



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

**Nanopartículas semiconductoras de SnO_2 para la degradación de azul de
metileno y rodamina B**

T E S I S

QUE OPTA POR EL GRADO DE
MAESTRO EN INGENIERÍA

PRESENTA

Eduardo Quintero González

DIRECTOR DE TESIS

Dr. Priscy Alfredo Luque Morales

CODIRECTOR DE TESIS

Eder Jesús Valentín Lugo Medina

Ensenada, Baja California, México, Junio de 2023

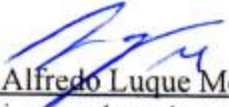
UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE BAJA CALIFORNIA
FACULTAD DE INGENIERÍA, ARQUITECTURA Y DISEÑO

**Nanopartículas semiconductoras de SnO₂ para la degradación de azul de metileno y
rodamina B**
TESIS

Para optar el grado de MAESTRO EN INGENIERÍA presenta:

Eduardo Quintero González

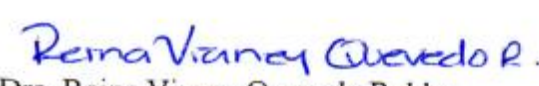
Aprobada por:


Dr. Priscy Alfredo Luque Morales
Director de tesis


Dr. Eder Jesús Valentín Lugo Medina
Codirector de tesis


Dr. Rubén César Villarreal Sánchez
Miembro del comité


Dra. Claudia Mariana Gómez Gutiérrez
Miembro del comité


Dra. Reina Vianey Quevedo Robles
Miembro del comité

Ensenada, Baja California, México, Junio de 2023.

Agradecimientos

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por el apoyo para la realización de este proyecto y para llevar a cabo mis estudios de Maestría.

Al programa de Maestría y Doctorado en Ciencias e Ingeniería (MyDCI) por brindar la oportunidad, apoyo y disposición para la realización de este trabajo.

A la Facultad de Ingeniería, Arquitectura y Diseño (FIAD) de la Universidad Autónoma de Baja California por tener completa disposición de las herramientas e instalaciones necesarias para llevar a cabo este proyecto.

A mi asesor el Dr. Priscy Alfredo Luque Morales por sus consejos, apoyo, confianza y disposición para formar parte de su equipo de trabajo.

A mis compañeros y maestros que fueron parte fundamental en la adquisición de conocimientos, por sus consejos y apoyo en todo este camino.

RESUMEN de la tesis de **EDUARDO QUINTERO GONZÁLEZ** presentada como requisito parcial para la obtención del grado MAESTRO EN INGENIERÍA del programa de Maestría y Doctorado en Ciencias e Ingeniería de la Universidad Autónoma de Baja California. Ensenada, Baja California, México, Junio de 2023.

Nanopartículas semiconductoras de SnO₂ para la degradación de azul de metileno y rodamina B

Resumen: En este trabajo se sintetizaron nanopartículas semiconductoras de SnO₂ utilizando extractos de *Tilia cordata* (tila o tilo), como agente reductor, a diferentes concentraciones 1 %, 2 %, y 4 % en peso-volumen (p/v). Las propiedades morfológicas, estructurales y ópticas de las nanopartículas de SnO₂ fueron estudiadas mediante Difracción de Rayos X (DRX), Espectroscopia Infrarrojo por Transformada de Fourier (FTIR), Espectroscopia Ultravioleta Visible (UV-vis), y Microscopia electrónica de Barrido (MEB). Por medio de DRX se identificó que las nanopartículas sintetizadas presentan una fase cristalina de tipo rutilo tetragonal sin impurezas, con tamaños de cristalita de 15.96 nm, 16.38 nm, y 21.51 nm para SnO₂-1%, SnO₂-2%, y SnO₂-4%, respectivamente. Mediante FTIR se determinó la banda de absorción característica de la vibración Sn-O centrada en 609 cm⁻¹. Mediante MEB se observaron nanopartículas de una morfología cuasi-esféricas con aglomeraciones. Los valores de banda prohibida de las nanopartículas se mantienen estables ≈ 3.6 eV con respecto a la concentración del extracto utilizada para la síntesis. La actividad fotocatalítica de las nanopartículas se evaluó por su capacidad para degradar los colorantes azul de metileno y rodamina B bajo radiación solar y ultravioleta, obteniendo altos porcentajes de degradación en el tiempo del estudio.

Palabras clave: SnO₂, biosíntesis, *Tilia cordata*, fotocátalisis, degradación de colorantes, actividad fotocatalítica.

Aprobada por:


Dr. Priscy Alfredo Luque Morales
Director de tesis


Dr. Eder Jesús Valentín Lugo Medina
Codirector de tesis

ÍNDICE TEMÁTICO

CAPÍTULO I. INTRODUCCIÓN.....	9
1.1 Contaminación del agua.....	11
1.2 Contaminación por colorantes	13
1.3 Métodos de tratamiento de aguas contaminadas con colorantes	15
1.4 Fotocatálisis	21
1.5 Óxido de estaño (SnO ₂)	25
1.6 Síntesis verde	26
1.7 <i>Tilia cordata</i>	28
1.8 Objetivos.....	29
1.8.1 Objetivo general	29
1.8.2 Objetivos específicos.....	29
CAPÍTULO II. DESARROLLO EXPERIMENTAL.....	31
2.0 Metodología.....	31
2.1 Materiales.....	31
2.2 Preparación del extracto.....	32
2.3 Síntesis verde de nanopartículas de SnO ₂	32
2.4 Degradación fotocatalítica	34
2.5 Análisis y caracterización de las nanopartículas.....	36
2.5.1 Espectrofotometría Ultravioleta – Visible (UV – Vis).....	36
2.5.2 Difracción de Rayos X (XRD)	36
2.5.3 Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR)	36
2.5.4 Microscopía Electrónica de Barrido (MEB-EDS).....	37
CAPÍTULO III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	39
3.0 Resultados.....	39
3.1 Determinación de Band gap.....	39
3.2 FTIR.....	41
3.3 XRD	43
3.4 MEB-EDS	45
3.5 Degradación fotocatalítica	48
3.5.1 Azul de metileno.....	48

3.5.2	Rodamina B	50
3.6	Diseño experimental	54
3.7	Posible mecanismo de formación de nanopartículas de SnO ₂	58
	de <i>Tilia cordata</i> a diferentes concentraciones.	59
3.8	Mecanismo de degradación de colorantes por fotocátalisis	59
4.	CONCLUSIONES.....	60
5.	BIBLIOGRAFÍA.....	62

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Contribución de cargas colorantes en las aguas residuales a nivel mundial.	14
Figura 2. Proceso de tratamiento por adsorción.	16
Figura 3. Mecanismo general de coagulación.	17
Figura 4. Mecanismo general de tratamiento de aguas por lodos activados	18
Figura 5. Representación de tratamiento de aguas en una laguna aireada.	18
Figura 6. Representación de proceso de cloración del agua.....	19
Figura 7. Representación del proceso de ozonización del agua.	20
Figura 8. Representación del proceso de fotocátalisis.....	21
Figura 9. Esquema de la metodología utilizada para la síntesis de nanopartículas de SnO ₂ con <i>Tilia cordata</i>	32
Figura 10. Preparación de los extractos de <i>Tilia cordata</i> a diferentes concentraciones.....	32
Figura 11. Proceso de síntesis de nanopartículas de SnO ₂ con extractos de <i>Tilia cordata</i> . .	34
Figura 12. Espectros de absorción de las nanopartículas de SnO ₂ sintetizadas con diferentes concentraciones del extracto de <i>Tilia cordata</i>	39
Figura 13. Banda prohibida de las nanopartículas sintetizadas con diferentes concentraciones del extracto de <i>Tilia cordata</i>	41
Figura 14. Espectros FTIR-ATR de <i>Tilia cordata</i> y nanopartículas SnO ₂ -1%, SnO ₂ -2%, y SnO ₂ -4%, a) de 4500 a 750 cm ⁻¹ y b) de 750 cm ⁻¹ hasta 450 cm ⁻¹	43
Figura 15. XRD de las nanopartículas de SnO ₂ sintetizadas con diferentes proporciones de <i>Tilia cordata</i>	45
Figura 16. Micrografías de MEB con expansiones de las nanopartículas de a) SnO ₂ -1%, b) SnO ₂ -2%, y c) SnO ₂ -4%.	47
Figura 17. Degradación de azul de metileno a) bajo radiación UV, b) bajo radiación solar y c) espectros de degradación del azul de metileno con nanopartículas de SnO ₂ sintetizadas con <i>Tilia cordata</i>	49
Figura 18. Degradación de rodamina B a) bajo radiación UV, b) bajo radiación solar y c) espectros de degradación de rodamina B con nanopartículas de SnO ₂ sintetizadas con <i>Tilia cordata</i>	52
Figura 19. Diagrama de Pareto del experimento de degradación.....	55
Figura 20. Gráfica de efectos principales del experimento de degradación.	56
Figura 21. Gráfica de interacciones de las variables para el experimento de degradación. .	57
Figura 22. Gráfica de optimización de resultados del experimento de degradación.	57
Figura 23. Posible mecanismo de formación de nanopartículas de SnO ₂ con extractos de <i>Tilia cordata</i> a diferentes concentraciones.....	59
Figura 24. Mecanismo general de fotocátalisis para la degradación de colorantes con nanopartículas semiconductoras.	60

