

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



**“Estudio y aplicación de óxidos semiconductores para el tratamiento
de agua contaminada con colorantes”**

Tesis para obtener el grado de:

Maestro en Ingeniería

PRESENTA

César Adrián Magaña Chávez

Director de tesis:

Dr. Priscy Alfredo Luque Morales

Ensenada, Baja California, junio de 2025

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE BAJA CALIFORNIA

FACULTAD DE INGENIERIA ARQUITECTURA Y DISEÑO

MAESTRIA Y DOCTORADO EN CIENCIAS E INGENIERIA

**ESTUDIO Y APLICACIÓN DE ÓXIDOS
SEMICONDUCTORES PARA EL TRATAMIENTO DE AGUA
CONTAMINADA CON COLORANTES**

TESIS

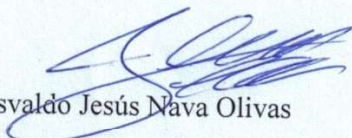
Que para obtener el grado de maestría en ingeniería presenta:

César Adrián Magaña Chávez


Aprobada por:


Dr. Priscy Alfredo Luque Morales


Director de tesis


Dr. Osvaldo Jesús Nava Olivas

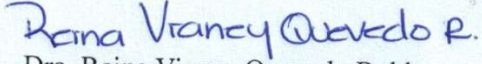
Codirector de tesis


Dr. Rubén César Villarreal Sánchez

Miembro del comité


Dr. Juan Iván Nieto Hipólito

Miembro del comité


Dra. Reina Vianey Quevedo Robles

Miembro del comité

Ensenada Baja California, México, mayo 2025

Resumen de la tesis de César Adrián Magaña Chávez, presentada como requisito para la obtención del grado de MAESTRO EN INGENIERÍA, Ensenada B.C. a mayo de 2025.

“Estudio y aplicación de óxidos semiconductores para el tratamiento de agua contaminada con colorantes”

Aprobado por:



Dr. Priscy Alfredo Luque Morales
Director de tesis

Resumen:

En este estudio se empleó una metodología ecológica para sintetizar nanopartículas óxido semiconductoras utilizando extracto natural de tomatillo (*Physalis philadelphica*) como reductor y agente estabilizador. Las nanopartículas producidas incluyen ZnO, SnO₂ y CuO. Se empleó un conjunto de técnicas de caracterización para determinar las propiedades físicas, ópticas y químicas de las nanopartículas sintetizadas. Se utilizó la espectroscopía ultravioleta-visible para determinar las bandas de absorción y calcular la banda prohibida de los semiconductores. El enlace metal-oxígeno característico de los materiales analizados se determinaron mediante el análisis del espectro infrarrojo por transformada de Fourier. Los resultados de la difracción de rayos X indican la presencia de estructuras como zincita hexagonal (ZnO), casiterita tetragonal (SnO₂) y tenorita monoclinica (CuO). Se utilizaron la microscopía electrónica de transmisión y la microscopía electrónica de barrido para obtener información sobre la superficie, la forma y el tamaño, y la espectroscopía de rayos X de energía dispersiva para confirmar la composición química. Por último, se realizó un estudio fotocatalítico para investigar la degradación de cinco colorantes orgánicos: azul de metileno, rodamina B, verde de malaquita, naranja de metilo y rojo congo. Los resultados indicaron que durante un periodo de 180 minutos, estos colorantes se degradaron mediante un proceso fotocatalítico, en el que las nanopartículas de ZnO, SnO₂ y CuO actuaron como fotocatalizadores. Este resultado demuestra las notables propiedades fotocatalíticas de las nanopartículas sintetizadas.

Palabras clave: *Physalis philadelphica*, colorantes orgánicos, nanopartículas semiconductoras, fotocatalisis.

Dedicatoria

*A mi madre **Norma Adriana Chávez Álvarez** por estar siempre para mí durante todo este proceso, y desde mucho antes, apoyándome y levantándome el ánimo. Sus enseñanzas y dedicación son las que me han llevado tan lejos para lograr todas mis metas, gracias por estar para mí siempre que te he necesitado.*

*A mi padre **César Abigail Magaña Chávez** por ser mi pilar, por sacarnos adelante aun cuando todo se ve oscuro y sin salida, por darme lecciones de vida y aprendizajes que no podría obtener en la vida académica, sin duda por ti soy el hombre que soy ahora, muchas gracias por todo lo que me has dado.*

Agradezco inmensamente a mis padres por acompañarme y apoyarme en toda mi vida, mis logros no solo son míos, también son de ellos, y lograr mis metas y compartirlas con ellos es la manera de demostrar lo buenos padres que son para mí.

*A mis hermanas **Constanza** y **Annia** gracias por ser mi fuente de inspiración, apoyarme e impulsarme a ser un ejemplo para ellas como su hermano mayor, su cariño y apoyo me ha llevado hasta donde estoy. Gracias desde el fondo de mi corazón.*

*A mis **amigos** por estar para mí en mis momentos difíciles, apoyarme y ayudarme durante todo mi trayecto, por los momentos felices que me han dado y sobre todo por el cariño que me han demostrado.*

Les agradezco mucho por todo

Agradecimientos

A mi director de tesis, Dr. Priscy Alfredo Luque Morales, le agradezco profundamente por todo su respaldo, por sus valiosos consejos, y por la confianza que depositó en mí al permitirme integrarme a su grupo de trabajo. También le agradezco por su profesionalismo y por proporcionarme las herramientas necesarias para llevar a cabo este proyecto, al igual que a mi codirector el Dr. Osvaldo Jesús Nava Olivas.

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 los proyectos de la Universidad Autónoma de Baja California (UABC) 402/3391 y 402/3751, así como 402/1/C/58/24. Esta investigación fue financiada por el Proyecto de Ciencia de Frontera con el número 1805 del CONAHCyT.

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, integrado por la Dra. Reina Vianey Quevedo Robles, el Dr. Rubén César Villarreal Sánchez, y el Dr. Juan Iván Nieto Hipólito, les agradezco enormemente por su valioso apoyo, tiempo, consejos, observaciones y enseñanzas que me ofrecieron a lo largo de mis estudios de maestría. Una gran parte de este trabajo es fruto de su colaboración.

A mis compañeros del equipo de trabajo y colegas del laboratorio de biosíntesis y modelado de materiales: Fernando, Alejandro, Vianey, Aleksy, Daniel, Nicole, Dillian, y Dana Karen, y a mi amigo León por darme siempre energía y motivación en cada desafío, por su paciencia infinita y por brindarme su apoyo incondicional en todo momento. Gracias por compartir conmigo su vasto conocimiento, por ser siempre una fuente de inspiración y por ayudarme a crecer tanto profesional como personalmente.

Y un agradecimiento muy especial al Dr. Gerardo Romo, quien fue quien despertó la llama de la curiosidad y pasión para seguir el camino de la ciencia y la investigación. Muchas gracias.

Índice

1. Introducción	10
2. Marco Teórico.....	19
2.1 Nanotecnología	19
2.2 Semiconductores.....	20
2.3 Nanopartículas de óxidos semiconductoras	22
2.3.1 Nanopartículas de óxido de zinc (ZnO).....	22
2.3.2 Nanopartículas de óxido de estaño (SnO ₂).....	22
2.3.3 Nanopartículas de óxido de cobre (CuO).....	23
2.4 Métodos de síntesis de nanopartículas.....	24
2.5 Técnicas de caracterización	26
2.5.1 Espectroscopía ultravioleta-visible.....	26
2.5.2 Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier	28
2.5.3 Difracción de rayos X	29
2.5.4 Microscopia electrónica de barrido.....	31
2.5.5 Microscopia electrónica de transmisión	32
2.6 Tomatillo (<i>Physalis philadelphica</i>)	34
2.7 Fotocatálisis.....	35
3. Objetivos	38
4. Materiales y Métodos	40
4.1 Materiales	40
4.2 Preparación de extracto de <i>P. philadelphica</i>	40
4.3 Síntesis de nanopartículas de óxidos semiconductores	40
4.3.1 Síntesis de nanopartículas de ZnO y SnO ₂	40
4.3.2 Síntesis de nanopartículas de CuO.....	41
4.4 Ensayos fotocatalíticos	41
5. Resultados y Discusiones	43
5.1 Propiedades ópticas	43
5.1.1 Espectroscopía UV-Visible (UV-Vis)	43
5.1.2 Espectroscopia de Infrarrojo por transformada de Fourier (FT-IR).....	45

5.2 Propiedades estructurales	47
5.2.1 Difracción de rayos X (XRD)	47
5.2.2 Microscopia electrónica de barrido (SEM) y espectroscopía de rayos X de energía dispersiva (EDX)	51
5.2.3 Microscopia electrónica de transmisión (TEM)	52
5.3 Actividad fotocatalítica	56
5.3.1 Degradación de colorantes con nanopartículas de ZnO	56
5.3.2 Degradación de colorantes con nanopartículas de SnO₂	59
5.3.3 Degradación de colorantes con nanopartículas de CuO	61
5.3.4 Modelo de cinética Langmuir-Hinshelwood (L-H)	63
5.4 Mecanismo de fotocatalisis	65
6. Conclusión	68
7. Referencias	70

Lista de figuras

Figura 1. Proyecciones de valor de mercado de nanomateriales 2020-2030 -----	11
Figura 2. Transiciones electrónicas -----	27
Figura 3. Modos de vibración molecular -----	29
Figura 4. Representación de índices de Miller -----	30
Figura 5. SEM y sus componentes fundamentales -----	32
Figura 6. Diagrama simplificado de columna de TEM -----	33
Figura 7. Partes del tomatillo -----	34
Figura 8. Espectros de absorbancia y grafico de Tauc de nanopartículas -----	44
Figura 9. Espectros FT-IR -----	46
Figura 10. Patrón XRD de nanopartículas de ZnO sintetizadas por <i>P. philadelphica</i> -----	47
Figura 11. Patrón XRD de nanopartículas de SnO ₂ sintetizadas por <i>P. philadelphica</i> -----	48
Figura 12. Patrón XRD de nanopartículas de CuO sintetizadas por <i>P. philadelphica</i> -----	49
Figura 13. SEM, y EDX de las nanopartículas de ZnO -----	51
Figura 14. SEM, y EDX de las nanopartículas de SnO ₂ -----	51
Figura 15. SEM, y EDX de las nanopartículas de CuO -----	52
Figura 16. TEM, y distribución de tamaño de las nanopartículas de ZnO -----	53
Figura 17. TEM, y distribución de tamaño de las nanopartículas de SnO ₂ -----	54
Figura 18. TEM, y distribución de tamaño de las nanopartículas de CuO -----	55
Figura 19. Espectros de degradación utilizando nanopartículas de ZnO -----	58
Figura 20. Espectros de degradación utilizando nanopartículas de SnO ₂ -----	60
Figura 21. Espectros de degradación utilizando nanopartículas de CuO -----	62
Figura 22. Modelo cinético Langmuir-Hinshelwood de degradación contra tiempo -----	64
Figura 23. Mecanismo de degradación fotocatalítica -----	66

Lista de tablas

Tabla 1. Antecedentes de síntesis verde de nanopartículas de óxido semiconductoras para fotocatalisis -----	16
Tabla 2. Técnicas de síntesis Top-Down -----	24
Tabla 3. Técnicas de síntesis Bottom-Up -----	25
Tabla 4. Técnicas de síntesis verde -----	26
Tabla 5. Características ópticas y estructurales de nanopartículas oxido semiconductoras obtenidas por síntesis verde -----	56
Tabla 6. Resultados de degradación de colorantes orgánicos -----	63
Tabla 7. Constantes de degradación para cinco colorantes (MB, RhB, MG, MO y CR) con nanopartículas de ZnO, SnO ₂ y CuO -----	65

Capítulo 1

Introducción

1. Introducción

Al referirnos a la nanotecnología y nanociencia, y los productos provenientes de estas, siempre utilizamos el prefijo “nano”. Este, proveniente del griego con el significado de “enano”, nos dice que es algo pequeño, más que pequeño incluso; en términos generales este sufijo implica fenómenos y objetos en una escala de 1×10^{-9} metros, magnitudes en las cuales suele manejarse para átomos y moléculas. Pero ¿qué diferencia tienen estos términos?, la nanociencia se refiere al estudio de los fenómenos en nanoescala, al igual que la manipulación de materiales dentro de la misma escala; por otro lado, la nanotecnología se enfoca en diseño, aplicación y caracterización de las estructuras, sistemas y dispositivos nanométricos, para así tener un mejor control de sus características, como tamaño, forma y propiedades, para sus diversas aplicaciones, refiriéndonos más a un conjunto de herramientas interdisciplinarias para la innovación de la nanotecnología [1].

Esta innovadora tecnología que nos permite entender y manipular materiales y fenómenos en la escala nanométrica, tiene un gran campo de crecimiento en la actualidad, pero esta surge en el siglo pasado (XX) como una herramienta utilizada a conciencia, ya que esta ha existido a lo largo de historia humana. El primero en proponer y acuñar el término de “nanómetro” fue Richard Zsigmondy para la caracterización de partículas y explicar su tamaño. Pero no fue hasta 1959 que la idea de la nanotecnología surgió de un brillante científico; Richard Feynman presenta en Caltech su conferencia titulada “Hay mucho espacio en el fondo” (There’s Plenty of Room at the Bottom) para introducir conceptos innovadores de manipular la materia a niveles atómicos, teoría que en la actualidad se ha probado correcta. Si bien, fue Richard Feynman quien introdujo estas ideas, fue Norio Taniguchi el primero en realmente utilizar el concepto de “nanotecnología”, con el propósito de explicar los procesos ocurridos dentro de los semiconductores en el orden de los nanómetros, proponiendo que la nanotecnología consistía en procesar, separar y deformar los materiales átomo por átomo, o molécula por molécula [2].

Esta tecnología se vuelve importante en la actualidad debido a que ofrece un amplio abanico de soluciones para problemáticas presentes, como las ambientales, médicas, sociales, etc. [3]. Por esto mismo es que el mercado de la nanotecnología y los nanomateriales tiene un crecimiento continuo, por su utilidad en el campo de la electrónica, y su revolucionario uso

en aplicaciones médicas. Solo en 2023 se reportó un valor estimado mundial de 12.42 mil millones de dólares, y se proyecta que en los próximos 5 años su valor se incremente un 15% anualmente [4].

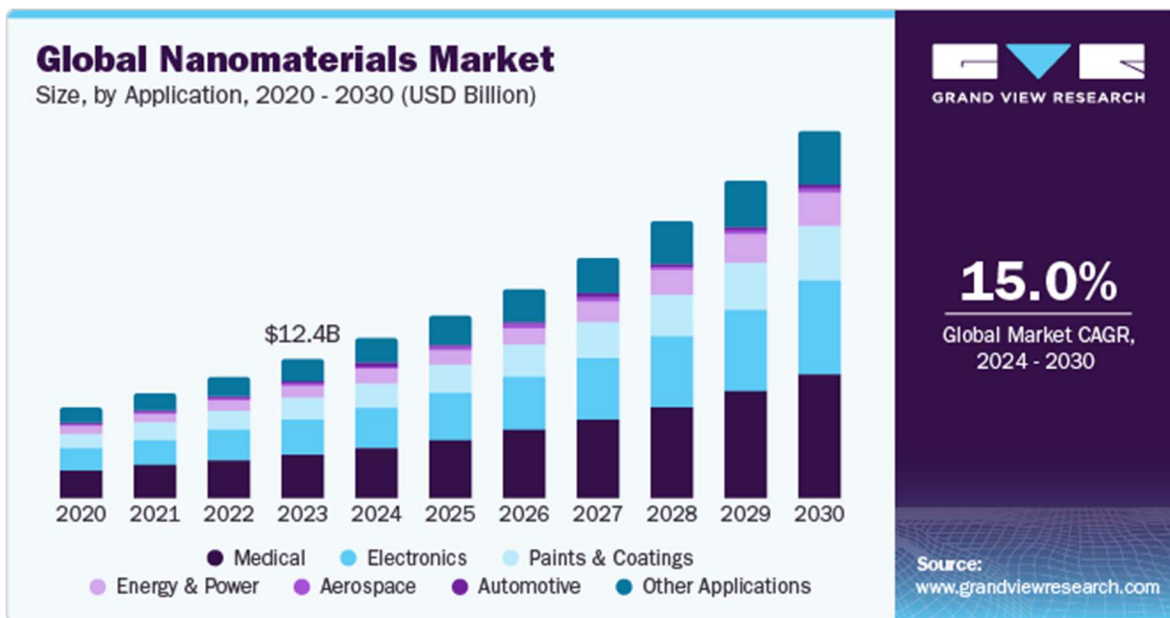


Figura 1. Proyecciones de valor de mercado de nanomateriales 2020-2030 [4].

Las aplicaciones de la utilización de la nanotecnología se expanden a una diversidad de industrias y les da un uso real en la vida cotidiana del ciudadano común aun si este no está familiarizado con esta tecnología. En el campo médico, con su uso para liberación de fármacos, y nanopartículas selectivas para membranas celulares de interés. En el campo de la agricultura con el uso de nano cápsulas para biofertilizantes, en la industria de la estética enfocada en la elaboración de emulsiones, en la industria alimentaria para recubrimientos. Pero, sin duda, una de las más importantes es en el campo medioambiental, donde se utiliza para sensores de contaminantes, y también como un medio para remediar esta problemática, donde se utiliza para purificar elementos tan esenciales para la vida humana como son el aire y el agua [5], [6], [7], [8], [9]. Es por estas razones que la utilización de la nanotecnología y los nanomateriales se vuelve importante, no solo por su impacto económico, pero por su impacto directo en la mejora de la calidad de vida en una sociedad que se encuentra con una

falta de recursos naturales y recursos de mala calidad debido al constante crecimiento de la población.

El agua es uno de los pilares fundamentales de la vida en la tierra y desempeña un papel crítico en los procesos biológicos, ecológicos, económicos y sociales. Su importancia trasciende la mera supervivencia individual, influyendo en la estabilidad de los ecosistemas, la regulación del clima y el desarrollo sostenible de las sociedades. Sin embargo, su disponibilidad se enfrenta a retos cada vez mayores debido a factores como el cambio climático, la sobreexplotación de los acuíferos y la contaminación [10]. La crisis del agua es una creciente problemática, que a medida que crece la población esta se ve aún más afectada. Contaminantes de todo tipo terminan en cuerpos hídricos como ríos, lagos, arroyos, mantos acuíferos, etc., desde basura, hasta sustancias químicas incoloras proveniente de las industrias; esto agravando la crisis de agua potable [11].

La contaminación es un cambio negativo en el ambiente y sus elementos, esto como resultado de las actividades vitales e industriales humanas; estos contaminantes pueden ser de diversos tipos y tener efectos distintos. Hay contaminación física, donde materia orgánica e inorgánica se encuentra suspendida en el agua, cambiando su color, aroma y sabor; otro es la química, donde se pueden incluir contaminantes como sales, metales, fertilizantes, pesticidas y compuestos orgánicos, este tipo de contaminantes lleva a altos riesgos en la salud, pero también afecta directamente a la flora y fauna presente. Los compuestos orgánicos incluyen petróleo y sus derivados, pesticidas, fungicidas, y otros químicos industriales como lo son los colorantes [12].

La industria textil genera una preocupación ambiental mundial por su constante crecimiento, y consigo el crecimiento de aguas residuales con colorantes presentes. Esta industria ocasiona un alto consumo de químicos y colorantes hechos por el hombre, los cuales son constantemente liberados al ambiente por medio de aguas contaminadas; esta acción genera un alto impacto en la actividad fotosintética de plantas acuáticas y los animales, pero también afecta la salud humana debido a la presencia de metales pesados y cloro en los colorantes [13].

Los procesos utilizados actualmente en esta industria están relacionados intrínsecamente con un alto consumo de agua, y por lo tanto, una enorme generación de aguas residuales, es por

esto que retirar los contaminantes presentes en estas es algo sumamente necesario; entre estos hay diversos tipos de procesos que tienen un creciente interés en la remoción de contaminantes en aguas contaminadas reales o simuladas, estas técnicas incluyen procesos biológicos, fisicoquímicos, y procesos de oxidación avanzada [14].

Estos procesos de oxidación avanzada, o AOP por sus siglas en inglés (advanced oxidation processes), definen a todos aquellos que involucran la generación de radicales hidroxilos ($\cdot\text{OH}$) en una cantidad suficiente que tenga un efecto directo en la purificación del agua [15]. Esta capacidad de explotar las propiedades oxidativas de los radicales hidroxilos es lo que los hace ideales para la reducción de los contaminantes.

Las características de las AOP es que son en un medio acuoso en el que generan especies altamente reactivas, pero al mismo tiempo estas son poco selectivas, por lo cual pueden degradar un amplio número de contaminantes, generando subproductos de estos que son más biodegradables, haciéndoles más amigables para el medio ambiente, y que otros microorganismos se encarguen de la degradación de estos mismos. Estos procesos se subdividen en homogéneos y heterogéneos, con técnicas como la ozonización, procesos electroquímicos, procesos Fenton y la fotocatalisis [16], [17].

La fotocatalisis es uno de los procesos de oxidación avanzada que ha ganado un creciente interés para la resolución del problema de las aguas residuales. La fotocatalisis genera cargas en presencia de un semiconductor por medio de la irradiación de luz para catalizar reacciones químicas, siendo el ideal utilizar luz solar, además de operar en temperatura y presión ambiente, reduciendo sus requerimientos a la hora de facilitar reacciones y disminuyendo sus costos de operación. Por esto mismo, se le han dado aplicaciones en reacciones importantes, como separación de agua para la obtención de H_2 , foto reducción de CO_2 , y sobre todo, para la reducción de contaminantes por foto degradación [18].

La tecnología de la fotocatalisis por medio de AOP, donde se utiliza como catalizadores los materiales semiconductores los cuales bajo la radiación UV en un medio acuoso generan radicales $\cdot\text{OH}$ y super óxidos ($\text{O}_2^{\cdot-}$) para tratar el agua [19]. Estos semiconductores son sólidos que no son conductores como los metales ni aislantes como el cristal, pero su estructura cristalina, su resistividad y banda prohibida los hace encontrarse en una categoría intermedia, donde debajo de una energía menor a su banda prohibida este se comporta como

dieléctrico, pero una energía igual o superior a su banda prohibida, su comportamiento se asemeja al de un conductor [20].

Entre los semiconductores, el grupo de los óxidos semiconductores presentan un vasto uso en aplicaciones fotocatalíticas para la degradación de contaminantes orgánicos. Esto debido a su ocupada banda de valencia y banda de conducción desocupada. Entre los óxidos semiconductores los que más destacan son óxido de hierro III (Fe_2O_3), dióxido de titanio (TiO_2), óxido de cobre II (CuO), óxido de zinc (ZnO) y dióxido de estaño IV (SnO_2). El óxido de hierro presenta diversos óxidos, gracias a esto también presenta una variedad de estructuras cristalinas, tamaños y composiciones químicas, lo que le da un amplio rango de usos. Un óxido semiconductor bien estudiado como fotocatalizador es el TiO_2 , esto debido a su estabilidad química y biológica, no ser tóxico, y eficiencia energética. Entre los óxidos, el hecho de utilizar CuO es por ser un semiconductor tipo p con una estructura monoclinica, sus propiedades ópticas y eléctricas, lo cual los hace ideales para catálisis y degradación fotocatalítica. Por otro lado, ZnO es de los que más ha ganado atención como candidato de degradación fotocatalítica, esto por su foto actividad, propiedades fotoluminiscentes, altas tasas de reacción y mineralización, lo cual conlleva a una buena producción de radicales hidroxilos [21], [22], [23]. Por último, SnO_2 presentan una banda prohibida ancha, buena movilidad de electrones, estabilidad termica, y alta foto estabilidad, es por estas propiedades que ha atraído una considerable atención en este campo [24].

Para la obtención de este tipo de nanopartículas, existen diferentes rutas para su síntesis; típicamente se utilizan métodos físicos o químicos, ya que son efectivos al momento de obtener una alta cantidad de material, pero con la gran desventaja de ser costosos y necesitar químicos considerados peligrosos. Entre estas rutas se incluyen técnicas como precipitación química, hidrotermal, sol-gel, descomposición termal, entre otras. Para compensar esta desventaja surge como alternativa un método de síntesis verde o biosíntesis, que no utiliza agentes tóxicos, es más económica y también es amigable con el ambiente [25].

