



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

**BIOSÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE NANOPARTÍCULAS DE
ÓXIDO DE ZINC UTILIZANDO EXTRACTOS DE *Hibiscus sabdariffa*
PARA LA DEGRADACIÓN DE COLORANTES**

T E S I S

**QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE
DOCTOR EN CIENCIAS**

PRESENTA

Carlos Alberto Soto Robles

TUTOR

Dr. Priscy Alfredo Luque Morales

Ensenada, Baja California, México.

Febrero 2020

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE BAJA CALIFORNIA

FACULTAD DE INGENIERÍA, ARQUITECTURA Y DISEÑO

BIOSÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDO DE ZINC UTILIZANDO EXTRACTOS DE *Hibiscus sabdariffa* PARA LA DEGRADACIÓN DE COLORANTES

TESIS

Que para obtener el grado de DOCTOR EN CIENCIAS presenta:

Carlos Alberto Soto Robles

Aprobada por:



Dr. Priscy Alfredo Luque Morales

Director de tesis



Dra. Claudia Mariana Gómez Gutiérrez

Codirector de tesis



Dr. Rubén Cesar Villarreal Sánchez

Miembro del comité



Dra. Tatiana Nenetzen Olivares Bañuelos

Miembro del comité



Dr. Eder Jesús Valentín Lugo Medina

Miembro del comité

Ensenada, Baja California, México. Febrero, 2020.

Dedicatoria

A dios, gracias por dejarme llegar hasta este sitio de mi vida.

A mis padres, Rosario Elena y Guadalupe Isidro, por todo su apoyo y saber estar ahí cuando más los necesito, haciéndome ver que continuamente habrá una forma de salir adelante. Por su amor, gracias

A mis hermanos, Juan Francisco y Cesar Paul por su compañía y apoyo, siendo fuente de inspiración, los quiero mucho, mi más grande admiración para ustedes.

A mi sobrina Valeria Soto Velandia por llegar a la familia y llenarnos de felicidad.

A Karla Paola por su apoyo, consejos y amor que siempre me acompaña.

A mis amigos por sus consejos y en especial por su apoyo a todo momento, a todos ustedes muchas gracias.

A mis profesores por el tiempo que me dedicaron y por todas las enseñanzas, las cuales me han permitido llegar a este punto de mi vida académica y profesional.

Agradecimientos

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por el apoyo recibido durante estos años, para llevar a cabo mis estudios de Doctorado dentro del programa de Maestría y Doctorado en Ciencias e Ingeniería (MyDCI), lo que permitió la realización de este trabajo de tesis.

A los proyectos de CONACyT, Problemas Nacionales-2018 número 4940, y de Infraestructura número 295075, por el apoyo en reactivos y equipo de medición en la degradación de colorantes.

Al proyecto de la Universidad Autónoma de Baja California número 676 de Biosíntesis de Materiales, por el apoyo en los reactivos para el desarrollo de los materiales.

A la Facultad de Ingeniería, Arquitectura y Diseño de la Universidad Autónoma de Baja California por ser mi hogar en todo este tiempo y por brindarme todas las herramientas y facilidades para llevar a cabo mis estudios.

A mi asesor el Dr. Priscy Alfredo Luque Morales por su paciencia, consejos y apoyo para la realización de este trabajo, además, de brindarme la oportunidad y confianza para trabajar en su grupo de investigación.

Mi agradecimiento a todos mis compañeros por sus consejos, ánimos y apoyo a lo largo de este tiempo, y a mis profesores, por sus aportaciones y enseñanzas dentro y fuera de las aulas.

RESUMEN de la tesis de **CARLOS ALBERTO SOTO ROBLES** presentada como requisito parcial para la obtención del grado DOCTOR EN CIENCIAS del programa de Maestría y Doctorado en Ciencias e Ingeniería de la Universidad Autónoma de Baja California. Ensenada, Baja California, México, Febrero del 2020.

Biosíntesis y caracterización de nanopartículas de óxido de zinc utilizando extractos de *Hibiscus sabdariffa* para la degradación de colorantes

Resumen: Este trabajo evalúa los efectos de las diferentes concentraciones de extractos de la flor de *Hibiscus sabdariffa* (Jamaica) en la biosíntesis de óxido de zinc (ZnO) para aplicaciones fotocatalíticas en la degradación de azul de metileno. Para la síntesis de ZnO se utiliza nitrato de zinc como fuente de iones de zinc y extractos de 1%, 4% y 8% (% peso-volumen) de *Hibiscus sabdariffa* como agente reductor y estabilizante; en un medio acuoso. Las muestras obtenidas de ZnO se caracterizaron mediante Espectroscopia de Infrarrojo por Transformada de Fourier (FTIR) donde se aprecia la vibración del enlace Zn-O a 618 cm^{-1} ; complementariamente mediante Difracción de Rayos X (XRD) se constató que el material tiene fase cristalina hexagonal (Wurzita), adecuada para aplicaciones fotocatalíticas. Por medio de XPS y EDS se concluye el estudio de la composición química, observándose la presencia de Zn y O en los materiales sintetizados. La morfología del ZnO varía en su forma semicircular y distribución de sus tamaños dependiendo del extracto utilizado, los cuales van de los 30 a los 8 nm. A su vez, los valores de la banda prohibida fueron disminuyendo de 2.96 a 2.77 eV conforme aumentaba la concentración de extracto. Además, presentan buena actividad fotocatalítica degradando el 97% de azul de metileno en 150 minutos, siendo más eficientes y comparables con algunas nanopartículas de ZnO sintetizadas con otros extractos y métodos.

Palabras clave: Azul de metileno; Síntesis verde; Nanopartículas; Fotocatálisis; *Hibiscus sabdariffa*; ZnO.

Aprobada por:


Dr. Priscy Alfredo Luque Morales
Director de tesis

ÍNDICE TEMÁTICO

<i>Dedicatoria</i>	III
<i>Agradecimientos</i>	IV
ÍNDICE TEMÁTICO	VI
LISTA DE FIGURAS	VIII
LISTA DE TABLAS	X
CAPÍTULO I. INTRODUCCIÓN.....	2
1.1. Contaminación del agua	4
1.2. Colorantes	5
1.3. Fotocatálisis.....	6
1.4. Óxido de zinc	8
1.5. Métodos de síntesis de nanopartículas de ZnO.....	9
1.6. Síntesis verde de ZnO	10
1.7. Generalidades de <i>Hibiscus sabdariffa</i>	13
1.8. Objetivos.....	15
1.8.1. Objetivo general.....	15
1.8.2. Objetivos específicos	15
CAPÍTULO II. DESARROLLO EXPERIMENTAL.....	17
2.1. Preparación de extractos.....	17
2.2. Síntesis de nanopartículas de ZnO	18
2.3. Caracterización	20
2.3.1. Espectroscopia Infrarrojo por Transformada de Fourier	20
2.3.2. Difracción de Rayos X	21
2.3.3. Microscopia Electrónica de Transmisión de Alta Resolución.....	21
2.3.4. Microscopia Electronica de Barrido	21
2.3.5. Espectroscopia Ultravioleta-visible	22
	VI

2.4.	Actividad fotocatalítica.....	22
2.5.	Disposición final de ZnO	23
CAPÍTULO III. RESULTADOS Y DISCUSIONES		25
3.1.	Espectroscopia Infrarrojo por Transformada de Fourier	25
3.2.	Posible mecanismo de formación de nanopartículas de ZnO.....	27
3.3.	Estructura cristalina- Difracción de rayos X	28
3.4.	Estudios de composición química	30
3.4.1.	SEM-EDS	30
3.4.2.	Espectroscopia de fotoelectrones de rayos X	34
3.5.	Estudio de morfología de nanopartículas de ZnO	36
3.6.	Determinación de banda prohibida.....	40
3.7.	Actividad fotocatalítica.....	41
3.8.	Mecanismo de la actividad fotocatalítica	46
CONCLUSIONES.....		48
BIBLIOGRAFÍA		50

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Etapas de la fotocatalisis heterogénea	7
Figura 2. Métodos de síntesis	9
Figura 3. Representación gráfica de materias primas utilizadas en los métodos de síntesis de Nanopartículas de ZnO.	12
Figura 4. Esquema general de síntesis de ZnO mediante síntesis verde.	12
Figura 5. Diagrama para la preparación de extractos de <i>Hibiscus sabdariffa</i>	17
Figura 6. Diagrama de la preparación de nanopartículas de ZnO.	19
Figura 7. Partes de reactor Polaris utilizado para la degradación fotocatalítica.	23
Figura 8. Estudio FTIR de a) Flor de <i>Hibiscus sabdariffa</i> , b) Extracto 1%- <i>Hibiscus sabdariffa</i> , c) Extracto 4%- <i>Hibiscus sabdariffa</i> y d) Extracto 8%- <i>Hibiscus sabdariffa</i>	25
Figura 9. Espectros FTIR del extracto de flor de <i>Hibiscus sabdariffa</i> y muestras de ZnO.	27
Figura 10. Mecanismo para la formación de nanopartículas de ZnO utilizando extractos de <i>Hibiscus sabdariffa</i> [22,104].	28
Figura 11. XRD de las muestras de las nanopartículas de ZnO.	29
Figura 12. Micrografías SEM de ZnO-J1 y su estudio EDS, respectivamente.	31
Figura 13. Micrografías SEM de ZnO-J4 y su estudio EDS, respectivamente.	32
Figura 14. Micrografías SEM de ZnO-J8 y su estudio EDS, respectivamente.	33
Figura 15. XPS de nanopartículas de ZnO (A), XPS de alta resolución de O (B) y XPS de alta resolución de Zn (C).	35
Figura 16. Micrografías y distribución de tamaño de nanopartículas de ZnO-J1.	36
Figura 17. Micrografías y distribución de tamaño de nanopartículas de ZnO-J4.	37
Figura 18. Micrografías y distribución de tamaño de nanopartículas de ZnO-J8.	37

Figura 19. Morfología de nanopartículas de ZnO a través de HRTEM, donde ZnO-J1 (A-B), ZnO-J4 (C-D) y ZnO-J8 (E-F). Los recuadros muestran el patrón de difracción de electrones de A, C y E, respectivamente.	39
Figura 20. Espectro de absorción de nanopartículas de ZnO.	40
Figura 21. Determinación de la banda prohibida (A, B and C).	41
Figura 22. Los espectros de absorbancia de azul de metileno que se han degradado en 150 minutos con ZnO-J1 (A), ZnO-J1 (B) y ZnO-J8 (C).	42
Figura 23. Porcentaje de degradación de azul de metileno para ZnO-J1, ZnO-J4 y ZnO-J8.	43
Figura 24. Constantes de velocidad (k) para ZnO-J1, ZnO-J4 y ZnO-J8.	44
Figura 25. Esquema general del óxido de zinc en la reducción de azul de metileno por el método de fotocatalisis.	47

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Diferentes trabajos que se han dado a la tarea de sintetizar ZnO utilizando algunos sustratos biológicos.	13
Tabla 2. Comparación de estudios realizados para la degradación de contaminantes orgánicos utilizando ZnO.	45

CAPÍTULO I

INTRODUCCIÓN

CAPÍTULO I. INTRODUCCIÓN

Durante los últimos años la descarga de efluentes de industrias de plásticos, pinturas, alimentos, farmacéuticos, cosméticos, textiles, etc., aportan un alto contenido de contaminantes orgánicos, como los tintes residuales, ocasionando un problema importante en la contaminación del agua [1]. La presencia de un alto contenido de colorantes en los cuerpos de agua absorbe y reflejan la radiación solar, complicando la fotosíntesis, llegando a alterar los ecosistemas [2]. A su vez, la mayoría de los tintes causan un problema de salud importante en los seres vivos tales como: irritación de la piel, trastornos sanguíneos, daño hepático y renal con el envenenamiento del sistema nervioso central en humanos y animales, así como, efectos mutagénicos y carcinogénicos [3].

Por todo lo anterior, se han empleado distintas técnicas para su eliminación antes de que se descarguen en el medio ambiente; apuntando a la fotocatalisis heterogénea avanzada como una de las técnicas más prometedoras; en la que se requiere de fotocatalizadores, destacándose en los últimos años el uso de distintos materiales como el CdS [4], CdSe [5], SnO₂ [6], TiO₂ [7], ZnS [8] y ZnO [9]. Uno de los mejores fotocatalizadores es el ZnO, ya que es un semiconductor de bajo costo, tiene alta reactividad fotoquímica, no presenta toxicidad y tienen propiedades antimicrobianas [10]. La eficiencia fotocatalítica del ZnO se relaciona con su banda prohibida [11], cristalinidad [12], área superficial [13] y tamaño de partícula [14]. El ZnO nanoestructurado tiene grandes ventajas cuando es aplicado en procesos fotocatalíticos por sus superiores propiedades eléctricas y ópticas, por su alta área superficial y alta actividad catalítica [15]. Existen diferentes métodos para la síntesis del ZnO en forma de nanopartículas tales como sol-gel [16], síntesis hidrotermal [17], pirólisis [18], entre otros.

Actualmente se ha explorado el uso de la “síntesis verde” de nanopartículas de ZnO con extractos acuosos de plantas, los cuales, son utilizados como agentes reductores y estabilizadores para tener un mayor control en el crecimiento de las nanopartículas [19]. Anteriormente, se ha aplicado la biosíntesis de estos materiales, empleando diferentes extractos naturales, con la finalidad y el firme objetivo de utilizarlas en la degradación de colorantes de la industria por medio de la fotocatalisis. Por ejemplo; Karnan, T., & Selvakumar, S. A. S. (2016) reportaron la síntesis de ZnO utilizando Rambutan (*Nephelium lappaceum L.*) para la degradación de naranja de metilo [20]. El uso de diversos extractos acuosos de plantas se debe a su alto contenido de compuestos bioactivos. En este estudio se eligieron extractos de la flor de *Hibiscus sabdariffa* por su alto contenido ácidos orgánicos, antocianinas y flavonoides [21], los cuales ayudan en la formación, control y estabilidad de las nanoestructuras, evitando el uso de solventes peligrosos para la síntesis de ZnO.

Algunos autores han utilizado los extractos de *Hibiscus sabdariffa* para la síntesis de nanopartículas de CeO₂ [22], de Au [23] y nanocristales de CdO [24], además, se ha utilizado para reducir químicamente el óxido de grafeno (GO) [25]. También se ha reportado el uso de extractos de *Hibiscus sabdariffa* para la síntesis de nanopartículas de ZnO, por ejemplo N. Bala *et al.* (2015) utilizó extractos de las hojas de esta planta y acetato de zinc con variaciones de temperatura para la obtención de ZnO con aplicaciones antibacteriales y efecto antidiabético [26]; mientras tanto, D Mahendiran *et al.* (2017) también hizo uso de hojas de *Hibiscus sabdariffa* en conjunto con nitrato de zinc y NaOH mediante centrifugación para la fabricación de nanopartículas de ZnO, a las cuales se le estudio su actividad antimicrobiana y antioxidante [27].

Por lo que conocemos, no hay ningún informe previo sobre el estudio de la síntesis de óxido de zinc con diferentes concentraciones de extracto de la flor de *Hibiscus*

sabdariffa y sus aplicaciones en la degradación de colorantes industriales. Por lo tanto, en este trabajo se estudia el efecto de la concentración de los extractos de la flor de *Hibiscus sabdariffa* en la síntesis verde de nanopartículas de ZnO, sus propiedades mediante la caracterización del material y su aplicación en la degradación fotocatalítica del colorante azul de metileno.

1.1. Contaminación del agua

La frase “el agua es vida”, se denota debido a que está involucrada en el desarrollo de distintas formas de vida y se encuentra en altas cantidades en la mayoría de los organismos. El agua es uno de los elementos naturales que está presente en mayor cantidad en el planeta, sin embargo, cada vez se complica más su disponibilidad en condiciones óptimas, independientemente de su aplicación. Por lo tanto, uno de los desafíos más grandes a los que nos enfrentamos como sociedad radica en la optimización de su uso doméstico, energético, industrial y agrícola [28].

La rápida industrialización, la creciente urbanización, el uso extensivo de recursos no sostenibles y la explotación incontrolada de los recursos naturales y las actividades antropogénicas están poniendo en peligro nuestros cuerpos de agua como lagos, estanques, ríos y océanos [29].

Las aguas residuales son aquellas cuya calidad se ve afectada de manera negativa por influencia de acciones de los seres humanos. Los principales componentes que se encuentran dentro de las aguas residuales son los compuestos orgánicos (colorantes, pesticidas, ingredientes farmacéuticos, fertilizantes, fenoles, etc.), inorgánicos (iones de metales pesados, complejos metálicos, sales, etc.), nutrientes, patógenos, etc. Dentro de los componentes principales de las aguas residuales, los contaminantes orgánicos están ganando mucha atención debido a sus [30]:

- a) Aplicaciones de gran alcance y descarga subsecuente a cuerpos acuáticos y tierras terrestres
- b) Mayor persistencia
- c) Fuerte resistencia
- d) Impactos significativos en la salud humana y el medio ambiente.

1.2. Colorantes

En la actualidad, se ha generado una alta contaminación emitida por industrias dedicadas a teñir materiales. La industria textil es la industria con mayor porcentaje de responsabilidad en la generación de efluentes coloreados en el mundo, donde alrededor de 700,000 toneladas y cerca de 10,000 colorantes son utilizados y producidos anualmente [31-33].

La mayoría de los colorantes son solubles en agua, son química y térmicamente estables, no biodegradables y bastante tóxicos, lo que puede causar graves daños al medio ambiente [34-36]. Por lo tanto, la descarga de este tipo de compuestos llega a restringir la penetración de la luz solar, lo que compromete las actividades fotoquímicas y biológicas de los factores bióticos de los ecosistemas acuáticos. Muchos de los compuestos que aquí se utilizan, entre los que se destacan los colorantes, ostentan características tóxicas, mutagénicas y carcinógenas [37-38].

