

Universidad Autónoma de Baja California
Facultad de Ingeniería, Arquitectura y Diseño
Maestría y Doctorado en Ciencias e Ingeniería



“Estudio del efecto de la variación de las propiedades ópticas de semiconductores de ZnO en la degradación de contaminantes del agua”

Tesis para obtener el grado de:
Maestro en Ingeniería

PRESENTA

Fernando Andrés Barrios Navarro

Director de tesis:

Dr. Priscy Alfredo Luque Morales

Ensenada, Baja California, Junio de 2024.

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE BAJA CALIFORNIA

FACULTAD DE INGENIERÍA, ARQUITECTURA Y DISEÑO

MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS E INGENIERÍA


ESTUDIO DEL EFECTO DE LA VARIACIÓN DE LAS
PROPIEDADES ÓPTICAS DE SEMICONDUCTORES DE
ZnO EN LA DEGRADACIÓN DE CONTAMINANTES DEL
AGUA


TESIS

Que para obtener el grado de maestría en ingeniería presenta:

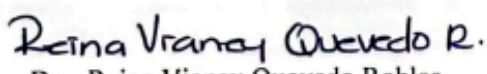
Fernando Andrés Barrios Navarro

Aprobada por:


Dr. Priscy Alfredo Luque Morales
Director de tesis


Dr. Horacio Edgardo Garrafa Gálvez
Codirector de tesis


Dra. Claudia Mariana Gómez Gutiérrez
Miembro del comité


Dra. Reina Vianey Quevedo Robles
Miembro del comité


Dr. Rubén César Villarreal Sánchez
Miembro del comité

Ensenada Baja California, México. Junio 2024

Resumen de la tesis de Fernando Andrés Barrios Navarro, presentada como requisito para la obtención del grado de MAESTRO EN INGENIERÍA, Ensenada B.C. a junio de 2024.

**ESTUDIO DEL EFECTO DE LA VARIACIÓN DE LAS PROPIEDADES ÓPTICAS
DE SEMICONDUCTORES DE ZnO EN LA DEGRADACIÓN DE
CONTAMINANTES DEL AGUA**

Aprobado por:



Dr. Priscy Alfredo Luque Morales

Director de tesis

Resumen:

En este trabajo se realizó la síntesis verde de nanopartículas de ZnO utilizando el extracto de tejocote (*Crataegus mexicana*) como agente reductor, se sintetizaron tres tipos de nanopartículas de ZnO variando la concentración de extracto utilizado (1%, 2% y 4% peso/volumen) para observar el efecto de la concentración del extracto en las propiedades de las nanopartículas, las nanopartículas obtenidas fueron estudiadas a través de diversas técnicas de caracterización. Los resultados de FTIR confirman los modos de vibración del enlace Zn-O, con un pico localizado a los 560 cm^{-1} el cual es característico de este material, con la técnica de espectroscopía Ultravioleta-Visible, se obtuvieron picos de absorbancia entre 366 nm y 371 nm, siendo este pico característico del óxido de zinc, se determinó el valor de la banda prohibida de los semiconductores de ZnO obtenidos, teniendo valores entre 3.0 y 3.07 eV. Con la técnica de difracción de rayos X se obtuvieron los difractogramas de los materiales sintetizados y se determinó que poseen una estructura cristalina hexagonal de tipo zincita, además, el tamaño de cristalita fue calculado con la ecuación de Debye-Scherrer, las micrografías obtenidas por TEM y SEM de las nanopartículas sintetizadas confirman una morfología de tipo cuasi-esférica con tamaños de partícula promedio de: 36.88 nm, 21.62 nm y 18.35 nm. Se realizaron ensayos fotocatalíticos utilizando a las nanopartículas sintetizadas como fotocatalizadores para la degradación de colorantes, los resultados indican que las nanopartículas sintetizadas fueron capaces de degradar un gran porcentaje de los colorantes, por lo que las nanopartículas obtenidas en este trabajo poseen excelentes propiedades fotocatalíticas

Palabras clave: fotocatalisis; síntesis verde; nanopartículas; colorantes;

Dedicatoria

A mi madre Blanca Alicia Navarro Palacios por todo su apoyo incondicional en las buenas y en las malas, por todo su cariño, paciencia, consejos de vida y por guiarme en ser la persona que soy hoy en día, sobre todo en alentarme a seguir mis sueños y enseñarme a que en esta vida hay que hacer lo que nos hace feliz, ya que vida solo hay una y siento que voy por el camino correcto, gracias por estar ahí siempre.

A mi padre Fernando Barrios Flores por sus buenos consejos y lecciones de vida, por los buenos momentos que hemos pasado y por dejar en mí persona el nunca rendirse y seguir adelante a pesar de las adversidades que se crucen en el camino.

A mi hermana Andrea Fernanda Barrios Navarro por todo su cariño y apoyo que me motivan a seguir siempre adelante, por ser la gran persona que es por estar en los buenos y malos momentos, sé que puedo contar contigo y sabes que siempre podrás contar conmigo, agradezco a la vida de tener a una hermana como tu.

A mis primos, tíos y abuelos. por darme apoyo en todo momento, por sus consejos, por su cariño y por ser mi ejemplo a seguir, los llevo siempre en mi mente y en mi corazón.

A mis amigos por estar siempre conmigo y motivarme a superarme cada día, por los grandes momentos que hemos pasado juntos y por su confianza y cariño.

Muchas gracias por todo.

Agradecimientos

A mi director de tesis el Dr. Priscy Alfredo Luque Morales por todo su apoyo, por sus grandes consejos, y por su confianza en mí para poder formar parte de su grupo de trabajo, por su profesionalismo y por brindarme las herramientas necesarias para poder realizar este trabajo, se lo agradezco mucho.

Al Consejo Nacional de Humanidades, Ciencia y Tecnología (CONAHCyT) por el apoyo para realizar este trabajo de manera satisfactoria, así como el proyecto Ciencia de frontera CF-2023-I-1805 de CONAHCyT

A la Facultad de Ingeniería, Arquitectura y Diseño (FIAD) de la Universidad Autónoma de Baja California por apoyarme a realizar este trabajo, por brindarme las herramientas y el espacio necesario para poder realizar cada una de las actividades de esta investigación, además de los proyectos internos número 402/3391 y 402/1/C/58/24 de la Universidad Autónoma de Baja California (UABC)

Al programa de Maestría y Doctorado en Ciencias e Ingeniería (MyDCI) de la Universidad Autónoma de Baja California por darme la oportunidad de llevar a cabo un posgrado en esta institución y por su apoyo para la realización de este trabajo.

A mi comité de tesis: el Dr. Rubén César Villarreal Sánchez, Dra. Claudia Mariana Gómez Gutiérrez, Dra. Reina Vianey Quevedo Robles y Dr. Horacio Edgardo Garrafa Gálvez por su valioso apoyo, tiempo, consejos, observaciones y enseñanzas que me brindaron durante mis estudios de maestría, gran parte de este trabajo es gracias a ustedes.

Al Dr. Alfredo Rafael Vilchis Nestor, investigador del Centro Conjunto de Investigación en Química Sustentable (CCIQS) por darme la oportunidad de realizar una estancia con él, por su apoyo, consejos, paciencia y conocimientos en el área de microscopía electrónica, lo cual me abrió un interés muy grande en la ciencia de materiales.

A mis compañeros del grupo de trabajo y colegas del laboratorio de biosíntesis y modelado de materiales: Alejandro, Vianey, Aleksy, César, Noa, Osvaldo, Daniela, Nicole y Dana Karen por llenarme de energía y motivación en todo momento, por su paciencia, por todo el apoyo y conocimiento que me brindaron, gracias por tanto.

A mis compañeros del laboratorio de Química de Materiales del CCIQS: Stephanie, Claudia, Alejandra, Daniel, Omar y César por apoyarme en todo momento, por su paciencia y por sus grandes consejos que me dieron a lo largo de mi estancia en Toluca.

Índice

1. Introducción.....	11
2. Marco Teórico.....	19
2.1 Nanotecnología y nanociencia.....	19
2.2 Nanomateriales.....	20
2.4 Nanopartículas de Óxido de zinc (ZnO).....	22
2.5 Métodos convencionales de síntesis de nanopartículas de ZnO.....	23
2.6 Síntesis verde.....	24
2.7 Tejocote (<i>Crataegus mexicana</i>).....	26
2.8 Fotocatálisis.....	27
3. Antecedentes.....	31
4. Hipótesis.....	34
5. Objetivos.....	36
Objetivo general.....	36
Objetivos específicos.....	36
6. Materiales y Metodología.....	38
6.1 Materiales.....	38
6.2 Preparación del extracto de <i>C. mexicana</i>	38
6.3 Síntesis de Nanopartículas semiconductoras de ZnO.....	38
6.4 Caracterización de las nanopartículas semiconductoras de ZnO.....	39
6.5 Ensayos fotocatalíticos.....	40
7. Resultados y Discusiones.....	43
7.1 Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR).....	43
7.2 Espectroscopía Ultravioleta-visible (UV-vis).....	44
7.3 Difracción de Rayos X (XRD).....	45
7.4 Microscopía Electrónica de barrido (SEM).....	47
7.6 Espectroscopía de fotoluminiscencia (PL).....	52
7.7 Actividad fotocatalítica de las nanopartículas semiconductoras de ZnO.....	53
7.7.1 Azul de metileno (MB).....	53
7.7.2 Rodamina B (RB).....	54
7.7.3 Rojo congo (CR).....	55
7.7.4 Verde malaquita (MG).....	57
7.7.5 Naranja de metilo (MO).....	58
8. Conclusiones.....	61
9. Referencias.....	64
9.1 Artículos científicos publicados:.....	74

Lista de figuras

Fig. 1. Principales usos del agua en el país.....	12
Fig. 2. Sobreexplotación de acuíferos en México (1975-2019).....	13
Fig. 3. Doce principios de la química verde.....	15
Fig. 4. Mercado de nanomateriales proyectado de 2018 a 2030 en millones de dólares (USD).....	16
Fig. 5. Clasificación de NMs por sus dimensiones en la nanoescala.....	21
Fig. 6 Estructuras cristalinas del óxido de zinc más comunes: sal de roca (a), blenda de zinc (b) y wurtzita (c). en gris representan los átomos de zinc y en negro los átomos de oxígeno.....	23
Fig. 7. Metodologías principales de síntesis de nanopartículas.....	24
Fig. 8. Esquema general de la síntesis verde y componentes más utilizados.....	25
Fig. 9. Fruto de <i>C. mexicana</i>	27
Fig. 10. Esquema general del mecanismo de degradación de colorantes por medio de fotocatalisis heterogénea.....	29
Fig. 11. Preparación del extracto de <i>C. mexicana</i> (a). Metodología de la síntesis de nanopartículas de ZnO (b).....	39
Fig. 12. Metodología de proceso de degradación de colorantes utilizando nanopartículas de ZnO.....	41
Fig. 13. Espectro de IR de Tj-1%, Tj-2%, Tj-4% y del extracto de <i>C. mexicana</i>	43
Fig. 14. a) Espectro UV-vis de las nanopartículas de ZnO Tj-1%, Tj-2% y Tj-4% b-d) gráfico de TAUC y valor estimado de bandgap de las nanopartículas de ZnO Tj-1%, Tj-2% y Tj-4% respectivamente.....	44
Fig. 15. Difractogramas de las nanopartículas de ZnO sintetizadas a diferentes concentraciones de extracto de <i>C. mexicana</i> , en la parte inferior la carta cristalográfica correspondiente.....	47
Fig. 16. Micrografías SEM y análisis de la composición químico-elemental de las nanopartículas de ZnO Tj-1% (a-d), Tj-2% (b-e) y Tj-4% (c-f).....	49
7.5 Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM).....	50
Fig. 17. Micrografías TEM e histogramas de la distribución de los tamaños de partícula, así como el tamaño promedio de partícula en Tj-1% (a-d) Tj-2% (b-e) y Tj-4% (c-f).....	51
Fig. 18. Espectro de fotoluminiscencia de las nanopartículas de ZnO Tj-1%, Tj-2% y Tj-4%.....	53
Fig. 19. a) Fotodegradación del colorante azul de metileno a 15 ppm utilizando nanopartículas de ZnO Tj-1%, Tj-2% y Tj-4%, espectro ultravioleta-visible de la degradación del colorante MB utilizando Tj-1% (b), Tj-2% (c) y Tj-4% (d).....	54
Fig. 20. a) Fotodegradación del colorante Rodamina B a 15 ppm utilizando nanopartículas de ZnO Tj-1%, Tj-2% y Tj-4%, espectro ultravioleta-visible de la degradación del colorante RB utilizando Tj-1% (b), Tj-2% (c) y Tj-4% (d).....	55
Fig. 21. a) Fotodegradación del colorante rojo congo a 15 ppm utilizando nanopartículas de ZnO Tj-1%, Tj-2% y Tj-4%, espectro ultravioleta-visible de la degradación del colorante CR utilizando Tj-1% (b), Tj-2% (c) y Tj-4% (d).....	56
Fig. 22. a) Fotodegradación del colorante verde malaquita a 15 ppm utilizando nanopartículas de ZnO Tj-1%, Tj-2% y Tj-4%, espectro ultravioleta-visible del proceso	

de degradación de verde malaquita utilizando Tj-1% (b), Tj-2% (c) y Tj-4% (d).....58

Fig. 23. a) Fotodegradación del colorante Naranja de metilo a 15 ppm utilizando nanopartículas de ZnO Tj-1%, Tj-2% y Tj-4%, espectro ultravioleta-visible de la degradación del colorante MO utilizando Tj-1% (b), Tj-2% (c) y Tj-4% (d).....59

Lista de tablas

Tabla 1. Concentraciones de color y cantidad de agua generada por algunas industrias.....	31
Tabla 2. Artículos recientes de trabajos, utilizando la síntesis verde a partir de un extracto biológico, con distintas aplicaciones de las nanopartículas.....	32
Tabla 3. Pico principal, FWHM, distancia interplanar, índices de Miller y tamaños de cristalita de Tj-1%, Tj-2% y Tj-4%.....	46

Lista de abreviaciones

ZnO: Óxido de Zinc

OM: Óxido Metálico

BV: Banda de Valencia

BC: Banda de Conducción

UA: Unidades Arbitrarias

MB: Azul de Metileno (methylene blue)

MO: Naranja de Metilo (methyl orange)

RB: Rodamina B (rhodamine B)

CR: Rojo congo (congo red)

MG: Verde malaquita (malachite green)

FWHM: Anchura a media altura (Full Width at Half Maximum)

TEM: Microscopía Electrónica de transmisión (Transmission Electron Microscopy)

SEM: Microscopía Electrónica de Barrido (Scanning Electron Microscopy)

EDS: Espectroscopía de rayos x por dispersión de energía (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy)

UV-Vis: Ultravioleta-Visible

Rx: Rayos X

PL: Fotoluminiscencia

DRX: Difracción de rayos X

NPs: Nanopartículas

Tj: *Crataegus mexicana* (tejocote)

WD: Distancia de Trabajo (work distance)

SS: Spot Size

SEI: Imagen por electrones secundarios (Secondary Electron Image)

ppm: partes por millón

FTIR: Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (Fourier-transform infrared spectroscopy)

NM: Nanomaterial

Capítulo 1.
Introducción

1. Introducción

La ciencia y la tecnología han cooperado y trabajado en conjunto desde tiempos remotos, brindándonos a lo largo de la historia grandes mejoras en nuestra calidad de vida, iniciando hace más de diez mil años con el descubrimiento de la agricultura [1], la cual cambió radicalmente nuestra forma de vida, pasando de ser nómadas a sedentarios y así, poder establecer las primeras ciudades y comunidades, hasta en la actualidad con el desarrollo e implementación de la Inteligencia Artificial en nuestra vida diaria [2], en donde vemos una mayor presencia de estas nuevas tecnologías día a día.

Estos avances científicos han logrado mejorar diversos aspectos de nuestra vida como sociedad, desde el sector salud, alimentación, transporte, comercio, comunicaciones entre otros, los cuales han alargado la esperanza de vida del ser humano, en 1960, a nivel global la esperanza de vida era de 51 años, en 2021 esta cifra aumentó a 71 años [3], estos datos son muy importantes ya en el futuro, la esperanza de vida del ser humano será mayor, como consecuencia, el aumento de la población mundial se ha observado desde el siglo pasado, según el banco mundial, la población mundial en 1960 era de 3.03 mil millones de personas, en 2022 la población aumentó a 7.95 mil millones de personas [3], por lo que en 62 años, la población mundial aumentó un 262% y sigue en aumento, como consecuencia de este incremento en la población mundial, la cantidad de recursos como alimentos, suelo, gas natural, combustibles fósiles y agua, cada vez se vuelve más limitada, ya que se usan más de estos recursos para poder satisfacer las necesidades de todos los seres humanos, en especial este último recurso mencionado y que se le hará una mayor énfasis a lo largo de este trabajo: el agua.

El agua de fórmula química (H_2O) es un recurso indispensable no solo para los seres humanos, sino también para todos organismos de este planeta, es tan importante que estamos conformados por un 60% del peso corporal de agua y se utiliza para muchos procesos metabólicos de nuestro organismo [4], además, el agua es utilizada para un sinnúmero de actividades como la agricultura, ganadería, industria cervecera, refresquera, farmacéutica, metalurgia, entre otras, así como de uso doméstico para nuestras actividades cotidianas como cocinar y lavar, con lo anteriormente mencionado, el agua es un recurso indispensable para vivir, por lo que su disponibilidad para realizar las actividades mencionadas es crucial para la humanidad.

Según datos de la CONAGUA, a nivel mundial se estima que existe una disponibilidad de agua de 1,386 mil millones de hectómetros cúbicos (hm^3), de esta cantidad solamente el 2.5%

se encuentra disponible como agua dulce que son alrededor de 35 mil millones de hm^3 , de esta agua dulce, el 70% no podemos disponer de ella tan fácilmente debido a que se encuentra en glaciares, casquetes polares, nieve y hielo, por lo que el 29% se encuentra como agua subterránea, mientras que el 1% restante se encuentra en cuerpos de agua como lagos, ríos, humedad del suelo y aire, por lo tanto, del agua que tiene el planeta, solo el 0.7% se puede aprovechar para las actividades que realiza el ser humano, el agua renovable del planeta es consecuencia de las precipitaciones pluviales por lo que la disponibilidad de estas varía en todo el planeta por la cantidad de precipitaciones que hay en cada región [5].

Del agua disponible en México, el 76% de esta se utiliza en el sector agrícola para el riego de cultivos y por ende la producción de alimento, el 14% se distribuye a través de las redes de agua potable (domicilios, industrias y a todo conectado a las redes de distribución), el 5% corresponde a la industria autoabastecida, que comprende a aquellas empresas que obtienen el agua potable directamente de los cuerpos de agua como arroyos, lagos, ríos, y mantos acuíferos (Fig. 1) [6].

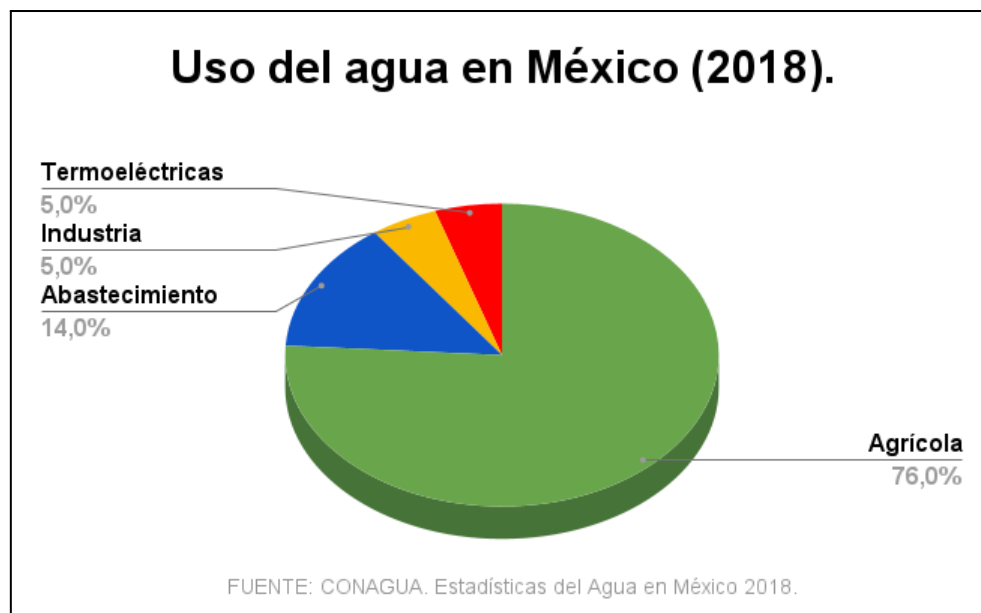


Fig. 1. Principales usos del agua en el país [6].

Con base a lo anterior, es importante para México el aprovechamiento y reutilización del agua para poder solventar las actividades que realiza el país y su población pueda disponer de este vital líquido.

Uno de las principales problemáticas que enfrentamos actualmente es la contaminación, especialmente la contaminación del agua, la cual según el Consejo de Europa con su carta del

agua en 1968: “Consiste en una modificación, generalmente, provocada por el hombre, de la calidad del agua, haciéndola impropia o peligrosa para el consumo humano, la industria, la agricultura, la pesca y las actividades recreativas, así como para los animales domésticos y la vida natural” [7], por lo tanto, la contaminación del agua puede derivar a problemas graves de salud, ambientales, económicos, entre otros [8].

