



**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA
DE BAJA CALIFORNIA**
FACULTAD DE INGENIERIA, ARQUITECTURA
Y DISEÑO



**SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS SEMICONDUCTORAS
DE ZnO A PARTIR DEL EXTRACTO DE *TILIA L.* PARA
APLICACIÓN EN EL TRATAMIENTO DE AGUA CON
CONTAMINANTES ORGÁNICOS**

TESIS
PARA CUBRIR LOS REQUISITOS NECESARIOS
PARA OBTENER EL TÍTULO DE

BIOINGENIERO

PRESENTA:
Madrigal Muñoz Luis Eduardo

DIRECTOR:
DR. PRISCY ALFREDO LUQUE MORALES

ENSENADA, BAJA CALIFORNIA, ABRIL 2021

UNIVERSIDAD AUTONOMA DE BAJA CALIFORNIA

FACULTAD DE INGENIERIA, ARQUITECTURA Y DISEÑO

**SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS SEMICONDUCTORAS DE ZnO A
PARTIR DEL EXTRACTO DE *TILIA L.* PARA APLICACIÓN EN EL
TRATAMIENTO DE AGUA CON CONTAMINANTES ORGÁNICOS**

TESIS

PARA CUBRIR LOS REQUISITOS NECESARIOS PARA OBTENER EL
TITULO DE

BIOINGENIERO

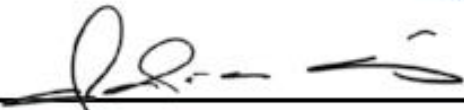
PRESENTA:

LUIS EDUARDO MADRIGAL MUÑOZ

Aprobada por:



Dr. Priscy Alfredo Luque Morales
Director de tesis



Dra. Claudia Mariana Gómez
Gutiérrez
Miembro del comité



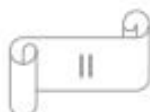
Dr. Dante Alberto Magdaleno
Moncayo
Miembro del comité



Dr. Rubén Cesar Villarreal Sánchez
Miembro del comité



Dr. Juan Iván Nieto Hipólito
Miembro del comité



RESUMEN

De la tesis de **Luis Eduardo Madrigal Muñoz**, presentada como requisito para la obtención del título de **BIOINGENIERO**. Ensenada, Baja California, enero 2021.

SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS SEMICONDUCTORAS DE ZnO A PARTIR DEL EXTRACTO DE *TILIA* L. PARA APLICACIÓN EN EL TRATAMIENTO DE AGUA CON CONTAMINANTES ORGÁNICOS

Resumen aprobado por

Dr. Priscy Alfredo Luque Morales
Director de tesis

En este trabajo, se sintetizaron nanopartículas de óxido de zinc mediante la síntesis verde con el extracto de *Tilia* L. para su utilización como fotocatalizador de colorantes orgánicos en aguas contaminadas por la industria textil. El análisis por espectroscopia de transmisión de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR) mostro un pico característico del enlace Zn-O en 619cm^{-1} , demostrando que se logró sintetizar el óxido de metal buscado. En el estudio por difracción de rayos X (DRX), se identificaron los picos en los ángulos 31.78, 34.4, 36.3, 47.51, 56.58, 62.85, 66.38, 67.96, 69.09, que corresponden a la familia de picos típicos para la estructura de wurtzita en fase hexagonal del óxido de zinc. En la investigación con el método de TAUC, se logró determinar el valor de la brecha energética prohibida (Band gap) de las nanopartículas de óxido de zinc que mostro una energía de 3.65eV. En el análisis de la actividad fotocatalítica de las nanopartículas sintetizadas, se determinó que fue capaz de degradar el 100% de azul de metileno en un tiempo de 100min en un reactor de luz UV. Debido a los resultados obtenidos las nanopartículas sintetizadas con el extracto de *Tilia* L. son una excelente opción para la fotodegradación de colorantes orgánicos.

Palabras clave: *Tilia* L., Síntesis verde, Biosíntesis, Fotocatálisis, Azul de metileno, Nanopartículas de óxido de zinc

DEDICATORIA

Siempre me he sentido maravillado por la linda familia que tengo, se han preocupado de mí desde el momento en que llegué a este mundo, me han formado para saber cómo luchar y salir victorioso ante las diversas adversidades de la vida. Muchos años después, sus enseñanzas no cesan, y aquí estoy, con un nuevo logro exitosamente conseguido, mi proyecto de tesis.

Quiero agradecerles por todo, no me alcanzan las palabras para expresar el orgullo y lo bien que me siento por tener una familia tan asombrosa.

AGRADECIMIENTOS

Gracias a la Universidad Autónoma de Baja California, casa de estudio que me permitió crecer académicamente y tener una educación de calidad.

Al Dr. Priscy Luque, su guía y paciencia nos ayudó en cada paso. Fue además de nuestro profesor un gran amigo que siempre nos tendió la mano.

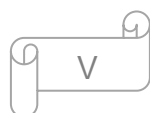
A la Facultad de Ingeniería, Arquitectura y Diseño por recibirme y brindarme la mejor educación con excelentes profesores.

A los valiosos investigadores, Dr. Horacio Garrafa y Manuel de Jesús Chinchillas que me impartieron sus conocimientos y me ayudaron en cada paso que di.

A mis mejores amigos, de la carrera y de la preparatoria, por siempre estar presentes. Su valiosa amistad y colaboración fueron primordiales a la hora de realizar este trabajo.

A mis amigos de laboratorio, Alejandro Villegas y Hernán Quijano, y quienes se merecen los mejores elogios por su inteligencia y dedicación. Sin ellos, este trabajo no sería lo mismo, sus aportes fueron fundamentales. Nos complementamos perfectamente para lograr con éxito de esta tesis, que, aunque nos sacó canas verdes, hoy nos da la mayor de las satisfacciones. Ahora vienen éxitos para los tres y para nuestras familias.

Al proyecto Biosíntesis de nanopartículas para la degradación de contaminantes del agua con número programático 676 de la Universidad Autónoma de Baja California.



Contenido

RESUMEN	III
Índice de figuras	VII
Índice de Tablas.....	VIII
Capítulo 1. INTRODUCCIÓN.....	1
1.1. Antecedentes	2
1.2. Contaminación del agua.....	6
1.3. Colorantes	8
1.4. Nanopartículas de ZnO.....	10
1.5. Aplicaciones de las nanopartículas en el medio ambiente ...	11
1.6. Síntesis Verde.....	12
1.7. Flavonoides	14
1.8. <i>Tilia L.</i>	17
1.9. HIPÓTESIS.....	18
1.10. OBJETIVOS	19
1.10.1. Objetivo general	19
1.10.2. Objetivos particulares.....	19
Capítulo 2. Fundamentos teóricos.....	20
2.1. Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) ..	20
2.2. Difracción de rayos X(DRX)	22
2.3. Brecha energética prohibida de un semiconductor	23
2.4. Fotocatálisis	24
Capítulo 3. PARTE EXPERIMENTAL	26
3.1. Síntesis de nanopartículas de ZnO.....	26
3.2. Actividad fotocatalítica	27
3.3. Análisis por FTIR de las nanopartículas de ZnO.....	27
3.4. Difracción de rayos X.....	27
3.5. Brecha energética prohibida	28
Capítulo 4. RESULTADOS Y DISCUSIONES	29
4.1. Síntesis de nanopartículas de ZnO.....	29
4.2. Análisis por FTIR de las nanopartículas de ZnO.....	34
4.3. Difracción de rayos X.....	34

4.4. Brecha energética prohibida	36
4.5. Actividad fotocatalítica	38
Capítulo 5. CONCLUSIONES.....	44
Capítulo 6. REFERENCIAS.....	45

Índice de figuras

Figura 1. Distribución del agua en el planeta.....	6
Figura 2. Cromóforos y Auxocromo [31].	9
Figura 3. Enlace del oxígeno con el zinc [40].....	10
Figura 4. Diagrama de síntesis verde de nanopartículas metálicas [53].	14
Figura 5. Estructura general del flavonoide y sus subgrupos [58].	15
Figura 6. Imagen de las hojas de <i>Tilia L.</i> [67].	17
Figura 7. Esquema del sistema óptico de un espectrofotómetro FTIR [68].....	21
Figura 8. Modos vibracionales [71].	22
Figura 9. Ley de Bragg expresado gráficamente [75].	23
Figura 10. Diagrama de biosíntesis de nanopartículas de óxido de zinc.	27
Figura 11. Espectro infrarrojo de las nanopartículas de ZnO	34
Figura 12. Plano cristalográfico de las nanopartículas de ZnO.	35
Figura 13. Espectro de absorción de las nanopartículas de ZnO biosintetizadas.	36
Figura 14. Gráfica de $(\alpha\eta\nu)^2$ contra la energía del fotón (eV) de las nanopartículas de ZnO biosintetizadas.....	37
Figura 15. Espectros de absorción de UV/Vis del Azul de metileno en intervalos de tiempo con las nanopartículas de ZnO.....	38
Figura 16. Relación cinética de la degradación del azul de metileno con las nanopartículas de ZnO.	39
Figura 17. Resultados de la degradación fotocatalítica de Mohammad Hassanpour et al. (2020) [83].	40
Figura 18. Resultados de la fotodegradación de Shama Sehar, Iffat Naz, Abdul Rehman, et al. (2020) [84].	41

Figura 19. Resultados de la degradación fotocatalítica de K. Rambabu, G. Bharath, et al. (2021) [85].	42
Figura 20. Mecanismo de acción de la fotocatalisis mediada por nanopartículas de ZnO.	43

Índice de Tablas

Tabla 1. Subgrupos de flavonoides y donde se encuentran[55]...... ¡Error! Marcador no definido.	
Tabla 2. Longitud de onda para distintos rangos en el infrarrojo[67]...	20

Capítulo 1. INTRODUCCIÓN

La creciente necesidad de sintetizar nuevos materiales con características innovadoras para su empleo en diversas áreas de la industria ha conducido a que las investigaciones sobre nanopartículas vaya incrementando, debido al control que se tiene sobre el tamaño de partícula, la forma y la naturaleza cristalina en la síntesis, proveyéndoles características físico-químicas únicas [1].

Una de las aplicaciones de las nanopartículas es la creación de óxidos metálicos semiconductores, que son muy utilizados para desarrollar métodos sustentables y ecológicos, tales como conversión/almacenamiento de energía, remediación ambiental y el desarrollo de dispositivos electrónicos de alto rendimiento [2], volviéndose una buena opción para su investigación y desarrollo. Algunas de las nanopartículas de óxidos metálicos más estudiados son Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , MnO , TiO_2 , CuO y ZnO [3]. Entre ellos el más popular son las nanopartículas de ZnO debido a su amplio uso en física, química, ingeniería eléctrica, ciencia de materiales, energía, cosméticos y farmacéutica o medicina [4]. Las nanopartículas de ZnO semiconductoras son de tipo n con una banda prohibida de 3.65 eV lo que permite una excitación de electrones, que pasan de su capa de valencia a su capa de conducción en condiciones ambientales normales a la luz visible [5].

Debido a las características fotoeléctricas anteriormente mencionadas, las nanopartículas tienen aplicaciones potenciales como agente fotocatalizador, por ello son utilizadas en el desarrollo de tratamientos de aguas residuales contaminados con diversos contaminantes orgánicos [6]. El agua es el recurso más valioso para la vida humana, es por eso que los gobiernos aseguran su acceso y su potabilidad y a nivel mundial se considera uno de los objetivos humanitarios más fundamentales, pero sigue siendo un gran reto global para el siglo XXI. Esta problemática se debe a la existencia de numerosos contaminantes en la descarga de aguas residuales de las industrias que tienen efectos adversos para la salud, como lo son, los pesticidas y tintes textiles [7]. Por ello es urgente desarrollar un tratamiento básico para el agua en las áreas afectadas donde el acceso al agua potable y/o la infraestructura para el tratamiento de aguas residuales son a menudo inexistentes [8].

Para la síntesis de nanopartículas existen varios métodos, los cuales, se pueden clasificar en métodos físicos, químicos/fotoquímicos y síntesis verde [9]. Principalmente en los métodos físicos una de las características es: el enfoque de evaporación-condensación y la técnica de ablación con láser, sin embargo, consumen una mayor potencia y requieren una duración relativamente más larga de síntesis y equipos complejos, todo lo cual aumenta su costo operativo [10]. El método más popular es la síntesis de nanopartículas por procesos químicos/fotoquímicos. Este método se basa en la utilización de los precursores de las nanopartículas, ambientes altamente reductores, uso de solventes orgánicos, altas presiones, altas temperaturas y/o atmósferas inertes. Estas condiciones de síntesis presentan altos costos de producción, y generación de desechos contaminantes. En las últimas décadas el método que ha ganado popularidad es la síntesis verde debido a que es una técnica de síntesis eficiente, económica, rápida y ecológica con respecto a otros métodos de procedimiento complejos [11]. Una de las formas de llevar a cabo la síntesis verde es la implementación de la biosíntesis, que se fundamenta en la reducción química del precursor del metal de zinc que es el nitrato de plata, agregando extractos o infusiones naturales [12]. Es decir, este método ofrece la posibilidad de sintetizar usando organismos vivos, lo que incluye cualquier parte de una planta, bacterias u hongos [13].

1.1. Antecedentes

Camilo A. Torres-Parra et al. (2017), propuso un prototipo de sistema de tratamiento de agua para zonas rurales, que consta de cuatro compartimientos que tienen procesos de clarificación del agua con piedra de alumbre y filtración, utilizando materiales granulares como: arenas de distinta granulometría, piedra pómez, carbón activado y gravilla. Esta torre de tratamiento fue realizada teniendo en cuenta los diseños de filtro lento de arena, filtro CARPOM y proceso de microfiltración, combinando sus capacidades y mejorando el agua encontrada en la zona rural colombiana, la cual contiene altos contenidos de material orgánico y contaminación microbiológica. El análisis de calidad de agua consistió en la evaluación de entrada y salida del agua y registrar sus parámetros microbiológicos de coliformes fecales y totales, turbiedad, pH y color. Los resultados que obtuvieron en la reducción de coliformes fecales fueron del 99.9% y en los totales también se apreció una reducción del 99.9% lo cual se puede

observar con las unidades formadoras de colonias, antes de ser tratada formaba 32 UFC/100 mL, y luego del tratamiento propuesto, presento 0 UFC/100mL del agua de salida. En el pH observaron un ligero aumento de 6.9 a 7.4 y se lo atribuyen a la piedra pómez y otras piedras calizas. En la reducción de turbiedad observaron una reducción del 98%, indicando que paso de 55 UTN en el agua problema a un promedio de 1.3 UTN en el agua tratada. En el color del agua filtrada obtuvieron un índice de remoción del 83%, es decir de 22.5 UPC paso a un promedio de 3.75 UPC, demostrando así la capacidad de transformar agua contaminada en agua potable según las características en zonas rurales semi-templadas del país [14].

D. Perez-Moreno et al. (2006), utilizo el intercambio iónico para remover el arsénico del agua del pozo V de Zimapán, Hidalgo, que contenía una concentración de arsénico de 480 $\mu\text{g/L}$, para ello, probó con tres distintos intercambiadores iónicos, IRA-900, IRA-400 y IRA-96, para probar la eficiencia de los tres intercambiadores se utilizó una solución estándar de 1000,4 mg/L, borohidruro de sodio, hidróxido de sodio y ácido clorhídrico. Una vez activados los intercambiadores iónicos con NaCl al 4% se corrió la solución estándar y cuando las resinas IRA-900 e IRA-400 agotaron su capacidad de retención de arsénico, las lavaron con agua normal y aire durante 20min para desechar el material residual de la parte superior de la columna, y para regenerar la columna le hizo pasar nuevamente NaCl al 4% con un flujo de 2-3 mL/min quedando lista para ser reutilizada. Determinaron la concentración de arsénico del agua tratada utilizaron la técnica de espectrofotometría de absorción atómica con generación de hidruros. El mejor resultado para el tratamiento del arsénico fue el intercambiador IRA-900, pues con 25 mL de resina lograron tratar 17.5 L de agua, disminuyendo la concentración promedio de 480 $\mu\text{g/L}$ hasta 24 $\mu\text{g/L}$, con IRA-400 trataron 8L y con IRA-96 trataron 1.3 L y para demostrar el funcionamiento de IRA-900 e IRA-400 una vez regenerados se repitió el proceso de eliminación de arsénico, obteniendo resultados similares [15].