Las estructuras químicas de los colorantes son diversas, pero típicamente son derivados de azo, antraquinona, azufre, indigoide, trifenilmetilo y ftalocianina [39]. Estos contaminantes coloridos están compuestos principalmente de anillos aromáticos, los cuales los hace muy permisibles en el ambiente y difíciles de degradar [40]. Tal es el caso del azul de metileno, el cual, es uno de los colorantes sintéticos que se utiliza

mayormente en la industria textil y la exposición durante períodos prolongados a este colorante puede causar efectos negativos en los seres humanos y animales [41-43]. Se han realizado grandes esfuerzos para minimizar su presencia en los cuerpos de agua ya sea eliminándolos o degradándolos una vez cumplidas sus funciones dentro de los distintos sectores donde son aprovechados [44].

Actualmente se cuenta con diversas metodologías para el tratamiento de aguas residuales de efluentes coloridos con diversos métodos físico-químicos, tales como coagulación-floculación [45-46], adsorción [47], filtración [48], oxidación química [49], ozonización [50], entre otros. Aunque son técnicas muy eficientes, la mayoría de ellas presentan varios inconvenientes como el alto costo, la eliminación incompleta de los contaminantes y la generación de lodos o subproductos. También se han evaluado métodos biológicos para este tipo de efluentes; sin embargo, el escalamiento de este proceso representa un gran obstáculo para sus aplicaciones industriales [51].

1.3. Fotocatálisis

En los últimos años se ha optado por la implementación de nuevas metodologías de tratamiento de agua. La fotocatálisis se presenta como una de las mejores alternativas para la degradación de contaminantes orgánicos, destacándose a los colorantes. Esta técnica ha sido intensamente estudiada debido a su simplicidad, baja toxicidad, buena estabilidad química y alta eficiencia de degradación [52].

De acuerdo con N. Yahya *et al.* (2018) la fotocatálisis tiene el mejor potencial para reemplazar la tecnología convencional de tratamiento de aguas residuales utilizando luz para fotodegradar contaminantes orgánicos e inorgánicos [53].

De acuerdo con Herrmann *et al.* [54], los pasos de la fotocatalisis heterogénea se pueden explicar como se muestra en la Figura 1.

1. Los contaminantes orgánicos se difunden desde la fase líquida a la superficie de catalizador.
2. Adsorción de los contaminantes orgánicos en la superficie de ZnO.
3. Reacciones de oxidación y reducción en la fase adsorbida.
4. Desorción de los productos.
5. Eliminación de los productos de la región de la interfaz.

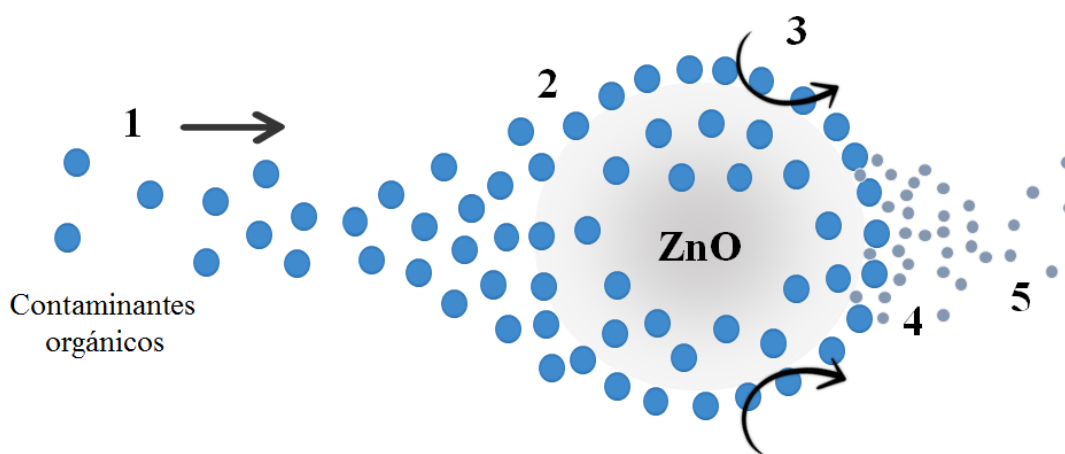


Figura 1. Etapas de la fotocatalisis heterogénea [51].

Las reacciones de oxidación y reducción de la parte adsorbida (contaminantes) se basan en el mecanismo de la reacción fotocatalítica que consiste en la generación del par electrón-hueco (e^-/h^+), ocurriendo dentro de un material al ser iluminado por una fuente

cuya luz sea de una energía superior a la energía de la banda prohibida. Estos electrones libres y huecos transforman el oxígeno ó las moléculas de agua circundantes en radicales libres con altos poderes oxidantes, ayudando así a la eliminación de los contaminantes orgánicos [55-56].

1.4. Óxido de zinc

La fotocatalisis ha utilizado las propiedades de los nanomateriales, los cuales han atraído gran interés, en las últimas décadas, debido a sus propiedades notables, con una variedad de aplicaciones, las cuales están ligadas a su tamaño y forma de la estructura cristalina [57]. Para la degradación de aguas contaminadas con colorantes se han utilizado diferentes catalizadores nanoestructurados, en específico los óxidos de metal, entre los más destacados se encuentran el TiO_2 , ZnO , CdO , entre otros [58].

De los anteriores el óxido de Zinc (ZnO) es uno de los mas prometedores siendo un semiconductor tipo “n” con gran brecha de banda (3.37 eV), energía de unión de excitación de 60 meV y excelentes propiedades eléctricas, mecánicas y ópticas. Este material posee excelentes propiedades catalíticas, eléctricas, optoelectrónicas, fotoquímicas y antimicrobianas [59]. Las Nanoestructuras de ZnO gozan una gran ventaja sobre otros óxidos metálicos, debido a su gran área superficial, alta actividad catalítica y alto potencial de Fermi [60]. Convirtiéndolo en un excelente fotocatalizador para la eliminación de contaminantes orgánicos y uno de los más económicos, no tóxicos y amigable con el medio ambiente [61]. Además de sus aplicaciones fotocatalíticas, varios estudios han informado sus usos antimicrobianos, en celdas de energía, sensores y demás aplicaciones en áreas emergentes como la bioingeniería y la biotecnología [62].

1.5. Métodos de síntesis de nanopartículas de ZnO

Existen diferentes formas de obtener materiales en tamaños nanométricos, técnicas que se clasifican en dos grandes grupos, el método top-down, que es el continuo rompimiento de un material y las de bottom-up que consiste en la construcción de nanomateriales a partir de sus constituyentes [63], como se muestra en la Figura 2.

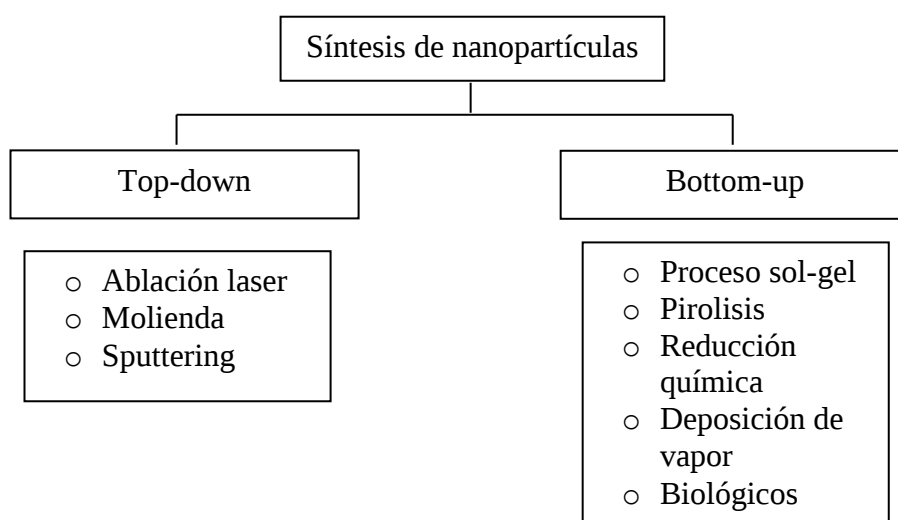


Figura 2. Métodos de síntesis [63].

Por otro lado, la obtención de nanopartículas se puede clasificar de acuerdo a sus métodos de síntesis: físicas, químicas o biológicas.

Para las técnicas químicas, además de ser peligrosos y perjudiciales para el medio ambiente, se debe considerar que la concentración de los reactivos utilizados en el proceso puede influir considerablemente en el tamaño y la forma de las partículas, uno de los más utilizados es el método sol-gel. Las técnicas físicas generalmente requieren una gran cantidad de energía y equipo robusto, lo que aumenta el costo de los productos, algunos métodos de este tipo son: pirólisis por aspersión, ultrasonidos, vaporización química, deposición de vapor, plasma e irradiación ultrasónica [63-65].

En la actualidad, se están utilizar en mayor medida métodos de síntesis biológica, los cuales buscan ser más amigables con el medio ambiente, evitando el uso de reactivos tóxicos para la síntesis de nanomateriales [66]. En los últimos años, se ha trabajado con reactivos de fuentes naturales como extractos de plantas, hongos, bacterias, algas, entre otros agentes biológicos, los cuales actúan como agentes reductivos y estabilizantes, siendo muy atractivos para la nanotecnología en la síntesis de nanopartículas [67]. La fotocatalisis pasa a ser una mejor opción cuando los materiales utilizados como catalizadores son sintetizados mediante técnicas amigables con el medio ambiente.

1.6. Síntesis verde de ZnO

En los últimos años la comunidad científica se ha dado a la tarea de proponer nuevas rutas de síntesis de materiales, las cuales nos permitan desarrollar procesos más amigables con el medio ambiente. A partir de esta inquietud, en el año 1990 surge la denominada química verde, sustentada en doce principios propuestos por Paul Anastas [68].

Los doce principios o postulados consisten en:

1. La prevención de residuo
2. Maximizar el uso de materias primas para que el producto final contenga el número máximo de átomos de los reactivos.
3. Productos químicos intermedios menos tóxicos
4. Productos seguros
5. El empleo de sustancias auxiliares (como disolventes, agentes de separación, etc.) debería evitarse en lo posible, y ser inocuo cuando se empleen

6. Reducción del consumo energético
7. Uso de materias primas renovables
8. Reducción de la derivatización innecesaria
9. Uso de catalizadores
10. Los productos químicos deben diseñarse de forma que al final de su función no persistan en el entorno y se degraden en productos inocuos
11. Desarrollo de tecnologías analíticas para la monitorización en tiempo real
12. Minimización del riesgo de accidentes químicos

Con la revolución verde, se puede apreciar en literatura el interés reciente por métodos rentables y ecológicos para la producción de nanopartículas haciendo uso de sustratos biológicos como plantas, bacterias, hongos y algas, los cuales se utilizan como estabilizantes y agentes reductores, disminuyendo los reactivos peligrosos; implicando importantes ahorros energéticos y económicos, al hacer uso de protocolos simples y condiciones de reacción leves, como se representa en la Figura 3 [69-70].

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



Figura 3. Representación gráfica de materias primas utilizadas en los métodos de síntesis de Nanopartículas de ZnO.

En la Figura 4 se muestra de manera general el proceso de síntesis verde, el cual, es un proceso sencillo en el que a un extracto biológico previamente preparado se le agrega una sal de metal. Esto va depender del óxido metálico que se desee sintetizar, por ejemplo, para el caso del óxido de zinc se agrega una sal de zinc. Después de la reacción, la solución se somete a un tratamiento térmico, para finalmente poder obtener el material de ZnO.

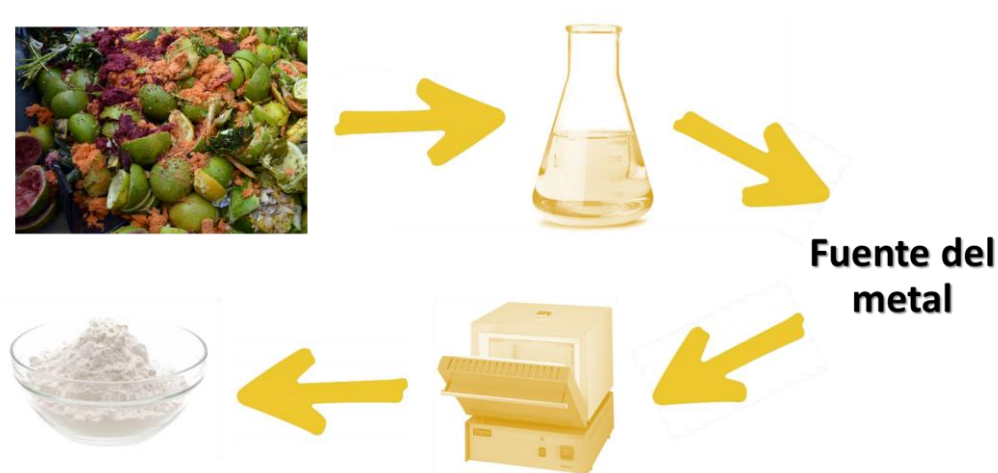


Figura 4. Esquema general de síntesis de ZnO mediante síntesis verde.

En la tabla 1 se observa algunos trabajos de síntesis verde donde se incluyen plantas (Hoja, Flor, Raíz, Semillas, Tallo, Etc.), bacterias y hongos como una opción viable para la síntesis de este tipo de materiales.

Tabla 1. Diferentes trabajos que se han dado a la tarea de sintetizar ZnO utilizando algunos sustratos biológicos.

Sustrato biológico		Referencia
Plantas	Tallo de <i>Boswellia ovalifoliolata</i>	[71]
	Hojas de <i>Allium sativum</i> y cepa de <i>Petroselinum crispum</i>	[72]
	Hojas de <i>Tribulus terrestres</i>	[73]
	Fruta de <i>Terminalia chebula</i>	[74]
	Semillas de <i>Physalis alkekengi</i> L.	[75]
	Flor de <i>Jacaranda mimosifolia</i>	[76]
Algas	<i>Sargassum murticum</i>	[77]
	<i>C. peltata</i> , <i>H. Valencia</i> y <i>S. myriocystum</i>	[78]
Bacterias	Actinobacteria <i>Rhodococcus pyridinivorans</i>	[79]
	Cultivo de <i>Staphylococcus aureus</i>	[80]
	Cultivo de <i>Lactobacillus plantarum</i>	[81]
Hongos	Biomasa de <i>Aspergillus fumigatus</i>	[82]
	Biomasa de <i>Aspergillus niger</i>	[83]

1.7. Generalidades de *Hibiscus sabdariffa*

La planta de *Hibiscus sabdariffa* (comúnmente conocida como flor de hibisco, roselle, flor de Jamaica) es un arbusto de la familia Malvaceae la cual se desarrolla en zonas donde predomina el clima tropical y subtropical. A nivel mundial los principales

productores son China, Tailandia, India, Senegal y México, entre otros, es aquí donde esta planta tiene una larga historia de usos comestibles y medicinales, preparándose como bebida al extraerle gran parte de sus componentes, consumiéndose en todo el mundo como una bebida fría o una bebida caliente [84].

Los principales compuestos fenólicos encontrados en esta planta involucran ácidos orgánicos y fenólicos, tales como ácido cítrico, ácido hidroxícítrico y ácido de hibisco. Además, se encuentran presentes otros tipos de flavonoides como la quercetina, luteolina o gossipetina, y sus respectivos glucósidos. Uno de los componentes más particulares para la flor de Jamaica son las antocianinas, el cual es uno de sus compuestos en mayor concentraciones, siendo responsables de su color rojo brillante; entre las antocianinas presentes se encuentran cianidin-3-glucósido, delphinidin-3-glucósido, cianidin-3-sambubiósido y delphinidin-3-sambubiósido [85-90].

En México los principales productores son los estados de Guerrero y Oaxaca [91]. Para estas zonas hay registro de cuatro variedades; dos de pétalos de color amarillo; y dos de color rojo “Cotzaltzin” y “Tecoanapa” [92].

1.8. Objetivos

1.8.1. Objetivo general

Sintetizar y caracterizar óxido de zinc (ZnO) por medio de química verde, utilizando extractos de cáscara de *Hibiscus sabdariffa* a diferentes concentraciones, para aplicaciones fotocatalíticas.

1.8.2. Objetivos específicos

- Extraer los agentes reductores de la flor de Jamaica (*Hibiscus sabdariffa*) a diferentes concentraciones.
- Sintetizar nanopartículas de ZnO variando la concentración de los extractos de flor de Jamaica (*Hibiscus sabdariffa*).
- Describir un posible mecanismo de síntesis verde de nanopartículas de ZnO
- Caracterizar las nanopartículas sintetizadas mediante las técnicas de:
 - Espectroscopia de infrarrojo y Difracción de rayos X (XRD)
 - Microscopia Electrónica de Transmisión y Barrido (HRTEM y SEM-EDS).
 - Espectroscopia de absorción en la región espectral ultravioleta visible (UV-Vis).
 - Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos (XPS)
- Calcular la banda prohibida de los materiales sintetizados.
- Realizar las pruebas de degradación de azul de metileno, para determinar la eficiencia de las nanopartículas de ZnO como agentes catalíticos.
- Describir un posible mecanismo de acción de las nanopartículas de ZnO para la degradación de azul de metileno.

CAPÍTULO II

DESARROLLO EXPERIMENTAL

CAPÍTULO II. DESARROLLO EXPERIMENTAL

2.1. Preparación de extractos

La flor de *Hibiscus sabdariffa* utilizada para la extracción de compuestos fitoquímicos es flor seca comercial de la marca verde valle® de color rojo adquirida en un supermercado de la ciudad de Ensenada, Baja California, México. Para la obtención de los extractos, la flor de *Hibiscus sabdariffa* fue molida y tamizada. Posteriormente se prepararon las diferentes soluciones acuosas de *Hibiscus sabdariffa* en concentraciones de 1%, 4% y 8% (% peso-volumen). En el proceso de extracción las soluciones se dejaron en agitación durante dos horas a temperatura ambiente (26 °C) y consecutivamente se colocaron en un baño de agua a 60 °C durante una hora. Por último se filtraron utilizando un filtro Whatman No. 4 para obtener tres extractos con diferentes concentraciones de agentes fitoquímicos, como se muestra en la Figura 5, los cuales, son los utilizados en la síntesis de ZnO.



Figura 5. Diagrama para la preparación de extractos de *Hibiscus sabdariffa*.