Con base a datos de la CONAGUA (Comisión Nacional del Agua) de 2020, la calidad del agua superficial, evaluada en 2582 sitios de monitoreo en todo el país indica que el 42.6% del agua se encuentra en excelente estado, el 13.5% es de buena calidad, el 28.8% se encuentra aceptable, el 10.1% se encuentra contaminada y el 5% se encuentra fuertemente contaminada [9]. Además, con el constante incremento de la población y la industrialización del país, la explotación de los cuerpos de agua como los mantos acuíferos ha aumentado de manera significativa en los últimos años como puede observarse en la **Fig. 2**:

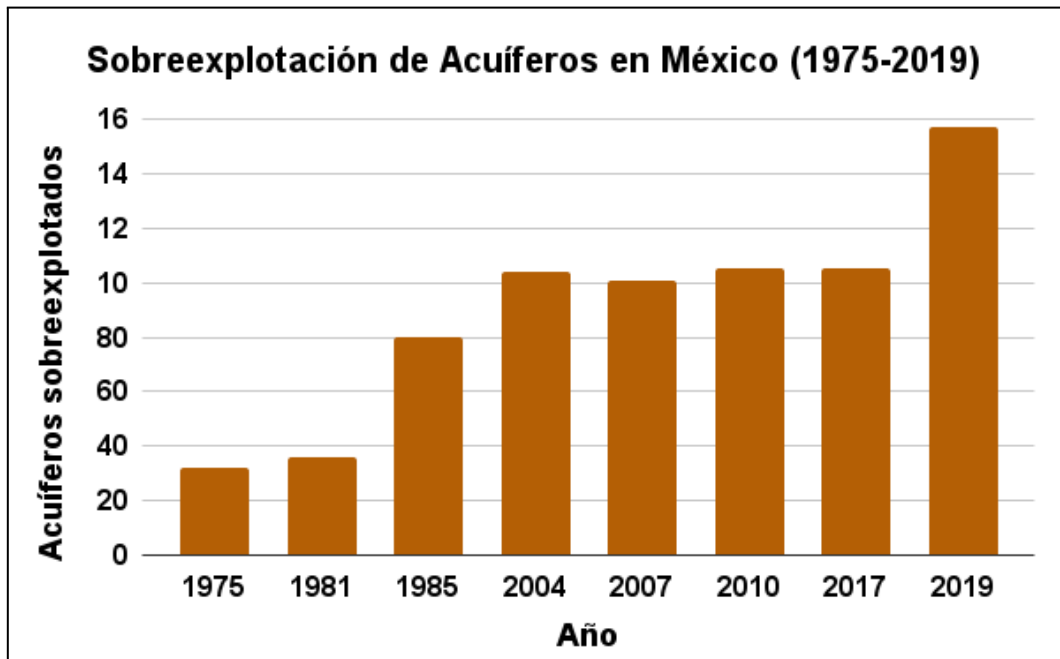


Fig. 2. Sobreexplotación de acuíferos en México (1975-2019) [10].

El estudio muestra que en el periodo comprendido entre 1975 y 2019, aumentó más de cinco veces la cantidad de acuíferos sobreexplotados, esto a causa del aumento de la población, actividad agrícola, industrial entre otros, con el objetivo principal de cubrir las necesidades de todos.

Por lo tanto, la búsqueda de métodos de purificación del agua y degradación de contaminantes que se encuentran en el agua son de gran importancia en estos últimos años, ya que se está presentando escasez de agua en distintas partes de México y del mundo, por lo

que esto traería graves consecuencias a la sociedad actual y futura, en consecuencia, la áreas como la ciencia y tecnología deben de cooperar para encontrar diversas alternativas para degradar o remover contaminantes de diversas naturalezas, ya que cada contaminante es distinto y pueden variar su dificultad de remoción o eliminación.

Comprendiendo la importancia del problema, se han propuesto distintas estrategias para poder resolver esta problemática, en donde se aplican distintos métodos físicos, químicos y biológicos, cada uno de ellos con sus ventajas y desventajas, sin embargo, una rama del conocimiento que ha crecido mucho recientemente es el área de los nanomateriales, la cual se encarga de estudiar las características de la materia a escala nanométrica, un nanómetro (nm) es igual a la milmillonésima parte de un metro, es tan pequeño que la materia se comporta y tiene propiedades distintas a las que tendría normalmente [11], es por ello que la ciencia ha realizado mucho trabajo para conocer las propiedades y características de la materia con la finalidad de obtener materiales menos costosos, más eficientes y que tengan un menor impacto ambiental al obtenerlos [12].

Una corriente o filosofía científica que ha ganado mucha popularidad y reconocimiento en los últimos años es la “Química verde”, término acuñado en 1998 por Paul Anastas y John C. Warner en su libro: “*Green Chemistry*” En donde tiene como principal objetivo: “*El diseñar productos y procesos químicos con la finalidad de reducir o eliminar el uso o generación de sustancias peligrosas*” [13], esto a través de distintos postulados los cuales al seguirlos, se tendrá una química menos contaminante y sobre todo más segura para las personas que las realizan, actualmente estos postulados son conocidos como los **12 principios de la química verde**, los cuales se muestran en la **Fig. 3** [14].



Fig. 3. Doce principios de la química verde.

Una de las grandes contribuciones que ha realizado la química verde es la síntesis verde, la cual a grandes rasgos es la síntesis de nanomateriales de manera convencional, pero utilizando extractos biológicos de plantas, hongos, metabolismo de bacterias entre otros, esto con la finalidad de obtener el mismo producto que por medio de métodos convencionales [15]. La síntesis verde posee grandes ventajas a diferencia de métodos químicos convencionales de síntesis como bajo costo de producción, amigable con el medio ambiente, sustentable y libre de contaminantes secundarios obtenidos durante el proceso de síntesis [16], si se toma en cuenta cuantos postulados de la química verde se cumplen realizando síntesis verde serían: 1. Prevenir la creación de residuos, 3. Síntesis química menos peligrosa, 5. Utilizar solventes y condiciones seguras de reacción, 7. Utilizar materias primas renovables y 9. Utilizar catalizadores, serían 5 principios que se estarían trabajando de la química verde, lo cual convierte a la síntesis verde en una excelente alternativa para sintetizar materiales que tengan aplicaciones en la eliminación de agentes contaminantes en el agua y resolver esta problemática.

Según un estudio de mercado realizado en el año 2021 por Polaris (**Fig. 4**), la demanda y mercado de los nanomateriales tendrá una gran alza durante la próxima década, en 2021, el mercado en miles de millones de USD se encontraba en 7.78, se proyecta que para el año 2030, el mercado subirá a 24.91 mil millones de USD, por lo que la búsqueda de maneras de sintetizar nanomateriales será crucial en esta década para satisfacer la demanda de este

material, la búsqueda de procesos obtención de nanomateriales eficientes y de bajo costo será el objetivo principal de la ciencia de nanomateriales en estos próximos años.

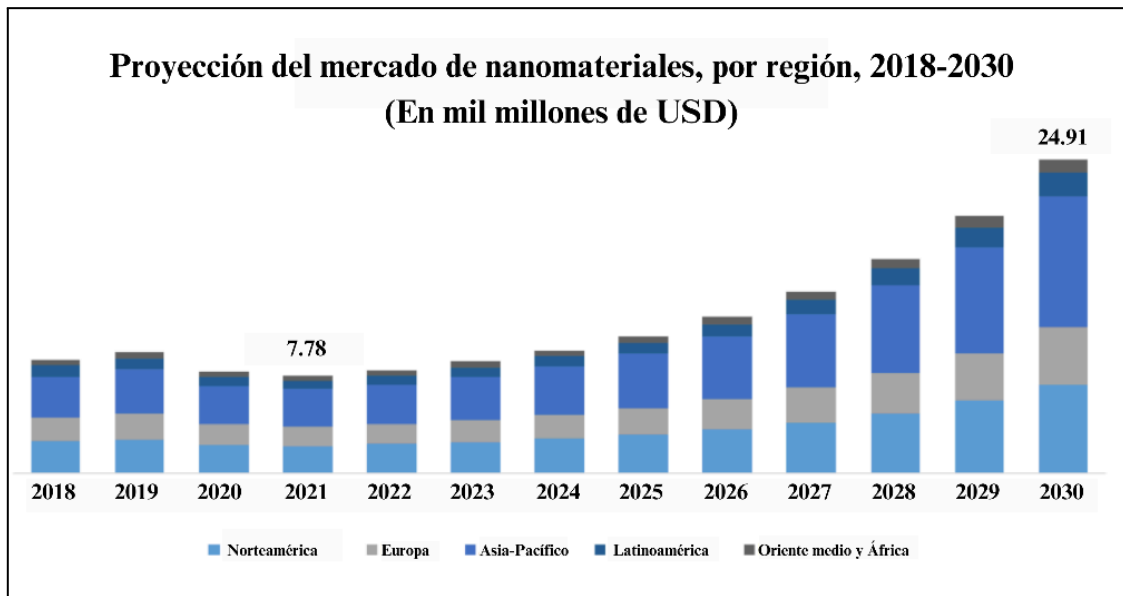


Fig. 4. Mercado de nanomateriales proyectado de 2018 a 2030 en millones de dólares (USD).

El campo de las nanopartículas ha desempeñado un papel muy importante en la actualidad, ya que se ha descubierto que tienen muchas propiedades y su potencial aplicativo es muy alto, esto se debe a que existen nanopartículas de diversos tamaños, formas, propiedades químicas, magnéticas, catalíticas, entre otras.

Retomando el estudio realizado por Polaris, las principales áreas de aplicación de las nanopartículas en estas últimas décadas serán la industria aeroespacial, automotriz, medicina, energías, electrónica, pinturas y aleaciones, entre otros [17]. Es por ello que recientemente ha aumentado el interés por estudiar estos materiales. Los óxidos metálicos a escala nanométrica, con sus propiedades físicas y químicas únicas tales como un alto rango de absorción de radiación, alta estabilidad química, alta fotoestabilidad y alta afinidad electrónica, en consecuencia, convierten a este grupo de materiales ideales para multitud de aplicaciones.

Existen muchas maneras de sintetizar nanopartículas, pero varias tienen la desventaja de tener un impacto no deseable para el medio ambiente, en consecuencia, se buscan alternativas que causen un menor impacto en el ambiente, y que sean menos costosas.

El presente trabajo tiene como finalidad lograr a partir de síntesis verde y de un extracto de planta, la obtención de nanopartículas de ZnO para poder utilizarlo como fotocatalizador y así lograr la degradación de colorantes orgánicos en medio acuoso, los cuales son muy contaminantes y difíciles de remover por métodos convencionales, esto a través de un proceso conocido como fotocatalisis, el cual ciertos materiales pueden realizar.

Capítulo 2.
Marco Teórico

2. Marco Teórico

2.1 Nanotecnología y nanociencia

La nanotecnología es la aplicación de conocimiento en nanociencias para el diseño, caracterización y aplicación de estructuras mediante el control de la morfología, el tamaño y las características de la materia a escala nanométrica, la palabra proviene del griego “*nannas*” que significa enano y “*tekne*” técnica, oficio o arte y “*logos*” conjunto de conocimientos [18]. Nanociencia es la rama conocimiento que se encarga de estudiar a los fenómenos y la manipulación de materiales a escala nanométrica [19], ambos conceptos pueden parecer lo mismo pero no lo son, ya que la nanotecnología es el aprovechamiento de los conocimientos obtenidos por medio de la nanociencia en el diseño de materiales a escala nanométrica, aunque es inevitable el hecho de que ambas trabajen en conjunto para la investigación y obtención de nuevo conocimiento, actualmente el prefijo nano (n) se utiliza para describir una milmillonésima parte de algo (10^{-9}), los cuales normalmente pueden ser longitudes muy pequeñas (nanómetro), corriente eléctrica muy pequeña (nanoamperes), tiempos muy cortos (nanosegundos), entre otros, aunque la más utilizada es la primera, los nanómetros.

La nanotecnología moderna fue conceptualizada por primera vez en el año 1959 por el físico estadounidense Richard Feynman en la Sociedad Americana de Física en Caltech, a través de una lectura que realizó, en donde introduce la idea de la manipulación de la materia a nivel atómico, este concepto novedoso demostraba ideas novedosas y años más tarde este concepto hecho por él ha sido comprobado como correcto, es por esta y varias otras razones que se le considera al padre de la nanotecnología a Richard Feynman [20].

No fue hasta quince años después que el término fue mencionado en 1974 por Norio Taniguchi, un científico japonés quien lo utilizó por primera vez para hipotetizar la idea de manufactura de alta precisión a escala de nanómetros [21].

Al ser la nanotecnología y la nanociencia áreas relativamente nuevas, el campo de la investigación y la obtención de nuevo conocimiento ha incrementado en estos años, a causa de la infinidad de posibles aplicaciones en las que se puede desempeñar como el uso de nanomateriales para el tratamiento contra enfermedades como el cáncer (medicina), en la aplicación de nanomateriales semiconductores en el diseño y construcción de componentes electrónicos más eficientes (electrónica) y en el diseño de catalizadores nanométricos que aceleren el proceso de degradación de contaminantes presentes en el entorno (medioambiental), entre otros [22, 23, 24].

En la actualidad el enfoque de la nanotecnología es la obtención de nanomateriales, para poder analizar y estudiar sus propiedades físicas, químicas, ópticas, entre otras para compararlas con su equivalente a escala macroscópica y dar posibles aplicaciones al nanomaterial y que logre resolver alguna problemática actual, es por ello que los nanomateriales actualmente son la tendencia de estudio en la nanotecnología.

2.2 Nanomateriales

Los nanomateriales (NM) son sustancias químicas o materiales que tienen un tamaño de al menos de una de sus dimensiones en la nanoescala, es decir, entre 1 y 100 nm [25], debido a su pequeño tamaño, no pueden observarse por medio de microscopía óptica, si no por técnicas más avanzadas como la microscopía electrónica, las propiedades de los nanomateriales son únicas y pueden variar dependiendo de su tamaño y forma. Debido a que los NMs poseen un mayor porcentaje de átomos en su superficie entre menor sea su tamaño y a comparación de su forma macroscópica, esto le confiere propiedades únicas que varían de material en material, además, los nanomateriales poseen una alta relación superficie-volumen, lo que mejora sus propiedades en catálisis, sensores de gases, entre otros [26].

Debido a la gran variedad de nanomateriales que existen y sus propiedades, estos pueden clasificarse de diversas maneras, pueden clasificarse por su tamaño y las dimensiones físicas que el nanomaterial tenga y sean menores a 100 nm (**Fig. 5**), de ahí surge la clasificación por su tamaño y forma, en este tipo de clasificación encontramos a aquellos nanomateriales que tienen sus 3 dimensiones espaciales menores a 100 nm, en este grupo encontramos a distintos tipos como las nanopartículas sólidas, nanopartículas huecas, *clusters* o conglomerados y a los *quantum dots*, después se encuentran los nanomateriales 1D los cuales una de sus dimensiones no se encuentra en la nanoescala, pueden ser nanobastones, nanohilos, nanofibras y los nanotubos de carbono, en la clasificación 2D se tienen materiales en donde solo una de sus dimensiones se encuentra en el rango de la nanoescala, por ejemplo las películas delgadas de monocapas y multicapas y materiales en la clasificación de 3D se tienen materiales con dimensiones más allá de 100 nm se tienen como ejemplo a los pilares y a los policristales [27].

Esta clasificación de nanomateriales es una de las más completas y aceptadas por la comunidad científica, aunque otro tipo de clasificación muy aceptado y utilizado frecuentemente es la clasificación no por su morfología y tamaño, sino por la composición química del material [28], de manera general pueden clasificarse como nanomateriales

orgánicos, inorgánicos y compositos, en el primer grupo se tienen a los NMs poliméricos, a los nanogeles, NMs lipídicos etc [29, 30, 31]. En el grupo de los nanomateriales inorgánicos se encuentran los NMs a base de carbono, como los nanotubos de carbono, materiales derivados del grafeno, monocapas y multicapas de carbono entre otros [32], además, un grupo muy estudiado es el de los NMs metálicos como por ejemplo, nanopartículas de plata, oro, cobre, platino, entre otros y uno de gran interés en este trabajo son los NMs de óxidos metálicos los cuales se detallan más adelante, también se encuentra el grupo de los nanomateriales de tipo core-shell, NMs cerámicos entre otros [33].

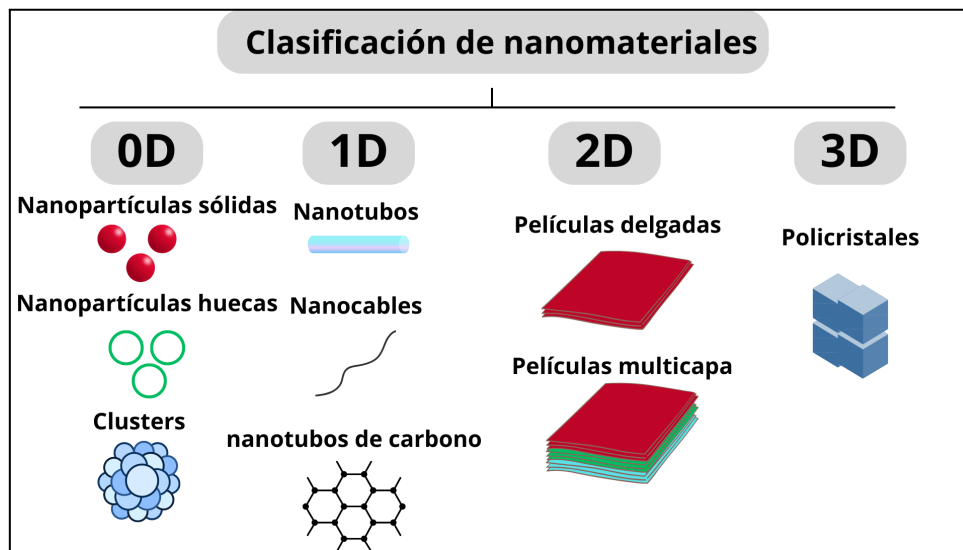


Fig. 5. Clasificación de NMs por sus dimensiones en la nanoescala.

2.3 Nanomateriales de óxidos metálicos

Los nanomateriales a base de óxidos metálicos (OM) son un grupo de nanomateriales que se encuentran dentro la clasificación de los NMs metálicos, pero que tienen la particularidad de tener oxígeno en su composición química, diversos trabajos de investigación han obtenido este tipo de nanomateriales de tipo nanopartícula, dentro de los tipos de nanopartículas de OM más estudiados se encuentran las nanopartículas de óxido de cobre (CuO), dióxido de titanio (TiO₂), óxido de zinc (ZnO), dióxido de estaño (SnO₂) y óxidos de hierro (Fe_xO_x) [34], las nanopartículas de óxidos metálicos están hechos de precursores metálicos y tienen una gran importancia en áreas como la física, química y ciencia de materiales, los procesos térmicos tienen la capacidad de formar una gran variedad de compuestos de OM, pueden formar distintas geometrías con distintas propiedades electrónicas que les pueden conferir características de un material aislante, conductor o de semiconductor, dando una infinidad de áreas de aplicación a estos materiales como en el área electrónica, agricultura, industrial y

ambiental los cuales pueden actuar como catalizadores, supercapacitores, sensores de gas y propiedades antimicrobianas [35, 36, 37], uno de gran interés son las NPs de ZnO, las cuales son las nanopartículas a estudiar en este trabajo y que se detallarán más adelante.

2.4 Nanopartículas de Óxido de zinc (ZnO)

El óxido de zinc es un compuesto químico de fórmula (ZnO), tiene una apariencia de un sólido blanco e inodoro, entre sus principales características posee un peso molecular de 81.38 g/mol, es insoluble en agua, el ZnO es un semiconductor con un bandgap de 3.3 eV, posee una densidad de 5.6 g/cm³ y un punto de fusión de 1975°C, todas estas características le dan al óxido de zinc grandes aplicaciones como nanomaterial, aplicaciones electrónicas como fotodiodo, transistores de emisión de campo entre otros [38].

En el caso del óxido de zinc como nanomaterial, se ha vuelto en uno de los materiales más prometedores para una gran diversidad de aplicaciones, dentro de las aplicaciones más estudiadas se encuentran sus excelentes propiedades antimicrobianas [39], como catalizador [40], como fertilizante, etc [41].

Algunas de las propiedades más importantes para este trabajo que busca utilizar a las nanopartículas de ZnO como fotocatalizador es que las nanopartículas de ZnO poseen una alta estabilidad química, un amplio rango de absorción de radiación y una alta fotoestabilidad, además, el óxido de zinc posee alta estabilidad mecánica y térmica a temperatura ambiente [42], convirtiendo al ZnO en un excelente material para realizar aplicaciones fotocatalíticas en la degradación de contaminantes en agua.

El óxido de zinc se puede presentar en distintas estructuras cristalinas, como lo muestra la **Fig. 6**, normalmente se puede encontrar como sal de roca cúbica, como blenda de zinc cúbica y como wurtzita hexagonal, siendo esta última la más común [43].