Esta metodología surge de la filosofía de la química verde, una filosofía que se define como “el diseño de productos químicos y procesos para reducir o eliminar el uso y generación de sustancias peligrosas”, y esta se presenta por medio de sus 12 principios que se ven a continuación [26]:

1. **Prevención:** Es mejor prevenir residuos que tratarlos o limpiar desechos después de que se forman.
2. **Economía atómica:** Los métodos de síntesis deben ser diseñados para maximizar la incorporación de todos los materiales involucrados en el proceso en el producto final.
3. **Toxicidad reducida:** Cuando sea posible, las metodologías de síntesis deben ser diseñadas para usar o generar sustancias que tengan poca o nula toxicidad para la salud humana y el medio ambiente.
4. **Diseño de productos químicos más seguros:** Los productos químicos deben diseñarse para preservar la eficacia de la función al tiempo que se reduce la toxicidad.
5. **Disolventes y auxiliares más seguros:** El uso de sustancias auxiliares (por ejemplo, disolventes, agentes de separación, etc.) debe hacerse innecesario siempre que sea posible y, cuando se utilicen, deben ser inocuas.
6. **Diseño para la eficiencia energética:** Los requisitos energéticos de los procesos químicos deben reconocerse por sus repercusiones medioambientales y económicas y deben reducirse al mínimo. Si es posible, los métodos sintéticos deben realizarse a temperatura y presión ambiente.
7. **Uso de materias primas renovables:** Siempre que sea técnica y económicamente viable, las materias primas deben ser renovables en lugar de agotables.
8. **Reducir los derivados:** La derivación innecesaria (uso de grupos de bloqueo, protección/desprotección, modificación temporal de procesos físicos/químicos) debe minimizarse o evitarse si es posible, porque tales pasos requieren reactivos adicionales y pueden generar residuos.
9. **Catálisis:** Los reactivos catalíticos (tan selectivos como sea posible) son superiores a los reactivos estequiométricos.
10. **Diseño para la degradación:** Los productos químicos deben diseñarse de forma que al final de su función se descompongan en productos de degradación inocuos y no persistan en el medio ambiente.
11. **Análisis en tiempo real para la prevención de la contaminación:** Es necesario seguir desarrollando metodologías analíticas que permitan la supervisión y el control en tiempo real durante el proceso antes de la formación de sustancias peligrosas.

12. **Química intrínsecamente más segura para la prevención de accidentes:** Las sustancias y la forma de una sustancia utilizada en un proceso químico deben elegirse de modo que se reduzca al mínimo la posibilidad de accidentes químicos, incluidos escapes, explosiones e incendios.

Siguiendo esta filosofía de pensamiento, en este trabajo se sintetizaron tres nanopartículas óxido semiconductoras (ZnO, CuO y SnO₂), utilizando una concentración del dos por ciento (2% masa/volumen) de extracto de cáscara de *Physalis philadelphica* como agente estabilizador, con el objetivo de degradar colorantes mediante fotocatalisis con lámparas UV. Ejemplos de trabajos presentes en la literatura se encuentran en la Tabla 1.

Tabla 1. Antecedentes de síntesis verde de nanopartículas de óxido semiconductoras para fotocatalisis.

Óxido semiconductor	Extracto natural	Contaminante	Referencia
ZnO	Hoja de <i>Syzyium cumini</i>	Azul de metileno	[27]
ZnO	<i>Ruellia tuberosa</i>	Azul de metileno Verde malaquita	[28]
ZnO	Hoja de <i>Phoenix roebelenii</i>	Azul de metileno	[29]
SnO ₂	Hoja de <i>Delonix elata</i>	Rodamina B	[30]
SnO ₂	Hoja de <i>Canna indica</i>	Rodamina B	[31]
SnO ₂	<i>Chlorella vulgaris</i>	Naranja de metilo	[32]
CuO	Hoja de <i>Seriphidium oliverianum</i>	Naranja de metilo Verde de metilo	[33]
CuO	<i>Parthenium hysterophorus</i>	Rifampicina	[34]

Además, las nanopartículas obtenidas fueron analizadas por UV-Vis para el cálculo de la banda prohibida, espectroscopia FT-IR para los enlaces presentes, y XRD para determinar la estructura cristalina, tamaño de cristalito, densidad de dislocación, y micro deformación. Se utilizaron SEM, EDX y TEM para evaluar la aglomeración, la composición elemental y el tamaño de las nanopartículas, respectivamente.

Capítulo 2

Marco Teórico

2. Marco Teórico

2.1 Nanotecnología

La nanotecnología puede ser definida de manera sencilla como la tecnología que trabaja a una nanoescala; esta escala se define convencionalmente en el rango de 1 a 100 nm. La nanotecnología es aquella que además de trabajar en la nanoescala, también posea utilidad en el mundo real. Es de ahí que los productos resultantes de la nanotecnología lleven el prefijo “nano” antes de la estructura; este también tiene que cumplir con ciertos criterios para considerarse un producto de la nanotecnología, como tener al menos una dimensión entre 1 y 100 nm, y tener propiedades mejoradas o novedosas a contrapartes en bulto [36].

Estas nanoestructuras están hechas de carbono, materiales orgánicos, inorgánicos, metales óxidos metálicos o composites. Otra manera de clasificar las nanoestructuras es por sus dimensiones de alto, largo y ancho: estas clasificaciones son 0D, donde todas las dimensiones son un punto fijo, como lo son los puntos cuánticos; en 1D solo presentan una de las dimensiones, como lo sería una nanofibra; 2D presenta dos parámetros, largo y ancho ejemplificado por películas delgadas; y por ultimo tenemos las 3D, donde las tres dimensiones se encuentran fuera del rango de 1 a 100 nm, sin embargo, se consideran nanoestructuradas 3D aquellos materiales formados por nanoestructuras 0D, 1D o 2D como bloques de construcción [37].

Las nanoestructuras 0D tienen todas sus dimensiones en una nanoescala, en estas estructuras se incluyen mayormente óxidos metálicos, y puntos cuánticos. Los puntos cuánticos, también conocidos como nanocristales semiconductores, suelen tener diámetros entre 2 y 20 nm, esto les permite tener mucho potencial para diversas aplicaciones, debido a que presentan una alta relación superficie-volumen, sitios activos, y por los efectos del confinamiento cuántico. En esta misma categoría se encuentran las nanopartículas, que normalmente su tamaño de grano va hasta los 100 nm [38]. Por otro lado, las nanoestructuras 1D, que incluyen materiales como nanohilos, nanotubos, y nanobarras, presentan estructuras tubulares y/o interfaces porosas, esta geometría suele favorecer reacciones electroquímicas, ya que presenta numerosos sitios activos, y además estas estructuras les da una gran versatilidad, permitiendo que se puedan trabajar en conjunto a otras nanoestructuras 1D para generar nanoestructuras 3D funcionales

[39]. Los materiales 2D presentan una geometría plana con un grosor en la escala nanométrica; el desarrollo de este tipo de materiales fue iniciado principalmente por el descubrimiento del grafeno monocapa, lo cual comenzó una nueva era de materiales atómicamente delgados. Los materiales 2D típicos muestran una distribución extremadamente amplia de formas y dimensiones en el plano, así como diversos números de apilamiento de capas, lo que también los distingue de las estructuras moleculares bien definidas [40].

Los nanomateriales en todas sus categorías presentan un muy amplio abanico de aplicaciones en el mundo real: en medicina se utilizan para liberación de fármacos; en diagnóstico, aprovechando que algunas nanopartículas presentan fluorescencia lo cual ayuda a obtener imágenes de RM (resonancia magnética); en electrónica suelen aprovecharse los semiconductores y sus propiedades mejoradas en microchips, para reducir su tamaño y ayudar a mejorar su velocidad; en energía, los mismos semiconductores se aprovechan en el uso de paneles solares por su absorción de luz y transporte de carga; y una de sus funciones actuales más relevante son su aplicaciones ambientales, donde se suelen utilizar para la purificación de agua, realizando nanofiltros para la reducción de metales pesados y otros contaminantes, o por medio de su actividad catalítica para la degradación de contaminantes químicos disueltos en los cuerpos de agua [41], [42].

2.2 Semiconductores

Los semiconductores se definen por su pequeña resistencia eléctrica, esta resistencia se le conoce como banda prohibida, para alcanzar la excitación electrónica la banda prohibida típica se encuentra entre 0 y 4 electronvoltios (eV). Los materiales que tienen una banda de 0 eV son los metales, los que tienen una banda más ancha de 4 eV son normalmente definidos como aislantes. En los semiconductores el más estudiado es el silicio, el cual es uno elemental, si bien hay materiales semiconductores encontrados en la naturaleza, estos también se pueden fabricar en el laboratorio con diferentes composiciones químicas y una variedad de estructuras cristalinas. Entre los diversos semiconductores divididos por su composición química están los elementales, como el silicio (Si) que también es el más estudiado; los componentes binarios, como sulfuro de zinc (ZnS); los óxidos, que aunque

normalmente son buenos aislantes, algunos como el óxido de cobre (CuO), óxido cuproso (Cu₂O), óxido de zinc (ZnO), los cuales tienen muchas aplicaciones en tecnologías presentes; los semiconductores en capas, como el yoduro de plomo (PbI₂), seleniuro de galio (GaSe), que estos se categorizan aquí por su estructura cristalina en capas. Hay algunos semiconductores orgánicos, como el poliacetileno, pero estos no son aprovechados en equipos electrónicos aún; y también hay semiconductores magnéticos, que son compuestos con iones magnéticos, como el europio (Eu) y manganeso (Mn), que poseen ambas propiedades, semiconducción y magnetismo [43], [44].

Los semiconductores también se dividen en dos grandes grupos, los tipos n y los tipos p. Los tipos n son semiconductores donde sus transportadores son primordialmente electrones. Este tipo de materiales son semiconductores puros a los cuales son dopados con átomos del grupo V, por lo cual son materiales donadores; esto hace que su banda prohibida sea más estrecha, requiriendo una mejor conductividad [45]. Los semiconductores tipo n presentan diversas funciones en la electrónica, entre estas están: los transistores, como los amplificadores MOSFET; las celdas solares, ya que sus capas ricas en electrones mejoran la eficiencia fotovoltaica; y los circuitos integrados, donde se utilizan en los microchips para realizar operaciones lógicas [46].

Por otro lado, los semiconductores tipo p se fabrican al dopar materiales puros con impurezas trivalentes, como el aluminio. Este tipo de impurezas son aceptores, por lo cual este tipo de semiconductores poseen un mayor número de huecos, conductores cargados de manera positivamente, esto mejorando su conductividad. Con esto su nivel de Fermi está más cerca de la banda de valencia, por lo cual es más “sencillo” encontrar electrones en la banda de valencia; esta característica las hace menos conductoras que los tipos n [47]. De igual manera que sus contrapartes, los tipos p tienen aplicaciones electrónicas, como en transistores BJT (Transistor de Unión Bipolar o Bipolar Junction Transistor) para el control de flujo de corriente; y en celdas solares debido a su eficiencia en conversión de energía [48].

2.3 Nanopartículas de óxidos semiconductoras

2.3.1 Nanopartículas de óxido de zinc (ZnO)

Las nanopartículas de óxido de zinc son óxidos semiconductoras inorgánicas importantes debido a sus características físicas y químicas. Las propiedades fisicoquímicas dependen mucho de su método de síntesis. Estos pueden ser: ablación láser, sol-gel, deposición electroquímica, síntesis verde, molienda, coprecipitación, cuando las partículas presentan un tamaño menor a los 100 nm presentan mejores propiedades. Las nanopartículas entre el rango de 40 a 100 nm son buenas en la absorción y dispersión de radiación ultravioleta, y también absorben longitudes de onda visible, lo que las hace útiles para su utilización en protectores solares [49], [50]. También presenta propiedades antimicrobianas, por lo que es utilizado regularmente en cremas y rellenos dentales [51].

El óxido de zinc, si bien tiene propiedades fotocatalíticas, en su versión en bulk este no tiene buena estabilidad, pero una vez que se lleva a la nanoescala, debido a su mejor estabilidad, cristalinidad y menor número de defectos, sus propiedades fotocatalíticas se ven realzadas en la degradación de contaminantes orgánicos [52].

Las nanopartículas de óxido de zinc, se componen de zinc y oxígeno, esto lo hace parte del grupo II-VI de semiconductores, este material presenta una banda prohibida de alrededor de 3.37 eV, y una estructura cristalina de zincita hexagonal con dos parámetros de red de $a=0.325$ nm y $c=0.521$ nm [53].

2.3.2 Nanopartículas de óxido de estaño (SnO₂)

El óxido de estaño es un óxido semiconductor altamente estudiado. En general este material existe en dos estados de oxidación: tipo p para el óxido de estaño (II) divalente (SnO); y tipo n, con el óxido de estaño (IV) tetravalente (SnO₂) [54]. Estas nanopartículas presentan una banda prohibida alrededor de los 3.6 eV, gran foto estabilidad, transparencia óptica en la región visible del espectro electromagnético, y una baja resistencia eléctrica. Son estas propiedades lo que le otorga un amplio abanico de aplicaciones [55].

Este óxido semiconductor del tipo n presentan una movilidad de electrones de $160 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ a temperatura ambiente, esto como resultado de los defectos intersticiales del estaño y las vacancias del oxígeno [56]. Este material presenta una estructura cristalina de

casiterita tetragonal, con los parámetros de red $a=0.473$ nm y $c=0.318$ nm. Esta se puede encontrar previamente reportada como rutilo, la cual ahora se encuentra solo asociada al óxido de titanio [57].

Es por estas propiedades físicas y químicas que el óxido de estaño ha despertado el interés entre los óxidos metálicos. Este semiconductor suele utilizarse como sensor de gas, catalizador, baterías, transistores y electrodos; por su estructura similar a la del óxido de titanio, es que este es comúnmente empleado como fotocatalizador, además de no tener un efecto negativo a la salud y es muy difícil de absorber por el cuerpo humano, volviéndolo seguro [58].

2.3.3 Nanopartículas de óxido de cobre (CuO)

El óxido de cobre (II) u óxido cúprico (CuO) es un óxido metálico ampliamente utilizado en diversos campos. Este es un semiconductor normalmente del tipo p, a diferencia de los anteriores presentados, debido a sus defectos por vacancias de oxígeno en su estructura cristalina, además de poseer una banda prohibida típica de alrededor de 1.2 eV en temperatura ambiente. Este presenta una estructura cristalina monoclinica con parámetros de red de $a=0.468$ nm, $b=0.342$ nm, y $c=0.512$ nm [59].

Las nanoestructuras de este material poseen diversas propiedades fisicoquímicas, estas normalmente obtenidas por síntesis físicas, como ablación laser, pero también se utilizan métodos químicos como sol-gel, micro emulsión, o biológicas utilizando extractos de planta por medio de síntesis verde [60].

Estas características, como su bajo costo, alta abundancia, ya que el cobre se encuentra de forma natural en una concentración aproximada de 60 g por tonelada en la corteza terrestre, estabilidad fotoquímica, y actividad en luz visible por su banda prohibida pequeña, hace que las nanopartículas de CuO tengan uso en aplicaciones antimicrobianas, conservación de alimentos, la industria textil, en agricultura, pero sobre todo una aplicación en el tratamiento de aguas contaminadas [61].

2.4 Métodos de síntesis de nanopartículas

Las metodologías para sintetizar las diversas nanopartículas se dividen en dos grandes categorías: de arriba hacia abajo (Top-Down) y de abajo hacia arriba (Bottom-Up). Estas aproximaciones permiten obtener nanopartículas un amplio rango de aplicaciones en medicina, catálisis, energía, electrónica, etc. [62].

Las metodologías Top-Down consisten en utilizar materiales en su versión en bulto y llevarlas a una nanoescala. Estas las podemos ver en la siguiente tabla (Tabla 2).

Tabla 2. Técnicas de síntesis Top-Down [63].

Técnica	Metodología
Explosión de electrones	Un pulso de corriente intensa vaporiza un hilo de metal para producir plasma ionizado, y este se condensa en nanopartículas.
Ablación laser	Pulsos láser de alta energía vaporizan material en bulto, formando nanopartículas en un entorno controlado.
Descarga de alambre pulsado (PWD)	Es similar a la explosión de electrones, esta técnica evapora hilos metálicos mediante pulso de corriente seguido de un enfriamiento por gas para la formación de nanopartículas.
Sonicación	Ondas ultrasónicas descomponen material en bulto en partículas más pequeñas en medios líquidos hasta llegar a la nanoescala.
Ablación por chispa	Las chispas eléctricas entre electrodos crean aerosoles a escala nanométrica a partir de material a granel.
Ultramolinda	Se muelen materiales en bulto en un molino hasta obtener polvos en una nanoescala.

Por otro lado, su contraparte, Bottom-Up, es la síntesis de las nanopartículas átomo por átomo, molécula por molécula o grupo por grupo. Estas técnicas presentan una mayor versatilidad, ya que permiten tener un mejor control sobre tamaño, composición, y forma de la nanopartícula que se requiere obtener. Las técnicas de esta categoría se muestran en la Tabla 3.

Tabla 3. Técnicas de síntesis Bottom-Up [64].

Técnica	Metodología
Precipitación química	Es un proceso químico en el que la sobresaturación de una solución lleva a que suceda una nucleación y crecimiento de nanopartículas.
Sol-Gel	Soluciones de alcóxidos o sales metálicas se someten a una hidrólisis y se condensan para formar un gel; este gel procede a llevarse a secado y calcinación para la obtención de nanopartículas.
Hidrotermal/ Solvotermal	Sucedan reacciones en recipientes sellados sometidos a altas presiones y temperaturas, con el propósito de promover el crecimiento de cristales.
Deposición química de vapor	Los precursores en fase gaseosa reaccionan con un sustrato con el propósito de formar nanopartículas o laminas delgadas.
Pirólisis	Un precursor en fase líquida se atomiza para generar gotas, estas se calientan para la formación de nanopartículas por medio de evaporación y reacciones químicas.
Condensación molecular	Las moléculas se condensan desde una fase gaseosa para formar agrupaciones que crecen para formar nanopartículas.
Plantillas (suaves y rígidas)	Las nanopartículas se sintetizan en templete o plantillas como micelas (suaves) o sólidos porosos (rígidos) para controlar su forma y tamaño.

Por último, tenemos la metodología que trata de remediar una de las mayores desventajas de las previamente mencionadas, el no ser amigables con el ambiente. Al ser una metodología que sigue los principios de la química verde, la síntesis verde se encarga de reducir costos, impacto ambiental y ser sostenible en la producción de nanomateriales; se evitan químicos peligrosos y se enfoca en el uso de recursos biológicos o naturales, como microorganismos,

enzimas o extractos de plantas para la reducción y estabilización [65]. La tabla mostrada a continuación (Tabla 4) se explica diversas metodologías de esta síntesis.

Tabla 4. Técnicas de síntesis verde [66].

Técnica	Metodología
Microbiana	Los microorganismos, como hongos o bacterias, se utilizan como agentes reductores para producir nanopartículas a partir de sales metálicas.
Asistida por enzimas	Las enzimas se encargan de catalizar la reducción de iones metálicos en nanopartículas.
Sonoquímica	Se producen ondas ultrasónicas en medio acuoso para facilitar la formación de nanopartículas en altas presiones y temperaturas.
Derivados de residuos	En este se aprovechan residuos orgánicos o subproductos para funcionar como agentes reductores en la síntesis de nanopartículas.
Extracto de plantas	Los extractos de plantas aprovechan sus fitoquímicos (flavonoides, terpenoides o componentes fenólicos) y se mezclan con sales metálicas, estas se reducen a iones metálicos para la producción de nanopartículas; esto permite obtener nanopartículas estables, amigables con el ambiente y de una manera rápida y escalable.

2.5 Técnicas de caracterización

2.5.1 Espectroscopía ultravioleta-visible

La mayoría de las moléculas orgánicas y grupos funcionales son transparentes en secciones del espectro electromagnético de ultravioleta y la región visible (UV-Vis). Cuando una radiación continua atraviesa un material, una porción de esta energía puede ser absorbida. Cuando ocurre esto ocurre, la radiación restante llega a un prisma y crea un espectro con brechas en él, ese es el llamado espectro de absorción. Como resultado de la absorción de

energía, los átomos o moléculas sometidos a esta, pasan de un estado base de baja energía a un estado excitado de mayor energía [67].

Para la espectroscopia UV-Vis, las transiciones resultantes de la absorción de radiación electromagnética son transiciones electrónicas entre niveles de energía. A medida que una molécula absorbe energía, un electrón es promovido desde un orbital ocupado a un orbital desocupado de mayor potencial energético. Normalmente la transición más probable es del orbital molecular más alto, HOMO (por sus siglas en ingles Highest Occupied Molecular Orbital), al orbital molecular desocupado más bajo, LUMO (por sus siglas en ingles Lowest Unoccupied Molecular Orbital). Para la mayoría de las moléculas el HOMO de menor energía es el orbital σ (sigma), que corresponde a enlaces σ . Los orbitales π residen en un nivel de mayor energía, y los orbitales que poseen pares desapareados. Los orbitales no enlazantes (n), están aún más arriba en niveles energéticos. Los LUMO u orbitales antienlaces (π^* y n^*), son los orbitales de mayor energía [67].

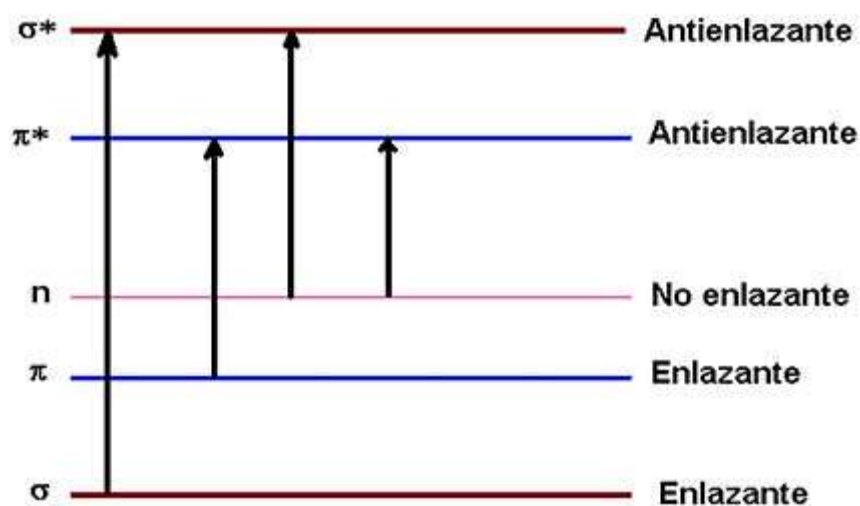


Figura 2. Transiciones electrónicas [68].

A mayor número de moléculas capaces de absorber luz en una cierta longitud de onda, mayor el grado de absorción de luz. De igual manera, entre sea más efectiva la molécula para absorber la longitud de onda, mayor será su absorción de luz; y es esta idea lo que rige la expresión empírica descrita en la ley de Lambert-Beer (Ecuación 1), la cual es la más esencial en la espectroscopía de UV-Vis [69].

$$A = \log\left(\frac{I_0}{I}\right) = \epsilon cl \quad \text{Ecuación 1}$$

Donde A y $\log(I_0/I)$ son absorbancia, y luz incidente y luz transmitida, respectivamente, ϵ es la absorptividad molar, también conocido como coeficiente de extinción molar, c es la concentración molar del soluto, l es la longitud de la celda en centímetros, e I_0 e I son la intensidad de la luz incidente de la celda y la transmitida respectivamente.

2.5.2 Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier

La espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier, o FT-IR por sus siglas en inglés, se sostiene en el principio de que las vibraciones moleculares absorben radiación en el rango electromagnético del infrarrojo (IR); esta radiación se encuentra en un número de onda de 14300 y 20 cm^{-1} , y esta se divide en tres regiones, cercano, medio y lejano. Es la región del infrarrojo medio (4000 a 400 cm^{-1}) la cual presenta un mayor número de usos en la identificación de moléculas orgánicas [70].

Cada vibración corresponde a frecuencias únicas las cuales son dependientes de la fuerza del enlace químico. Estas vibraciones ocurren cuando la radiación IR interactúa con la materia generando cambios en los momentos dipolares asociados a las vibraciones y rotaciones de los enlaces moleculares [70], [71].

Cuando una muestra se coloca en un espectrofotómetro, ocurre una interacción entre la molécula y fotones, por lo cual ocurre una transición desde niveles vibracionales menores a mayores, resultando en una banda de absorción. Esta interacción se entiende en términos de cambios en dipolos moleculares. Estos cambios son descritos como movimientos de estiramiento y flexión. Estos movimientos se ven ilustrados en la Figura 3 [71].