Para determinar las condiciones de extracción se revisaron distintos trabajos en donde realizaban extracciones con agua de agentes fitoquímicos de distintas plantas, entre las que se encuentran la extracción de compuestos fitoquímicos de cascaras de *Citrus aurantifolia* para la síntesis de ZnO [93]. Además, se ha descrito la extracción en agua fría y agua caliente de *Hibiscus sabdariffa* [94], así como los efectos de la temperatura en la estabilidad de los compuestos fitoquímicos (Ej. Antocianinas) [95], parámetros que se tomaron en cuenta para proponer la metodología de extracción.

Se decidió trabajar con concentraciones de 1, 4 y 8% (peso-volumen) para las soluciones de *Hibiscus sabdariffa*, con la finalidad de variar la concentración de compuestos fitoquímicos presentes en los extractos, entre los cuales se encuentran las antocianinas y se pueden apreciar en su tonalidad de rojo, según su concentración [96]. Estas tres concentraciones se consideraron representativas para una baja, media y alta concentración de agentes fitoquímicos de *Hibiscus sabdariffa* respectivamente, de las cuales, se infirió su efecto en la síntesis verde de nanopartículas de ZnO.

2.2. Síntesis de nanopartículas de ZnO

En la Figura 6 se muestra el proceso de síntesis de las nanopartículas de ZnO donde se agregaron 2 g de Nitrato de Zinc ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), como precursor de Zn, en 42 ml de los extractos obtenidos de *Hibiscus sabdariffa*. Estos se colocaron en agitación hasta que se disolvió completamente el precursor; obteniéndose tres muestras diferentes denotadas como ZnO-J1, ZnO-J4 y ZnO-J8 que correspondían a los extractos utilizados de 1%, 4% y 8% respectivamente. Posteriormente, las muestras se colocaron en un baño de agua a 60 °C hasta que presentaron una consistencia pastosa y se calcinaron a 400 °C durante 60 minutos. Al final del proceso se obtuvieron las muestras

de ZnO-J1, ZnO-J4 y ZnO-J8 seco de color blanco y se pulverizaron en mortero de ágata para su posterior aplicación.

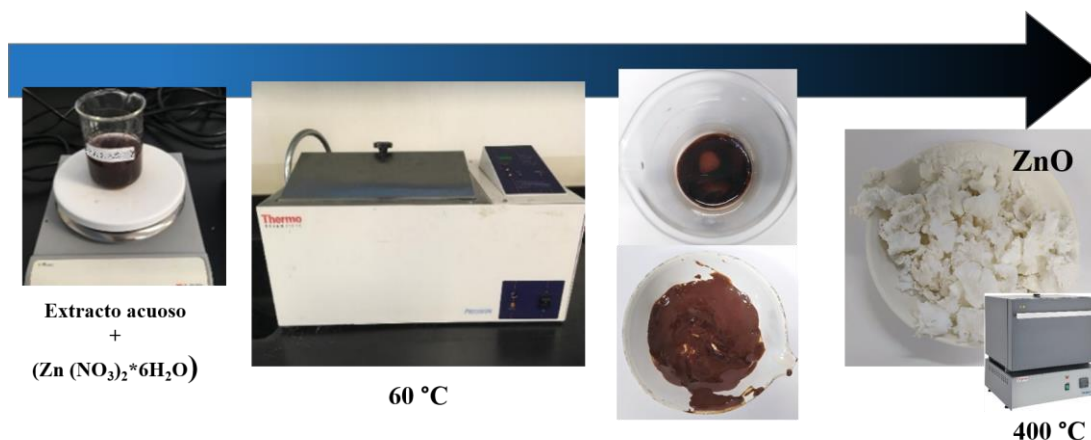


Figura 6. Diagrama de la preparación de nanopartículas de ZnO.

La temperatura de calcinación se determinó con base en distintos trabajos ya presentes en literatura. Primeramente, se observó un estudio de DSC/TGA de ZnO a través de síntesis verde utilizando extractos de *Moringa oleifera*. El perfil de TGA que se muestra en este trabajo exhibe una pérdida de peso continua con 3 cambios que ocurren a 139, 223 y 392 °C, seguidos de una meseta casi constante. Por lo tanto, se concluye que el calentamiento por encima de 400 °C llega a garantizar la formación de nanopartículas de ZnO estables. Por otra parte la curva DSC nos ilustra 3 picos endotérmicos centrados en aproximadamente 139, 223 y 392 °C, mismas temperaturas que el TGA; asignado el tercer pico endotérmico a 392 °C a la formación de nanopartículas de ZnO y a la descomposición de materiales orgánicos.

Así mismo, por encima de los 400 °C los picos del estudio de DRX se ajustan a las posiciones angulares de Bragg de la estructura de Wurtzita hexagonal pura de ZnO según el archivo JCPDF n° 36-1451 que denota la naturaleza de fase única de las nanopartículas de ZnO [97]. Por otra parte se han realizado estudios recientes del efecto de la temperatura de calcinación en la síntesis de ZnO y su actividad fotocatalítica,

donde se determinó que puede llegar a influir en la estructura de las partículas y la actividad fotocatalítica, mostrando que las partículas de ZnO calcinadas a 400 °C exhibieron mayor actividad fotocatalítica [98]. Por todo lo anterior se toma la decisión de llevar a cabo la síntesis de nanopartículas de ZnO a 400 °C durante una hora.

2.3. Caracterización

Los materiales fueron caracterizados por medio de: Espectroscopia Infrarrojo por Transformada de Fourier (*FTIR, por sus siglas en inglés*) para conocer los grupos funcionales presentes en los materiales ; Difracción de Rayos X (*XRD, por sus siglas en inglés*) para el estudio de la estructura cristalina; Microscopia Electrónica de Barrido- Espectroscopia de Rayos X (*SEM-EDS, por sus siglas en inglés*) para el estudio de su morfología y composición química; Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos X (*XPS, por sus siglas en inglés*) fue utilizado para complementar el estudio de composición química; Microscopia Electrónica de Transmisión de Alta Resolución (*HRTEM, por sus siglas en inglés*) para el estudio de su tamaño, forma y estructura; y Espectroscopia Ultravioleta-Visible (*UV-Vis*) para el estudio de banda prohibida y actividad catalítica en la degradación de azul de metileno.

2.3.1. Espectroscopia Infrarrojo por Transformada de Fourier

Los espectros FT-IR se obtuvieron con un Espectrofotómetro Infrarrojo Spectrum Two (Perkin Elmer) con detector directo en modo de Transmitancia y resolución de 0.5 cm⁻¹. Las muestras de ZnO en polvo previamente molidas en mortero de ágata se pusieron en contacto con Reflectancia Total Atenuada Horizontal (*UATR, por sus siglas en inglés*) a temperatura ambiente (20 °C) y los espectros se consiguieron usando Spectrum en la versión 6.0 del software Lab. Después de cada exploración y antes de cada lectura, se tomó de referencia un nuevo espectro de fondo del aire.

2.3.2. Difracción de Rayos X (XRD)

Los estudios de difracción de rayos X se llevaron a cabo utilizando un difractómetro de rayos X, D2-Phaser, Bruker. Los polvos de ZnO se molieron en un mortero de ágata y se cargaron en un soporte, las cuales, se colocan en una placa de cuarzo para la exposición a la radiación Cu K- α de longitud de onda de 1.5406 Å. El difractómetro se hizo funcionar a 30 kV, 10 mA en un rango de 2θ de 10-70 °, con un tamaño de paso de 0.02 ° y un tiempo de recuento de 1 s/paso.

2.3.3. Microscopia Electrónica de Transmisión de Alta Resolución

Para su análisis las muestras de ZnO sintetizadas utilizando extractos naturales de flor de *Hibiscus sabdariffa* se dispersaron en alcohol isopropílico mediante ultrasonido; inmediatamente se colocó un poco de la suspensión en una rejilla de cobre revestida con una película de carbono, para secar en condiciones ambientales y luego examinar bajo el microscopio electrónico de transmisión. JEOL-2100 de 200 kV con filamento de LaB6. Con una resolución de 0.23 nm punto a punto y 0.14 nm línea a línea. La adquisición de las micrografías se llevó a cabo de manera digital a través de una Cámara CCD de Gatan, modelo SC200. Se tiene acoplado un detector de rayos X para análisis por Dispersión de Energía (EDS) marca NORAN. Es posible también realizar difracción de electrones de área selecta.

2.3.4. Microscopia Electronica de Barrido (SEM)

La muestra se preparó de la misma manera que para los análisis de HRTEM, para estos análisis se utiliza un equipo JEOL JSM-6510LV; voltaje de aceleración de 1 a 30 kV, filamento de tungsteno, el cual cuenta con detectores de electrones secundarios y retrodispersos. Este equipo cuenta con detector de electrones retrodispersos, resolución máxima de 5nm en modalidad de alto vacío y con electrones secundarios.

El equipo alcanza magnificaciones de 30x a 300,000x y esta acoplado a un detector de rayos X, para hacer análisis químico por medio de Dispersión de Energía (EDS) marca OXFORD, con resolución de 137 eV.

2.3.5. Espectroscopia Ultravioleta-visible (UV-Vis)

Para el análisis de banda prohibida se suspendieron 50 mg de nanopartículas de ZnO en 5 ml de agua para cada una de las muestras, formando una solución acuosa, la cual se llevó al ultrasónico por 180 segundos, con la finalidad de mejorar su dispersión en el medio. Para el análisis de estas muestras se realizó un barrido a la longitud de onda de 190 a 700 nm en un espectrofotómetro Perkin Elmer UV/VIS Lambda 365.

2.4. Actividad fotocatalítica

Para los estudios de actividad fotocatalítica se preparó la solución de azul de metileno a una concentración de 15 mg/L (15 ppm). Las pruebas de degradación consistieron en agregar 200 mg de ZnO en 200 ml de la solución de azul de metileno, después se coloca en agitación durante 30 minutos en ausencia de luz. Durante ese tiempo, las de ZnO alcanzan un equilibrio de adsorción-desorción de azul de metileno. Posteriormente, la mezcla se irradió con una lámpara de luz UV con 10 W de potencia y una dosis de 18 mJ / cm², para esto se utiliza un reactor polaris como el que se muestra en la Figura 7.

Para conocer la degradación de azul de metileno se tomaron alícuotas de 2 ml cada 15 minutos durante 60 minutos y después de este tiempo cada 30 minutos hasta alcanzar los 180 minutos. Las alícuotas se analizaron en un espectrofotómetro UV-vis, monitoreando su pico de absorción alrededor de 664 nm. La ecuación que describe el comportamiento de la degradación del colorante es:

$$\% \text{ de fotodegradación} = (C_0 - C_t) / C_0 * 100$$

donde C_0 es la concentración inicial de azul de metileno y C_t es la concentración del colorante a diferentes intervalos de tiempo [99].



Figura 7. Partes de reactor Polaris utilizado para la degradación fotocatalítica.

2.5. Disposición final de ZnO

Hay que señalar que el ZnO está aprobado por la FDA para su uso. Dentro del laboratorio se generan residuos de nanopartículas de ZnO nivel trazas, sin embargo, por protocolo institucional al tratarse de residuos de procesos químicos analíticos las nanopartículas de ZnO son recuperadas en papel filtro para su adecuada disposición en un área especial dentro del laboratorio de acuerdo a las Normas Oficiales de México (NOM-052-SEMARNAT-2004).

CAPÍTULO III

RESULTADOS Y DISCUSIONES

CAPÍTULO III. RESULTADOS Y DISCUSIONES

3.1. Espectroscopia Infrarrojo por Transformada de Fourier

Por medio de esta técnica analítica se pueden conocer los distintos grupos funcionales que tenemos presentes en las muestras de flor seca de *Hibiscus sabdariffa*, en sus extractos acuosos y en las nanopartículas de ZnO, a través de la identificación de las señales que corresponden a las vibraciones de ciertos enlaces específicos. En la Figura 8 se aprecia el estudio infrarrojo de la flor seca de *Hibiscus sabdariffa* y los extractos a diferente concentración después de ser filtrados, donde algunos componentes se mantienen presentes en los extractos acuosos de *Hibiscus sabdariffa* en comparación con la flor. Sin embargo, para los tres extractos las señales son las mismas, variando solamente la intensidad lo que nos muestra que el extracto de 1, 4 y 8% tienen componentes muy similares, solo que estos se pueden encontrar a concentraciones diferentes.

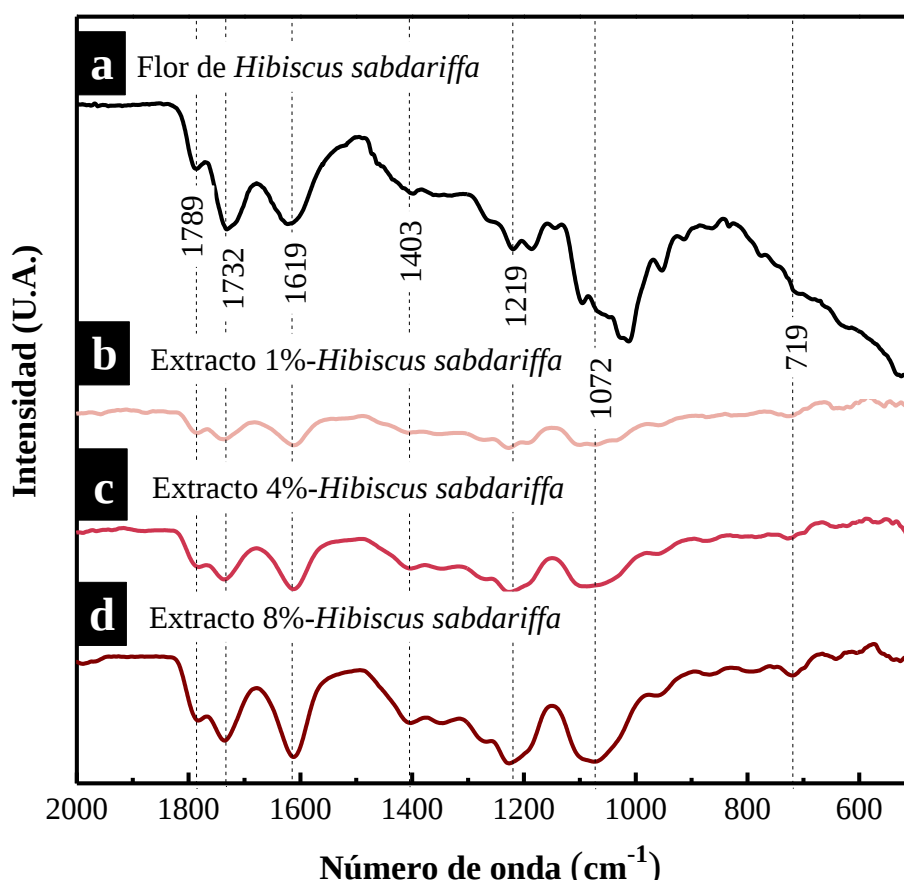


Figura 8. Estudio FTIR de a) Flor de *Hibiscus sabdariffa*, b) Extracto 1%- *Hibiscus sabdariffa*, c) Extracto 4%-*Hibiscus sabdariffa* y d) Extracto 8%-*Hibiscus sabdariffa*.

En la Figura 9 se comparan los espectros de las nanopartículas de ZnO sintetizadas utilizando diferentes concentraciones de extractos de *Hibiscus sabdariffa* contra un solo extracto de la flor debido a que se mantienen las mismas vibraciones para las tres concentraciones de extracto. En el análisis directo del extracto acuoso, el espectro muestra bandas a 1785 cm^{-1} (C = O) y 1615 cm^{-1} (C = C aromático) [100]. Todas las muestras de ZnO exhiben una banda a 618 cm^{-1} atribuida a las vibraciones de Zn-O, lo que confirma su formación [101]. Además, se observan (y se reconocen) bandas a 1399 cm^{-1} (C = C), 1123.17 cm^{-1} (C-O) y 871 cm^{-1} (aromáticos C-H) [31, 102]. Estas señales, que son reconocidas por los grupos funcionales presentes en los compuestos orgánicos contenidos en el extracto de flor de *Hibiscus sabdariffa*, aumentan en intensidad a medida que aumenta la concentración (peso-volumen) del extracto utilizado para la síntesis de nanopartículas de ZnO. Estos resultados indican que los compuesto fenólicos, flavonoides, otros compuestos fitoquímicos en el extracto de flor de *Hibiscus sabdariffa* pueden desencadenar la reducción y estabilización de la sal de zinc, así como controlar el tamaño de las nanopartículas sintetizados.

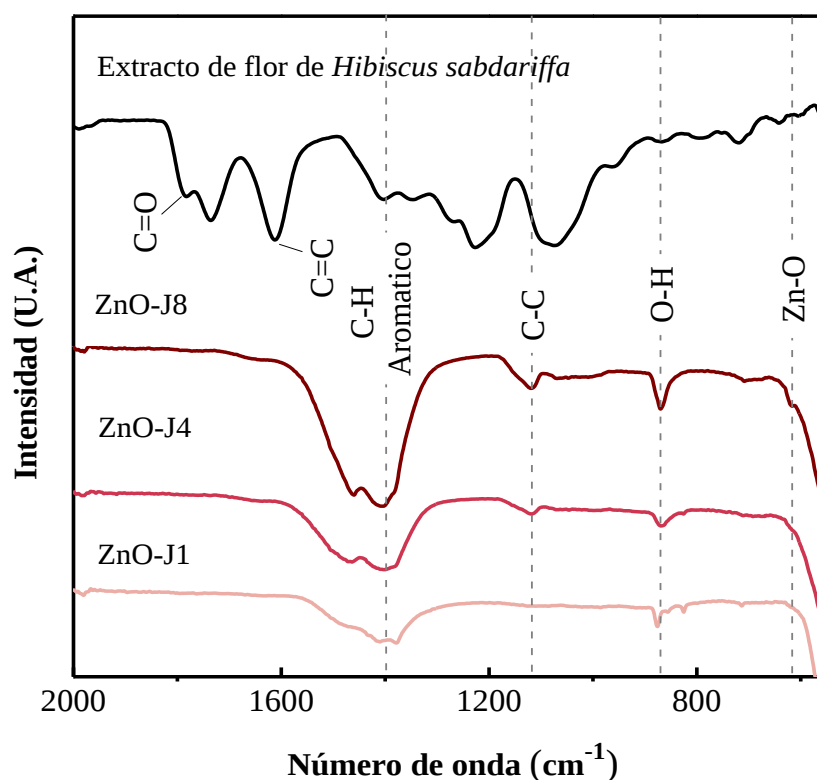


Figura 9. Espectros FTIR del extracto de flor de *Hibiscus sabdariffa* y muestras de ZnO.