Richard Omar Ruiz Velasquez et al. (2019), diseño un dispositivo para el tratamiento de osmosis inversa para una industria textil en la ciudad de Cúcuta. Para realizar el prototipo definió variables y parámetros necesarios requeridos en la elaboración de la planta de tratamiento de ósmosis inversa permitiendo, de esa manera, la construcción a escala piloto en diseño en planos y que su fabricación permita cumplir con las exigencias y normativas ambientales vigentes en Colombia. Donde se tomó en cuenta 6 diferentes

tipos de membranas que son densas, anisótropas, en configuraciones del tipo módulos enrollados en espiral y el tipo de material de la membrana dependerá de la clase de agua que se quiere tratar, la composición química y la cantidad de permeado que se desea obtener, para ello tomo una referencia de la concentración de componentes físico-químicos presentes en agua tratada, y datos de funcionamientos de un dispositivo estándar de osmosis inversa, para calcular la eficiencia que tendrá su dispositivo. Prevé que la implementación del equipo de ósmosis en empresas textiles en la ciudad de Cúcuta permitirá recuperar hasta el 45% del agua utilizada en los procesos industriales, brindando una imagen positiva con el medio ambiente por el reusó del recurso hídrico [16].

Pablo González et al. (2019), Utilizaron una arcilla natural constituida por más de un 80% de una montmorillonita rica en calcio, con bajo contenido de sodio y potasio para fabricar una arcilla pilareada nombrada Al-PILC, para tratar agua contaminada con fosforo, mediante adsorción. La Al-PILC lo caracterizaron mediante un microscopio electrónico de barrido, las propiedades texturales se determinaron a partir de isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno y difracción de rayos X, donde observaron una estructura laminar porosa. En los ensayos de adsorción de fosfato utilizaron el método espectrofotométrico del ácido vanadomolibdofosfórico para determinar la concentración de fosfato adsorbido, además analizaron la cinética de adsorción del fosfato, donde concluyeron que se trataba de una adsorción de fosfato del modelo de Freundlich. En este estudio lograron una máxima capacidad de remoción fue 48.7 mg P g^{-1} y se logró con una concentración de equilibrio de 275 mg P L^{-1} [17].

Franco M. FRANCISCA et al. (2014), Utilizaron el método de coagulación-floculación utilizando dos floculantes habituales utilizados en plantas de tratamiento, el sulfato de aluminio y el cloruro férrico. Los parámetros que utilizaron y variaron fueron los coagulantes desde 5 a 500 mg/L, los coloides (bentonita, zeolita, arcilla roja y arcilla gris) desde 0 a 6000 mg/L y la concentración inicial de arsénico desde 0 a 5 mg/L. Realizaron estudios de la influencia de; estado de oxidación del arsénico, influencia del tipo de partículas en suspensión, influencia de la concentración de arsénico inicial, Influencia conjunta de la dosis de coagulante y la concentración de sólidos, Influencia del pH y ensayos con aguas naturales. En este último la combinación elegida fue 50 mg/L de cloruro férrico como coagulante, 1000 mg/L de bentonita y 2.2 mg/L de hipoclorito de sodio. El estudio se hizo con

una muestra de agua con una concentración inicial de 0.31 mg/L de arsénico. Mediante el estudio de coagulación-floculación se obtuvo una remoción del 71% [18].

Mahsa Nourbakhsh et al. (2019), Demostró que al utilizar el extracto de 2 g de *Boswellia mukul gum* en 350 mL se puede biosintetizar nanopartículas de óxido de zinc a partir de 8 g del precursor en 50 mL de agua destilada. Caracterizaron su estructura cristalina, el grupo funcional característico de ZnO, su morfología, pruebas antifúngicas y actividad fotocatalítica. Mediante FESEM se observaron las formas obtenidas a diferentes temperaturas. En el ensayo antifúngico se realizó con *Aspergillus niger* y *Aspergillus flavus* y se encontró que la concentración mínima inhibitoria es de 18 µg/mL para ambas cepas demostrando la capacidad de las nanopartículas de penetrar la membrana de los hongos estudiados y detener su crecimiento. En este estudio se realizó una prueba de fotocatalisis en un colorante orgánico llamado azul de metileno (MB) en donde se mezcló 10mg de nanopartículas de óxido de zinc con una solución acuosa de MB a una concentración de 100 mg/L, su estudio se llevó a cabo durante 3 hr y logró degradar hasta un 69.51% del colorante. Gracias al método de síntesis verde se logra obtener nanopartículas funcionalizadas con los compuestos orgánicos presentes en el extracto, logrando aumentar sus propiedades antifúngicas y fotocatalíticas [19].

Las literaturas anteriores consultadas sobre las técnicas de tratamientos de agua contaminada, muestran una amplia gama de aplicaciones para ellas, y la necesidad de tener agua potable para su reutilización y ser más amigable con el medio ambiente, sin embargo, las técnicas anteriormente mencionadas, muestran o poca eficiencia purificando, tiempos largos de purificación o utilizan productos químicos contaminantes, por otro lado en el último estudio donde se habló de un fotocatalizador, demuestran como los componentes del extracto de *Boswellia mukul gum* les proveen de nanopartículas que degradan colorantes disueltos en agua, de una manera ecológica, por ello se planea utilizar el extracto de *Tilia L.* el cual no ha sido reportado en la literatura para la síntesis de nanopartículas de óxido de zinc, y se ha demostrado ser rico en flavonoides, es por ello que se cree que su extracto acuoso podría proporcionar características que mejoren las aplicaciones antes mencionadas.

1.2. Contaminación del agua

El agua es de suma importancia para la vida, 60% de nuestras células están compuestas de agua, la existencia de la vida de todo el mundo depende de ese vital fluido, de tal manera que la Organización de las Naciones Unidas (ONU); declaró el día 22 de marzo se conmemora el día mundial del agua, con el eslogan de este año que es “no dejar a nadie atrás”, la cual alude a una de las metas del Objetivo 6 del plan para un Desarrollo Sostenible, que se basa en proteger la disponibilidad y la gestión sostenible del agua y el saneamiento para todo el mundo en 2030 [20].

Desde hace cientos de años el hombre se ha preocupado sobre la relación que existe entre la calidad de agua y el riesgo que se presenta al consumir agua de una fuente. Sin embargo, en esos tiempos los tratamientos de agua solo se utilizaban para mejorar solamente la calidad estética del agua como turbidez, color y sabor. Actualmente los gobiernos de los países se encargan de la condición del agua, la purificación se realiza por varias fases que garantizan que esté libre de organismos vivos perjudiciales para la salud, de sustancias químicas, físicas y radiológicas, obedeciendo los estándares de la Organización Mundial de la Salud (OMS) [21].

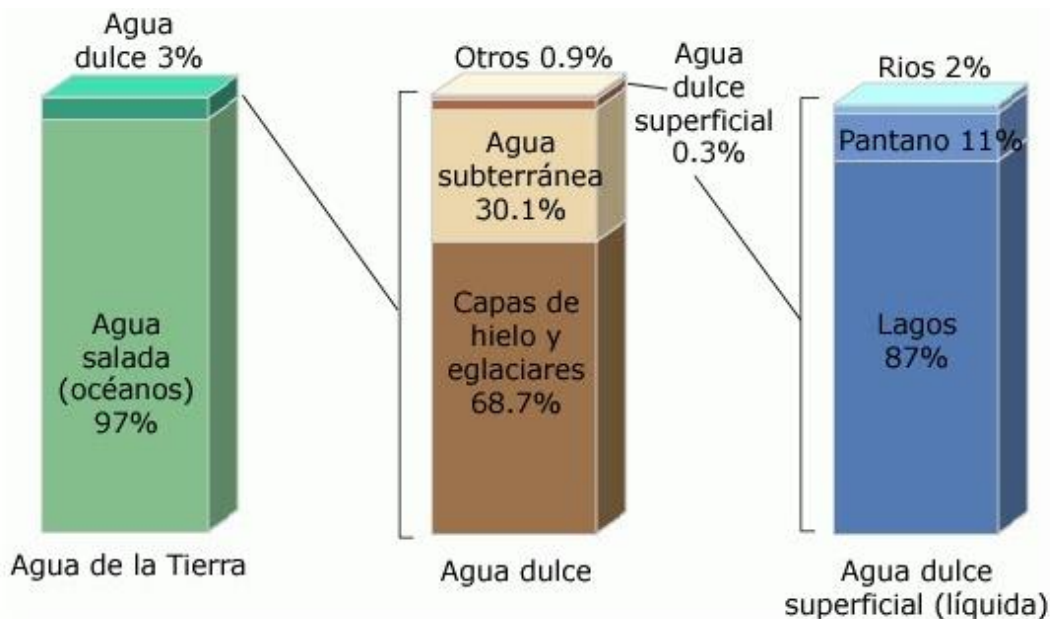


Figura 1. Distribución del agua en el planeta [22].

En México, la preocupación por la calidad del agua es relativamente moderno (de las últimas décadas), ya que el problema inicialmente siempre estuvo relacionado con la cantidad de agua con la que se contaba. La mayoría de los problemas de contaminación por materia orgánica y contaminantes biológicos se encuentran en áreas con alta densidad poblacional, particularmente en el centro de México. En efecto, 89% de la carga total de contaminantes por DBO en el país se genera en 20 cuencas que albergan 93% de la población y 72% de la producción industrial. Las cuencas Bravo, Pánuco, Lerma, San Juan y Balsas reciben 50% de las descargas de aguas residuales de la nación [23].

Día a día se derraman en los cuerpos de agua naturales, como lagos, ríos y mares, numerosas sustancias químicas y biológicas que se originan de las profesiones diarias del ser humano y que desestabilizan la composición y naturaleza del agua, ocasionando sea inseguro o no apto para su uso. Esto tiene como resultado el deterioro gradual en la calidad del agua, haciéndola inservible y de riesgo para su reúso en actividades de riego como jardines, viveros o agricultura, y para el uso doméstico y recreativo. La contaminación del agua se ha transformado en uno de los problemas ambientales más significativos para solucionar [24].

La contaminación del agua es una preocupación mundial. En las últimas décadas, diversas industrias, la agricultura y la sequía a largo plazo han liberado una amplia gama de contaminantes químicos al agua ambiental. Se calcula que alrededor de 28,000 tipos de colorantes se arrojan cada año en efluentes por las industrias de teñido textil [25]. Si se trata de forma inadecuada, estos efluentes pueden tener un impacto significativo en el medio ambiente. En particular, pueden causar una reducción en la penetración de la luz solar y la concentración de oxígeno disuelto en él recibiendo cuerpos de agua y efectos nocivos sobre la flora y la fauna local [26].

La implementación de tintes azoicos para el proceso de teñido textil ha aumentado considerablemente en los últimos años debido a su efectividad, costo y la variedad de colores disponibles. Cuando se aplica a los tejidos textiles, se reactivan los grupos en la molécula del colorante formando

enlaces covalentes estables con las fibras de las prendas de ropa, dando un color brillante y perdurable al producto final. Sin embargo, su bajo grado de fijación en la fibra, típicamente entre 50 y 90%, da como resultado la liberación de cantidades sustanciales del tinte en las aguas residuales [27].

1.3. Colorantes

La tinción o coloración es un proceso químico que se ha empleado desde la antigüedad con el objetivo de dar color a diferentes fibras textiles. Hasta la primera mitad del siglo XIX los tinte o colorantes empleados provenían de origen natural, ya que provenían de plantas, insectos o moluscos. En el año 1856 el científico William Henry Perkin, desarrollo el primer tinte violeta artificial, el cual nombro Malveína. Fue a partir de ese momento y hasta la actualidad que se han fabricado más de ocho mil tipos de colorantes artificiales, los cuales han sido implementados en diferentes procesos y en especial en la industria textil [28].

Los compuestos químicos empleados en la industria textil tienen una excepcional importancia industrial y comercial, y su fabricación y obtención contienen muchos procesos químicos; por otra parte, el estallido por el uso de las fibras artificiales fomento el nacimiento de la ciencia de los polímeros y desarrolló la química de los colorantes [29]. Los colorantes tienen estructuras que contienen un sistema deslocalizado con dobles enlaces conjugados llamados cromóforos y auxiliares de color llamados auxocromos. El cromóforo exhibe resonancia de electrones que le permite absorber luz en la región visible del espectro electromagnético. Los auxocromos son responsables de cambiar la longitud de onda y controlar la solubilidad del colorante [30].

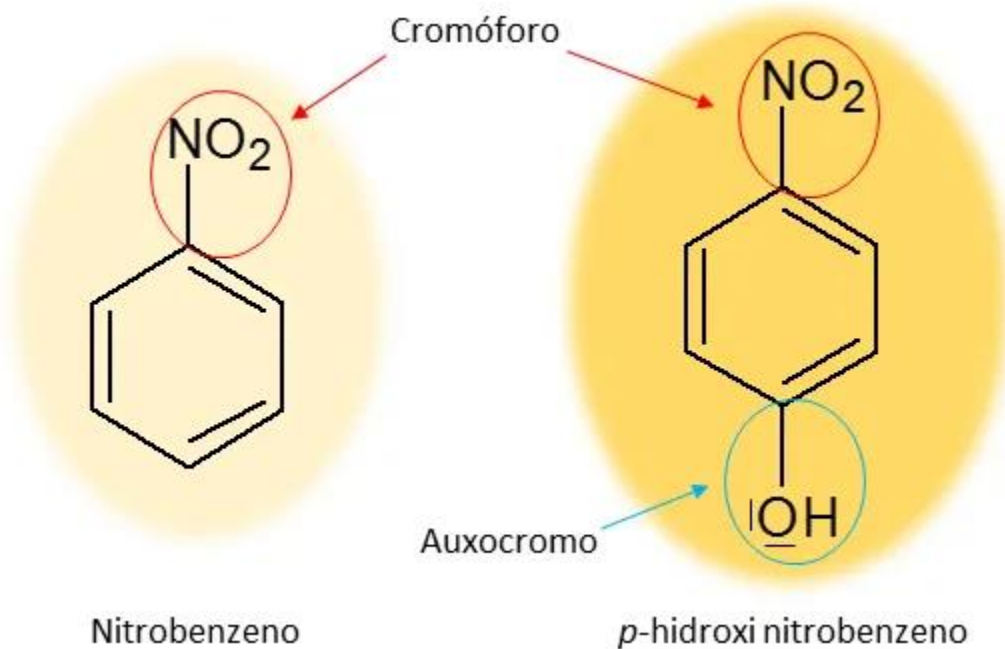


Figura 2. Cromóforos y Auxocromo [31].

La industria textil es uno de las divisiones industriales, que por su actividad son las que más destruyen el ecosistema, provocando pérdidas en la fauna y flora, ocasionado por la gran demanda de agua empleada en sus procesos de tinción y la inmensa cantidad de componentes nocivos (colorantes y los compuestos químicos) que acumulan sus aguas residuales que en su mayoría son residuos resistentes al deterioro biológico, los cuales pueden causar efectos perjudiciales en la salud humana y a los ecosistemas en donde son arrojados [32].