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Diseño experimental para la degradación de azul de metileno y rodamina B con las nanopartículas de SnO ₂ sintetizadas con extractos de <i>Tilia cordata</i>	34
Tabla 2. EDS de las NPs de SnO ₂ sintetizadas con diferentes concentraciones de <i>Tilia cordata</i>	47
Tabla 3. Comparación de resultados en fotocátalisis con SnO ₂ sintetizado con extractos de plantas (elaboración propia).	53
Tabla 4. Análisis de varianza del diseño experimental de degradación	54

Capítulo I
Introducción

CAPÍTULO I. INTRODUCCIÓN

Uno de los mayores problemas actuales a nivel mundial es la contaminación del agua, causada por la descarga de desechos industriales

La contaminación del agua causada por la descarga de desechos industriales ha representado uno de los mayores problemas en la actualidad, en particular los colorantes orgánicos, ya que pueden ser considerados contaminantes a concentraciones desde 1 ppm [1] y debido a su estructura química son resistentes a la radiación solar y a la presencia de microorganismos [2]. En los humanos son considerados como mutagénicos y pueden causar desnutrición debido a su bioacumulación, aunado a esto, causan irritación cutánea y ocular, problemas renales y respiratorios [3]–[6]. Los colorantes suelen llegar hasta grandes cuerpos de agua donde impiden la re-oxigenación y el paso de la luz solar provocando efectos adversos en la vida acuática [7].

Las técnicas que se han desarrollado para la eliminación de colorantes utilizan métodos físicos o químicos, entre ellas han destacado la adsorción [8], la coagulación-floculación [9], la ozonización [10] y los métodos biológicos [11], entre otros procedimientos considerados de alta eficiencia, sin embargo, requieren tratamientos adicionales ya que generan subproductos y, además, utilizan agentes químicos tóxicos. Debido a esto, la fotocatálisis, reportada en 1987 por Fujishima y Honda [12], se ha posicionado como uno de los métodos químicos de oxidación avanzada más prometedores en la actualidad [13] por su capacidad de degradar colorantes orgánicos hasta su mineralización, además de funcionar en condiciones de temperatura y presión atmosféricas, y bajo la radiación solar o UV, otro punto a agregar es que mediante fotocatálisis no se generan subproductos tóxicos [14].

Las nanopartículas de materiales semiconductores, tales como TiO_2 [15], ZnO [16], Nb_2O_5 [17], BiVO_4 [18] y SnO_2 [19], han sido ampliamente estudiados en fotocátalisis debido a su alta área superficial que permiten una mayor interacción con los colorantes. El SnO_2 ha destacado entre los óxidos metálicos por su alta estabilidad, alto potencial de oxidación, resistencia a la corrosión, no toxicidad y su excelente actividad fotocatalítica [20].

Dentro de los métodos de síntesis nanopartículas de SnO_2 semiconductoras destacan los métodos de química verde, que consisten en utilizar precursores a base de extractos de plantas [21], algas [22], hongos [23], y bacterias [24] que contienen polifenoles como flavonoides y terpenos, los cuales pueden reducir sales metálicas a nanopartículas de iones metálicos, además de estabilizar el sistema evitando el contacto entre los núcleos de las nanopartículas, moderando su fusión y controlando su tamaño, a la vez que se disminuye el impacto ambiental inherente a los procesos químicos, considerándose como métodos seguros, biocompatibles y eco-amigables o métodos de síntesis verde [25].

En la literatura se han reportado diferentes trabajos sobre la síntesis verde de SnO_2 utilizando extractos de plantas, Suresh, K.C. *et. al.* [26] utilizaron extracto de *Delonix elata* para la síntesis verde de SnO_2 , donde obtuvieron nanopartículas de entre 13 y 19 nm y evaluaron su actividad fotocatalítica en la degradación de rodamina B obteniendo un máximo de degradación del 92.8% después de 150 min bajo radiación UV. Karthik, K. *et. al* [27] obtuvieron nanopartículas de SnO_2 mediante síntesis verde asistida por microondas utilizando extractos de *Andrographis paniculata* que fueron evaluadas por sus propiedades ópticas y fotocatalíticas en la degradación del colorante rojo Congo.

Hasta nuestro conocimiento, no hay repósters en la literatura de la biosíntesis de SnO_2 utilizando extractos de *Tilia cordata*. En el presente trabajo se sintetizaron nanopartículas

semiconductoras de SnO_2 por biosíntesis utilizando extractos de *Tilia cordata* a diferentes concentraciones para evaluar su actividad fotocatalítica en la degradación de azul de metileno y rodamina B.

1.1 Contaminación del agua

El agua es imprescindible para el desarrollo humano, es por ello que se le considerada “el líquido de la vida”. La tierra contiene unos 1386 millones de km^3 de agua, de ellos solo el 3% es apta para el consumo humano y la mayor parte se encuentra congelada en la Antártida [28]. El agua potable normalmente se extrae de fuentes superficiales como ríos o lagos pero debido a la urbanización, el crecimiento de la población, las sequías y otros fenómenos naturales se ha extraído agua del subsuelo [29], [30]. El recurso hídrico, a pesar de ser un recurso renovable y abundante, se deteriora. La gran mayoría de las actividades que involucran al agua ocasionan cambios en su composición, lo que provoca su contaminación. La contaminación del agua se refiere a la presencia y acumulación de uno o más elementos o sustancias que alteran sus propiedades físicas, químicas, biológicas y radiológicas que pueden causar el deterioro del medio ambiente. En México existe la NOM 001 – SEMARNAT – 2021 que define las aguas residuales como el producto acuoso de composición variada procedente de las actividades domésticas, públicas, agrícolas e industriales y en general de cualquier otra actividad [31].

La contaminación del agua puede ser causada por la casi cualquier compuesto antropogénico, desde la presencia de microorganismos y nutrientes derivados de la agricultura hasta sólidos grandes y pequeños como los microplásticos, así como compuestos inorgánicos y orgánicos, entre estos últimos destacan los colorantes sintéticos [32], dado que colorean el agua

haciéndola estéticamente inaceptable, aumentan su turbidez y ocasionan una gran cantidad de problemas [32].

Azul de metileno

El azul de metileno es un conocido contaminante de tiazina de peso molecular 319,85 g/mol, altamente cancerígeno que ha sido fabricado y utilizado en muchas industrias para diferentes propósitos, se le ha utilizado a bajas concentraciones en medicina con fines terapéuticos, para tratar la malaria y prevenir infecciones del tracto urinario o como colorante para verificar el uso correcto de fármacos, entre otras aplicaciones médicas [33] y en la industria del teñido de algodón, lana y telas, coloración de papel, como agente colorante para el cabello e indicador de reacción en el espacio exterior.

Cuando se ingiere, el azul de metileno interfiere con el metabolismo, representa una grave amenaza para la salud humana y se sabe que causa daños en el sistema nervioso y los ojos. Otras condiciones asociadas incluyen náuseas, diarrea, vómitos, dificultad para respirar e infección por gastritis.