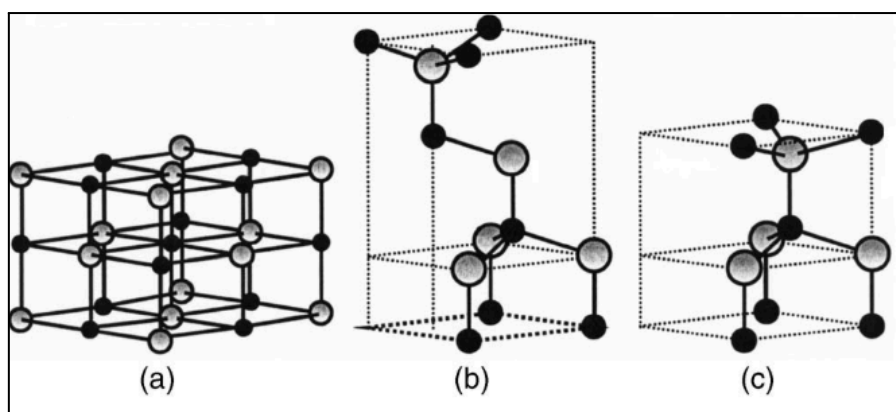


Fig. 6 Estructuras cristalinas del óxido de zinc más comunes: sal de roca (a), blenda de zinc (b) y wurtzita (c). en gris representan los átomos de zinc y en negro los átomos de oxígeno [43].

2.5 Métodos convencionales de síntesis de nanopartículas de ZnO

Actualmente existen dos grandes metodologías que han sintetizado nanomateriales (incluyendo NPs de ZnO) de manera exitosa: las *top-down* o arriba hacia abajo y las *bottom-up* o de abajo hacia arriba, La **Fig. 7** describe estos dos enfoques, las *top-down* son aquellas en donde a partir del material inicialmente a escala macroscópica, se realizan distintas técnicas para convertir al material en un polvo, esto a partir de la transformación del material en fragmentos cada vez más pequeños hasta alcanzar el tamaño deseado, llegando al orden de la nanoescala, que es la de interés, dentro de las técnicas más comunes que utilicen la metodología *top-down* se encuentra la ultra molienda, ablación láser, la técnica de *sputtering*, deposición de vapor entre otros.

La metodología *bottom-up* es el proceso inverso a la metodología *top-down*, por lo que el principio de esta metodología es que obtener el material de interés a nivel atómico, es decir a partir de átomos se originan centros de nucleación que van creciendo en tamaño y forma hasta llegar al material de interés a la nanoescala, dentro de esta metodología se encuentran metodologías de síntesis como el método sol-gel, reducción química, síntesis hidrotérmal, sonoquímica, síntesis asistida por microondas precipitación y finalmente una muy importante para este trabajo: la síntesis verde [44]. Sin embargo, a excepción de la síntesis verde muchos de ellos tienen muchas desventajas como alto costo en los reactivos de síntesis, uso de reactivos tóxicos y peligrosos para la salud, uso muy alto de energía, altas temperaturas, presiones y subproductos altamente contaminantes [45], es por ello que la síntesis verde se convierte en un excelente método para sintetizar nanopartículas de ZnO de manera amigable

con el medio ambiente y otras ventajas frente a los métodos físicos y químicos los cuales se detallaran en el siguiente capítulo.

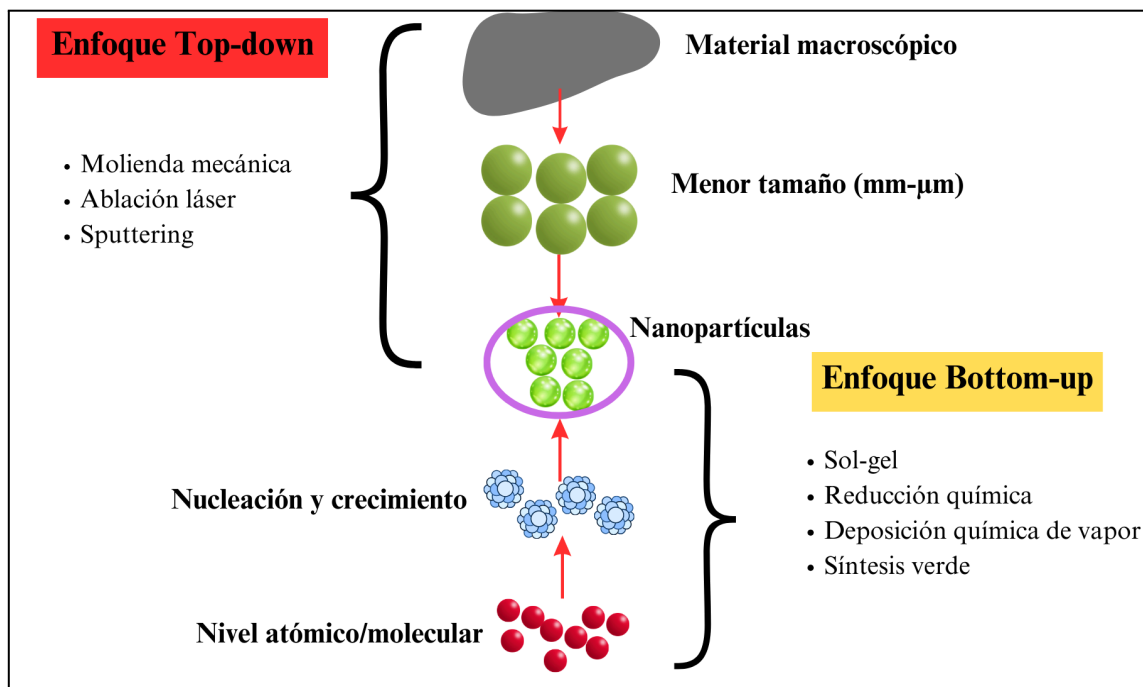


Fig. 7. Metodologías principales de síntesis de nanopartículas.

2.6 Síntesis verde

La síntesis verde es un metodología de obtención de nanopartículas, la principal característica de esta metodología es el uso de componentes biológicos dentro de su metodología, los cuales actuarán como agentes reductores y/o estabilizadores del metal u óxido metálico de interés [46], ventajas de la síntesis verde de nanopartículas son:

- Amigable con el medio ambiente.
- Es de bajo costo.
- Seguridad para el operador de realizarla.
- Puede utilizar residuos de plantas, hongos etc.
- Se puede realizar a presión y temperatura ambiente.

Se ha reportado la síntesis verde de nanopartículas a partir de bacterias, hongos, plantas y partes de éstas como frutos, flores, hojas, raíces, tallos etc, (**Fig. 8**) algas, hongos, bacterias entre otros [47], haciendo énfasis en la síntesis verde mediada por plantas, esto se debe a los fitocompuestos presentes en las plantas como por ejemplo polioles, terpenoides, polifenoles,

ácido ascórbico, flavonoides, entre otros, los cuales son los encargados de la bioreducción de los iones metálicos del material a sintetizar de interés [48], así como de la estabilización del complejo metálico formado por los fitocompuestos y el metal, el cual el tipo de compuesto y la concentración influirá en el tamaño y forma del nanomaterial a sintetizar.

Actualmente la síntesis verde de nanopartículas se ha convertido en un excelente método para obtener nanomateriales de forma sustentable, además de que es tan versátil este método que puede ajustarse para poder cumplir con más principios de la química verde como el uso de solventes seguros como agua, además de hacer más eficientes las reacciones utilizando la cantidad de extracto de planta adecuada, entre otras grandes cualidades que este método posee, a partir de este método se ha reportado la síntesis de NPs de óxidos metálicos [49], por lo que utilizar esta metodología para obtener NPs de óxido de zinc es una excelente alternativa a utilizar en lugar de métodos químicos convencionales.

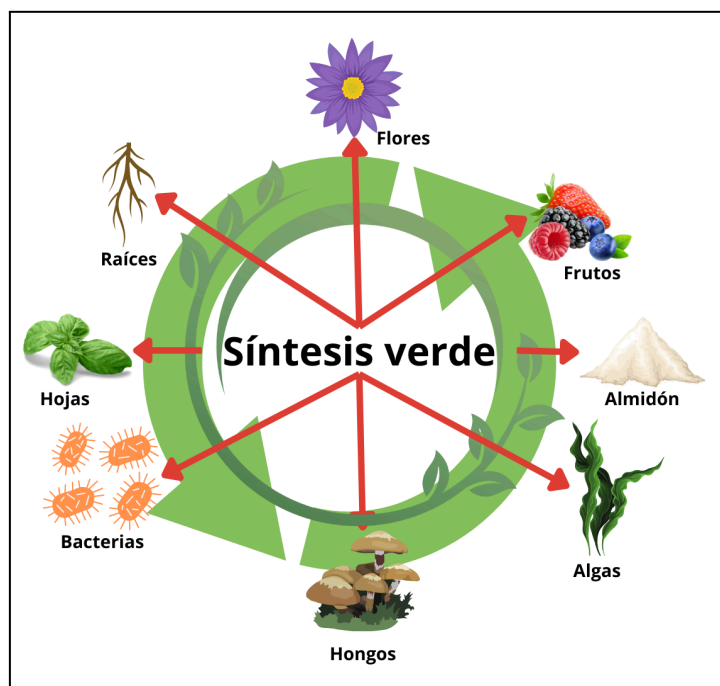


Fig. 8. Esquema general de la síntesis verde y componentes más utilizados.

2.7 Tejocote (*Crataegus mexicana*)

Crataegus mexicana (mejor conocido en México como tejocote o manzana de indias) es una especie la cual pertenece a la familia de las *Rosaceae*, es una planta nativa de México, el cual crece en un árbol llamado manzanillo, puede llegar a crecer de 4 a 10 metros de altura, la palabra tejocote proviene del náhuatl “*texócotl*”, *tetl* (duro) y *xocotl* (fruto agrio) por lo tanto el nombre de la fruta significa: “*fruto duro de sabor agrio*” [50].

El tejocote (**Fig. 9**) tiene una gran influencia en la cultura mexicana y ha sido utilizado en festividades tradicionales como el día de muertos a manera de ofrenda en los altares de muertos, así como uso decorativo en estos, otra festividad en la que el tejocote tiene un papel fundamental es en las fiestas de vísperas de navidad, ya que este fruto es utilizado frecuentemente como ingrediente del ponche que se sirve en las posadas tradicionales mexicanas, además, el tejocote se utiliza como ingrediente para alimentos como mermeladas y dulces tradicionales [51].

Además, este fruto se ha utilizado en la medicina tradicional mexicana para combatir enfermedades respiratorias como tos y bronquitis, también es utilizada para aliviar síntomas como diarrea, problemas en los riñones, además se ha descrito como un excelente antiespasmódico y diurético [52].

El tejocote es una especie con alto contenido de compuestos como flavonoides representando alrededor del 27 al 84% del contenido fenólico total del fruto, este valor puede variar ya que la composición fitoquímica del fruto puede variar debido a diversos factores como la madurez del fruto, tipo de suelo en donde se cultiva, clima, entre otros [53].

Se ha reportado que el tejocote tiene diversos compuestos fenólicos como epicatequina, ácido ascórbico, procianidina B2, entre otros, variando su composición en cáscara, pulpa y semillas del fruto [54], por lo que lo convierten en un excelente candidato para realizar síntesis verde utilizando extracto de tejocote.



Fig. 9. Fruto de *C. mexicana*.

2.8 Fotocatálisis

La fotocatálisis es una reacción química que transforma la energía del espectro visible y ultravioleta en energía química sobre la superficie de un material catalizador el cual acelera la velocidad de reacción, en la fotocatálisis suceden reacciones de reducción y de oxidación (reacciones REDOX) [55]. La fotocatálisis forma parte de los procesos de oxidación avanzada (POAs), los cuales son procesos o reacciones químicas que dan como resultado la obtención de radicales hidroxilo ($\bullet\text{OH}$), dentro de las POAs más estudiadas se encuentra la fotocatálisis, la oxidación por ozono, oxidaciones Fenton, foto-Fenton, entre otros [56].

De manera general, la fotocatálisis se divide en dos tipos: fotocatálisis homogénea y fotocatálisis heterogénea. La fotocatálisis homogénea tiene la característica de que los reactivos y el catalizador se encuentran en la misma fase, en este tipo de catálisis, los más utilizados son el ozono y los métodos foto-Fenton (reacciones de hierro con peróxido de hidrógeno), los cuales generarán radicales hidroxilo [57].

El segundo tipo, la fotocatálisis heterogénea tiene la particularidad de que se encuentran en distinta fase los reactivos y el catalizador, el catalizador es de naturaleza semiconductor, debido a que con sus propiedades ópticas como su energía de banda prohibida, es posible que sucedan este tipo de procesos en su superficie.

Diversos estudios han utilizado a la fotocatálisis heterogénea como técnica avanzada de oxidación para la degradación y remoción de contaminantes de naturaleza orgánica en medio

acuoso, el mecanismo de degradación de contaminantes utilizando fotocatalisis heterogénea puede observarse en la **Fig. 10**, el proceso inicia con la excitación del catalizador, el cual es un material semiconductor con una bandgap considerable por medio de la irradiación de energía ultravioleta, el catalizador se encuentra en el mismo medio que la sustancia a degradar y cuando la energía absorbida por el catalizador es mayor a la energía de su bandgap, sucede una promoción de los electrones localizados en la banda de valencia hacia la banda de conducción, formando el fenómeno conocido como par electrón-hueco, los electrones (e^-) se localizan en la BC y los huecos (h^+) en la Banda de Valencia (BV), en la BV reacciones de oxidación se llevarán a cabo, y en la BC se presentan reacciones de reducción, a causa de los huecos y electrones, respectivamente. Las reacciones de reducción llevarán a la formación del radical superóxido (O_2^-), las reacciones de oxidación darán lugar a la formación de radicales hidroxilo al interactuar los huecos con el agua adsorbida en la superficie del catalizador, ambos radicales son altamente reactivos, en consecuencia, estos radicales se unirán a la molécula contaminante y comenzará el proceso de degradación, transformando a la molécula contaminante en compuestos cada vez más simples hasta llegar a moléculas simples como agua, dióxido de carbono, peróxido de hidrógeno, entre otros [58].

La reacción fotocatalítica termina de dos maneras: la molécula contaminante fue totalmente degradada y, por lo tanto, los radicales $\bullet OH$ ya no tienen sitios a donde reaccionar, o la energía que absorbe el catalizador es menor a su energía de bandgap y en consecuencia, existirá una recombinación de los electrones, es decir, pasarán de la BC a la BV y dejarán de ocurrir las reacciones REDOX en la superficie del catalítica.

Dentro de la degradación de contaminantes orgánicos más estudiados, se encuentran los colorantes, fármacos, pesticidas, entre otros de gran interés medioambiental, debido a que actualmente, los métodos tradicionales de tratamiento de aguas no logran remover o degradar correctamente a estos contaminantes, ocasionando graves problemas ambientales [59, 60, 61].

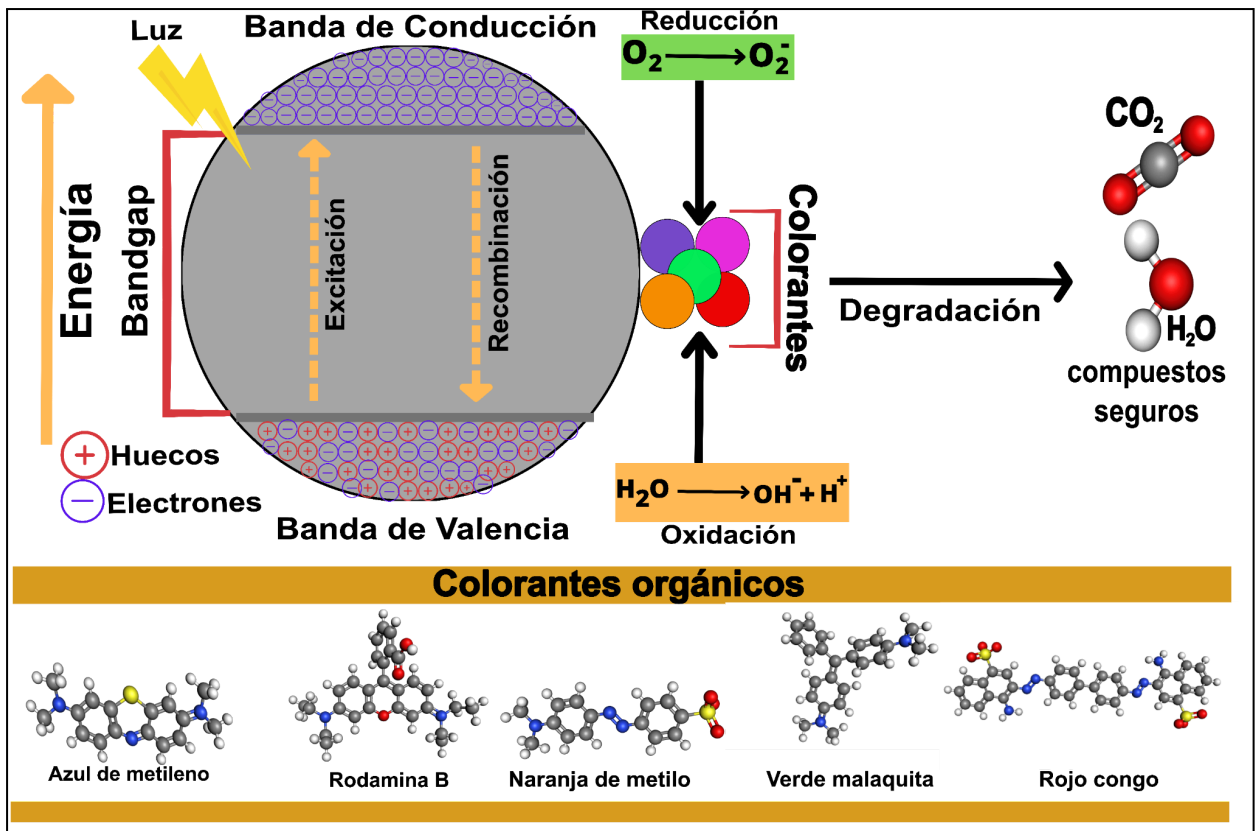


Fig. 10. Esquema general del mecanismo de degradación de colorantes por medio de fotocatalisis heterogénea.

Capítulo 3.
Antecedentes

3. Antecedentes

En la actualidad existe una problemática con los residuos de la industria textil, papelería, cosmética, farmacéutica, entre otras y se debe al alto consumo de agua que utilizan y las aguas residuales que se generan contienen un gran número de contaminantes de distinta naturaleza (Tabla 1), entre los que destaca uno de los contaminantes objetivo de este trabajo: los colorantes, los cuales causan un alto grado de toxicidad en los cuerpos de agua en donde estos se encuentran presentes.

Tabla 1. Concentraciones de color y cantidad de agua generada por algunas industrias.

<i>Industria</i>	<i>Cantidad de agua generada (m³/Ton)</i>	<i>Concentración de color (Unidades Hazen)</i>
Textil	120m ³ /Ton de fibra	1100-1300
Azucarera	0.4m ³ /Ton caña triturada	150-200
Cervecería	0.25m ³ /Ton cerveza producida	200-300
Destilería	12m ³ /Ton alcohol producido	200-300
Curtido	28m ³ /Ton de piel	400-500
Pulpa y papel	175m ³ /Ton de papel	100-600

A largo plazo estos contaminantes pueden causar severos daños a los ecosistemas y a la salud de la población, algunas causas de contaminación de ecosistemas marinos son las sales como cloruro de sodio y sulfato de sodio, los cuales se encuentran presentes debido a las actividades de tinte de telas en la industria textil, además de agentes surfactantes como metales pesados o fenoles, que forman la composición química de los colorantes, adicionalmente compuestos orgánicos como disolventes clorados los cuales se originan de la limpieza de máquinas y del lavado, y aniones tóxicos como el sulfuro (presente en algunos colorantes), entre otros [62].

Existen diversos trabajos en donde se ha logrado satisfactoriamente la síntesis verde de NPs de OM, como el trabajo de Lingaraja *et al* en 2023 en donde se sintetizaron NPs de SnO₂ utilizando raíz de *Chrysopogon zizaniodes*, con la técnica se SEM se observó una morfología de tipo bastones irregulares [63].

La Tabla 2 muestra trabajos recientes, en donde se utiliza la metodología de síntesis verde para obtener nanopartículas semiconductoras de ZnO, además de sus características generales y el tipo de aplicación que se le dio al material sintetizado:

Tabla 2. Artículos recientes de trabajos, utilizando la síntesis verde a partir de un extracto biológico, con distintas aplicaciones de las nanopartículas.

Título	Año	Idea Principal
Green synthesis of ZnO nanoparticles using orange fruit peel extract for antibacterial activities.	2020	A partir de cáscara de naranja realizaron síntesis verde de NPs de ZnO, y les dieron aplicación antimicrobiana. habla acerca de las nuevas alternativas como la síntesis verde y comparándola con métodos convencionales [64].
Green synthesis and characterization of ZnO nanoparticles using <i>Solanum rantonnetii</i> leaves aqueous extract and antifungal activity evaluation.	2021	Se realizó la síntesis verde de NPs de ZnO a partir de extracto de <i>Solanum rantonnetii</i> , utilizaron específicamente las hojas como extracto biológico, caracterizaron las NPs sintetizadas y les dieron aplicaciones de antifúngicas, las cuales fueron aceptables a 80 ppm [65].
Green Synthesis and Characterization of ZnO Nanoparticles Using <i>Pelargonium odoratissimum</i> (L.) Aqueous Leaf Extract and Their Antioxidant, Antibacterial and Anti-inflammatory Activities	2022	Artículo de este año en donde realizó síntesis verde a partir de <i>Pelargonium odoratissimum</i> , obtuvieron las nanopartículas, y analizaron sus actividades, antimicrobianas, antiinflamatorias y antioxidantes [66].

