

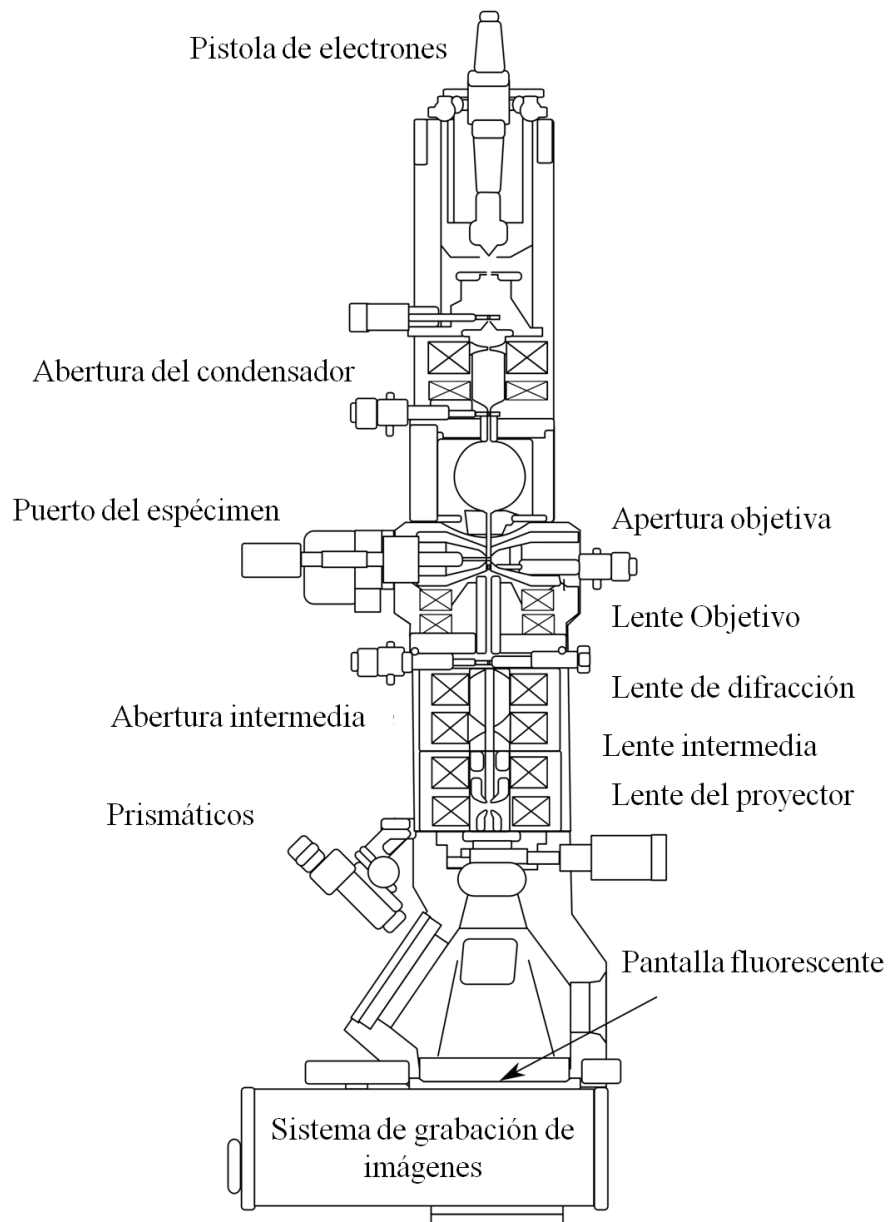


Fig. 17 Funcionamiento del TEM.

Los electrones son acelerados y focalizados mediante dos lentes condensadores sobre un espécimen ultra-delgado, interactuando con el espécimen a su paso. Después de pasar a través de la muestra, la imagen generada por los electrones es focalizada por un lente objetivo intermedia que la amplia. La imagen es ampliada aún más gracias a lentes proyectores los cuales controlan la ampliación de la imagen final la cual se proyecta sobre una pantalla fluorescente o una película fotográfica.

La técnica de TEM es capaz de obtener imágenes a una resolución significativamente mayor que los microscopios de luz, debido a la pequeña longitud de onda de los electrones. Esto permite al usuario del instrumento examinar los detalles finos, incluso tan pequeños como una sola columna de átomos, lo que es miles de veces menor que el objeto más pequeño solucionable en un microscopio de luz. En la actualidad, la mayor resolución puntual realizada en TEM es alrededor de 0.5 ångströms (0.050 nm) [75].



Fig. 18 Instrumentación para TEM.

III.4 Espectroscopia Ultravioleta-Visible (UV-Vis)

La espectroscopia ultravioleta-visible (UV-Vis, por sus siglas en inglés Ultraviolet Visible Spectroscopy) es una técnica de análisis utilizada para la caracterización de materiales dada la capacidad de los átomos, las moléculas y las especies químicas de absorber, dispersar o emitir la radiación ultravioleta al interactuar con ella.

La espectrometría de absorción posee aplicaciones cualitativas que dependen del hecho de que especies moleculares dadas absorben radiación únicamente en regiones específicas del espectro, en donde se tiene la energía requerida para que las moléculas alcancen un estado de excitación.

Esta técnica involucra la absorción de radiación ultravioleta-visible por los electrones de valencia de una molécula, causando la promoción de este de un estado basal a un estado excitado (de mayor energía), liberando el exceso de energía en forma de calor. Al absorber la radiación electromagnética de una frecuencia correcta (λ), ocurre una transición del electrón desde uno de los orbitales a un orbital vacío.

Las diferencias entre energías necesarias para esta transición varían entre los diversos orbitales. Cuando un haz de radiación ultravioleta-visible atraviesa una disolución conteniendo un material absorbente, la intensidad del haz es atenuada. Esta diferencia de intensidad, dada por la absorción del material, es denominada transmitancia (T) la cual es convertida en absorbancia (A) ($A = 2 - \log T$), por aspectos prácticos. El espectro se registra como absorbancia (A) vs. Longitud de onda (λ).

La gráfica hecha al tener la absorción contra longitud de onda recibe el nombre de “espectro de absorción” de la especie molecular y se emplea como una identificación de la estructura.

Capítulo IV

RESULTADOS

IV.1 Caracterización mediante FTIR

El espectro FTIR de las NPs de ZnO preparadas con 10 mL del CSE, M1, se muestra en la Fig. 19. El análisis se realizó en un rango de frecuencias de 450-4500 cm^{-1} a temperatura ambiente, correspondiente al infrarrojo medio. La banda a 1645 cm^{-1} se atribuye a un estiramiento C=C en anillos aromáticos y un estiramiento C=O en los polifenoles. La banda a 1480 cm^{-1} es identificada como perteneciente a especies semi-quinonas. Los picos de absorción a 1378 cm^{-1} se pueden atribuir al estiramiento C-C de los anillos aromáticos esta es la señal más fuerte y aguda de este espectro. Enseguida aparece otra señal también aguda pero de menor intensidad a 1120 cm^{-1} que es característica del enlace sencillo entre el carbón y el oxígeno, C-O. Apenas distinguible, a 1044 cm^{-1} aparece una señal débil que corresponde al estiramiento de los enlaces C-O-C. Las bandas débiles observadas a 861 cm^{-1} se pueden asignar a los grupos funcionales C-H de los compuestos aromáticos. El espectro mostró también una banda aguda en torno a 618 cm^{-1} , esta señal es la única que es característica del enlace Zn-O, de acuerdo a lo reportado en la literatura, lo cual confirma que el material sintetizado es efectivamente ZnO [76].