En la situación particular de México la industria textil es uno de los sectores más valioso debido a inmenso número de trabajos que provee en todo el país, los cuales llegan a cifras superiores a los 400 mil trabajos en 2011, aparte de esto, la industria textil obtuvo un beneficio en 2010 mayores a 6 mil millones de dólares [33], no obstante, es uno de los sectores económicos que más perjudican al medio ambiente, una evidencia de ello es el río Atoyac, que es uno de los efluentes más castigado con contaminantes en México ocasionado en gran medida por los corredores industriales que se encuentran localizados a las orillas de este cuerpo de agua, las cuales derraman sus desperdicios con un tratamiento primario o incluso sin

tratamiento al conducto municipal el cual arroja al mencionado cuerpo de agua [34].

1.4. Nanopartículas de ZnO

Las partículas entre 100 nm y 10 nm de cualquiera de sus tres dimensiones muestran propiedades que son diferentes de las de los sólidos convencionales, y reciben el nombre de nanopartículas [35]. Las nanopartículas de óxido metálico como el ZnO es un material inorgánico con una estructura cristalina de wurzita, semiconductor de la familia II-VI, ya que el Zn y O pertenecen a los grupos II y VI respectivamente, posee una gran área superficial útil para crear diversos materiales como electroluminiscentes y fotoluminiscentes, sensores de gas, nanolasers ultravioleta, guías de onda de modulador óptico y células solares [36].

Los nanomateriales de ZnO se consideran biocompatibles para las aplicaciones médicas, por ello, pueden usarse en numerosas aplicaciones físicas, biológicas, biomédicas y farmacéuticas [37]. Las investigaciones sobre nanomateriales antibacterianos, en su mayoría las nanopartículas de ZnO, pero el mecanismo exacto de toxicidad no está completamente iluminado y sigue siendo controvertido, ya que hay algunas consultas dentro del espectro de la actividad antibacteriana que requieren explicaciones profundas. El mecanismo distintivo que se ha propuesto en la literatura es el contacto directo de ZnO-NP con las paredes celulares, lo que resulta en la destrucción de la integridad celular bacteriana [38]. Asimismo, ZnO se ha registrado como material "reconocido por lo general como seguro", lo que estimula a los investigadores a investigar y desarrollar diferentes aspectos farmacológicos de los materiales basados en ZnO [39].



Figura 3. Enlace del oxígeno con el zinc [40].

Los óxidos metálicos están comúnmente disponibles y presentes en diferentes formas que poseen formas especiales, composición, estructuras, propiedades químicas y físicas. Se han empleado diferentes métodos sintéticos como hidrotérmico, solvotérmico, microondas, deposición de vapor, mediado por semillas, pirólisis por aspersion, químico húmedo para la

preparación de nanopartículas de óxido metálico con diversa morfología y tamaño [41], sin embargo los métodos anteriormente mencionados utilizan sustancias tóxicas o se generan durante el proceso de síntesis, es por ello, que existe la necesidad de una "química verde" que ofrece numerosos beneficios de compatibilidad ecológica y compatibilidad para aplicaciones farmacéuticas y otras aplicaciones biomédicas, donde los productos químicos tóxicos no se utilizan para el protocolo de síntesis [42], sino las enzimas, el extracto de hoja y las bacterias son los que juegan un papel vital en la síntesis verde de las nanopartículas de óxido de zinc y por ello es fácil, limpio, no tóxicos, ecológicos, rentables, libres de subproductos no deseados y proporciona agentes de protección naturales [43].

1.5. Aplicaciones de las nanopartículas en el medio ambiente

Las propiedades fisicoquímicas únicas de las nanopartículas las han convertido en una opción ideal para descontaminar el aire, el agua y el suelo bajo remediación ambiental desde la segunda década del siglo XXI. Se informa que estas nanopartículas limpian el medio ambiente mediante la eliminación de metales pesados, pesticidas, herbicidas, fertilizantes, derrames de petróleo, gases tóxicos, efluentes industriales, aguas residuales y compuestos orgánicos [44]. Perfeccionar las nanopartículas con el objetivo de una estabilización a largo plazo, se podrá obtener nanopartículas para una implementación más amplia en las ciencias biomédicas, antimicrobianos, detección química, mecánica, administración de fármacos, biosensores, magnética, ciencias de la energía, Sectores agrícola, ambiental y otros sectores industriales [45].

La síntesis ecológica de nanopartículas metálicas utilizando una plantilla microbiana no solo ofrece un enfoque novedoso, fácil, ambientalmente seguro y rentable, sino que también garantiza una estrategia sostenible de manejo de plagas [46]. Estos nanoplaguicidas desempeñan un papel importante en el desarrollo reciente de sistemas de administración de plaguicidas no tóxicos y prometedores para aumentar la producción mundial de alimentos en la agricultura sostenible al reducir la tasa de aplicación al menos entre 10 y 15 veces menor que la formulación clásica aplicada [47].

La síntesis verde de nanocompuestos de plata utilizando extracto de hoja de *Ocimum tenuiflorum* (Black Tulsi) ha sido informada por Banerjee et al. (2014) para el tratamiento de tintes textiles. Las aguas residuales tratadas se

pueden reutilizar de manera eficiente para fines industriales y domésticos. Ehrampoush y col. (2015) informaron sobre la eliminación eficiente de cadmio de las aguas residuales mediante nanopartículas de óxido de hierro biosintetizadas, utilizando extracto de cáscara de mandarina. En el estudio de Goutam et al. (2018), se sintetizó con éxito la fase anatasa de NP de dióxido de titanio(TiO_2), utilizando extracto de hoja de *Jatropha curcas* L. para evaluar su desempeño para el tratamiento fotocatalítico de TWW después del proceso de tratamiento secundario [48].

1.6. Síntesis Verde

Los enfoques completos disponibles para la síntesis de nanopartículas son ascendentes y descendentes. El último enfoque es inmoderado y constante, mientras que el primero implica el autoensamblaje de partículas atomizadas para hacer crecer partículas nanométricas. Estos métodos se pueden realizar por medios físicos y químicos [49]. En la mayoría de los artículos, la síntesis química conduce a la producción de algunas sustancias químicas tóxicas que se absorben en la superficie, convirtiéndolos en sustancias peligrosas para su uso en aplicaciones médicas. Por lo tanto, se requiere un método de síntesis compatible con el medio ambiente y económicamente sustentable para la preparación de nanopartículas. Los métodos ecológicos de síntesis son significativamente atractivos debido a su potencial para reducir la toxicidad de las nanopartículas [50]. En consecuencia, el uso de vitaminas, aminoácidos, extractos de plantas se está popularizando enormemente en la actualidad. Los enfoques físicos y químicos de la síntesis de nanopartículas han planteado varias tensiones sobre el medio ambiente debido a sus metabolitos tóxicos. La síntesis de nanopartículas a base de plantas ciertamente no es un procedimiento problemático, se sintetiza una sal metálica con extracto de planta y la síntesis se completa en minutos o un par de horas a temperatura ambiente típica. Las nanopartículas se pueden sintetizar a partir de residuos agrícolas como coco de *Cocos nucifera*, mazorca de maíz, semillas y cáscaras de frutas, salvado de trigo y arroz, aceite de palma, etc. Estos compuestos son ricos en biomoléculas como flavonoides, fenólicos y proteínas que podría actuar como agente reductor para la síntesis de nanopartículas [51].

Hay tres fuentes principales para la síntesis de nanopartículas por métodos biológicos como bacterias, hongos y extracto de plantas [52]. La principal ventaja de utilizar extractos de plantas para sintetizar nanopartículas es la fácil accesibilidad, las plantas seguras y en la mayoría de los casos no tóxicas

que pueden ayudar a reducir los iones metálicos. Las sustancias químicas a base de hierbas que incluyen terpenos, flavonoides, cetonas, aldehídos, amidas y ácidos carboxílicos, están directamente involucradas en la reducción de iones y la formación de nanopartículas [53].

Los microorganismos como bacterias y levaduras son de gran interés para la síntesis de nanopartículas; sin embargo, el proceso se ve amenazado por la contaminación del cultivo, procedimientos prolongados y menos control sobre el tamaño de las nanopartículas. Un grupo diverso de microorganismos acuáticos, las algas, se han utilizado sustancialmente y se ha informado para sintetizar nanopartículas de óxido metálicos. Varían en tamaño, desde microscópicos (picoplancton) hasta macroscópicos (Rhodophyta). La síntesis extracelular de nanopartículas de óxido metálico utilizando hongos también es una alternativa viable, debido a su producción económica a gran escala. Las cepas de hongos se eligen sobre las especies bacterianas, debido a su mejor tolerancia y propiedad de bioacumulación de metales [54].

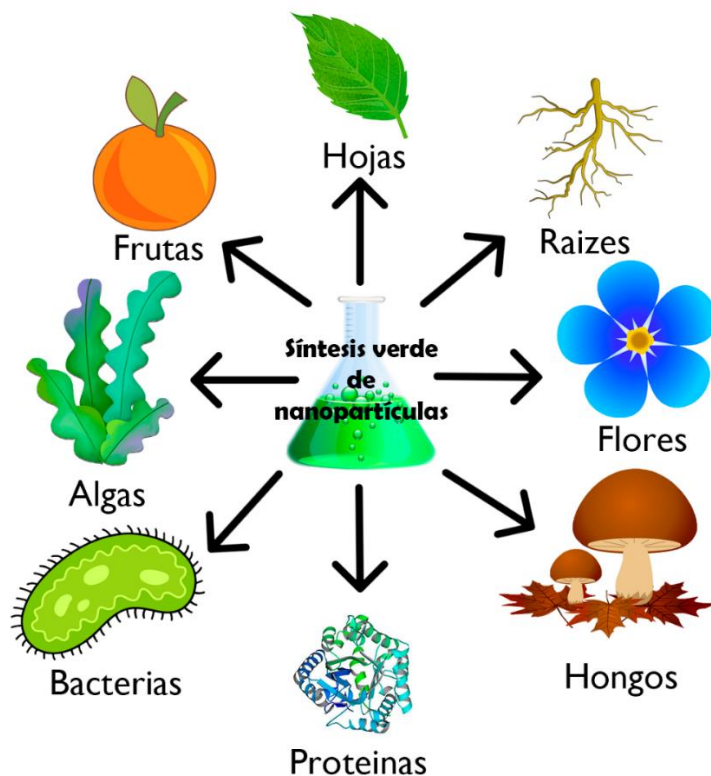


Figura 4. Diagrama de síntesis verde de nanopartículas metálicas [53].

1.7. Flavonoides

Los flavonoides son uno de los pigmentos vegetales no nitrogenados más esenciales. Es responsable de la coloración de las flores al producir pigmentación amarilla o roja/azul en brotes, hojas, brotes, pétalos y frutos. A partir de vías laterales a la fotosíntesis, las plantas producen los metabolitos secundarios, estos tienen un desempeño no nutricional pero muy fundamental para su supervivencia. Son elementos que utilizan para resguardarse de los factores externos [55].

La estructura química básica del flavonoide es un esqueleto de difenil propano, contiene quince átomos de carbono en su núcleo primario: dos anillos de seis miembros unidos con una unidad de tres carbonos que puede o no ser parte de un tercer anillo. Principalmente dos bencenos los anillos (anillo A y B) están unidos entre sí a través de un tercer anillo de pireno heterocíclico que contiene oxígeno [56]. Existen catalogados alrededor de 5.000 flavonoides, siendo los más significativos los comprendidos en los

siguientes grupos: Flavonas, Chalconas, Flavandioles, Flavonoles, Taninos condensados, Antocianinas y Auronas. Las plantas tienen la habilidad de incrementar la coloración de las flores y las hojas. Cuanto más intenso sea el color que tienen las flores y las hojas, hay mayor concentración de flavonoides y compuestos polifenólicos [57]. Un modo de detectarlos, por lo tanto, es mediante el color: el rojo intenso, púrpura o las tonalidades oscuras suelen ser un indicio del contenido en isoflavonas, flavonoles, chalconas y antocianinas.

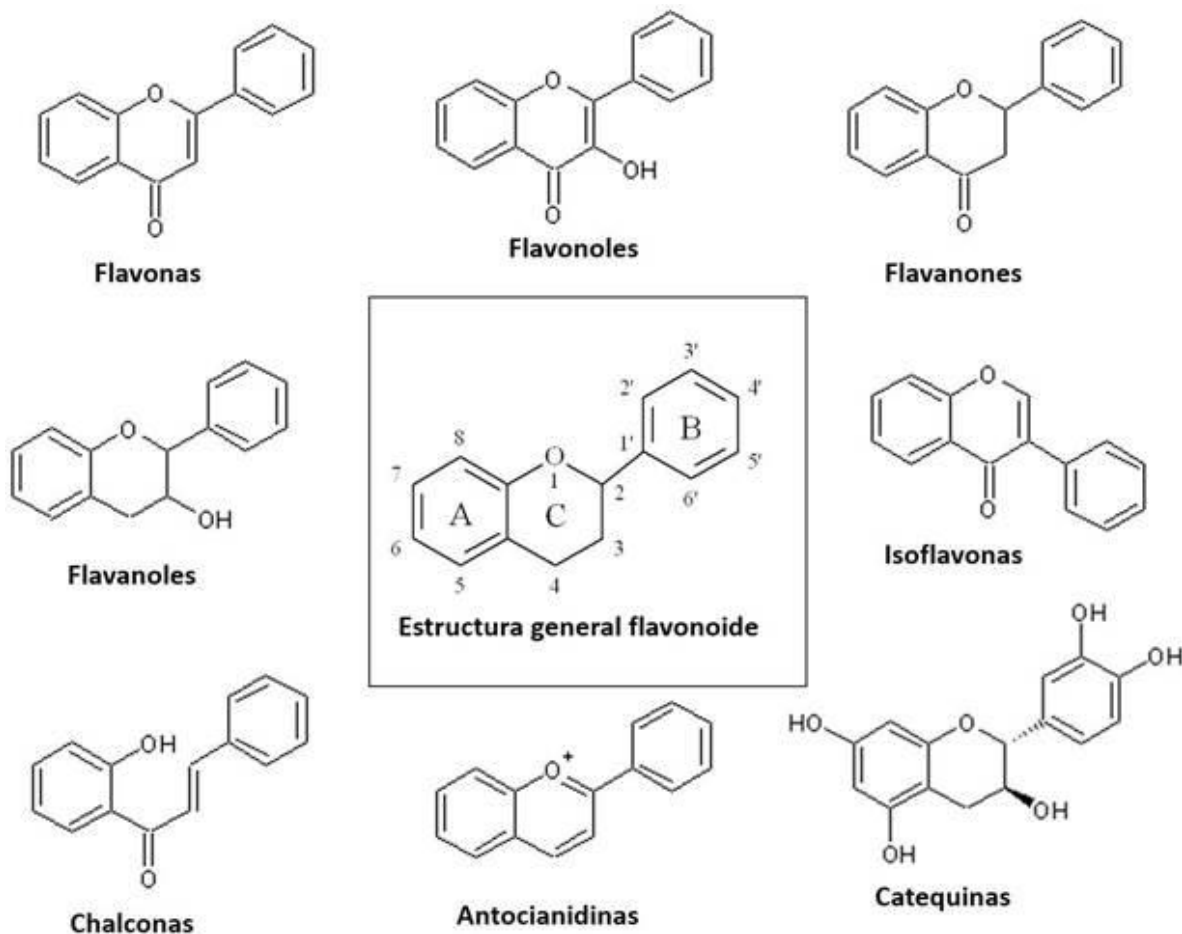


Figura 5. Estructura general del flavonoide y sus subgrupos [58].

En la Tabla 1 se dan algunas fuentes de alimentos que contienen diferentes clases de flavonoides. Al ser fitoquímicos, los animales y los seres humanos no pueden sintetizar los flavonoides. Los flavonoides que se encuentran en

las cantidades más altas en la dieta humana incluyen las isoflavonas de soja, flavonoles y flavonas [59].