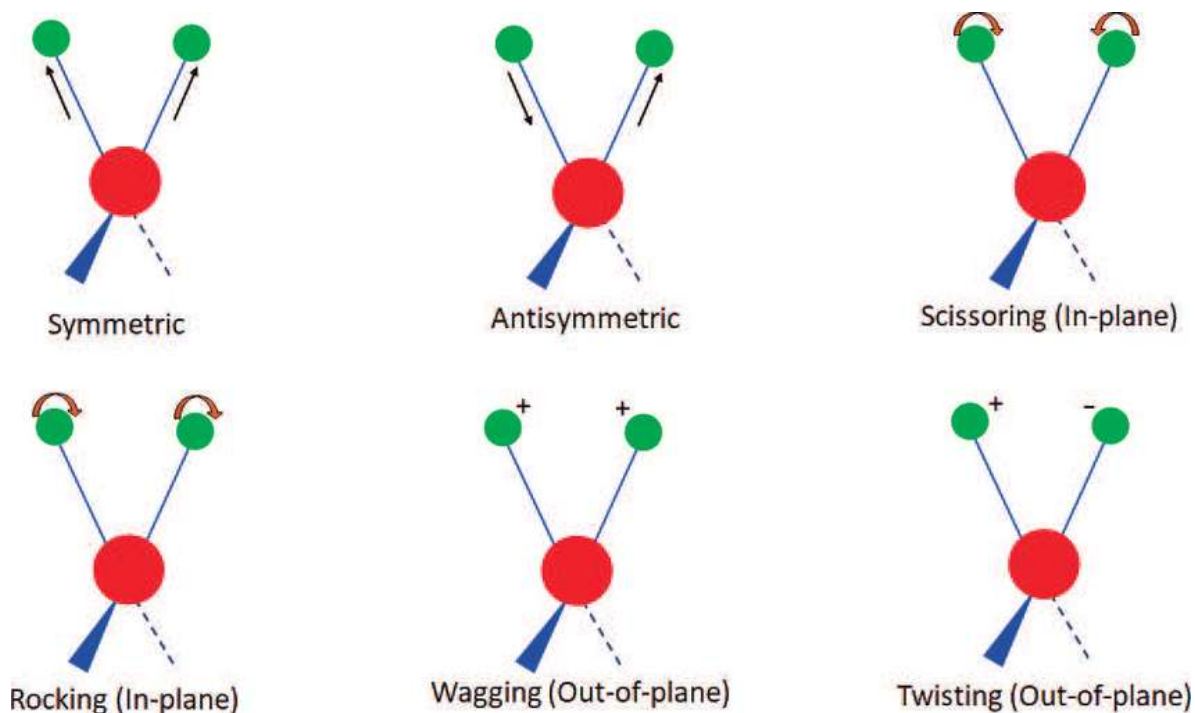


Figura 3. Modos de vibración molecular [71].

Las frecuencias aproximadas de estos enlaces pueden ser calculadas utilizando la ley de Hooke generalizada o ajustada para enlaces moleculares (Ecuación 2). En esta aproximación, dos átomos y el enlace son considerados un oscilador armónico simple con dos masas unidas por un resorte. Siguiendo esta ley, la frecuencia (ν) de la vibración se relaciona con la masa (m) y la constante de fuerza del resorte (k) [70].

$$\nu = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\frac{M_1 M_2}{M_1 + M_2}}} \quad \text{Ecuación 2}$$

Por lo tanto, con esta ecuación se puede calcular la aproximación de la frecuencia en cm^{-1} del enlace, demostrando esta relación entre la fuerza de enlace y masa atómica con el número de onda en el que la molécula absorbe radiación IR.

2.5.3 Difracción de rayos X

Un cristal es aquel donde los átomos están en un arreglo en un patrón regular, y posee una celda unitaria, la cual es el elemento de volumen mínimo que se repite en tres dimensiones dentro del cristal. Estos cristales consisten en planos de átomos que tienen un espaciado de distancia “ d ” entre ellos, y se pueden tener diversos planos atómicos con diferente distancia

entre ellos conocida como distancia interplanar. Las dimensiones de la celda unitaria se describen por tres ejes: a , b , c ; y los ángulos entre ellos, α , β , y γ son las constantes de red que se determina por difracción de rayos X. Las estructuras cristalinas comprenden una serie de planos de átomos en los que cada plano está espaciado por una distancia d del otro. Sin embargo, varios planos atómicos de un cristal pueden resolverse con diferentes espaciamientos d . Para distinguir los distintos planos, William Hallows Miller introdujo un sistema de coordenadas denominados índices de Miller, es decir, h , k , l [72].

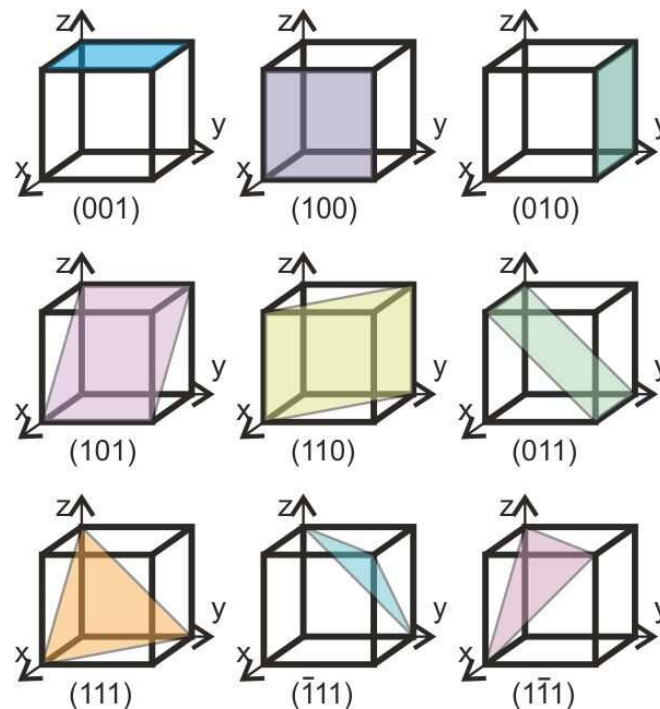


Figura 4. Representación de índices de Miller [73].

La difracción de rayos X (XRD) es una técnica no destructiva de análisis de materiales para conocer sus propiedades, como fase, orientación de cristal, tamaño promedio de grano, cristalinidad, deformaciones, defectos de cristal, entre otras, utilizando muestras en polvo, sólidas, o incluso líquidas [72].

Cuando los rayos X inciden en los átomos de un sólido, los rayos X son dispersados por los electrones del átomo. Esta interacción genera interferencia de ondas destructivas y constructivas en diferentes direcciones; las ondas dispersadas son emitidas por los átomos en diferentes posiciones. Los picos de difracción de rayos X se producen por interferencias constructivas de un haz monocromático de rayos X dispersados en ángulos específicos para

cada plano de red; la intensidad de estos picos es determinada por la distribución de átomos dentro de la red. Esta interferencia constructiva ocurre cuando un sólido posee arreglos ordenados de estructuras atómicas. Existe una relación entre los patrones de difracción y estructuras atómicas periódicas de cristales en materiales existentes; la periodicidad con largas distancias repetidas causa difracción a ángulos menores, por el contrario, distancias cortas repetidas generan difracción a ángulos mayores. La posición de estos ángulos es lo que permite determinar forma y tamaño de la celda unitaria, mientras que la intensidad de estos picos determina la posición atómica dentro de la celda y número atómico [72], [74].

2.5.4 Microscopia electrónica de barrido

La microscopia electrónica de barrido, o SEM por sus siglas en inglés (Scanning electron microscopy), es una técnica importante debido a su capacidad de obtener imágenes detalladas con alta calidad. Este es utilizado para observar los fenómenos de superficie de los materiales. Las muestras en SEM son expuestas a un haz de electrones (retrodispersados) de alta energía y da información de la topografía, composición química, y morfología, entre otras características del material, por lo cual SEM resulta ser una herramienta esencial en la caracterización de materiales [75].

El haz de electrones se forma por una fuente de electrones y se acelera hacia la muestra usando un potencial eléctrico. El haz de electrones es confinado y enfocado, usando aperturas metálicas y lentes magnéticas, en un haz delgado, enfocado y monocromático. El haz de electrones interactúa con los átomos de la muestra, produciendo señales que contienen información sobre la topografía de superficie, composición y propiedades eléctricas. Estas interacciones se detectan y se traducen en una imagen [76].

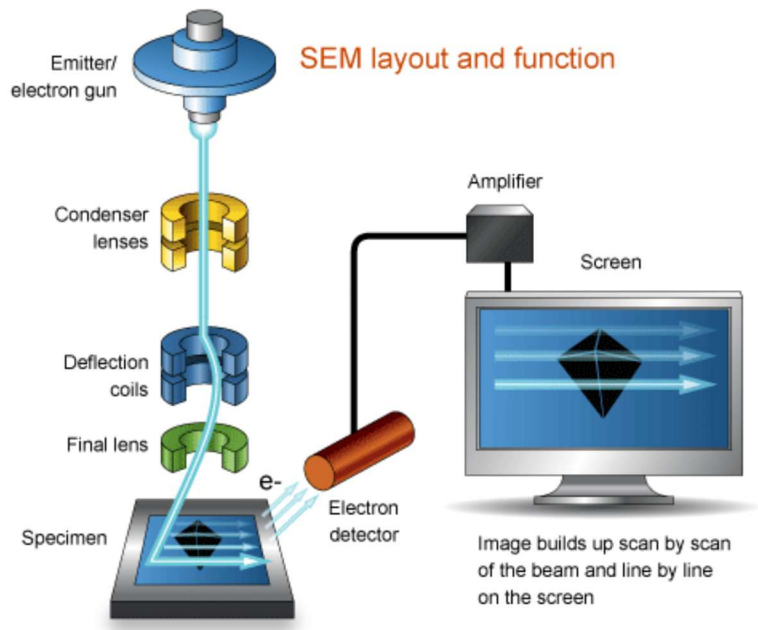


Figura 5. SEM y sus componentes fundamentales [77].

SEM funciona con una magnificación que alcanza hasta 300000x para producir imágenes precisas de un amplio espectro de materiales. La Espectroscopía de Energía Dispersiva de Rayos X (EDS) trabaja en conjunto con el SEM para proporcionar resultados cualitativos y semicuantitativos. Juntas, ambas técnicas tienen el potencial de obtener información fundamental sobre la composición material de las muestras escaneadas [78].

2.5.5 Microscopía electrónica de transmisión

La microscopía electrónica de transmisión, TEM por sus siglas en inglés (transmission electron microscopy), utiliza un haz de electrones de alto voltaje generado por el calentamiento de un filamento de tungsteno (cátodo). Los electrones emitidos son guiados hacia un ánodo con la ayuda de lentes magnéticas y pasan a través de una apertura. A medida que el haz continúa su recorrido, navega a través de una lente condensadora electromagnética, un lente objetivo, una lente intermedia y, por último, una lente proyectora; y, a continuación, el haz de electrones enfocado se transmite a través de la muestra para su análisis detallado. Estos instrumentos son esenciales para examinar y analizar las propiedades microestructurales de los objetos sólidos [79].

La imagen se observa a través de un binocular óptico conectado a su ventana de visualización. La variación espacial de la imagen se amplía mediante una serie de lentes magnéticas, dando

lugar finalmente a una grabación en una pantalla fluorescente o en un sensor sensible a la luz. En este proceso, el contraste en la imagen se genera por dispersión de electrones TEM, en lugar de por diferencias en la absorbancia [79].

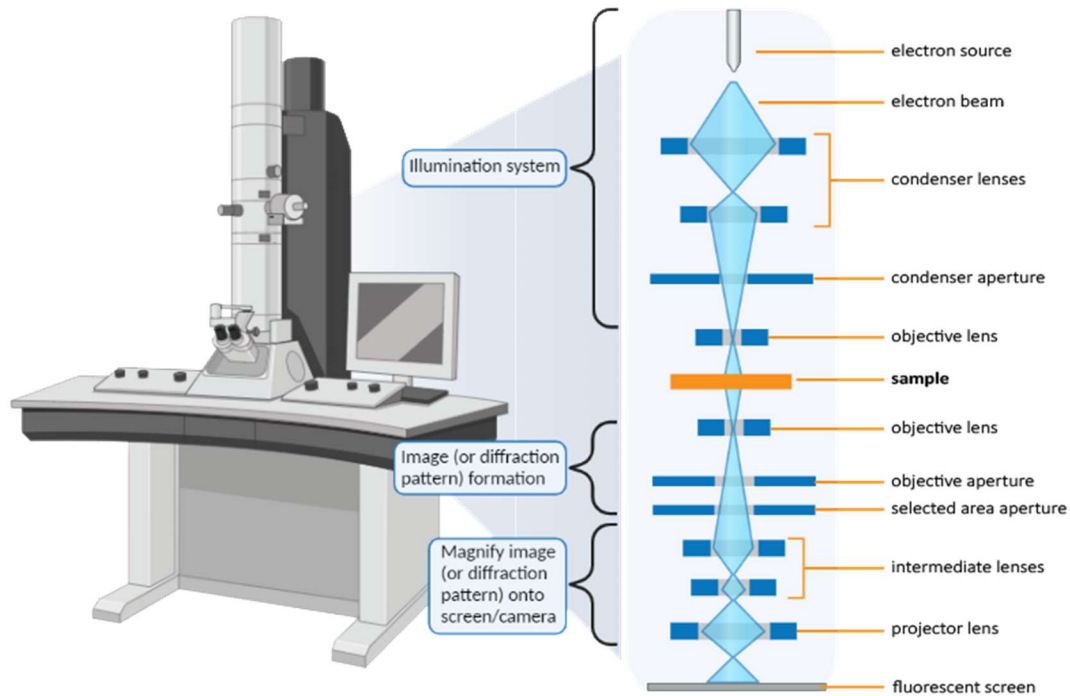


Figura 6. Diagrama simplificado de columna de TEM [80].

La dispersión se produce por la interacción entre los átomos de una muestra y los electrones del haz de iluminación. Las nubes de electrones cargadas negativamente que rodean los núcleos atómicos repelen a los electrones, lo que provoca la dispersión. Este efecto se acentúa a medida que los electrones se acercan a los átomos de la muestra. En metales pesados como el plomo y el uranio, el elevado número atómico de sus núcleos provoca una dispersión aún mayor. Los microscopios electrónicos de transmisión generan imágenes bidimensionales en blanco y negro y son muy eficaces para resolver estructuras como ribosomas, microtúbulos, microfilamentos y moléculas grandes como las proteínas. Sorprendentemente, en condiciones operativas específicas, también se han capturado imágenes de átomos individuales de metales pesados [81]. Estos instrumentos son esenciales para examinar y analizar las propiedades microestructurales de los objetos sólidos.

2.6 Tomatillo (*Physalis philadelphica*)

El tomatillo o tomate verde (*Physalis philadelphica*) representa una parte fundamental en la gastronomía mexicana. Este lleva cultivándose desde tiempos prehispánicos, y aún se encuentra presente. Solo en 2022, México produjo más de 334 de toneladas debido a su importancia [82]. Esta planta, perteneciente a la familia de las Solanáceas, es nativa de México y Centro América, crece entre 60 a 120 cm alto, y con una forma de arbusto, por lo cual tiende a expandirse. Antes de nacer el fruto, su flor es en forma de estrella, color amarillo con un centro oscuro. Por último, la fruta es redonda y verde, ésta crece encerrada en una cascara que se asemeja al papel, con un sabor acido, como el de los cítricos [83]. Esta fruta puede verse en la Figura 7.

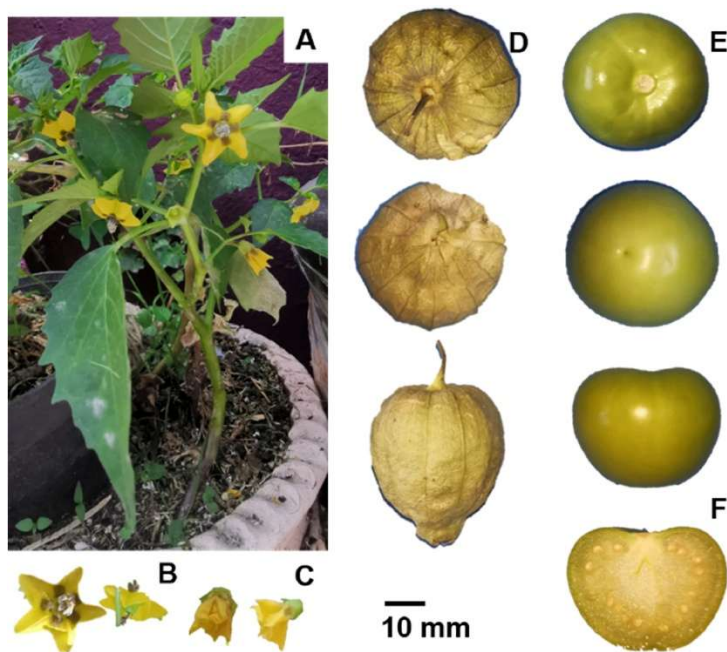


Figura 7. a) Brote de tomatillo, b) flor abierta, c) flor cerrada, d) tomatillo con cascara, e) tomatillo sin cascara, y f) contenido de la fruta de tomatillo [83].

Los diversos fitoquímicos presentes en *P. philadelphica* hace que tenga una gran importancia nutricional trayendo beneficios a la salud al consumir su fruto. Tiene propiedades antioxidantes dadas por sus flavonoides, como luteína y zeaxantina, que reducen el estrés oxidativo y reducen el riesgo a enfermedades crónicas como afecciones cardiovasculares; también sus componentes fenólicos protegen las estructuras celulares combatiendo el daño oxidativo. También posee efectos antiinflamatorios dados por los withanólidos, un tipo de

lactona esteroide, que también ayuda en la inhibición de crecimiento en tumores. Ayuda con la salud de la vista, esto debido a la presencia de carotenoides. Por último, ayuda con el sistema inmune, ya que posee vitamina C, que ayuda en la producción de colágeno y mejora la absorción de hierro [84], [85], [86], [87].

2.7 Fotocatálisis

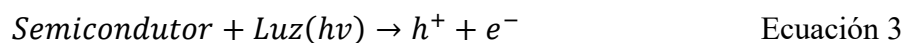
La fotocatálisis es un tipo de catálisis heterogénea, los fundamentos de cual se describen por Fujishima *et al.*, en 1972 con el propósito de separar el agua [88]. En este, se aprovecha la luz solar para aplicarla sobre un semiconductor. Esto resulta en la transferencia de electrones (e^-) y generación de huecos (h^+) en las bandas energéticas, banda de valencia y de conducción, estas cargas (e^- y h^+) son formadas en la interfaz semiconductor-agua envueltas en las reacciones catalíticas redox de oxígeno y agua [89]. Este coincide con el principio básico de la fotocatálisis el cual es incidir energía externa en forma de luz a un semiconductor para así superar la banda prohibida y generar especies reactivas hidroxilo [90].

La fotocatálisis aplicada en colorantes se divide en tres categorías: sensibilización por colorante; degradación indirecta por óxido/reducción; y fotólisis directa del colorante [91], [92], [93].

La sensibilización por colorante consiste en absorber energía de fotones que sean igual o superior a la banda prohibida del semiconductor, llevando a la formación del par electrón-hueco. Este par fotoinducido interactúa con las moléculas del colorante y produce un colorante en estado excitado. El colorante en este estado se vuelve inestable y se vuelve en radicales aniónico (-) o catiónico (+), y finalmente estos radicales se descomponen en productos de degradación [94].

El mecanismo de degradación indirecta también consiste en superar el valor de banda prohibida utilizando energía proporcionada por los fotones para la formación del par electrón-hueco. Estos huecos y electrones foto inducidos se someten a una serie de reacciones que finalmente producen radicales hidroxilos ($\cdot OH$); este tipo de radicales son agentes oxidantes fuertes y no son selectivos, que se encargan de la degradación de los contaminantes orgánicos llevándolos a una mineralización [95].

Por último, tenemos la fotólisis directa de los colorantes orgánicos, este proceso es independiente del catalizador. De igual manera que en los casos anteriores, el primer paso de la fotocatalisis consiste en la fotogeneración de pares electrón-hueco con fotones que posean la suficiente energía para superar la banda prohibida. La excitación de los electrones (e^-) en la banda de valencia del semiconductor se transfieren a la banda de conducción, dejando un hueco (h^+) en la banda de valencia. Es por esto por lo que un fotocatalizador con una banda prohibida angosta favorece la captura de longitudes de onda mayores, más cercanas o ya en el rango de la luz visible. Estos pares electrón-hueco son partícipes en reacciones químicas que suceden en la superficie del material. Los electrones fotogenerados son considerados como reductores de iones metálicos pesados; por otro lado, los huecos suelen reaccionar con iones hidroxilo ($\cdot OH$) o moléculas de agua para producir radicales hidroxilos ($\cdot OH$) que tienen una participación directa en la degradación de los contaminantes. Los electrones también pueden reaccionar con el oxígeno disuelto en el agua para producir radicales super oxidantes ($O_2^{\cdot -}$). Con esto en cuenta, los contaminantes se adsorben en la superficie del semiconductor facilitando la movilidad de la carga y mejorando estas reacciones redox, que llevan a la degradación de las moléculas de los colorantes orgánicos [96], [97], [98]. A continuación, se muestran las ecuaciones de la reacción de la fotólisis directa.



Capítulo 3

Objetivos

3. Objetivos

Objetivo general

Obtener nanopartículas semiconductoras de ZnO, SnO₂ y CuO por medio de síntesis verde, y realizar pruebas de degradación de colorantes orgánicos.

Objetivos específicos

- Sintetizar nanopartículas de ZnO, SnO₂ y CuO por medio de síntesis verde.
- Caracterizar los materiales obtenidos de la síntesis utilizando FT-IR, UV-Vis y XRD.
- Determinar la banda prohibida para las tres nanopartículas.
- Estudiar morfología y tamaño de las nanopartículas por SEM y TEM.
- Realizar pruebas fotocatalíticas, con las nanopartículas de óxidos semiconductores, para la degradación de colorantes orgánicos.

Capítulo 4

Materiales y Métodos

4. Materiales y Métodos

4.1 Materiales

Los productos químicos utilizados fueron sulfato de cobre (II) pentahidratado ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) adquirido a Sigma-Aldrich como precursor del cobre, nitrato de zinc hexahidratado ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) adquirido a Framar Reagents como precursor de la sal de zinc, y cloruro de estaño (II) dihidratado ($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) adquirido a Sigma-Aldrich como precursor del estaño. *P. philadelphica* se seleccionó localmente y se adquirió en un mercado. El agua desionizada, azul de metileno (pureza del 98%), verde de malaquita (pureza del 97%), rojo congo (pureza del 99%), rodamina B (pureza del 95%) y naranja de metilo (pureza del 99%) se compraron a Fagalab.

4.2 Preparación de extracto de *P. philadelphica*

La preparación del extracto natural comienza con retirar el fruto de la piel, después de esto se lleva a cabo un proceso de deshidratación de la piel de *P. philadelphica* durante aproximadamente 24 horas y el resultante se pulveriza. Este polvo se agrega en una concentración 2% m/v (masa/volumen) a 50 mL de agua desionizada. Esta solución se agita durante 2 horas, para consecuentemente pasar a un baño térmico a 60°C durante 1 hora para la extracción de las biomoléculas que se comportaran como estabilizadores y reductores. Al finalizar el baño térmico, la solución se lleva a un proceso de filtración utilizando un papel filtro Whatman No. 4, para retirar la materia orgánica. Finalmente, la solución resultante del extracto natural se reserva para uso posterior.

4.3 Síntesis de nanopartículas de óxidos semiconductores

4.3.1 Síntesis de nanopartículas de ZnO y SnO₂

La síntesis de nanopartículas óxido semiconductoras de ZnO y SnO₂ comenzó con la adición de 2 g de precursor de zinc y estaño al extracto previamente almacenado de *P. philadelphica*. Posteriormente, las soluciones se agitaron moderadamente durante una hora, privadas de luz.

La solución se llevó a un baño de agua a 60°C durante 11 horas, momento en el que se formó una consistencia viscosa. A continuación, las muestras se transfirieron a una cápsula de porcelana y se calcinaron a 400°C durante 1 hora. Por último, las muestras se pulverizaron utilizando un mortero de ágata. Los polvos se almacenaron y etiquetaron como HT-ZnO y HT-SnO₂, respectivamente.

4.3.2 Síntesis de nanopartículas de CuO

La síntesis de las nanopartículas de CuO comenzó añadiendo 2 g de un precursor de cobre al extracto de *P. philadelphica* previamente preparado. La solución se agitó moderadamente en ausencia de luz durante una hora. Después, la mezcla se colocó en un baño de agua a 60°C durante 12 horas, lo que dio lugar a una consistencia viscosa. Posteriormente, la muestra se transfirió a una cápsula de porcelana y se calcinó a 700°C durante 2 horas. Finalmente, la muestra se molió con un mortero de ágata, y el polvo resultante se almacenó y etiquetó como HT-CuO.

4.4 Ensayos fotocatalíticos

La actividad fotocatalítica de las nanopartículas fue evaluada mediante la degradación de cinco colorantes orgánicos. Los colorantes usados fueron azul de metileno (MB), rodamina B (RhB), verde malaquita (MG), naranja de metilo (MO), y rojo congo (CR) a una concentración de 15 ppm. El experimento se realizó utilizando lámparas de luz UV; se usaron 50 mg de nanopartículas (ZnO, SnO₂, o CuO) en soluciones de 50 mL de colorante, y esta fue agitada durante 30 min en oscuridad. La solución resultante fue colocada en reactores con lámparas UV. Se procedió a tomar alícuotas del reactor cada 10 min desde el tiempo 0 hasta el tiempo 60; después de eso se tomaron cada 30 min hasta la terminación del ensayo en el min 180.