Para M2, las NPs de ZnO preparadas con 20 mL del CSE, su espectro FTIR se incluyó en la Fig. 19. Al igual que el espectro anterior, el análisis se realizó en un rango de frecuencias de 450-4500 cm^{-1} a temperatura ambiente. La banda a 1645 cm^{-1} que se atribuye a un estiramiento C=C en anillos aromáticos y un estiramiento C=O en los polifenoles aparece un poco más fuerte en comparación a la señal que exhibió M1. Lo mismo aplica para la banda a 1480 cm^{-1} perteneciente a especies semi-quinonas. La señal a 1378 cm^{-1} atribuida al estiramiento C-C de los anillos aromáticos aparece suavizada y menos intensa en este espectro. En cambio, la siguiente señal a 1120 cm^{-1} aumentó en intensidad por lo que es más aguda, característica del enlace sencillo entre el carbón y el oxígeno, C-O. A 1044 cm^{-1} , lo que era un pico de absorción apenas distinguible correspondiente al estiramiento de los enlaces C-O-C, aumentó al igual que la señal observada a 861 cm^{-1} asignada a los grupos funcionales C-H de los compuestos aromáticos. La señal a 690 cm^{-1} continúa sin cambios, sin embargo, la banda aguda en torno a 618 cm^{-1} , que es característica del enlace Zn-O, se hizo más aguda.

También en la Fig. 19 se observa el espectro FTIR de M3, las NPs de ZnO preparadas con 30 mL del CSE. La banda a 1645 cm^{-1} nuevamente aparece un poco más fuerte en comparación a la señal que exhibió M2 y en consecuencia más fuerte que la señal para M1. Lo mismo aplica para el pico de absorción a 1480 cm^{-1} . La señal a 1378 cm^{-1} atribuida al estiramiento C-C de los anillos aromáticos aparece suavizada, pero con igual intensidad que la señal para M1 en este espectro. A 1120 cm^{-1} , la siguiente señal aumentó en intensidad por lo que es más aguda, característica del enlace sencillo entre el carbón y el oxígeno, C-O. La señal a 1044 cm^{-1} aumentó al igual que la señal observada a 861 cm^{-1} que ahora es nítida. La señal a 690 cm^{-1} continúa sin cambios, sin embargo, la banda aguda en torno a 618 cm^{-1} , que es característica del enlace Zn-O, se hizo más aguda a comparación de los espectros de M1 y M2.

Por último, en el espectro FTIR de M4, las NPs de ZnO preparadas con 40 mL del CSE, también se observa en la Fig. 19. La banda a 1645 cm^{-1} nuevamente aparece un poco más fuerte en comparación a las anteriores señales de M3, M2 y M1. Lo mismo aplica para los picos de absorción a 1480 , 1378 y 1120 cm^{-1} en los que se nota una completa separación en transmitancia en comparación con los espectros correspondientes a las muestras M3, M2 y M1. Las señales a 1044 y 861 cm^{-1} también aparecen aumentadas no siendo así para el pico de absorción en 690 cm^{-1} que continua sin cambios notables. Sin embargo, la banda aguda en torno a 618 cm^{-1} , es del doble de intensidad que la señal de la muestra anterior M3, señal característica del enlace Zn-O, de lo que se puede deducir que esta muestra presenta más NPs de ZnO.

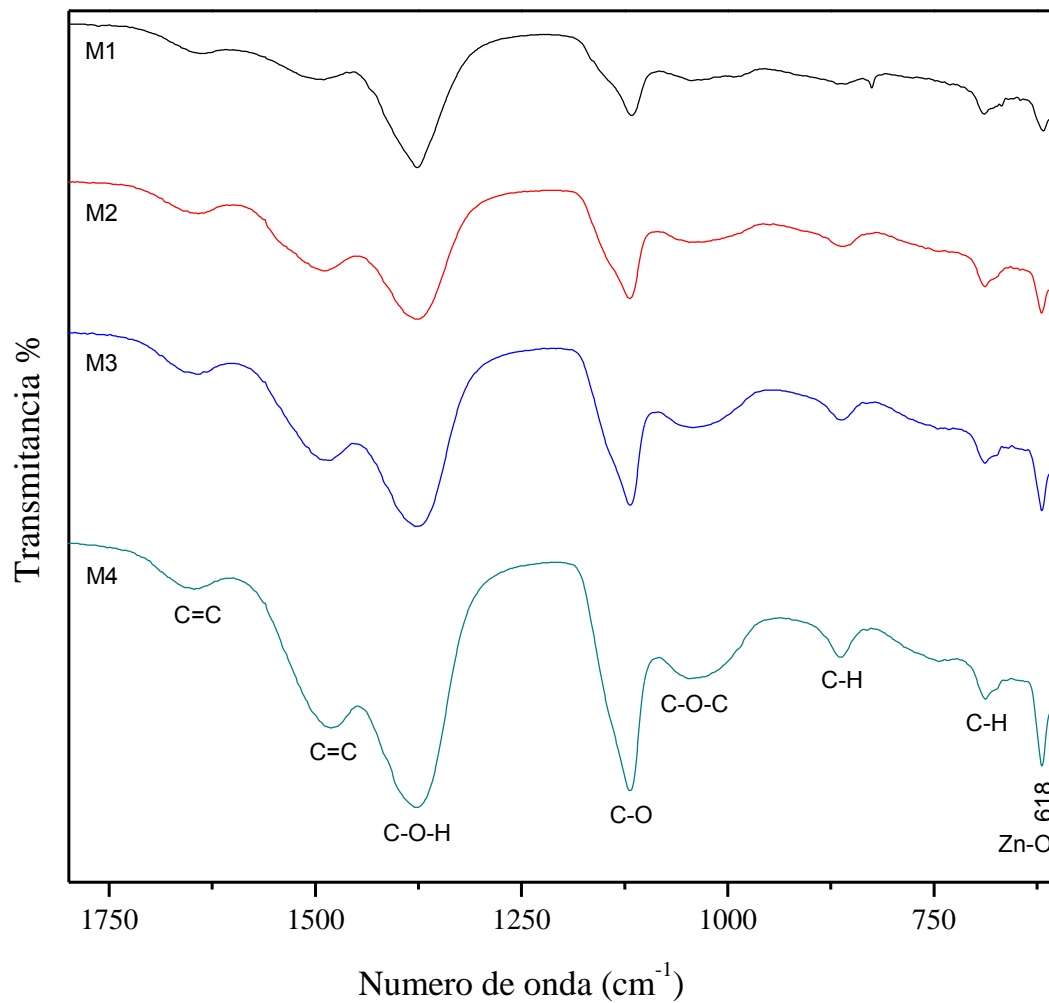


Fig. 19 Espectros FTIR de las NPs de ZnO a diferentes cantidades de CSE.

IV.2 Caracterización por XRD

La Fig. 21 muestra el patrón de difracción de rayos X, de todas las NPs de ZnO preparadas con el CSE.

Para M1, el análisis se realizó en un rango de 20 a 80° de 2θ de la muestra en polvo. En el espectro se observa la presencia de varios picos de difracción a 31.78, 34.44, 36.28, 47.55, 56.62, 62.83 y 67.96°, que pueden ser indexados como (100), (002), (101), (102), (110), (103) y (112) respectivamente, y que corresponden indudablemente a la fase cristalina Wurtzite (tarjeta JCPDS N° 36-1451) [77], cuya representación gráfica se puede apreciar en la Fig. 20. Estos resultados de XRD indican que el uso de un extracto de los compuestos orgánicos dentro de la *Camelia sinensis* como un agente reductor en la síntesis verde nos permite sintetizar NPs de ZnO sin la presencia de alguna otra fase cristalina y sin evidencia de material amorfo presente, lo que hace a este material comparable a NPs de ZnO obtenidas a través de otros métodos [78].

Al igual que con la muestra M1, para la muestra M2 se realizó el análisis en un rango de 20 a 80° de 2θ de la muestra en polvo. En el espectro también se observan las señales de difracción a 31.78, 34.44, 36.28, 47.55, 56.62, 62.83 y 67.96°, que corresponden indudablemente a la fase cristalina Wurtzite (tarjeta JCPDS N° 36-1451), pero con menor intensidad a los mostrados por la muestra M1. Estos resultados indican se sintetizaron NPs de ZnO, sin la presencia de alguna otra fase cristalina y sin evidencia de material amorfo presente lo que hace a este material comparable a NPs de ZnO obtenidas a través de otros métodos e igual a la muestra M2.