Tabla 1. Subgrupos de flavonoides y donde se encuentran [56].

Subclase de flavonoide	Ejemplos	Fuente alimenticia
Flavonol	Kaempferol, quercetina, miricetina y tamarixetina	Cebolla, vino tinto, col rizada, aceite de oliva, brócoli, manzanas, cerezas, bayas y toronja y té
Flavonas	Crisina, apigenina, rutina, luteolina y glucosidestangerina	Piel de frutas, vino tinto, trigo sarraceno, pimienta roja, piel de tomate, perejil, tomillo
Flavononas	Naringina, naringenina, taxifolina y hesperidina.	Frutas cítricas, pomelos, limones y naranjas.
Flavanol	Catequina, epicatequina, apigalocatequina, glausan-3-epicatequina, proantocianidinas	Manzana, té
Antocianidinas	Apigenidina, delphinidina, pelargonidina, malvidina	Cerezas, moras, fresas y uvas
Isoflavonas	Genisteína, daidzeína	Habas de soja, legumbres

Los informes recientes en la literatura sobre este tema muestran que los flavonoides que tienen una amplia existencia en los extractos de plantas tienen una contribución importante hacia la biorreducción, el taponamiento y la estabilización de iones metálicos en la formación de nanopartículas [60]. En virtud de la rica biodiversidad de los sistemas biológicos, ahora es posible sintetizar los bionanomateriales que son amistosos con el medio ambiente y tienen el potencial de usarse en una variedad de aplicaciones médicas. Debido a la síntesis de productos y subproductos químicos respetuosos con el medio ambiente [61].

El procedimiento de extracción generalmente implica remojar el material vegetal en un solvente verde con o sin agitación seguido de filtración y centrifugación. El extracto filtrado es rico en agentes reductores y protectores necesarios para la biorreducción de iones metálicos [62]. La ventaja de utilizar planta seca es que tiene una larga vida útil a temperatura ambiente, pero es importante almacenar la planta fresca a -20 °C para evitar cualquier deterioro. Además, el uso de material vegetal seco asegura la eliminación de los efectos de las variaciones estacionales que dan lugar a variaciones en los componentes de las plantas [63].

1.8. *Tilia L.*

Tilia L. Comúnmente conocida como "Linden" o "lime" (inglés), "fília" (portugués) y "tilo" (español) es una especie de planta conocida que pertenece a la familia Malvaceae, nativa de Central y el sur de Europa. Tiene propiedades diuréticas, estomacales, antiespasmódicas, sedantes, antioxidantes, hepatoprotectoras y antineurálgicas [64]. Los extractos de plantas de *Tilia L.* son ricos en moléculas funcionales como flavonoides y compuestos fenólicos que han sido considerados como potentes agentes reductores y protectores naturales [65]. Las especies de *Tilia L.* son árboles de hoja caduca con hojas alternativas simples y flores fragantes. Las inflorescencias secas de tilo son ampliamente utilizadas tradicionalmente como té de hierbas. El Compendio Herbal Británico indica su uso para el catarro respiratorio superior, resfriados comunes, tos irritable, hipertensión e inquietud. Los componentes volátiles de las especies de *Tilia L.* han sido objeto de estudios donde, se ha examinado el efecto inhibitorio de la flor de tilo y su extracto de alcohol sobre el crecimiento de patógenos nacidos en los alimentos [66].



Figura 6. Imagen de las hojas de *Tilia L.* [67].

1.9. HIPÓTESIS

Aplicando el enfoque de química verde utilizando el extracto de las hojas de *Tilia* L. se podrá sintetizar nanopartículas de ZnO, que se utilizará como fotocatalizador contra el colorante orgánico azul de metileno.

1.10. OBJETIVOS

1.10.1. Objetivo general

- Sintetizar nanopartículas de ZnO a base del extracto de *Tilia L.* para su aplicación como fotocatalizador

1.10.2. Objetivos particulares

- Determinar la estructura cristalina por difracción de rayos X
- Identificar el enlace Zn=O mediante el espectro infrarrojo de un FTIR
- Determinar la brecha energética prohibida (Band gap) de las nanopartículas de ZnO.
- Determinar la actividad fotocatalítica frente al colorante orgánico azul de metileno.

Capítulo 2. Fundamentos teóricos

2.1. Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)

La espectroscopia infrarroja es el método por el cual se estudia la absorción o emisión de la radiación infrarroja y su interacción con el material en estudio. La radiación infrarroja se fundamenta en que las moléculas tienen la posibilidad de rotar y vibrar a distintas frecuencias del espectro infrarrojo (modos normales vibracionales) [68]. Debido a estos fenómenos, al analizar el espectro infrarrojo resultante del estudio, se puede obtener información abundante sobre la estructura de una molécula.

Los grupos funcionales de los compuestos químicos tienen movimientos vibracionales con frecuencias naturales dentro del rango de frecuencias del infrarrojo.

Tabla 2. Numero de onda para distintos rangos en el infrarrojo [69].

Infrarrojo	cm ⁻¹
Lejano	10 a 650
Medio	650 a 4000
Cercano	4000 a 12500

Los espectrómetros FTIR constan de una fuente de infrarrojo, un interferómetro, un espacio para la muestra, un detector, un espejo móvil y uno fijo. Un FTIR se fundamenta en el interferómetro de Michelson que consiste en un divisor de haz, un espejo fijo y un espejo móvil en la dirección del haz capaz de moverse de forma muy precisa, para seleccionar individualmente una longitud de onda particular. El divisor de haz transmite la mitad de la radiación que llega y refleja la otra mitad. Uno de los dos haces que salen del separador de haces se refleja en el espejo fijo y el otro rebota en el espejo móvil. Ambos espejos están colocados de forma que los haces vuelven al separador de haces. Al unirse los haces se obtiene la figura de interferencia, al ser los haces de luz coherente, lo que permite medir pequeñas variaciones en los caminos seguidos por los haces [70].

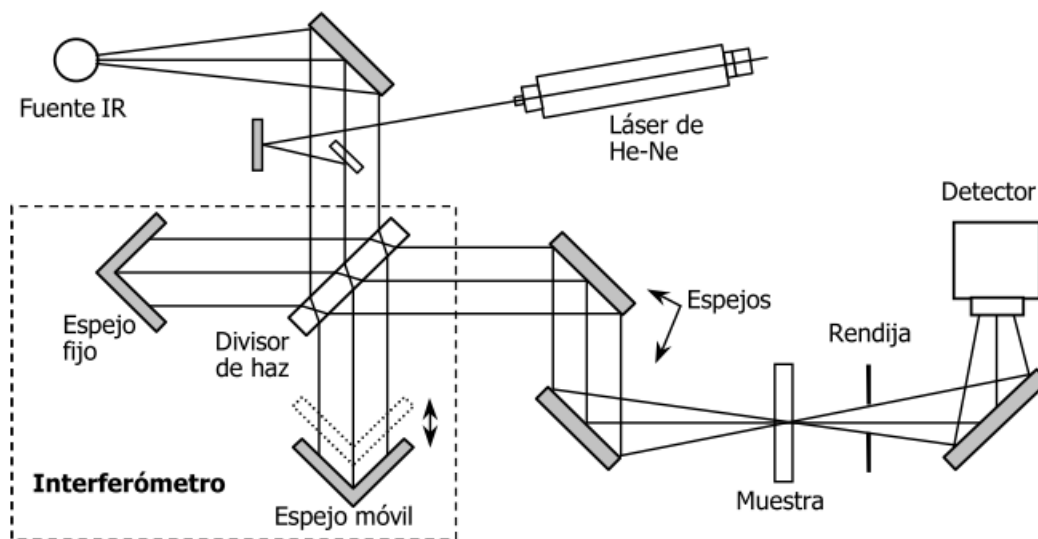


Figura 7. Esquema del sistema óptico de un espectrofotómetro FTIR [68].

Los enlaces vibran al absorber la energía específica necesaria para ello, dando lugar a un espectro infrarrojo característico. Dada la naturaleza de la masa de los átomos y los enlaces involucrados en la estructura de las moléculas del compuesto será necesario más o menos energía para estimular la absorción de la radiación infrarroja por parte del compuesto. También, cada modo normal y la simetría de la molécula establecen las absorciones activas, causando que espectro infrarrojo obtenido se convierta en una huella dactilar molecular específica del compuesto que se analiza [71]. Se pueden clasificar en dos categorías básicas de vibraciones: de tensión y de flexión. Las vibraciones de tensión son cambios en la distancia interatómica a lo largo del eje del enlace entre dos átomos, es decir, si se reduce o aumenta la distancia entre átomos que forman un enlace. Las vibraciones de flexión están originadas por cambios en el ángulo que forman dos enlaces, se refiere, a los movimientos oscilatorios de los átomos. En la siguiente figura se representan los diferentes tipos de vibraciones moleculares [72].



Figura 8. Modos vibracionales [71].

2.2. Difracción de rayos X(DRX)

La difracción de rayos X es una técnica no destructiva para el análisis cualitativo y cuantitativo de materiales cristalinos, ya sea sintéticos o naturales, que nos permite dilucidar la estructura cristalina, fases, orientaciones de cristal preferidas (textura) y otros parámetros estructurales, como tamaño de grano medio, cristalinidad, deformación y defectos de cristal. Esta técnica nos proporciona un plano cristalográfico que constituye una huella digital para cada compuesto cristalino analizado, lo que permite la existencia de una base de datos de patrones de difracción de rayos X y obtener una rápida identificación de fase para una gran variedad de muestras cristalinas [73].

La difracción tiene lugar cuando la luz se encuentra con un obstáculo y es dispersada en distintas fases a todas las direcciones, causando interferencias constructivas y destructivas, dependiendo del ángulo de incidencia de la luz [74]. Los átomos de los cristales tienen una distribución periódica proveyéndoles de la capacidad de difractar la luz, la onda electromagnética con la longitud de onda adecuada para interactuar con los átomos de los cristales son los rayos X los cuales tienen una longitud de

onda en unidades Angstrom o $10^{-10}m$. Las interacciones entre el haz de rayos X incidente y los rayos X difractados por la muestra son por interferencia constructiva cuando las condiciones satisfacen la ley de Bragg, que se muestra a continuación:

$$n\lambda = 2d * \text{sen}(\theta)$$

Donde n es el número entero asignado a los rayos X adyacentes, λ es la longitud de onda de los rayos X que inciden en la muestra, d es el espacio entre los planos de la red cristalina de los átomos, θ es el ángulo de incidencia del haz de rayos X sobre la muestra y 2θ es conocido como el ángulo de difracción [75].

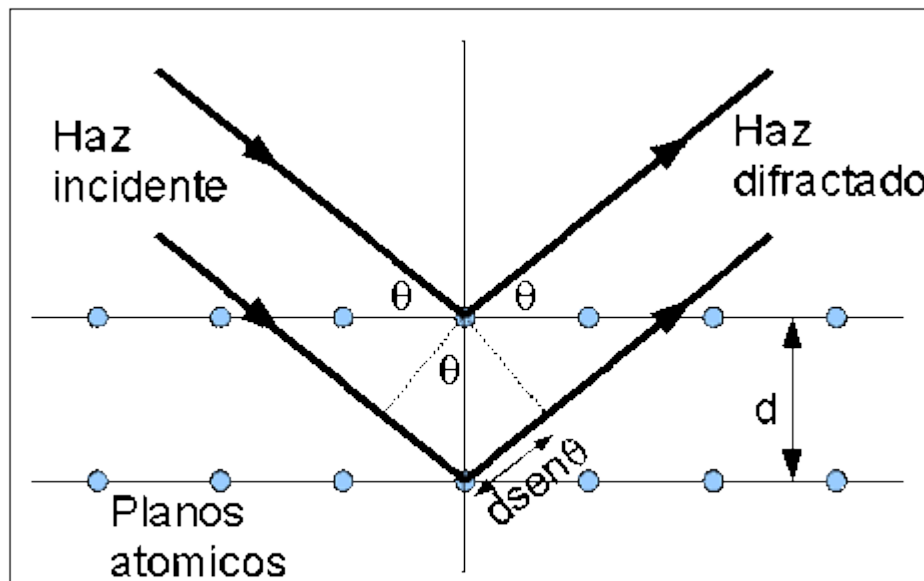


Figura 9. Ley de Bragg expresado gráficamente [75].

2.3. Brecha energética prohibida de un semiconductor

La brecha energética prohibida de un semiconductor o Band gap es la energía igual o mayor necesaria para que un electrón en la banda de valencia se transfiera a la banda de conducción y es una característica fundamental en los materiales semiconductores, y con base en ello se llega a determinar las aplicaciones del material [76]. El valor del Band gap se ve altamente influenciado por los métodos de síntesis del material, por ello es indispensable utilizar un método de análisis óptico preciso para determinar

su valor. En este sentido, la aplicación de técnicas de caracterización óptica y el método de Tauc es uno de los más utilizados para determinar el Band gap de los materiales [77].

El método de Tauc se basa en la utilización de espectroscopía de absorción de longitud de onda simple para determinar la brecha de banda usando datos de absorbancia óptica graficados apropiadamente con respecto a la energía, utilizando la relación de Tauc creando así el diagrama de Tauc [78]:

$$(\alpha h\nu)^{1/n} = A * (h\nu - E_g)$$

Donde A es la pendiente de la línea recta en la región lineal del diagrama de Tauc, α es el coeficiente de absorción, h es la constante de Planck, ν es la frecuencia del fotón, E_g es el Band gap y n es el coeficiente de qué depende de la clase de transición electrónica siendo para [79]:

Transiciones directas permitidas: $n = 1/2$

Transiciones prohibidas indirectas: $n = 2/3$

Transiciones indirectas permitidas: $n = 2$

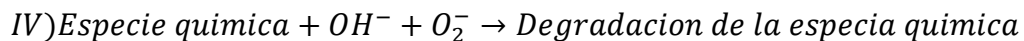
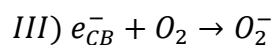
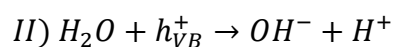
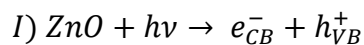
Transiciones prohibidas directas: $n = 3$

En otras palabras, el método Tauc se basa en encontrar la intersección en línea recta en el eje de las abscisas ($h\nu$) en la zona de comportamiento lineal del diagrama correspondiente $(\alpha h\nu)^{1/n}$ vs ($h\nu$) conocido como diagrama de Tauc.

2.4. Fotocatálisis

La fotocatálisis es un proceso fotoquímico el cual se fundamenta en una reacción catalítica que implica la absorción de luz por parte de un semiconductor (fotocatalizador), con la finalidad de asegurar el suministro de superóxido e hidroxilos para degradar los contaminantes orgánicos y volverlos inocuos para el medio ambiente [80]. El proceso de la fotocatálisis son básicamente los siguientes, se hace incidir luz natural o artificial en el semiconductor. Si la energía es igual o mayor al band gap del semiconductor, los electrones son excitados y pasan de su banda de valencia a la banda de conducción, generando una zona de agujeros de

electrones y una zona rica en electrones. Estos electrones libres y huecos de electrones causan una reacción de óxido-reducción con H₂O unidos a la superficie para producir el radical hidroxilo (OH⁻). El oxígeno puede recoger electrones libres para generar aniones radicales superóxido (O₂⁻), que son las especies activas para la oxidación [81]. A continuación, se presentan las ecuaciones del mecanismo de reacción de la fotocatalisis mediada por nanopartículas de ZnO:



Capítulo 3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1. Síntesis de nanopartículas de ZnO

Las hojas de *Tilia L.* se obtuvieron de un establecimiento comercial, bajo el nombre de té de *Tilia L.* Para la síntesis se pesó 1 g de *Tilia L.* Se agregó en un vaso de precipitado de 100 mL y se añadió 50 mL de agua destilada y un magneto. Posteriormente se colocó en un agitador magnético durante 2 hr a temperatura ambiente con suficientes revoluciones para formar un remolino en la solución. Al término de las 2 hr se procede a trasladar la solución a un baño maría a 60 °C durante 1 hr, asegurándose siempre de haber retirado los magnetos. Luego se filtra la solución con un filtro Whatman No. 4, un embudo y una bomba de vacío, para retirar toda la materia orgánica sobrante. Se procedió a pesar 2 g del precursor de zinc, en este caso se utilizó nitrato de zinc y se agregó al vaso de precipitado con el extracto de *Tilia L.* Se introdujo un magneto y se colocó en el agitador magnético por 1 hr, manteniendo la velocidad suficiente para formar un remolino. Una vez pasada la hora se retira inmediatamente el magneto y se coloca en un baño maría a 60 °C durante 12 hr o hasta que se forme una pasta con aspecto caramelizado. Con una espátula se esparce la pasta formada por toda la superficie interior de una capsula de cerámica de 120 mL. Se introduce la capsula de cerámica en un horno de mufla y aumentar de 50 °C en 50°C hasta llegar a una temperatura de 400 °C, en ese instante se calcinará durante 1 hr. Después se apaga el horno y se espera al día siguiente para retirar la muestra calcinada. El polvo resultante de la calcinación se tritura en un mortero de ágata. De esta manera se obtiene presuntamente nanopartículas de ZnO, sintetizados extracto de *Tilia L.* En la figura 10 se observa la síntesis de nanopartículas de óxido de zinc resumida en un esquema.