Rodamina B

En la industria textil, la rodamina B es un tinte orgánico con un peso molecular de 479,02 g/mol, soluble en agua y ampliamente utilizado desde la industria alimentaria hasta sus aplicaciones como tinte para telas, trazador de agua, marcador fluorescente para pruebas microestructurales, fotosensibilizador y tinte láser [34]. Sin embargo, debido a que está clasificado como carcinógeno, ha estado prohibido en el procesamiento de alimentos durante décadas [35]. También es una tinción biológica popular en la investigación biomédica debido a su versatilidad. Sin embargo, debido a la industrialización y el vertido ilegal de rodamina

B, representa un riesgo para la salud de los seres humanos y la vida silvestre a través de la contaminación de los peces y otras especies alimenticias en los cuerpos de agua que ingresan a la cadena alimenticia de las plantas [36].

1.2 Contaminación por colorantes

Se define como colorante a toda sustancia que puede transmitir color a un sustrato, los colorantes industriales necesitan ser duraderos, resistentes a la radiación solar, estabilidad química, soportar el lavado y la presencia de microorganismos [37], estas necesidades industriales los convierte en contaminantes de lenta degradación o no biodegradables, además de dificultar la implementación de métodos de tratamiento para aguas contaminadas con colorantes.

Actualmente se producen más de 8000 colorantes orgánicos químicamente diferentes que se utilizan en una gran variedad de actividades, principalmente industriales, en este sentido la industria textil es la más contaminante, contribuyendo con el 54% de las aguas residuales con cargas colorantes a nivel mundial, seguidas de la industria del teñido con el 21%, las industrias de papel y pulpa con el 10%, las industrias de curtiduría y pintura con el 8% e incluso las industrias de fabricación de tintes contribuyen con el 7% de los desechos colorantes [38], la contribución de cargas colorantes en las aguas residuales a nivel mundial se muestra en la Figura 1. Las clases principales de colorantes sintéticos son los de tipo azo, que incluyen colorantes reactivos, dispersos y ácidos, estos son ampliamente utilizados junto con los antraquinónicos, a ellos corresponde el 65% de la producción total de tintes en el mundo [39], [40]. Según la SEMARNAT [41], en México solo se trata el 32% de las aguas residuales industriales.

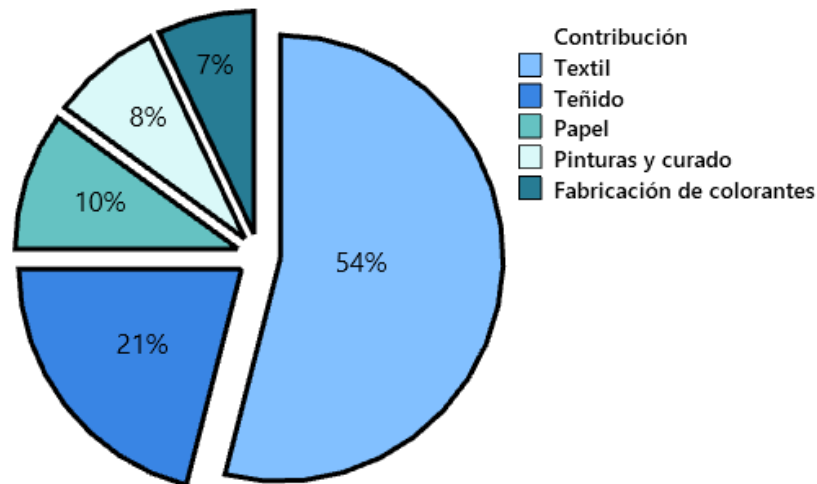


Figura 1. Contribución de cargas colorantes en las aguas residuales a nivel mundial [42].

Generalmente las industrias desechan una gran cantidad de aguas residuales de composición y carga contaminante extremadamente variables debido a las diferentes técnicas, maquinaria y materia prima utilizados en sus procesos [43], hasta el 85% del tinte se descarga durante la etapa de teñido [44] y las aguas residuales de estas industrias también presentan frecuentemente problemas de pH, demanda bioquímica de oxígeno (DBO), demanda química de oxígeno (DQO), carbono total y sólidos suspendidos totales [45].

Los colorantes son un peligro latente, ya que su consumo en humanos puede causar mutaciones genéticas y algunos tipos de cáncer por su bioacumulación [46]–[48], además, al contacto causan irritación cutánea y ocular y la exposición crónica causa problemas renales, respiratorios y anemia [49], [50]. Por otro lado, en los cuerpos de agua, los colorantes impiden la re-oxigenación y el paso de la luz solar provocando una disminución en la actividad fotosintética del plancton y afectando en gran medida a la vida acuática [48], [49], también pueden permanecer en el suelo por mucho tiempo, esto puede tener repercusiones ambientales importantes, principalmente porque alteran las propiedades químicas y

bioquímicas del suelo [52], afectando a las tierras de cultivo directamente ligadas con la producción de alimentos.

1.3 Métodos de tratamiento de aguas contaminadas con colorantes

Para mitigar estos problemas se han desarrollado e implementado múltiples normas en todo el mundo, a partir de ello nacen los métodos de tratamiento de aguas que tienen el propósito de separar los contaminantes antes de desechar el agua y así disminuir el impacto ambiental que esta podría tener, además en algunos casos es posible reutilizarla.

El desarrollo de métodos de tratamiento de aguas es un reto cada vez más desafiante, por un lado se requiere eliminar la mayor cantidad de contaminantes y por otro lado se tiene que justificar que i) el tratamiento tenga justificación económica y ii) que la implementación del mismo tenga menor impacto ambiental que el de desechar el agua sin tratamiento [53].

Las plantas de tratamiento de aguas residuales (PTAR) consisten en la implementación de métodos de tratamiento para mejorar la calidad del agua y ajustarla a los parámetros permisibles por las normas pertinentes [54]. Los métodos de tratamiento de aguas se pueden agrupar en tres tipos:

1. Métodos físicos: se utilizan para la separación de contaminantes en estado físico, entre ellos destaca la adsorción por su alta eficiencia y bajo costo operativo, aunque también se suelen utilizar métodos físicos como la filtración por membranas, la coagulación y la floculación.
- Adsorción: como se muestra en la Figura 2 consiste en procesos fisicoquímicos basados en la transferencia de masa entre una fase líquida (adsorbato) y la superficie de una fase sólida (adsorbente). El proceso de adsorción se lleva a cabo en tres pasos

i) interacción del adsorbato con la superficie del adsorbente, ii) difusión del adsorbato en los poros del adsorbente y iii) saturación del adsorbente, este paso también es conocido como “equilibrio adsorción – desorción” [55].

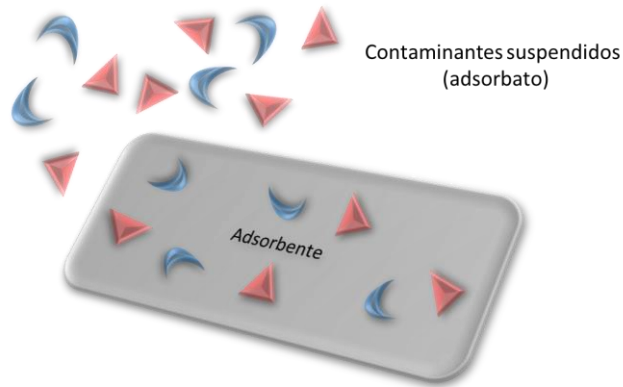


Figura 2. Proceso de tratamiento por adsorción [55].

- Coagulación – floculación: este proceso se muestra en la Figura 3 y consiste en la desestabilización de las partículas en solución para formar aglomerados que después flotan o sedimentan por gravedad. Este método utiliza químicos como el sulfato férrico ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$) o la cal ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) que no se pueden reutilizar [56].