3.2. Posible mecanismo de formación de nanopartículas de ZnO

El mecanismo de formación, representado en la Fig. 3, se explica sobre la base de que las biomoléculas (es decir, flavonoides, antocianinas, entre otros) presentes en los extractos de cáscara actúan como agentes de ligadura. Los grupos hidroxilo aromáticos de las biomoléculas forman agentes complejantes con las sales precursoras y se unen con iones zinc. Esto, a su vez, inicia el proceso de nucleación que entra en la micelización inversa, lo que luego provoca la reducción y la conformación de las nanopartículas. Este sistema sufre una descomposición directa cuando se calcina a 400 °C, lo que conduce a la liberación de las nanopartículas de ZnO del sistema complejo de zinc-ellagate [103, 104, 105].

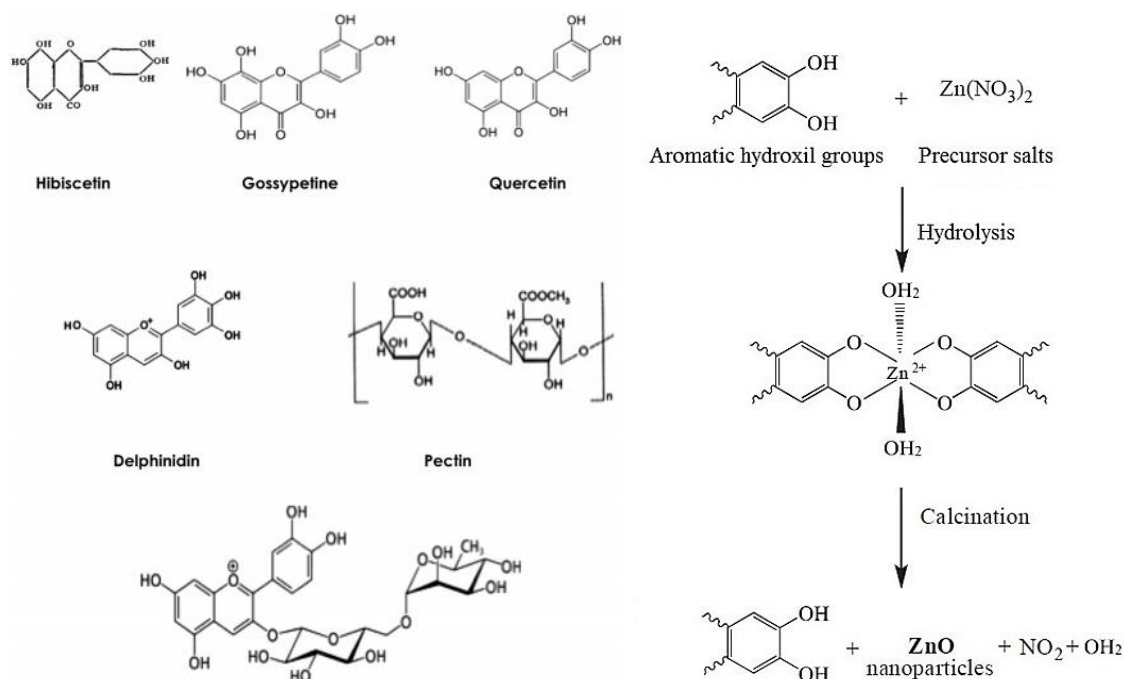


Figura 10. Mecanismo para la formación de nanopartículas de ZnO utilizando extractos de *Hibiscus sabdariffa* [104,105].

3.3. Estructura cristalina- Difracción de rayos X (XRD)

La identificación de la fase cristalina de las nanopartículas de ZnO se caracterizó mediante la técnica de Difracción de Rayos X (Figura 11). Los patrones de difracción de las nanopartículas de ZnO muestran diferentes picos en los valores 2 θ de 32.11 °, 34.76 °, 36.59 °, 47.85 °, 56.91 °, 63.16 °, 66.68 °, 68.24 ° y 69.38 °; indexado a los planos (100), (002), (101), (102), (110), (103), (200), (112) y (201), respectivamente. Estos corresponden a la estructura hexagonal de la fase cristalina de Wurtzita que es característica de las nanopartículas de ZnO (JCPDS: 36-1451) [106].

Para el patrón de difracción de la muestra de ZnO-J1, se observan picos de difracción rígidos y estrechos, lo que indica que tiene una buena estructura cristalina. Sin embargo, en los patrones de difracción de las muestras ZnO-J4 y ZnO-J8, se observa una

disminución en la intensidad y un ensanchamiento de los picos de difracción, lo que se atribuye a la disminución en el tamaño de los cristales. El tamaño del cristal se puede calcular utilizando la fórmula de Debye-Scherrer:

$$\tau = (K\lambda) / (\beta \cos\theta)$$

donde τ es el tamaño promedio de los cristales, K es un valor adimensional (es una constante aproximadamente igual a 0.9), λ es la longitud de onda de rayos X, β es el ancho completo a la mitad de la intensidad máxima (FWHM), y θ es el ángulo de Bragg [107]. Los tamaños de los cristales calculados a partir de los difractogramas XRD fueron 38.63, 9.05 y 8.71 nm para ZnO-J1, ZnO-J4 y ZnO-J8, respectivamente. Estos resultados indican que la cantidad de extracto utilizado influyó fuertemente en la cristalinidad y el tamaño de los cristales.

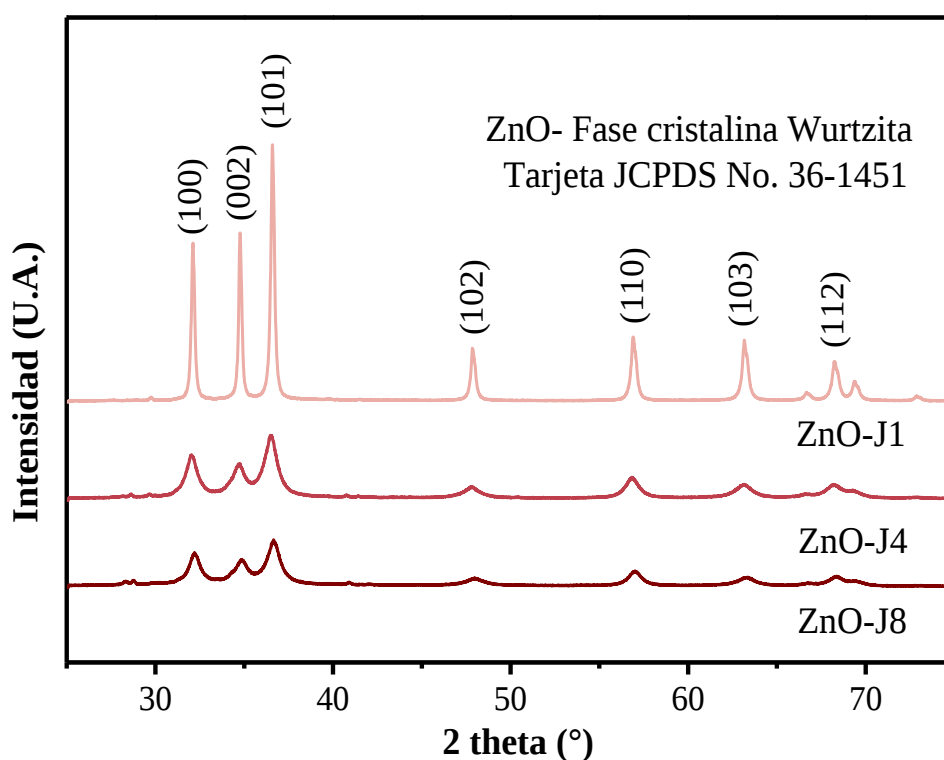


Figura 11. XRD de las muestras de las nanopartículas de ZnO.

3.4. Estudios de composición química

3.4.1. SEM-EDS

En las Figura 12, 13 y 14 se muestran los estudios SEM-EDS de ZnO-J1, ZnO J4 y ZnO-J8, respectivamente. En este caso se obtuvieron los valores de composición de cada uno de los elementos presentes en forma de W% (porcentaje en peso). Las tres muestras manifiestan una composición similar, solo se observa un pequeño aumento en la cantidad de los iones de potasio, conforme aumenta la concentración del extracto utilizado en la síntesis. Además, se corroboró la presencia de óxido de zinc y otros elementos. En las micrografías de SEM para la muestra de ZnO-J1 (Figura 12), se observan formas semiesféricas, dispersas, con pocas aglomeraciones y menos superficie, mientras que las otras muestras, con mayor concentración de extracto, muestran materiales que ocupan áreas más grandes a medida que aumenta la concentración (Figura 13 y 14).

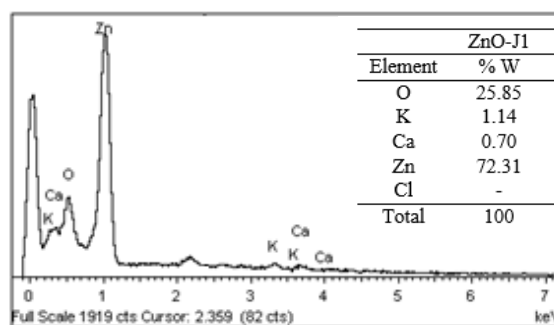
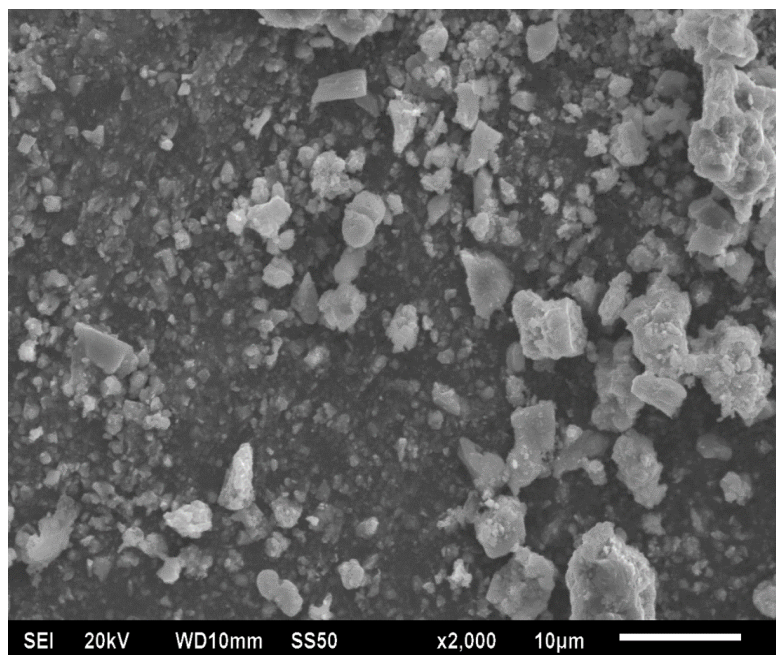


Figura 12. Micrografías SEM de ZnO-J1 y su estudio EDS, respectivamente.

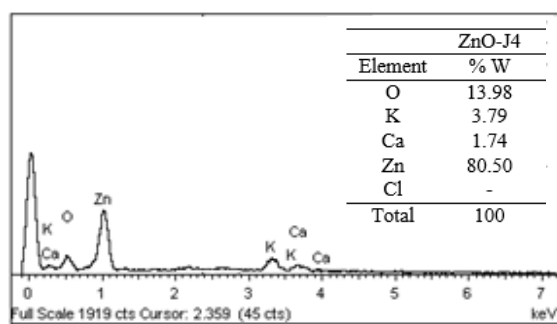
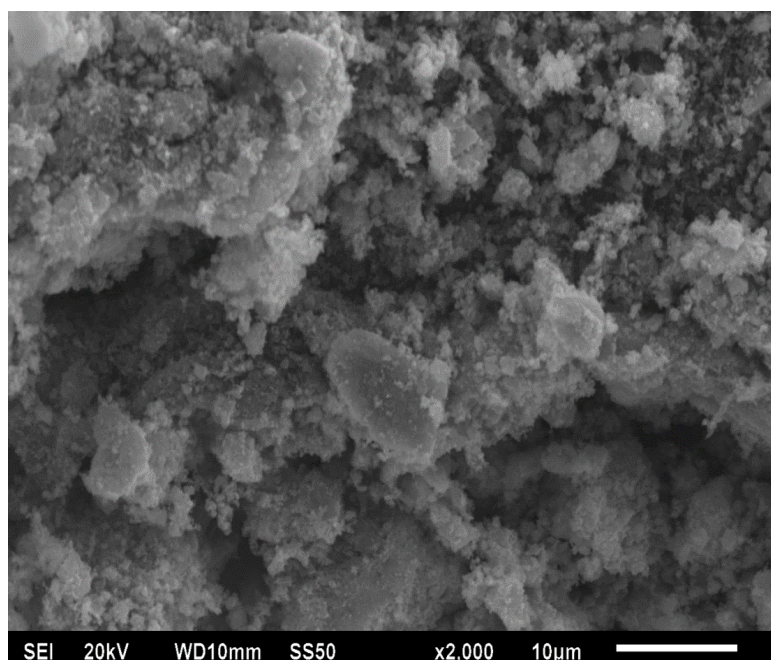


Figura 13. Micrografías SEM de ZnO-J4 y su estudio EDS, respectivamente.

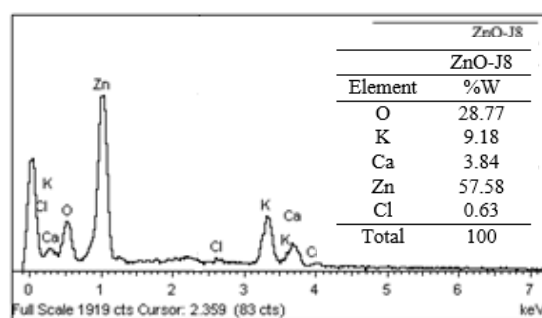
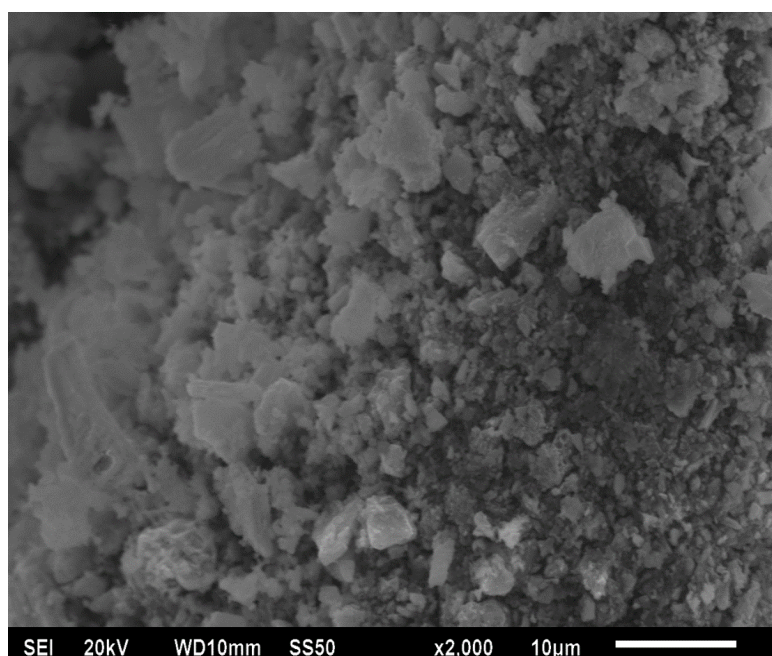


Figura 14. Micrografías SEM de ZnO-J8 y su estudio EDS, respectivamente.

Como se mencionó anteriormente el estudio revela una composición elemental similar entre las tres muestras, sin embargo, dependiendo del extracto utilizado, las concentraciones de K, Ca y Cl varían, aumentando a medida que la concentración del extracto aumenta. Dichos elementos están presentes en la composición natural de la flor *Hibiscus sabdariffa* [103]. Además, los valores mostrados por estos estudios EDS corroboran la presencia de Zn y O en todas las muestras.

3.4.2. Espectroscopia de fotoelectrones de rayos X (XPS)

Para elucidar y complementar el estudio de la composición química acerca de las muestras sintetizadas se llevó a cabo el estudio de XPS.

En la Figura 15 (A) se muestra el espectro completo que corresponde a las muestras de ZnO sintetizadas donde solo se observaron los elementos Zn y O. Se utilizó la energía del pico de O1s a 531 eV como punto de referencia. En la Figura 15 (A) se observa el espectro de XPS donde se localizan los elementos presentes en la muestra, de la estructura del ZnO, es decir, se obtuvieron los picos principales que corresponden a [109, 110]:

- O1S (531eV)
- C1S (286 eV)
- Zn3d (11eV)
- Zn3p (89eV)
- Zn3s (141eV)
- Zn_{LMM} (499 eV)
- Zn2p_{1/2} (1022eV)

- $\text{Zn}2p_{3/2}$ (1045eV).

Los dos picos fuertes correspondientes a $\text{Zn}2p_{3/2}$ y $\text{Zn}2p_{1/2}$ se observan claramente en el XPS de alta resolución para el Zn en la Figura 15 (C), valores que coinciden con las energías de unión de Zn^{2+} ion [106].