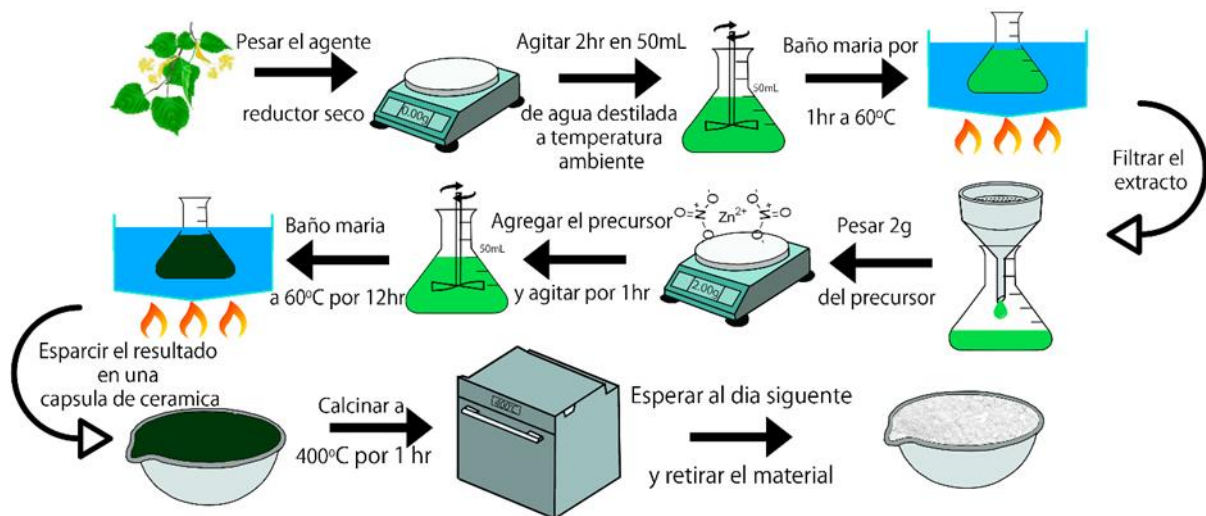


Figura 10. Diagrama de biosíntesis de nanopartículas de óxido de zinc.

3.2. Actividad fotocatalítica

Se preparó una solución madre de 1 L a una concentración de 15 ppm de azul de metileno. Se tomó 1 vaso 100 mL y se agregó 50 mL de la solución madre, al vaso se le agregó 50 mg de NP's de ZnO con la muestra sintetizada. Se dejó en agitación a oscuras por 30 min. Se colocó la solución en su respectivo reactor de luz UV. Se extrajeron muestras cada 10 min la primera hora y después cada 20 min por un periodo total de 3 horas y la concentración de MB fue medido mediante un espectrofotómetro UV/Vis.

3.3. Análisis por FTIR de las nanopartículas de ZnO

Para obtener el espectro de FTIR de las nanopartículas de ZnO, se toma alrededor de 5mg de nanopartículas y se coloca en el espectrofotómetro que previamente se limpió con un paño limpio, después con el software correspondiente al dispositivo se coloca un barrido de 1700 cm^{-1} a 450 cm^{-1} para obtener un amplio abanico de picos de transmitancia para identificar los grupos funcionales presentes.

3.4. Difracción de rayos X




El análisis de la muestra por difracción de rayos X en polvos se realizó en un Difractómetro. Para el análisis se utilizó la radiación Cu Ka ($\lambda = 1.5418\text{ \AA}$) y se llevó a cabo con una velocidad de barrido de $0.0263563^\circ\text{ s}^{-1}$ en un intervalo de 2θ entre 10° y 70° . Para realizar la identificación de las fases presentes en los materiales se empleó la base de datos de Materials Project.

3.5. Brecha energética prohibida

Se preparó una solución para la muestra realizada de 100 mL de agua destilada y se agregó .5 mg de las nanopartículas correspondientes, posteriormente se añadió 2 mL de la solución preparada a una celda de cuarzo para ser introducida a un espectrofotómetro UV/Vis y hacer un barrido de 300nm a 800 nm, este proceso se realizó a la muestra sintetizada. El espectro de absorbancia obtenido de las nanopartículas de ZnO se pasarán a un diagrama de Tauc $((\alpha h\nu)^{1/n} vs (h\nu))$ donde n se tomará como 1/2 debido a que un estudio en la literatura indica una transición electrónica tipo directa permitida para las nanopartículas de ZnO [82]. Mediante la extrapolación de una recta, en la porción lineal de la gráfica $((\alpha h\nu)^{1/n} vs (h\nu))$ al eje de las abscisas se obtendrá directamente el valor del Band gap.

Capítulo 4. RESULTADOS Y DISCUSIONES

4.1. Síntesis de nanopartículas de ZnO

Procedimiento	Fotografía
<p>Primeramente, se encendió la báscula de precisión y se aseguró de estar nivelado, inmediatamente se coloca papel de pesaje, doblado para formar una especie de caja y de esa forma evitar que el agente estabilizante quede fuera del papel, después se procede a pesar 1 gr de <i>Tilia L.</i></p>	
<p>Con un matraz de 250 mL se mide 50 mL de agua destilada y se depositan en un vaso de precipitado de 250 mL, seguido de 1 gr de <i>Tilia L.</i> y se colocó en agitación durante 2 hr a temperatura ambiente.</p>	
<p>Durante la espera de la agitación se enciende el baño maría y con un termómetro de mercurio se asegura que se mantiene a una temperatura estable de 60 °C, una vez culminada la agitación se pasa al baño maría durante 1 hr.</p>	

Posteriormente se armó un sistema de filtración con una bomba de vacío, se utilizó papel filtro Whatman #4 en un embudo.



Primeramente, se mojó el papel filtro con agua destilada, para facilitar el paso del fluido en primera instancia, primero se dejaba filtrar mediante la fuerza de gravedad y cuando no había líquido visible se enciende la bomba de vacío por 10 seg.



Una vez filtrado, el extracto de *Tilia* L. se pasa a un vaso de precipitado de 250 mL y se pesa 2 gr de Nitrato de zinc como precursor del metal de zinc y se agrega al extracto para luego pasar al agitador magnético durante 1 hr a temperatura ambiente.



Inmediatamente de terminar la agitación se pasa a un baño maría anteriormente preparado a 60 °C, siempre asegurándose de retirar el magneto, la solución permanecerá en el baño maría durante 12 hr o hasta que se observe una pasta caramelizada.



La pasta obtenida se dispersa con una espátula alrededor de toda la superficie de la cerámica lo más uniformemente posible y sin desperdiciar o contaminar nada.



Se coloca la cerámica en el interior de una mufla, se enciende y se sube la temperatura a 50 °C, cuando llega a dicha temperatura se sube otros 50°C, y así sucesivamente hasta llegar a una temperatura de 400 °C, en el momento en que llegue a 400 °C se calcina por 1 hr.



Una vez trascurrido la hora de calcinación, se apaga la mufla y se espera 24 hr para retirar la cerámica, obteniendo una especie de polvo blanco, la cual, con un mortero se macera y se guarda dentro de tubos Eppendorf de 5 mL.



4.2. Análisis por FTIR de las nanopartículas de ZnO

El espectro obtenido mediante el FTIR, se utiliza para obtener los grupos funcionales obtenidos al biosintetizar las nanopartículas de zinc. Los picos mostrados en la región de 1440 cm^{-1} se aprecia al pico más alto el cual corresponde al estiramiento del grupo funcional de metilo CH_2 , que corresponde a las moléculas orgánicas presentes en el extracto de *Tilia L.* En 1113 cm^{-1} se les atribuye a las cetonas, un grupo funcional que pertenece a los flavonoides, los picos 841 cm^{-1} y 883 cm^{-1} corresponden a los anillos aromáticos presentes en los grupos antioxidantes presentes en el extracto y el pico presente en el número de onda 619 cm^{-1} corresponde al estiramiento de Zn-O, lo que prueba la formación del enlace ZnO, confirmando por FTIR la formación de óxido de zinc.

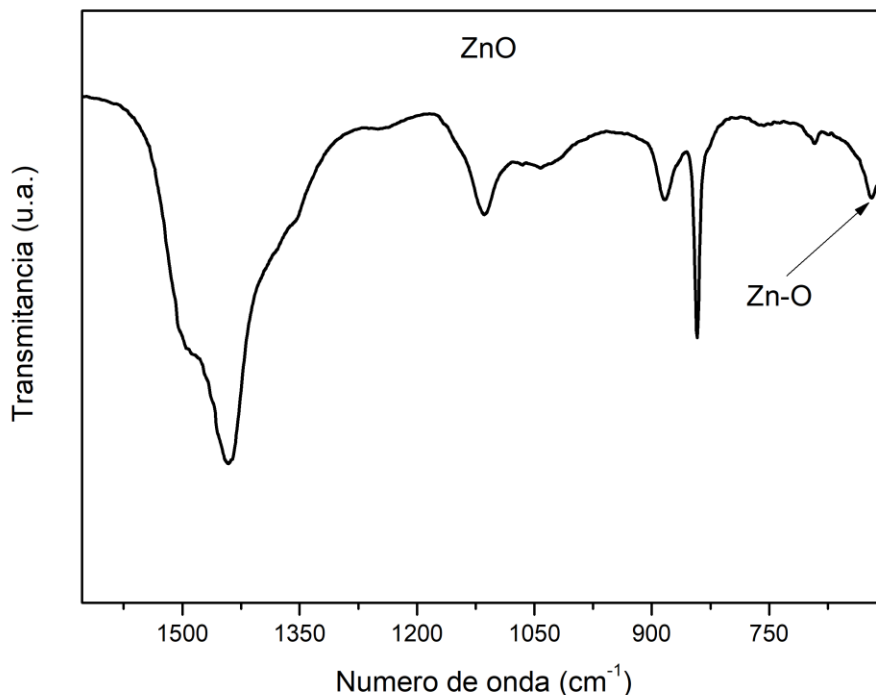


Figura 11. Espectro infrarrojo de las nanopartículas de ZnO

4.3. Difracción de rayos X

En la figura 12 se muestra el plano cristalográfico de las nanopartículas de ZnO sintetizadas con el extracto donde se pueden observar picos en los ángulos $31.78, 34.4, 36.3, 47.51, 56.58, 62.85, 66.38, 67.96, 69.09$ que son típicos

para la estructura de wurtzita en fase hexagonal del óxido de zinc según JCPDS card no. 01-007-2551, y al final no fueron observados otros picos característicos como el del nitrato de zinc, lo que indica que la preparación de nanopartículas de ZnO tiene una alta pureza. Para poder estimar el tamaño promedio de las nanopartículas sintetizadas se tomó el pico más prominente el que corresponde al grado de 36.3, y aplicando la ecuación de Scherrer que se muestra a continuación:

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos(\theta)}$$

Donde D es el tamaño las nanopartículas en nm, K es el factor de forma adimensional que en este caso se utilizó el valor promedio de 0.9, λ es la longitud de onda de los rayos X, β es la línea que se ensancha a la mitad de la intensidad máxima (FWHM) y θ es el ángulo de Bragg. El tamaño resultante de las nanopartículas al aplicar la fórmula fue de 32.35 nm.

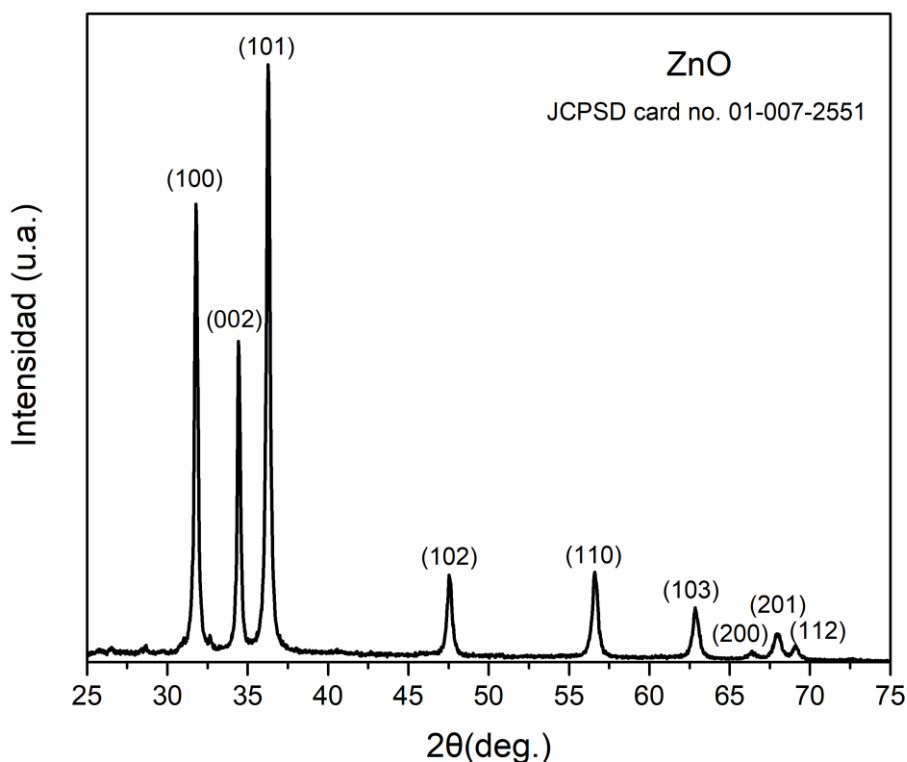


Figura 12. Plano cristalográfico de las nanopartículas de ZnO.

4.4. Brecha energética prohibida

Es muy importante analizar las propiedades ópticas de las nanopartículas de ZnO, en especial el band gap que ha impulsado a los investigadores a enfocarse en ese aspecto fundamental de las nanopartículas, ya que, su potencial en diversas aplicaciones depende mucho de esta. Por lo tanto, usando la espectrofotometría UV/Vis se ha analizado el coeficiente de absorción de las nanopartículas de ZnO sintetizada del extracto de té de *Tilia L.* En la imagen 13 se puede observar el espectro de absorción en un rango de 200 a 800 nm de la muestra, y se puede notar un pico en la zona de ultravioleta en la muestra, lo cual es una característica del ZnO, por lo que la síntesis se ha realizado con éxito. Es evidente que los picos se van tornando menos definidos conforme se aumenta el porcentaje de extracto, lo que es una indicación de la pérdida de cristalinidad.