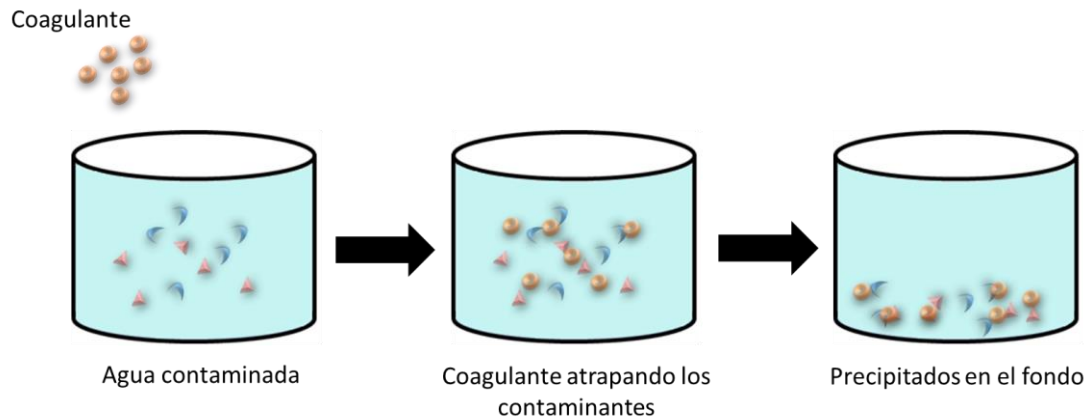


Figura 3. Mecanismo general de coagulación [56].

2. Métodos biológicos: utilizan las interacciones de los microorganismos como método de tratamiento, estos métodos son utilizados mayormente para la degradación de materia orgánica mediante métodos aerobios o anaerobios. Algunos ejemplos de métodos biológicos son:

- Lodos activados: como muestra la Figura 4, este método basa su funcionamiento en la aplicación de bacterias heterótrofas facultativas bajo aireación que en condiciones adecuadas se reproducen rápidamente alimentándose de materia orgánica. Como resultado de este proceso se obtiene H_2O , CO_2 y moléculas orgánicas simples que posteriormente son sedimentadas y retiradas junto con las bacterias [57].

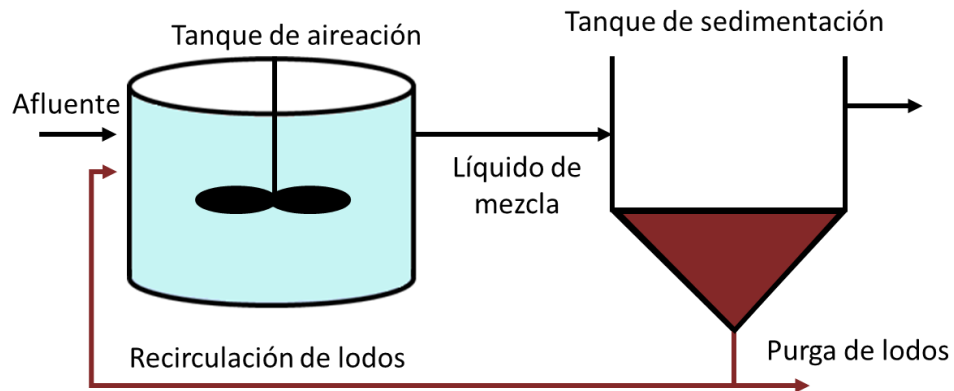


Figura 4. Mecanismo general de tratamiento de aguas por lodos activados [57].

- **Lagunas aireadas:** como se ve en la Figura 5, este método consta de grandes reactores aireados con presencia de organismos aerobios en suspensión que, al igual que en los procesos de lodos activados degradan los contaminantes orgánicos en moléculas orgánicas simples, H_2O y CO_2 . La propuesta de valor de este método radica en el gran volumen de agua, carga orgánica que puede soportar y el tiempo de retención hidráulica [58].

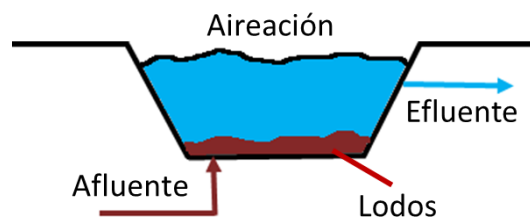


Figura 5. Representación de tratamiento de aguas en una laguna aireada [58].

3. **Métodos químicos:** en estos métodos ocurren reacciones químicas al agregar reactivos como el clorito de sodio o el peróxido de hidrógeno que degradan los contaminantes químicamente. Dentro de los tratamientos químicos existen los

métodos de oxidación avanzada como la ozonización y la fotocátalisis. Algunos métodos de tratamiento químicos eficientes son:

- Cloración: se utiliza hipoclorito de sodio agregándolo directamente en el agua contaminada (Figura 6), el cloro, por su alto potencial oxidativo puede oxidar metales como el magnesio y el hierro, además, este método puede matar prácticamente a todos los agentes patógenos si se agrega a la concentración adecuada, es por ello que es el método predilecto para la potabilización del agua [59].

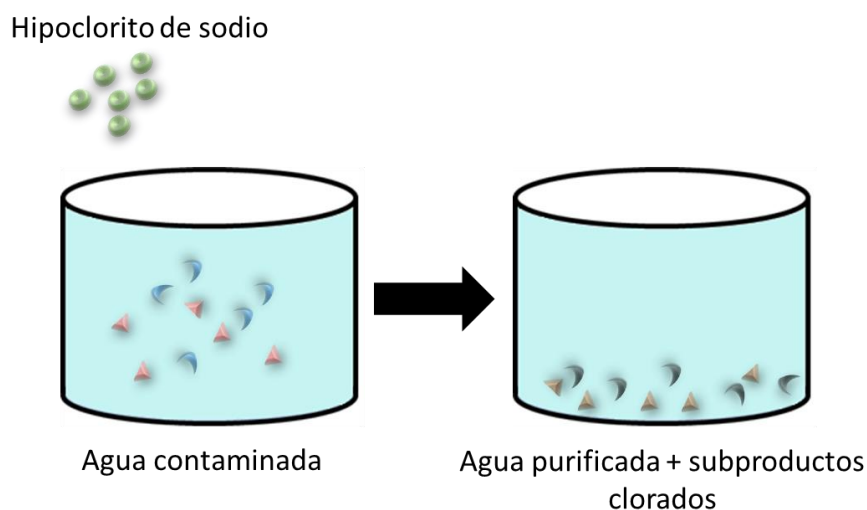


Figura 6. Representación de proceso de cloración del agua [57].

- Ozonización: el ozono se utiliza como agente oxidante (Figura 7) y bajo condiciones específicas de pH pueden generarse $\text{OH}^\bullet$, por lo que puede ser considerado un método de oxidación avanzada y se puede combinar con diferentes técnicas para aumentar su eficiencia [60].

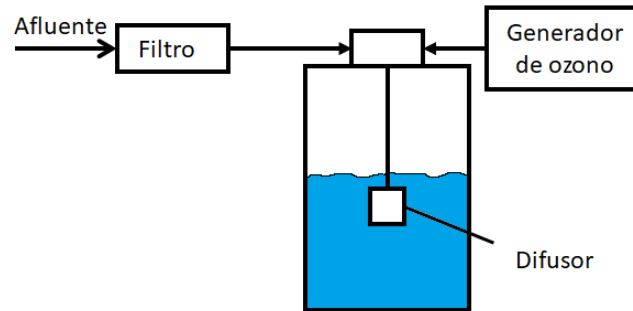


Figura 7. Representación del proceso de ozonización del agua [61].

- Fotocatálisis: consiste en la generación de $\text{OH}^\bullet$ mediante la interacción de un material semiconductor (normalmente óxidos metálicos) con el agua del ambiente aprovechando la energía solar o mediante la aplicación de radiación ultravioleta (UV). El proceso de fotocatálisis se muestra en la Figura 8, el cual se lleva a cabo en cuatro pasos principales:
 1. Los contaminantes se difunden en el medio acuoso.
 2. Los contaminantes son adsorbidos en la superficie del fotocatalizador.
 3. Los contaminantes se fotosensibilizan en la superficie del fotocatalizador y las interacciones con el agua forman radicales oxidantes.
 4. Las interacciones de los radicales oxidantes con los colorantes y colorantes fotosensibles producen la degradación de los colorantes.