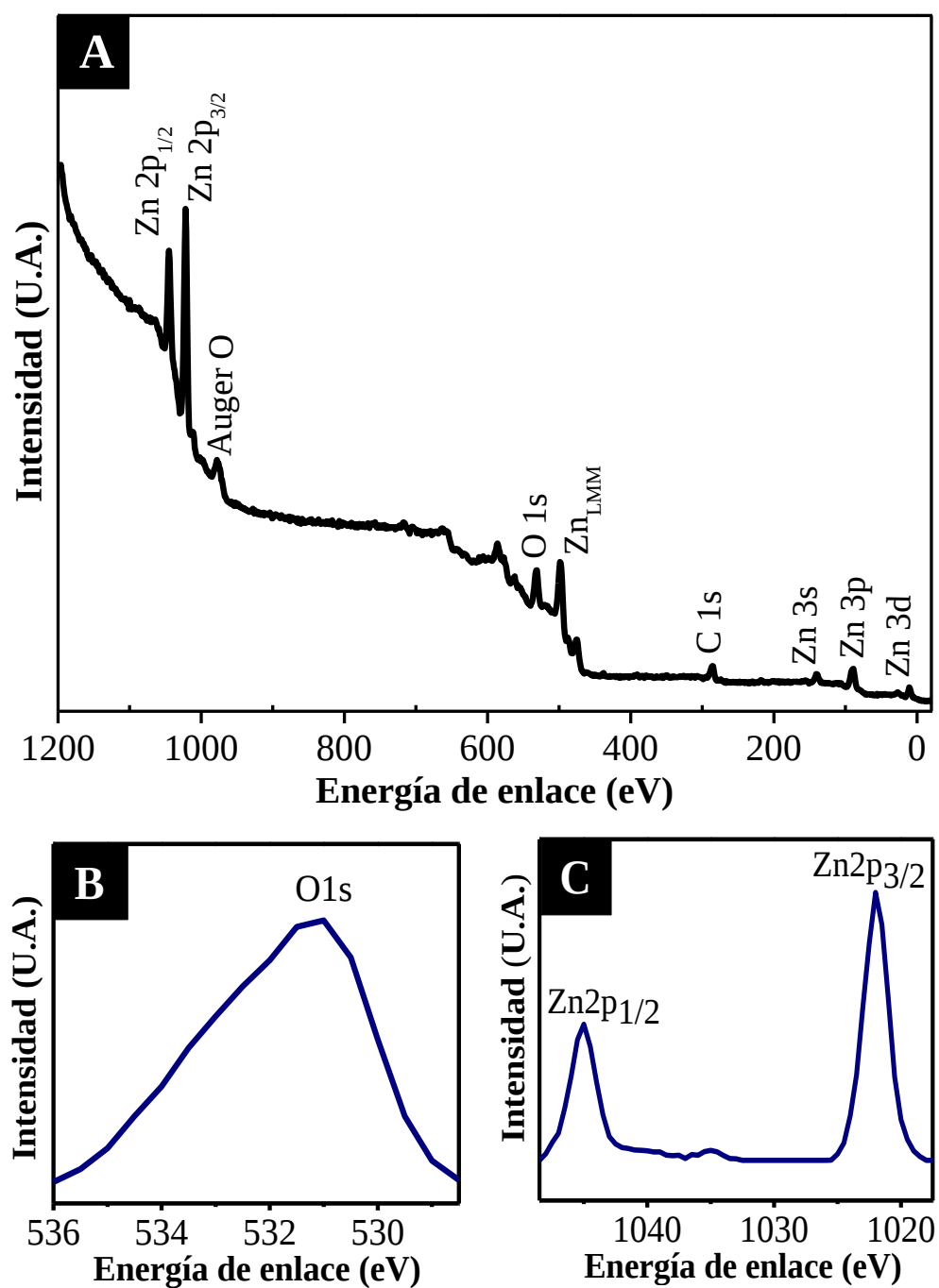


Figura 15. XPS de nanopartículas de ZnO (A), XPS de alta resolución de O (B) y XPS de alta resolución de Zn (C).

3.5. Estudio de morfología de nanopartículas de ZnO

En la Figura 16, 17 y 18 se muestran los resultados de la caracterización por Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM) de las muestras de las nanopartículas de ZnO sintetizadas utilizando diferentes concentraciones de extracto. A partir del análisis de las distintas micrografías de TEM y en complemento con los cálculos de tamaño de partícula con apoyo del DRX se puede observar cómo la concentración de extracto tiene una influencia directa en la morfología y especialmente en el tamaño de las nanoestructuras de ZnO. Para el estudio del tamaño de nanopartículas de ZnO se estuvieron analizando el tamaño de más de 250 nanopartículas utilizando ImagenJ, mostrándose la distribución de tamaño encontrada para cada una de las muestras. En la Fig. 16 se puede apreciar la micrografía de ZnO-J1, en la cual se distinguen formas irregulares con muy poca tendencia a formar semi-círculos (ovoides) y con el estudio de distribución de tamaños se distinguen nanopartículas que van desde los 20 a los 40 nm.

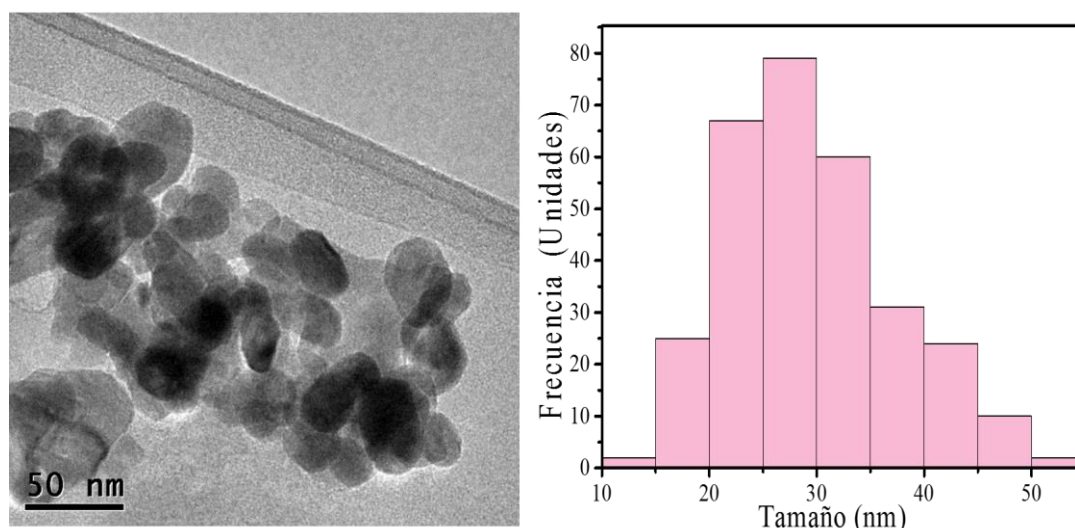


Figura 16. Micrografías y distribución de tamaño de nanopartículas de ZnO-J1.

En las muestras que utilizaron mayor concentración de extracto (ZnO-J4 y ZnO-J8), tienden a formar nanopartículas de ZnO más homogéneas en su forma y tamaño, que presentan mayores aglomeraciones con tamaños que varían de 5 a 12 nm

principalmente, como se pueden apreciar en la Figura 17 y 18. Se puede decir que a través del estudio de TEM la muestra de ZnO-J8 fue la que presentó tamaños más pequeños (Figura 18), esto se debe a la cantidad de compuestos bioactivos presentes en el extracto, dando mayor estabilidad en el proceso de síntesis.

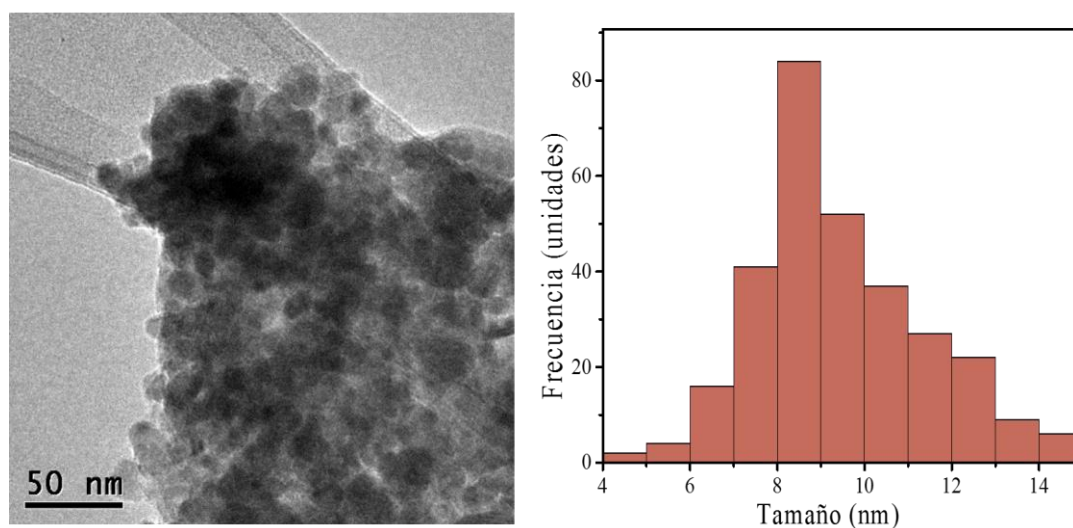


Figura 17. Micrografías y distribución de tamaño de nanopartículas de ZnO-J4.

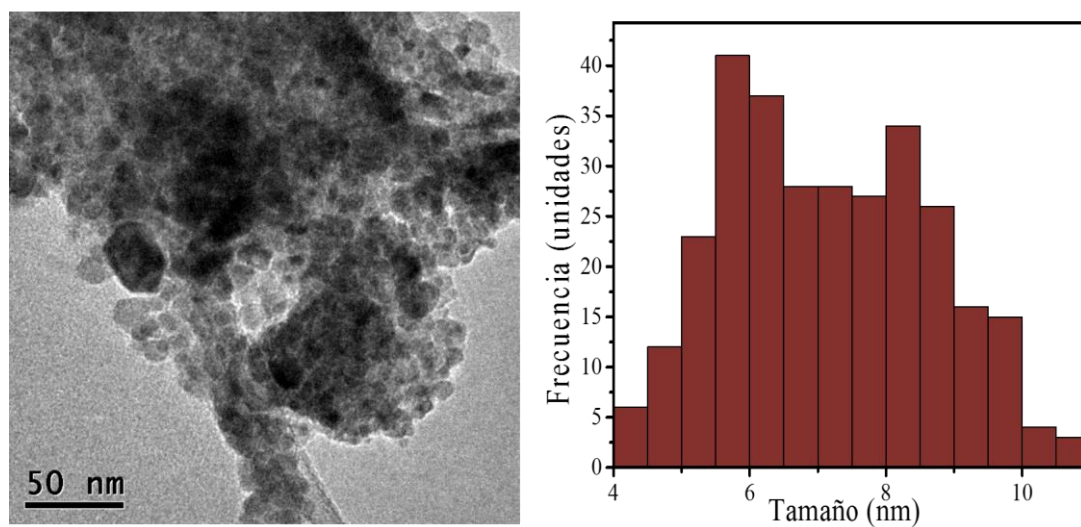


Figura 18. Micrografías y distribución de tamaño de nanopartículas de ZnO-J8.

Las micrografías de HRTEM se muestran en la Figura 19, donde se puede apreciar aún más el efecto en la morfología y los tamaños de las nanopartículas producido por la concentración de extracto utilizada en la síntesis. Además, se observa claramente el plano (101), para las tres muestras con un espacio interplanar de 0.24 nm, directamente asociado con el sistema cristalino hexagonal de ZnO, lo cual, nos comprueba que tenemos ZnO. Los patrones SAED se muestran en los cuadros de la Fig. 19 (A, C y E), que se indexaron según la estructura hexagonal (P63m), número de tarjeta JCPDS 36-1451, donde se pueden ver los anillos de difracción 1, 2, 3 y 4, correspondientes a los planos (100), (101), (102) y (101) respectivamente.

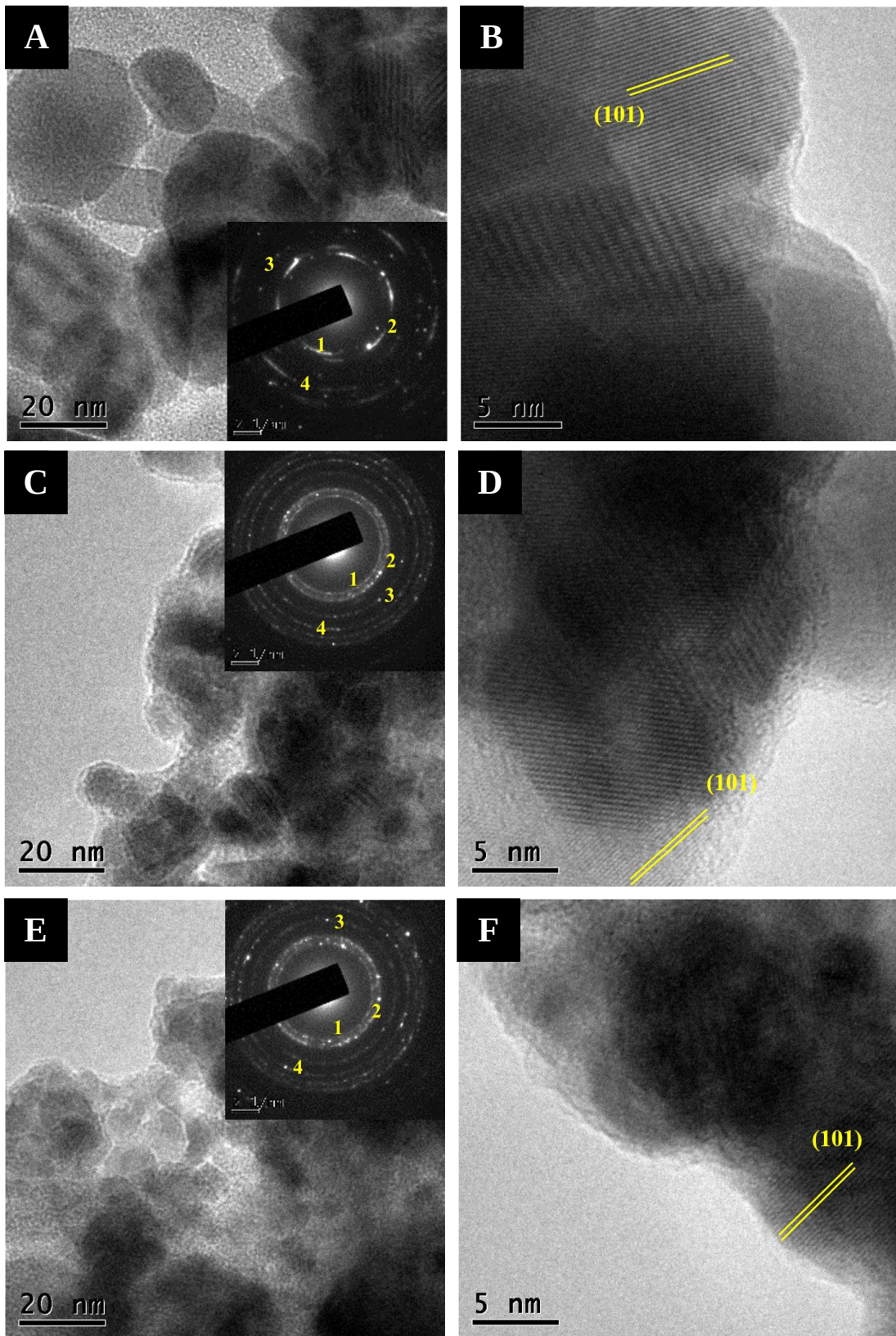


Figura 19. Morfología de nanopartículas de ZnO a través de HRTEM, donde ZnO-J1 (A-B), ZnO-J4 (C-D) y ZnO-J8 (E-F). Los recuadros muestran el patrón de difracción de electrones de A, C y E, respectivamente.

3.6. Determinación de banda prohibida

Las muestras se analizaron a través de UV-Vis, observándose las señales de absorbancia más intensas entre 350 y 400 nm, que varían según la cantidad de extracto utilizado en la síntesis de ZnO; para ZnO-J1 la encontramos en 373 nm, mientras que para ZnO-J4 se puede observar la señal más intensa en aproximadamente 356 nm y 349 nm para ZnO-J8, como se observa en la Figura 20.

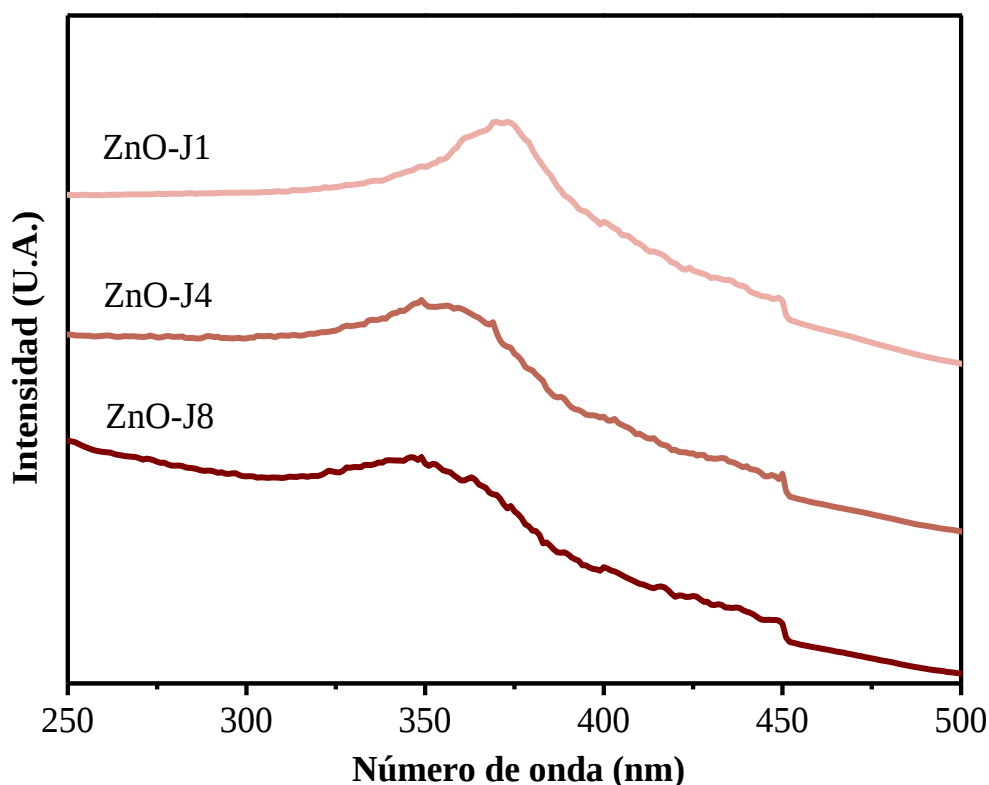


Figura 20. Espectro de absorción de nanopartículas de ZnO.