<p>ZnO nanoparticles prepared via a green synthesis approach: Physical properties, photocatalytic and antibacterial activity</p>	<p>2022</p>	<p>Se realizó síntesis verde de nanopartículas de ZnO a partir de extracto de hojas de <i>Phoenix roebelenii</i>, y le dieron aplicaciones fotocatalíticas para la degradación de azul de metileno (Colorante), obtuvieron un 98% de degradación del contaminante a 105 minutos de reacción bajo luz UV, este artículo realizó un trabajo muy parecido al propuesto como tema de tesis [67] .</p>
<p>Enhanced photocatalytic degradation of water pollutants using bio-green synthesis of zinc oxide nanoparticles (ZnO NPs)</p>	<p>2021</p>	<p>Se obtuvo síntesis de nanopartículas de ZnO utilizando extracto de <i>Ruellia tuberosa</i>, se obtuvieron NPs de 40 a 50nm, se realizó degradación de MB y MG, degradando un 94% y un 92% respectivamente [68] .</p>
<p>Antioxidant, antimicrobial, and photocatalytic activity of green synthesized ZnO-NPs from <i>Myrica esculenta</i> fruits extract.</p>	<p>2022</p>	<p>Se sintetizaron NPs de ZnO utilizando la fruta de <i>Myrica esculenta</i>, se realizaron pruebas antibacterianas y fotocatalíticas mostrando excelentes resultados degradando hasta un 91% del contaminante [69] .</p>
<p>Improvement of the optical, photocatalytic and antibacterial properties of ZnO semiconductor nanoparticles using different pepper aqueous extracts</p>	<p>2023</p>	<p>Se obtuvieron nanopartículas de ZnO por medio de síntesis verde, a través de tres variedades de chile: chile poblano, chile fantasma y chile morita, las cuales en los tres casos se logró una degradación de más del 90% a 180 minutos de reacción de 3 colorantes contaminantes [70] .</p>
<p>Photocatalytic and antibacterial activities of ZnO nanoparticles synthesized from <i>Lupinus albus</i> and <i>Lupinus pilosus</i> plant extracts via green synthesis approach</p>	<p>2023</p>	<p>Se sintetizaron y caracterizaron nanopartículas de ZnO utilizando extracto de <i>Lupinus pilosus</i>, los resultados al degradar azul de metileno muestran que, en 190 minutos de reacción, se logró degradar hasta un 62% del colorante [71] .</p>

Con base a la información anterior, el realizar síntesis verde actualmente es una gran área de oportunidad para obtener nanomateriales de manera amigable con el medio ambiente, de bajo costo, y las propiedades del material sintetizado son aptas para poder llevar a cabo procesos de oxidación avanzada como es la fotocatalisis heterogénea para la degradación de contaminantes como colorantes presentes en el agua.

4. Hipótesis

Crataegus mexicana puede ser utilizado como extracto biológico para llevar a cabo el proceso de síntesis verde de nanopartículas de óxido de zinc. las cuales presentan un rendimiento igual o superior a otros métodos al degradar colorantes orgánicos.

Capítulo 5.

Objetivos

5. Objetivos

Objetivo general

- Obtener nanopartículas semiconductoras de óxido de zinc mediante síntesis verde utilizando extracto de *Crataegus mexicana* y a partir de estas, realizar pruebas de degradación de colorantes.

Objetivos específicos

- Obtener el extracto de *Crataegus mexicana* a diferentes concentraciones.
- Sintetizar nanopartículas de óxido de zinc a partir del extracto de *Crataegus mexicana*.
- Caracterizar las nanopartículas sintetizadas por las técnicas de espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR); Espectroscopía de ultravioleta visible (UV-Vis); La técnica de difracción de rayos X (XRD) y la caracterización morfológica y de superficie por medio de la Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM) y Microscopía Electrónica de Barrido (SEM).
- Realizar las pruebas fotocatalíticas de las nanopartículas sintetizadas mediante la degradación de cinco colorantes contaminantes bajo efectos de luz ultravioleta.

Capítulo 6.
Materiales y Metodología

6. Materiales y Metodología

6.1 Materiales

Los materiales y reactivos utilizados para este trabajo son: agua desionizada, nitrato de zinc hexahidratado ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) de Sigma Aldrich, el cual será el precursor de zinc a utilizar, Los colorantes azul de metileno, verde malaquita, rojo congo, rodamina b y naranja de metilo son de la marca FagaLab mientras que el tejocote (*C. mexicana*) deshidratado fue adquirido en línea.

6.2 Preparación del extracto de *C. mexicana*

La **Fig. 11** muestra la metodología general para obtener el extracto de *C. mexicana* y la síntesis de nanopartículas de ZnO utilizando el extracto natural obtenido. La preparación del extracto comienza añadiendo cáscara de tejocote deshidratado en 50 mililitros de agua desionizada en vasos de precipitado, la cantidad de tejocote será distinta ya que se prepararon a tres diferentes concentraciones: 1%, 2% y 4% p/v (peso/volumen) por lo que, la cantidad de tejocote para cada porcentaje es de 0.5g, 1g y 2g, respectivamente, una vez añadido el extracto de tejocote y el agua desionizada se colocan en agitación constante durante 2 horas, como paso siguiente, los extractos se colocan en un baño térmico a 60°C durante una hora, una vez finalizada la hora en el baño térmico, se realiza una filtración de la solución extracto-agua utilizando papel filtro whatman No.4 , para separar los sólidos del producto obtenido, finalmente se almacenan para ser utilizados después en el paso siguiente.

6.3 Síntesis de Nanopartículas semiconductoras de ZnO

La síntesis de nanopartículas de ZnO a partir del extracto de *C. mexicana* está representada en la **Fig. 11**, esta inicia añadiendo dos gramos de nitrato de zinc hexahidratado ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) a cada uno de los porcentajes de extracto de tejocote preparado anteriormente (1%, 2% y 4%), después se coloca en agitación constante durante 1 hora en ausencia de luz para homogeneizar la mezcla, como paso siguiente las muestras se colocan en baño térmico a 60°C por 11 horas, finalizado ese tiempo, las muestras tuvieron una consistencia viscosa, debido a la pérdida de agua durante el baño térmico y como siguiente paso las muestras se colocaron en cápsulas de porcelana y se llevaron a una mufla a 400°C durante una hora, a continuación las muestras se trituraron con ayuda de un mortero de ágata

hasta obtener un polvo blanco, finalmente el producto obtenido de los extractos a 1%, 2% y 4% se almacenaron y etiquetaron como Tj-1%, Tj-2% y Tj-4% respectivamente.



Fig. 11. Preparación del extracto de *C. mexicana* (a). Metodología de la síntesis de nanopartículas de ZnO (b).

6.4 Caracterización de las nanopartículas semiconductoras de ZnO

Las nanopartículas de ZnO obtenidas durante la síntesis fueron estudiadas a partir de distintas técnicas de caracterización con el objetivo de determinar sus propiedades físicas, químicas y ópticas, estas últimas se analizaron utilizando un espectrofotómetro UV-Vis PerkinElmer modelo Lambda 365 en un rango de 200-800 nm. La técnica de espectroscopía Ultravioleta-visible nos permite determinar el espectro de absorción de las nanopartículas sintetizadas, así como su banda prohibida (bandgap). La técnica de Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR por sus siglas en inglés) se utilizó para determinar los tipos de vibraciones para los grupos funcionales presentes en la síntesis de las NPs de ZnO, en especial en el espectro IR la señal del enlace zinc-oxígeno (Zn-O), para lo cual se utilizó un espectrofotómetro PerkinElmer a un barrido de 4000 a 500 cm^{-1} . Para obtener la estructura cristalina y tamaño de cristalita fue utilizada la técnica de difracción de rayos X (XRD por sus siglas en inglés), el equipo utilizado fue un Bruker D2-phase, el cual utiliza radiación Cu

$K\alpha$, a un escaneo 2θ entre 10° y 80° , para obtener el espectro de emisión de fotoluminiscencia de las nanopartículas de ZnO fue utilizado un espectrómetro modelo Nanolog en un rango de 380 a 500 nm. Para obtener morfología de la superficie así como análisis químico del material, fueron utilizadas las técnicas de Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) y Espectroscopía de Energía Dispersiva de rayos X (EDX), en ambas técnicas fue utilizado un microscopio electrónico modelo JEOL JSM-6310-LV, además la técnica de Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM) fue utilizada para obtener el tamaño, distribución y morfología promedio de las nanopartículas sintetizadas, esto por medio de un microscopio electrónico modelo JEOL JEM-2100.

6.5 Ensayos fotocatalíticos

Con la finalidad de determinar las propiedades fotocatalíticas de las nanopartículas sintetizadas de ZnO, se estudió el proceso de degradación de cinco colorantes orgánicos: azul de metileno (MB), naranja de metilo (MO), rodamina b (RB), rojo congo (CR) y verde malaquita (MG) todas a una concentración de alrededor de 15 ppm, los experimentos fueron realizados con luz ultravioleta por medio de lámparas UV, la metodología general puede observarse en la **Fig. 12**. El proceso inicia añadiendo 50 mg de nanopartículas en 50 mL del colorante de interés, después se colocan en agitación en oscuridad por 30 minutos, finalizado ese tiempo, se coloca la suspensión en una lámpara UV, antes de encender la fuente UV, se toma una alícuota de 2 mL la cual se nombra como “tiempo cero”, una vez tomada esta alícuota, se inició el experimento encendiendo la lámpara UV, una vez encendida se toman alícuotas de 2 mL cada 10 minutos la primera hora de experimento, luego se toman alícuotas cada 30 minutos hasta completar un tiempo total de experimento de 3 horas o 180 minutos.

Una vez finalizado el experimento, la alícuotas obtenidas fueron analizadas por medio de espectroscopía ultravioleta-visible para determinar el porcentaje de degradación del colorante contra el tiempo usando las nanopartículas Tj-1%, Tj-2% y Tj-4%, esta metodología se realiza hasta completar los experimentos de degradación en los 5 colorantes utilizando las tres nanopartículas sintetizadas (Tj-1%, Tj-2% y Tj-4%).

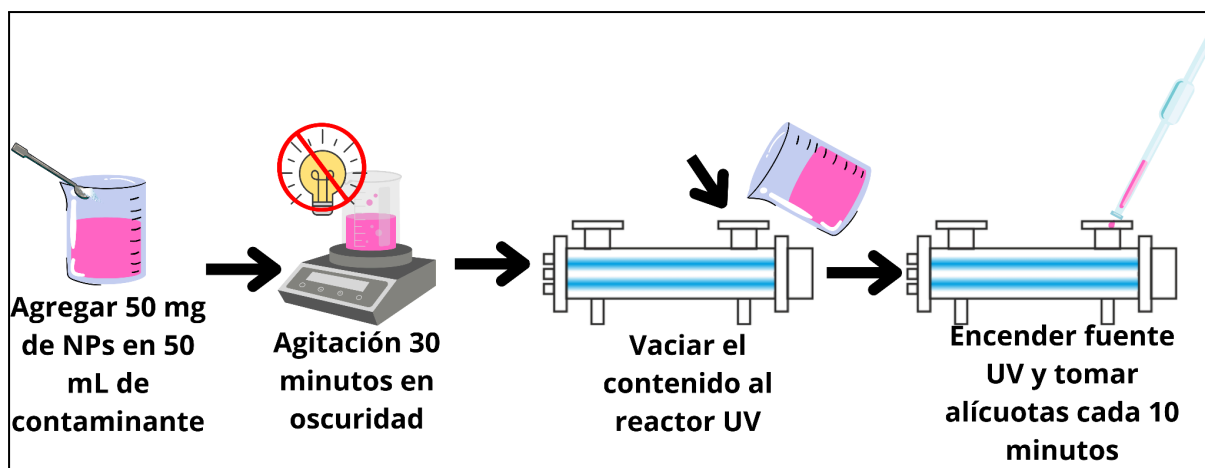


Fig. 12. Metodología de proceso de degradación de colorantes utilizando nanopartículas de ZnO.

Capítulo 7.
Resultados y Discusiones

7. Resultados y Discusiones

7.1 Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR)

La técnica de espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier es ampliamente utilizada para determinar los grupos funcionales de un compuesto; la **Fig. 13** muestra los espectros IR de las nanopartículas de ZnO Tj-1%, Tj-2% y Tj-4%, en donde se observa una señal a los 560 cm^{-1} la cual se puede atribuir a la señal característica del enlace Zinc- Oxígeno (Zn-O) la cual se encuentra reportada a un número de onda entre 400 a 600 cm^{-1} [72]. Para el espectro IR del extracto de *C. mexicana* se identificaron diversas señales, como la señal localizada a aproximadamente 3300 cm^{-1} , la cual está asociada a la señal del grupo hidroxilo (O-H) [73]. Otro pico que se encuentra en la región entre 3000 a 2900 cm^{-1} está relacionado al enlace C-H de un grupo funcional alcano y el otro pico localizado entre 1000 a 900 cm^{-1} está relacionado al enlace C-N de los fitoquímicos presentes en el extracto de *C. mexicana* como pueden ser compuestos aromáticos y aminas [74].

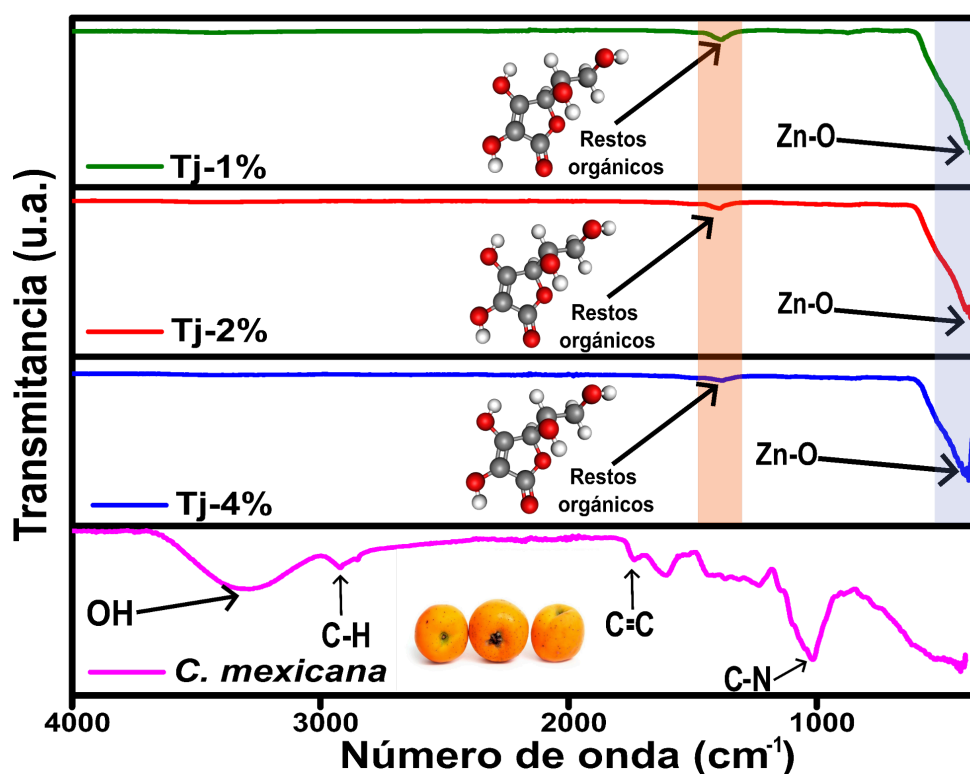


Fig. 13. Espectro de IR de Tj-1%, Tj-2%, Tj-4% y del extracto de *C. mexicana*.

7.2 Espectroscopía Ultravioleta-visible (UV-vis)

La **Fig. 14a** muestra el espectro ultravioleta-visible de las NPs de ZnO (Tj-1%, Tj-2%, y Tj-4%), se puede observar un pico en las tres muestras localizado a 366 nm, 370 nm y 371 nm respectivamente, siendo un valor similar al reportado en trabajos anteriores, donde el espectro de las nanopartículas de ZnO presentaron un pico a 376 nm, siendo un valor cercano al obtenido en este trabajo [75]. Además las **Fig. 14b, 14c y 14d** muestran los gráficos de TAUC para Tj-1%, Tj-2% y Tj-4%, respectivamente, donde se determina un valor de bandgap aproximado entre 3.07 a 3.0 eV para las nanopartículas sintetizadas, con estos datos obtenidos, se infiere que a mayor concentración de extracto de *C. mexicana* utilizado en el proceso de síntesis, el bandgap o banda prohibida de las nanopartículas disminuye, esta variación del valor de la banda prohibida de las nanopartículas sintetizadas puede ser atribuido a los defectos cristalinos intrínsecos del ZnO, y defectos cristalinos extrínsecos por la presencia de los fitoquímicos que actuaron como agentes estabilizantes, reductores y agentes *capping* provenientes del extracto de *C. mexicana* del proceso de síntesis verde, debido a que el bandgap del ZnO es conocido y tiene un valor de 3.37 eV [76].

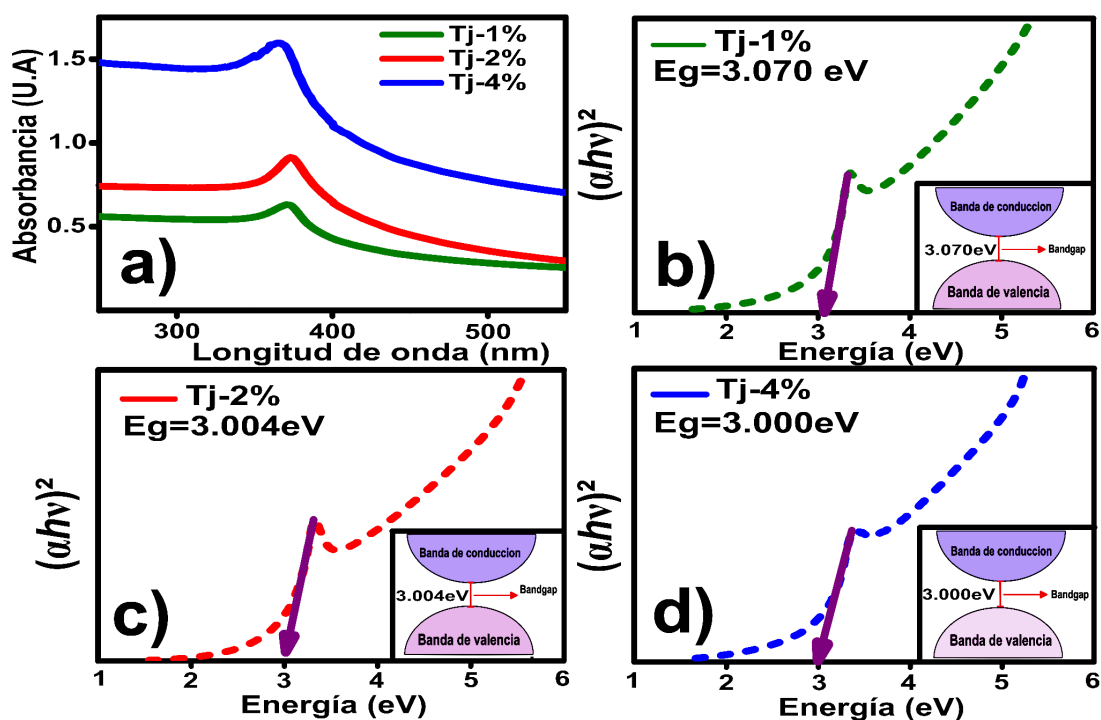


Fig. 14. a) Espectro UV-vis de las nanopartículas de ZnO Tj-1%, Tj-2% y Tj-4% b-d) gráfico de TAUC y valor estimado de bandgap de las nanopartículas de ZnO Tj-1%, Tj-2% y Tj-4% respectivamente.

7.3 Difracción de Rayos X (XRD)

La **Fig. 15** muestra los difractogramas de las muestras de ZnO Tj-1%, Tj-2% y Tj-4%, estos difractogramas muestran picos y planos bien definidos a valores $2\theta = 31.772^\circ$ (100), 34.420° (002), 36.256° (101), 47.541° (102), 56.602° (110), 62.858° (103), 66.384° (200), 67.953° (112), 69.094° (201), 72.563° (004) y 76.967° (202), estos planos y picos coinciden al de una estructura hexagonal de tipo zincita, específicamente al de la carta cristalográfica ICDD 01-089-7102, los resultados de difracción de rayos X son muy similares a trabajos previos [77]. Estos resultados confirman la formación de NPs de ZnO sin la presencia de impurezas u otras fases cristalinas dentro del material, además con estos datos, para calcular el tamaño de cristalita la ecuación de Debye-Scherrer fue utilizada [78].