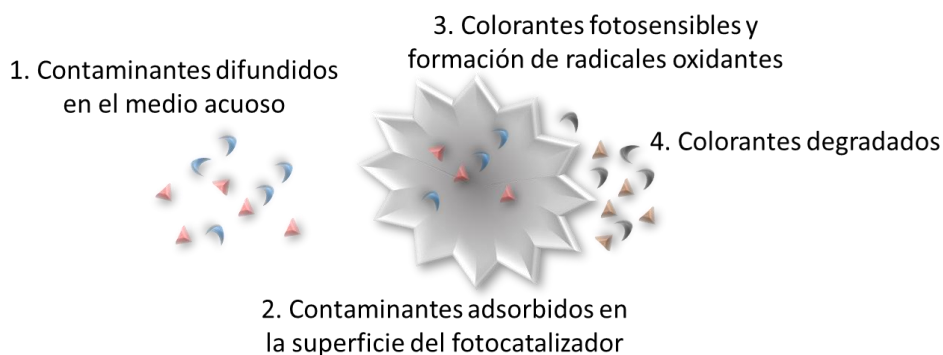


Figura 8. Representación del proceso de fotocatalisis [62].

Los métodos biológicos son altamente selectivos y difícilmente escalables a nivel industrial [63], además junto a los métodos físicos tienen la gran limitante de generar lodos concentrados de contaminantes que deben ser tratados ya que es complicado utilizarlos para otros procesos y frecuentemente terminan incinerados o enterrados. Se han integrado métodos mixtos, pero en general no se han encontrado los parámetros adecuados para la degradación eficiente de colorantes con métodos físicos/biológicos [64] debido a estas limitantes han tomado especial relevancia los procesos de oxidación avanzada, en especial la fotocatalisis [65].

1.4 Fotocatalisis

Se conoce como fotocatalisis a la aceleración de una reacción química mediante la interacción de la radiación con un catalizador o sustrato combinando la fotoquímica con la catálisis. La fotocatalisis heterogénea para la degradación de colorantes se refiere al proceso de tres pasos que consiste en i) adsorción de los colorantes, ii) reacciones superficiales fotoactivadas y iii) desorción de los productos.

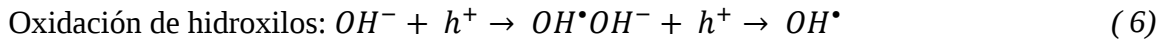
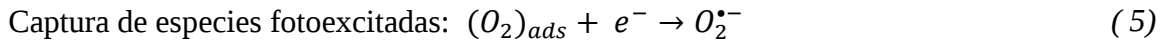
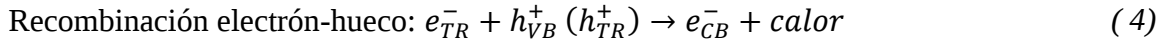
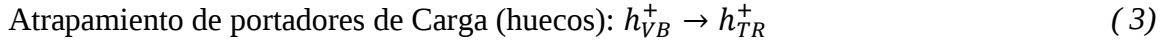
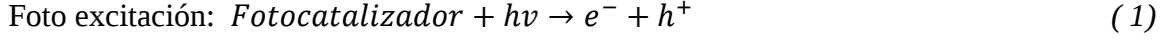
Las principales ventajas de la fotocátalisis consisten en la mineralización de los contaminantes, debido a que los subproductos de degradación son reactivos ante los radicales $\text{OH}\bullet$, por lo que puede llegar degradarlos hasta H_2O y CO_2 sin generar lodos contaminantes, además, estos procesos se pueden activar con la radiación solar disminuyendo drásticamente el coste energético [66].

La fotocátalisis heterogénea inicia cuando el fotocatalizador (usualmente constituido por óxidos metálicos semiconductores) es irradiado con energía igual o mayor a la de su banda prohibida (E_g), que es la brecha energética entre su banda de valencia (BV) a su banda de conducción (BC). Cuando esto ocurre, un electrón se libera de su estado de enlace y pasa a formar parte de la banda de conducción, al mismo tiempo el espacio que ocupaba el electrón queda hueco, este fenómeno es conocido como el par electrón-hueco ($e^- + h^+$) y ambos pueden participar en la conducción de energía [67].

La reactividad del par electrón-hueco se debe a las interacciones que pueden darse tanto con átomos vecinos como con compuestos presentes en el ambiente como el H_2O y O_2 que generan radicales $\text{OH}\bullet$ y $\text{O}_2\bullet$ respectivamente. Al mismo tiempo ocurren reacciones de fotosensibilización que generan radicales catiónicos del colorante ($\text{colorante}\bullet$) por la inyección de sus electrones en la BC del fotocatalizador [68].

Las moléculas de agua reaccionan fácilmente con los pares electrón-hueco, es por ello que la fotocátalisis heterogénea en medio acuoso genera una gran cantidad de radicales oxidantes. La fotocátalisis debe gran parte de su alta eficiencia al poder oxidativo de los radicales $\text{OH}\bullet$ (2.8 V) [69].

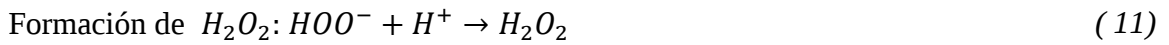
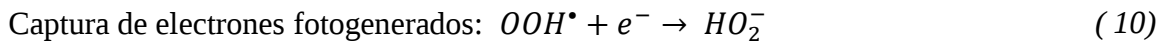
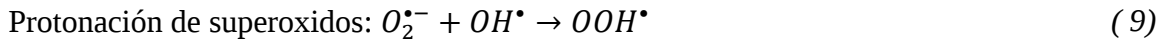
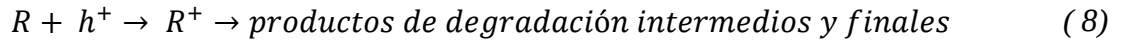
Las reacciones que ocurren en fotocatalisis heterogénea para la formación de radicales oxidantes son las siguientes:



Fotodegradación de orgánicos (acción de radicales hidroxilo):



Fotodegradación de orgánicos (acción de foto-huecos):

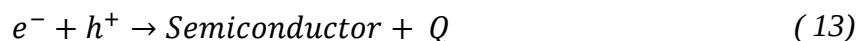
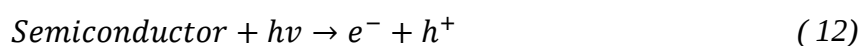


Donde e_{TR}^- y h_{TR}^+ representan al electrón atrapado en la superficie de la banda de valencia y al hueco atrapado en la superficie de la banda de conducción, respectivamente [70].

El proceso de fotocatalisis puede verse afectado por una gran cantidad de parámetros, principalmente el pH de la solución, el área superficial del fotocatalizador, la concentración del contaminante, la carga del fotocatalizador, la longitud de onda y la intensidad de la radiación, cualquier cambio en estos puede ocasionar importantes variaciones en los resultados [67].

Recombinación

La tasa de recombinación del par electrón-hueco se refiere a la estabilidad del mismo. Cuando la energía de banda prohibida es superada por la energía de la radiación y el par electrón-hueco es generado (ec. 12), existe un tiempo determinado ‘de estabilidad’ en el que pueden reaccionar, pasado este tiempo, los pares electrón-hueco vuelven a su estado natural y liberan calor (ec. 13).



Cuando las partículas del fotocatalizador son grandes, el electrón fotogenerado y el hueco se pueden recombinar en un proceso que libera calor, esto ocurre entre 10 y 100 nanosegundos y provoca una baja eficiencia en el proceso de fotocátalisis [71]. Por otro lado, en materiales nanométricos el tiempo de esta recombinación es suficiente para que los portadores de carga producidos migren a la superficie del catalizador y se puede experimentar la transferencia de carga para iniciar las reacciones redox con los contaminantes adsorbidos en su superficie [72].

Los huecos generados en la banda de valencia contienen un fuerte poder oxidativo, teniendo un potencial redox de +1 a +3.5 V dependiendo del semiconductor y del pH, es por ello que este fenómeno juega un rol importante en la formación de radicales oxidantes y las interacciones del colorante con el fotocatalizador [67].

Vacancias de oxígeno

Existe mucha controversia cuando se habla de las vacancias de oxígeno en materiales semiconductores no dopados, pero la mayoría de autores están de acuerdo en que las vacancias de oxígeno actúan como estados de trampa superficial que funcionan como donantes,

o dicho con otras palabras, estimula las interacciones electrónicas del material al agregar niveles energéticos intermedios entre la BC y la BV [73]. Estos efectos aparecen con mayor frecuencia en materiales nanométricos debido al gran aumento de su relación superficie/volumen y las interacciones que esta puede tener son considerablemente mayores [74].