Estas señales se utilizaron para determinar el intervalo de banda de la ecuación de Tauc [111]. Los valores obtenidos para el intervalo de banda fueron 2.96, 2.86 y 2.77 eV para ZnO-J1, ZnO-J4 y ZnO-J8 como se ve en la Figura 21 (A, B y C), respectivamente. Estos valores son similares a los reportados previamente para las nanopartículas de ZnO [112]. Las variaciones en el intervalo de banda pueden deberse a la presencia de los diferentes compuestos orgánicos o iones de K, Ca y Cl presentes en las muestras de

ZnO, como se puede ver en la Figura 12, 13 y 14 a través del estudio EDS. De esta forma, se observó una relación entre la energía del intervalo de banda y el contenido de iones, es decir, los valores del intervalo de banda disminuyen a medida que aumenta la concentración de iones en la muestra.

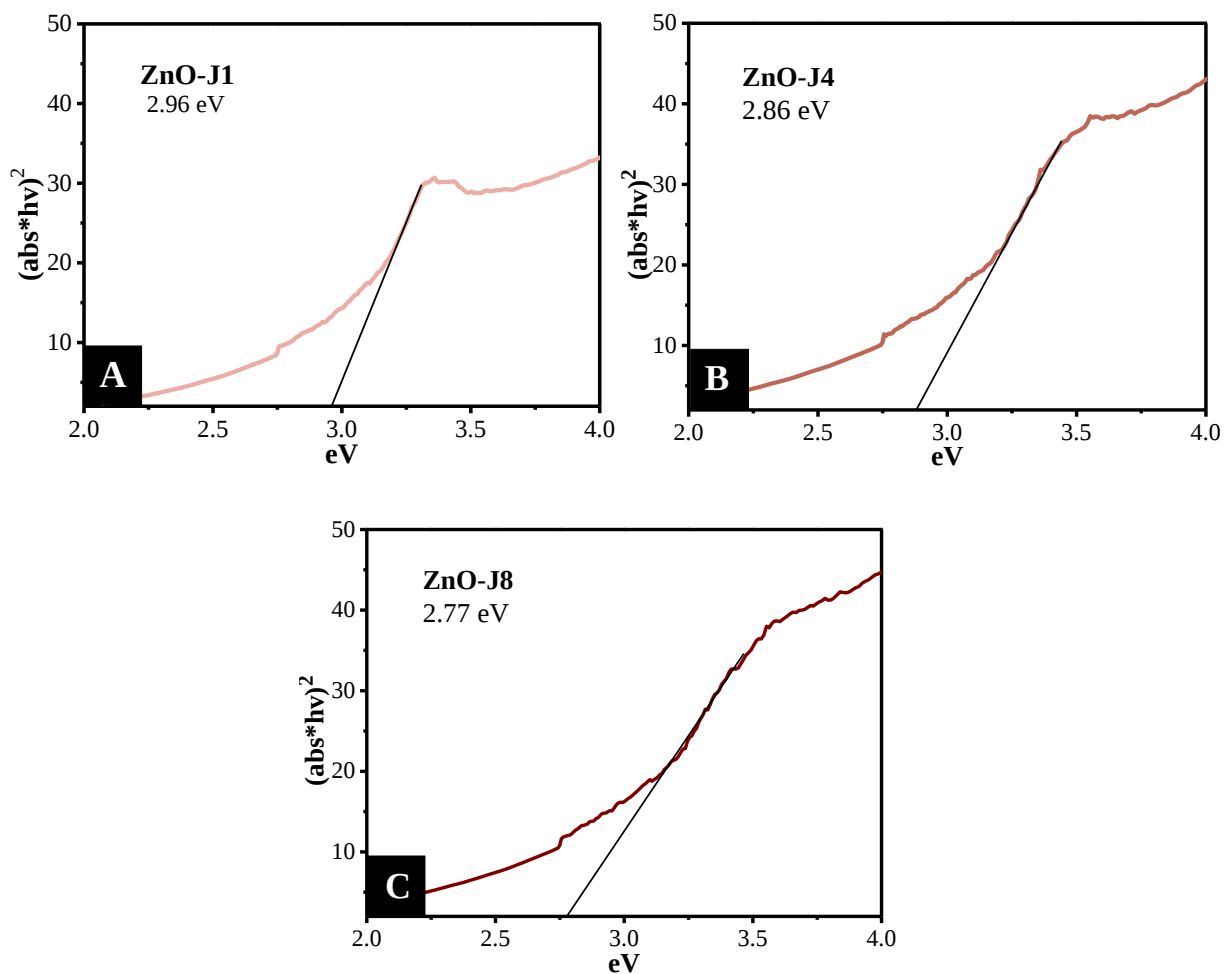


Figura 21. Determinación de la banda prohibida (A, B and C).

3.7. Actividad fotocatalítica

Se muestra el estudio de la actividad fotocatalítica de la síntesis verde de nanopartículas de ZnO con extracto de *Hibiscus sabdariffa* mediante la degradación del azul de metileno bajo irradiación de luz ultravioleta. La Figura 22 (A, B, C) muestra los cambios de adsorción UV-vis en presencia de los fotocatalizadores ZnO-J1, ZnO-J4 y

ZnO-J8, donde un pico de absorbancia a 664 nm de la UV-vis de la solución de azul de metileno. La presencia del pico a 664 nm se atribuye a la absorbancia de las transiciones $n \rightarrow \pi^*$ del tinte [113]. De acuerdo con los cambios en la intensidad de la absorbancia con respecto al tiempo, la decoloración de las soluciones de azul de metileno se produce en presencia de los fotocatalizadores después de 150 minutos y la mejor reacción fotocatalítica alcanzó una eficiencia del 97%.

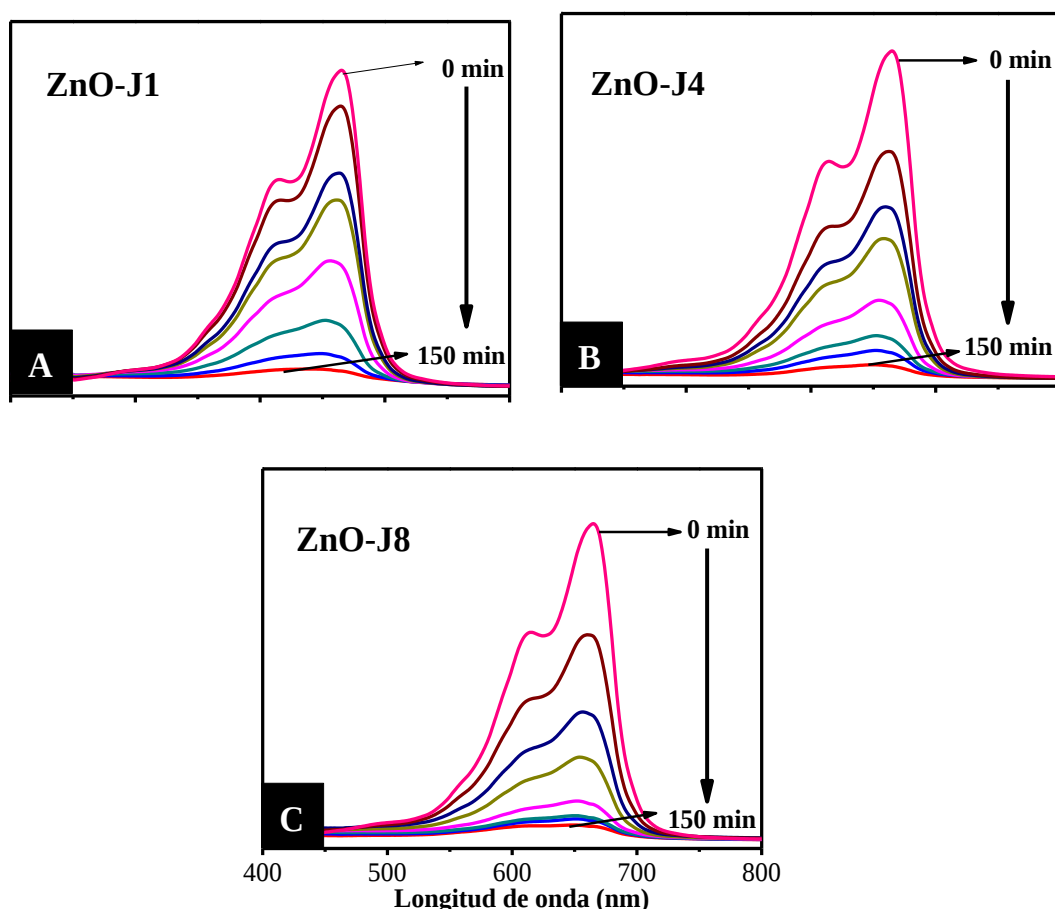


Figura 22. Los espectros de absorbancia de azul de metileno que se han degradado en 150 minutos con ZnO-J1 (A), ZnO-J4 (B) y ZnO-J8 (C).

En la Figura 23, se observan los porcentajes de degradación fotocatalítica del colorante azul de metileno en un reactor durante 90 minutos en todas las muestras (ZnO-J1, ZnO-J4 y ZnO-J8). La degradación se dividió en dos fases; en el primero, la solución de

tinte/catalizador se mantuvo bajo agitación constante durante 30 minutos (sin encender la lámpara UV) y se observó que cuanto mayor es la cantidad de extracto en la síntesis verde de nanopartículas de ZnO, mayor es la absorción. Mientras que en el segundo (lámpara UV encendida), se observa que la muestra ZnO-J8 exhibe la mayor actividad fotocatalítica (95%) en comparación con las muestras ZnO-J4 y ZnO-J1 (91% y 87%, respectivamente) durante 90 minutos. Estos resultados se atribuyen al tamaño promedio de las partículas y la presencia del extracto, que ya se ha informado que aumentan la eficiencia fotocatalítica.

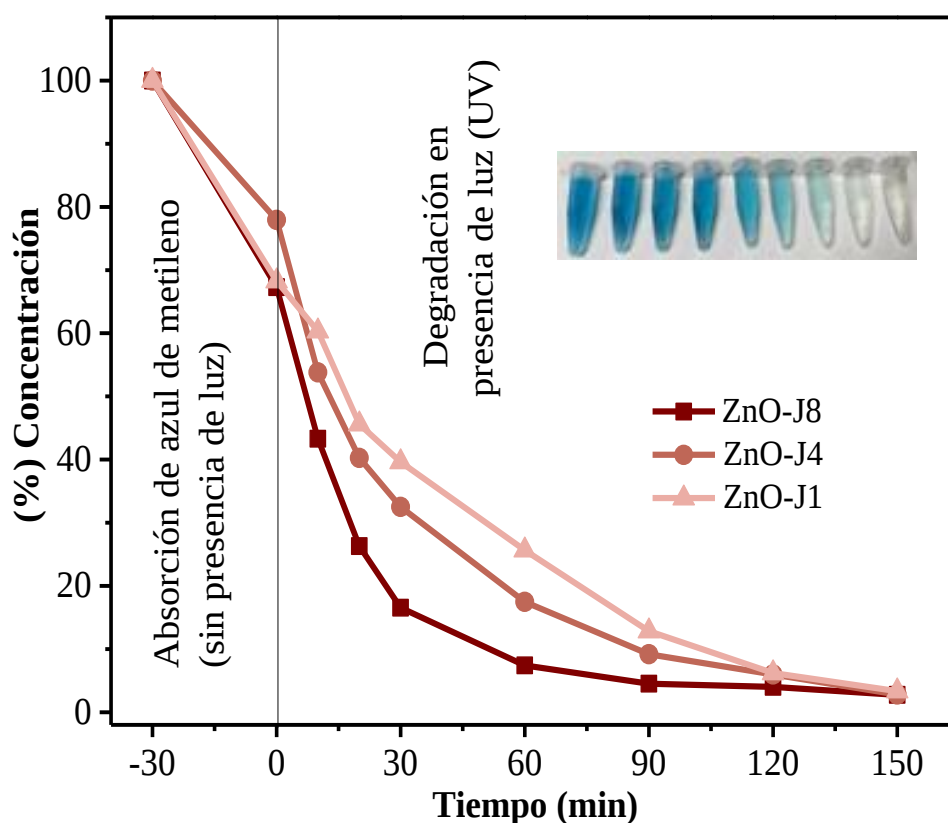


Figura 23. Porcentaje de degradación de azul de metileno para ZnO-J1, ZnO-J4 y ZnO-J8.

Para realizar un análisis cuantitativo de las tasas de degradación de azul de metileno, se realizó un estudio cinético fotocatalítico utilizando un modelo de pseudo primer orden con la ecuación:

$$\ln (C_t / C_0) = -kt$$

donde C_0 es la concentración de azul de metileno al principio ($t = 0$ min), C_t es la concentración en cualquier momento t y k es la constante de velocidad del pseudo primer orden [114, 115]. Como se ve en la Figura 24 (B), las constantes de velocidad (k) para ZnO-J1, ZnO-J4 y ZnO-J8 fueron 0.0182, 0.0191 y 0.0197, respectivamente. Se encontró que la actividad fotocatalítica de la muestra ZnO-J8 era la más alta de todas las muestras.

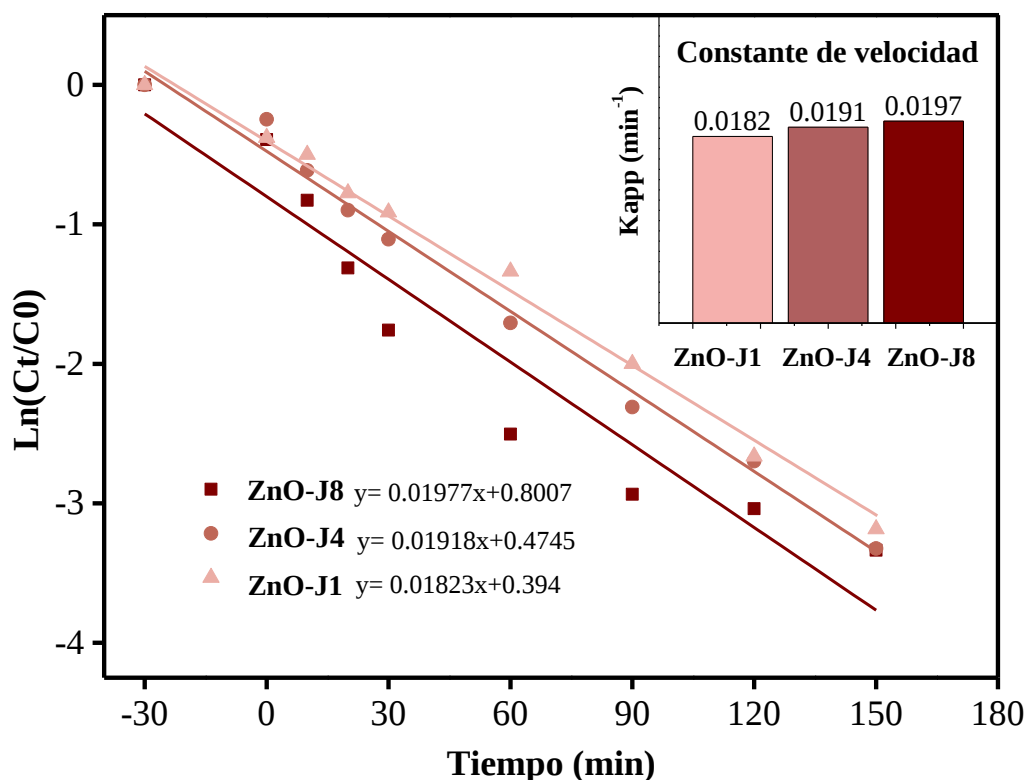


Figura 24. Constantes de velocidad (k) para ZnO-J1, ZnO-J4 y ZnO-J8.

Estos resultados confirman que los de ZnO se obtuvieron con éxito utilizando extracto de flor de *Hibiscus sabdariffa*, con excelentes propiedades fotocatalíticas cuando, en comparación con los nanopartículas de ZnO sintetizados con otros agentes reductores verdes. P.ej. *Azadirachta indica* [116] y *Corymbia citriodora* [117]; que degradó 82% y 83.45% de azul de metileno en 90 minutos.

La Tabla 2 se muestra una comparación con otros estudios de ZnO realizados para la degradación de contaminantes orgánicos.

Tabla 2. Comparación de estudios realizados para la degradación de contaminantes orgánicos utilizando ZnO.

Material	Método de síntesis	Entidad	Contaminante	Eficiencia Degradación	Tiempo de degradación	Referencia
ZnO	Sintetizado	<i>Hibiscus</i>	Azul de metileno	97%	150 min	Este trabajo
	Biológicamente	<i>sabdariffa</i>				
	Sintetizadas	—	Azul de metileno	78.50%	120 min	[118]
	químicamente	—	Azul de metileno	37%	120 min	[119]
		<i>Pithecellobium dulce peel</i>	Azul de metileno	63%	120 min	[120]
		<i>Pyrus pyrifolia</i>	Azul de metileno	80.30%	210 min	[121]
		<i>Suaeda japónica Makino</i>	Azul de metileno	54%	60 min	[122]
		<i>corriandrum sativum</i>	Antraceno	81.90%	240 min	[123]
	Sintetizado	<i>Plectranthus amboinicus</i>	Rojo de metilo	92.45%	180 min	[124]
	biológicamente	<i>Scutellaria baicalensis</i>	Azul de metileno	98.6	210 min	[125]
		<i>Corymbia citriodora</i>	Azul de Metileno	83.45%	90 min	[117]
		<i>Nephelium Lappaceum L.</i>	Naranja de metilo	83.99%	120 min	[126]

3.8. Mecanismo de la actividad fotocatalítica

En la Figura 25 se observa el mecanismo de la actividad fotocatalítica del azul de metileno y cómo interactúan las nanopartículas de ZnO en la degradación de colorantes. En la síntesis verde de las nanopartículas de ZnO algunas moléculas orgánicas del extracto podrían quedar funcionalizadas en la superficie de las nanopartículas provocando una adsorción de las moléculas del azul de metileno debido a las interacciones π - π con los anillos aromáticos de las moléculas del extracto. En la etapa inicial de la fotodegradación, los colorantes son adsorbidos por las nanopartículas de ZnO y luego son excitados por la luz UV. 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 la lámpara UV, la cual es mayor que la energía de la banda (banda prohibida), promoviendo que un electrón vaya desde la banda de valencia a la banda de conducción creando una vacante electrónica o un hueco en la banda de valencia. Es decir, el par electrón-agujeros fotoinducidos ayudan en las reacciones redox contra la superficie del catalizador y producen radicales libres como el hidroxilo ($OH^\cdot$) e iones superóxido (O_2^-). Estas especies actúan como un poderoso oxidante para mineralizar el contaminante orgánico, además de obtener CO_2 y H_2O como productos [55,56, 127-129].