El patrón de difracción de rayos X de la muestra M3, las NPs de ZnO preparadas con 30 mL de CSE, al igual que el análisis de las muestras anteriores, M1 y M2, se realizó en un rango de 20 a 80° de 2θ de la muestra en polvo. En el espectro también se observan las señales de difracción a 31.78, 34.44, 36.28, 47.55, 56.62, 62.83 y 67.96°, que corresponden indudablemente a la fase cristalina Wurtzite (tarjeta JCPDS N° 36-1451) y al igual que la muestra anterior, las señales presenta menor intensidad. Estos resultados indican se sintetizaron NPs de ZnO, sin la presencia de alguna otra fase cristalina y sin

evidencia de material amorfo presente lo que hace a este material comparable a NPs de ZnO obtenidas a través de otros métodos e igual a las muestras M2 y M1.

Por último, el patrón de difracción para M4, las NPs de ZnO preparadas con 40 mL de CSE, se analizó bajo las mismas condiciones que los anteriores análisis e igualmente se observan las señales de difracción a 31.78 , 34.44 , 36.28 , 47.55 , 56.62 , 62.83 y 67.96° , que corresponden a la fase cristalina Wurtzite (tarjeta JCPDS N° 36-1451). También, todas las señales presentan menor intensidad que en las muestras anteriores reteniendo su claridad de imagen, es decir, sin otras fases evidentes. Estos resultados indican que se sintetizaron NPs de ZnO sin la presencia de alguna otra fase cristalina, y sin evidencia de material amorfo presente, lo que hace a este material comparable a NPs de ZnO obtenidas a través de otros métodos e igual a las muestras M3, M2 y M1.

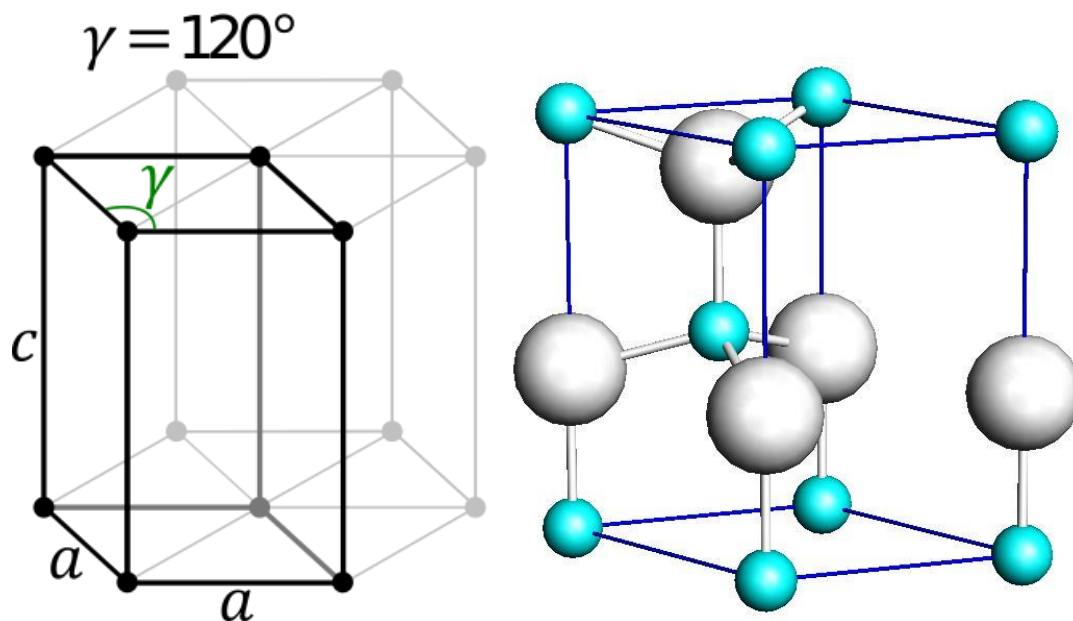


Fig. 20 Representación gráfica de la estructura cristalina tipo Wurtzite [79].

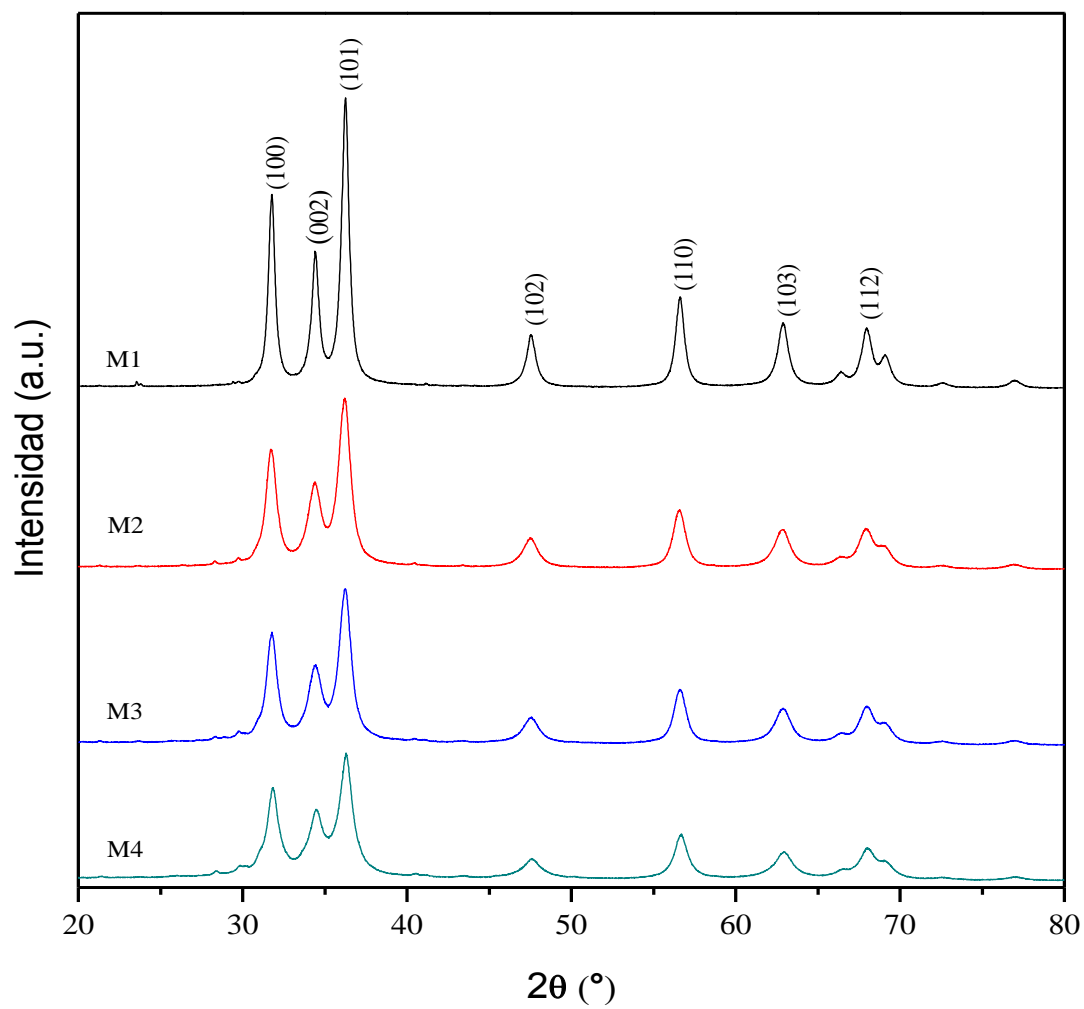


Fig. 21 Patrón XRD de las NPs de ZnO a diferentes cantidades de CSE.

IV.3 Caracterización mediante TEM

El crecimiento de las NPs se monitoreó a través de microscopía electrónica de transmisión (TEM, por sus siglas en inglés) a la vez que su morfología.

Las NP sintetizados presentan diferentes formas y una reducción en el tamaño de partícula de cada muestra relacionada con la mayor cantidad de CSE utilizada, lo que podría atribuirse al contenido polifenólico del CSE [80]. El efecto del CSE utilizado en la síntesis de los NP es notable en gran parte.

Al observar las partículas de la muestra M1, en la Fig. 23, estas se ven borrosas, con una variación de tamaño grande, y con formas diferentes, es decir, no similares entre sí. De la misma manera, las partículas encontradas en las muestras M2 y M3, visibles en las Fig. 24 y 25, las partículas vistas en estas muestras aparentan tener una dispersión de tamaños muy grande junto con una variación en su forma geométrica fácilmente discernible.