Las vacancias de oxígeno están intrínsecamente relacionadas con las deformidades estructurales del material y hay un aumento en el número de átomos en la superficie y en la interfaz, lo que a su vez aumenta la tensión/deformación y la perturbación estructural [75]. También puede haber una tensión extrínseca asociada con un método de síntesis particular que puede corregirse parcialmente por recocido o calcinación [76].

1.5 Óxido de estaño (SnO_2)

El SnO_2 es un óxido metálico semiconductor tipo 'n' con una amplia banda prohibida (3.6 eV), este consiste en un átomo de estaño (Sn) y dos de oxígeno (O), el Sn es el elemento número 50 de la tabla periódica y está situado en el grupo 14 de la misma, su configuración electrónica es $[\text{Kr}] 4d^{10} 5s^2 5p^2$ y puede presentar estados de oxidación de $^{2+}$ y $^{4+}$. En la naturaleza se encuentra comúnmente como mineral de óxido de estaño (SnO_2) con impurezas de diversos metales.

El SnO_2 posee excelentes propiedades eléctricas, mecánicas y ópticas que lo han posicionado como un importante material en la fabricación de diodos, transistores, sensores de gas y catalizadores.

La principal limitante del SnO_2 como fotocatalizador es que solo absorbe luz ultravioleta, que consiste en sólo el 3.4% de la radiación que llega a la tierra. Es por ello que se ha sintetizado con diversos métodos, dopantes y extractos con el fin de disminuir su banda prohibida y hacerlo sensible a la luz visible al introducir bandas intermedias entre la banda de valencia y la banda de conducción que facilitan la formación de pares electrón-hueco a la vez que los vuelven más estables ante su recombinación [77].

1.6 Síntesis verde

Uno de los métodos de vanguardia más utilizado en la actualidad es la síntesis verde, esta se lleva a cabo utilizando técnicas biológicas que incluyen el uso de precursores basados en extractos de plantas, algas, hongos y bacterias que contienen moléculas como ácidos carboxílicos, aldehídos, amidas, flavonoides, terpenos y fenoles, entre otros que han demostrado mejoras en la síntesis de nanopartículas de óxidos metálicos por su capacidad de reducir sales metálicas a nanopartículas de óxidos metálicos debido a la funcionalidad de las moléculas orgánicas para actuar como agentes tampón o estabilizadores que ayudan la formación controlada de nanopartículas [78]. Por otro lado, los métodos de síntesis hidrotermal y por microondas, igualmente son llamados tecnologías de síntesis verde, denominadas así por sus bajos costes energéticos y bajo impacto ambiental, estos métodos también son viables, pero no es necesaria la intervención de biomoléculas [79]. Otra propuesta de valor de la síntesis verde está en la capacidad de formar óxidos metálicos mediante procesos de un solo paso, esto aumenta la eficiencia y causa un impacto ambiental considerablemente menor debido a que no genera residuos tóxicos ni subproductos no deseados [80].

Existen dos tipos de síntesis de nanopartículas de óxidos metálicos, el Top – Down (termino en inglés, arriba hacia abajo) y el Bottom – Up (termino en inglés, de abajo hacia arriba) , en el enfoque de Top – Down, el material adecuado se descompone en partículas pequeñas mediante la reducción de tamaño utilizando diversas técnicas como trituración, molienda, pulverización catódica, entre otras, mientras que en el enfoque Bottom – Up, las nanopartículas se sintetizan utilizando métodos químicos y biológicos, que crecen desde moléculas hasta partículas de tamaños nanométricos, los métodos Bottom – Up incluyen la reducción química, los métodos electroquímicos y la descomposición por ultrasonidos [81]. La síntesis verde de nanopartículas se focaliza en el método Bottom – Up.

La síntesis verde se rige por muchas variables, entre ellas las más importantes son la composición y concentración del sustrato, el tiempo de exposición del sustrato con la sal precursora, procesos enzimáticos, temperatura, pH, entre otras [82], [83].

Los principales materiales biogénicos en la síntesis verde son los extractos de plantas provenientes de hojas, tallos, flores, frutas y raíces, aunque también se ha encontrado que dependiendo de la fuente que se obtengan estos extractos pueden arrastrarse trozos de las plantas, bacterias, hongos, vitaminas y proteínas, entre otras biomoléculas que también pueden influir en la síntesis [84].

Se han sintetizado nanopartículas por vía verde de numerosos metales con el uso de extractos de plantas, hongos, levaduras, bacterias e incluso vitaminas, pero la naturaleza del metal muchas veces es restrictiva por la falta de compatibilidad del conjunto de biomoléculas con el metal [85]–[87].

Los avances en síntesis verde prometen desarrollar materiales con características controladas y mejores propiedades, prueba de ello es el trabajo de P. A. Luque y colaboradores, en el que se realizó síntesis verde de nanopartículas de SnO₂ mediante extractos de plantas, en el que reportaron la obtención de nanopartículas con diferentes propiedades mediante la aplicación de concentraciones diferentes de *Citrus × paradisi* para su síntesis [88] o el caso de E. Budinato y colaboradores, que en 2021 sintetizaron nanopartículas de ZnO mediante síntesis verde con extractos de hojas de *Imperata cylindrica L.* dopadas con oro en el que se obtuvo una disminución de la banda prohibida de 3.2 eV a 2.5 eV, un tamaño de cristalita de 21.37 nm, algunas variaciones en los índices de Miller y cambios morfológicos [89].

1.7 *Tilia cordata*

Se propuso *Tilia cordata* como fuente de biomoléculas debido a que se ha reportado la presencia de al menos 24 compuestos fenólicos hidrosolubles en el extracto de *Tilia cordata*, entre los que se encuentran flavonoides y antioxidantes en una proporción de 58.86 ± 21.51 y 82.99 ± 13.13 mg/g de muestra seca respectivamente [90]. Además de evitar el uso de solventes peligrosos o dañinos para el medio ambiente, los subproductos de la extracción pueden ser utilizados como abono orgánico para la tierra. La forma más común de obtenerla es en sobres para preparar infusión y consiste en mezclas de diferentes especies de *Tilia*.

Existen diferentes especies de *Tilia*, estas son originarias de la parte cálida de Europa y Asia, especialmente en España se encuentra el origen de *Tilia platyphyllos* y *Tilia cordata*, siendo la primera más común que *Tilia cordata*, a pesar de ello se ha introducido la *Tilia cordata* en muchos países por su robustez ante las condiciones climáticas. Se ha utilizado *Tilia cordata* como forraje para la alimentación de ganado, los extractos de esta planta también se han

empleado en la preparación de remedios para la gripe, tratar la hipertensión, problemas digestivos e incluso como calmante durante y después del embarazo, entre otras aplicaciones.

La *Tilia cordata*, también conocida como tilo o tilo es un árbol de tronco recto y corteza lisa, de unos 18 m de altura. Sus hojas tienen forma de corazón, de color verde oscuro por encima y verde azulado por debajo. Las flores son de color amarillo pálido en racimos de una a seis flores y forman frutos esféricos cuando maduran. [91]. La forma más común de obtenerla es mediante sobres para preparar infusiones por su alto contenido de antioxidantes y propiedades calmantes [92].

1.8 Objetivos

1.8.1 Objetivo general

Sintetizar nanopartículas de SnO₂ con extractos de *Tilia cordata* para su aplicación en la degradación de colorantes orgánicos.

1.8.2 Objetivos específicos

- Sintetizar las nanopartículas de SnO₂ por síntesis verde utilizando extractos de *Tilia cordata*.
- Caracterizar las nanopartículas de SnO₂ por UV – Vis, FTIR, DRX y MEB.
- Evaluar la actividad fotocatalítica de las nanopartículas de SnO₂ en la degradación de colorantes orgánicos solución acuosa.
- Evaluar las propiedades de *Tilia cordata* en la síntesis de nanopartículas de SnO₂

Capítulo II

Desarrollo experimental

CAPÍTULO II. DESARROLLO EXPERIMENTAL

2.0 Metodología

2.1 Materiales

Todos los procedimientos se llevaron a cabo con agua desionizada con un pH de 6.9 ± 0.2 . La síntesis verde se realizó utilizando tallos, hojas y flores de *Tilia cordata*, obtenida de té de tilo comercial, como sal precursora de estaño se utilizó cloruro de estaño di hidratado ($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) al 98% de pureza (adquirido de Sigma-Aldrich) y dos colorantes: Azul de Metileno con un PM de 373.9 g/mol (85%) y Rodamina B con un PM de 479.01 g/mol (95%) ambos adquiridos a través de Faga Lab, México.