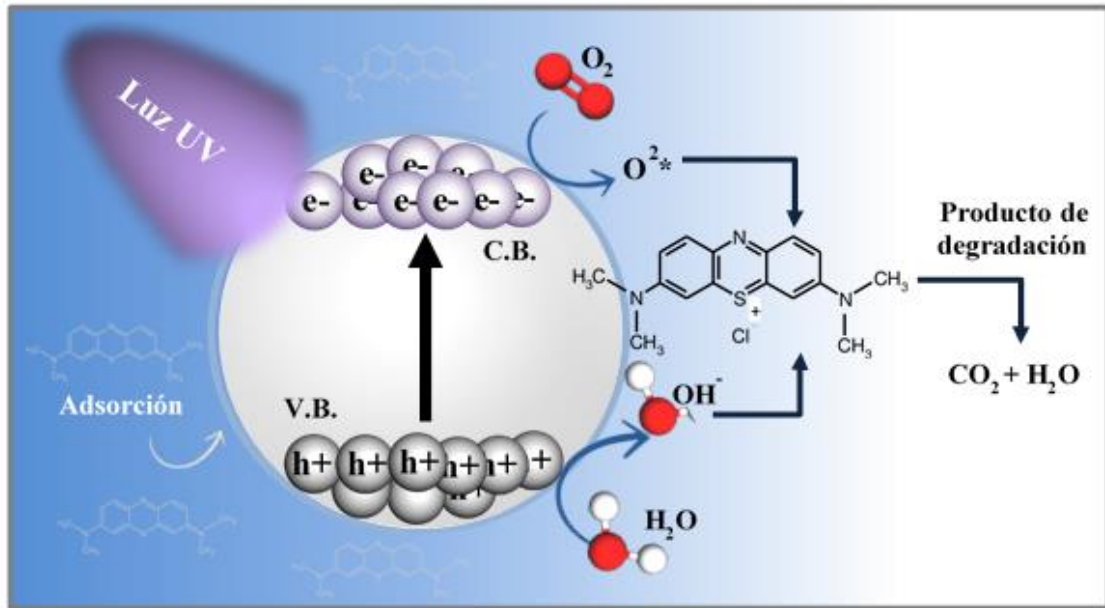


Figura 25. Esquema general del óxido de zinc en la reducción de azul de metileno por el método de fotocatalisis.

CONCLUSIONES

En este trabajo se detalla la síntesis de nanopartículas de ZnO a través de la síntesis verde mediante el uso de extracto de flor de *Hibiscus sabdariffa*. El tamaño y la homogeneidad de las nanopartículas de ZnO se vieron influenciados por la concentración de extracto utilizado durante la síntesis.

Se puede concluir que este método de síntesis es más simple y menos tóxico, ya que se reducen los desechos y contaminantes durante el proceso de obtención del ZnO. Los extractos de la flor de *Hibiscus sabdariffa* poseen un alto contenido de moléculas orgánicas como ácidos orgánicos, antocianinas, polisacáridos y flavonoides, las cuales pueden actuar como un agente reductor y estabilizador al mismo tiempo. Además, el procedimiento que utilizamos nos ha permitido modificar (funcionalizar) las nanopartículas de ZnO lo que nos permite mejorar su eficiencia fotocatalítica.

Las muestras obtenidas de ZnO se caracterizaron mediante Espectroscopia de Infrarrojo por Transformada de Fourier (FTIR) donde se aprecia la vibración del enlace Zn-O a 618 cm^{-1} ; complementariamente mediante Difracción de Rayos X (XRD) se constató que el material tiene fase cristalina hexagonal (Wurzita), adecuada para aplicaciones fotocatalíticas. Por medio de XPS y EDS se concluye el estudio de la composición química, observándose la presencia de Zn y O en los materiales sintetizados. La morfología del ZnO varía en su forma semicircular y distribución de sus tamaños dependiendo del extracto utilizado, los cuales van de los 30 a los 8 nm. A su vez, los valores de la banda prohibida fueron disminuyendo de 2.96 a 2.77 eV conforme aumentaba la concentración de extracto.

Estos materiales presentaron buena actividad fotocatalítica, degradando el 97% de azul de metileno en 150 minutos, sin embargo, para la muestra ZnO-J8 presentó el mejor

comportamiento degradando el 95% del colorante en 90 minutos, este comportamiento de ZnO-J8 es atribuible al tamaño promedio de partículas y presencia en mayor cantidad de ciertas impurezas, las cuales en este caso benefician a la fotocatalisis.

Con este trabajo se optimizan los tiempos de degradación de este contaminante al variar el uso de extractos de especies vegetales como agentes reductores en la síntesis de este tipo de nanopartículas. El estudio de actividad catalítica se hizo a concentración constante de 15 ppm de azul de metileno y una concentración constante del catalizador, debido a que se está prestando atención al efecto de la concentración del extracto utilizado para la síntesis verde de nanopartículas de ZnO. Para futuros trabajos se puede variar la concentración de colorante, el tipo de colorante y la concentración de nanopartículas de ZnO para estudiar de fondo la cinética de degradación.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] Siripireddy B, Mandal BK. Facile green synthesis of zinc oxide nanoparticles by *Eucalyptus globulus* and their photocatalytic and antioxidant activity. *Adv Powder Technol* 2017; 28:785-797.
- [2] Akpan UG, Hameed BH. Parameters affecting the photocatalytic degradation of dyes using TiO₂-based photocatalysts: a review. *J Hazard Mater* 2009;170:520-529.
- [3] Gürses A, Açıkyıldız M, Güneş K, Gürses MS. Classification of dye and pigments. In *Dyes and Pigments*. Springer, cham. 2016:31-45.
- [4] Garg P, Kumar S, Choudhuri I, Mahata A, Pathak B. Hexagonal Planar CdS Monolayer Sheet for Visible Light Photocatalysis. *J Phys Chem C* 2016;120:7052-7060.
- [5] Zhang G, Zhou Y, Fan X, Zou J, Dong W, Xu X. Efficient and robust visible light photocatalytic H₂ production based on CdSe quantum dots sensitized titania. *Int J Hydrogen Energy* 2017;42:19877-19884.
- [6] Li X, Peng T, Zhang Y, Wen Y, Nan Z. A new efficient visible-light photocatalyst made of SnO₂ and cyclized polyacrylonitrile. *Mater Res Bull* 2018;97:517-522.
- [7] Castro-Beltrán A, Luque PA, Garrafa-Gálvez HE, Vargas-Ortiz RA, Hurtado-Macías A, Olivas A, Almaral-Sánchez JL, Alvarado-Beltrán CG. Titanium butoxide molar ratio effect in the TiO₂ nanoparticles size and methylene blue degradation. *Optik* 2018;157:890-894.
- [8] Gupta VK, Fakhri A, Azad M, Agarwal S, Synthesis and characterization of Ag doped ZnS quantum dots for enhanced photocatalysis of Strychnine as a poison: Charge transfer behavior study by electrochemical impedance and time-resolved photoluminescence spectroscopy. *J Colloid Interface Sci* 2018;510:95-102.
- [9] Lee KM, Lai CW, Ngai KS, Juan JC. Recent developments of zinc oxide based photocatalyst in water treatment technology: A review, *Water Res* 2016;88:428-448.

- [10] Zubair M, Razzaq A, Grimes CA, In SI. Cu₂ZnSnS₄ (CZTS)-ZnO: A noble metal-free hybrid Z-scheme photocatalyst for enhanced solar-spectrum photocatalytic conversion of CO₂ to CH₄. J CO₂ Util 2017;20:301-311.
- [11] Rokhsat E, Akhavan O. Improving the photocatalytic activity of graphene oxide/ZnO nanorod films by UV irradiation. Appl Surf Sci 2016;371:590-595.
- [12] Zhang N, Shan C, Tan H, Zhao Q, Black-colored ZnO nanowires with enhanced photocatalytic hydrogen evolution. Nanotechnology 2016; 27:22.
- [13] Wang J, Xia Y, Dong Y, Chen R, Xiang L, Komarneni S. Defect-rich ZnO nanosheets of high surface area as an efficient visible-light photocatalyst. Appl Catal B Environ 2016;192:8-16.
- [14] Jaramillo-Páez C, Navío JA, Hidalgo MC, Macías M, High UV-photocatalytic activity of ZnO and Ag/ZnO synthesized by a facile method. Catal Today 2017;284:121-128.
- [15] Kumaresan N, Ramamurthi K, Babu RR, Sethuraman K, Babu SM, Hydrothermally grown ZnO nanoparticles for effective photocatalytic activity. Appl Surf Sci 2017;418:138-146.
- [16] Znaidi L, Chauveau T, Tallaire A, Liu F, Rahmani M, Bockelee V, Vrel D, Doppelt P. Textured ZnO thin films by sol–gel process: Synthesis and characterizations. Thin Solid Films 2016;617:156-160.
- [17] Hassanpour A, Bogdan N, Capobianco JA, Bianucci P. Hydrothermal selective growth of low aspect ratio isolated ZnO nanorods. Mater Des 2017;119:464-469, 2017.
- [18] Tang J, Wang H, Gomez A, Controlled nanoparticle synthesis via opposite-polarity electrospray pyrolysis. J Aerosol Sci 2017;113:201-211.
- [19] Dobrucka R, Długaszewska J. Biosynthesis and antibacterial activity of ZnO nanoparticles using *Trifolium pratense* flower extract. Saudi J Biol Sci 2016;23:517-523.

- [20] Karnan T, Selvakumar SAS. Biosynthesis of ZnO nanoparticles using rambutan (*Nephelium lappaceum* L.) peel extract and their photocatalytic activity on methyl orange dye. J Mol Struct 2016;1125:358-365.
- [21] Ali BH, Wabel NA, Blunden G. Phytochemical, pharmacological and toxicological aspects of *Hibiscus sabdariffa* L.: a review. Phytother Res 2005;19:369-375.
- [22] Thovhogi N, Diallo A, Gurib-Fakim A, Maaza M. Nanoparticles green synthesis by *Hibiscus sabdariffa* flower extract: main physical properties. J Alloys Compd 2015;647:392-396.
- [23] Mishra P, Ray S, Sinha S, Das B, Khan MI, Behera SK, Mishra A. Facile bio-synthesis of gold nanoparticles by using extract of *Hibiscus sabdariffa* and evaluation of its cytotoxicity against U87 glioblastoma cells under hyperglycemic condition. Biochem Eng J 2016;105:264-272.
- [24] Thovhogi N, Park E, Manikandan E, Maaza M, Gurib-Fakim A.. Physical properties of CdO nanoparticles synthesized by green chemistry via *Hibiscus Sabdariffa* flower extract. J Alloys Compd 2016;655:314-320.
- [25] Chu HJ, Lee CY, Tai NH. Green reduction of graphene oxide by *Hibiscus sabdariffa* L. to fabricate flexible graphene electrode. Carbon 2014;80:725-733.
- [26] Bala N, Saha S, Chakraborty M, Maiti M., Das S, Basu R., Nandy P. Green synthesis of zinc oxide nanoparticles using *Hibiscus sabdariffa* leaf extract: effect of temperature on synthesis, anti-bacterial activity and anti-diabetic activity. RSC Adv 2015;5:4993-5003.
- [27] Mahendiran D, Subash G, Selvan DA, Rehana D, Kumar RS, Rahiman AK. Biosynthesis of zinc oxide nanoparticles using plant extracts of aloe vera and *Hibiscus sabdariffa*: phytochemical, antibacterial, antioxidant and anti-proliferative studies. BioNanoScience 2017; 7:530-545

- [28] World Water Assessment Programme (United Nations), UN-Water. Water in a changing world (Vol. 1) 2009;Earthscan.
- [29] Black M. The atlas of water: mapping the World's most critical resource. Univ of California Press 2016.
- [30] Gusain R, Gupta K, Joshi P, Khatri OP. Adsorptive removal and photocatalytic degradation of organic pollutants using metal oxides and their composites: A comprehensive review. Adv Colloid Interface Sci 2019;102009.
- [31] Gupta V, Suhas K. Application of low-cost adsorbents for dye removal—A review. J Environ Manag 2009;90:2313-2342.
- [32] Sponza AD, Fernandez NJ, Yang D, Ortiz KA, Navarro AE. Comparative Sorption of methylene blue onto hydrophobic clays. Environ 2015;2:388-398.
- [33] Sen TK., Afroze S, Ang HM. Equilibrium, kinetics and mechanism of removal of methylene blue from aqueous solution by adsorption onto pine cone biomass of *Pinus radiata*. Water Air Soil Pollut 2011;218:499-515.
- [34] Robinson T, McMullan G, Marchant R, Nigam P. Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative. Bioresour Technol 2001;77:247-255.
- [35] Yagub MT, Sen TK, Afroze S, Ang HM. Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: a review. Adv Colloid Interface Sci 2014;209:172-184
- [36] Carvalho MC, Pereira C, Goncalves IC, Pinheiro HM, Santos AR, Lopes A, Ferra, MI. Assessment of the biodegradability of a monosulfonated azo dye and aromatic amines. Int Biodeter Biodegr 2008;62:96-103.
- [37]. Vandevivere PC, Bianchi R, Verstraete W. Treatment and reuse of wastewater from the textile wet-processing industry: Review of emerging technologies. J Chem Technol Biot 1998;72:289-302.

- [38]. Sharma MK, Sobti RC. Rec effect of certain textile dyes in *Bacillus subtilis*. *Mutat Res Genet Toxicol Environ Mutagen* 2000;465:27-38.
- [39] Forgacs E, Cserhati T, Oros G. Removal of synthetic dyes from wastewaters: a review. *Environ Int* 2004;30:953-971.
- [40] J. Saha, A. Begum, A. Mukherjee, S. Kumar, A novel green synthesis of silver nanoparticles and their catalytic action in reduction of Methylene Blue dye. *Sustainable Environment Research*, 27.5 (2017) 245-250.
- [41] Rafatullah M, Sulaiman O, Hashim R, Ahmad A. Adsorption of methylene blue on low-cost adsorbents: a review. *J Hazard Mater* 2010;177:70-80.
- [42] Altintig E, Altundag H, Tuzen M, Sari A. Effective removal of methylene blue from aqueous solutions using magnetic loaded activated carbon as novel adsorbent. *Chem Eng Res Des* 2017;122:151-163.
- [43] Kazak O, Eker YR, Akin I, Bingol H, Tor A. A novel red mud@ sucrose based carbon composite: Preparation, characterization and its adsorption performance toward methylene blue in aqueous solution. *J Environ Chem Eng* 2017;5:2639-2647.
- [44] León O, Muñoz-Bonilla A, Soto D, Pérez D, Rangel M, Colina M, Fernández-García M. Removal of anionic and cationic dyes with bioadsorbent oxidized chitosans. *Carbohydr Polym* 2018;194:375-383.
- [45] Moghaddam S, Moghaddam MA, Arami M. Coagulation/flocculation process for dye removal using sludge from water treatment plant: optimization through response surface methodology. *J Hazard Mater* 2010;175:651-657.
- [46] Choumane FZ, Benguella B, Maachou B, Saadi N. Valorisation of a bioflocculant and hydroxyapatites as coagulation-flocculation adjuvants in wastewater treatment of the steppe in the wilaya of Saida (Algeria). *Ecol Eng* 2017;107:152-159.
- [47] Ali, Gupta VK, Advances in water treatment by adsorption technology. *Nat Protoc* 2006;1.6:2661.

- [48] Saffaj N, Loukili H, Younssi SA, Albizane A, Bouhria M, Persin M, Larbot A. Filtration of solution containing heavy metals and dyes by means of ultrafiltration membranes deposited on support made of Moroccan clay. *Desalination* 2004;168:301-306.
- [49] Pinheiro HM, Touraud E, Thomas O. Aromatic amines from azo dye reduction: status review with emphasis on direct UV spectrophotometric detection in textile industry wastewaters. *Dyes Pigments* 2004;61:121-139.
- [50] Daoud F, Pelzer D, Zuehlke S, Spitteller M, Kayser O. Ozone pretreatment of process waste water generated in course of fluoroquinolone production. *Chemosphere* 2017;185:953-963.
- [51] Popli S, Patel UD. Destruction of azo dyes by anaerobic–aerobic sequential biological treatment: a review. *Int J Environ Sci Technol* 2015;12:405-420.
- [52] Salem IA, El-Maazawi MS. Kinetics and mechanism of color removal of methylene blue with hydrogen peroxide catalyzed by some supported alumina surfaces. *Chemosphere* 2000;41:1173-1180.
- [53] Yahya N, Aziz F, Jamaludin NA, Mutalib MA, Ismail AF, Salleh WNW, Ludin, NA. A review of integrated photocatalyst adsorbents for wastewater treatment. *J Environ Chem Eng* 2018;6:7411-7425.
- [54] Herrmann J-M. Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants. *Catal Today* 1999;53:115-29.
- [55] Chan SHS, Wu, Yeong T, Juan JC, The CY, Recent developments of metal oxide semiconductors as photocatalysts in advanced oxidation processes (AOPs) for treatment of dye waste-water. *J Chem Techn Biotech* 2011;86:1130-1158.
- [56] Sudha D, Sivakumar P. Review on the photocatalytic activity of various composite catalysts. *Chem Eng Processing: Process Intens* 2015;97:112-133.
- [57] Sagadevan S, Pal K, Chowdhury ZZ, Foley M. Controllable synthesis of Graphene/ZnO-nanocomposite for novel switching. *J Alloys Compd* 2017.