Las alícuotas recolectadas fueron sometidas a un análisis de espectroscopía UV-Vis en un rango de 200 a 800 nm para determinar el cambio de porcentaje de concentración de colorante bajo el efecto de nanopartículas de ZnO, SnO₂, y CuO.

Capítulo 5

Resultados y Discusiones

5. Resultados y Discusiones

5.1 Propiedades ópticas

5.1.1 Espectroscopía UV-Visible (UV-Vis)

La Figura 8a muestra el espectrograma UV-Vis de las nanopartículas de ZnO donde se observa una de banda de absorción en 365 nm, esta banda coincide con la reportada previamente por Sultana *et al.*, en 2020, donde la banda se encuentra en 366 nm [99]. La banda prohibida calculada de las nanopartículas de ZnO (Figura 8b) fue calculada utilizando el grafico de Tauc. Con este método se obtuvo una banda prohibida de 2.95 eV, este valor es menor a otros previamente reportados para el mismo material. Esta banda prohibida menor es una característica importante, ya que indica que las nanopartículas de ZnO pueden ser más efectivas en la utilización de luz visible para aplicaciones fotocatalíticas. Una banda prohibida más estrecha permite que el material absorba un rango más amplio de luz, lo que mejora el rendimiento fotocatalítico [100], [101], [102]. El espectro UV-Vis de las nanopartículas de SnO₂ se muestra en la Figura 8c; la banda de absorción es de 287 nm, coincidiendo con la reportada por Silva *et al.*, en 2023, donde la localizaron en 286 nm [103]. En la Figura 8d se muestra el grafico de Tauc donde se obtuvo una banda prohibida de 2.7 eV, presentando un valor menor que otros reportados en estudios previos; esta reducción en su banda prohibida se puede atribuir al tamaño de partícula, como es mencionado por Pareek *et al.*, en 2024 [104], [105], [106]. El espectro UV-Vis de las nanopartículas de CuO (Figura 8e) muestra una banda de absorción localizada en 270 nm, valor que se encuentra entre 205 nm y 277 nm, valores previamente reportados respectivamente por Ramzan *et al.*, en 2021 y Rafique *et al.*, en 2020 [107], [108]. La banda prohibida obtenida por el grafico de Tauc en la Figura 8f, se muestra un valor estimado de 1.9 eV, siendo un valor más estrecho que otros reportados en la literatura [109], [110], [111]. Este valor más pequeño se puede atribuir a un mayor tamaño de cristalito del material. A medida que aumenta el tamaño de cristalito, la banda prohibida tiende a disminuir, un fenómeno que está influenciado principalmente por el efecto de confinamiento cuántico [112].

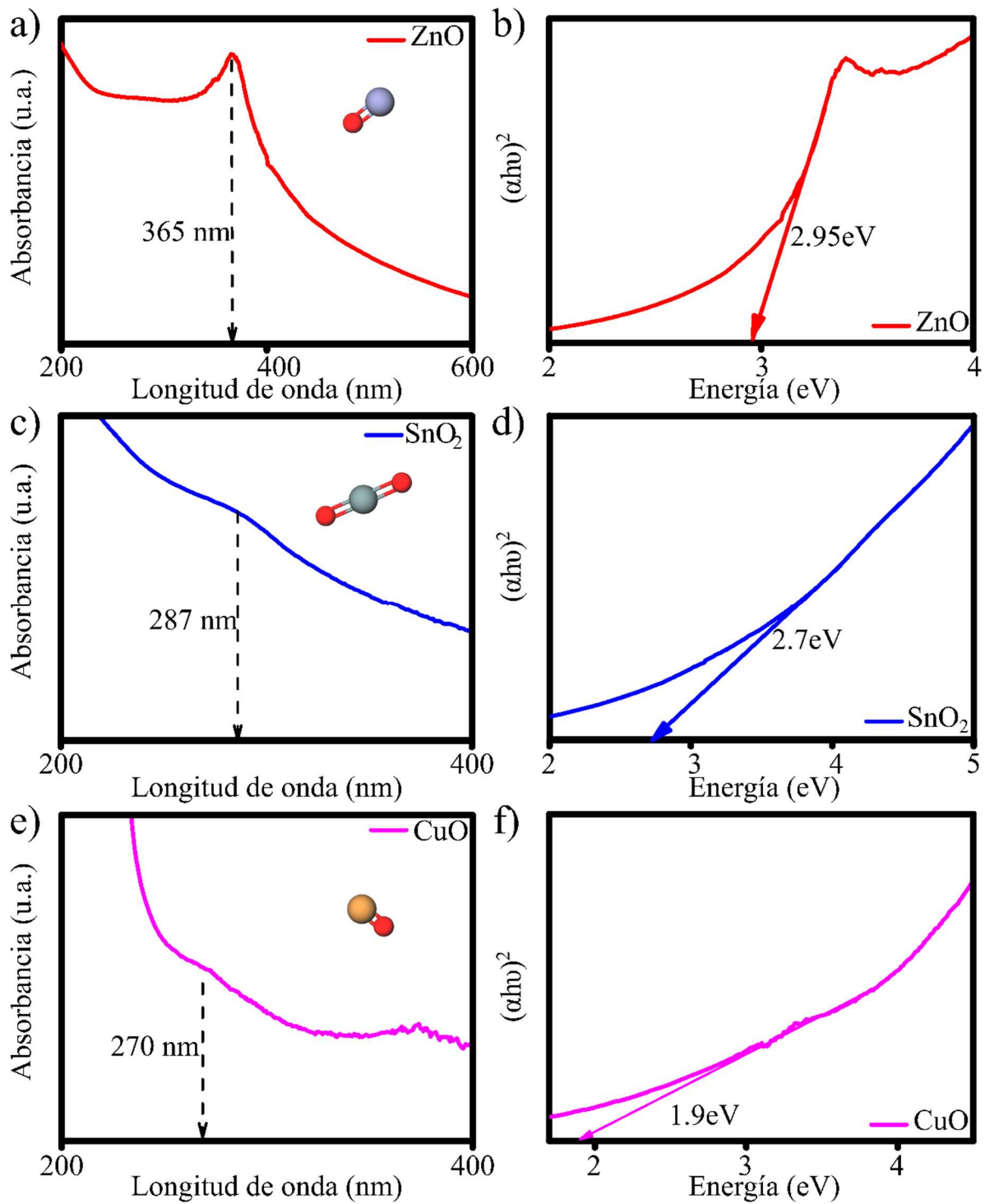


Figura 8. a), c), y e) muestran espectros de absorción UV-Vi de ZnO, SnO₂, y CuO respectivamente, b), d), y f) correspondientes a los gráficos de Tauc para la estimación de banda prohibida.

5.1.2 Espectroscopia de Infrarrojo por transformada de Fourier (FT-IR)

Los espectros FT-IR del extracto de cáscara de *P. philadelphica* y de las nanopartículas sintetizadas se muestran en la Figura 9, donde las muestras se analizaron en un rango de 4000 a 400 cm^{-1} . En la Figura 9a, en los estudios hechos al extracto natural, se asignaron los grupos funcionales debido a la presencia de bandas de absorción en su número de onda particular (cm^{-1}), como la banda ancha del tensión del hidroxilo (O-H) en 3271 cm^{-1} , la tensión en el enlace C-H en 2926 cm^{-1} , tensión del grupo carbonilo (C=O) en 1730 cm^{-1} , tensión de -COO cerca de 1619 cm^{-1} , una flexión de C-O-H de un fenol oscurecida por una flexión de metilo (-CH₃) a 1236 cm^{-1} , y una tensión de C-O o C-C cerca de 1027 cm^{-1} , coincidiendo con un análisis anterior de una especie similar [113].

En la Figura 9b se muestran los grupos funcionales en las nanopartículas de ZnO presenta bandas de absorción intensas en 3412 cm^{-1} , 1636 cm^{-1} , 1361 cm^{-1} , 1123 cm^{-1} , y 576 cm^{-1} . Las bandas de absorción se asignaron a una tensión del enlace O-H, una tensión C=C, una tensión C-O, estas bandas provienen del extracto orgánico de *P. philadelphica*, y una banda intensa del enlace Zn-O respectivamente; esto confirma la presencia de ZnO, ya que este se encuentra normalmente en el rango de 708-429 cm^{-1} , bandas previamente reportadas por Saleh *et al.*, en 2024 y Yadeta *et al.*, en 2024 [114], [115].

Para las nanopartículas de SnO₂, que se muestran en la Figura 9c, los espectros FT-IR confirman la presencia de una banda de tensión C-O a 1142 cm^{-1} y una banda intensa del enlace Sn-O a ~609 cm^{-1} , una banda característica de las nanopartículas de SnO₂ según lo informado por Chinchillas *et al.*, en 2022 [116].

Los espectros FT-IR de las nanopartículas de CuO se muestran en la Figura 9d con dos bandas de absorción notables; la banda cerca de 1090 cm^{-1} pertenece al enlace de tensión C-O, y a ~415 cm^{-1} se muestra una banda afilada intensa que confirma la formación del enlace Cu-O [117].

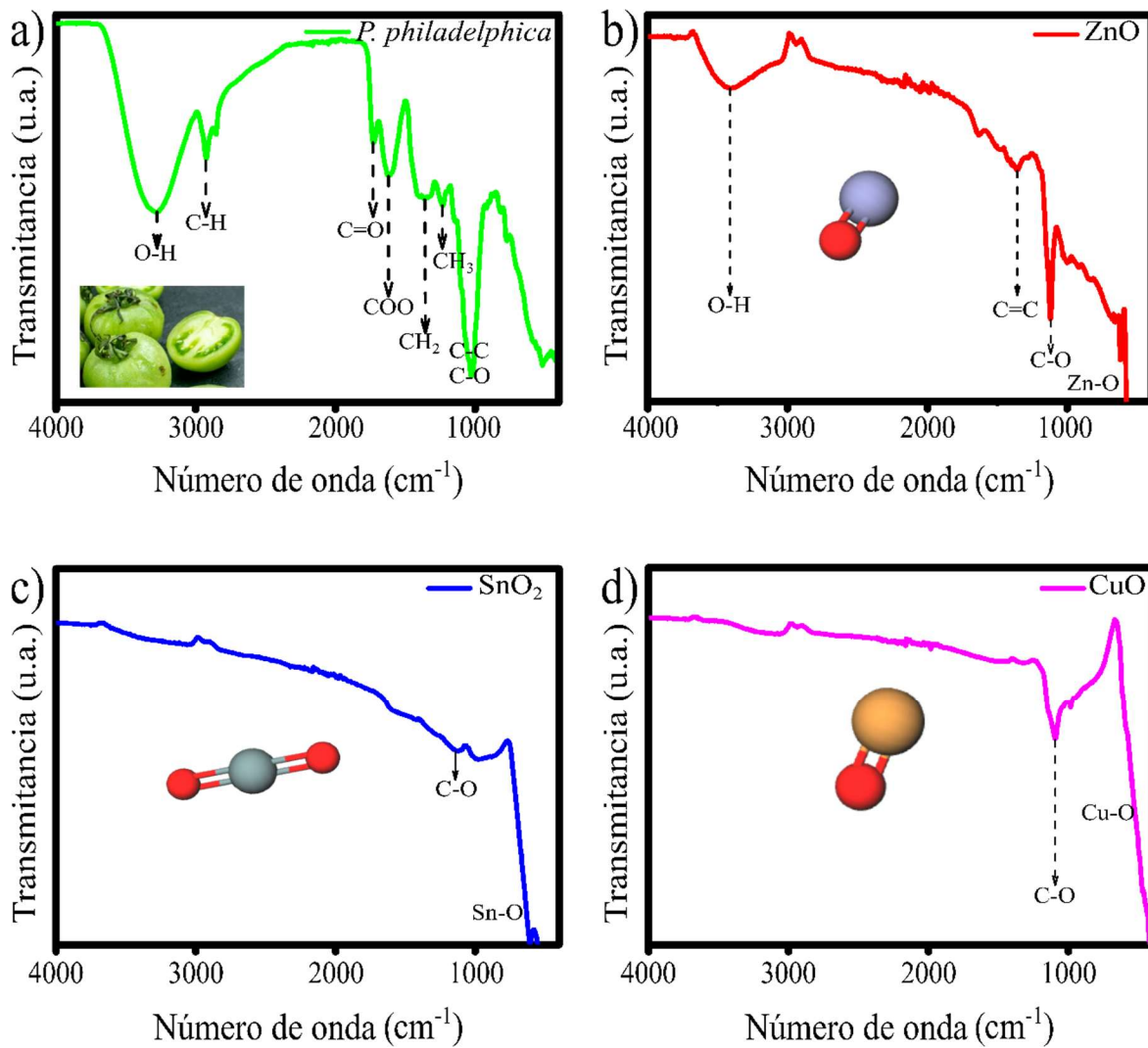


Figura 9. Espectros FT-IR de a) extracto natural de *P. philadelphia*, y de las nanopartículas de b) ZnO, c) SnO₂, y CuO.

5.2 Propiedades estructurales

5.2.1 Difracción de rayos X (XRD)

5.2.1.1 XRD de nanopartículas de ZnO

La Figura 10 muestra el patrón XRD para las nanopartículas de ZnO sintetizadas con *P. philadelphia*, confirmando la correcta formación del material esperado. Los índices de Miller correspondientes a los planos (100), (002), (101), (102), (110), (103), (200), (112), (201), y (202) aparecen en 32.01° , 34.65° , 36.49° , 47.77° , 56.81° , 63.08° , 63.15° , 68.17° , 69.27° and 69.274° , respectivamente. Estos picos coinciden con los picos característicos de ZnO, coincidiendo con la carta cristalográfica ICDD No. 01-089-7102, y confirmando la fase cristalina de zincita hexagonal [118].

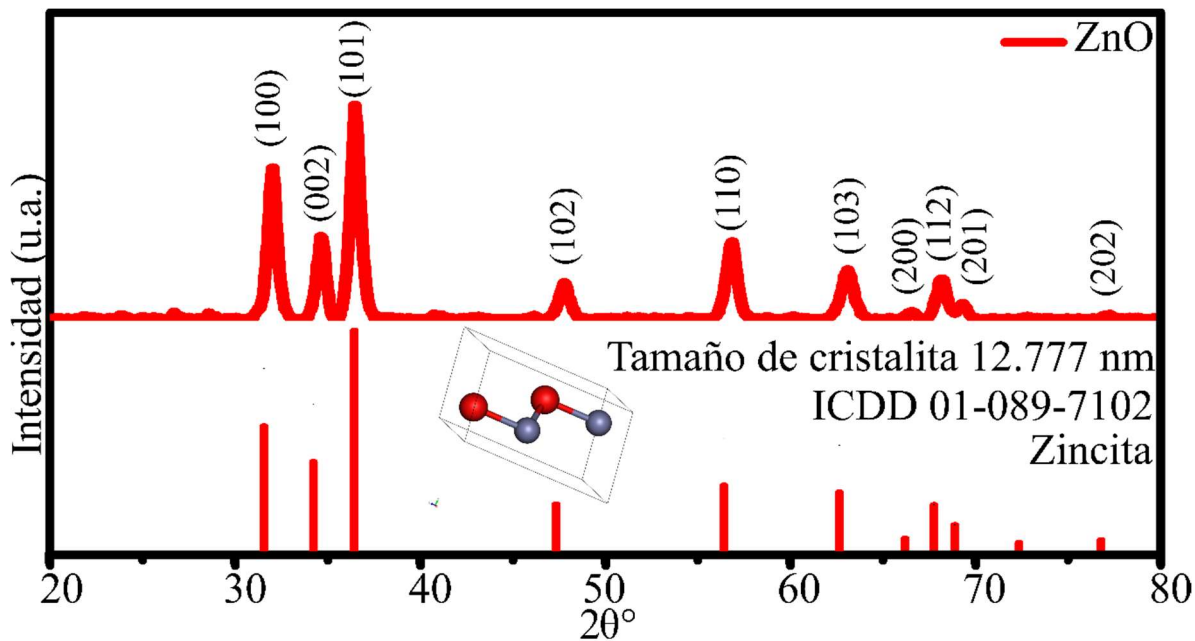


Figura 10. Patrón XRD de nanopartículas de ZnO sintetizadas por *P. philadelphia*.

5.2.1.2 XRD de nanopartículas de SnO₂

El patrón XRD de la Figura 11 muestra los picos característicos de SnO₂ en 26.81° , 28.60° , 34.11° , 34.11° , 34.11° , 51.97° , 54.97° , 58.05° , 62.11° , 64.95° , 66.20° , 73° , and 78.91° correspondiente a una fase de casiterita tetragonal con sus planos en los índices de Miller (110), (101), (111), (210), (211), (220), (002), (310), (112), (301), (202) y (321) respectivamente, acorde a la carta cristalográfica ICDD No. 01-077-0447 [119], [120].

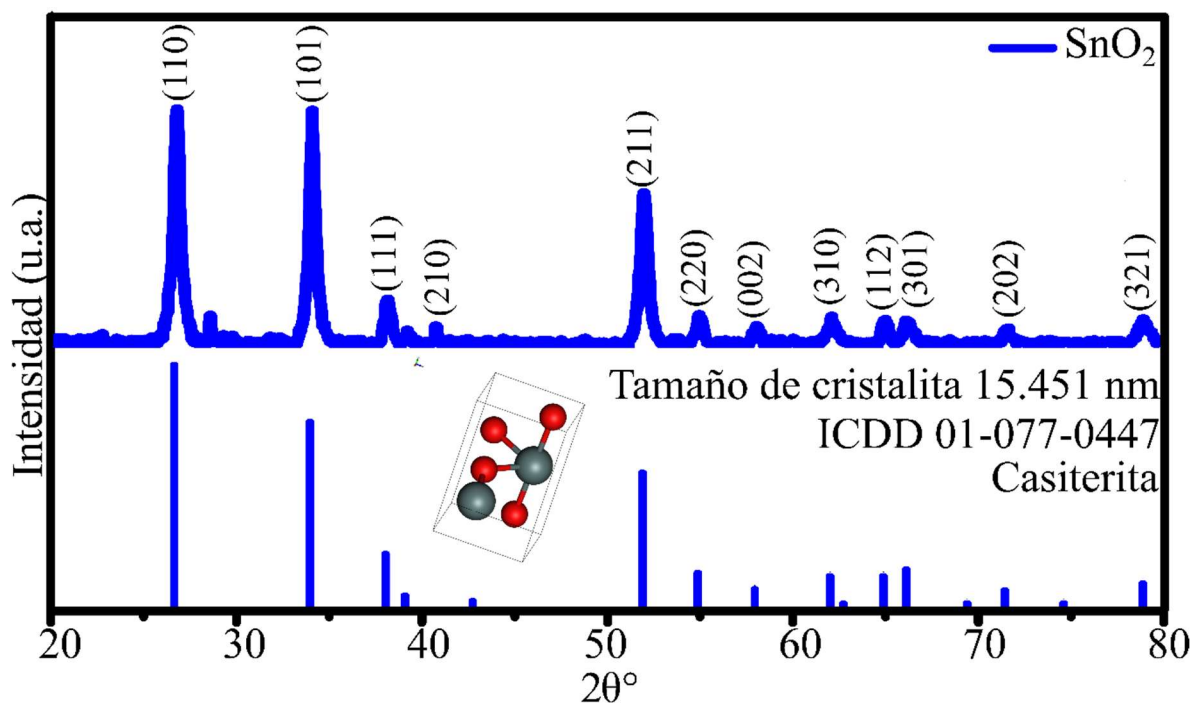


Figura 11. Patrón XRD de nanopartículas de SnO₂ sintetizadas por *P. philadelphica*.

5.2.1.3 XRD de nanopartículas de CuO

El patrón XRD de CuO en la Figura 12 confirma la formación del material buscado. Los índices de Miller en los planos (100), (002), (-111), (111), (-112), (-202), (020), (202), (-113), (022), (-311), (220), (311), y (-222), se encuentran en 32.65°, 35.65°, 35.66°, 38.88°, 46.40°, 48.88°, 53.61°, 58.43°, 61.67°, 66.15°, 66.34°, 68.17°, 72.52°, y 75.25°, respectivamente. Esto consistente a la información encontrada en la carta cristalográfica ICDD No. 00-041-0254 lo cual indica la formación de una tenorita monoclinica [121].

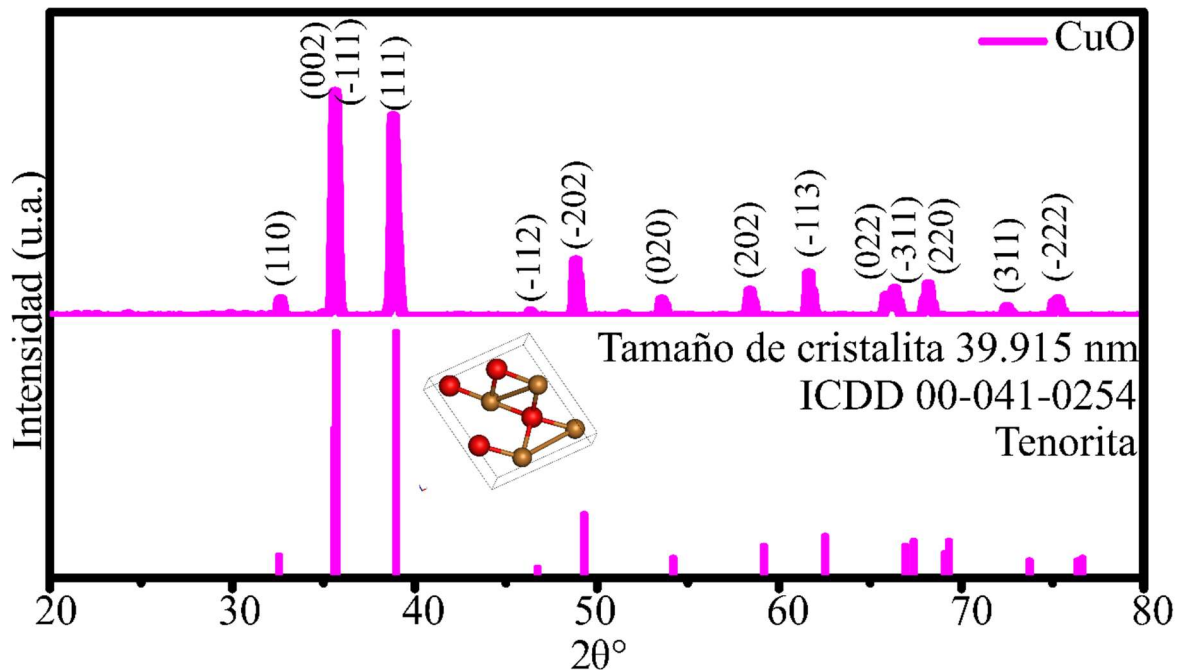


Figura 12. Patrón XRD de nanopartículas de CuO sintetizadas por *P. philadelphia*.

Para las tres nanopartículas se utilizaron diversas fórmulas para obtener información sobre su estructura cristalina. Para el tamaño de cristalito se aplicó la ecuación de Debye-Scherrer mostrada en Ecuación 7 [122]:

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta} \quad \text{Ecuación 7}$$

Los parámetros de esta ecuación son: D para tamaño de cristalito; la constante de Scherrer se denota con k y un valor de 0.94; la longitud de onda de los rayos X incidentes (λ) con un valor de 0.15406 nm; la anchura a altura media, o FWHM por sus siglas en inglés (Full Width at Half Maximum), se representa con β ; y el ángulo de Bragg (θ). Consecuentemente, el grado de cristalinidad fue calculado con la Ecuación 8 [123]:

$$X_C = \frac{A_{Cr}}{A_{Cr} + A_{am}} \times 100 \quad \text{Ecuación 8}$$

Donde X_C es el porcentaje de cristalinidad del material, el área bajo los picos cristalinos se denota con A_{Cr} , y el área de los amorfos por medio de A_{am} . Otra de las características calculadas fue la densidad de dislocación, también conocida como la formula Williamson y Smallman (Ecuación 9) [124]:

$$\delta = \frac{1}{D^2} \quad \text{Ecuación 9}$$

La densidad de dislocación se representa con δ , y D, que es el tamaño de cristalito proveniente de la ecuación Debye-Scherrer. Finalmente, la última característica obtenida fue el estrés interno que ocurre en la red cristalina, el cual explica el ensanchamiento de los picos en los patrones XRD. Este estrés es conocido como microdeformación, la cual se calcula con la fórmula representada en la Ecuación 10 [125]:

$$\varepsilon = \frac{\beta}{4 \tan \theta} \quad \text{Ecuación 10}$$

Los parámetros β y θ son los mismos utilizados en Ecuación 10, y el estrés interno es denotado por la letra ε .