La Figura 9 muestra el esquema de la metodología utilizada para la obtención de las nanopartículas de SnO_2 con extractos de *Tilia cordata*.

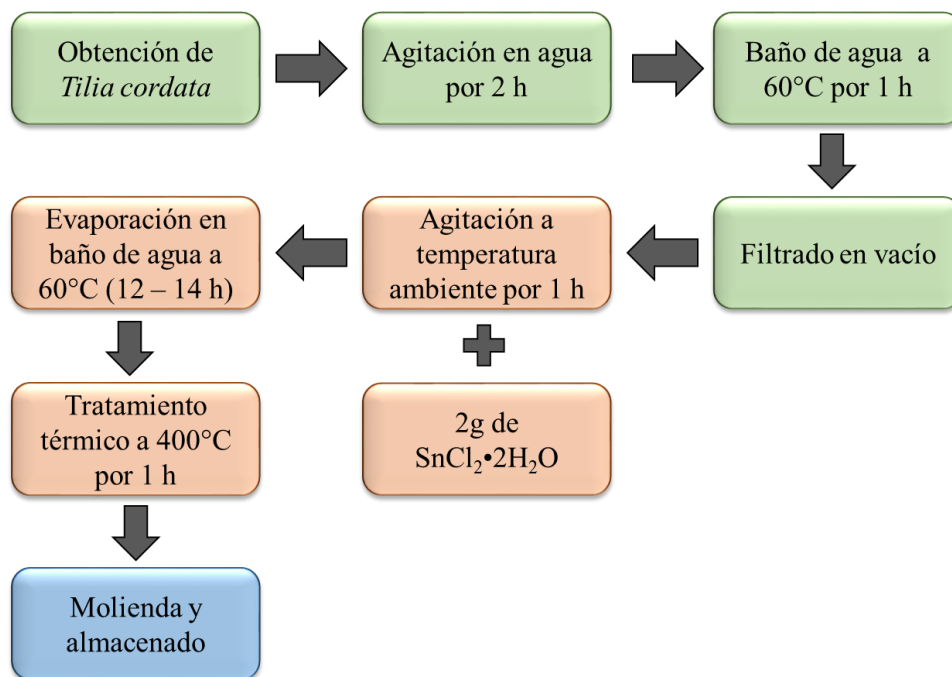


Figura 9. Esquema de la metodología utilizada para la síntesis de nanopartículas de SnO₂ con *Tilia cordata*.

2.2 Preparación del extracto

El proceso de preparación de los extractos de *Tilia cordata* a diferentes concentraciones se encuentra en la Figura 10. Se pesaron 0.5g, 1g y 2g del producto de *Tilia cordata* y se agregaron en 50 mL de agua desionizada para preparar soluciones al 1%, 2% y 4% en p/v, posteriormente se mantuvieron en agitación durante 2h a temperatura ambiente, luego fueron pasados a un baño termostático a 60°C durante 1h. Los extractos fueron filtrados al vacío utilizando papel filtro Whatman # 4.

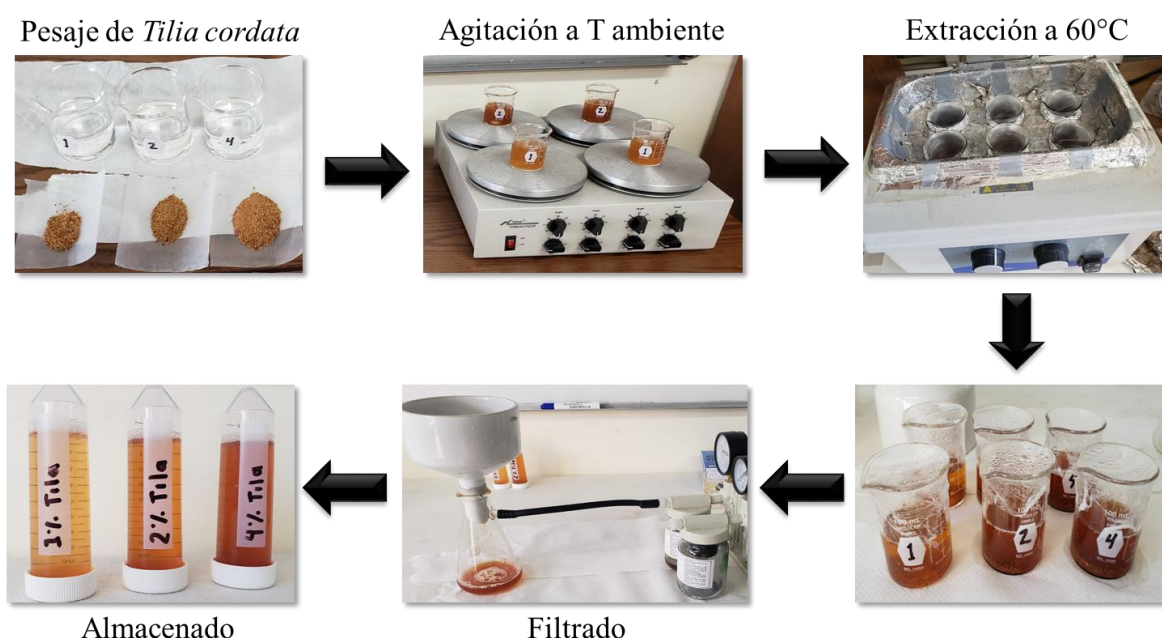


Figura 10. Preparación de los extractos de *Tilia cordata* a diferentes concentraciones.

2.3 Síntesis verde de nanopartículas de SnO₂

La Figura 11 muestra el proceso de síntesis de nanopartículas de SnO₂ con extractos de *Tilia cordata* en el cual se tomaron 42.5 mL de 1%, 2% y 4% y se agregó 2 g de la sal precursora

$\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, posteriormente se agitaron las 3 soluciones durante 1h bajo condiciones ambientales. Las tres mezclas de extracto fueron tratadas en baño de agua termostático a 60°C para evaporar el exceso de agua hasta conseguir un material con consistencia plástica fundida o pastosa (12 – 14 h). Finalmente se les dio un tratamiento térmico a 400°C durante una hora. Los productos de aspecto blanco – grisáceo fueron molidos, pesados y almacenados para su posterior análisis. Las muestras se etiquetaron como SnO_2 -1%, SnO_2 -2% y SnO_2 -4% para la síntesis con 1%, 2% y 4% (p/v) de extracto de *Tilia cordata*, respectivamente.



Figura 11. Proceso de síntesis de nanopartículas de SnO₂ con extractos de *Tilia cordata*.

2.4 Degradación fotocatalítica

Los experimentos de degradación se hicieron por triplicado con el fin de comparar los resultados y se produjo un diseño experimental factorial mixto en Minitab 19. Se tomaron en cuenta los siguientes factores: tipo de radiación, colorante y concentración de *Tilia cordata* utilizada para la síntesis de las nanopartículas de SnO₂, el resumen del diseño experimental se encuentra en la Tabla 1.

Tabla 1. Diseño experimental para la degradación de azul de metileno y rodamina B con las nanopartículas de SnO₂ sintetizadas con extractos de *Tilia cordata*.

Resumen del diseño			
Factores:	3	Réplicas:	3
Corridas base:	12	Total de corridas:	36
Bloques base:	1	Total de bloques:	1
Número de niveles:	3, 2, 2		

El resumen del diseño tiene 12 corridas base contemplando los factores mencionados, y, debido a las tres réplicas el total de corridas ascendió a 36.