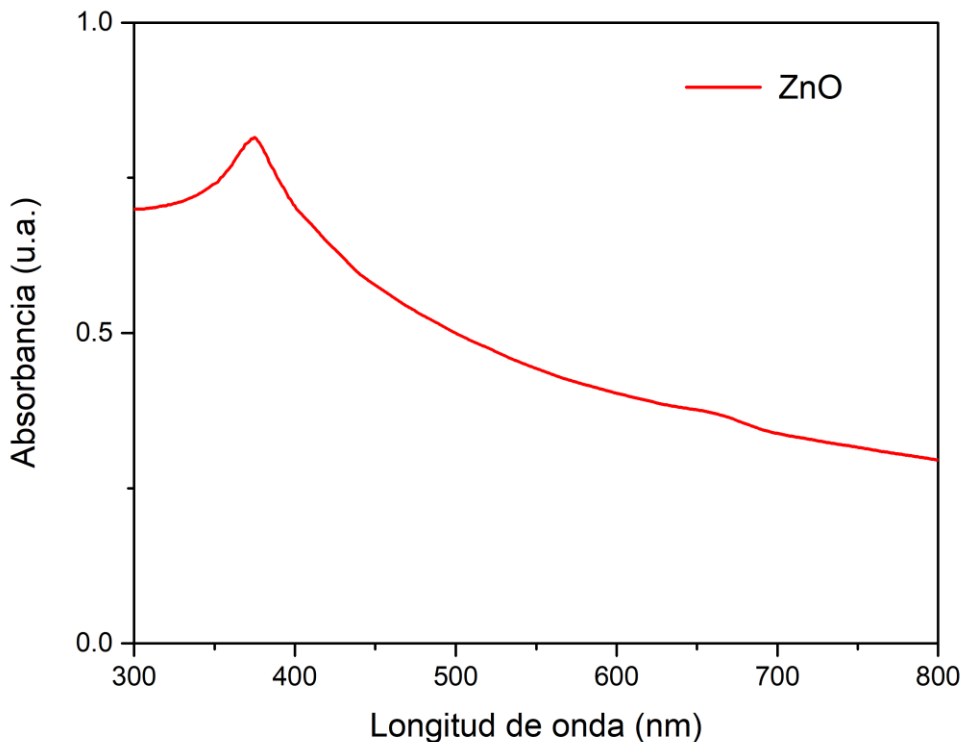


Figura 13. Espectro de absorción de las nanopartículas de ZnO biosintetizadas.

En un semiconductor como las nanopartículas de ZnO pueden ocurrir dos transiciones, el directo e indirecto, sin embargo, el valor más pequeño para el ancho de banda prohibida corresponde a transiciones del tipo directo. Por lo tanto, la determinación del ancho de banda directo de un material proporciona una estimación del valor del band-gap en un semiconductor cristalino, permitiendo emplear los modelos empíricos basados en transiciones directas, realizando las consideraciones de cada uno de los modelos empíricos. En la imagen 14 se muestran las estimaciones del Band-gap de las nanopartículas de ZnO utilizando el método de Tauc.

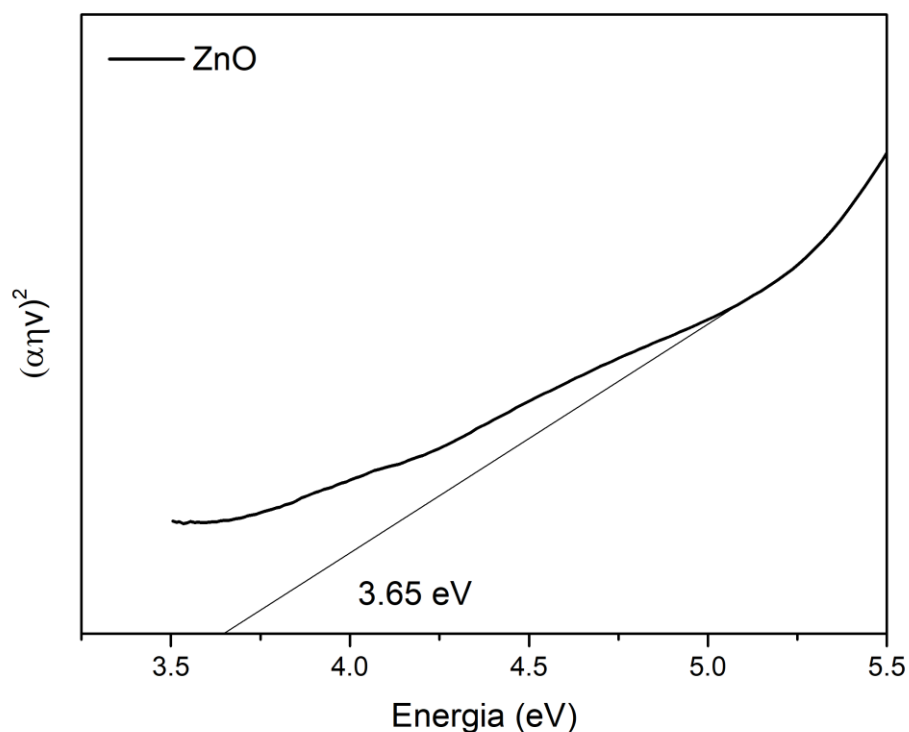


Figura 14. Gráfica de $(\alpha\eta\nu)^2$ contra la energía del fotón (eV) de las nanopartículas de ZnO biosintetizadas.

A partir del espectro de absorción de la imagen 13, que está estrechamente relacionado con el cálculo del band-gap, fue posible estimar su valor, para esto se graficó $(\alpha\eta\nu)^2$ contra (eV), y extrapolando la zona lineal de la curva hasta cruzar con el eje de la energía y así obteniendo el valor del band-gap, que fue de 3.65eV.

4.5. Actividad fotocatalítica

La medición de la actividad fotocatalítica de las nanopartículas ZnO se realizó con azul de metileno que es un colorante orgánico muy utilizado en la industria textil, para determinar la disminución de la concentración se utilizó un espectrofotómetro UV/Vis y la lectura se midió en un rango de 450 a 750 nm, para la muestra sintetizada, en donde el pico máximo de la muestra fue en 655 nm, lo que corresponde con el pico de absorbancia del colorante azul de metileno.

En la imagen 15 se muestra el espectro de absorción del azul de metileno con el catalizador de nanopartículas de ZnO, llegando a degradar casi por completo el colorante orgánico, se cree que existe un equilibrio entre la materia orgánica presente en la nanopartícula y espacio suficiente para que el colorante pueda interactuar con la nanopartícula, se especula que la materia orgánica presente en la superficie funcionaliza a la nanopartícula haciendo que el colorante azul de metileno interactúa con mayor facilidad con la nanopartícula.

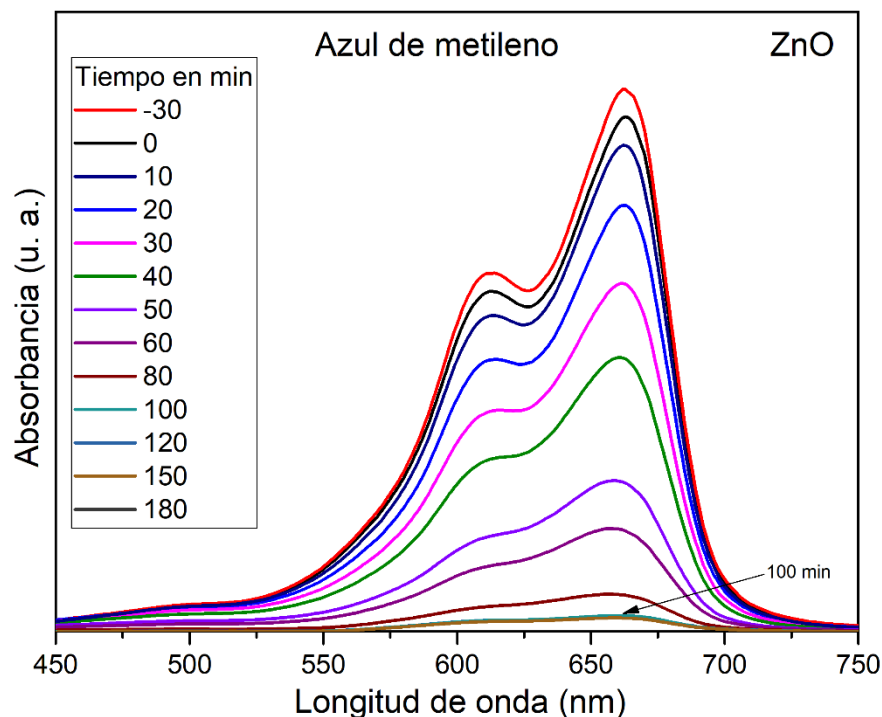


Figura 15. Espectros de absorción de UV/Vis del Azul de metileno en intervalos de tiempo con las nanopartículas de ZnO.

Utilizando el espectro de absorción del colorante azul de metileno se puede graficar el porcentaje de degradación contra el tiempo para obtener una relación cinética entre el colorante y la muestra como se observa en la imagen 16, la muestra sintetizada llegó a degradar todo el colorante en 100 min, indicando que se logró con éxito sintetizar una nanopartícula de ZnO capaz de degradar un colorante orgánico.

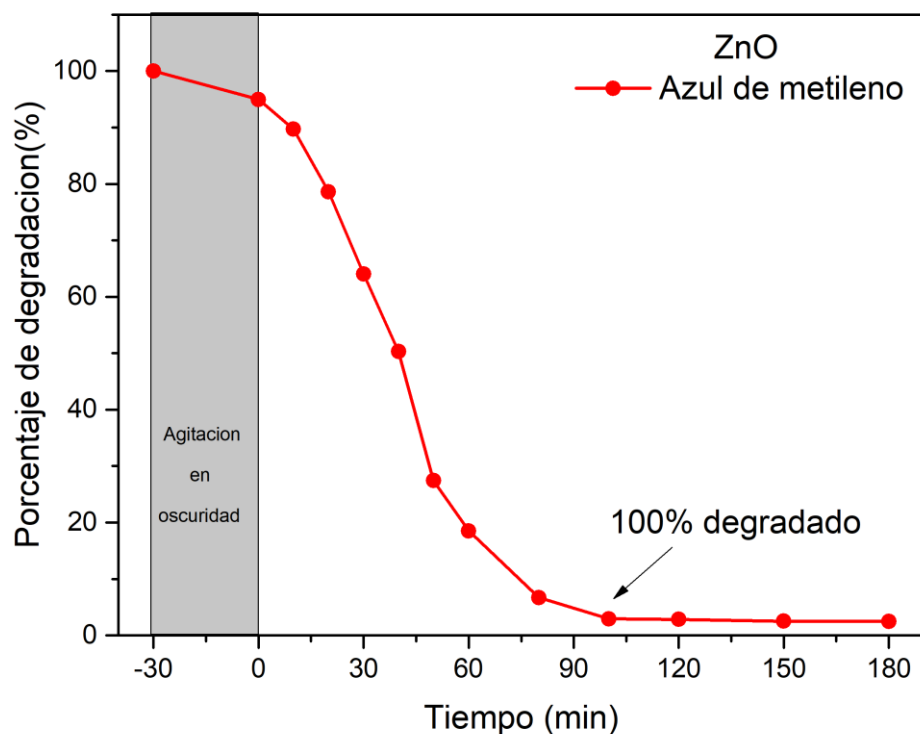


Figura 16. Relación cinética de la degradación del azul de metileno con las nanopartículas de ZnO.

En contraste con esta investigación en los siguientes párrafos se describen materiales similares que son utilizadas para el mismo objetivo que en esta tesis, en donde se utilizaron procesos de síntesis similares y diferentes para la síntesis del óxido metálico semiconductor.

Mohammad Hassanpour et al. (2020), sintetizaron el nanocompuesto $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CeO}_2$ mediante el proceso de sol-gel, utilizando como precursores el nitrato de cerio y nitrato de cobalto y utilizando ácido carboxílico como agente reductor. Para el análisis de la actividad fotocatalítica del

nanocompuesto utilizaron dos colorantes, el azul metileno y eritrosina B, dentro de un reactor de lampara UV y lograron degradar hasta un 51% y 52% en 120min [83].

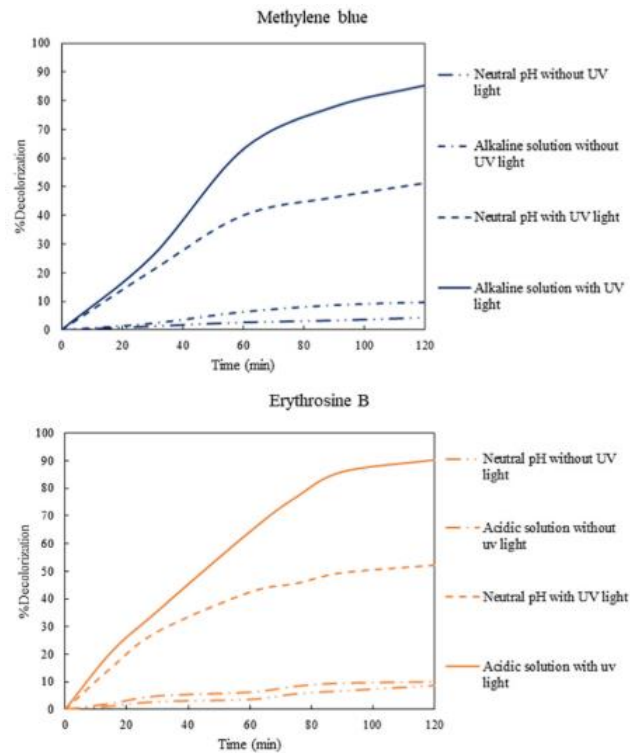


Figura 17. Resultados de la degradación fotocatalítica de Mohammad Hassanpour et al. (2020) [83].

Shama Sehar, Iffat Naz, Abdul Rehman, et al. (2020), Sintetizaron nanopartículas de óxido de cerio (CeO_2), mediante el proceso hidrotérmal, utilizando como precursor el nitrato de cerio y el agente reductor fue el ácido oleico, realizaron nanopartículas con forma esférica y forma cubica, para observar su comportamiento ante la actividad fotocatalítica con el colorante azul de metileno donde las nanopartículas de óxido de cerio con forma de esfera logro una degradación de hasta 50%, mientras que las de forma cubica logro una degradación del 70% en 210min en un reactor con una lampara UV [84].

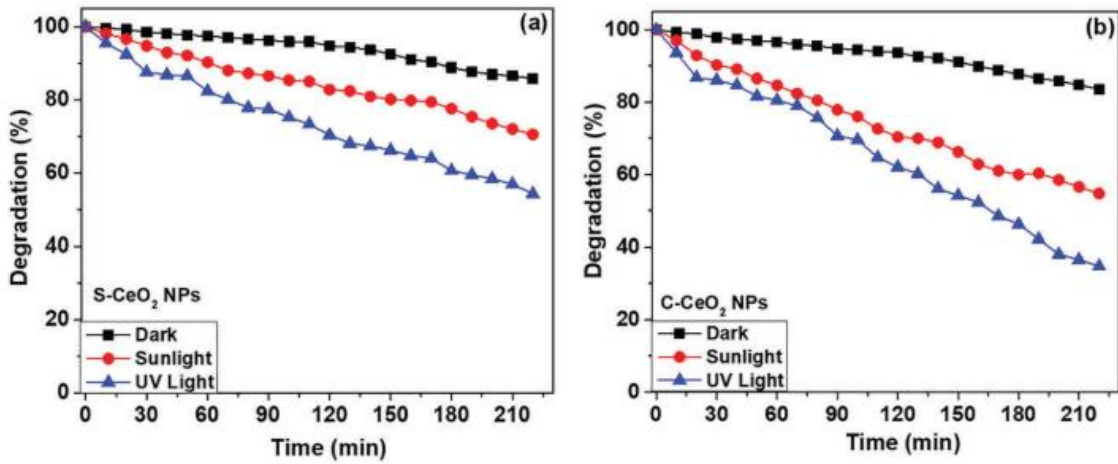


Figura 18. Resultados de la fotodegradación de Shama Sehar, Iffat Naz, Abdul Rehman, et al. (2020) [84].