Las nanopartículas de ZnO presentan el tamaño de cristalito más pequeño: 12.777 nm, lo que corresponde a su densidad de dislocación significativa de $6.125E^{-3}$; a medida que disminuye el tamaño del cristalito, aumenta la densidad de dislocación [126]. Además, las nanopartículas de ZnO muestran una excelente cristalinidad de 83.40% y una microdeformación de $9.048E^{-3}$, lo que explica el ensanchamiento de sus picos. Con un tamaño de cristalito ligeramente mayor, 15.451 nm, las nanopartículas de SnO₂ muestran una densidad de dislocación más baja de $4.188E^{-3}$. Estas nanopartículas además presentan una estructura amorfa, con una cristalinidad de 40.95%. Esto se observa en sus picos anchos, y también se refleja en su microdeformación de $10.106E^{-3}$. Por último, las nanopartículas de CuO presentaron el tamaño de cristalito mayor: 39.915 nm, y la menor densidad de dislocación, $0.627E^{-3}$, manteniendo la tendencia de a mayor tamaño de cristalito, menor la densidad de dislocación. Las nanopartículas de CuO poseen el grado más alto de cristalinidad, 84.89%, junto con la menor microdeformación de $2.962E^{-3}$ y picos más definidos en comparación a las nanopartículas de ZnO y SnO₂.

5.2.2 Microscopia electrónica de barrido (SEM) y espectroscopía de rayos X de energía dispersiva (EDX)

5.2.2.1 SEM y EDX de nanopartículas de ZnO

La Figura 13a muestra las nanopartículas de ZnO, con morfología cuasi esférica y aglomeraciones. En la Figura 13b se muestra el análisis EDX, demostrando la composición elemental de zinc y oxígeno de las nanopartículas de ZnO, y una alta concentración de carbono del extracto natural.

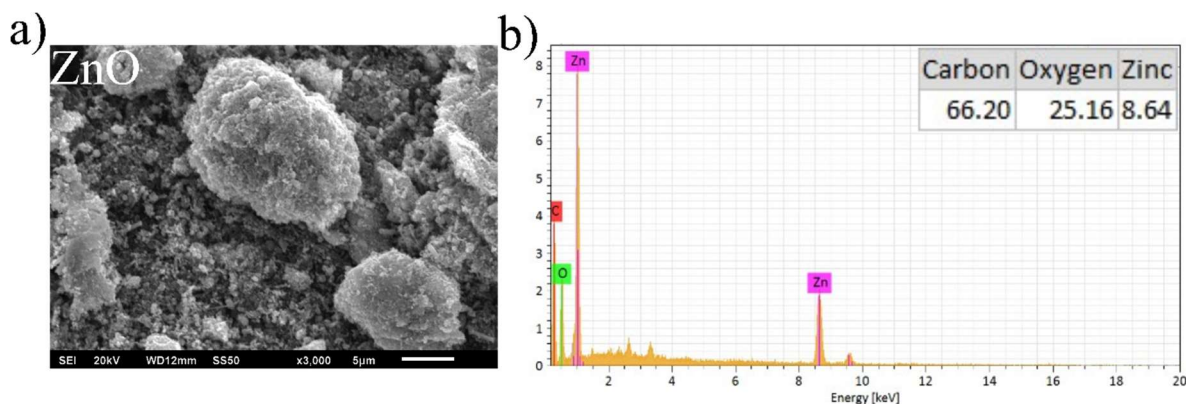


Figura 13. a) SEM, y b) EDX de las nanopartículas de ZnO.

5.2.2.2 SEM y EDX de nanopartículas de SnO₂

Las nanopartículas de SnO₂ en la Figura 14a muestran una morfología aglomerada e irregular con una superficie porosa. En la Figura 14b, el análisis EDX verifica la presencia de estaño, oxígeno de las nanopartículas y carbono del extracto natural.

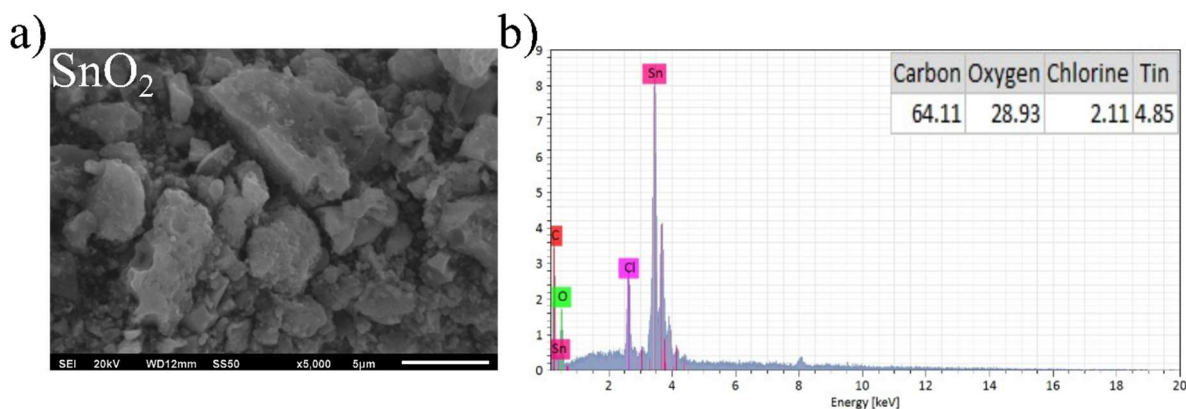


Figura 14. a) SEM, y b) EDX de las nanopartículas de SnO₂.

5.2.2.3 SEM y EDX de nanopartículas de CuO

Las nanopartículas de CuO exhiben una morfología diversa, mostrando formas cuasi esféricas y cúbicas, y una alta aglomeración en la Figura 15a. El espectro EDX también muestra las señales correspondientes a los elementos cobre, oxígeno y carbono en las nanopartículas, como se muestra en la Figura 15b.

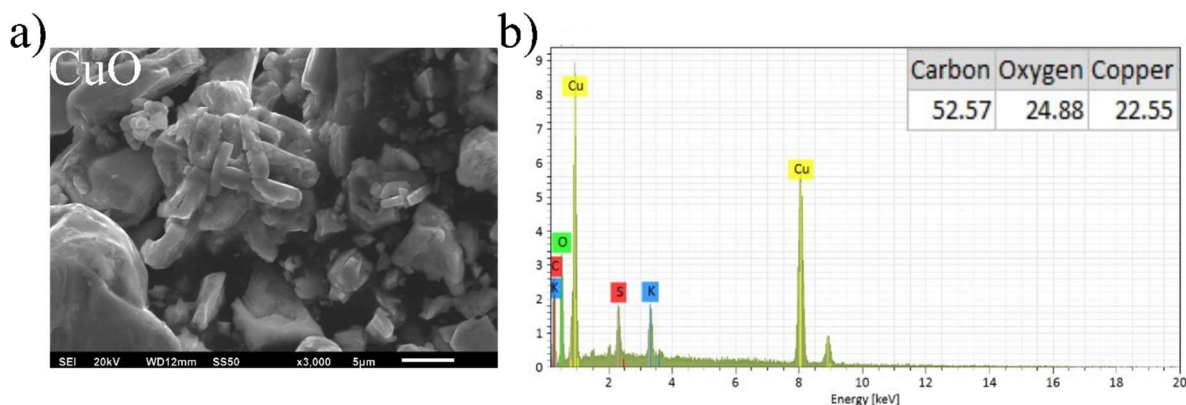


Figura 15. a) SEM, y b) EDX de las nanopartículas de CuO.

5.2.3 Microscopia electrónica de transmisión (TEM)

5.2.3.1 TEM de nanopartículas de ZnO

La Figura 16a-b ilustra el análisis TEM de las nanopartículas de ZnO obtenidas, confirmando su morfología cuasiesférica y su tendencia a formar aglomeraciones. La Figura 16c presenta un histograma de distribución de tamaños de las nanopartículas, demostrando un diámetro promedio de 12.185 nm, consistente con el tamaño de cristalito obtenido. Este tamaño es más pequeño que el reportado anteriormente con concentraciones más altas de extracto natural [127], [128]. La concentración del extracto es un factor clave que afecta al tamaño de las nanopartículas, pero esto también depende de la planta elegida, como se dijo anteriormente por Jun Xu *et al.*, en 2021 [129]. Por lo tanto, *P. philadelphica* demuestra una eficacia significativa como agente reductor para sintetizar nanopartículas de ZnO.

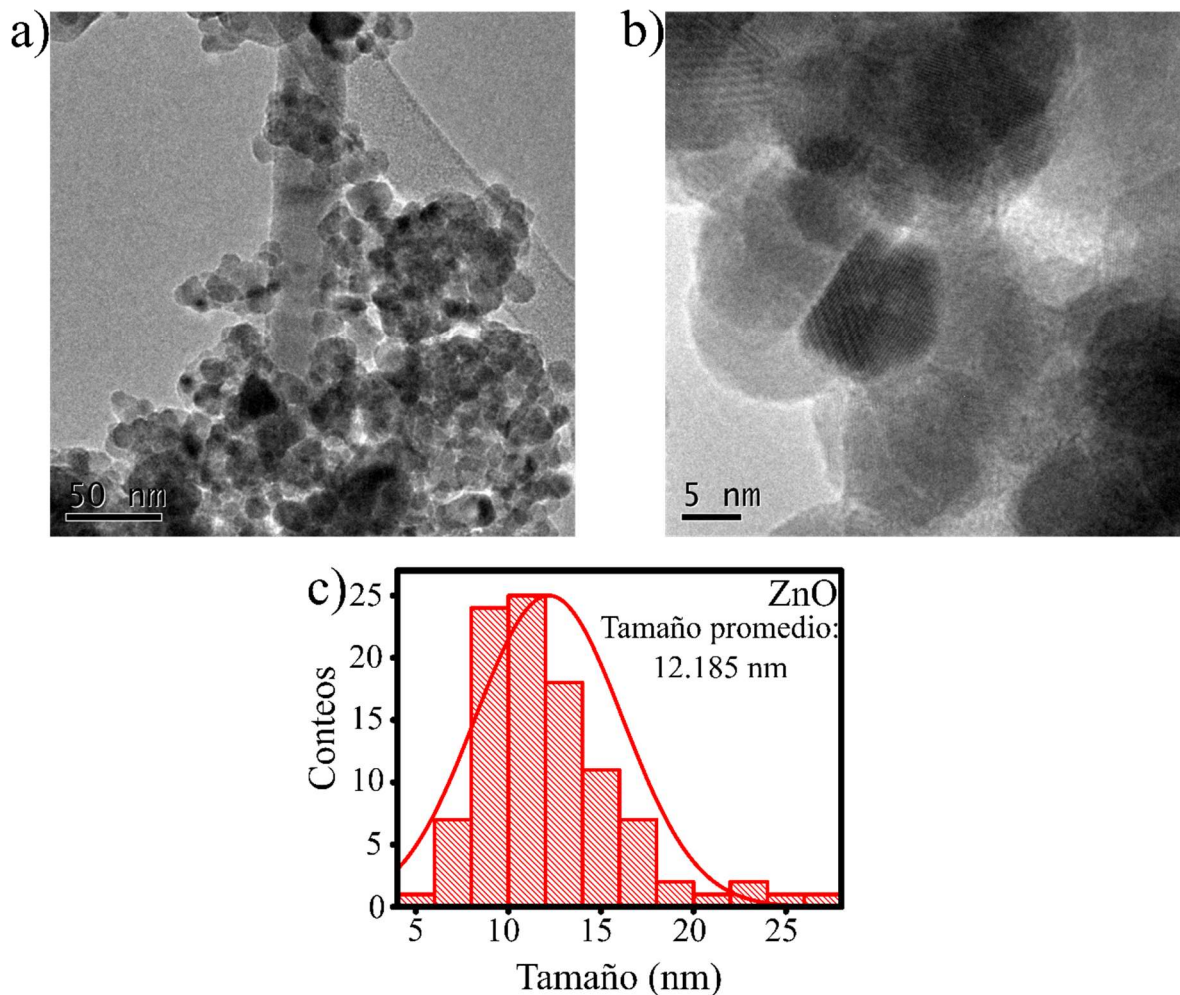


Figura 16. a-b) TEM, y b) distribución de tamaño de las nanopartículas de ZnO.

5.2.3.2 TEM de nanopartículas de SnO₂

La Figura 17a-b presenta la micrografía de las nanopartículas de SnO₂, lo cual revela una notable aglomeración de las nanopartículas y una morfología cuasiesférica. La Figura 17c muestra un histograma con distribución del tamaño de las partículas, que va de 4 nm a 16 nm, mostrando el tamaño promedio de 7.875 nm. Este tamaño de partícula se puede atribuir a dos factores principales: la concentración de extracto de *P. philadelphica* y la temperatura de calcinación. Las concentraciones de extracto más altas producen partículas más pequeñas, mientras que las temperaturas más altas conducen a partículas más grandes [130], [131].

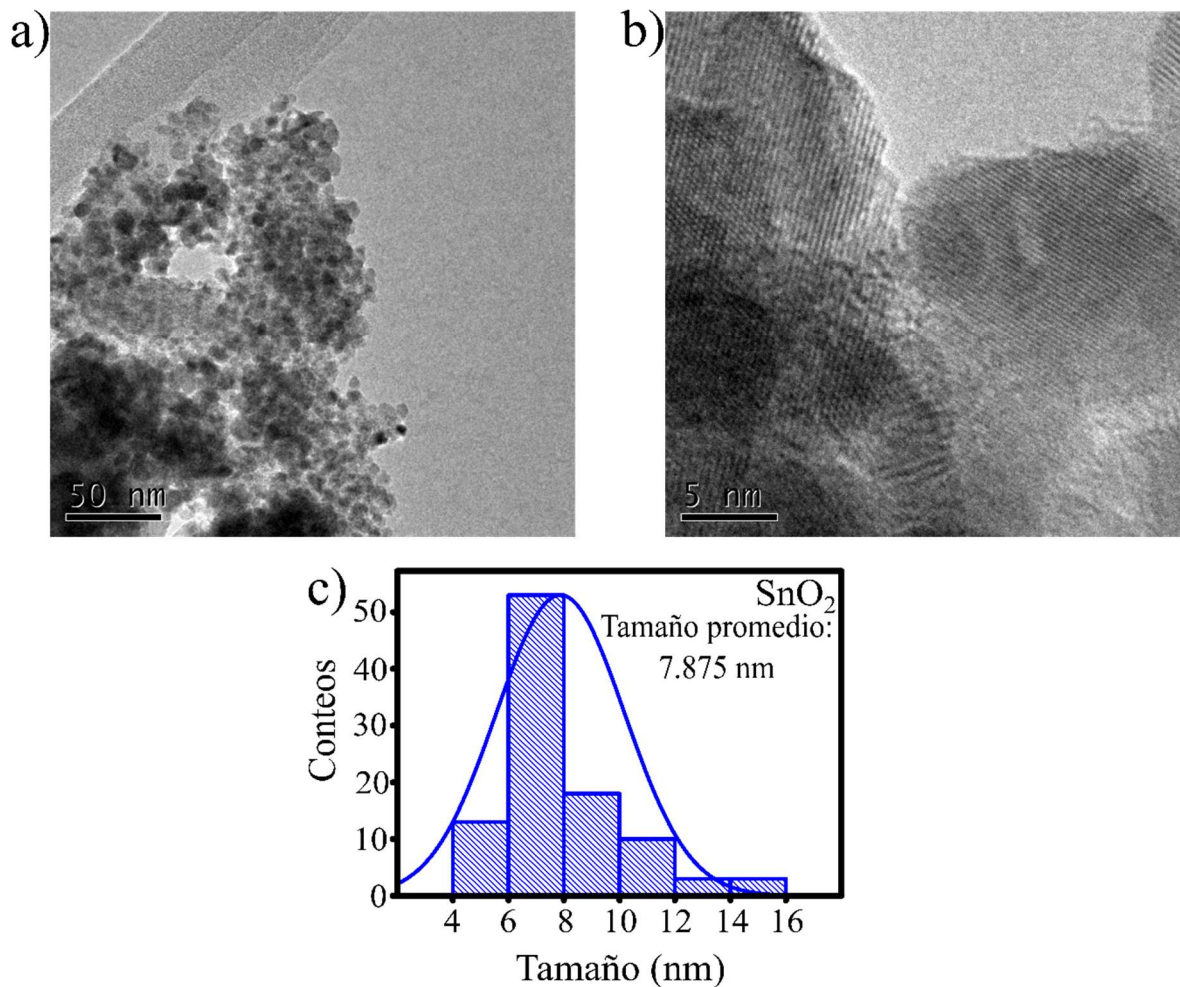


Figura 17. a-b) TEM, y b) distribución de tamaño de las nanopartículas de SnO₂.

5.2.3.3 TEM de nanopartículas de CuO

El CuO muestra un tamaño más significativo y una morfología diversa, como se muestra en la Figura 18a-b. El histograma de tamaño de distribución (Figura 18c) demuestra que el rango de tamaño va de 21.417 nm a 441.58 con un tamaño promedio de 138.517 nm. Este comportamiento sigue a otros estudios que utilizaron una mayor concentración de extracto natural para producir nanopartículas de menor tamaño, y alcanzaron una distribución cercana a los 100 nm [110], [132].

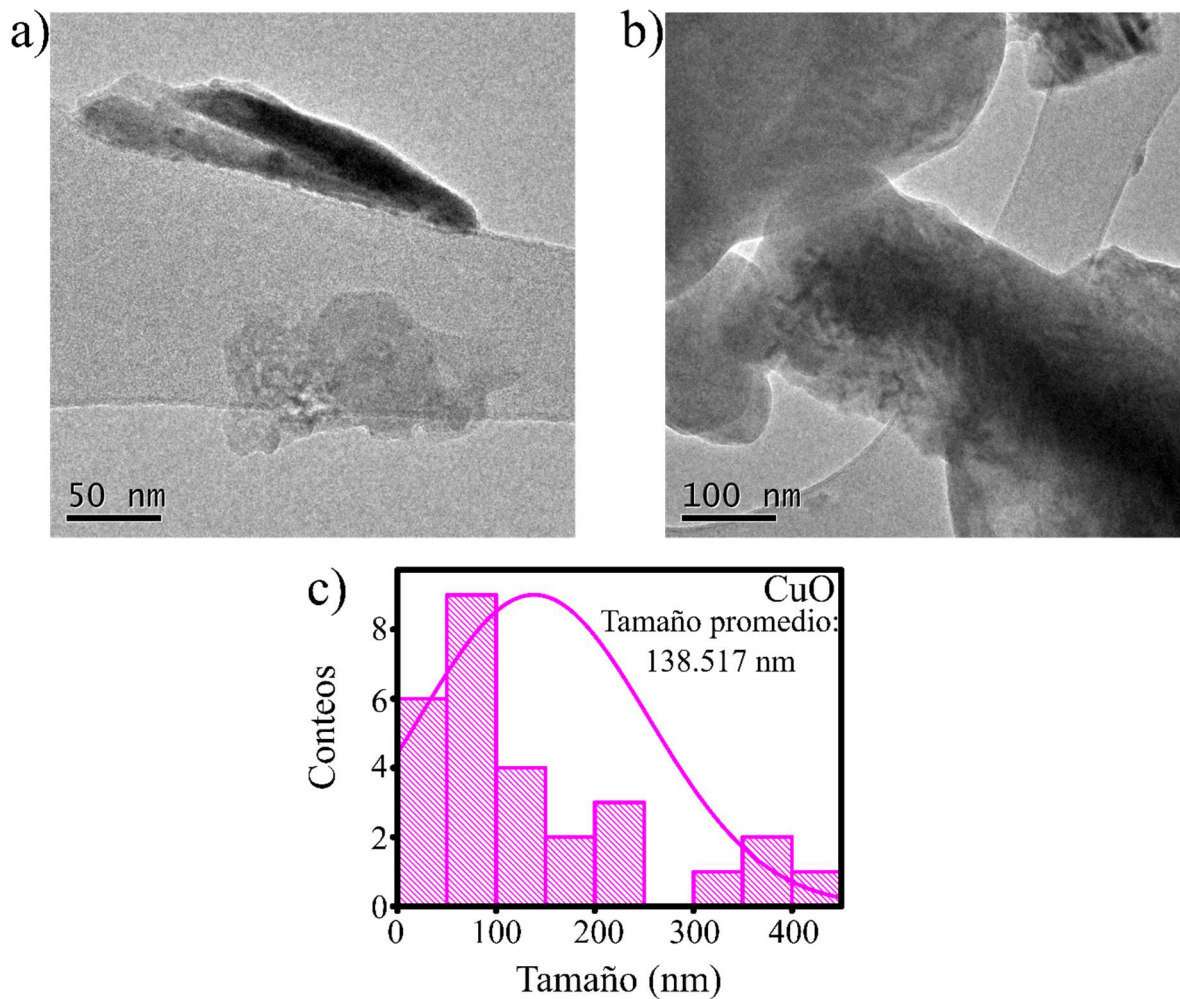


Figura 18. a-b) TEM, y b) distribución de tamaño de las nanopartículas de CuO.

En la siguiente tabla (Tabla 5) se muestran las características obtenidas por las técnicas de caracterización realizadas, esto a manera de resumen y comparación entre las tres nanopartículas sintetizadas por *P. philadelphia*.

Tabla 5. Características ópticas y estructurales de nanopartículas óxido semiconductoras obtenidas por síntesis verde.

Características	Nanopartículas óxido semiconductoras		
	ZnO	SnO ₂	CuO
Banda de absorción	365 nm	287 nm	270 nm
Banda prohibida	2.95 eV	2.7 eV	1.9 eV
Tamaño de cristalito	12.777 nm	15.451 nm	39.915 nm
Grado de cristalinidad	83.40%	40.95%	84.89%
Densidad de dislocación	6.125E ⁻³	4.188E ⁻³	0.627E ⁻³
Micro deformación	9.048E ⁻³ ε	10.106E ⁻³ ε	2.962E ⁻³ ε
Tamaño de partícula	12.185 nm	7.875 nm	138.517 nm

5.3 Actividad fotocatalítica

5.3.1 Degradación de colorantes con nanopartículas de ZnO

Se estudió la actividad fotocatalítica de las nanopartículas de ZnO sintetizadas empleando *P. philadelphica* mediante la degradación de cinco colorantes orgánicos diferentes. La eficiencia fotocatalítica de las nanopartículas de ZnO a través de un lapso de 180 minutos se ilustra en la Figura 19a, donde se presenta el porcentaje de degradación de cada colorante. La Figura 19b-f proporciona un análisis detallado de los espectros de absorción para cada colorante, mostrando sus picos de absorción característicos ubicados a 663 nm para MB, 553 nm para RhB, 617 nm para MG, 464 nm para MO y 498 nm para CR. Las nanopartículas de ZnO sintetizadas mostraron resultados sobresalientes en la degradación de los cinco colorantes orgánicos, alcanzando el: 90.36% para MB, similar a los estudios reportados anteriormente empleando nanopartículas de ZnO [133], [134]; 99.08% de degradación para RhB, logrando una degradación más significativa del contaminante en comparación con otros estudios [135], [136]; las nanopartículas de ZnO lograron una degradación de casi el 100% para MG, demostrando el gran potencial como fotocatalizador del material obtenido al tener mejores propiedades al comparar la degradación con estudios previos de fotodegradación de MG [137], [138]; MO se sometió al ensayo fotocatalítico con éxito, alcanzando una

degradación del 99.03% (Figura 19e), un comportamiento similar ha sido reportado por Maro *et al.*, en 2023 [139]; y para CR, la degradación logro el 100% [140]. Se puede observar una alta afinidad de las nanopartículas de ZnO con el colorante MG al alcanzar una alta adsorción superficial, lo que explica la alta degradación del contaminante. Debido a sus notables propiedades físicas, químicas y ópticas, las nanopartículas de ZnO presentan una actividad fotocatalítica mejorada en comparación con las nanopartículas de SnO₂ y CuO obtenidas utilizando *P. philadelphica*.