- [58] Upadhyay RK, Soin N, Roy SS. Role of graphene/metal oxide composites as photocatalysts, adsorbents and disinfectants in water treatment: A review. *Rsc Adv* 2014;4:3823-3851.
- [59] Kumar SS, Venkateswarlu, Rao PVR, Rao GN. Synthesis, characterization and optical properties of zinc oxide nanoparticles. *Int Nano Lett* 2013;3:30.
- [60] Hariharan C. Photocatalytic degradation of organic contaminants in water by ZnO nanoparticles: *App Catal A* 2006;304:55-61.
- [61] Ong CB, Ng LY, Mohammad AW. A review of ZnO nanoparticles as solar photocatalysts: synthesis, mechanisms and applications. *Renew Sust Energ Rev* 2018;81: 536-551.
- [62] Chang S, Qiu C. High photocatalytic performance of high concentration Al-doped ZnO nanoparticles. *Sep Purif Technol* 2017;172:236-241.
- [63] Ahmed S, Chaudhry SA, Ikram S. A review on biogenic synthesis of ZnO nanoparticles using plant extracts and microbes: a prospect towards green chemistry. *J Photoch Photobio B* 2017;166:272-284.
- [64] Singh A, Gautam PK, Verma, A, Singh V, Priya PS, Shivalkar S, Samanta SK. Green synthesis of metallic nanoparticles as effective alternatives to treat antibiotics resistant bacterial infections: A review. *Biotechnol Rep* 2020;25:e00427.
- [65] Schmidt H. Nanoparticles by chemical synthesis, processing to materials and innovative applications. *App Organomet Chem* 2001;15:331-343.
- [66] Mittal AK, Chisti Y, Banerjee UC. Synthesis of metallic nanoparticles using plant extracts. *Biotech adv* 2013;31:346-356.
- [67] Sarkar J, Ghosh M, Mukherjee A, Chattopadhyay D, Acharya K. Biosynthesis and safety evaluation of ZnO nanoparticles. *Bioproc Biosys Eng* 2014; 37: 165-171.
- [68] Anastas P, Eghbali N. Green chemistry: principles and practice. *Chem Soc Rev*, 39;2010:301-312.

- [69] Vishnukumar P, Vivekanandhan S, Misra M, Mohanty, AK. Recent advances and emerging opportunities in phytochemical synthesis of ZnO nanostructures. *Mater Sci Semicond Process* 2018;80:143-161.
- [70] Zikalala N, Matshetshe K, Parani S, Oluwafemi OS. Biosynthesis protocols for colloidal metal oxide nanoparticles. *Nano-Struct Nano-Objects* 2018;16:288-299.
- [71] Supraja N, Prasad, TNVKV, Krishna TG, David, E. Synthesis, characterization, and evaluation of the antimicrobial efficacy of *Boswellia ovalifoliolata* stem bark-extract-mediated zinc oxide nanoparticles. *Appl Nanosci* 2016;6:581-590.
- [72] Stan M, Popa A, Toloman D, Dehelean A, Lung I, Katona G. Enhanced photocatalytic degradation properties of zinc oxide nanoparticles synthesized by using plant extracts. *Mater Sci Semicond Process*, 2015;39:23-29.
- [73] Zhao ZY, Wang, MH, Liu TT. *Tribulus terrestris* leaf extract assisted green synthesis and gas sensing properties of Ag-coated ZnO nanoparticles. *Mater Lett* 2015;158:274-277.
- [74] Rana N, Chand S, Gathania AK. Green synthesis of zinc oxide nano-sized spherical particles using *Terminalia chebula* fruits extract for their photocatalytic applications. *Int Nano Lett* 2016;6:91-98.
- [75] Qu J, Yuan X, Wang X, Shao P. Zinc accumulation and synthesis of ZnO nanoparticles using *Physalis alkekengi* L. *Environ Pollut* 2011;159:1783-1788.
- [76] Sharma D, Sabela MI, Kanchi S, Mdluli PS, Singh G, Stenström TA, Bisetty K. Biosynthesis of ZnO nanoparticles using *Jacaranda mimosifolia* flowers extract: synergistic antibacterial activity and molecular simulated facet specific adsorption studies. *J Photoch Photobio B* 2016;162:199-207.
- [77] Azizi S, Ahmad MB, Namvar F, Mohamad R. Green biosynthesis and characterization of zinc oxide nanoparticles using brown marine macroalga *Sargassum muticum* aqueous extract. *Mater Lett* 2014;116:275-277.

- [78] Nagarajan S, Kuppusamy KA. Extracellular synthesis of zinc oxide nanoparticle using seaweeds of gulf of Mannar, India. *J Nanobiotech* 2013;11:39.
- [79] Kundu, D, Hazra C, Chatterjee A, Chaudhari A, Mishra S. Extracellular biosynthesis of zinc oxide nanoparticles using *Rhodococcus pyridinivorans* NT2: multifunctional textile finishing, biosafety evaluation and in vitro drug delivery in colon carcinoma. *J Photoch Photobio B* 2014;140:194-204.
- [80] Rauf MA, Owais M, Rajpoot R, Ahmad F, Khan N, Zubair S. Biomimetically synthesized ZnO nanoparticles attain potent antibacterial activity against less susceptible *S. aureus* skin infection in experimental animals. *RSC Adv* 2017;7:36361-36373.
- [81] Selvarajan E, Mohanasrinivasan V. Biosynthesis and characterization of ZnO nanoparticles using *Lactobacillus plantarum* VITES07. *Mater Lett* 2013;112:180-182.
- [82] Raliya R, Tarafdar JC. ZnO nanoparticle biosynthesis and its effect on phosphorous-mobilizing enzyme secretion and gum contents in Clusterbean (*Cyamopsis tetragonoloba* L.). *Agric Res* 2013;2:48-57.
- [83] Kalpana VN, Kataru, BAS, Sravani N, Vigneshwari T, Panneerselvam A, Rajeswari VD. Biosynthesis of zinc oxide nanoparticles using culture filtrates of *Aspergillus niger*: Antimicrobial textiles and dye degradation studies. *OpenNano* 2018;3:48-55.
- [84] Grajeda-Iglesias C, Figueroa-Espinoza MC, Barouh N, Baréa B, Fernandes A, de Freitas V, Salas E. Isolation and characterization of anthocyanins from *Hibiscus sabdariffa* flowers. *J Nat Prod* 2016;79:1709-1718
- [85] Mahadevan N, Kamboj P. *Hibiscus sabdariffa* Linn.—an overview 2009.
- [86] Alaga TO, Edema MO, Atayese AO, Bankole MO. Phytochemical and in vitro antibacterial properties of *Hibiscus sabdariffa* L (Roselle) juice. *J Med Plant Res* 2014;7:339-344.
- [87] Obouayeba AP, Djyh NB, Diabate S, Djaman AJ, N'guessan JD, Kone M, Kouakou TH. Phytochemical and antioxidant activity of roselle (*Hibiscus sabdariffa* L.) petal extracts. *Res J Pharm Biol Chem Sci* 2014;5:1453-1465.

- [88] Guardiola S, Mach N. Therapeutic potential of *Hibiscus sabdariffa*: a review of the scientific evidence. *Endocrinología y Nutrición (English Edition)* 2014;61;274-295.
- [89] Patel, S. *Hibiscus sabdariffa*: An ideal yet under-exploited candidate for nutraceutical applications. *Biomed Prevent Nutri* 2012;4:23-27.
- [90]. Borrás-Linares I, Fernández-Arroyo S, Arráez-Roman D, Palmeros-Suárez PA, Del Val-Díaz R, Andrade-González I, Segura-Carretero A. Characterization of phenolic compounds, anthocyanidin, antioxidant and antimicrobial activity of 25 varieties of Mexican Roselle (*Hibiscus sabdariffa*). *Ind Crops Prod* 2015;69:385-394.
- [91] SIAP, Sistema de Información Agropecuaria (2012) Secretaría de Agricultura, Ganadería, Desarrollo Rural, Pesca y Alimentación (SAGARPA). Anuario Estadístico 2012. México, D. F.
- [92] Ariza-Flores R, Serrano-Altamirano V, Navarro-Galindo S, Ovando-Cruz ME, Vazquez-Garcia E, Barrios-Ayala A, Antonio Otero-Sanchez M. Mexican varieties of Jamaica (*Hibiscus sabdariffa* L.) “Alma blanca” and “Rosaliz” light colored, and “Cotzaltzin” and “Tecoanapa” red colored. *Rev Fitotec Mex* 2014;37:181-185.
- [93] Çolak H, Karaköse E. Green synthesis and characterization of nanostructured ZnO thin films using *Citrus aurantifolia* (lemon) peel extract by spin-coating method. *J Alloys Compd* 2017;690:658-662.
- [94] Ramirez-Rodrigues MM, Plaza ML, Azeredo A, Balaban MO, Marshall MR. Physicochemical and phytochemical properties of cold and hot water extraction from *Hibiscus sabdariffa*. *J Food Sci* 2011;76:C428-C435.
- [95] Cissé M, Bohuon, P, Sambe F, Kane C, Sakho M, Dornier M. Aqueous extraction of anthocyanins from *Hibiscus sabdariffa*: Experimental kinetics and modeling. *J Food Eng* 2012;109:16-21.
- [96] Ademiluyi AO, Oboh G, Agbebi OJ, Akinyemi AJ. Anthocyanin-rich red dye of *Hibiscus sabdariffa* calyx modulates cisplatin-induced nephrotoxicity and oxidative stress in rats. *Int J Biomed Sci* 2013;9:243.

- [97] Matinise N, Fuku XG, Kaviyarasu K, Mayedwa N, Maaza M. ZnO nanoparticles via *Moringa oleifera* green synthesis: physical properties & mechanism of formation. *App Surf Sci* 2017;406:339-347.
- [98] Yang C, Li Q, Tang L, Xin K, Bai A, Yu Y. Synthesis, photocatalytic activity, and photogenerated hydroxyl radicals of monodisperse colloidal ZnO nanospheres. *Appl Surf Sci* 2015;357:1928-1938.
- [99] Aminuzzaman M, Ying LP, Goh WS, Watanabe A. Green synthesis of zinc oxide nanoparticles using aqueous extract of *Garcinia mangostana* fruit pericarp and their photocatalytic activity. *Bull Mater Sci* 2018;41:50.
- [100] Taib SHM, Shameli K, Nia PM, Etesami M, Miyake M, Ali RR, Izadiyan Z. Electrooxidation of nitrite based on green synthesis of gold nanoparticles using *Hibiscus sabdariffa* leaves. *J Taiwan Inst Chem Eng* 2019;95:616-626.
- [101] Luque PA, Nava O, Soto-Robles CA, Vilchis-Nestor AR, Garrafa-Galvez HE, Castro-Beltran. Effects of *Daucus carota* extract used in green synthesis of zinc oxide nanoparticles. *J Mater Sci Mater Electron* 2018;29:17638-17643.
- [102] Alshehri A, Malik MA, Khan Z, Al-Thabaiti SA, Hasan N. Biofabrication of Fe nanoparticles in aqueous extract of *Hibiscus sabdariffa* with enhanced photocatalytic activities. *RSC Adv* 2017;7:25149-25159.
- [103] Nava OJ, Soto-Robles CA, Gómez-Gutiérrez CM, Vilchis-Nestor AR, Castro-Beltrán A, Olivas A, Luque PA. Fruit peel extract mediated green synthesis of zinc oxide nanoparticles. *J Mol Struct* 2017;1147:1-6.
- [104] Soto-Robles CA, Nava OJ, Vilchis-Nestor AR, Castro-Beltrán A, Gómez-Gutiérrez CM, Lugo-Medina E, Luque PA. Biosynthesized zinc oxide using *Lycopersicon esculentum* peel extract for methylene blue degradation. *J Mater Sci: Mater Elec*, 29(5), 3722-3729.

- [105] Thovhogi N, Diallo A, Gurib-Fakim A, Maaza M. Nanoparticles green synthesis by *Hibiscus sabdariffa* flower extract: main physical properties. J Alloys Compd 2015;647:392-396.
- [106] Steffy K, Shanthi G, Maroky AS, Selvakumar S. Synthesis and characterization of ZnO phytonanocomposite using *Strychnos nux-vomica* L.(*Loganiaceae*) and antimicrobial activity against multidrug-resistant bacterial strains from diabetic foot ulcer. J Adv Res 2018;9:69-77.
- [107] Zhang X, Chen Y, Zhang S, Qiu C. High photocatalytic performance of high concentration Al-doped ZnO nanoparticles. Sep Purif Technol 2017;172:236-241.
- [108] Da-Costa-Rocha I, Bonnlaender B, Sievers H, Pischel I, Heinrich M. *Hibiscus sabdariffa* L.–A phytochemical and pharmacological review. Food chem 2014;165:424-443.
- [109] Khan ZUH, Sadiq HM, Shah NS, Khan AU, Muhammad N, Hassan SU, Ullah F. Greener synthesis of zinc oxide nanoparticles using *Trianthema portulacastrum* extract and evaluation of its photocatalytic and biological applications. J Photochem Photobiol B 2019;192:147-157.
- [110] Saif S, Tahir A, Asim T, Chen Y, Khan M, Adil SF. Green synthesis of ZnO hierarchical microstructures by *Cordia myxa* and their antibacterial activity. Saudi J Biol Sci 2019.
- [111] Kumar S, Asokan K, Singh RK, Chatterjee S, Kanjilal D, Ghosh AK. Investigations on structural and optical properties of ZnO and ZnO: Co nanoparticles under dense electronic excitations. RSC Adv 2014;4:62123-62131.
- [112] Luque PA, Soto-Robles CA, Nava O, Gomez-Gutierrez CM, Castro-Beltran A, Garrafa-Galvez HE, Olivas A. Green synthesis of zinc oxide nanoparticles using *Citrus sinensis* extract. J Mater Sci Mater Electron 2018;29:9764-9770.
- [113] Heger D, Jirkovský J, Klan P. Aggregation of methylene blue in frozen aqueous solutions studied by absorption spectroscopy. J Phys Chem A 2005;109:6702-6709.
- [114] Fen-Qiang M, Jing-Wen Y, Yan-Feng Z, Wei Y. Unique band structure enhanced visible light photocatalytic activity of phosphorus-doped BiOI hierarchical microspheres. RSC Adv 2017;7:36288-36296.

- [115] Durairaj K, Senthilkumar P, Velmurugan P, Dhamodaran K, Kadirvelu K, Kumaran S. Sol-gel mediated synthesis of silica nanoparticle from *Bambusa vulgaris* leaves and its environmental applications: kinetics and isotherms studies. J Solgel Sci Technol 2019;90:653-664.
- [116] Bhuyan T, Mishra K, Khanuja M, Prasad R, Varma A. Biosynthesis of zinc oxide nanoparticles from *Azadirachta indica* for antibacterial and photocatalytic applications. Mat Sci Semicon Proc 2015;32:55-61.
- [117] Zheng Y, Fu L, Han F, Wang A, Cai W, Yu J, Peng F. Green biosynthesis and characterization of zinc oxide nanoparticles using *Corymbia citriodora* leaf extract and their photocatalytic activity. Green Chem Let Rev 2015;8:59-63.
- [118] Yousefi R, Jamali-Sheini F, Cheraghizade M, Khosravi-Gandomani S, SÁaedi A, Huang NM, Basirun WJ, Azarang M. Enhanced visible-light photocatalytic activity of strontium-doped zinc oxide nanoparticles. Mat Sci Semicon Proc 2015;32:152–159.
- [119] Azarang M, Shuhaimi A, Yousefi R, Jahromi SP. One-pot sol–gel synthesis of reduced graphene oxide uniformly decorated zinc oxide nanoparticles in starch environment for highly efficient photodegradation of Methylene Blue. RSC Adv 2014;5:21888–21896.
- [120] Madhumitha G, Fowsiya J, Gupta N, Kumar A, Singh M. Green synthesis, characterization and antifungal and photocatalytic activity of *Pithecellobium dulce* peel-mediated ZnO nanoparticles. J Phys Chem Solids 2019;127:43-51.
- [121] Parthiban C, Sundaramurthy N. Biosynthesis, Characterization of ZnO Nanoparticles by using *Pyrus pyrifolia* Leaf Extract and Their Photocatalytic Activity. Int J Innov Res Sci Eng Technol 2015;4:9710–9718.
- [122] Shim YJ, Soshnikova V, Anandapadmanaban G, Mathiyalagan R, Perez ZEJ, Markus J, Yang DC. Zinc oxide nanoparticles synthesized by *Suaeda japonica makino* and their photocatalytic degradation of methylene blue. Optik 2019;182:1015-1020.

- [123] Hassan SSM, El Azab WIM, Ali HR, Mansour MSM. Green synthesis and characterization of ZnO nanoparticles for photocatalytic degradation of anthracene. *Adv Nat Sci-Nanosci* 2015;6:045012-045023.
- [124] Fu L, Fu ZX. *Plectranthus amboinicus* leaf extract–assisted biosynthesis of ZnO nanoparticles and their photocatalytic activity. *Ceram Int* 2015;41:2492-2496
- [125] Chen L, Batjikh I, Hurh J, Han Y, Huo Y, Ali H, Yang DC. Green synthesis of zinc oxide nanoparticles from root extract of *Scutellaria baicalensis* and its photocatalytic degradation activity using methylene blue. *Optik* 2019;184:324-329.
- [126]. Yuvakkumar R, Suresh J, Nathanael AJ, Sundrarajan M, Hong SI. Rambutan (*Nephelium lappaceum* L.) peel extract assisted biomimetic synthesis of nickel oxide nanocrystals. *Materials Letters* 2014;128:170-174.
- [127] Saraswathi V, Tatsugi J, Shin P, Santhakumar K. Facile biosynthesis, characterization, and solar assisted photocatalytic effect of ZnO nanoparticles mediated by leaves of *L. speciosa*. *J Photochem Photobio B* 2017;167:89-98.
- [128] Khalafi T, Buazar F, Ghanemi K. Phycosynthesis and enhanced photocatalytic Activity of Zinc oxide Nanoparticles toward organosulfur pollutants. *Sci Rep* 2019;9:6866.
- [129] Cittrarasu V, Balasubramanian B, Kaliannan D, Park S, Maluventhan V, Kaul T, Arumugam M. Biological mediated Ag nanoparticles from *Barleria longiflora* for antimicrobial activity and photocatalytic degradation using methylene blue. *Artif Cells Nanomed Biotechnol* 2019;47:2424-2430.