Cuando se comparan las muestras M1 (Fig. 23), que tiene la menor cantidad de CSE, y la muestra M4 (Fig. 26), que tiene la mayor cantidad de CSE, se puede ver una clara diferencia. La mayor cantidad del CSE en la muestra M4 deja un material más homogéneo que tiene partículas bien definidas y redondeadas semi-esféricas, casi todas las cuales son similares en tamaño y forma, con un diámetro promedio de $8\pm.5$ nm que es consistente con el obtenido mediante la fórmula de Scherrer.

Estos resultados pueden estar relacionados con los polifenoles, presentes en el CSE durante la síntesis, que ayudan en una liberación lenta y gradual de los metales causando una reducción de tamaño.

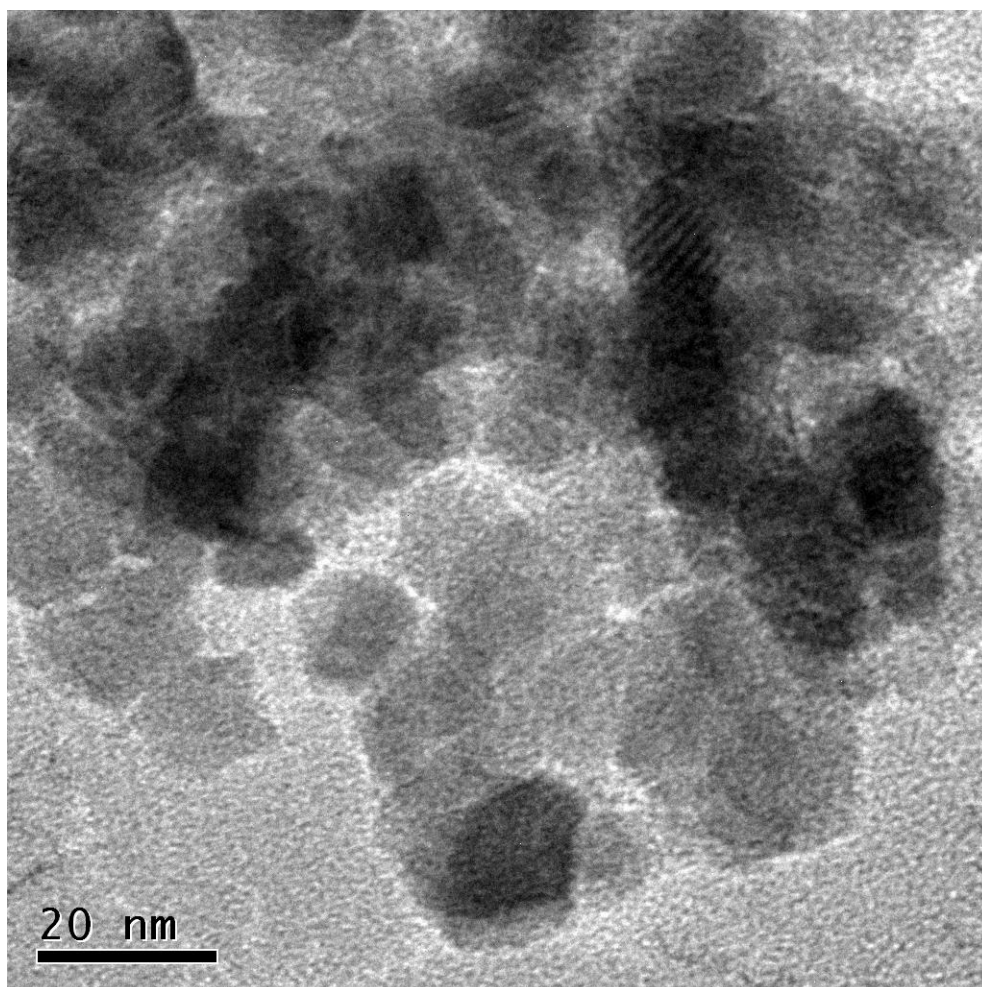


Fig. 23 Morfología por TEM de las NPs de ZnO preparadas con 10 ml del CSE.

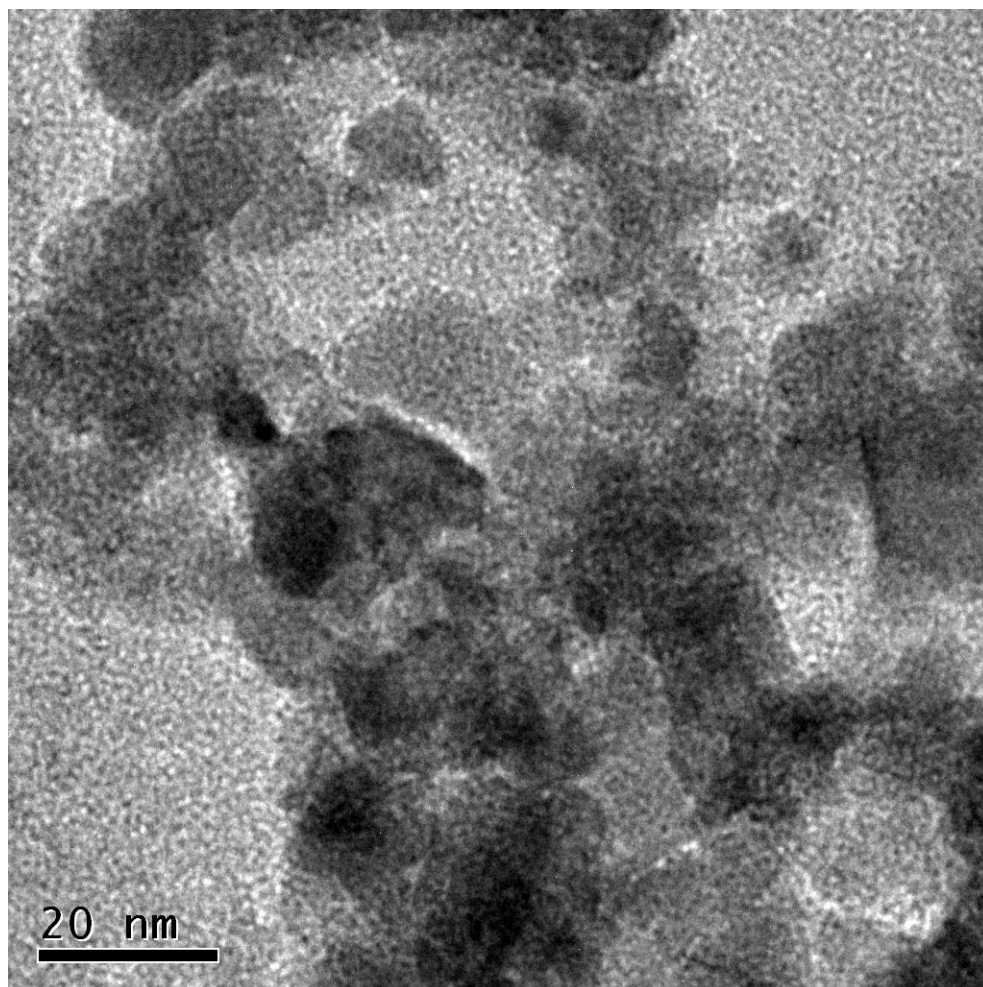


Fig. 24 Morfología por TEM de las NPs de ZnO preparadas con 20 ml del CSE.