K. Rambabu, G. Bharath, et al. (2021), Lograron obtener nanopartículas de ZnO, mediante la síntesis verde utilizando como agente biorreductor el desecho de los dátiles después de haber pasado por un proceso de extracción de sus jugos y el precursor metálico empleado fue el nitrato de zinc, estas nanopartículas se utilizaron para fotodegradar dos colorantes orgánicos, el azul de metileno y amarillo de eosina bajo la luz de una lampara UV y logro degradar el 90.5% y 90.6% de los colorantes respectivamente [85].

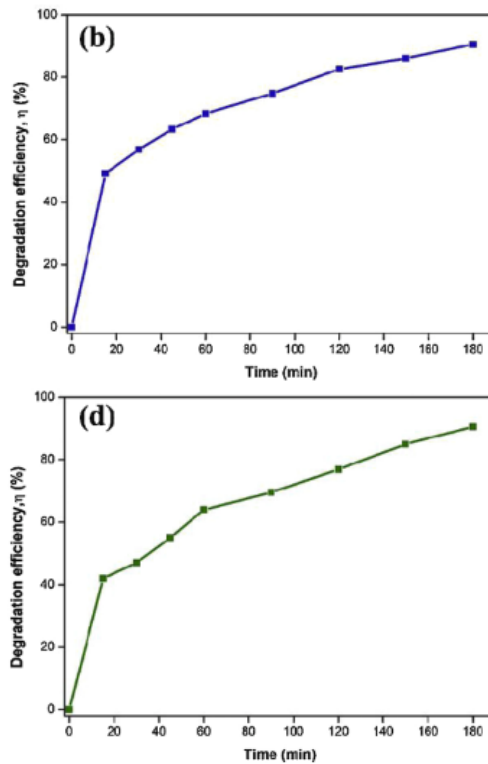


Figura 19. Resultados de la degradación fotocatalítica de K. Rambabu, G. Bharath, et al. (2021) [85].

En la figura 20, se observa el mecanismo propuesto para la interacción del colorante azul de metileno con una nanopartícula de óxido de zinc, en donde se detalla que al llegar la energía suministrada por la lámpara UV, que en este caso tiene que ser igual o mayor a 3.65eV , los electrones que están en la banda de valencia se mueven a la banda de conducción dejando zonas con huecos (h_{VB}^+) y zonas con electrones libres (e_{CB}^-), los electrones libres reaccionan con el O_2 disuelto en el agua convirtiéndolo en un anión superóxido (O_2^-), una especie de oxidación muy reactiva que ataca a los átomos de carbono expuestos del colorante azul de metileno generando CO_2 , por otra parte la zona rica en huecos de electrones, interacciona con las moléculas de agua generando radicales hidroxilo (OH^-) que ataca el hidrogeno expuesto en la molécula del colorante generando H_2O , provocando que el colorante azul de metileno pierda sus enlaces que le dan su color y volviéndolo inocuo.

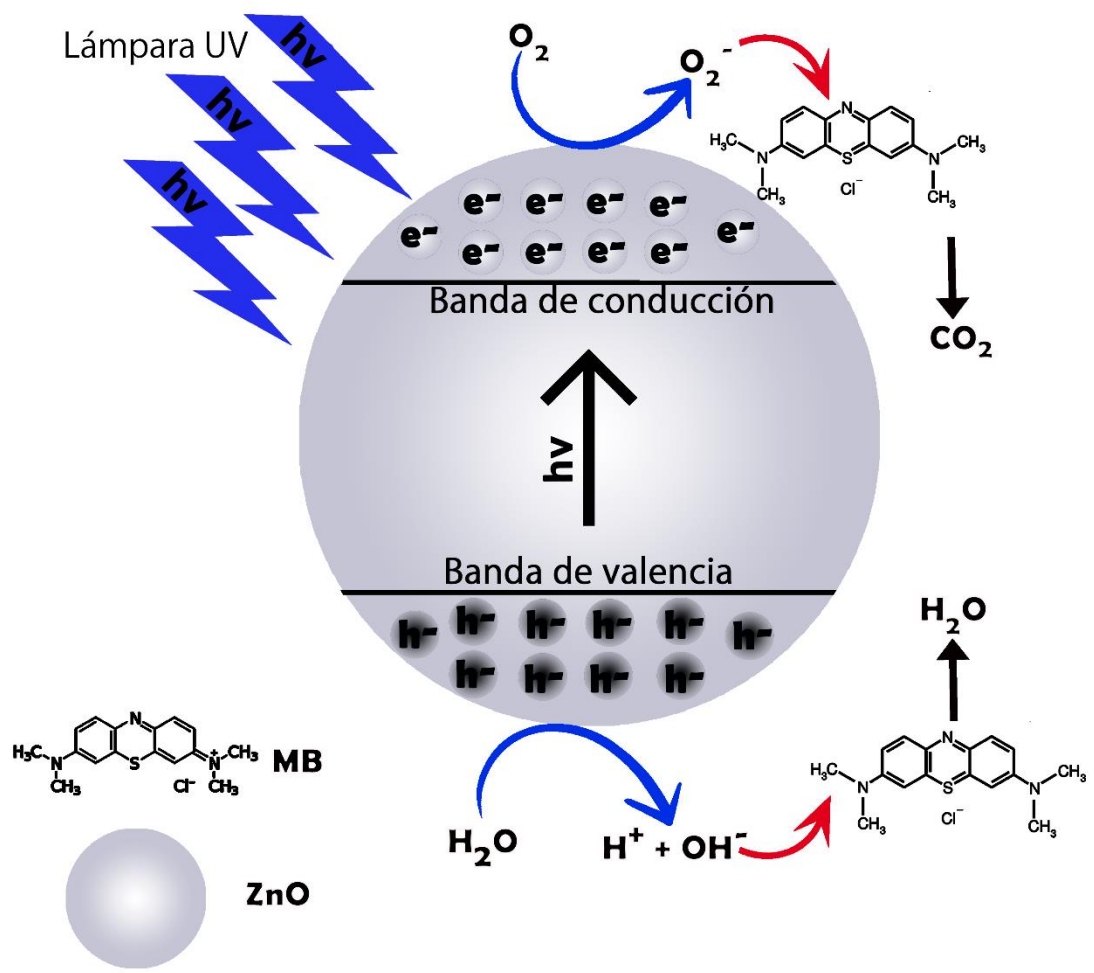


Figura 20. Mecanismo de acción de la fotocatalisis mediada por nanopartículas de ZnO.

Capítulo 5. CONCLUSIONES

Se logró sintetizar exitosamente nanopartículas de óxido de zinc, mediante el método de síntesis verde, utilizando el extracto de *Tilia* L. y utilizando el precursor del metal de zinc, nitrato de zinc.

Se analizó la formación del enlace Zn-O mediante la técnica de FTIR y al encontrarse un pico alrededor de 619 cm^{-1} se concluye que se logró exitosamente sintetizar el óxido metal ZnO.

Las nanopartículas sintetizadas tienen una estructura de wurzita en fase hexagonal, gracias al análisis por difracción de rayos X, que mostró una familia de picos relacionada con la estructura y a la fase anteriormente mencionadas.

El tamaño de las nanopartículas fue determinado por la ecuación de Scherrer a partir del pico más grande mostrado en el plano cristalográfico, dando como resultado un tamaño de partícula de 32.35 nm.

Se comprobó la capacidad fotocatalítica de las nanopartículas de óxido de zinc con azul de metileno, logrando degradar hasta el 100% en 100 min en un reactor de luz UV, donde estuvo en un total 180min.

La energía de band gap de las nanopartículas es de 3.65eV, acercándose al valor ideal de 3.35 eV. Demostrando que tiene un potencial de ser un buen fotocatalizador.

Capítulo 6. REFERENCIAS

- [1] S. A. Khan, F. Noreen, S. Kanwal, A. Iqbal, and G. Hussain, "Green synthesis of ZnO and Cu-doped ZnO nanoparticles from leaf extracts of *Abutilon indicum*, *Clerodendrum infortunatum*, *Clerodendrum inerme* and investigation of their biological and photocatalytic activities," *Mater. Sci. Eng. C*, vol. 82, pp. 46–59, 2018, doi: 10.1016/j.msec.2017.08.071.
- [2] C. B. Ong, L. Y. Ng, and A. W. Mohammad, "A review of ZnO nanoparticles as solar photocatalysts: Synthesis, mechanisms and applications," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 81, no. March 2017, pp. 536–551, 2018, doi: 10.1016/j.rser.2017.08.020.
- [3] C. Soto, E. González, S. Gutiérrez, and A. Leon, "Biotransformation of heavy metals present in riverside sludge from the Bogotá and Tunjuelo rivers.," *Nova*, vol. 8, no. 14, p. 195, 2010, doi: 10.22490/24629448.450.
- [4] A. Singh, N. B. Singh, S. Afzal, T. Singh, and I. Hussain, "Zinc oxide nanoparticles: a review of their biological synthesis, antimicrobial activity, uptake, translocation and biotransformation in plants," *J. Mater. Sci.*, vol. 53, no. 1, pp. 185–201, 2018, doi: 10.1007/s10853-017-1544-1.
- [5] A. C. Lucioni, "OXIDATIVA DE RODAMINA B CON ZnO Y LUZ SOLAR KINETIC STUDY OF PHOTOCATALYTIC DEGRADATION OF RHODAMINE B OXIDATIVE AND SUNLIGHT WITH ZnO," vol. 77, no. 4, pp. 267–274, 2011.
- [6] Z. Vaseghi, A. Nematollahzadeh, and O. Tavakoli, "Green methods for the synthesis of metal nanoparticles using biogenic reducing agents: A review," *Rev. Chem. Eng.*, vol. 34, no. 4, pp. 529–559, 2018, doi: 10.1515/revce-2017-0005.
- [7] M. Nasrollahzadeh, M. Sajjadi, S. Iravani, and R. S. Varma, "Green-synthesized nanocatalysts and nanomaterials for water treatment: Current challenges and future perspectives," *J. Hazard. Mater.*, vol. 401, no. July 2020, p. 123401, 2021, doi: 10.1016/j.jhazmat.2020.123401.
- [8] D. R. I. Mendivil, "Iriarte - Nuevas tendencias en sistemas de purificación de aguas.pdf," UNIVERSIDAD POLITÉCNICA DE VALENCIA, 2020.
- [9] J. Singh, T. Dutta, K. H. Kim, M. Rawat, P. Samddar, and P. Kumar, "'Green' synthesis of metals and their oxide nanoparticles: Applications for environmental remediation," *J. Nanobiotechnology*, vol. 16, no. 1, pp. 1–24, 2018, doi: 10.1186/s12951-018-0408-4.

- [10] M. Khatami, R. S. Varma, N. Zafarnia, H. Yaghoobi, M. Sarani, and V. G. Kumar, "Applications of green synthesized Ag, ZnO and Ag/ZnO nanoparticles for making clinical antimicrobial wound-healing bandages," *Sustain. Chem. Pharm.*, vol. 10, no. May, pp. 9–15, 2018, doi: 10.1016/j.scp.2018.08.001.
- [11] L. Chen *et al.*, "Green synthesis of zinc oxide nanoparticles from root extract of *Scutellaria baicalensis* and its photocatalytic degradation activity using methylene blue," 2019, doi: 10.1016/j.ijleo.2019.03.051.
- [12] I. Kumar, M. Mondal, and N. Sakthivel, "Green synthesis of phyto-genic nanoparticles," in *Green Synthesis, Characterization and Applications of Nanoparticles*, Elsevier, 2019, pp. 37–73.
- [13] P. A. Luque, M. J. Chinchillas-chinchillas, O. Nava, and E. Lugo-medina, "Optik Green synthesis of tin dioxide nanoparticles using *Camellia sinensis* and its application in photocatalytic degradation of textile dyes," vol. 229, no. September 2020, 2021, doi: 10.1016/j.ijleo.2021.166259.
- [14] C. A. Torres-parra, C. A. García-ubaque, J. C. García-ubaque, and M. C. G. R. Pacheco-garcía, "Agua segura para comunidades rurales a partir de un sistema alternativo de filtración," vol. 19, no. 4, pp. 453–459, 2017.
- [15] Y. M.-S. F. Pérez-Moreno, F. Prieto-García, A. Rojas-Hernández, "Estudio de eliminación de arsénico con resinas de intercambio iónico en agua de Zimapán, Estado de Hidalgo, México," *Rev. Metal.*, vol. 42, no. 5, pp. 391–395, 2006, doi: <https://doi.org/10.3989/revmetalm.2006.v42.i5.36>.
- [16] R. O. Ruiz Velasquez, "Diseño de un prototipo de osmosis inversa para el tratamiento de aguas residuales en la industria textil de Cúcuta," Cortázar, A, Coronel C, Escalante, A y Gonzalez C. (2017). *Contaminación generada por colorantes de la industria textil (boletín). Estado de Hidalgo. Revistas y boletines científicos.* 2019.
- [17] A. D. L. Pablo González, Carolina De Los Santos, "Remoción de fósforo en agua mediante adsorción," in *Congreso del Agua, Ambiente y Energía*, 2019.
- [18] "REMOCIÓN DE ARSÉNICO EN AGUA MEDIANTE PROCESOS DE COAGULACIÓN-FLOCULACIÓN Franco M . FRANCISCA * y Magalí Evelín CARRO PÉREZ Departamento de Construcciones Civiles FCEFyN-UNC , Universidad Nacional de Córdoba (UNC) y Consejo Nacional

de Investigaciones ,” vol. 30, no. 2, pp. 177–190, 2014.

- [19] M. Nourbakhsh, M. Darroudi, and M. Gholizadeh, “Role of bio-derived zinc oxide nanoparticles in antifungal and photocatalytic activities,” *Res. Chem. Intermed.*, vol. 46, no. 1, pp. 243–252, 2020, doi: 10.1007/s11164-019-03946-6.
- [20] A. Carvajal, A. Rísquez, L. Echezuría, M. Fernández, J. Castro, and L. Aurentis, “Recomendaciones sobre el consumo de agua y alimentos en circunstancias especiales ARTÍCULO DE REVISIÓN RESUMEN,” *Bol Venez Infectol*, vol. 30, pp. 5–9, 2019.
- [21] V. Ávila Akerberg and T. González Martínez, *Biodiversidad , Servicios ecosistémicos y los Objetivos del Desarrollo Sostenible en México Víctor*, no. February 2018. 2020.
- [22] “Distribución global del agua,” 2011. [Online]. Available: <https://sites.google.com/site/eaumh42011/datos-numericos>.
- [23] IANAS, “Calidad del Agua en las Américas Riesgos y Oportunidades,” *IANAS La Red Interam. Acad. Ciencias*, no. February, p. 659, 2019.
- [24] M. G. Valladares Cisneros, M. G. Aranda Figueroa, and R. J. Romero Domínguez, “Adsorbentes de origen vegetal y su aplicación en la remoción amigable de colorantes presentes en agua,” *Inventio*, vol. 15, no. 37, 2019, doi: 10.30973/inventio/2019.15.37/7.
- [25] E. De México, “Universidad Autónoma del Estado De México Facultad de Planeación Urbana y Regional ‘ Remoción del colorante Azul de Metileno empleando residuos de té verde ’ TESIS Para obtener el grado de Licenciada en Ciencias Ambientales PRESENTA DIRECTOR DE TESIS Dr .” 2019.
- [26] E. Montiel, J. Vergara, and C. Torres, “Degradación de colorantes en aguas residuales mediante oxidación,” *Cienc. y Tecnol.*, vol. 13, no. 31, pp. 35–42, 2017.
- [27] A. Walters, D. Santillo, and P. Johnhston, *El tratamiento de textiles y sus repercusiones ambientales*, vol. 8. 2005.
- [28] Q. F. B. Omar and E. Ahuatzin, “Ahuatzin Flores Omar Enrique,” 2019.
- [29] E. J. Gilabert, *Química textil. Tomo I. Materias Textiles*. 2004.
- [30] A. Pérez *et al.*, “Síntesis de nanopartículas de plata utilizando como agente reductor los flavonoides, polifenoles y azúcares reductores

presentes en el extracto acuoso de las hojas de *Baccharis latifolia* (Chilca),” PONTIFICIA UNIVERSIDAD CATÓLICA DEL ECUADOR, 2017.