Existe una forma de obtener la ecuación de Debye-Scherrer a partir de una derivación de la ley de Bragg [79]:

La ley de Bragg está dada por la ecuación 1.

$$n\lambda = 2d\sin(\theta) \quad \text{Ec 1.}$$

multiplicamos ambos lados de la ecuación por un término m:

$$mn\lambda = 2md\sin(\theta) \quad \text{Ec 2.}$$

En este caso $n = 1$ y el ancho del cristal está definido como $\tau = md$, la ecuación 2 puede reescribirse a:

$$m\lambda = 2\tau\sin(\theta) \quad \text{Ec 3.}$$

Diferenciamos ambos lados de la ecuación 3, m and λ son constantes por lo que la ecuación 3 se puede reescribir como la ecuación de a continuación:

$$0 = 2\tau\cos(\theta) \cdot \Delta\theta + 2\Delta\tau \cdot \sin(\theta) \quad \text{Ec 4.}$$

$\Delta\theta$ puede tomar valores tanto positivos como negativos, lo importante es la magnitud de este término, por lo tanto, si resolvemos y despejamos el término τ de la ecuación 4 obtenemos que:

$$\tau = \frac{2 \cdot \Delta\tau \cdot \sin(\theta)}{2 \cdot \cos(\theta) \cdot \Delta\theta} \quad \text{Ec 5.}$$

Se conoce que a un mínimo incremento: $\Delta\tau=d$ por lo que sustituimos $\frac{\lambda}{2} = d \cdot \sin(\theta)$, la cual viene de la ley de Bragg, la ecuación 5 sería reescrita como:

$$\tau = \frac{\lambda}{2 \cdot \cos(\theta) \cdot \Delta\theta} \quad \text{Ec 6.}$$

$2\Delta\theta$ puede ser reescrito con el término β , por lo que la ecuación 6 quedaría como:

$$\tau = \frac{\lambda}{\beta \cdot \cos\theta} \quad \text{Ec 7.}$$

Realizando ajustes en el modelo, la ecuación 5 es multiplicado por un factor de .9 (denotado por la letra k):

$$\tau = \frac{k \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos\theta} \quad \text{Ec 8.}$$

En donde la ecuación 8 es la ecuación de Debye-Scherrer, donde τ es el tamaño de cristalita, λ es la longitud de onda de los rayos x incidentes (0.1541nm) k es un constante de valor 0.9, θ es el ángulo de Bragg del pico principal del difractograma (en radianes) y β es el ancho del pico a media altura (FWHM por sus siglas en inglés) del pico principal del difractograma.

Sustituyendo estos valores en la ecuación 8, se obtienen los siguientes resultados:

Tabla 3. Pico principal, FWHM, distancia interplanar, índices de Miller y tamaños de cristalita de Tj-1%, Tj-2% y Tj-4%

Muestra	Posición del pico principal a 2θ (°)	FWHM (°)	Distancia interplana r (Å)	Índices de Miller	Tamaño de cristalita (nm)
Tj-1%	36.256	0.29637	2.477	(101)	28.21
Tj-2%	36.256	0.72791	2.477	(101)	11.48
Tj-4%	36.256	0.85042	2.477	(101)	9.83

Con base a los resultados de difracción de rayos X se infiere que a mayor concentración de extracto de *C. mexicana* se utilice durante la síntesis de nanopartículas de ZnO, el tamaño de cristalita disminuye; esto puede ser debido a las biomoléculas presentes en el extracto de *C. mexicana* están controlado el tamaño de las nanopartículas, debido a la presencia de agentes *capping*, los cuales uno de sus principales efectos es modificar el tamaño de un material [80].

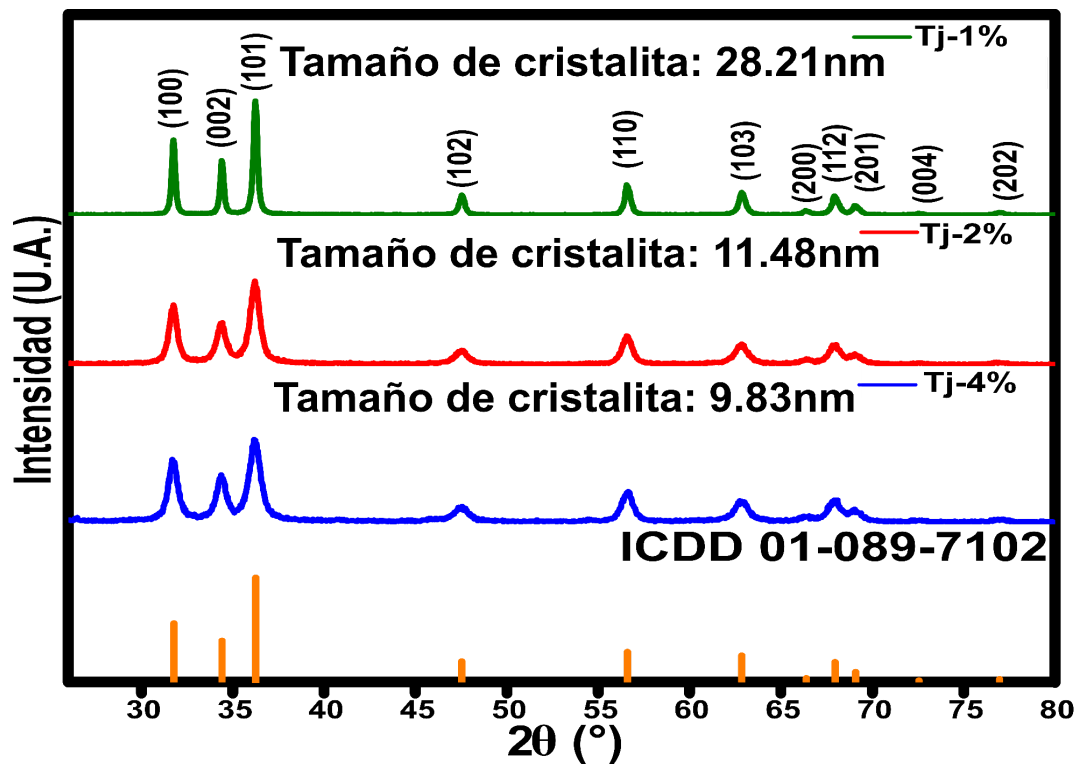


Fig. 15. Difractogramas de las nanopartículas de ZnO sintetizadas a diferentes concentraciones de extracto de *C. mexicana*, en la parte inferior la carta cristalográfica correspondiente.

7.4 Microscopía Electrónica de barrido (SEM)

La técnica de microscopía electrónica de barrido (SEM por sus siglas en inglés), es una herramienta muy útil para determinar la morfología de la superficie de un material, además si esta técnica viene acoplada con un sistema de espectroscopía de energía dispersiva (EDS) se puede obtener la composición química-elemental de un material, lo que convierte a las técnicas de SEM-EDS en una excelente forma de determinar análisis químico-superficial de un material, por ello, se realizaron ambas técnicas en las muestras Tj-1%, Tj-2% y Tj-4% bajo las mismas condiciones de operación: fuente de electrones secundarios a un voltaje de aceleración de 20 kV, distancia de trabajo (WD) de 12 mm, *spot size* (SS) de 50 y a una magnificación de x3,000. La Fig. 16 a-c muestra las micrografías obtenidas de las

nanopartículas de ZnO sintetizadas Tj-1%, Tj-2% y Tj-4% respectivamente, las cuales ilustran distintos tipos de morfologías de tipo cuasi-esférica y diversos tamaños del material, así como la presencia de aglomeraciones en las muestras, se puede observar que la cantidad de aglomeraciones presentes en Tj-1% es mayor a comparación de Tj-2% y Tj-4% esto se debe a que se utilizó una mayor concentración de *C. mexicana* y por lo tanto contienen Tj-2% y Tj-4% mayor cantidad de moléculas orgánicas, las cuales actúan como estabilizadores y disminuyen la aglomeración entre partículas.

La **Fig. 16 d-f** muestra el análisis EDS realizado en las muestras Tj-1%, Tj-2% y Tj-4% respectivamente, en las tres muestras se observan dos señales de zinc: una a 1.01 keV y otra a 8.63 keV, las cuales corresponden a las señales de zinc $L\alpha$ y $K\alpha$ [81], además se observa una señal del elemento carbono a 0.27 keV la cual corresponde al pico característico de la emisión $K\alpha$ del carbono [82], finalmente se obtuvo una tercera señal a aproximadamente 0.53 keV, la cual es correspondiente a la señal $K\alpha$ del elemento oxígeno [83], a partir del análisis elemental se obtuvo la composición porcentual, en donde observamos que a mayor concentración de extracto utilizado en el proceso de síntesis, el porcentaje de carbono aumentó, esto se debe a la cantidad de carbono que permaneció en la muestra durante el proceso de calcinación, por ello hay un mayor porcentaje en las muestras Tj-2% y Tj-4% que en la muestra Tj-1%.

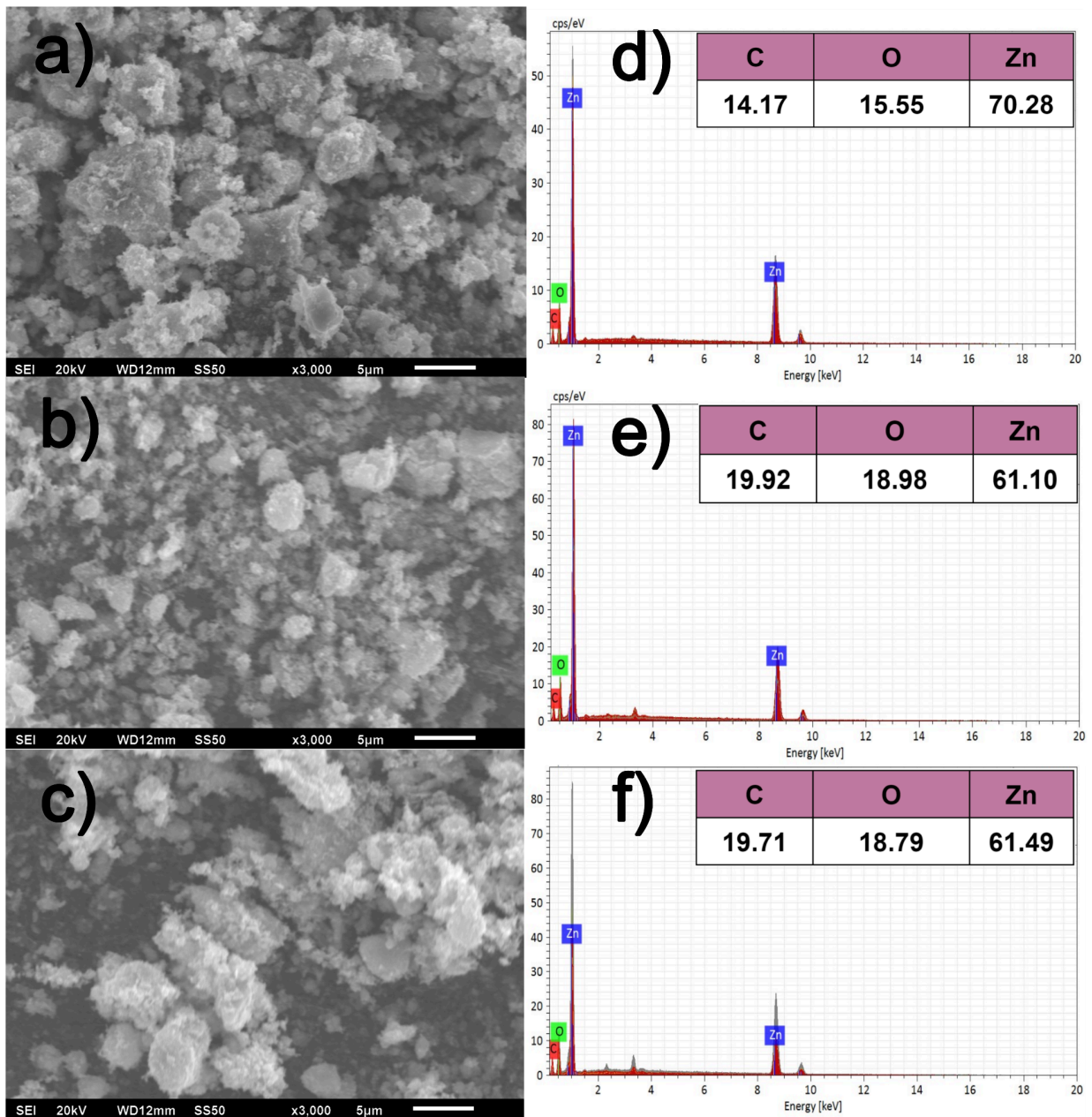


Fig. 16. Micrografías SEM y análisis de la composición químico-elemental de las nanopartículas de ZnO Tj-1% (a-d), Tj-2% (b-e) y Tj-4% (c-f).

7.5 Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)

La microscopía electrónica de transmisión (TEM) es una técnica de microscopía de muy alta energía e indispensable para el análisis de materiales, ya que tiene un mayor poder de resolución que el de un SEM, además, con esta técnica nos permite la obtención del tamaño de partícula, morfología, distribución de tamaño así como el tamaño promedio de partícula, es por ello que se realizó este estudio en las muestras Tj-1%, Tj-2% y Tj-4%. Las **Fig. 17 a-d** corresponden a la muestra Tj-1%, en donde se puede observar una morfología de tipo cuasi-esférica, con ligeras aglomeraciones, el tamaño de partícula ronda entre los 11.6 nm a 91.2 nm, con un tamaño promedio de 36.8 nm, por lo que cumple con la definición de nanomaterial, ya que al menos una de sus dimensiones es menor a 100 nm. Las **Fig. 17 b-e** corresponden a la muestra Tj-2%, podemos observar nuevamente una morfología de tipo cuasi-esférica, con tamaños de partícula entre 9.5 nm a 55.9 nm, además presenta un tamaño promedio de partícula de 21.62 nm, nuevamente para el caso de la muestra Tj-2%, esta cumple con la definición de nanomaterial. Finalmente, las **Fig. 17 c-f** corresponden a la muestra Tj-4%, en donde se aprecia una morfología cuasi-esférica con aglomeraciones, el tamaño de partícula ronda entre los 7.2 nm a 38.4 nm presentando un tamaño promedio de 18.25 nm, nuevamente la muestra Tj-4% cumple con la definición de nanomaterial.

Con base a los resultados, podemos inferir que a mayor concentración de extracto de *C. mexicana* utilizado en el proceso de síntesis, el tamaño de partícula disminuye, esto concuerda y complementa con los resultados que se obtuvieron en XRD, en donde existe el mismo comportamiento, mayores concentraciones de extracto, disminuyen el tamaño de cristalita del material.

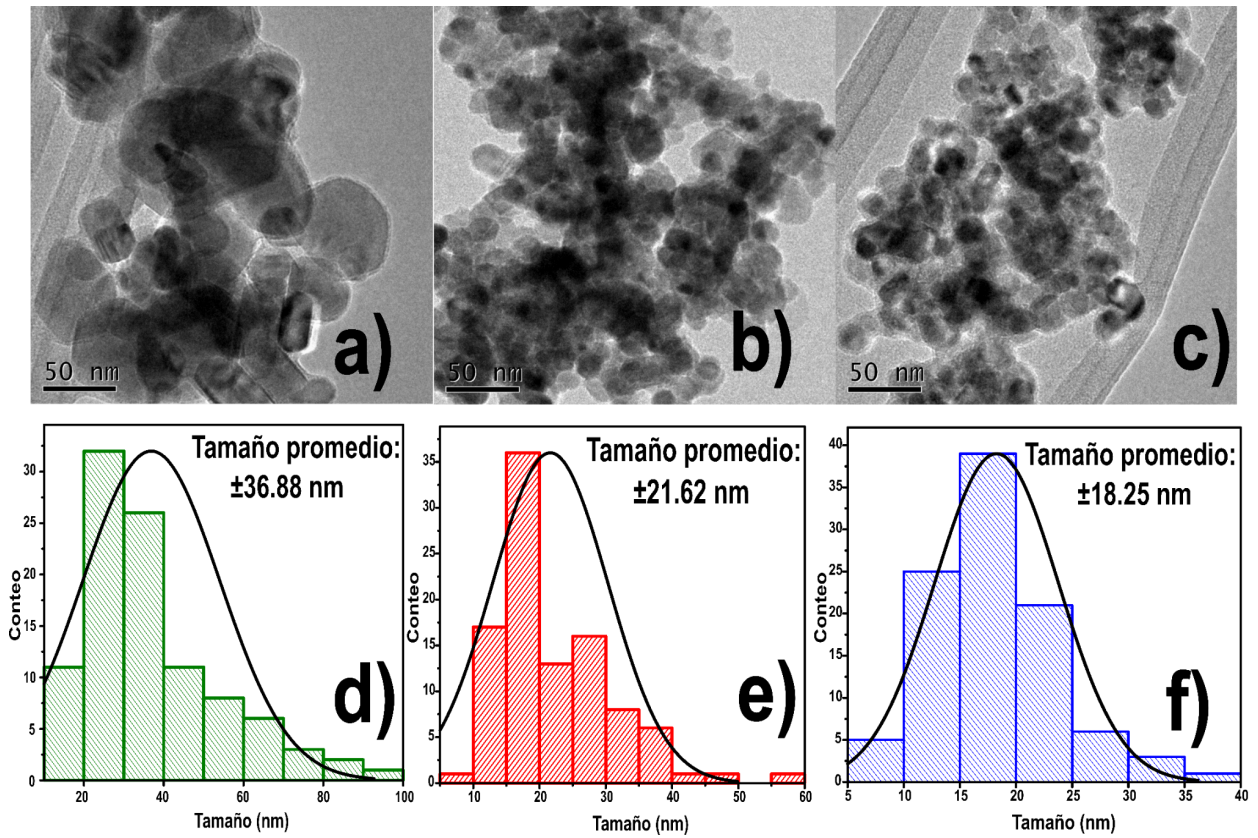


Fig. 17. Micrografías TEM e histogramas de la distribución de los tamaños de partícula, así como el tamaño promedio de partícula en Tj-1% (a-d) Tj-2% (b-e) y Tj- 4% (c-f).

7.6 Espectroscopía de fotoluminiscencia (PL)

La **Fig. 18** muestra los espectros de fotoluminiscencia de las muestras Tj-1%, Tj-2% y Tj-4%. Tj-1% y Tj-2% presentaron espectros similares, mientras que Tj-4% presenta algunas variaciones a comparación de los otros dos espectros. Algunos estudios sugieren que la concentración de extracto influye significativamente en las características de las nanopartículas [84]. Tj-1% presenta bandas de emisión a 425.2 nm, 450.36 nm, 467.11 nm, 481.85 nm y 492.35 nm, por otro lado, las bandas de emisión de la muestra Tj-2% se localizan a 425.67 nm, 450.09 nm, 467.49 nm, 481.38 nm y 491.53 nm son similares comparadas con la muestra Tj-1%, para Tj-4% hay una amplia banda de emisión a 430.45 nm, otras bandas de emisión se observan a 449.26 nm, 467.14 nm, 480.69 nm y otra a 491.99 nm, estas tres últimas bandas de emisión son similares a las correspondientes a Tj-1% y Tj-2%. Las nanopartículas sintetizadas presentan un amplio rango de emisión en el espectro visible, lo cual está relacionado a impurezas y defectos estructurales [85, 86], mientras que la emisión en el rango ultravioleta es débil; el pico localizado a 480 nm en las tres nanopartículas de ZnO, corresponde a la emisión en el azul, y puede significar un nivel profundo de emisión, el cual está relacionado a niveles localizados en la energía del bandgap o banda prohibida [87]. En la región verde-azul, se encuentran bandas a 492.35 nm, 491.53 nm y 491.99 nm correspondientes a Tj-1%, Tj-2% y Tj-4% respectivamente, estas bandas están generalmente asociadas al zinc [88] y a los defectos relacionados con el oxígeno [67]. Por otra parte, en la región azul, podemos encontrar bandas de emisión a 467.11 nm, 467.49 nm y a 467.14 nm para Tj-1%, Tj-2% y Tj-4% respectivamente. Es reconocido que la emisión de fotoluminiscencia es consecuencia de la recombinación del par e^-h^+ (electrón-hueco) excitados, por lo que una intensidad menor en el espectro de fotoluminiscencia (PL) quiere decir que se presenta una menor tasa de recombinación del par electrón-hueco [89].

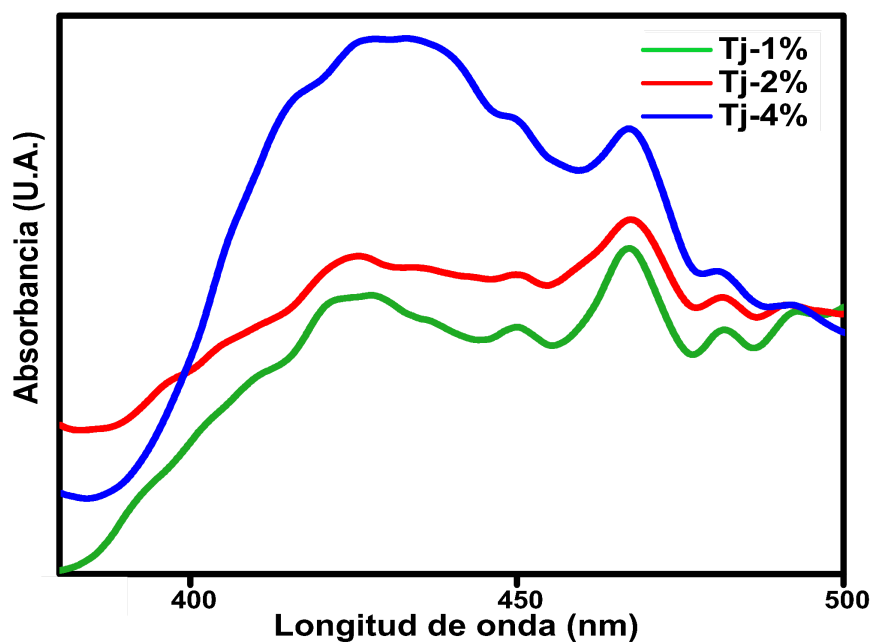


Fig. 18. Espectro de fotoluminiscencia de las nanopartículas de ZnO Tj-1%, Tj-2% y Tj-4%.