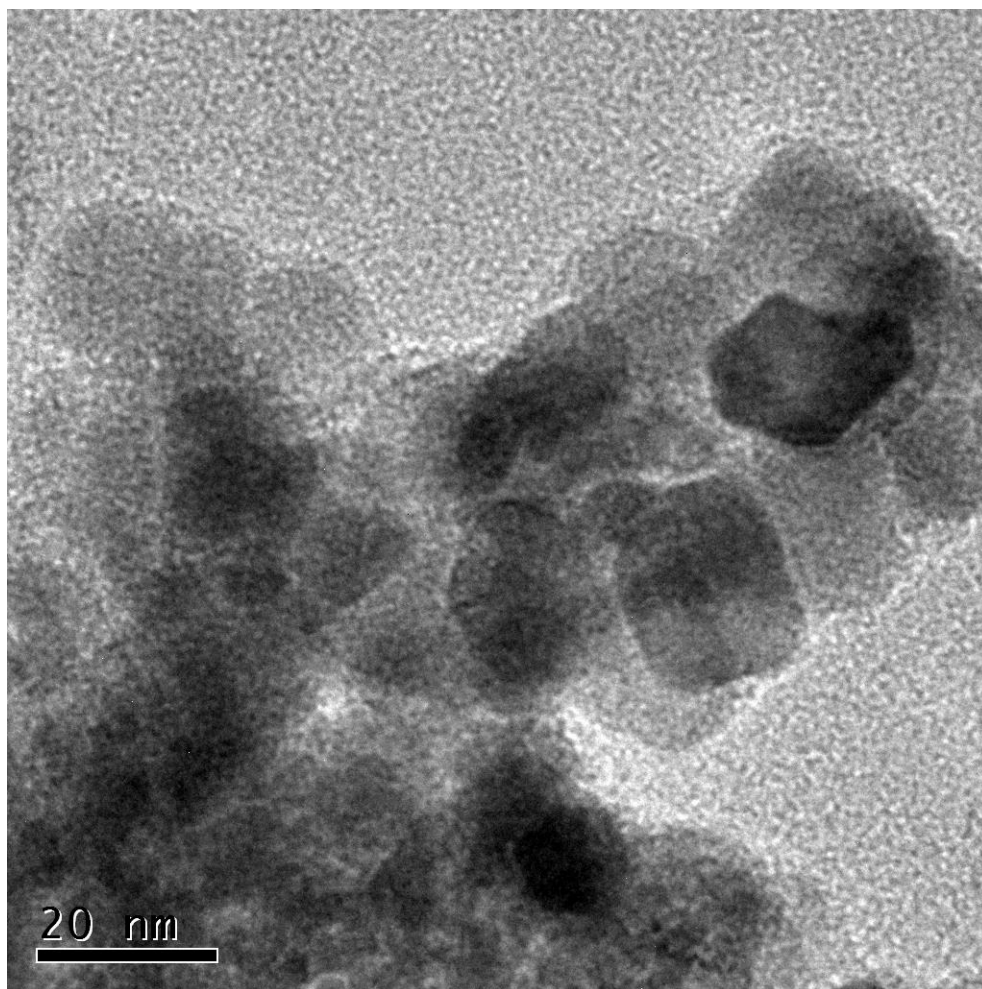


Fig. 25 Morfología por TEM de las NPs de ZnO preparadas con 30 ml del CSE.

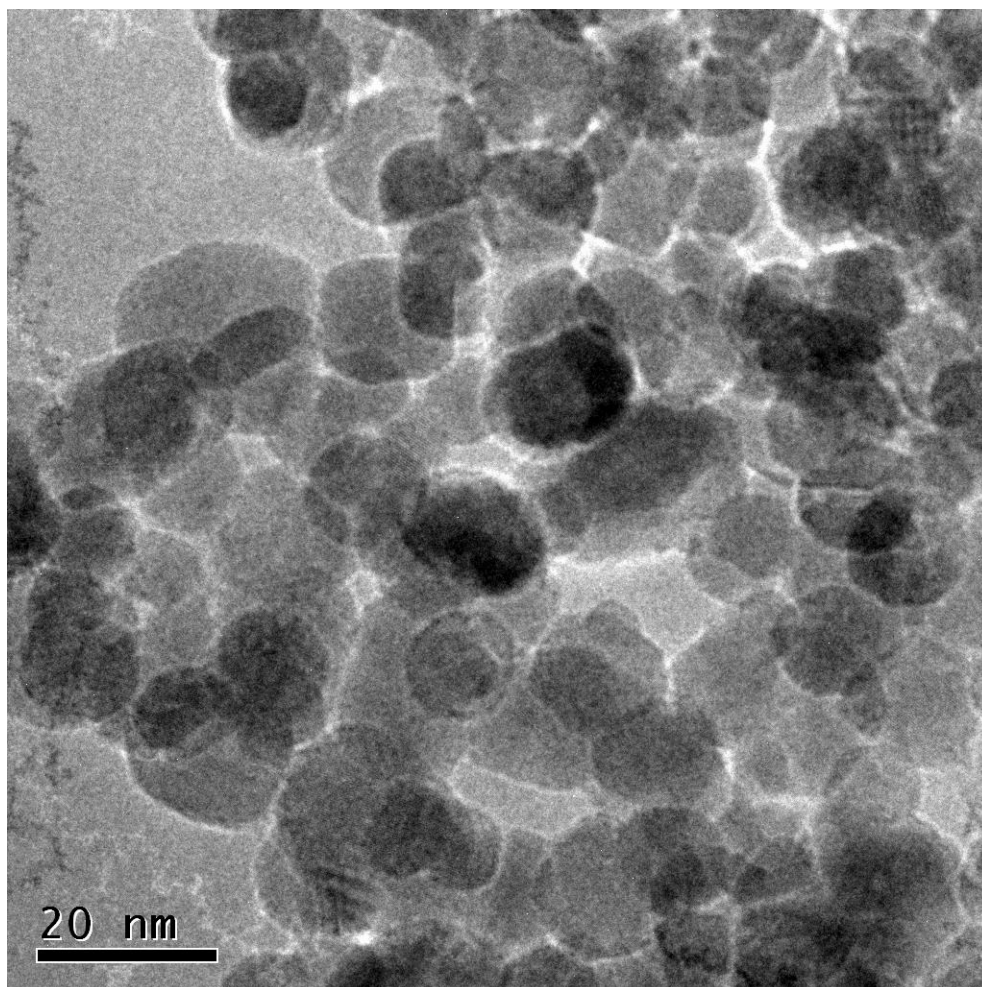


Fig. 26 Morfología por TEM de las NPs de ZnO preparadas con 40 ml del CSE.

IV.4 Actividad catalítica

Los resultados de la actividad fotocatalítica se muestran en la Fig. 27, donde podemos observar la degradación del azul de metileno a causa de las NPs expuestas a la radiación UV, variando en el tiempo.

La Fig. 27 muestra cómo la muestra M1 presenta una degradación del MB al 55% en un lapso de 240 minutos. La muestra M2 presentaron un tiempo de degradación similar a la de M1. La muestra M3 presentó una degradación ligeramente mayor, degradando un 65 % del MB dentro del mismo lapso de tiempo. Esto podría atribuirse a la falta de homogeneidad en tamaños y formas de partículas en estas muestras, como se ve en la Fig. 23.

La muestra M4, sin embargo, fue la muestra que presentó la mejor tasa de degradación (100%). Según lo informado por Koci *et al* [81], un tamaño de partícula más pequeño permite una mejor actividad fotocatalítica, posiblemente debido a una mayor relación entre el área superficial y la dispersión de luz en la superficie del fotocatalizador. Esto podría explicar los resultados obtenidos por la muestra M4 ya que las partículas en ella son más homogéneas en forma y tamaño y son más pequeñas, en promedio, que las otras muestras.

Con una degradación del 84.37% a los 120 minutos, las NPs de ZnO resultantes fueron mejores en comparación con las NPs químicamente sintetizadas que utilizan agentes reductores tóxicos que muestran sólo una degradación del 37% a 120 minutos, lo que representa una mejora de más del 200% en la degradación del colorante [82].