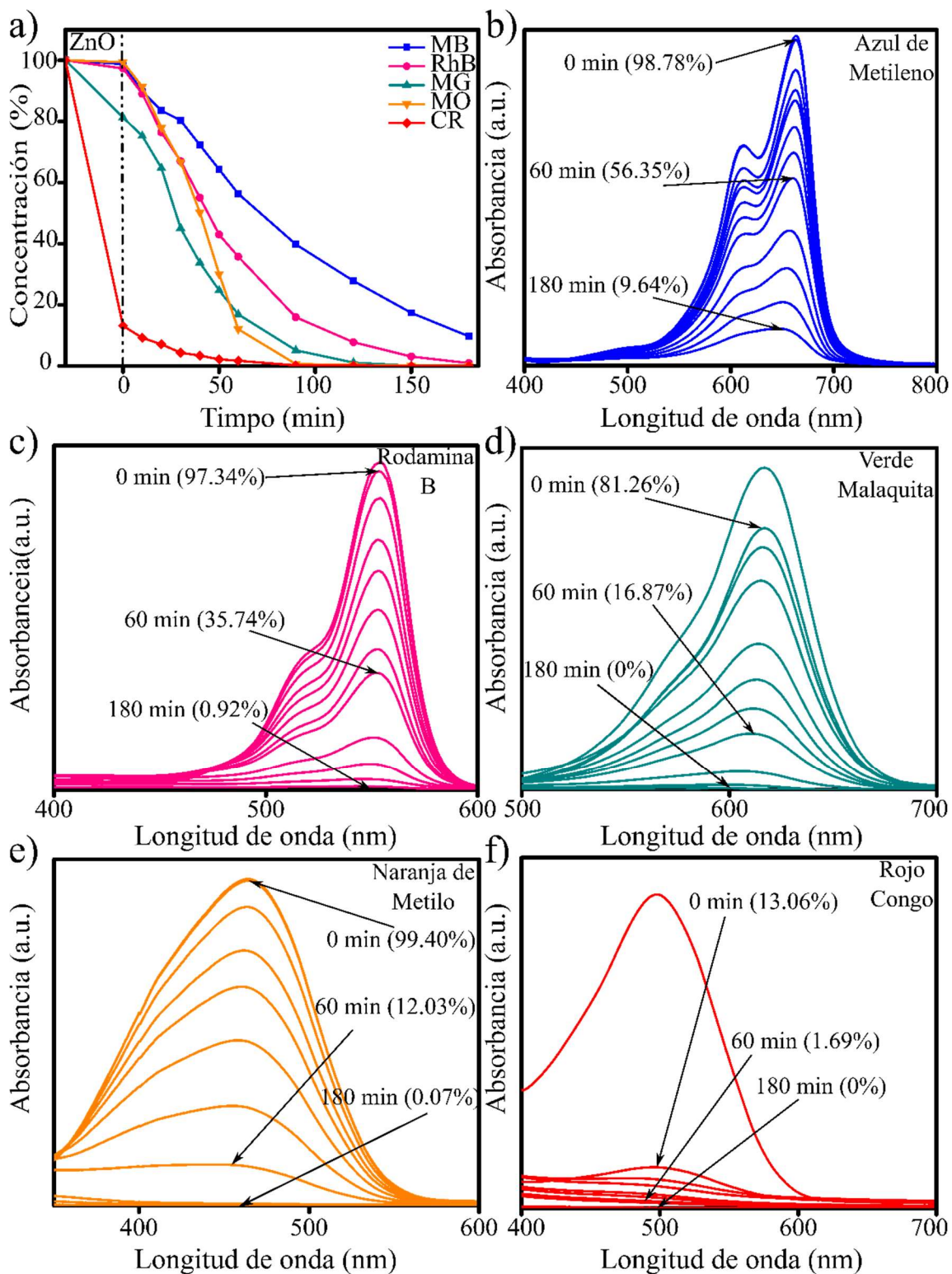


Figura 19. a) Degradación del colorante con nanopartículas de ZnO a través del tiempo, b) espectro de degradación MB, c) espectro de degradación RhB, d) espectro de degradación MG, e) Espectro de degradación MO y f) espectro de degradación CR.

5.3.2 Degradación de colorantes con nanopartículas de SnO₂

Las nanopartículas de SnO₂ se utilizaron como fotocatalizadores para eliminar múltiples tintes orgánicos en presencia de luz ultravioleta. La eficiencia de degradación durante 180 min se muestra en la Figura 20a. Los diferentes picos de absorción de los colorantes se encuentran a 663 nm, 553 nm, 617 nm, 464 nm y 498 nm para MB, RhB, MG, MO y CR, respectivamente. La disminución de la banda de absorción analizada por espectroscopia UV-Vis demuestra la degradación del contaminante. Entre los colorantes analizados, las nanopartículas sintetizadas empleando *P. philadelphia* exhiben una notable eficiencia de degradación para RhB, MG y MO, logrando una degradación final de 99.1%, 99.35% y 90.8%, respectivamente, como se muestra en la Figura 20c-e [58], [141]. Por otro lado, el rendimiento de las nanopartículas de SnO₂ sintetizadas es ligeramente inferior para MB y CR, alcanzando una degradación final de 68.33% y 70.96%, respectivamente, como se muestra en la Figura 20b,f [142], [143]. Una evaluación comparativa sugiere que las nanopartículas de SnO₂ exhiben una eficiencia ligeramente menor que las nanopartículas de ZnO obtenidas. La variación en la actividad fotocatalítica de los materiales está directamente relacionada con las propiedades estructurales. Se puede observar un tamaño de cristalito más pequeño para las nanopartículas de ZnO, mientras que las nanopartículas de SnO₂ tienen un tamaño de cristalito mayor, según los resultados obtenidos por XRD. El efecto del tamaño del cristalito sobre la actividad fotocatalítica de las nanopartículas ha sido reportado previamente, como el caso de Becker *et al.*, en 2011, donde se sintetizaron materiales con diferentes tamaños de cristalitos variando el solvente utilizado durante el proceso de síntesis, y se estudió la influencia del tamaño del cristalito en la fotodegradación del RhB [144]. Por otro lado, en la sección de TEM, se puede observar una aglomeración más significativa para las nanopartículas de SnO₂ en comparación con las nanopartículas de ZnO sintetizadas, lo que indica una menor cantidad de sitios activos que afectan significativamente la actividad fotocatalítica de las nanopartículas.

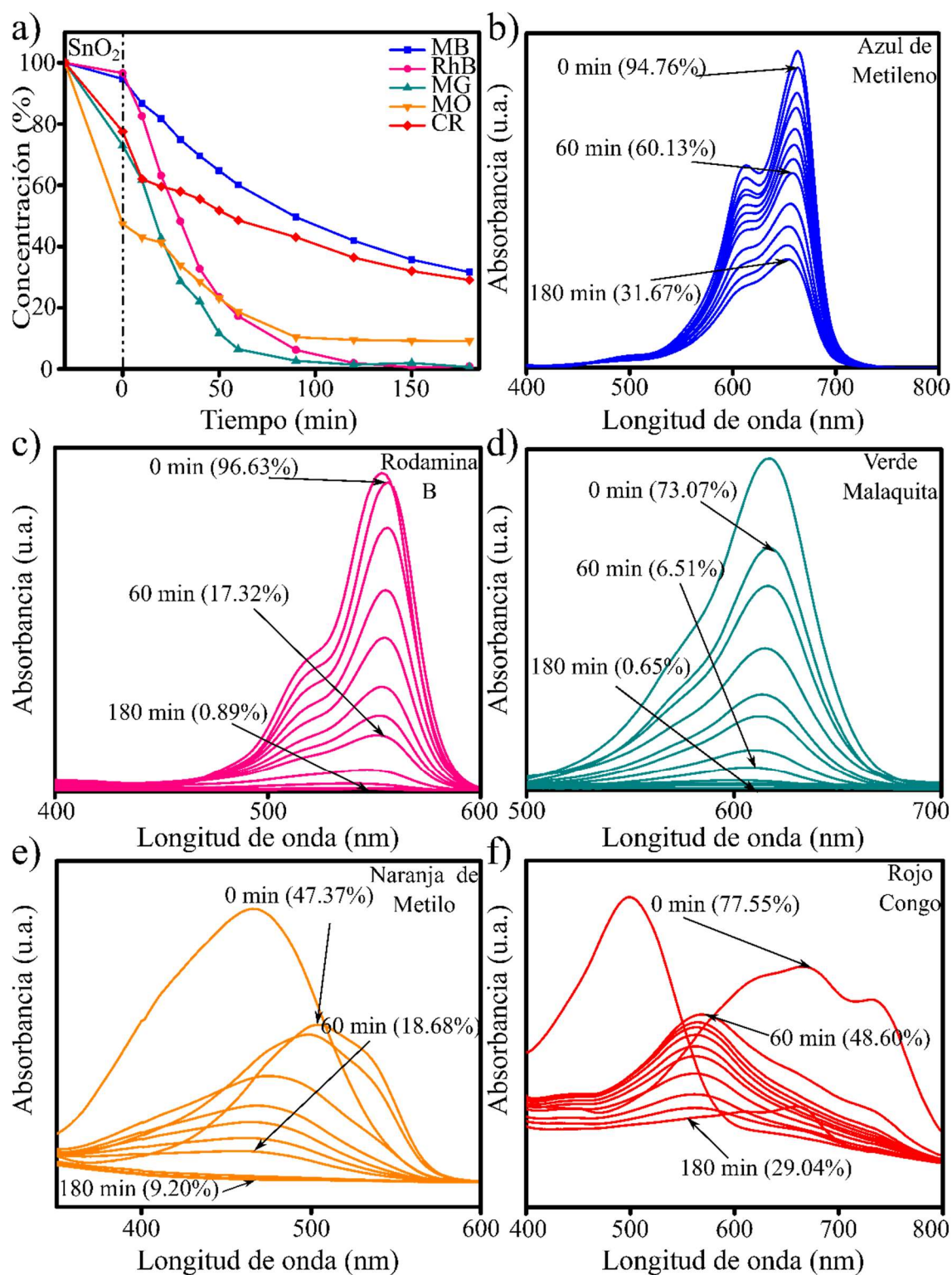


Figura 20. a) Degradación del colorante con nanopartículas de SnO₂ a través del tiempo, b) espectro de degradación MB, c) espectro de degradación RhB, d) espectro de degradación MG, e) Espectro de degradación MO y f) espectro de degradación CR.

5.3.3 Degradación de colorantes con nanopartículas de CuO

Se estudió la actividad fotocatalítica de las nanopartículas de CuO sintetizadas mediante el empleo de *P. philadelphica* mediante la degradación de múltiples colorantes orgánicos bajo radiación UV. El proceso de degradación se supervisó durante 180 min, como se ilustra en la Figura 21a. Se observa una disminución notable y continua en los espectros de absorción. Esta disminución indica la eliminación de contaminantes, mostrando el potencial fotocatalítico de las nanopartículas sintetizadas. La Figura 21b-f muestra los espectros de absorción de cada colorante, mostrando los picos de absorción característicos para MB, RhB, MG, MO y CR, ubicados a 663 nm, 553 nm, 617 nm, 454 nm y 498 nm, respectivamente. Las nanopartículas de CuO exhiben una degradación moderada frente a MB y RhB, logrando una degradación final de 41.19% y 68.62%, como se muestra en las Figuras 21b y c, respectivamente. Ha sido ampliamente estudiado y reportado que un tamaño de partícula más pequeño da como resultado sitios más activos, mejorando la actividad fotocatalítica de las nanopartículas. El gran tamaño de las nanopartículas de CuO sintetizadas reduce los sitios activos y en consecuencia, una actividad fotocatalítica limitada en comparación con los estudios de fotocatálisis con nanopartículas de CuO reportados previamente [145], [146]. Por otro lado, las nanopartículas de CuO demuestran una alta eficiencia de degradación para MG, MO y CR, como se ilustra en la Figura 21d-f, logrando un 93.73%, 99.99% y 96.98%, respectivamente. Estos resultados son comparables a los estudios reportados previamente [147], [148]. Además de la actividad fotocatalítica, también se analizó la capacidad de adsorción de las nanopartículas de CuO en condiciones de oscuridad, exhibiendo una tasa de adsorción sustancial del 54% en la superficie del material, lo que indica una fuerte afinidad entre las nanopartículas de CuO y las moléculas de CR en ausencia de luz. Se presenta una tabla comparativa (Tabla 6) como resumen de los resultados de degradación, esto ofrece una mejor visión del rendimiento de las nanopartículas semiconductoras de ZnO, SnO₂, y CuO, al usar *P. philadelphica* como agente estabilizador y sus aplicaciones para la remoción de diversos contaminantes orgánicos.

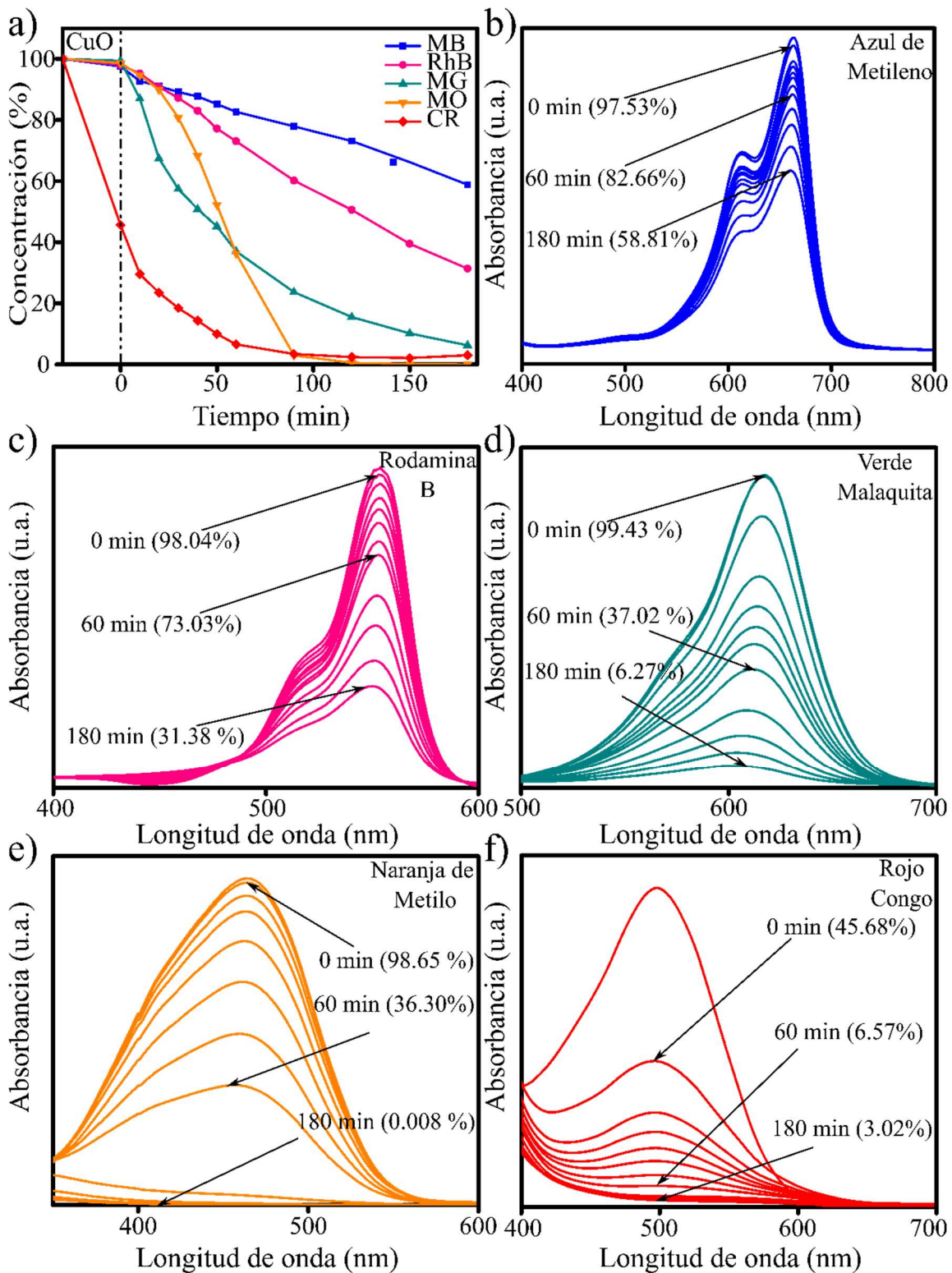


Figura 21. a) Degradación del colorante con nanopartículas de CuO a través del tiempo, b) espectro de degradación MB, c) espectro de degradación RhB, d) espectro de degradación MG, e) Espectro de degradación MO y f) espectro de degradación CR.

Tabla 6. Resultados de degradación de colorantes orgánicos.

Colorante	Porcentaje de degradación		
	ZnO	SnO ₂	CuO
MB	90.36%	68.33%	41.19%
RhB	99.08%	99.11%	68.62%
MG	100%	99.35%	93.73%
MO	99.03%	90.80%	99.99%
CR	100%	70.96%	96.98%

5.3.4 Modelo de cinética Langmuir-Hinshelwood (L-H)

El modelo cinético de pseudo primer orden L-H es ampliamente reconocido por representar la degradación de colorantes orgánicos con mayor precisión [149]. Consecuentemente, este modelo es utilizado en este estudio siguiendo la ecuación (Ecuación 11):

$$\ln\left(\frac{C_t}{C_0}\right) = -Kt \quad \text{Ecuación 11}$$

Donde C_t representa la concentración a un tiempo dado, C_0 es la concentración inicial, t denota el tiempo (en minutos), y K es la tasa de cambio de concentración, la cual es la pendiente de la ecuación.

La Figura 22 ilustra la aplicación del modelo a las tres nanopartículas para cinco colorantes orgánicos. Se demuestra una pendiente positiva, lo que indica que la adsorción en los sitios activos del catalizador aún no ha alcanzado un punto de saturación. Además, el modelo muestra una correlación significativa. Por lo tanto, se descartaron otros órdenes cinéticos, como el pseudo segundo orden común en la fotocatalisis [150]. En la Tabla 7, se muestran las constantes de velocidad del estudio; las nanopartículas de ZnO demuestran un rendimiento superior en la degradación de MB, MG y CR en comparación con las otras dos nanopartículas. Las de SnO₂ exhibieron una tasa más alta para RhB, mientras que las nanopartículas de CuO lo hicieron para MO. Por lo tanto, el análisis cinético se alinea con los datos de la sección anterior y demuestra un mejor rendimiento general de las nanopartículas de ZnO.

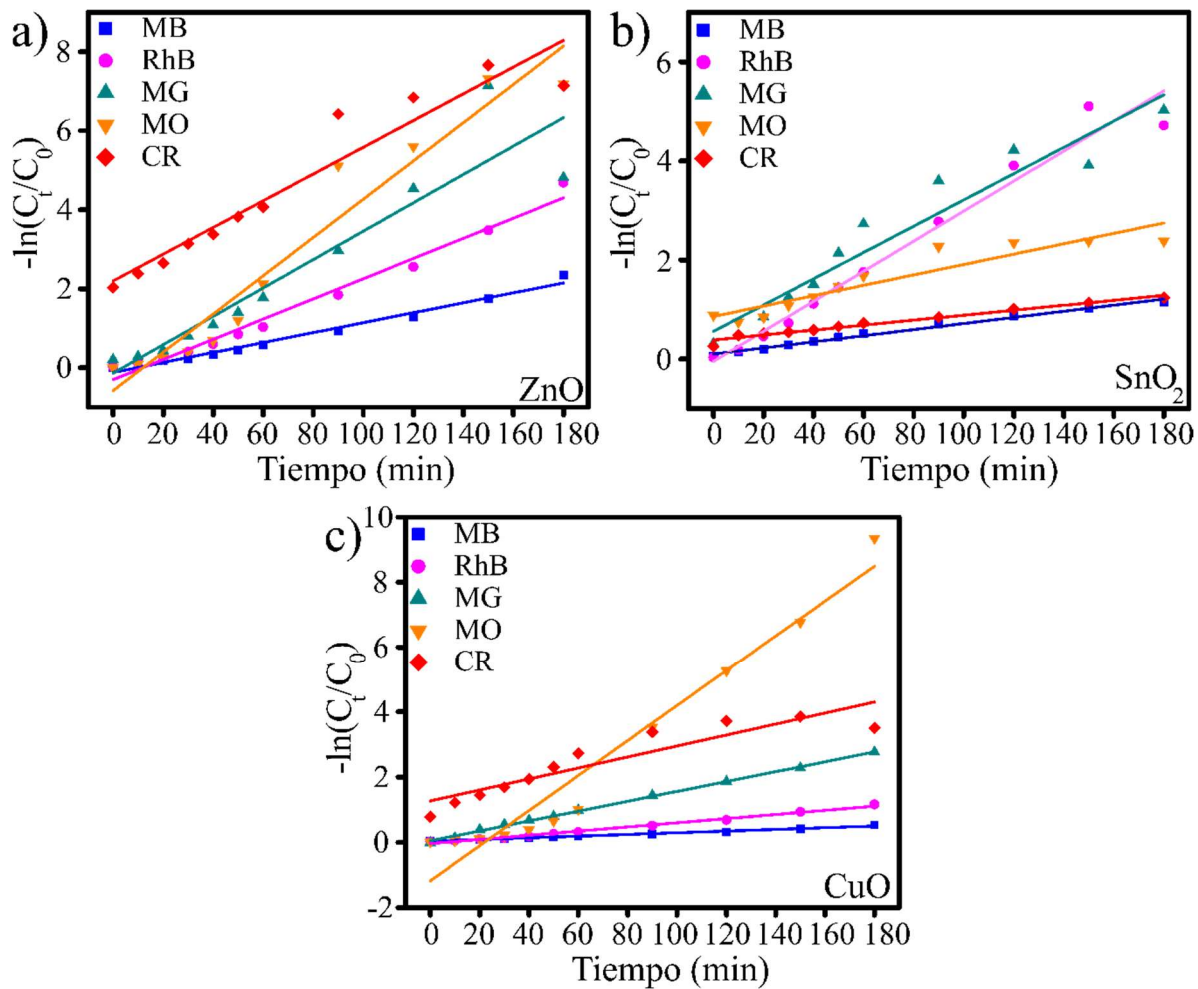


Figura 22. Modelo cinético Langmuir-Hinshelwood de degradación contra tiempo de nanopartículas de a) ZnO, b) SnO₂, y c) CuO.

Tabla 7. Constantes de degradación para cinco colorantes (MB, RhB, MG, MO y CR) con nanopartículas de ZnO, SnO₂ y CuO.

Colorante	K(min ⁻¹)		
	ZnO	SnO ₂	CuO
MB	0.0126	0.0061	0.0026
RhB	0.0255	0.0303	0.0064
MG	0.0359	0.0265	0.0151
MO	0.0484	0.0104	0.0537
CR	0.0338	0.005	0.0168

5.4 Mecanismo de fotocatalisis

La Figura 23 ilustra el mecanismo fotocatalítico de las nanopartículas semiconductoras. En este proceso, los fotones dan energía al catalizador, y cuando esta energía supera la banda prohibida del semiconductor, conduce a la fotogeneración de pares electrón-hueco (e⁻/h⁺); La pareja puede pasar por recombinación o interactuar con las moléculas en su presencia. Este fenómeno ocurre en la superficie de las nanopartículas, donde las interacciones con los colorantes orgánicos se facilitan a través de reacciones redox. En última instancia, esto promueve la foto descomposición de los colorantes a través de la generación de radicales hidroxilos [151], [152].

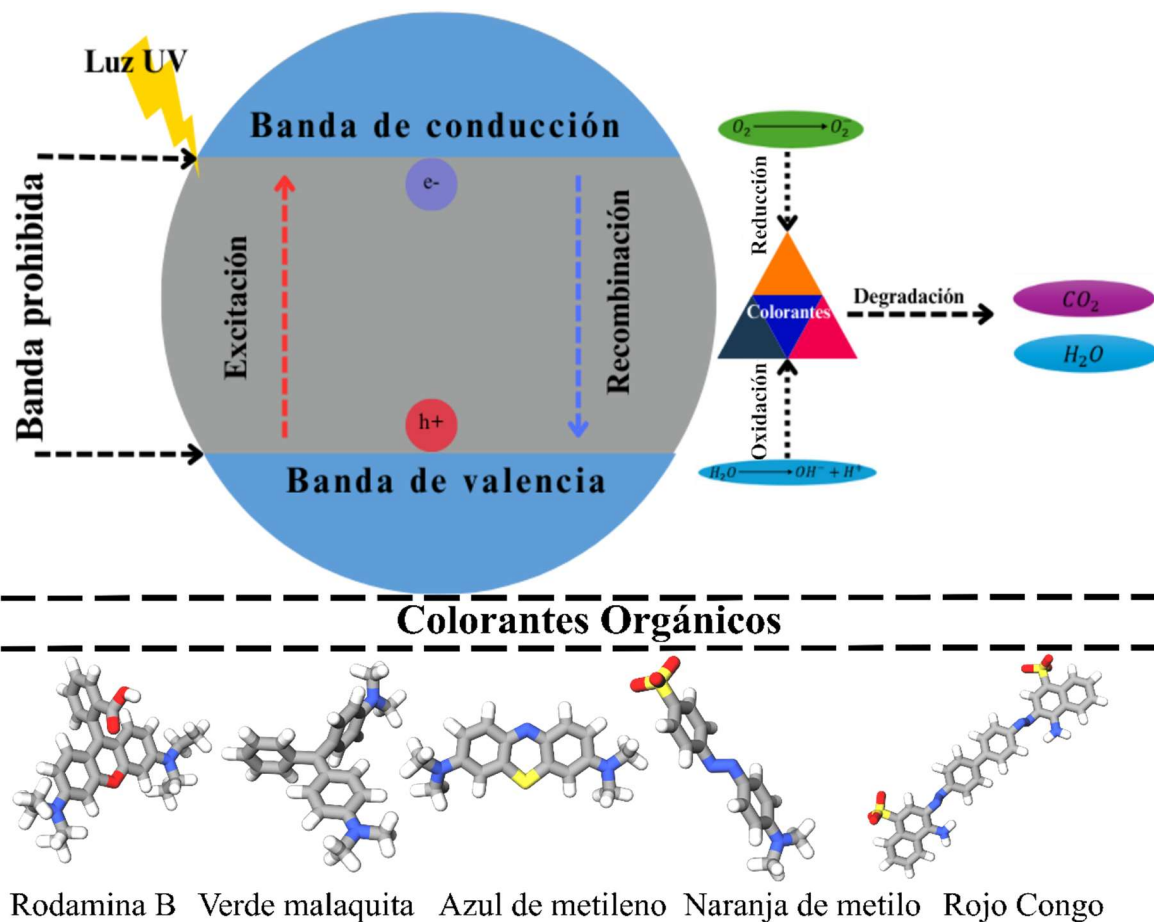


Figura 23. Mecanismo de degradación fotocatalítica.