- [31] E. A. K. M. Pérez, “Análisis Químico II,” 2020. [Online]. Available: <https://expresdev.virtualwritingtutor.com/uploads/glossary/497/análisis-químico-ii.html>. [Accessed: 30-Nov-2020].
- [32] L. R. Santamaria, “Estudio de colorantes y acabados naturales sobre productos textiles,” pp. 1–62, 2020.
- [33] D. E. Investigación, “Reducción de la concentración del colorante industrial textil azul BRL, aplicando nanopartículas de plata sintetizadas con extracto de *Petroselinum crispum*,” Universidad Cesar Vallejo, 2015.
- [34] L. A. Industria *et al.*, “[La Industria Textil En México: Tlcan, China Y La Globalización. Un Análisis a Favor De Una Estra- Tegia De Desarrollo Integral,” pp. 1–6, 2013.
- [35] G. Sharma *et al.*, “Novel development of nanoparticles to bimetallic nanoparticles and their composites: A review,” *J. King Saud Univ. - Sci.*, vol. 31, no. 2, pp. 257–269, 2019, doi: 10.1016/j.jksus.2017.06.012.
- [36] N. P. Shetti *et al.*, “Fabrication of ZnO nanoparticles modified sensor for electrochemical oxidation of methdilazine,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 496, no. February, p. 143656, 2019, doi: 10.1016/j.apsusc.2019.143656.
- [37] A. Sirelkhathim *et al.*, “Review on zinc oxide nanoparticles: Antibacterial activity and toxicity mechanism,” *Nano-Micro Lett.*, vol. 7, no. 3, pp. 219–242, 2015, doi: 10.1007/s40820-015-0040-x.
- [38] S. H. Lee and B. H. Jun, “Silver nanoparticles: Synthesis and application for nanomedicine,” *Int. J. Mol. Sci.*, vol. 20, no. 4, 2019, doi: 10.3390/ijms20040865.
- [39] S. Hameed *et al.*, “Greener synthesis of ZnO and Ag-ZnO nanoparticles using *Silybum marianum* for diverse biomedical applications,” *Nanomedicine*, vol. 14, no. 6, pp. 655–673, 2019, doi: 10.2217/nnm-2018-0279.
- [40] “Zinc oxide _ OZn _ ChemSpider.” [Online]. Available: <http://www.chemspider.com/Chemical-Structure.14122.html>. [Accessed: 30-Nov-2020].
- [41] D. Sharma, S. Kanchi, and K. Bisetty, “Biogenic synthesis of nanoparticles: A review,” *Arab. J. Chem.*, vol. 12, no. 8, pp. 3576–3600, 2019, doi: 10.1016/j.arabjc.2015.11.002.

- [42] P. C. Nagajyothi, T. N. Minh An, T. V. M. Sreekanth, J. Il Lee, D. L. Joo, and K. D. Lee, "Green route biosynthesis: Characterization and catalytic activity of ZnO nanoparticles," *Mater. Lett.*, vol. 108, pp. 160–163, 2013, doi: 10.1016/j.matlet.2013.06.095.
- [43] T. Karnan and S. A. S. Selvakumar, *Biosynthesis of ZnO nanoparticles using rambutan (Nephelium lappaceumL.) peel extract and their photocatalytic activity on methyl orange dye*, vol. 1125. Elsevier Ltd, 2016.
- [44] S. P. Goutam, G. Saxena, D. Roy, A. K. Yadav, and R. N. Bharagava, *Green Synthesis of Nanoparticles and Their Applications in Water and Wastewater Treatment*, no. Dm. 2020.
- [45] P. Mondal, A. Anweshan, and M. K. Purkait, "Green synthesis and environmental application of iron-based nanomaterials and nanocomposite: A review," *Chemosphere*, vol. 259, p. 127509, 2020, doi: 10.1016/j.chemosphere.2020.127509.
- [46] M. L. S. Oliveira, M. Izquierdo, X. Querol, R. N. Lieberman, B. K. Saikia, and L. F. O. Silva, "Nanoparticles from construction wastes: A problem to health and the environment," *J. Clean. Prod.*, vol. 219, pp. 236–243, 2019, doi: 10.1016/j.jclepro.2019.02.096.
- [47] V. Rajput *et al.*, "ZnO and CuO nanoparticles: a threat to soil organisms, plants, and human health," *Environ. Geochem. Health*, vol. 42, no. 1, pp. 147–158, 2020, doi: 10.1007/s10653-019-00317-3.
- [48] T. A. Jorge de Souza, L. R. Rosa Souza, and L. P. Franchi, "Silver nanoparticles: An integrated view of green synthesis methods, transformation in the environment, and toxicity," *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, vol. 171, no. May 2018, pp. 691–700, 2019, doi: 10.1016/j.ecoenv.2018.12.095.
- [49] Y. Kim and C.-J. Li, "Perspectives on green synthesis and catalysis," *Green Synth. Catal.*, vol. 1, no. 1, pp. 1–11, 2020, doi: 10.1016/j.gresc.2020.06.002.
- [50] M. Behravan, A. Hossein Panahi, A. Naghizadeh, M. Ziaee, R. Mahdavi, and A. Mirzapour, "Facile green synthesis of silver nanoparticles using *Berberis vulgaris* leaf and root aqueous extract and its antibacterial activity," *Int. J. Biol. Macromol.*, vol. 124, pp. 148–154, 2019, doi: 10.1016/j.ijbiomac.2018.11.101.
- [51] D. Garibo *et al.*, "Green synthesis of silver nanoparticles using *Lysiloma*

- acapulcensis exhibit high-antimicrobial activity," *Sci. Rep.*, vol. 10, no. 1, pp. 1–11, 2020, doi: 10.1038/s41598-020-69606-7.
- [52] A. Nikam, T. Pagar, S. Ghotekar, K. Pagar, and S. Pansambal, "A Review on Plant Extract Mediated Green Synthesis of Zirconia Nanoparticles and Their Miscellaneous Applications," *J. Chem. Rev.*, vol. 1, no. 3, pp. 154–163, 2019, doi: 10.33945/sami/jcr.2019.3.1.
- [53] A. Gour and N. K. Jain, "Advances in green synthesis of nanoparticles," *Artif. Cells, Nanomedicine Biotechnol.*, vol. 47, no. 1, pp. 844–851, 2019, doi: 10.1080/21691401.2019.1577878.
- [54] S. Ahmad *et al.*, "Green nanotechnology: A review on green synthesis of silver nanoparticles — An ecofriendly approach," *Int. J. Nanomedicine*, vol. 14, pp. 5087–5107, 2019, doi: 10.2147/IJN.S200254.
- [55] S. Hernández, L. Marino, D. Isern, I. Coria, and I. Iruzun, "Flavonoides: Aplicaciones Medicinales E Industriales," *Rev. Investig. Académica Univ. Del Cent. Educ. Latinoam.*, vol. 40, pp. 10–26, 2019.
- [56] P. Karak, "Biological activities of flavonoids: an overview," *Int. J. Pharm. Sci. Res.*, vol. 10, no. 4, pp. 1567–1574, 2019, doi: 10.13040/IJPSR.0975-8232.10(4).1567-74.
- [57] B. Kaurinovic and D. Vastag, "Flavonoids and Phenolic Acids as Potential Natural Antioxidants," *Antioxidants*, 2019, doi: 10.5772/intechopen.83731.
- [58] D. Limón, A. Diaz, L. Mendieta, F. Luna, E. Zenteno, and J. Guavara, "Los Flavonoides: Mecanismo De Acción, Neuroprotección Y Efectos Farmacológicos," *Mensaje Bioquímico*, vol. XXXIV, no. December 2013, pp. 143–154, 2010.
- [59] I. Pinto-catari, "FLAVONOIDES : MICRONUTRIENTES CON AMPLIA ACTIVIDAD BIOLÓGICA FLAVONOIDES ;," no. September, 2020.
- [60] LATIF MS, ABBAS S, KORMIN F, and MUSTAFA MK, "Green Synthesis of Plant-Mediated Metal Nanoparticles: the Role of Polyphenols," *Asian J. Pharm. Clin. Res.*, no. July, pp. 75–84, 2019, doi: 10.22159/ajpcr.2019.v12i7.33211.
- [61] L. Meléndez Balbuena, B. M. Cabrera Vivas, I. Soto López, A. Castro Lino, and J. C. Ramírez García, "Antioxidantes naturales y su poder reductor frente a iones plata: alternativa en la recuperación de metales," *CIBA Revista Iberoamericana de las Ciencias Biológicas y Agropecuarias*, vol.

9, no. 17. pp. 1–22, 2020, doi: 10.23913/ciba.v9i17.95.

- [62] N. D. CRUZ, "Biossíntese e caracterização de nanopartículas de óxido de cobre (CuO) e óxido de zinco (ZnO) mediada por extratos foliares de *Eucalyptus* sp.," UNIVERSIDADE FEDERAL DE PELOTAS Centro, 2019.
- [63] I. Química, D. Alimentos, E. De, and U. Rafael, "Flavonoides: su extracción y uso como nuevos antioxidantes," pp. 23–33, 2015.
- [64] I. Jabeur *et al.*, "Contribution of the phenolic composition to the antioxidant, anti-inflammatory and antitumor potential of *Equisetum giganteum* L. and *Tilia platyphyllos* Scop.," *Food Funct.*, vol. 8, no. 3, pp. 975–984, 2017, doi: 10.1039/c6fo01778a.
- [65] E. L. Complejo *et al.*, "El complejo *Asphodelus Fistulosus* - A. Ayardi (*Asphodelaceae*) en el Valle medio del Ebro," *El complejo *Asphodelus Fistulosus* - A. Ayardi en el Val. medio del Ebro*, vol. 41, no. 45, pp. 21–41, 2010.
- [66] I. Fitsiou, O. Tzakou, M. Hancianu, and A. Poiata, "Volatile constituents and antimicrobial activity of *tilia tomentosa* moench and *tilia cordata* miller oils," *J. Essent. Oil Res.*, vol. 19, no. 2, pp. 183–185, 2007, doi: 10.1080/10412905.2007.9699255.
- [67] Knewscience, "Tilia L.," *Plants of the world online*, 2013. [Online]. Available: <http://www.plantsoftheworldonline.org/taxon/urn:lsid:ipni.org:names:835608-1>. [Accessed: 08-Jan-2021].
- [68] C. Ambientales, "Práctica 2 DETECCIÓN DE CONTAMINANTES ATMOSFÉRICOS MEDIANTE ESPECTROSCOPIA INFRARROJA 1.," no. m, pp. 1–11, 2005.
- [69] T. M. Piqué and A. Vázquez, "Concreto y cemento: Investigación y desarrollo.," *Concreto y Cem. Investig. y Desarro.*, vol. 3, no. 2, pp. 62–71, 2012.
- [70] A. M. Re and J. Diego, "Medida de la acidez (TAN) mediante espectrometría infrarroja (FTIR) en aceites lubricantes de MClA Grado en Ingeniería Aeroespacial." 2019.
- [71] L. Vasquez Moreno, "Tema Espectroscopias: Emisión Atómica Absorción," pp. 1–30, 2012.
- [72] J. L. Serrano, "Espectroscopía infrarroja 1-Fundamentos," *Instrum. y métodos análisis Quim.*, p. 35, 2009.

- [73] A. Chauhan, "Powder XRD Technique and its Applications in Science and Technology," *J. Anal. Bioanal. Tech.*, vol. 5, no. 6, 2014, doi: 10.4172/2155-9872.1000212.
- [74] E. N. La and S. Y. Crecimiento, "SÍNTESIS, CARACTERIZACIÓN, PROPIEDADES ELÉCTRICAS Y ELECTROQUÍMICAS DE LiFeBO_3/C , COMO CÁTODO PARA SU APLICACIÓN EN BATERÍAS DE ION-LITIO.," UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN, 2013.
- [75] J. Perez, "Difracción de rayos X. Introducción," *Univ. Politec. Cart.*, p. 13, 2012.
- [76] A. Miller, D. A. B. Miller, and S. Desmond Smith, "Dynamic non-linear optical processes in semiconductors," *Advances in Physics*, vol. 30, no. 6, pp. 697–800, 1981, doi: 10.1080/00018738100101437.
- [77] A. Escobedo-Morales, I. I. Ruiz-López, M. de L. Ruiz-Peralta, L. Tepech-Carrillo, M. Sánchez-Cantú, and J. E. Moreno-Orea, "Automated method for the determination of the band gap energy of pure and mixed powder samples using diffuse reflectance spectroscopy," *Heliyon*, vol. 5, no. 4, pp. 1–19, 2019, doi: 10.1016/j.heliyon.2019.e01505.
- [78] J. B. Coulter and D. P. Birnie, "Assessing Tauc Plot Slope Quantification: ZnO Thin Films as a Model System," *Phys. Status Solidi Basic Res.*, vol. 255, no. 3, pp. 1–7, 2018, doi: 10.1002/pssb.201700393.
- [79] T. J., "Tauc-1966.Pdf," *Phys. Stat. Sol.*, vol. 15, pp. 627–637, 1966.
- [80] P. A. Luque *et al.*, "Green synthesis of zinc oxide nanoparticles using *Citrus sinensis* extract," *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, vol. 29, pp. 9764–9770, 2018, doi: 10.1007/s10854-018-9015-2.
- [81] M. J. Height, S. E. Pratsinis, O. Mekasuwandumrong, and P. Praserthdam, "Ag-ZnO catalysts for UV-photodegradation of methylene blue," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 63, no. 3–4, pp. 305–312, 2006, doi: 10.1016/j.apcatb.2005.10.018.
- [82] I. Ngom, B. D. Ngom, J. Sackey, and S. Khamlich, "Biosynthesis of zinc oxide nanoparticles using extracts of *Moringa Oleifera*: Structural & optical properties," *Mater. Today Proc.*, no. xxxx, 2020, doi: 10.1016/j.matpr.2020.05.323.
- [83] M. Hassanpour, M. Salavati-Niasari, and H. Safardoust-Hojaghan, "Sol-gel synthesis and characterization of $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CeO}_2$ nanocomposites and its application for photocatalytic discoloration of organic dye from

aqueous solutions," *Environ. Sci. Pollut. Res.*, vol. 28, no. 6, pp. 7001–7015, 2021, doi: 10.1007/s11356-020-11040-3.

- [84] S. Sehar *et al.*, "Shape-controlled synthesis of cerium oxide nanoparticles for efficient dye photodegradation and antibacterial activities," *Appl. Organomet. Chem.*, vol. 35, no. 1, pp. 1–10, 2021, doi: 10.1002/aoc.6069.
- [85] K. Rambabu, G. Bharath, F. Banat, and P. L. Show, "Green synthesis of zinc oxide nanoparticles using *Phoenix dactylifera* waste as bioreductant for effective dye degradation and antibacterial performance in wastewater treatment," *J. Hazard. Mater.*, vol. 402, no. April 2020, p. 123560, 2021, doi: 10.1016/j.jhazmat.2020.123560.