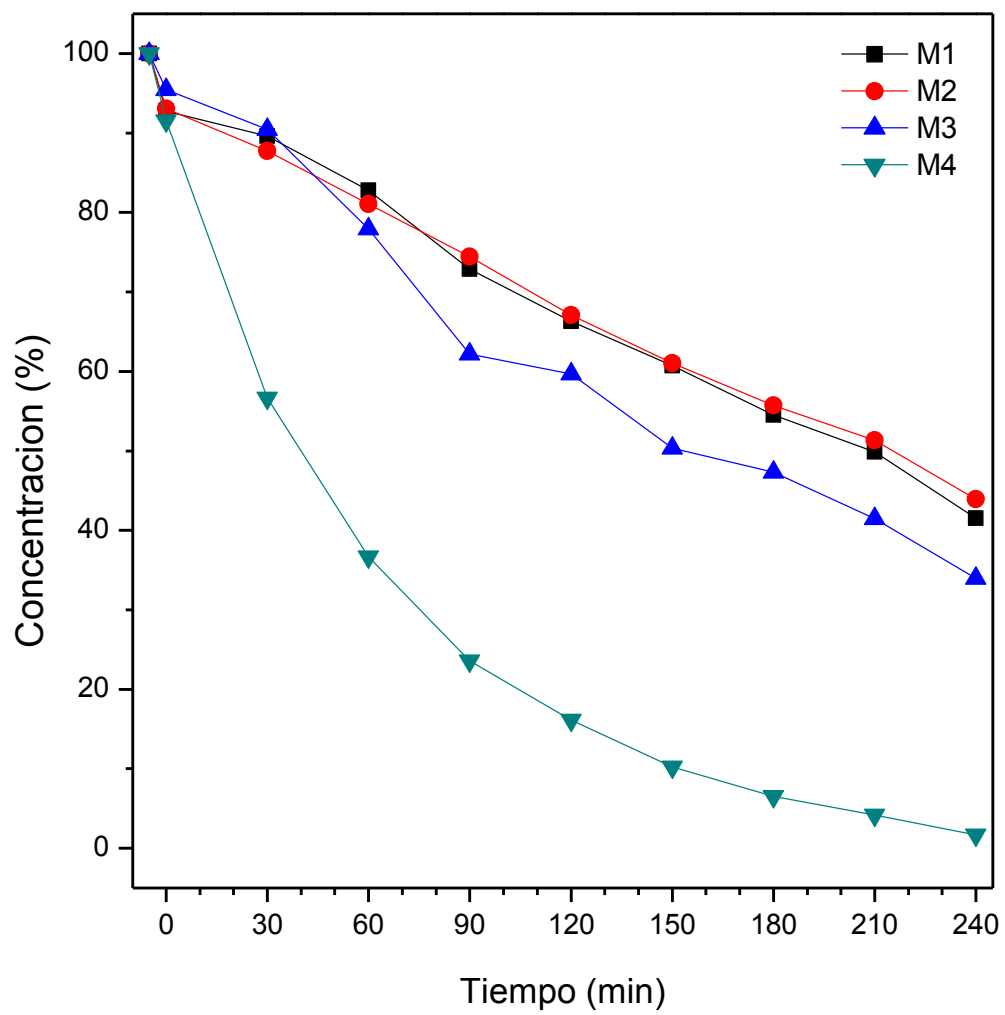


Fig. 27 Degradación del MB a través de la actividad fotocatalítica de las NPs de ZnO.

Capítulo V

CONCLUSIONES

Este trabajo muestra la síntesis verde de NPs de ZnO a través de la química verde mediante el uso de un extracto de compuestos dentro de las hojas de la *Camellia Sinensis*.

El método de química verde aquí reportado, para la preparación de NPs de ZnO, es más simple y menos tóxico, en comparación de métodos químicos utilizados en la fabricación industrial de NPs de ZnO, dejando únicamente como residuo materia verde, siendo esta la hoja de la *Camellia sinensis*, que puede ser utilizada después como composta o material benéfico para el medio ambiente.

Las NPs generadas fueron caracterizadas para un aseguramiento de su obtención, de su pureza al no contener otros compuestos secundarios de reacción inorgánicos o contaminantes, por medio de FTIR. En todos los espectros de las cuatro muestras preparadas, se observaron las siguientes bandas de absorción: a 1645 cm^{-1} atribuida a un estiramiento C=C en anillos aromáticos y un estiramiento C=O en los polifenoles, a 1480 cm^{-1} perteneciente a especies semi-quinonas, a 1378 cm^{-1} se atribuyó al estiramiento C-C de anillos, a 1120 cm^{-1} característica del enlace sencillo entre el carbón y el oxígeno, C-O, a 1044 cm^{-1} correspondiente al estiramiento de los enlaces C-O-C, a 861 cm^{-1} asignadas a los grupos funcionales C-H de los compuestos aromáticos, todas ellas a relacionadas con compuestos orgánicos. Todos los espectros mostraron una banda aguda a 618 cm^{-1} , característica del enlace Zn-O, confirmando que el material sintetizado era ZnO.

Los resultados de XRD indicaron que todas las muestras, presentaron señales de difracción a 31.78 , 34.44 , 36.28 , 47.55 , 56.62 , 62.83 y 67.96° , indexados como (100), (002), (101), (102), (110), (103) y (112) respectivamente, que corresponden a la fase cristalina Wurtzite del ZnO, sin la presencia de alguna otra fase cristalina o material amorfo presente.

Los tamaños medios de los cristales se estimó mediante el uso de la fórmula de Scherrer, resultando ser 17.47 , 13.51 , 10.34 y 9.04 nm para las muestras M1, M2, M3 y M4, respectivamente, presentando una tendencia de $M1 > M2 > M3 > M4$. De lo cual se

concluye que hay una notable disminución en el tamaño de los cristales de ZnO a medida que aumenta la cantidad del CSE en la síntesis.

La caracterización por medio de TEM permite concluir que la mayor cantidad del CSE en la síntesis de las muestras genera un material más homogéneo, con partículas bien definidas y redondeadas, semi-esféricas, similares en tamaño y forma, con un diámetro promedio de 8 ± 0.5 nm que es consistente con el obtenido mediante la fórmula de Scherrer.

Estos resultados pueden estar relacionados con los polifenoles, presentes en el CSE durante la síntesis, que ayudan en una liberación lenta y gradual de los metales causando una reducción de tamaño.

La actividad fotocatalítica de las muestras M1 y M2 mostró una degradación del MB de alrededor del 33 % a los 120 minutos de reacción, resultados similares a las NPs de ZnO comerciales, las cuales degradan aproximadamente 35 % en los mismos 120 minutos. La muestra M3 mostro una mejora ligera degradando un 40 % del MB a un tiempo similar. Sin embargo, la muestra M4 presentó una degradación del azul de metileno superior al 84% en 120 minutos. Estos valores son mejores que los obtenidos por otros trabajos que utilizan diferentes métodos de síntesis, y mejores a los de las NPs de ZnO comerciales.

La caracterización física de las muestras sintetizadas por la metodología descrita, a través de técnicas de espectroscopia y microscopia hizo posible establecer que la formación, así como el tamaño cristalino y la homogeneidad de los NPs de ZnO, fueron influenciados por el CSE y por la cantidad de extracto utilizado durante la síntesis.

REFERENCIAS

1. UN Statistics Division Millennium Development Goals (2008) “MILLENNIUM DEVELOPMENT GOALS REPORT 2008”, United Nations.
2. Kulshreshtha SN (1998) “A Global Outlook for Water Resources to the Year 2025” *Water Resources Management* 12(3), p.167–184.
3. Shah MP (2014) “Microbiological Removal of Phenol by an Application of *Pseudomonas spp.* ETL: An Innovative Biotechnological Approach Providing Answers to the Problems of FETP”, *Journal of Applied & Environmental Microbiology* 2(1), p.6–11.
4. Sari A, Tuzen M (2008) “Biosorption of total chromium from aqueous solution by red algae (*Ceramium virgatum*): Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies”, *Journal of Hazardous Materials* 160(2–3), p.349–355.
5. Gillman PK (2006) “Methylene blue implicated in potentially fatal serotonin toxicity”, *Anaesthesia* 61(10), p.1013–1014.
6. Hogan CM (2010) “Water pollution”, *Encyclopedia of Earth*. National Council on Science and the Environment, Washington, DC.
7. Chen Y, Li N, Zhang Y, Zhang L (2014) “Novel low-cost Fenton-like layered Fetitanate catalyst: Preparation, characterization and application for degradation of organic colorants”, *Journal of Colloid and Interface Science* 422, p.9–15.
8. Tchobanoglous G, Burton FL, Stensel HD (2003) *Wastewater engineering: treatment and reuse* (4th edition). Metcalf & Eddy, Inc., McGraw Hill, USA. p.1138.
9. Roquero A (2006) “Tintes y tintoreros de América”, *Catálogo de materias primas y registro etnográfico de México, Centroamérica, Andes Centrales y Selva Amazónica*. Instituto del Patrimonio Histórico Español, Madrid, España.
10. Zollinger H (2003) *Color Chemistry: Synthesis, Properties and Applications of Organic Dyes and Pigments* (3rd edition). John Wiley & Sons, Weinheim, Germany.
11. Comamala LC, Córdoba R (2011) “Tintorería y Medicina en la Valencia del siglo XV: el manual de Joanot Valero”, *Anejos del Anuario de estudios medievales* 70, p.203–231.
12. Ma LM, Ding ZG, Gao TY, Zhou RF, Xu WY, Liu J (2004) “Discoloration of methylene blue and wastewater from a plant by Fe/Cu bimetallic system”, *Chemosphere* 55, p.1207–1212.