Capítulo 6

Conclusión

6. Conclusión

Este trabajo se demostró una nueva ruta de síntesis ecológica de nanopartículas de ZnO, SnO₂ y CuO utilizando *Physalis philadelphica*; diversas técnicas de caracterización confirmaron la formación de nanopartículas. La espectroscopía de UV-Vis mostró bandas de las nanopartículas de ZnO, SnO₂ y CuO en 365 nm, 287 nm y 270 nm, respectivamente, que son características de estos materiales. Además, en el gráfico TAUC se determinaron valores de 2.95 eV (ZnO), 2.7 eV (SnO₂) y 1.9 eV (CuO) para las nanopartículas. Se utilizó la espectroscopia FT-IR para identificar los principales grupos funcionales presentes en el extracto de *Physalis philadelphica*; el análisis aplicado a las nanopartículas mostró enlaces metal-oxígeno a 576 cm⁻¹, aproximadamente 609 cm⁻¹ y aproximadamente 415 cm⁻¹ para ZnO, SnO₂ y CuO, respectivamente. Estos valores se asemejan a los que se encuentran en otros estudios. El análisis de difracción de rayos X reveló las estructuras cristalinas de las tres nanopartículas semiconductoras: zincita hexagonal (ZnO), casiterita tetragonal (SnO₂) y tenorita monoclinica (CuO). Los tamaños de cristalito calculados fueron 12.777 nm para ZnO, 15.451 nm para SnO₂ y 39.915 nm para CuO, determinados mediante la ecuación de Debye-Scherrer. Las técnicas TEM y SEM revelaron que las nanopartículas de ZnO tenían una forma cuasiesférica, cierta aglomeración y un tamaño promedio de 12.185 nm. Las nanopartículas de SnO₂ también exhibieron aglomeración y una forma cuasiesférica, pero con un tamaño promedio menor de 7.875 nm y una superficie porosa e irregular. En contraste, las nanopartículas de CuO mostraron una morfología irregular con aglomeraciones y fueron las más grandes de este estudio, con un promedio de 138.517 nm de tamaño. Finalmente, las propiedades fotocatalíticas de las nanopartículas de ZnO, SnO₂ y CuO demuestran un excelente rendimiento en la degradación de los cinco colorantes orgánicos. Este proceso redujo eficazmente la concentración de estos colorantes. Además, el método de síntesis verde utilizando *Physalis philadelphica*, que contiene fitoquímicos beneficiosos, sirve como un excelente candidato para la producción ecológica de nanopartículas semiconductoras destinados a degradar tintes orgánicos.

Capítulo 7

Referencias

7. Referencias

- [1] G. Mendoza Uribe y J. L. Rodríguez-López, “La nanociencia y la nanotecnología: una revolución en curso”, *Perfiles Latinoam.*, vol. 14, núm. 29, pp. 161–186, jun. 2007.
- [2] 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.
- [3] M. H. Fulekar, *Nanotechnology: importance & applications*, Repr. New Delhi: I. K. International Publishing House Pvt., 2011.
- [4] “Nanomaterials Market Size, Share And Growth Report, 2030”. Consultado: el 1 de abril de 2025. [En línea]. Disponible en: <https://www.grandviewresearch.com/industry-analysis/nanotechnology-and-nanomaterials-market>
- [5] P. Pramanik, P. Krishnan, A. Maity, N. Mridha, A. Mukherjee, y V. Rai, “Application of Nanotechnology in Agriculture”, en *Environmental Nanotechnology Volume 4*, N. Dasgupta, S. Ranjan, y E. Lichtfouse, Eds., Cham: Springer International Publishing, 2020, pp. 317–348. doi: 10.1007/978-3-030-26668-4_9.
- [6] P. K. Sharma *et al.*, “Nanotechnology and its application: a review”, en *Nanotechnology in Cancer Management*, Elsevier, 2021, pp. 1–33. doi: 10.1016/B978-0-12-818154-6.00010-X.
- [7] A. Aghababai Beni y H. Jabbari, “Nanomaterials for Environmental Applications”, *Results Eng.*, vol. 15, p. 100467, sep. 2022, doi: 10.1016/j.rineng.2022.100467.
- [8] A. Haleem, M. Javaid, R. P. Singh, S. Rab, y R. Suman, “Applications of nanotechnology in medical field: a brief review”, *Glob. Health J.*, vol. 7, núm. 2, pp. 70–77, jun. 2023, doi: 10.1016/j.glohj.2023.02.008.
- [9] S. Malik, K. Muhammad, y Y. Waheed, “Nanotechnology: A Revolution in Modern Industry”, *Molecules*, vol. 28, núm. 2, p. 661, ene. 2023, doi: 10.3390/molecules28020661.
- [10] M. Guerrero, *El agua*. Fondo de Cultura Económica, 2012.
- [11] @NatGeoES, “La contaminación del agua constituye una crisis mundial creciente. Esto es lo que hay que saber.”, National Geographic. Consultado: el 13 de marzo de 2025. [En línea]. Disponible en: <https://www.nationalgeographic.es/medio-ambiente/contaminacion-del-agua>
- [12] S. H. Hassan Al-Taai, “Water pollution Its causes and effects”, *IOP Conf. Ser. Earth Environ. Sci.*, vol. 790, núm. 1, p. 012026, jun. 2021, doi: 10.1088/1755-1315/790/1/012026.
- [13] T. Adane, A. T. Adugna, y E. Alemayehu, “Textile Industry Effluent Treatment Techniques”, *J. Chem.*, vol. 2021, pp. 1–14, jul. 2021, doi: 10.1155/2021/5314404.
- [14] L. A. Castillo-Suárez, A. G. Sierra-Sánchez, I. Linares-Hernández, V. Martínez-Miranda, y E. A. Teutli-Sequeira, “A critical review of textile industry wastewater: green technologies for the removal of indigo dyes”, *Int. J. Environ. Sci. Technol.*, vol. 20, núm. 9, pp. 10553–10590, sep. 2023, doi: 10.1007/s13762-023-04810-2.
- [15] W. H. Glaze, J.-W. Kang, y D. H. Chapin, “The Chemistry of Water Treatment Processes Involving Ozone, Hydrogen Peroxide and Ultraviolet Radiation”, *Ozone Sci. Eng.*, vol. 9, núm. 4, pp. 335–352, sep. 1987, doi: 10.1080/01919518708552148.
- [16] R. Andreozzi, “Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery”, *Catal. Today*, vol. 53, núm. 1, pp. 51–59, oct. 1999, doi: 10.1016/S0920-5861(99)00102-9.

- [17] A. Babu Ponnusami *et al.*, “Advanced oxidation process (AOP) combined biological process for wastewater treatment: A review on advancements, feasibility and practicability of combined techniques”, *Environ. Res.*, vol. 237, p. 116944, nov. 2023, doi: 10.1016/j.envres.2023.116944.
- [18] L. Wang y J. Yu, “Principles of photocatalysis”, en *Interface Science and Technology*, vol. 35, Elsevier, 2023, pp. 1–52. doi: 10.1016/B978-0-443-18786-5.00002-0.
- [19] R. Priya *et al.*, “Comparative studies of crystal violet dye removal between semiconductor nanoparticles and natural adsorbents”, *Optik*, vol. 206, p. 164281, mar. 2020, doi: 10.1016/j.ijleo.2020.164281.
- [20] A. D. Terna, E. E. Elemike, J. I. Mbonu, O. E. Osafire, y R. O. Ezeani, “The future of semiconductors nanoparticles: Synthesis, properties and applications”, *Mater. Sci. Eng. B*, vol. 272, p. 115363, oct. 2021, doi: 10.1016/j.mseb.2021.115363.
- [21] S. Yadav *et al.*, “A review on degradation of organic dyes by using metal oxide semiconductors”, *Environ. Sci. Pollut. Res.*, vol. 30, núm. 28, pp. 71912–71932, may 2022, doi: 10.1007/s11356-022-20818-6.
- [22] D. Ziental *et al.*, “Titanium Dioxide Nanoparticles: Prospects and Applications in Medicine”, *Nanomaterials*, vol. 10, núm. 2, p. 387, feb. 2020, doi: 10.3390/nano10020387.
- [23] D. Dodoo-Arhin, T. Asiedu, B. Agyei-Tuffour, E. Nyankson, D. Obada, y J. M. Mwabora, “Photocatalytic degradation of Rhodamine dyes using zinc oxide nanoparticles”, *Mater. Today Proc.*, vol. 38, pp. 809–815, 2021, doi: 10.1016/j.matpr.2020.04.597.
- [24] V. M. *et al.*, “Comparison of sunlight-driven photocatalytic activity of semiconductor metal oxides of tin oxide and cadmium oxide nanoparticles”, *Optik*, vol. 217, p. 164878, sep. 2020, doi: 10.1016/j.ijleo.2020.164878.
- [25] A. M. Negrescu, M. S. Killian, S. N. V. Raghu, P. Schmuki, A. Mazare, y A. Cimpean, “Metal Oxide Nanoparticles: Review of Synthesis, Characterization and Biological Effects”, *J. Funct. Biomater.*, vol. 13, núm. 4, p. 274, dic. 2022, doi: 10.3390/jfb13040274.
- [26] P. Anastas y N. Eghbali, “Green Chemistry: Principles and Practice”, *Chem Soc Rev*, vol. 39, núm. 1, pp. 301–312, 2010, doi: 10.1039/B918763B.
- [27] H. Sadiq *et al.*, “Green synthesis of ZnO nanoparticles from *Syzygium cumini* leaves extract with robust photocatalysis applications”, *J. Mol. Liq.*, vol. 335, p. 116567, ago. 2021, doi: 10.1016/j.molliq.2021.116567.
- [28] S. Vasantharaj *et al.*, “Enhanced photocatalytic degradation of water pollutants using bio-green synthesis of zinc oxide nanoparticles (ZnO NPs)”, *J. Environ. Chem. Eng.*, vol. 9, núm. 4, p. 105772, ago. 2021, doi: 10.1016/j.jece.2021.105772.
- [29] T. S. Aldeen, H. E. Ahmed Mohamed, y M. Maaza, “ZnO nanoparticles prepared via a green synthesis approach: Physical properties, photocatalytic and antibacterial activity”, *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 160, p. 110313, ene. 2022, doi: 10.1016/j.jpcs.2021.110313.
- [30] K. C. Suresh, S. Surendhiran, P. Manoj Kumar, E. Ranjth Kumar, Y. A. S. Khadar, y A. Balamurugan, “Green synthesis of SnO₂ nanoparticles using *Delonix elata* leaf extract: Evaluation of its structural, optical, morphological and photocatalytic properties”, *SN Appl. Sci.*, vol. 2, núm. 10, p. 1735, oct. 2020, doi: 10.1007/s42452-020-03534-z.

- [31] R. Rathinabala *et al.*, “Sun light-assisted enhanced photocatalytic activity and cytotoxicity of green synthesized SnO₂ nanoparticles”, *Inorg. Chem. Commun.*, vol. 143, p. 109783, sep. 2022, doi: 10.1016/j.inoche.2022.109783.
- [32] N. M. Al-Enazi, S. Alwakeel, y E. Alhomaiddi, “Photocatalytic and biological activities of green synthesized SnO₂ nanoparticles using *Chlorella vulgaris*”, *J. Appl. Microbiol.*, vol. 133, núm. 6, pp. 3265–3275, dic. 2022, doi: 10.1111/jam.15607.
- [33] S. Aroob *et al.*, “Green Synthesis and Photocatalytic Dye Degradation Activity of CuO Nanoparticles”, *Catalysts*, vol. 13, núm. 3, p. 502, feb. 2023, doi: 10.3390/catal13030502.
- [34] D. M. Nzilu, E. S. Madivoli, D. S. Makhanu, S. I. Wanakai, G. K. Kiprono, y P. G. Kareru, “Green synthesis of copper oxide nanoparticles and its efficiency in degradation of rifampicin antibiotic”, *Sci. Rep.*, vol. 13, núm. 1, p. 14030, ago. 2023, doi: 10.1038/s41598-023-41119-z.
- [35] S. Nouren *et al.*, “Green synthesis of CuO nanoparticles using *Jasmin sambac* extract: Conditions optimization and photocatalytic degradation of Methylene Blue dye”, *J. King Saud Univ. - Sci.*, vol. 36, núm. 3, p. 103089, mar. 2024, doi: 10.1016/j.jksus.2024.103089.
- [36] *Nanotechnology*. Elsevier, 2011. doi: 10.1016/C2009-0-20342-4.
- [37] M. Nasrollahzadeh, Z. Issaabadi, M. Sajjadi, S. M. Sajadi, y M. Atarod, “Types of Nanostructures”, en *Interface Science and Technology*, vol. 28, Elsevier, 2019, pp. 29–80. doi: 10.1016/B978-0-12-813586-0.00002-X.
- [38] T. Zhou y T. Zhang, “Recent Progress of Nanostructured Sensing Materials from 0D to 3D: Overview of Structure–Property–Application Relationship for Gas Sensors”, *Small Methods*, vol. 5, núm. 9, p. 2100515, sep. 2021, doi: 10.1002/smt.202100515.
- [39] J. Y. Cheong, S. Cho, J. Lee, J. Jung, C. Kim, y I. Kim, “Multifunctional 1D Nanostructures toward Future Batteries: A Comprehensive Review”, *Adv. Funct. Mater.*, vol. 32, núm. 49, p. 2208374, dic. 2022, doi: 10.1002/adfm.202208374.
- [40] G. H. Jeong, S. P. Sasikala, T. Yun, G. Y. Lee, W. J. Lee, y S. O. Kim, “Nanoscale Assembly of 2D Materials for Energy and Environmental Applications”, *Adv. Mater.*, vol. 32, núm. 35, p. 1907006, sep. 2020, doi: 10.1002/adma.201907006.
- [41] “Applications of Nanotechnology | National Nanotechnology Initiative”. Consultado: el 20 de marzo de 2025. [En línea]. Disponible en: <https://www.nano.gov/about-nanotechnology/applications-nanotechnology>
- [42] G. Ozcakar, “Applications of Nanomaterials in Food Industry: A Review”, en *IOC/N 2023*, MDPI, may 2023, p. 22. doi: 10.3390/IOC/N2023-14470.
- [43] P. Y. Yu y M. Cardona, *Fundamentals of Semiconductors: Physics and Materials Properties*. en Graduate Texts in Physics. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2010. doi: 10.1007/978-3-642-00710-1.
- [44] B. G. Yacobi, *Semiconductor Materials: An Introduction to Basic Principles*, 1st ed. 2003. en Microdevices, Physics and Fabrication Technologies. New York, NY: Imprint: Springer, 2003. doi: 10.1007/b105378.
- [45] Z. Wang, P. K. Nayak, J. A. Caraveo-Frescas, y H. N. Alshareef, “Recent Developments in p-Type Oxide Semiconductor Materials and Devices”, *Adv. Mater.*, vol. 28, núm. 20, pp. 3831–3892, may 2016, doi: 10.1002/adma.201503080.
- [46] Z. Moradi, S. Z. Jahromi, y M. Ghaedi, “Design of active photocatalysts and visible light photocatalysis”, en *Interface Science and Technology*, vol. 32, Elsevier, 2021, pp. 557–623. doi: 10.1016/B978-0-12-818806-4.00012-7.

- [47] M. O. Karaağaç, A. Ergün, O. Arslan, y M. Kayfeci, “Introduction to solar panels”, en *Handbook of Thermal Management Systems*, Elsevier, 2023, pp. 541–556. doi: 10.1016/B978-0-443-19017-9.00011-8.
- [48] A. Uysal, A. Keçebaş, y M. Kayfeci, “Futuristic methods of electronics cooling”, en *Handbook of Thermal Management Systems*, Elsevier, 2023, pp. 687–702. doi: 10.1016/B978-0-443-19017-9.00026-X.
- [49] A. K. Mandal *et al.*, “Current Research on Zinc Oxide Nanoparticles: Synthesis, Characterization, and Biomedical Applications”, *Nanomaterials*, vol. 12, núm. 17, p. 3066, sep. 2022, doi: 10.3390/nano12173066.
- [50] T. C. Bharat, Shubham, S. Mondal, H. S. Gupta, P. K. Singh, y A. K. Das, “Synthesis of Doped Zinc Oxide Nanoparticles: A Review”, *Mater. Today Proc.*, vol. 11, pp. 767–775, 2019, doi: 10.1016/j.matpr.2019.03.041.
- [51] A. Spoială *et al.*, “Zinc Oxide Nanoparticles for Water Purification”, *Materials*, vol. 14, núm. 16, p. 4747, ago. 2021, doi: 10.3390/ma14164747.
- [52] A. Czyżowska y A. Barbasz, “A review: zinc oxide nanoparticles – friends or enemies?”, *Int. J. Environ. Health Res.*, vol. 32, núm. 4, pp. 885–901, abr. 2022, doi: 10.1080/09603123.2020.1805415.
- [53] X.-Q. Zhou *et al.*, “Zinc Oxide Nanoparticles: Synthesis, Characterization, Modification, and Applications in Food and Agriculture”, *Processes*, vol. 11, núm. 4, p. 1193, abr. 2023, doi: 10.3390/pr11041193.
- [54] S. Tazikeh, A. Akbari, A. Talebi, y E. Talebi, “Synthesis and characterization of tin oxide nanoparticles via the Co-precipitation method”, *Mater. Sci.-Pol.*, vol. 32, núm. 1, pp. 98–101, ene. 2014, doi: 10.2478/s13536-013-0164-y.
- [55] K. D. Arun Kumar, S. Valanarasu, A. Kathalingam, y K. Jeyadheepan, “Nd₃⁺ Doping effect on the optical and electrical properties of SnO₂ thin films prepared by nebulizer spray pyrolysis for opto-electronic application”, *Mater. Res. Bull.*, vol. 101, pp. 264–271, may 2018, doi: 10.1016/j.materresbull.2018.01.050.
- [56] A. Sedky, N. Afify, A. Hakamy, y A. M. Abd-Elnaiem, “Structural, optical, and dielectric properties of hydrothermally synthesized SnO₂ nanoparticles, Cu/SnO₂, and Fe/SnO₂ nanocomposites”, *Phys. Scr.*, vol. 98, núm. 12, p. 125929, dic. 2023, doi: 10.1088/1402-4896/ad081a.
- [57] N. Curetti, M. Merli, S. Capella, P. Benna, y A. Pavese, “Low-pressure ferroelastic phase transition in rutile-type AX₂ minerals: cassiterite (SnO₂), pyrolusite (MnO₂) and sellaite (MgF₂)”, *Phys. Chem. Miner.*, vol. 46, núm. 10, pp. 987–1002, nov. 2019, doi: 10.1007/s00269-019-01057-7.
- [58] G. Ramanathan y K. R. Murali, “Photocatalytic activity of SnO₂ nanoparticles”, *J. Appl. Electrochem.*, vol. 52, núm. 5, pp. 849–859, may 2022, doi: 10.1007/s10800-022-01676-z.
- [59] A. K. Sibhatu, G. K. Weldegebríeal, 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.
- [60] G. K. Weldegebríeal, “Photocatalytic and antibacterial activity of CuO nanoparticles biosynthesized using *Verbascum thapsus* leaves extract”, *Optik*, vol. 204, p. 164230, feb. 2020, doi: 10.1016/j.ijleo.2020.164230.

- [61] J. O. Ighalo *et al.*, “CuO nanoparticles (CuO NPs) for water treatment: A review of recent advances”, *Environ. Nanotechnol. Monit. Manag.*, vol. 15, p. 100443, may 2021, doi: 10.1016/j.enmm.2021.100443.
- [62] N. Abid *et al.*, “Synthesis of nanomaterials using various top-down and bottom-up approaches, influencing factors, advantages, and disadvantages: A review”, *Adv. Colloid Interface Sci.*, vol. 300, p. 102597, feb. 2022, doi: 10.1016/j.cis.2021.102597.
- [63] S. Tripathy, “Top-down and Bottom-up Approaches for Synthesis of Nanoparticles”, en *Materials Research Foundations*, 1a ed., vol. 145, J. N. Cruz, Ed., Materials Research Forum LLC, 2023, pp. 92–130. doi: 10.21741/9781644902370-4.
- [64] N. Patil, R. Bhaskar, V. Vyavhare, R. Dhadge, V. Khaire, y Y. Patil, “OVERVIEW ON METHODS OF SYNTHESIS OF NANOPARTICLES”, *Int. J. Curr. Pharm. Res.*, pp. 11–16, mar. 2021, doi: 10.22159/ijcpr.2021v13i2.41556.
- [65] I. Hussain, N. B. Singh, A. Singh, H. Singh, y S. C. Singh, “Green synthesis of nanoparticles and its potential application”, *Biotechnol. Lett.*, vol. 38, núm. 4, pp. 545–560, abr. 2016, doi: 10.1007/s10529-015-2026-7.
- [66] A. Gour y N. K. Jain, “Advances in green synthesis of nanoparticles”, *Artif. Cells Nanomedicine Biotechnol.*, vol. 47, núm. 1, pp. 844–851, dic. 2019, doi: 10.1080/21691401.2019.1577878.
- [67] D. L. Pavia, Ed., *Introduction to spectroscopy*, 4th Ed.; International Student Ed. Belmont, Ca: Brooks-Cole, 2009.
- [68] A. M. Vázquez, “Espectrofotometría de absorción molecular en el UV-Visible”, Instrumental. Consultado: el 23 de abril de 2025. [En línea]. Disponible en: <https://anavazquezs.wixsite.com/instrumental/post/espectrofotometria-de-absorcion-molecular-en-el-uv-visible>
- [69] W. Mäntele y E. Deniz, “UV–VIS absorption spectroscopy: Lambert-Beer reloaded”, *Spectrochim. Acta. A. Mol. Biomol. Spectrosc.*, vol. 173, pp. 965–968, feb. 2017, doi: 10.1016/j.saa.2016.09.037.
- [70] E. Moore, Ed., *Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR): methods, analysis, and research insights*. en *Chemical engineering methods and technology*. New York: Nova Science Publishers, Inc, 2017.
- [71] M. El-Azazy, “Introductory Chapter: Infrared Spectroscopy - A Synopsis of the Fundamentals and Applications”, en *Infrared Spectroscopy - Principles, Advances, and Applications*, M. El-Azazy, Ed., IntechOpen, 2019. doi: 10.5772/intechopen.82210.
- [72] P. F. Sequeira, “X-ray Diffraction: Principle and Applications”.
- [73] “Figure 3.7: Miller indices indicating the plane perpendicular to the...”, ResearchGate. Consultado: el 22 de abril de 2025. [En línea]. Disponible en: https://www.researchgate.net/figure/Miller-indices-indicating-the-plane-perpendicular-to-the-vector-given-for-the-cubic_fig7_302838100
- [74] E. S. Ameh, “A review of basic crystallography and x-ray diffraction applications”, *Int. J. Adv. Manuf. Technol.*, vol. 105, núm. 7–8, pp. 3289–3302, dic. 2019, doi: 10.1007/s00170-019-04508-1.
- [75] K. Akhtar, S. A. Khan, S. B. Khan, y A. M. Asiri, “Scanning Electron Microscopy: Principle and Applications in Nanomaterials Characterization”, en *Handbook of Materials Characterization*, S. K. Sharma, Ed., Cham: Springer International Publishing, 2018, pp. 113–145. doi: 10.1007/978-3-319-92955-2_4.
- [76] D. M. Kannan, “Scanning Electron Microscopy: Principle, Components and Applications”.