7.7 Actividad fotocatalítica de las nanopartículas semiconductoras de ZnO

7.7.1 Azul de metileno (MB)

La **Fig. 19** describe la degradación fotocatalítica del colorante azul de metileno por medio de lámparas UV, las **Fig. 19b**, **Fig.19c** y la **Fig.19d**, corresponden al espectro UV del proceso de fotodegradación del azul de metileno (MB) utilizando Tj-1%, Tj-2% y Tj-4% respectivamente, el pico principal del espectro UV del MB se encuentra a 663 nm, los resultados en la degradación muestran que Tj-1% y Tj-2% tuvieron resultados similares, logrando degradar más del 90% del colorante en 80 minutos, indicando que estas dos nanopartículas poseen excelentes propiedades fotocatalíticas, para el caso de Tj-4% al final del experimento logró degradar hasta un 80% del colorante siendo menos efectivo a comparación de Tj-1% y Tj-2%, los cuales lograron degradar completamente al colorante MB a los 180 minutos de tiempo de reacción, esta tendencia de que las NPs sintetizadas a menor concentración de *C. mexicana* presentan una mayor actividad fotocatalítica puede atribuirse a la composición elemental de las NPs de ZnO, esto infiriendo en los resultados obtenidos en EDS, donde con el aumento de la concentración de *C. mexicana* utilizado en la síntesis, el porcentaje de carbono aumentó, por lo que una mayor concentración de carbono presente en el material puede tener una influencia en el correcto proceso de adsorción de los

colorantes en la superficie de las nanopartículas, afectando en su potencial fotocatalítico y por lo tanto una menor fotodegradación [90, 91], además, este comportamiento se observó en la degradación de los demás colorantes. Estos resultados pueden ser comparados con los del trabajo de Shabaani et al. en el año 2020, en donde sintetizaron nanopartículas de ZnO utilizando como extracto semillas de *Eriobotria japonica*; Los resultados muestran que al degradar azul de metileno lograron degradar hasta un 60% en un tiempo de 200 minutos [92]. Por lo tanto, las nanopartículas sintetizadas a partir de extracto de *C.mexicana* poseen excelentes propiedades fotocatalíticas.

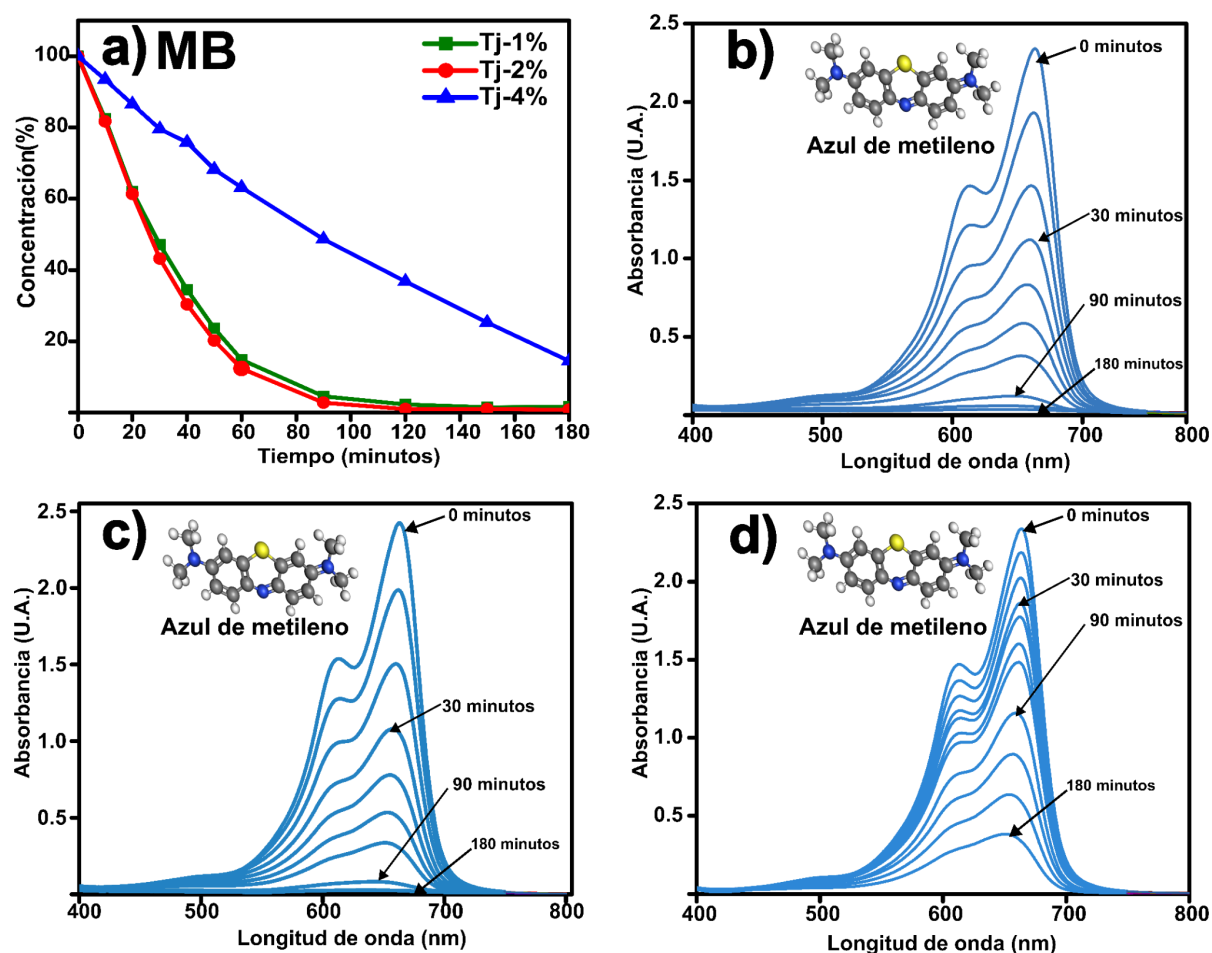


Fig. 19. a) Fotodegradación del colorante azul de metileno a 15 ppm utilizando nanopartículas de ZnO Tj-1%, Tj-2% y Tj-4%, espectro ultravioleta-visible de la degradación del colorante MB utilizando Tj-1% (b), Tj-2% (c) y Tj-4% (d).

7.7.2 Rodamina B (RB)

La rodamina B es uno de los colorantes más utilizados frecuentemente a nivel industrial, por ejemplo, en la impresión y teñido de telas, papel, pinturas, cuero etc. [47]. El proceso de

degradación de la rodamina B se puede observar en la **Fig. 20a**, por otro lado, el espectro ultravioleta-visible de la degradación de rodamina B utilizando a Tj-1%, Tj-2 y Tj-4% como fotocatalizadores puede observarse en la **Fig. 20b**, **Fig. 20c** y **Fig. 20d**, respectivamente. El pico principal del espectro UV-vis de la rodamina B se encuentra a 553 nm, los resultados de degradación son muy parecidos a los obtenidos en la degradación del colorante MB, En donde Tj-1% y Tj-2% lograron degradar hasta un 90% del colorante rodamina B en un tiempo de 120 minutos, Tj-4% degradó solo un 40% del colorante en un tiempo de 180 minutos, por lo tanto Tj-1% y Tj-2% tienen mejores propiedades fotocatalíticas al degradar rodamina B, logrando ambos degradar totalmente al colorante a 180 minutos de reacción, indicando las excelentes propiedades fotocatalíticas del material sintetizado.

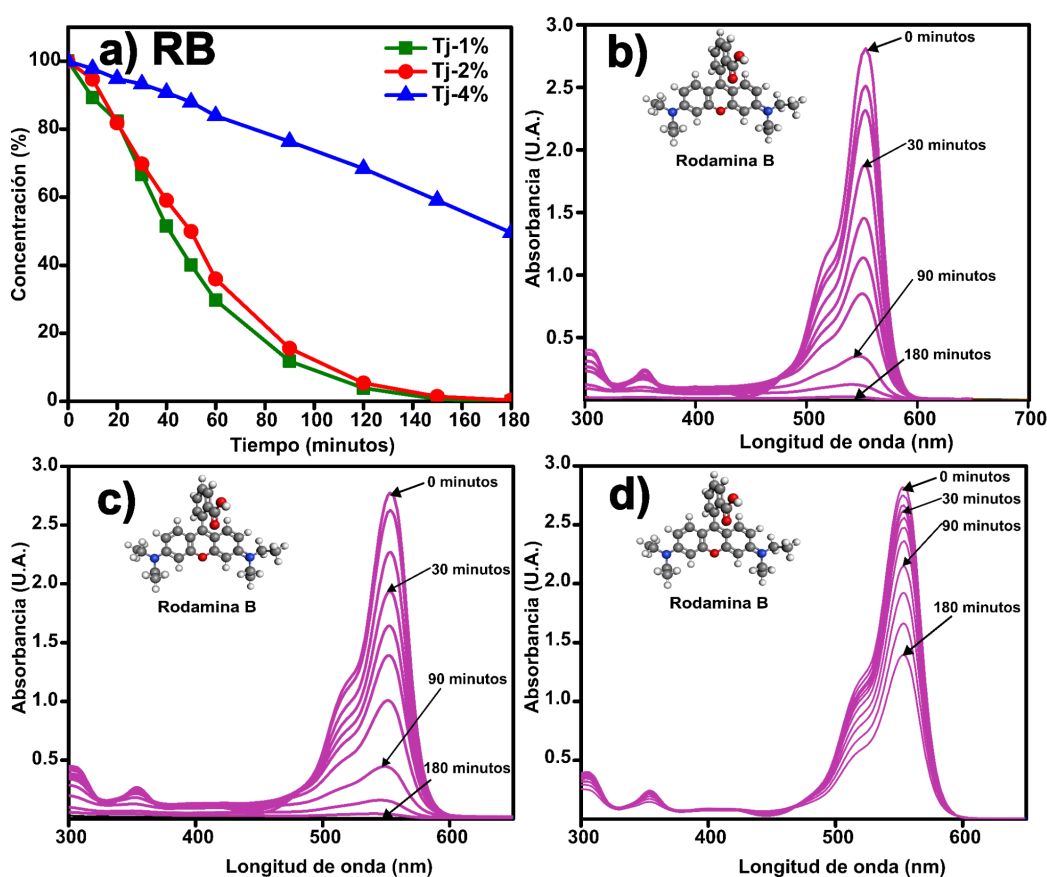


Fig. 20. a) Fotodegradación del colorante Rodamina B a 15 ppm utilizando nanopartículas de ZnO Tj-1%, Tj-2% y Tj-4%, espectro ultravioleta-visible de la degradación del colorante RB utilizando Tj-1% (b), Tj-2% (c) y Tj-4% (d).

7.7.3 Rojo congo (CR)

Debido a su alta cromaticidad, el rojo congo (CR) es uno de los colorantes que más se utilizan en la industria del teñido [93]. Anteriormente el rojo congo se utilizaba para teñir

algodón, pero fue reemplazado por otros colorantes que son más resistentes a la luz y al lavado, actualmente se sigue utilizando como indicador ácido-base y en histología para tinción de tejidos para examinar bajo microscopio [94]. La **Fig. 21a** representa el proceso de degradación del colorante rojo congo (CR) utilizando a Tj-1%, Tj-2% y Tj-4% y el espectro ultravioleta-visible de la degradación del colorante CR utilizado a Tj-1%, Tj-2% y Tj-4% pueden observarse en las **Fig. 21 b**, **Fig. 21c** y **Fig. 21 d**, el pico principal del espectro UV-vis de rojo congo se encuentra a 498 nm, con base a las gráficas, los resultados de Tj-1% muestran una degradación del 90% del colorante en un tiempo de 120 minutos, terminando el experimento en 180 minutos con un 96% de degradación del colorante, para el caso de Tj-2% en 120 minutos de reacción hubo una degradación del 85% del colorante, terminando el experimento con un 90% de degradación del colorante en 180 minutos, finalmente para Tj-4% hubo una degradación del 94% del colorante en 180 minutos de reacción.

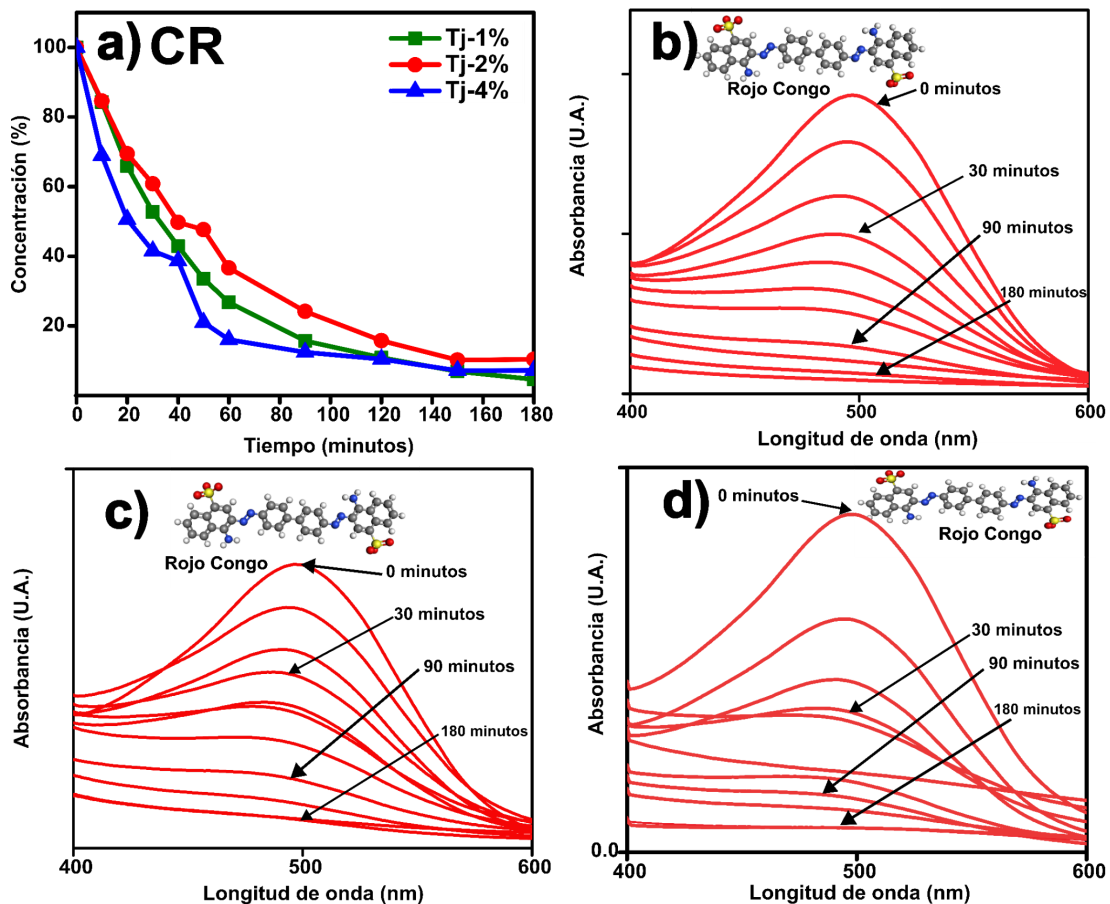


Fig. 21. a) Fotodegradación del colorante rojo congo a 15 ppm utilizando nanopartículas de ZnO Tj-1%, Tj-2% y Tj-4%, espectro ultravioleta-visible de la degradación del colorante CR utilizando Tj-1% (b), Tj-2% (c) y Tj-4% (d).

7.7.4 Verde malaquita (MG)

El proceso de degradación del colorante verde malaquita se puede observar en la **Fig. 22a** y el espectro UV-vis del colorante verde malaquita al ser degradado utilizando como fotocatalizadores a Tj-1%, Tj-2% y Tj-4% se puede observar en las **Fig. 22b**, **Fig. 22c** y **Fig. 22d** respectivamente, el pico principal del espectro UV-Vis del colorante verde malaquita se encuentra a 615 nm, Tj-1% degradó más del 90% del colorante durante los primeros 60 minutos de degradación, y logró degradar hasta un 99% del colorante al finalizar el experimento a 180 minutos, para el caso de Tj-2% logró degradar hasta un 90% en los primeros 150 minutos de reacción y en 180 minutos, es decir, al finalizar el experimento logró degradar hasta un 95% del colorante. Finalmente para Tj-4% logró degradar hasta un 93% del colorante durante los 180 minutos de duración del experimento, concluyendo que Tj-1% es el que mejor logra degradar el colorante verde malaquita, trabajos previos han degradado a este colorante utilizando nanopartículas de ZnO, como por ejemplo el trabajo de Meena *et al.* en 2022, en donde lograron degradar hasta un 92.07% del colorante verde malaquita en un tiempo de 120 minutos utilizando luz ultravioleta [95], con base en esto, las nanopartículas sintetizadas en este trabajo poseen excelentes propiedades fotocatalíticas.

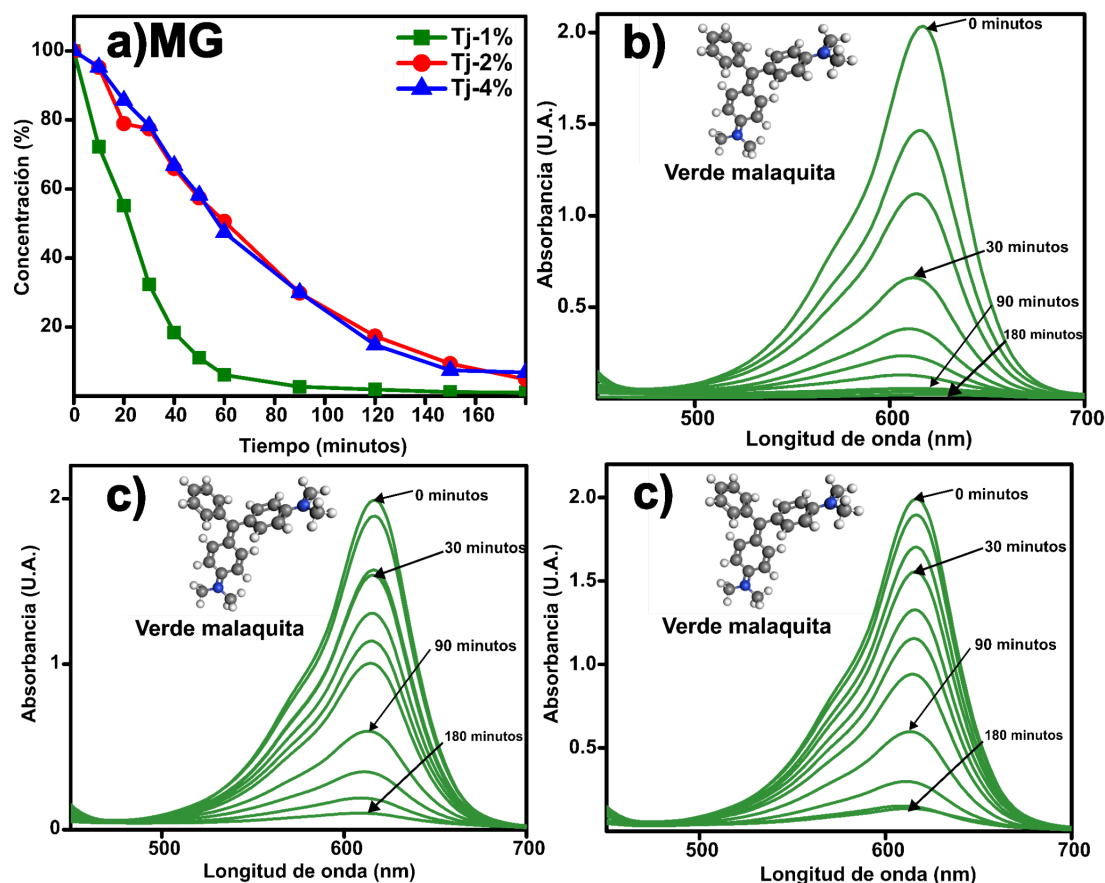


Fig. 22. a) Fotodegradación del colorante verde malaquita a 15 ppm utilizando nanopartículas de ZnO Tj-1%, Tj-2% y Tj-4%, espectro ultravioleta-visible del proceso de degradación de verde malaquita utilizando Tj-1% (b), Tj-2% (c) y Tj-4% (d).

7.7.5 Naranja de metilo (MO)

En la **Fig. 23**, se puede observar el proceso de fotocatalisis al degradar el colorante naranja de metilo; el pico principal en el espectro UV-Vis de este colorante se localiza en 465 nm; los resultados de degradación en este caso fueron distintos: tanto Tj-1%, Tj-2% y Tj-4% tuvieron un comportamiento similar, logrando degradar hasta un 90% del colorante naranja de metilo (MO) en los primeros 120 minutos de reacción, al final del experimento, es decir a tiempo 180 minutos, las tres nanopartículas lograron degradar un 100% del colorante, trabajos similares como el de MalligArjuna *et al.* en 2021 en donde sintetizaron nanopartículas de ZnO utilizando extracto de *Camellia sinensis*, sus resultados mostraron que se logró hasta un 80% de degradación del colorante naranja de metilo en 180 minutos [96], por lo tanto, las nanopartículas sintetizadas tienen excelentes propiedades fotocatalíticas al degradar a este colorante.