13. Sudha D, Sivakumar P (2015) "Review on the photocatalytic activity of various composite catalysts", *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification* 97, p.112–133.
14. Chan SHS, Wu TY, Juan JC, Teh CY (2011) "Recent developments of metal oxide semiconductors as photocatalysts in advanced oxidation processes (AOPs) for treatment of dye waste-water", *Journal of Chemical Technology & Biotechnology* 86, p.1130–1158.
15. Linsebigler AL, Lu G, Yates JT (1995) "Photocatalysis on TiO₂ Surfaces: Principles, Mechanisms, and Selected Results", *Chemical Reviews* 95(3), p.735–758.
16. Francis E (2011) "Lesson 9: Standard Oxidation Potential", *Introductory Chemistry*. Clackamas Community College, Oregon City, Oregon.
17. Fox MA, Dulay MT (1993) "Heterogeneous photocatalysis", *Chemical Reviews* 93(1), p.341–357.
18. Joshi SS, Patil PR, Naimase MS, Bakare PP (2006) "Role of ligands in the formation, phase stabilization, structural and magnetic properties of α -Fe₂O₃ nanoparticles", *Journal of Nanoparticle Research* 5, p.635–643.
19. Cheng XL, Zhao H, Huo LH, Gao S, Zhao JG (2004) "ZnO nanoparticulate thin film: preparation, characterization and gas-sensing properties", *Sensors and Actuators B: Chemical* 102, p.248–252.
20. Lee SY, Shim ES, Kang HS, Pang SS (2005) "Fabrication of ZnO thin film diode using laser annealing", *Thin Solid Films* 437, p.31–34.
21. Huang YH, Zang Y, Liu L, Fan SS, Wei Y, He J (2006) "Controlled synthesis and field emission properties of ZnO nanostructures with different morphologies", *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* 6, p.787–790.
22. Suryawanshi HP, Bachhav SG, Patil DR (2015) "Hydrothermal Synthesis of Zinc Oxide and Its Photocatalytic Effect", *International Journal of Chemical and Physical Sciences* 4, p.483–486.
23. Wang ZL (2004) "Zinc oxide nanostructures: growth properties and applications", *Journal of Physics: Condensed Matter* 16, R829–R858.
24. Sen IK, Maity K, Islam SS (2013) "Green synthesis of gold nanoparticles using a glucan of an edible mushroom and study of catalytic activity", *Carbohydrate Polymers* 91(2), p.518–528.
25. Gericke M, Pinches A (2006) "Biological synthesis of metal nanoparticles", *Hydrometallurgy* 83, p.132–140.

26. Ghodake G, Lee DS (2011) “Green synthesis of gold nanostructures using pear extract as effective reducing and coordinating agent”, *Korean Journal of Chemical Engineering* 28(12), p.2329–2335.
27. Chen RJ, Bangsaruntip S, Drouvalakis KA, Kam NWS, Shim M, Li Y, Kim W, Utz PJ, Dai H (2003) “Noncovalent functionalization of carbon nanotubes for highly specific electronic biosensors”, *Proceedings of the National Academy of Sciences USA* 100(9), p.4984–4989.
28. Mohanpuria P, Rana NK, Yadav SK (2008) “Biosynthesis of nanoparticles: technological concepts and future applications”, *Journal of Nanoparticle Research* 10, p.507–517.
29. Scarisoreanu N, Metai DG, Dinescu G, Epurescu G, Ghica C, Nistor LC, Dinescu M (2005) “Properties of ZnO thin films prepared by radio-frequency plasma beam assisted laser ablation”, *Applied Surface Science* 247, p.518–525.
30. Ni YH, Wei XW, Hong JM, Ye Y (2005) “Hydrothermal synthesis and optical properties of ZnO nanorods”, *Materials Science and Engineering B* 121, p.42–47.
31. Chang S, Yoon SO, Park HJ, Sakai A (2002) “Luminescence properties of Zn nanowires prepared by electrochemical etching”, *Material Letters* 53, p.432–436.
32. Ristić M, Musić S, Ivanda M, Popović S (2005) “Sol–gel synthesis and characterization of nanocrystalline ZnO powders”, *Journal of Alloys and Compounds* 397, L1–L4.
33. Wu JJ, Liu SC (2002) “Low-temperature growth of well-aligned ZnO nanorods by chemical vapor deposition”, *Advanced Materials* 14, p.215–218.
34. Wang RC, Tsai CC (2009) “Efficient synthesis of ZnO nanoparticles, nanowalls, and nanowires by thermal decomposition of zinc acetate at a low temperature”, *Applied Physics A* 94, p.241–245.
35. Badhuri S, Badhuri SB (1997) “Enhanced low temperature toughness of Al₂O₃-ZrO₂ nano/nano composites”, *Nanostructured Materials* 8, p.755–763.
36. Khorsand Z, Abid A, Majid WH, Wang HZ, Yousefi R, Golsheikh M, Ren ZF (2013) “Sonochemical synthesis of hierarchical ZnO nanostructures”, *Ultrasonic Sonochemistry* 20, p.395–400.
37. Kooti M, Nagdhi Sedish A (2013) “Microwave-assisted combustion synthesis of ZnO nanoparticles”, *Journal of Chemistry* 2013, p.1–4.
38. Rajesh D, Vara Lakshmi B, Sunandana CS (2012) “Two-step synthesis and characterization of ZnO nanoparticles”, *Physica B: Condensed Matter* 407, p.4537–4539.

36. Shetty A, Nanda K (2012) "Synthesis of zinc oxide porous structures by anodisation with water as an electrolyte", *Applied Physics A: Materials Science & Processing* 109, p.151–157.
40. Singh O, Kohli N, Singh RC (2013) "Precursor controlled morphology of zinc oxide and its sensing behavior", *Sensors and Actuators B: Chemical* 178, p.149–154.
41. Vazquez A, Lopez IA, Gomez I (2013) "Growth mechanism of one-dimensional zinc sulfide nanostructures through electrophoretic deposition", *Journal of Materials Science* 48, p.2701–2704.
42. Eustys S, Hsu HY, El-Sayed MA (2005) "Excitation in colloidal solutions. A proposed molecular mechanism", *The Journal of Physical Chemistry B* 109(11), 4811–4815.
43. Mafune F, Kohno J, Takeda Y, Kondow TJ (2002) "Full physical preparation of size-selected gold nanoparticles in solution: laser ablation and laser induced size control", *The Journal of Physical Chemistry B* 106(31), p.7575–7577.
44. Rodriguez-Sanchez L, Blanco MC, Lopez-Quintela MA (2000) "Electrochemical síntesis of silver nanoparticles", *The Journal of Physical Chemistry B* 104, p.9683–9688.
45. Zhang G, Wang DJ (2008) "Fabrication of heterogeneous binary arrays of nanoparticles via colloidal lithography", *Journal of the American Chemical Society* 130, p.5616–5617.
46. Treuger M, Cointet C, Remitia H, Khatouri J, Mostafavi M, Amblard J, Belloni J (1998) "Dose rate effects on radiolytic synthesis of gold-silver bimetallic clusters in solution", *The Journal of Physical Chemistry B* 102, p.4310–4321.
47. Anastas PT, Farris CA (1994) "Benign by design. Alternative synthetic design for pollution prevention", *Environmental Science & Technology* 29(7), p.296A–296A.
48. Anastas PT, Warner JC (1998) "12 Principles of Green Chemistry", *Green Chemistry: Theory and Practice*. Oxford University Press, New York City, N.Y. p.30.
49. Garret RL (1996) "Pollution Prevention, Green Chemistry, and the Design of Safer Chemicals", *Designing safer chemicals*. American Chemical Society, Washington, DC. p.2–15.
50. Burritt P, Gunningham N, Sinclair D (1998) *Acel Final Report: Barriers and Motivators to the Adoption of Cleaner Production Practices*. Australian Centre for Environment Law, Canberra, Australia.
51. Iravani S (2011) "Green synthesis of metal nanoparticles using plants", *Green Chemistry* 13, p.2638–2650.