- [77] “MyScope - Train for advanced research”. Consultado: el 23 de abril de 2025. [En línea]. Disponible en: https://myscope.training/#/SEMlevel_3_1
- [78] A. Mohammed y A. Abdullah, “SCANNING ELECTRON MICROSCOPY (SEM): A REVIEW”.
- [79] P. R. Buseck, “Chapter 1. PRINCIPLES OF TRANSMISSION ELECTRON MICROSCOPY”, en *Minerals and Reactions at the Atomic Scale*, P. R. Buseck, Ed., De Gruyter, 1992, pp. 1–36. doi: 10.1515/9781501509735-005.
- [80] “Transmission Electron Microscopy | Nanoscience Instruments”. Consultado: el 23 de abril de 2025. [En línea]. Disponible en: <https://www.nanoscience.com/techniques/transmission-electron-microscopy/>
- [81] B. Fultz y J. M. Howe, *Transmission Electron Microscopy and Diffractometry of Materials*. Springer Science & Business Media, 2012.
- [82] S. de A. y D. Rural, “Tomate verde, un gran aporte a la identidad mexicana”, gob.mx. Consultado: el 27 de marzo de 2025. [En línea]. Disponible en: <http://www.gob.mx/agricultura/articulos/tomate-verde-un-gran-aporte-a-la-identidad-mexicana>
- [83] “*Physalis philadelphica* (Husk Tomato, Jamberries, Mexican Green Tomato, Mexican Husk Tomato, Miltomates, Strawberry Tomato, Tomatillo) | North Carolina Extension Gardener Plant Toolbox”. Consultado: el 27 de marzo de 2025. [En línea]. Disponible en: <https://plants.ces.ncsu.edu/plants/physalis-philadelphica/>
- [84] C.-R. Zhang, W. Khan, J. Bakht, y M. G. Nair, “New antiinflammatory sucrose esters in the natural sticky coating of tomatillo (*Physalis philadelphica*), an important culinary fruit”, *Food Chem.*, vol. 196, pp. 726–732, abr. 2016, doi: 10.1016/j.foodchem.2015.10.007.
- [85] R. J. McGorin y L. Gimelfarb, “Novel Aspects of Tomatillo Flavor”, en *Aroma Active Compounds in Foods*, vol. 794, 0 vols., en ACS Symposium Series, no. 794, vol. 794. , American Chemical Society, 2001, pp. 73–90. doi: 10.1021/bk-2001-0794.ch007.
- [86] M. P. Elizalde-González y S. G. Hernández-Ogarcía, “Effect of Cooking Processes on the Contents of Two Bioactive Carotenoids in *Solanum lycopersicum* Tomatoes and *Physalis ixocarpa* and *Physalis philadelphica* Tomatillos”, *Molecules*, vol. 12, núm. 8, pp. 1829–1835, ago. 2007, doi: 10.3390/12081829.
- [87] E. J. Kennelly *et al.*, “Induction of Quinone Reductase by Withanolides Isolated from *Physalis philadelphica* (Tomatillos)”, *J. Agric. Food Chem.*, vol. 45, núm. 10, pp. 3771–3777, oct. 1997, doi: 10.1021/jf970246w.
- [88] A. Fujishima y K. Honda, “Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode”, *Nature*, vol. 238, núm. 5358, pp. 37–38, jul. 1972, doi: 10.1038/238037a0.
- [89] C. Daulbayev, F. Sultanov, B. Bakbolat, y O. Daulbayev, “0D, 1D and 2D nanomaterials for visible photoelectrochemical water splitting. A Review”, *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 45, núm. 58, pp. 33325–33342, nov. 2020, doi: 10.1016/j.ijhydene.2020.09.101.
- [90] M. Litter, “Heterogeneous photocatalysis Transition metal ions in photocatalytic systems”, *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 23, núm. 2–3, pp. 89–114, nov. 1999, doi: 10.1016/S0926-3373(99)00069-7.
- [91] L. Isac, C. Cazan, A. Enesca, y L. Andronic, “Copper Sulfide Based Heterojunctions as Photocatalysts for Dyes Photodegradation”, *Front. Chem.*, vol. 7, p. 694, oct. 2019, doi: 10.3389/fchem.2019.00694.

- [92] K. Pingmuang, J. Chen, W. Kangwansupamonkon, G. G. Wallace, S. Phanichphant, y A. Nattestad, “Composite Photocatalysts Containing BiVO₄ for Degradation of Cationic Dyes”, *Sci. Rep.*, vol. 7, núm. 1, p. 8929, ago. 2017, doi: 10.1038/s41598-017-09514-5.
- [93] K. G. Pavithra, S. K. P., J. V., y S. R. P., “Removal of colorants from wastewater: A review on sources and treatment strategies”, *J. Ind. Eng. Chem.*, vol. 75, pp. 1–19, jul. 2019, doi: 10.1016/j.jiec.2019.02.011.
- [94] M. Saeed, M. Muneer, A. U. Haq, y N. Akram, “Photocatalysis: an effective tool for photodegradation of dyes—a review”, *Environ. Sci. Pollut. Res.*, vol. 29, núm. 1, pp. 293–311, ene. 2022, doi: 10.1007/s11356-021-16389-7.
- [95] M. R. Al-Mamun, S. Kader, M. S. Islam, y M. Z. H. Khan, “Photocatalytic activity improvement and application of UV-TiO₂ photocatalysis in textile wastewater treatment: A review”, *J. Environ. Chem. Eng.*, vol. 7, núm. 5, p. 103248, oct. 2019, doi: 10.1016/j.jece.2019.103248.
- [96] G. Ren *et al.*, “Recent Advances of Photocatalytic Application in Water Treatment: A Review”, *Nanomaterials*, vol. 11, núm. 7, p. 1804, jul. 2021, doi: 10.3390/nano11071804.
- [97] A. N. Kumar *et al.*, “Solution combustion synthesis of ZnO doped CuO nanocomposite for photocatalytic and sensor applications”, *Sci. Rep.*, vol. 15, núm. 1, p. 338, ene. 2025, doi: 10.1038/s41598-024-82764-2.
- [98] 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.
- [99] K. A. Sultana *et al.*, “Sustainable synthesis of zinc oxide nanoparticles for photocatalytic degradation of organic pollutant and generation of hydroxyl radical”, *J. Mol. Liq.*, vol. 307, p. 112931, jun. 2020, doi: 10.1016/j.molliq.2020.112931.
- [100] I. Riwayati, S. Winardi, S. Madhania, M. Shimada, y Kusdianto, “Green synthesis of ZnO nanoparticles using *Cosmos caudatus*: Effects of calcination temperature and precursor type on photocatalytic and antimicrobial activities”, *Results Eng.*, vol. 24, p. 103594, dic. 2024, doi: 10.1016/j.rineng.2024.103594.
- [101] H. Hussein, S. S. Ibrahim, y S. A. Khairy, “Green synthesis of ZnO nanoparticles using *Hibiscus sabdariffa* L: Rapid Pb₂⁺ ion removal, photocatalytic degradation of methylene blue, and biomedical applications”, *J. Water Process Eng.*, vol. 69, p. 106649, ene. 2025, doi: 10.1016/j.jwpe.2024.106649.
- [102] Y. Ounis Dkhil, T. Peppel, M. Sebek, J. Strunk, y A. Houas, “Green Synthesis of Photocatalytically Active ZnO Nanoparticles Using Chia Seed Extract and Mechanistic Elucidation of the Photodegradation of Diclofenac and p-Nitrophenol”, *Catalysts*, vol. 15, núm. 1, p. 4, dic. 2024, doi: 10.3390/catal15010004.
- [103] E. Silva, C. G. Alvarado-Beltrán, A. Gaxiola, V. M. Orozco-Carmona, P. A. Luque, y A. Castro-Beltrán, “A new green procedure to obtain and photosensitize SnO₂, in one step, for solar photocatalysis using natural dyes”, *Ceram. Int.*, vol. 49, núm. 11, pp. 16732–16739, jun. 2023, doi: 10.1016/j.ceramint.2023.02.034.
- [104] R. Rathinabala, R. Thamizselvi, S. Sagadevan, K. Murugesan, y M. B. M. Yusuf, “Influence of reaction temperature on the physicochemical characteristics of tin oxide nanoparticles”, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, vol. 32, núm. 14, pp. 19594–19604, jul. 2021, doi: 10.1007/s10854-021-06479-0.

- [105] E. Gomathi, M. Jayapriya, y M. Arulmozhi, “Environmental benign synthesis of tin oxide (SnO₂) nanoparticles using *Actinidia deliciosa* (Kiwi) peel extract with enhanced catalytic properties”, *Inorg. Chem. Commun.*, vol. 130, p. 108670, ago. 2021, doi: 10.1016/j.inoche.2021.108670.
- [106] P. Pareek, H. Saini, y L. Ledwani, “Green Synthesis of Tin Oxide (SnO₂) Nanoparticles Using Pomelo Fruit Peel for Photocatalytic Degradation of Methylene Blue Dye and Industrial Dye”, *Top. Catal.*, nov. 2024, doi: 10.1007/s11244-024-02031-6.
- [107] M. Ramzan, Raphael. M. Obodo, S. Mukhtar, S. Z. Ilyas, F. Aziz, y N. Thovhogi, “Green synthesis of copper oxide nanoparticles using *Cedrus deodara* aqueous extract for antibacterial activity”, *Mater. Today Proc.*, vol. 36, pp. 576–581, ene. 2021, doi: 10.1016/j.matpr.2020.05.472.
- [108] M. Rafique, F. Shafiq, S. S. Ali Gillani, M. Shakil, M. B. Tahir, y I. Sadaf, “Eco-friendly green and biosynthesis of copper oxide nanoparticles using *Citrofortunella microcarpa* leaves extract for efficient photocatalytic degradation of Rhodamin B dye form textile wastewater”, *Optik*, vol. 208, p. 164053, abr. 2020, doi: 10.1016/j.ijleo.2019.164053.
- [109] N. R. Dhineshbabu, V. Rajendran, N. Nithyavathy, y R. Vetumperumal, “Study of structural and optical properties of cupric oxide nanoparticles”, *Appl. Nanosci.*, vol. 6, núm. 6, pp. 933–939, ago. 2016, doi: 10.1007/s13204-015-0499-2.
- [110] S. A. Kumar *et al.*, “Green synthesis structural, morphological and sonocatalytic properties of CuO nanoparticles assisted by *Camellia sinensis* (Tea) extract”, *Ind. Crops Prod.*, vol. 219, p. 118915, nov. 2024, doi: 10.1016/j.indcrop.2024.118915.
- [111] M. C. Ogwuegbu, O. C. Olatunde, T. M. Pfukwa, D. M. N. Mthiyane, O. A. Fawole, y D. C. Onwudiwe, “Green-synthesis of CuO and Ce-doped CuO nanoparticles using aqueous extract of yam peel and their antimicrobial properties”, *Hybrid Adv.*, vol. 7, p. 100335, dic. 2024, doi: 10.1016/j.hybadv.2024.100335.
- [112] S. Arif, I. Javaid, Z. Israr, S. S. A. Gillani, y M. S. Anwar, “Sunlight-driven degradation of water pollutants using pomegranate-synthesized CuO nanoparticles”, *Mater. Sci. Eng. B*, vol. 310, p. 117749, dic. 2024, doi: 10.1016/j.mseb.2024.117749.
- [113] K. Aftab *et al.*, “Physicochemical and Functional Potential of Hydrocolloids Extracted from Some *Solanaceae* Plants”, *J. Chem.*, vol. 2020, p. e3563945, jul. 2020, doi: 10.1155/2020/3563945.
- [114] A. K. Saleh, A. S. Hussein, J. B. Ray, y A. S. Elzaref, “Comparative versatility and diverse biological applications of eco-friendly zinc oxide and cobalt oxide nanoparticles using *Punica granatum* L. peel extract”, *Nano-Struct. Nano-Objects*, vol. 38, p. 101174, may 2024, doi: 10.1016/j.nanoso.2024.101174.
- [115] L. Yadeta Gemachu y A. Lealem Birhanu, “Green synthesis of ZnO, CuO and NiO nanoparticles using Neem leaf extract and comparing their photocatalytic activity under solar irradiation”, *Green Chem. Lett. Rev.*, vol. 17, núm. 1, p. 2293841, dic. 2024, doi: 10.1080/17518253.2023.2293841.
- [116] M. J. Chinchillas-Chinchillas, H. E. Garrafa-Gálvez, V. M. Orozco-Carmona, y P. A. Luque-Morales, “Comparative Study of SnO₂ and ZnO Semiconductor Nanoparticles (Synthesized Using *Randia echinocarpa*) in the Photocatalytic Degradation of Organic Dyes”, *Symmetry*, vol. 14, núm. 10, Art. núm. 10, oct. 2022, doi: 10.3390/sym14101970.
- [117] K. Velsankar, A. K. R.m., P. R., M. V., y S. Sudhahar, “Green synthesis of CuO nanoparticles via *Allium sativum* extract and its characterizations on antimicrobial,

- antioxidant, antilarvicidal activities”, *J. Environ. Chem. Eng.*, vol. 8, núm. 5, p. 104123, oct. 2020, doi: 10.1016/j.jece.2020.104123.
- [118] S. A. Mousa, D. A. Wissa, H. H. Hassan, A. A. Ebnalwaled, y S. A. Khairy, “Enhanced photocatalytic activity of green synthesized zinc oxide nanoparticles using low-cost plant extracts”, *Sci. Rep.*, vol. 14, núm. 1, Art. núm. 1, jul. 2024, doi: 10.1038/s41598-024-66975-1.
- [119] M. Jarvin, S. S. R. Inbanathan, D. Rani Rosaline, A. Josephine Prabha, y S. A. Martin Britto Dhas, “A study of the structural, morphological, and optical properties of shock treated SnO₂ nanoparticles: removal of Victoria blue dye”, *Heliyon*, vol. 8, núm. 6, p. e09653, jun. 2022, doi: 10.1016/j.heliyon.2022.e09653.
- [120] Anita, Anjali, A. Awasthi, V. Thakur, M. Kaur, y P. Sharma, “Green synthesis, characterization and antibacterial activity of Tin (IV) oxide nanoparticles using root extract of *Cassia tora*”, *Mater. Today Proc.*, p. S221478532301698X, abr. 2023, doi: 10.1016/j.matpr.2023.03.632.
- [121] S. M. Mengesha, G. M. Abebe, y T. H. Habtemariam, “Biosynthesis of CuO nanoparticle using leaf extracts of *Ocimum lamiifolium* Hochst. ex *Benth* and *Withania somnifera* (L) Dunal for antibacterial activity”, *Sci. Rep.*, vol. 14, núm. 1, p. 23870, oct. 2024, doi: 10.1038/s41598-024-75296-2.
- [122] S. Govindasamy *et al.*, “Synthesis of tin oxide nanoparticles by chemical and biological methods and their applications in high performance supercapacitor electrode, antibacterial and antifungal activity”, *Phys. Scr.*, vol. 99, núm. 7, p. 075042, jun. 2024, doi: 10.1088/1402-4896/ad5770.
- [123] E. Tarani, I. Arvanitidis, D. Christofilos, D. N. Bikiaris, K. Chrissafis, y G. Vourlias, “Calculation of the degree of crystallinity of HDPE/GNPs nanocomposites by using various experimental techniques: a comparative study”, *J. Mater. Sci.*, vol. 58, núm. 4, pp. 1621–1639, ene. 2023, doi: 10.1007/s10853-022-08125-4.
- [124] A. C. Mohan *et al.*, “Multifaceted properties of Ni and Zn codoped MgO nanoparticles”, *Sci. Rep.*, vol. 14, núm. 1, p. 32067, dic. 2024, doi: 10.1038/s41598-024-83779-5.
- [125] M. N. Sravanthi y J. Sudagar, “Structural, Optical, and Dielectric Properties of Zirconium Titanate Ceramic Composite Synthesized by Solid-State Reaction”, *J. Mater. Eng. Perform.*, vol. 33, núm. 22, pp. 12133–12143, nov. 2024, doi: 10.1007/s11665-023-08827-z.
- [126] M. Ramzan *et al.*, “Investigation of Structural and Optical Properties of Pr₃⁺ Substituted M-Type Ba–Ni Nano-Ferrites”, *J. Supercond. Nov. Magn.*, vol. 34, núm. 7, pp. 1759–1764, jul. 2021, doi: 10.1007/s10948-020-05751-4.
- [127] A. Badri, S. El Ghali, I. Alvarez-Serrano, K. Hemden, F. Aloui, y M. Gassoumi, “*Chenopodium exsuccum* plant extract for green zinc oxide nanoparticles synthesis: Photocatalytic titan yellow degradation and antioxidant and antibacterial properties”, *Inorg. Chem. Commun.*, vol. 172, p. 113724, feb. 2025, doi: 10.1016/j.inoche.2024.113724.
- [128] R. Chetani y A. Sharma, “Green synthesis of Zinc Oxide nanoparticles using *Sorghum halepense* (L.) pers and assessment of their antibacterial and antioxidant potential”, *J. Mol. Struct.*, vol. 1329, p. 141373, may 2025, doi: 10.1016/j.molstruc.2025.141373.
- [129] J. Xu, Y. Huang, S. Zhu, N. Abbas, X. Jing, y L. Zhang, “A review of the green synthesis of ZnO nanoparticles using plant extracts and their prospects for application in

- antibacterial textiles”, *J. Eng. Fibers Fabr.*, vol. 16, p. 15589250211046242, ene. 2021, doi: 10.1177/15589250211046242.
- [130] J. Osuntokun, D. C. Onwudiwe, y E. E. Ebenso, “Biosynthesis and Photocatalytic Properties of SnO₂ Nanoparticles Prepared Using Aqueous Extract of Cauliflower”, *J. Clust. Sci.*, vol. 28, núm. 4, pp. 1883–1896, jul. 2017, doi: 10.1007/s10876-017-1188-y.
- [131] Y. T. Gebreslassie y H. G. Gebretnsae, “Green and Cost-Effective Synthesis of Tin Oxide Nanoparticles: A Review on the Synthesis Methodologies, Mechanism of Formation, and Their Potential Applications”, *Nanoscale Res. Lett.*, vol. 16, p. 97, may 2021, doi: 10.1186/s11671-021-03555-6.
- [132] H. Abdollahzadeh, Y. Pazhang, A. Zamani, y Y. Sharafi, “Green synthesis of copper oxide nanoparticles using walnut shell and their size dependent anticancer effects on breast and colorectal cancer cell lines”, *Sci. Rep.*, vol. 14, núm. 1, p. 20323, sep. 2024, doi: 10.1038/s41598-024-71234-4.
- [133] M. Özcan, “Photocatalytic activity of green synthesis ZnO nanoparticles from Chitosan and investigating the growth mechanism”, *J. Mol. Struct.*, vol. 1321, p. 140020, feb. 2025, doi: 10.1016/j.molstruc.2024.140020.
- [134] U. Murugesan *et al.*, “Sustainable Fabrication of Luminescent Zinc Oxide Nanoparticles From Fruit Peel Extract as Prospective Photocatalytic and Antigermicidal Agent”, *Luminescence*, vol. 39, núm. 10, p. e4927, 2024, doi: 10.1002/bio.4927.
- [135] P. Mahadevi, S. Sivasuriya, y S. Sumathi, “Facile synthesis of ZnO nanoparticles by thermal decomposition of Schiff base complexes for the effective removal of organic pollutants in an aqueous medium”, *Environ. Nanotechnol. Monit. Manag.*, vol. 20, p. 100902, dic. 2023, doi: 10.1016/j.enmm.2023.100902.
- [136] M. Jeevarathinam y I. V. Asharani, “Synthesis of CuO, ZnO nanoparticles, and CuO-ZnO nanocomposite for enhanced photocatalytic degradation of Rhodamine B: a comparative study”, *Sci. Rep.*, vol. 14, núm. 1, p. 9718, abr. 2024, doi: 10.1038/s41598-024-60008-7.
- [137] L. P. Chandrasekar, B. D. Sethuraman, M. Subramani, y S. Mohandos, “Green synthesised ZnO nanoparticles from *Plectranthus amboinicus* plant extract: removal of Safranin- O and Malachite green dyes & anti-bacterial activity”, *Int. J. Environ. Anal. Chem.*, vol. 0, núm. 0, pp. 1–18, doi: 10.1080/03067319.2023.2190458.
- [138] P. B. Sreelekshmi, R. R. Pillai, S. Unnimaya, A. L. Anju, y A. P. Meera, “Biofabrication of novel ZnO nanoparticles for efficient photodegradation of industrial dyes”, *Clean Technol. Environ. Policy*, ene. 2023, doi: 10.1007/s10098-023-02469-4.
- [139] C. A. G. Maro *et al.*, “*Peumus boldus* Used in the Synthesis of ZnO Semiconductor Nanoparticles and Their Evaluation in Organic Contaminants”, *Materials*, vol. 16, núm. 12, Art. núm. 12, ene. 2023, doi: 10.3390/ma16124344.
- [140] H. S. Alhasan, A. R. Omran, A. Al Mahmud, A. H. Mady, y M. R. Thalji, “Toxic Congo Red Dye Photodegradation Employing Green Synthesis of Zinc Oxide Nanoparticles Using Gum Arabic”, *Water*, vol. 16, núm. 15, Art. núm. 15, ene. 2024, doi: 10.3390/w16152202.
- [141] L. A. Chanu, K. J. Singh, y K. N. Devi, “Study on the Photocatalytic Activity of Metal Oxide Nanoparticles towards the Degradation of Some Organic Dyes”, *Integr. Ferroelectr.*, vol. 204, núm. 1, pp. 90–99, ene. 2020, doi: 10.1080/10584587.2019.1674977.
- [142] D. T. C. Minh *et al.*, “Phyto-synthesis of tin oxide nanoparticles using *Diospyros mollis* leaves extract doped graphitic carbon nitride for photocatalytic methylene blue

- degradation and hydrogen peroxide production”, *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 687, p. 133454, abr. 2024, doi: 10.1016/j.colsurfa.2024.133454.
- [143] E. Abdelkader, L. Nadjia, B. Naceur, y B. Nouredine, “SnO₂ foam grain-shaped nanoparticles: Synthesis, characterization and UVA light induced photocatalysis”, *J. Alloys Compd.*, vol. 679, pp. 408–419, sep. 2016, doi: 10.1016/j.jallcom.2016.04.016.
- [144] J. Becker, K. R. Raghupathi, J. St. Pierre, D. Zhao, y R. T. Koodali, “Tuning of the Crystallite and Particle Sizes of ZnO Nanocrystalline Materials in Solvothermal Synthesis and Their Photocatalytic Activity for Dye Degradation”, *J. Phys. Chem. C*, vol. 115, núm. 28, pp. 13844–13850, jul. 2011, doi: 10.1021/jp2038653.
- [145] P. G. T., R. P., V. V., B. M., y K. S., “Enhanced photocatalytic degradation of methylene blue dye using CuO nanoparticles from the fruit extracts of *Diplocyclos palmatus* (L) C. Jeffrey for wastewater remediation”, *Water Pract. Technol.*, vol. 19, núm. 8, pp. 3251–3261, ago. 2024, doi: 10.2166/wpt.2024.194.
- [146] S. Beevi Sharafudheen, C. Vijayakumar, R. Rajakrishnan, A. Alfarhan, S. Arokiyaraj, y M. R. Bindhu, “Biogenic synthesis of porous CuO nanoparticles: Synergistic effects in photocatalytic dye degradation and electrochemical energy storage applications”, *J. Cryst. Growth*, vol. 649, p. 127917, ene. 2025, doi: 10.1016/j.jcrysgro.2024.127917.
- [147] S. Sharma, K. Kumar, N. Thakur, S. Chauhan, y M. S. Chauhan, “Eco-friendly *Ocimum tenuiflorum* green route synthesis of CuO nanoparticles: Characterizations on photocatalytic and antibacterial activities”, *J. Environ. Chem. Eng.*, vol. 9, núm. 4, p. 105395, ago. 2021, doi: 10.1016/j.jece.2021.105395.
- [148] J. Deka *et al.*, “Photocatalytic and Antibacterial Activities of *Alternanthera dentata* Mediated Bio-nanocomposite of CuO Nanoparticles and DFT Study on the Selective Capping Behavior of Phytocompounds”, *J. Electron. Mater.*, vol. 53, núm. 10, pp. 6508–6523, oct. 2024, doi: 10.1007/s11664-024-11344-x.
- [149] M. Himanshu, A. Singh, N. Srivastava, y B. Verma, “Comparative photocatalytic performance of iron nanoparticles biosynthesized from aqueous extracts of potato, potato peels, and leaves”, *Int. J. Biol. Macromol.*, vol. 292, p. 139156, mar. 2025, doi: 10.1016/j.ijbiomac.2024.139156.
- [150] A. E. Alprol, A. Eleryan, A. Abouelwafa, A. M. Gad, y T. M. Hamad, “Green synthesis of zinc oxide nanoparticles using *Padina pavonica* extract for efficient photocatalytic removal of methylene blue”, *Sci. Rep.*, vol. 14, núm. 1, p. 32160, dic. 2024, doi: 10.1038/s41598-024-80757-9.
- [151] K. M. Reza, A. Kurny, y F. Gulshan, “Parameters affecting the photocatalytic degradation of dyes using TiO₂: a review”, *Appl. Water Sci.*, vol. 7, núm. 4, pp. 1569–1578, jul. 2017, doi: 10.1007/s13201-015-0367-y.
- [152] D. H. Damaceno *et al.*, “ZnO-Saponite Nanocomposite: Input of Adsorption and Photocatalysis for Removal of Rhodamine B Dye”, *Water. Air. Soil Pollut.*, vol. 235, núm. 10, p. 656, sep. 2024, doi: 10.1007/s11270-024-07456-z.