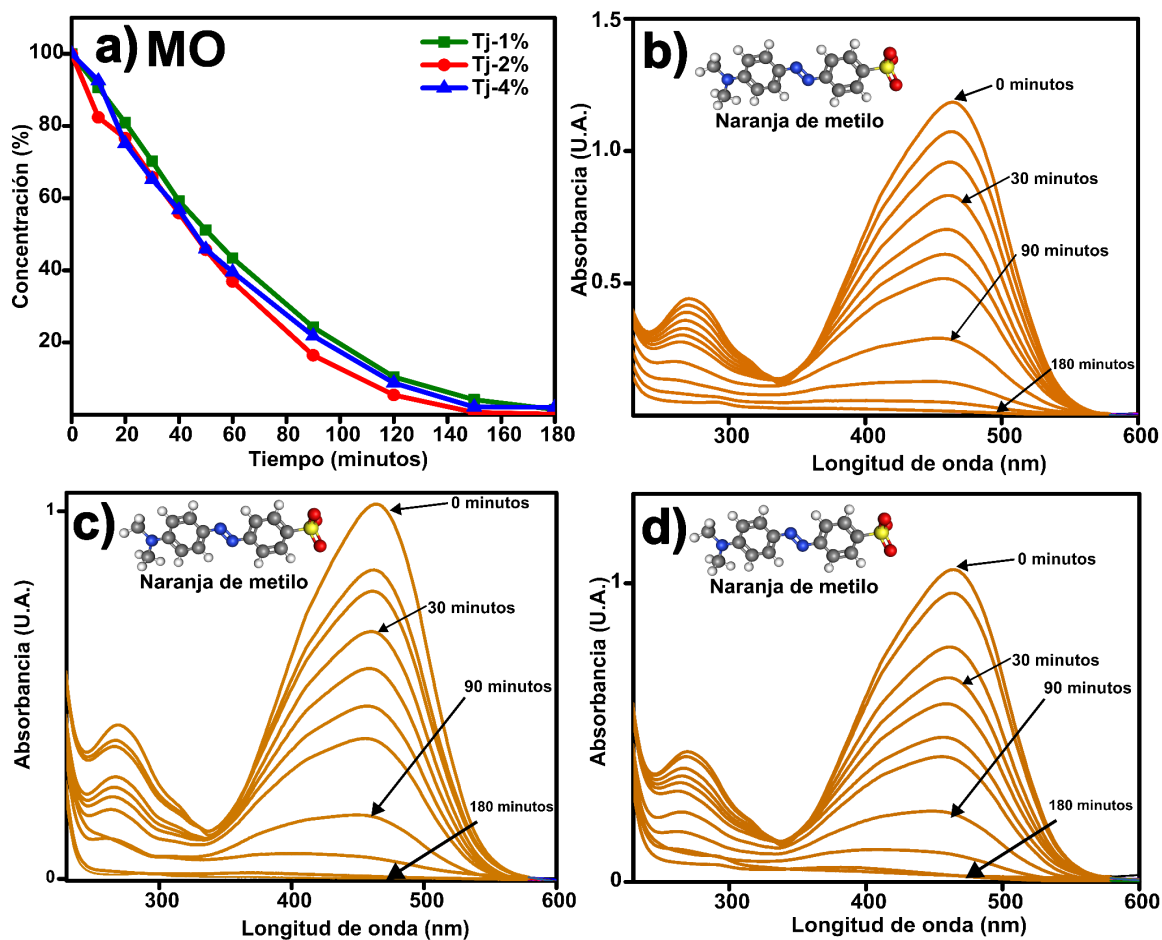


Fig. 23. a) Fotodegradación del colorante Naranja de metilo a 15 ppm utilizando nanopartículas de ZnO Tj-1%, Tj-2% y Tj-4%, espectro ultravioleta-visible de la degradación del colorante MO utilizando Tj-1% (b), Tj-2% (c) y Tj-4% (d).

Capítulo 8

Conclusiones

8. Conclusiones

- Se obtuvo de manera exitosa, la síntesis de nanopartículas semiconductoras de ZnO utilizando a concentraciones de 1% ,2% y 4% de extracto de *C. mexicana* como agente estabilizador y reductor, logrando así una metodología verde y menos contaminante que la utilizada en métodos convencionales de síntesis.
- Las distintas técnicas de caracterización realizadas a las NPs de ZnO confirmaron la síntesis de ZnO, El espectro FTIR de Tj-1%, Tj-2% y Tj-4% mostró un pico a 560 cm^{-1} , el cual está asociado a la señal del enlace Zn-O. Además, el espectro del extracto de tejocote mostró señales relacionadas a su composición fitoquímica y presencia de compuestos antioxidantes y compuestos orgánicos con grupos O-H, N-H, y C-O.
- El espectro Ultravioleta-Visible de las nanopartículas mostró un pico de absorbancia a 366 nm, 370 nm y 371 nm que corresponden a las muestras Tj-1%, Tj-2% y Tj-4% respectivamente, las cuales se encuentran en la región característica del óxido de zinc, a partir de los gráficos de TAUC de las muestras Tj-1%, Tj-2% y Tj-4% se observa un cambio en el bandgap, este disminuyó a mayor concentración de extracto utilizado.
- Los difractogramas de XRD nos permitió determinar una estructura hexagonal de tipo zincita para las muestras Tj-1%, Tj-2% y Tj-4%, con un tamaño de cristalita de 28.21 nm 11.48 nm y 9.83 nm respectivamente, se determinó que a mayor concentración de extracto utilizado en la síntesis, el tamaño de cristalita disminuye.
- Las micrografías obtenidas por microscopía electrónica de barrido muestran la superficie del material, en donde se observan distintas morfologías y tamaños, así como varias aglomeraciones en los tres casos.
- Los resultados de EDS muestran los picos característicos de zinc a 1.01 keV y a 8.61 keV correspondientes a la energía $K\alpha$ y $L\alpha$ de este elemento, así como las señales $k\alpha$ de oxígeno y carbono a 0.52 keV y 0.27 keV respectivamente, se infiere que a mayor concentración de extracto utilizado, existe una tendencia de que presente un aumento de carbono en la muestra.

- Las micrografías obtenidas por la técnica de Microscopía Electrónica de Transmisión de Tj-1%, Tj-2% y Tj-4% muestran una morfología de tipo cuasi-esférica de las nanopartículas, con tamaños promedio de 36.88 nm, 21.62 nm y 18.25 nm respectivamente, se concluye al igual que en las técnicas anteriormente mencionadas que a mayor concentración de extracto utilizado el tamaño de partícula disminuye.
- Los espectros de fotoluminiscencia de las muestras Tj-1%, Tj-2% y Tj-4% son similares, a excepción de Tj-4% que presenta una banda amplia a 430.45 nm, las tres muestras presentan un amplio rango de emisión en el espectro visible relacionado a impurezas y defectos estructurales, así como bandas a 491 nm relacionada al elemento zinc.
- En cuanto a los resultados de las pruebas fotocatalíticas, Tj-1%, Tj-2% y Tj-4% fueron capaces de degradar a los cinco colorantes utilizados, Tj-1%, Tj-2% lograron degradar más del 90% de MB, MO, CR, RB y MG en un menor tiempo a comparación de Tj-4%, el cual logró degradar en 180 minutos, más del 80% de MB, MO, MG y CR a excepción de RB el cual solo degradó hasta un 40% del colorante, aunado a ello, Tj-1%, Tj-2% y Tj-4% poseen excelentes propiedades fotocatalíticas al degradar colorantes en agua.
- Finalmente, el uso de *C. mexicana* como extracto biológico para sintetizar nanopartículas de ZnO por medio de rutas verdes es considerado viable.

Capítulo 9.
Referencias

9. Referencias

- [1] “Historia de la agricultura | La agricultura | SIAPrendes, sitio infantil del SIAP, México”. Consultado: el 16 de abril de 2024. [En línea]. Disponible en: <http://infosiap.siap.gob.mx/siaprendes/contenidos/2/01-agricultura/contexto-1.html>
- [2] M. Alvarado, “Una mirada a la inteligencia artificial”, *Revista Ingeniería, Matemáticas y Ciencias de la Información*, vol. 2, núm. 3, pp. 27–31, 2015.
- [3] “World Bank Open Data”, World Bank Open Data. Consultado: el 16 de abril de 2024. [En línea]. Disponible en: <https://data.worldbank.org>
- [4] M. Vilaplana i Batalla, “El agua como nutriente. Actualización”, *Offarm*, vol. 29, núm. 4, pp. 58–61, jul. 2010.
- [5] C. N. del Agua, “Agua en el Mundo”, gob.mx. Consultado: el 7 de mayo de 2024. [En línea]. Disponible en: <https://www.gob.mx/conagua/acciones-y-programas/agua-en-el-mundo>
- [6] “Agua. Cuéntame de México”. Consultado: el 13 de mayo de 2024. [En línea]. Disponible en: <https://cuentame.inegi.org.mx/territorio/agua/ usos.aspx?tema=T>
- [7] “Contaminación del agua”, Agua.org.mx. Consultado: el 13 de mayo de 2024. [En línea]. Disponible en: <https://agua.org.mx/contaminacion-del-agua/>
- [8] “Influencia de la contaminación del agua y el suelo en el desarrollo agrícola nacional e internacional”. Consultado: el 13 de mayo de 2024. [En línea]. Disponible en: https://www.scielo.org.mx/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1405-888X2022000100312
- [9] “Estadísticas del Agua en México 2021 (Conagua)”, Agua.org.mx. Consultado: el 13 de mayo de 2024. [En línea]. Disponible en: <https://agua.org.mx/biblioteca/estadisticas-del-agua-en-mexico-2021-conagua/>
- [10] “Agua. Cuéntame de México”. Consultado: el 13 de mayo de 2024. [En línea]. Disponible en: <https://cuentame.inegi.org.mx/territorio/agua/sobreexplota.aspx?tema=T#>.
- [11] R. Kumar, M. Kumar, y G. Luthra, “Fundamental approaches and applications of nanotechnology: A mini review”, *Materials Today: Proceedings*, ene. 2023, doi: 10.1016/j.matpr.2022.12.172.
- [12] S. Aithal y P. S. Aithal, “Green Nanotechnology Innovations to Realize UN Sustainable Development Goals 2030”. Rochester, NY, el 25 de septiembre de 2021. Consultado: el 14 de mayo de 2024. [En línea]. Disponible en: <https://papers.ssrn.com/abstract=3939567>

- [13] P. Anastas y N. Eghbali, “Green Chemistry: Principles and Practice”, *Chemical Society Reviews*, vol. 39, núm. 1, pp. 301–312, 2010, doi: 10.1039/B918763B.
- [14] Ma. del C. Doria Serrano, “Química verde: un nuevo enfoque para el cuidado del medio ambiente”, *Educación Química*, vol. 20, núm. 4, pp. 412–420, oct. 2009, doi: 10.1016/S0187-893X(18)30044-2.
- [15] S. Ying *et al.*, “Green synthesis of nanoparticles: Current developments and limitations”, *Environmental Technology & Innovation*, vol. 26, p. 102336, may 2022, doi: 10.1016/j.eti.2022.102336.
- [16] S. Jadoun, R. Arif, N. K. Jangid, y R. K. Meena, “Green synthesis of nanoparticles using plant extracts: a review”, *Environ Chem Lett*, vol. 19, núm. 1, pp. 355–374, feb. 2021, doi: 10.1007/s10311-020-01074-x.
- [17] P. M. R. <https://www.polarismarketresearch.com>, “Nanomaterials Market Size Global Report, 2022 - 2030”, Polaris. Consultado: el 2 de mayo de 2024. [En línea]. Disponible en:
<https://www.polarismarketresearch.com/industry-analysis/nanotechnology-and-nanomaterials-market>
- [18] L. Martinez, M. Palacio, S. Villalonga, y A. Maria Margarita Campora, “LA NANOCIENCIA, LA BIOLOGÍA MOLECULAR Y LOS NUEVOS INTERROGANTES QUE SE PLANTEA A LA FILOSOFÍA Y LA RELIGIÓN”, *Ateo*, vol. XVII, núm. 44, mar. 2014, doi: 10.17771/PUCRio.ATeo.22758.
- [19] G. Mendoza Uribe y J. L. Rodríguez-López, “La nanociencia y la nanotecnología: una revolución en curso”, *Perfiles latinoamericanos*, vol. 14, núm. 29, pp. 161–186, jun. 2007.
- [20] J. Hulla, S. Sahu, y A. Hayes, “Nanotechnology: History and future”, *Hum Exp Toxicol*, vol. 34, núm. 12, pp. 1318–1321, dic. 2015, doi: 10.1177/0960327115603588.
- [21] S. Srivastava y A. Bhargava, “Green Nanotechnology: An Overview”, en *Green Nanoparticles: The Future of Nanobiotechnology*, S. Srivastava y A. Bhargava, Eds., Singapore: Springer, 2022, pp. 1–13. doi: 10.1007/978-981-16-7106-7_1.
- [22] S. Nie, Y. Xing, G. J. Kim, y J. W. Simons, “Nanotechnology Applications in Cancer”, *Annual Review of Biomedical Engineering*, vol. 9, núm. Volume 9, 2007, pp. 257–288, ago. 2007, doi: 10.1146/annurev.bioeng.9.060906.152025.
- [23] T. Y, “The Role of Nanotechnology in Semiconductor Industry: Review Article”, *Journal of Materials Science and Nanotechnology*, vol. 5, núm. 2, dic. 2017, doi: 10.15744/2348-9812.5.202.

- [24] P. Ciambelli, G. La Guardia, y L. Vitale, “Chapter 7 - Nanotechnology for green materials and processes”, en *Studies in Surface Science and Catalysis*, vol. 179, A. Basile, G. Centi, M. D. Falco, y G. Iaquaniello, Eds., en *Catalysis, Green Chemistry and Sustainable Energy*, vol. 179, Elsevier, 2020, pp. 97–116. doi: 10.1016/B978-0-444-64337-7.00007-0.
- [25] S. Chandrasekaran, V. Anbazhagan, y S. Anusuya, “Green route synthesis of ZnO nanoparticles using *Senna auriculata* aqueous flower extract as reducing agent and evaluation of its antimicrobial, antidiabetic and cytotoxic activity”, *Appl Biochem Biotechnol*, vol. 195, núm. 6, pp. 3840–3854, jun. 2023, doi: 10.1007/s12010-022-03900-0.
- [26] T. A. Saleh, “Nanomaterials: Classification, properties, and environmental toxicities”, *Environmental Technology & Innovation*, vol. 20, p. 101067, nov. 2020, doi: 10.1016/j.eti.2020.101067.
- [27] F. Trotta y A. Mele, *Nanosponges: Synthesis and Applications*. John Wiley & Sons, 2019.
- [28] A. Mageswari, R. Srinivasan, P. Subramanian, N. Ramesh, y K. M. Gothandam, “Nanomaterials: Classification, Biological Synthesis and Characterization”, en *Nanoscience in Food and Agriculture 3*, S. Ranjan, N. Dasgupta, y E. Lichtfouse, Eds., Cham: Springer International Publishing, 2016, pp. 31–71. doi: 10.1007/978-3-319-48009-1_2.
- [29] “Polymers | Free Full-Text | Polymeric Nanoparticles for Delivery of Natural Bioactive Agents: Recent Advances and Challenges”. Consultado: el 17 de mayo de 2024. [En línea]. Disponible en: <https://www.mdpi.com/2073-4360/15/5/1123>
- [30] Q.-Y. Duan, Y.-X. Zhu, H.-R. Jia, S.-H. Wang, y F.-G. Wu, “Nanogels: Synthesis, properties, and recent biomedical applications”, *Progress in Materials Science*, vol. 139, p. 101167, oct. 2023, doi: 10.1016/j.pmatsci.2023.101167.
- [31] L. Rethi *et al.*, “Lipid-Based Nanomaterials for Drug Delivery Systems in Breast Cancer Therapy”, *Nanomaterials*, vol. 12, núm. 17, Art. núm. 17, ene. 2022, doi: 10.3390/nano12172948.
- [32] “Materials | Free Full-Text | Review on Graphene-, Graphene Oxide-, Reduced Graphene Oxide-Based Flexible Composites: From Fabrication to Applications”. Consultado: el 17 de mayo de 2024. [En línea]. Disponible en: <https://www.mdpi.com/1996-1944/15/3/1012>
- [33] A. Pajor-Świerzy, K. Szczepanowicz, A. Kamyshny, y S. Magdassi, “Metallic

- core-shell nanoparticles for conductive coatings and printing”, *Advances in Colloid and Interface Science*, vol. 299, p. 102578, ene. 2022, doi: 10.1016/j.cis.2021.102578.
- [34] T. Naseem y T. Durrani, “The role of some important metal oxide nanoparticles for wastewater and antibacterial applications: A review”, *Environmental Chemistry and Ecotoxicology*, vol. 3, pp. 59–75, ene. 2021, doi: 10.1016/j.enceco.2020.12.001.
- [35] A. K. Sibhatu, G. K. Weldegebriael, S. Sagadevan, N. N. Tran, y V. Hessel, “Photocatalytic activity of CuO nanoparticles for organic and inorganic pollutants removal in wastewater remediation”, *Chemosphere*, vol. 300, p. 134623, ago. 2022, doi: 10.1016/j.chemosphere.2022.134623.
- [36] P. K. Singh, A. K. Das, G. Hatui, y G. C. Nayak, “Shape controlled green synthesis of CuO nanoparticles through ultrasonic assisted electrochemical discharge process and its application for supercapacitor”, *Materials Chemistry and Physics*, vol. 198, pp. 16–34, sep. 2017, doi: 10.1016/j.matchemphys.2017.04.070.
- [37] T. Preethi *et al.*, “Effect of Fe Doping on Photocatalytic Dye-Degradation and Antibacterial Activity of SnO₂ Nanoparticles”, *Adsorption Science & Technology*, vol. 2022, p. 9334079, ene. 2022, doi: 10.1155/2022/9334079.
- [38] P. Uickey y D. K. Vishwakarma, “REVIEW OF ZINC OXIDE (ZNO) NANOPARTICLES APPLICATIONS AND PROPERTIES”, vol. 21, núm. 2.
- [39] S. V. Gudkov, D. E. Burmistrov, D. A. Serov, M. B. Rebezov, A. A. Semenova, y A. B. Lisitsyn, “A Mini Review of Antibacterial Properties of ZnO Nanoparticles”, *Front. Phys.*, vol. 9, mar. 2021, doi: 10.3389/fphy.2021.641481.
- [40] A. Ranjbari *et al.*, “Effect of oxygen vacancy modification of ZnO on photocatalytic degradation of methyl orange: A kinetic study”, *Catalysis Today*, vol. 427, p. 114413, feb. 2024, doi: 10.1016/j.cattod.2023.114413.
- [41] M. Šebesta *et al.*, “Field Application of ZnO and TiO₂ Nanoparticles on Agricultural Plants”, *Agronomy*, vol. 11, núm. 11, Art. núm. 11, nov. 2021, doi: 10.3390/agronomy11112281.
- [42] A. Kołodziejczak-Radzimska y T. Jesionowski, “Zinc Oxide—From Synthesis to Application: A Review”, *Materials*, vol. 7, núm. 4, Art. núm. 4, abr. 2014, doi: 10.3390/ma7042833.
- [43] E. Y. Shaba, J. O. Jacob, J. O. Tijani, y M. A. T. Suleiman, “A critical review of synthesis parameters affecting the properties of zinc oxide nanoparticle and its application in wastewater treatment”, *Appl Water Sci*, vol. 11, núm. 2, p. 48, feb. 2021, doi: 10.1007/s13201-021-01370-z.