52. Shankar SS, Rai A, Ahmad A, Sastry M (2004) “Rapid synthesis of Au, Ag, and bimetallic Au core–Ag shell nanoparticles using Neem (*Azadirachta indica*) leaf broth”, *Journal of Colloid and Interface Science* 275, p.496–502.
53. Fernandez-Merino MJ, Guardia L, Paredes JI, Villar-Rodil S, Solis-Fernandez P, Martinez-Alonso A, Tascón JMD (2010) “Vitamin C is an ideal substitute for hydrazine in the reduction of graphene oxide suspensions”, *The Journal of Physical Chemistry C* 114(14), p.6426–6432.
54. Gurunathan S, Han JW, Kim JH (2013) “Green chemistry approach for the synthesis of biocompatible graphene”, *International Journal of Nanomedicine* 8, p.2719–2732.
55. Akhavan O, Ghaderi E, Aghayee S, Fereydooni Y, Talebi A (2012) “The use of a glucose-reduced graphene oxide suspension for photothermal cancer therapy”, *Journal of Materials Chemistry* 22(27), p.13773–13781.
56. Kuila T, Bose S, Khanra P, Mishra AK, Kim NH, Lee JH (2012) “A green approach for the reduction of graphene oxide by wild carrot root”, *Carbon* 50(3), p.914–921.
57. Zhuo Q, Gao J, Peng M, Bai L, Deng J, Xia J, Ma Y, Zhong J, Sun X (2013) “Large-scale synthesis of graphene by the reduction of graphene oxide at room temperature using metal nanoparticles as catalyst”, *Carbon* 52, p.559–564.
58. Mei X, Ouyang J (2011) “Ultrasonication-assisted ultrafast reduction of graphene oxide by zinc powder at room temperature”, *Carbon* 49(15), p.5389–5397.
59. Thakur S, Karak N (2012) “Green reduction of graphene oxide by aqueous phytoextracts”, *Carbon* 50(14), p.5331–5339.
60. Suvith VS, Philip D (2014) “Catalytic degradation of methylene blue using biosynthesized gold and silver nanoparticles”, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 118, p.526–532.
61. Khanra P, Kuila T, Kim NH, Bae SH, Yu DS, Lee JH (2012) “Simultaneous bio-functionalization and reduction of graphene oxide by baker’s yeast”, *Chemical Engineering Journal* 183, p.526–533.
62. Seo M, Yoon D, Hwang KS, Kang JW, Kim J (2013) “Supercritical alcohols as solvents and reducing agents for the synthesis of reduced graphene oxide”, *Carbon* 64, p.207–218.
63. Dezhi C, Lidong L, Lin G (2011) “An environment-friendly preparation of reduced graphene oxide nanosheets via amino acid”, *Nanotechnology* 22(32), p.325601–325607.

64. Wang Y, Shi Z, Yin J (2013) "Facile synthesis of soluble graphene via a green reduction of graphene oxide in tea solution and its biocomposites", *ACS Applied Materials & Interfaces* 3(4), p.1127–1133.
65. Bali R, Razak N, Lumb A, Harris AT (2006) "The synthesis of metallic nanoparticles inside live plants", *IEEE Xplore Nanotechnology, Metal Nanoparticles, and Biomedical Applications of Nanotechnology. International Conference on Nanoscience and Nanotechnology, Queensland, Australia.* p.224–227.
66. Kumar V, Yadak SK, (2008) "Plant-mediated synthesis of silver and gold nanoparticles and their applications", *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 84(2), p.151–157.
67. Wang Z, Xu C, Li X, Liu Z (2015) "In situ green synthesis of Ag nanoparticles on tea polyphenols-modified graphene and their catalytic reduction activity of 4-nitrophenol", *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 485, p.102–110.
68. Rababah TM, Hettiarachchy NS, Horax R (2004) "Total phenolics and antioxidant activities of fenugreek, green tea, black tea, grape seed, ginger, rosemary, gotu kola, and ginkgo extracts, vitamin E, and tert-butylhydroquinone", *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 5183, p.52.
69. Muroi H, Kubo I (1993) "Combination of the effects of antibacterial compounds in green tea flavors against *Streptococcus* mutants", *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 41, p.1102–1105.
70. Vilchis-Nestro AR, Trujillo-Reyes J, Colín-Molina JA (2014) "Biogenic silver nanoparticel on carnonaceous material from sewage sludge for degradation of methylene blue in aqueous solution", *International Journal of Environmental Science and Technology* 11, p.977–986.
71. Nava OJ, Soto-Robles CA, Gómez-Gutiérrez CM, Vilchis-Nestor AR, Castro-Beltrán A, Olivás A, Luque PA (2017) "Fruit peel extract mediated green synthesis of zinc oxide nanoparticles", *Journal of Molecular Structure* 1147, p.1–6.
72. Çolak H, Karakose E (2017) "Green synthesis and characterization of nanostructured ZnO thin films using *Citrus aurantifolia* (lemon) peel extract by spin-coating method", *Journal of Alloys and Compounds* 690, p.658–662.
73. Elumalai K, Velmurugan S, Ravi S, Kathiravan V, Adaikala Raj G (2015) "Bio-approach: Plant mediated synthesis of ZnO nanoparticles and their catalytic reduction of methylene blue and antimicrobial activity", *Advanced Powder Technology* 26(6), p.1639–1651.
74. Patterson AL (1939) "The Scherrer formula for X-Ray particle size determination", *Physical Review* 56, p.978–982.

75. Kisielowski C, Freitag B, Bischoff M, van Lin H, Lazar S, Knippels G, Tiemeijer P, van der Stam M, von Harrach S, Stekelenburg M, Haider M, Muller H, Hartel P, Kabius B, Miller D, Petrov I, Olson E, Donchev T, Kenik EA, Lupini A, Bentley J, Pennycook S, Minor AM, Schmid AK, Duden T, Radmilovic V, Ramasse Q, Erni R, Watanabe M, Stach E, Denes P, Dahmen U (2008) "Detection of single atoms and buried defects in three dimensions by aberration-corrected electron microscopy with 0.5 Å information limit", *Microscopy and Microanalysis* 14, p.469–477.
76. Yuvakkumar R, Suresh J, Saravanakumar B, Joseph Nathanael A, Hong SI, Rajendran V (2015) "Rambutan peels promoted biomimetic synthesis of bioinspired zinc oxide nanochains for biomedical applications", *Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy* 137, p.250–258.
77. Yu CY, Wang YR, Liu Y, Guo CF, Hu Y (2013) "Facile growth of ZnO nanocrystals on nitrogen-doped carbon nanotubes for visible-light photodegradation of dyes", *Materials Letters* 100, p.278–281.
78. Kołodziejczak-Radzimska A, Jesionowski T (2014) "Zinc Oxide-From synthesis to application: A Review", *Materials* 7, p.2833–2881.
79. Onodera A, Takesada M (2012) "Chapter 11: Electronic Ferroelectricity in II-VI Semiconductor ZnO", *Advances in Ferroelectrics*. InTech publishings, International.
80. Nava OJ, Luque PA, Gómez-Gutiérrez CM, Vilchis-Nestor AR, Castro-Beltrán A, Mota-González ML, Olivas A (2017) "Influence of *Camellia sinensis* extract on Zinc Oxide nanoparticle green synthesis", *Journal of Molecular Structure* 1134, p.121–125.
81. Koci K, Obalova L, Matejova L, Placha D, Lacny Z, Jirkovsky J, Solcova O (2009) "Effect of TiO₂ particle size on the photocatalytic reduction of CO₂", *Applied Catalysis B: Environmental* 89, p.494–502.
82. Karnan T, Selvakumar SAS (2016) "Biosynthesis of ZnO nanoparticles using rambutan (*Nephelium lappaceum* L.) peel extract and their photocatalytic activity on methyl orange dye", *Journal of Molecular Structure* 1125, p.358–365.