- [44] F. A. Khan, “Synthesis of Nanomaterials: Methods & Technology”, en *Applications of Nanomaterials in Human Health*, F. A. Khan, Ed., Singapore: Springer, 2020, pp. 15–21. doi: 10.1007/978-981-15-4802-4_2.
- [45] M. Bandeira, M. Giovanela, M. Roesch-Ely, D. M. Devine, y J. da Silva Crespo, “Green synthesis of zinc oxide nanoparticles: A review of the synthesis methodology and mechanism of formation”, *Sustainable Chemistry and Pharmacy*, vol. 15, p. 100223, mar. 2020, doi: 10.1016/j.scp.2020.100223.
- [46] H. Kumar *et al.*, “Flower-Based Green Synthesis of Metallic Nanoparticles: Applications beyond Fragrance”, *Nanomaterials*, vol. 10, núm. 4, Art. núm. 4, abr. 2020, doi: 10.3390/nano10040766.
- [47] H. Agarwal, S. Venkat Kumar, y S. Rajeshkumar, “A review on green synthesis of zinc oxide nanoparticles – An eco-friendly approach”, *Resource-Efficient Technologies*, vol. 3, núm. 4, pp. 406–413, dic. 2017, doi: 10.1016/j.reffit.2017.03.002.
- [48] A. Rana, K. Yadav, y S. Jagadevan, “A comprehensive review on green synthesis of nature-inspired metal nanoparticles: Mechanism, application and toxicity”, *Journal of Cleaner Production*, vol. 272, p. 122880, nov. 2020, doi: 10.1016/j.jclepro.2020.122880.
- [49] T. Gur, I. Meydan, H. Seckin, M. Bekmezci, y F. Sen, “Green synthesis, characterization and bioactivity of biogenic zinc oxide nanoparticles”, *Environmental Research*, vol. 204, p. 111897, mar. 2022, doi: 10.1016/j.envres.2021.111897.
- [50] S. de I. A. y Pesquera, “El tejocote: fruto con gran valor nutricional”, gob.mx. Consultado: el 21 de mayo de 2024. [En línea]. Disponible en: <https://www.gob.mx/siap/articulos/el-tejocote-fruto-de-temporada-con-gran-valor-nutricional>
- [51] “Tejocotes mexicanos: algo más que un ingrediente en el ponche”. Consultado: el 21 de mayo de 2024. [En línea]. Disponible en: <https://www.inecol.mx/inecol/index.php/es/ct-menu-item-25/ct-menu-item-27/17-ciencia-hoy/529-tejocotes-mexicanos-algo-mas-que-un-ingrediente-en-el-ponche>
- [52]: : “Términos - Atlas de las Plantas de la Medicina Tradicional Mexicana :: Biblioteca Digital de la Medicina Tradicional Mexicana”. Consultado: el 13 de septiembre de 2023. [En línea]. Disponible en: <http://www.medicinatradicionalmexicana.unam.mx/>
- [53] B. Cervantes-Paz *et al.*, “Compuestos fenólicos de tejocote (*Crataegus* spp.): su actividad biológica asociada a la protección de la salud humana”, *Revista fitotecnia mexicana*, vol. 41, núm. 3, pp. 339–349, sep. 2018, doi: 10.35196/rfm.2018.3.339-349.
- [54] M. V. Robles-Botero *et al.*, “Caracterización e identificación de compuestos

- bioactivos con actividad antioxidante de la cáscara, pulpa y semilla del fruto de tejocote (*Crataegus mexicana*)”, *TIP. Revista especializada en ciencias químico-biológicas*, vol. 23, 2020, doi: 10.22201/fesz.23958723e.2020.0.233.
- [55] M. B. Fernández, “FOTOCATÁLISIS Y SU CAPACIDAD DESCONTAMINANTE. APLICACIÓN EN GRAN VÍA”, p. 47, 2018.
- [56] A. Saravanan *et al.*, “A detailed review on advanced oxidation process in treatment of wastewater: Mechanism, challenges and future outlook”, *Chemosphere*, vol. 308, p. 136524, dic. 2022, doi: 10.1016/j.chemosphere.2022.136524.
- [57] J. A. Garrido-Cardenas, B. Esteban-García, A. Agüera, J. A. Sánchez-Pérez, y F. Manzano-Agugliaro, “Wastewater Treatment by Advanced Oxidation Process and Their Worldwide Research Trends”, *International Journal of Environmental Research and Public Health*, vol. 17, núm. 1, Art. núm. 1, ene. 2020, doi: 10.3390/ijerph17010170.
- [58] “Fotocatálisis heterogénea para el tratamiento de aguas residuales generadas en el baño del ganado | Revista de Investigación Agraria y Ambiental”, ago. 2020, Consultado: el 21 de mayo de 2024. [En línea]. Disponible en: <https://hemeroteca.unad.edu.co/index.php/riaa/index>
- [59] M. F. Lanjwani, M. Tuzen, M. Y. Khuhawar, y T. A. Saleh, “Trends in photocatalytic degradation of organic dye pollutants using nanoparticles: A review”, *Inorganic Chemistry Communications*, vol. 159, p. 111613, ene. 2024, doi: 10.1016/j.inoche.2023.111613.
- [60] L.-A. P. Thi, S. C. Panchangam, H.-T. Do, y V.-H. Nguyen, “Chapter 17 - Prospects and challenges of photocatalysis for degradation and mineralization of antiviral drugs”, en *Nanostructured Photocatalysts*, V.-H. Nguyen, D.-V. N. Vo, y S. Nanda, Eds., Elsevier, 2021, pp. 489–517. doi: 10.1016/B978-0-12-823007-7.00012-2.
- [61] D. Vaya y P. K. Surolia, “Semiconductor based photocatalytic degradation of pesticides: An overview”, *Environmental Technology & Innovation*, vol. 20, p. 101128, nov. 2020, doi: 10.1016/j.eti.2020.101128.
- [62] “Contaminación generada por colorantes de la industria textil”. Consultado: el 3 de mayo de 2024. [En línea]. Disponible en: <https://www.uaeh.edu.mx/scige/boletin/prepa4/n3/e1.html>
- [63] D. Lingaraja, S. Praveen Kumar, T. Aravind, T. K. Srinivasan, S. Ramya, y G. Dinesh Ram, “Green synthesis of SnO₂ nanoparticles using *Chrysopogon Zizaniodes* root extract to degrade the methylene blue dye”, *Materials Today: Proceedings*, ene. 2023, doi: 10.1016/j.matpr.2023.01.029.

- [64] T. U. D. Thi, T. T. Nguyen, Y. D. Thi, K. H. T. Thi, B. T. Phan, y K. N. Pham, “Green synthesis of ZnO nanoparticles using orange fruit peel extract for antibacterial activities”, *RSC Adv.*, vol. 10, núm. 40, pp. 23899–23907, jun. 2020, doi: 10.1039/D0RA04926C.
- [65] Nidà M. Salem, “Green synthesis and characterization of ZnO nanoparticles using *Solanum rantonnetii* leaves aqueous extract and antifungal activity evaluation”, *Chemistry International*, pp. 12–17, ene. 2022.
- [66] A. S. Abdelbaky, T. A. Abd El-Mageed, A. O. Babalghith, S. Selim, y A. M. H. A. Mohamed, “Green Synthesis and Characterization of ZnO Nanoparticles Using *Pelargonium odoratissimum* (L.) Aqueous Leaf Extract and Their Antioxidant, Antibacterial and Anti-inflammatory Activities”, *Antioxidants (Basel)*, vol. 11, núm. 8, p. 1444, jul. 2022, doi: 10.3390/antiox11081444.
- [67] T. S. Aldeen, H. E. Ahmed Mohamed, y M. Maaza, “ZnO nanoparticles prepared via a green synthesis approach: Physical properties, photocatalytic and antibacterial activity”, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 160, p. 110313, ene. 2022, doi: 10.1016/j.jpcs.2021.110313.
- [68] S. Vasantharaj *et al.*, “Enhanced photocatalytic degradation of water pollutants using bio-green synthesis of zinc oxide nanoparticles (ZnO NPs)”, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, vol. 9, núm. 4, p. 105772, ago. 2021, doi: 10.1016/j.jece.2021.105772.
- [69] S. Lal *et al.*, “Antioxidant, antimicrobial, and photocatalytic activity of green synthesized ZnO-NPs from *Myrica esculenta* fruits extract”, *Inorganic Chemistry Communications*, vol. 141, p. 109518, jul. 2022, doi: 10.1016/j.inoche.2022.109518.
- [70] A. Villegas-Fuentes, A. Rosillo-de la Torre, A. R. Vilchis-Nestor, y P. A. Luque, “Improvement of the optical, photocatalytic and antibacterial properties of ZnO semiconductor nanoparticles using different pepper aqueous extracts”, *Chemosphere*, vol. 339, p. 139577, oct. 2023, doi: 10.1016/j.chemosphere.2023.139577.
- [71] S. Mirza *et al.*, “Photocatalytic and antibacterial activities of ZnO nanoparticles synthesized from *Lupinus albus* and *Lupinus pilosus* plant extracts via green synthesis approach”, *Inorganic Chemistry Communications*, vol. 155, p. 111124, sep. 2023, doi: 10.1016/j.inoche.2023.111124.
- [72] W. Ahmad y D. Kalra, “Green synthesis, characterization and anti microbial activities of ZnO nanoparticles using *Euphorbia hirta* leaf extract”, *Journal of King Saud University - Science*, vol. 32, núm. 4, pp. 2358–2364, jun. 2020, doi: 10.1016/j.jksus.2020.03.014.

- [73] U. Manojkumar *et al.*, “Green synthesis of zinc oxide nanoparticles using Brassica oleracea var. botrytis leaf extract: Photocatalytic, antimicrobial and larvicidal activity”, *Chemosphere*, vol. 323, p. 138263, may 2023, doi: 10.1016/j.chemosphere.2023.138263.
- [74] H. Hameed *et al.*, “Green Synthesis of Zinc Oxide (ZnO) Nanoparticles from Green Algae and Their Assessment in Various Biological Applications”, *Micromachines*, vol. 14, núm. 5, Art. núm. 5, may 2023, doi: 10.3390/mi14050928.
- [75] P. Ramesh, K. Saravanan, P. Manogar, J. Johnson, E. Vinoth, y M. Mayakannan, “Green synthesis and characterization of biocompatible zinc oxide nanoparticles and evaluation of its antibacterial potential”, *Sensing and Bio-Sensing Research*, vol. 31, p. 100399, feb. 2021, doi: 10.1016/j.sbsr.2021.100399.
- [76] D. A. Bopape, D. E. Motaung, y N. C. Hintsho-Mbita, “Green synthesis of ZnO: Effect of plant concentration on the morphology, optical properties and photodegradation of dyes and antibiotics in wastewater”, *Optik*, vol. 251, p. 168459, feb. 2022, doi: 10.1016/j.ijleo.2021.168459.
- [77] G. Kamarajan, D. B. Anburaj, V. Porkalai, A. Muthuvel, y G. Nedunchezian, “Green synthesis of ZnO nanoparticles using Acalypha indica leaf extract and their photocatalyst degradation and antibacterial activity”, *Journal of the Indian Chemical Society*, vol. 99, núm. 10, p. 100695, oct. 2022, doi: 10.1016/j.jics.2022.100695.
- [78] N. Sedefoglu, Y. Zalaoglu, y F. Bozok, “Green synthesized ZnO nanoparticles using Ganoderma lucidum: Characterization and In Vitro Nanofertilizer effects”, *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 918, p. 165695, oct. 2022, doi: 10.1016/j.jallcom.2022.165695.
- [79] “Sathish Sukumaran’s Scherrer Derivation”. Consultado: el 11 de diciembre de 2023. [En línea]. Disponible en: <https://www.eng.uc.edu/~beaucag/Classes/XRD/SathishScherrerhtml/SathishScherrerEqn.html>
- [80] A. K. Sidhu, N. Verma, y P. Kaushal, “Role of Biogenic Capping Agents in the Synthesis of Metallic Nanoparticles and Evaluation of Their Therapeutic Potential”, *Frontiers in Nanotechnology*, vol. 3, 2022, Consultado: el 18 de septiembre de 2023. [En línea]. Disponible en: <https://www.frontiersin.org/articles/10.3389/fnano.2021.801620>
- [81] C. Dias *et al.*, “Biogenic synthesis of zinc oxide nanoparticles using mushroom fungus *Cordyceps militaris*: Characterization and mechanistic insights of therapeutic investigation”, *Journal of Drug Delivery Science and Technology*, vol. 73, p. 103444, jul. 2022, doi: 10.1016/j.jddst.2022.103444.


- [82] E. Altıntug, M. Yenigun, A. Sari, H. Altundag, M. Tuzen, y T. A. Saleh, “Facile synthesis of zinc oxide nanoparticles loaded activated carbon as an eco-friendly adsorbent for ultra-removal of malachite green from water”, *Environmental Technology & Innovation*, vol. 21, p. 101305, feb. 2021, doi: 10.1016/j.eti.2020.101305.
- [83] A. C. Janaki, E. Sailatha, y S. Gunasekaran, “Synthesis, characteristics and antimicrobial activity of ZnO nanoparticles”, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, vol. 144, pp. 17–22, jun. 2015, doi: 10.1016/j.saa.2015.02.041.
- [84] P. C. Nethravathi, G. S. Shruthi, D. Suresh, Udayabhanu, H. Nagabhushana, y S. C. Sharma, “*Garcinia xanthochymus* mediated green synthesis of ZnO nanoparticles: Photoluminescence, photocatalytic and antioxidant activity studies”, *Ceramics International*, vol. 41, núm. 7, pp. 8680–8687, ago. 2015, doi: 10.1016/j.ceramint.2015.03.084.
- [85] A. Diallo, B. D. Ngom, E. Park, y M. Maaza, “Green synthesis of ZnO nanoparticles by *Aspalathus linearis*: Structural & optical properties”, *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 646, pp. 425–430, oct. 2015, doi: 10.1016/j.jallcom.2015.05.242.
- [86] B. D. Ngom, T. Mpahane, E. Manikandan, y M. Maaza, “ZnO nano-discs by lyophilization process: Size effects on their intrinsic luminescence”, *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 656, pp. 758–763, ene. 2016, doi: 10.1016/j.jallcom.2015.09.230.
- [87] K. Kaviyarasu *et al.*, “Elucidation of photocatalysis, photoluminescence and antibacterial studies of ZnO thin films by spin coating method”, *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*, vol. 173, pp. 466–475, ago. 2017, doi: 10.1016/j.jphotobiol.2017.06.026.
- [88] A. O. Kane *et al.*, “Biosynthesis of ZnO Nanoparticles by *Adansonia Digitata* Leaves Dye Extract: Structural and Physical Properties”, *MRS Advances*, vol. 3, núm. 42, pp. 2487–2497, ago. 2018, doi: 10.1557/adv.2018.272.
- [89] O. Bajjou *et al.*, “Photoluminescence Quenching and Structure of Nanocomposite Based on Graphene Oxide Layers Decorated with Nanostructured Porphyrin”, *Nanomaterials and Nanotechnology*, vol. 5, p. 7, ene. 2015, doi: 10.5772/60111.
- [90] S. S. M. Hassan, W. I. M. E. Azab, H. R. Ali, y M. S. M. Mansour, “Green synthesis and characterization of ZnO nanoparticles for photocatalytic degradation of anthracene”, *Adv. Nat. Sci: Nanosci. Nanotechnol.*, vol. 6, núm. 4, p. 045012, nov. 2015, doi: 10.1088/2043-6262/6/4/045012.
- [91] N. Bala *et al.*, “Green synthesis of zinc oxide nanoparticles using *Hibiscus subdariffa*

- leaf extract: effect of temperature on synthesis, anti-bacterial activity and anti-diabetic activity”, *RSC Adv.*, vol. 5, núm. 7, pp. 4993–5003, dic. 2014, doi: 10.1039/C4RA12784F.
- [92] M. Shabaani, S. Rahaiee, M. Zare, y S. M. Jafari, “Green synthesis of ZnO nanoparticles using loquat seed extract; Biological functions and photocatalytic degradation properties”, *LWT*, vol. 134, p. 110133, dic. 2020, doi: 10.1016/j.lwt.2020.110133.
- [93] K. Manzoor, M. Batool, F. Naz, M. F. Nazar, B. H. Hameed, y M. N. Zafar, “A comprehensive review on application of plant-based bioadsorbents for Congo red removal”, *Biomass Conv. Bioref.*, may 2022, doi: 10.1007/s13399-022-02741-5.
- [94] “Congo red | Synthetic Dye, Azo Compound, Textile Dye | Britannica”. Consultado: el 8 de diciembre de 2023. [En línea]. Disponible en: <https://www.britannica.com/technology/Congo-red>
- [95] P. L. Meena, K. Poswal, y A. K. Surela, “Facile synthesis of ZnO nanoparticles for the effective photodegradation of malachite green dye in aqueous solution”, *Water and Environment Journal*, vol. 36, núm. 3, pp. 513–524, 2022, doi: 10.1111/wej.12783.
- [96] S. MalligArjuna Rao, S. Kotteeswaran, y A. M. Visagamani, “Green synthesis of zinc oxide nanoparticles from camellia sinensis: Organic dye degradation and antibacterial activity”, *Inorganic Chemistry Communications*, vol. 134, p. 108956, dic. 2021, doi: 10.1016/j.inoche.2021.108956.

9.1 Artículos científicos publicados:

- **F. A. Barrios-Navarro**, A. R. Vilchis-Nestor, y P. A. Luque, “Photocatalytic degradation of organic dyes in water using semiconductor ZnO nanoparticles synthesized using *Crataegus mexicana* extract”, *Materials Chemistry and Physics*, vol. 318, p. 129302, may 2024, doi: [10.1016/j.matchemphys.2024.129302](https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2024.129302).
- R. V. Quevedo-Robles, R. C. Villareal-Sánchez, **F. A. Barrios-Navarro**, y P. A. Luque-Morales, “Estudio de la obtención de agua a partir de la humedad atmosférica monitoreada bajo condiciones ambientales en Baja California”, *Latin American Journal of Applied Engineering*, vol. 8, núm. 1, Art. núm. 1, ene. 2023.


Materials Chemistry and Physics 318 (2024) 129302



Contents lists available at [ScienceDirect](https://www.sciencedirect.com)

Materials Chemistry and Physics

journal homepage: www.elsevier.com/locate/matchemphys



Photocatalytic degradation of organic dyes in water using semiconductor ZnO nanoparticles synthesized using *Crataegus mexicana* extract

F.A. Barrios-Navarro^a, A.R. Vilchis-Nestor^b, P.A. Luque^{a,*}

^a Facultad de Ingeniería, Arquitectura y Diseño, Universidad Autónoma de Baja California, C.P. 22860, Ensenada, Baja California, Mexico
^b Centro Conjunto de Investigación en Química Sustentable, UAEM-UNAM, C.P. 50200, Toluca, Mexico

HIGHLIGHTS

- ZnO NPs were synthesized using *Crataegus mexicana* extract as a stabilizing agent.
- The bandgap of the ZnO NPs showed values between 3.0 and 3.07 eV.
- All samples present ZnO nanoparticles with a zincite-type hexagonal structure.
- The photocatalytic test showed excellent results for hazardous dyes.

ARTICLE INFO

Keywords:
Crataegus mexicana, dye wastewater
Semiconductor nanoparticles
Photocatalysis
Zinc oxide

ABSTRACT

In this work, the synthesis of zinc oxide (ZnO) nanoparticles was made using an eco-friendly methodology with a natural extract. The fruit of tejocote (*Crataegus mexicana*) was used as a stabilizing agent for synthesizing zinc oxide nanoparticles (NPs). Once the NPs were obtained, diverse characterization techniques were used to determine the physicochemical and optical properties of the ZnO NPs; the ultraviolet–visible spectroscopy was used to determine the uv absorption spectra of ZnO NPs and the bandgap of the material, the FT-IR spectrum of the ZnO NPs shows the presence of the Zn–O bond at 560 cm⁻¹, XRD results show that the ZnO NPs exhibit a hexagonal crystal structure zincite type, the SEM confirms slight agglomerations between nanoparticles. Also from TEM results, the nanoparticles present a quasi-spherical morphology with sizes ranging from 18.25 nm to 36.88 nm, indicating an influence of the concentration of the *Crataegus mexicana* extract in the synthesis process of ZnO NPs. Photoluminescence spectroscopy of ZnO NPs shows strong emission bands in the visible spectrum around 425 nm, 467 nm, and 492 nm, and weak emission bands in the UV spectrum were observed. Finally, a photocatalytic study was realized for the photodegradation of 5 pollutant dyes: methylene blue (MB), malachite green (MG), congo red (CR), rhodamine b (RB), and methyl orange (MO). The results show degradation of the organic dyes after 180 min by a photodegradation process where ZnO nanoparticles act as a photocatalyst, indicating that the synthesized ZnO nanoparticles have excellent photocatalytic properties.



Estudio de la obtención de agua a partir de la humedad atmosférica monitoreada bajo condiciones ambientales en Baja California

Reina Vianey Quevedo Robles^a, Rubén César Villareal Sánchez^a, Fernando Andres Barrios Navarro^a, Priscy Alfredo Luque Morales^{a*}

^aFacultad de Ingeniería, Arquitectura y Diseño, Universidad Autónoma de Baja California, Ensenada, México

*Corresponding author: pluque@uabc.edu.mx

Abstract— In this work, a prototype design was performed with the capacity to capture water, and this consists of coils systems, without and with contact with ambient conditions, it captures the water in humidity, then, air temperature is decreased for water condensation. The study revealed that the changes in the relative humidity influence the time to obtain the condensation of water; additionally, if the system was in contact directly with ambient conditions, the time of obtaining 50 mL of water was diminished. Finally, a mathematical model was developed to explain the influence of humidity and temperature on the water condensation flow; from simulations of this model, it was observed that the higher the humidity in the environment and the lower the condensation plate temperature, the water condensation flow was increased, for example, at 84% relative humidity a condensation flow between 1.3 and 2.6 L/h is expected.

Keywords— Water scarcity, water production, atmospheric condensation of water, environmental conditions.

Resumen— En este trabajo se realizó el diseño de un prototipo de captación de agua, el cual consistió en un sistema de serpentines, abierto y cerrado a condiciones ambientales, los cuales captan la humedad del aire, posteriormente, se disminuye la temperatura del aire para la condensación del agua. En el estudio se observó que cambios en la humedad relativa afectan en el tiempo de condensación de agua, así como también, si el sistema se encuentra abierto o cerrado, reduciendo los tiempos de obtención de 50 mL de agua. Finalmente, se realizó un modelo matemático que explica la influencia de la humedad y la temperatura en la condensación de agua, a partir de simulaciones se observó que, a mayor humedad en el ambiente y menor temperatura de la placa de condensación, aumenta el flujo de condensación de agua, es decir, a un 84% de humedad relativa se espera un flujo de condensación entre 1.3 y 2.6 L/h.

Palabras Claves— Escasez de agua, obtención de agua, condensación atmosférica de agua, condiciones ambientales.