La degradación de los colorantes azul de metileno y rodamina B, fue evaluada mediante el experimento convencional de degradación. Para lo cual, se prepararon soluciones a 15 ppm de azul de metileno o rodamina B. Posteriormente, se agregaron 50 mg de las nanopartículas sintetizadas de SnO₂-1%, SnO₂-2% y SnO₂-4% por separado en 50 mL de colorante para obtener una proporción 1:1, consecutivamente, las suspensiones se agitaron en oscuridad durante 30 min para llegar al equilibrio adsorción – desorción. Finalmente, la suspensión colorante-catalizador fue colocada en un reactor, donde se mantuvo en agitación constante,

el experimento bajo radiación UV se realizó en equipos marca Polaris UV-1C, equipadas con lámparas de vulva de 10 W con una energía de 18 mJ/cm². Por otro lado, el experimento realizado bajo radiación solar, las suspensiones se expusieron al sol de 10:00 am a 1:00 pm en un día soleado durante el mes de octubre en la ciudad de Ensenada, Baja California, México. Se tomaron alícuotas de 1 mL cada 10 min durante la primera hora, seguido de ello se tomaron cada 30 min hasta 180 min. Los cálculos de degradación se realizaron según la relación de la ec. 14.

$$\eta = 1 - (C_t/C_0) \quad (14)$$

Donde η es la eficiencia de la degradación, C_t es la concentración del colorante con respecto al tiempo y C_0 es la concentración inicial del colorante.

2.5 Análisis y caracterización de las nanopartículas

La técnica de ultravioleta-visible (UV-Vis) se utilizó para analizar las nanopartículas sintetizadas de SnO₂ y conocer su banda prohibida, así como para la evaluación de la actividad fotocatalítica. Los grupos funcionales y la presencia del enlace Sn-O se realizó mediante espectrometría Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR, por sus siglas en inglés) con reflectancia total atenuada (ATR), Difracción de Rayos X (XRD, por sus siglas en inglés) se estudió la estructura cristalina y se determinó el tamaño promedio de cristalita y por Microscopía Electrónica de Barrido-Espectroscopia de Rayos X (SEM-EDS, por sus siglas en inglés) para observar la morfología de las muestras y conocer la proporción de Sn, C y O en los materiales, respectivamente.

2.5.1 Espectrofotometría Ultravioleta – Visible (UV – Vis)

Para la medición de la banda prohibida se corrieron los espectros completos de las nanopartículas de SnO₂ desde 190 nm hasta 700 nm utilizando un espectrofotómetro UV-Vis Perkin Elmer Lambda 365. Las nanopartículas fueron dispersadas en agua desionizada mediante agitación ultrasónica durante 300 segundos para asegurarse de una buena dispersión en el medio.

2.5.2 Difracción de Rayos X (XRD)

Para el estudio de XRD se utilizó un difractómetro de rayos-X Burker fase D2, a una longitud de onda de irradiación de 1.5406 Å (Cu K α), el ángulo de escaneo se realizó en un rango desde 10° hasta 80° a un paso de 0.02° con un tiempo de paso de 1 s/paso. Las muestras se colocaron en un soporte y seguido de ello se colocaron en la placa de cuarzo del equipo para su análisis.

2.5.3 Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR)

Para obtener los espectros FTIR de las síntesis de SnO₂-1%, SnO₂-2% y SnO₂-4%, así como el espectro FTIR de *Tilia cordata* se utilizó un espectrofotómetro Perkin Elmer Spectrum

Two el espectro se tomó en un rango de 4500 cm^{-1} a 350 cm^{-1} , utilizando modo ATR. El producto de las síntesis de SnO₂-1%, SnO₂-2% y SnO₂-4% fue colocada directamente en el equipo y se obtuvo el espectro completo de cada una de ellas, al finalizar se corrió la muestra de *Tilia cordata*.

2.5.4 Microscopía Electrónica de Barrido (MEB-EDS)

Las micrografías se obtuvieron mediante un microscopio electrónico JEOL JSM-6510LV con un voltaje de aceleración de 1 a 30 kV y filamento de tungsteno equipado con detectores de electrones secundarios y retrodispersos. El equipo alcanza magnificaciones de 30x a 300,000x y esta acoplado a un detector de rayos X, para hacer análisis químico por medio de Dispersión de Energía (EDS) marca OXFORD, con resolución de 137 eV. Las muestras se prepararon dispersándolas en alcohol isopropílico mediante agitación ultrasónica, seguido de ello fueron colocadas en una rejilla de cobre y se revistieron con una delgada capa de carbono para secarlas en condiciones ambientales para su posterior análisis.

Capítulo III

Resultados y discusión

CAPÍTULO III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.0 Resultados

3.1 Determinación de Band gap

Los espectros de absorción de las muestras se encuentran en la Figura 12, en ella se observan los picos de absorción más pronunciados en el orden de los 295 nm para las tres muestras con un aumento de absorción en el rango ultravioleta para SnO₂-2% y SnO₂-4%

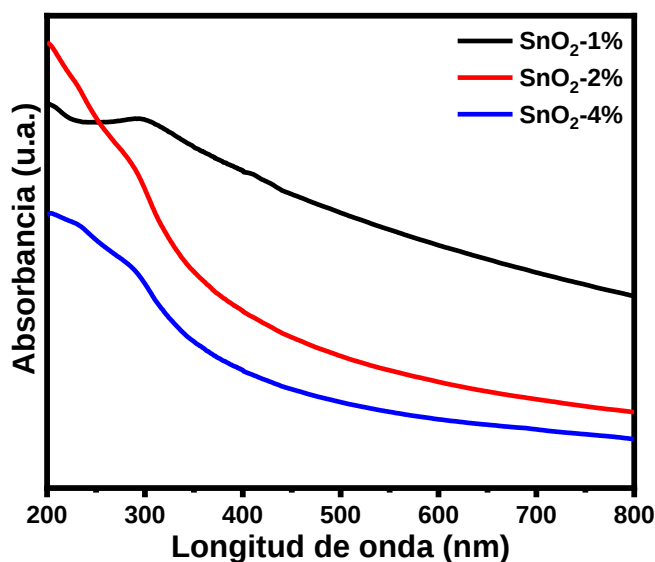


Figura 12. Espectros de absorción de las nanopartículas de SnO₂ sintetizadas con diferentes concentraciones del extracto de *Tilia cordata*.

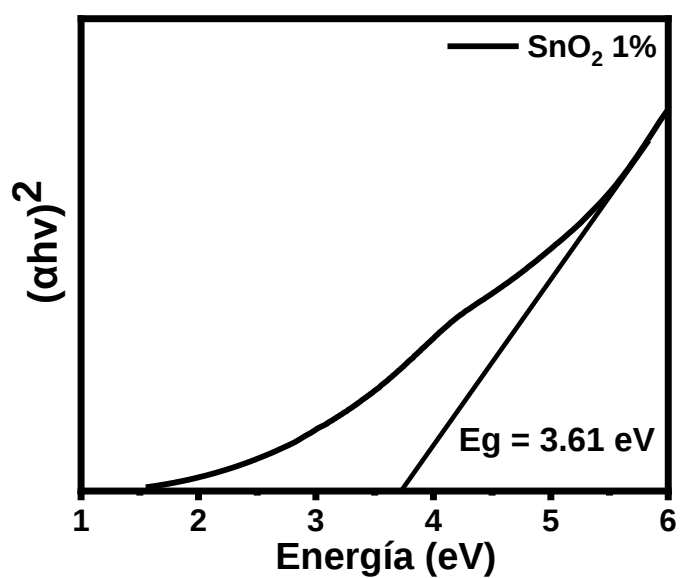
La banda prohibida de las nanopartículas se calculó aplicando el modelo de Tauc [93] (ec. 15) a los datos de los espectros de UV – Vis.

$$\alpha(\nu)h\nu = K(h\nu - E_g)^n \quad (15)$$

Donde E_g es la energía de banda prohibida, $h\nu$ es la energía de los fotones incidentes, K es una constante, $\alpha(\nu)$ es el coeficiente de absorción definido por la Ley de Lambert – Beer. El

exponente ' n ' en la ecuación 2 depende del tipo de transición, en el SnO₂ ' n ' es igual a 1/2 por transiciones directas permitidas [94].

La Figura 13 muestra las gráficas de energía contra $(\alpha h\nu)^2$. Las bandas prohibidas calculadas se estimaron en 3.61 eV, 3.59 eV y 3.64 respectivamente para SnO₂-1%, SnO₂-2% y SnO₂-4%, respectivamente. Estos valores son similares 3.59 eV [95] y 3.6 eV [96] reportados en la literatura para el SnO₂.



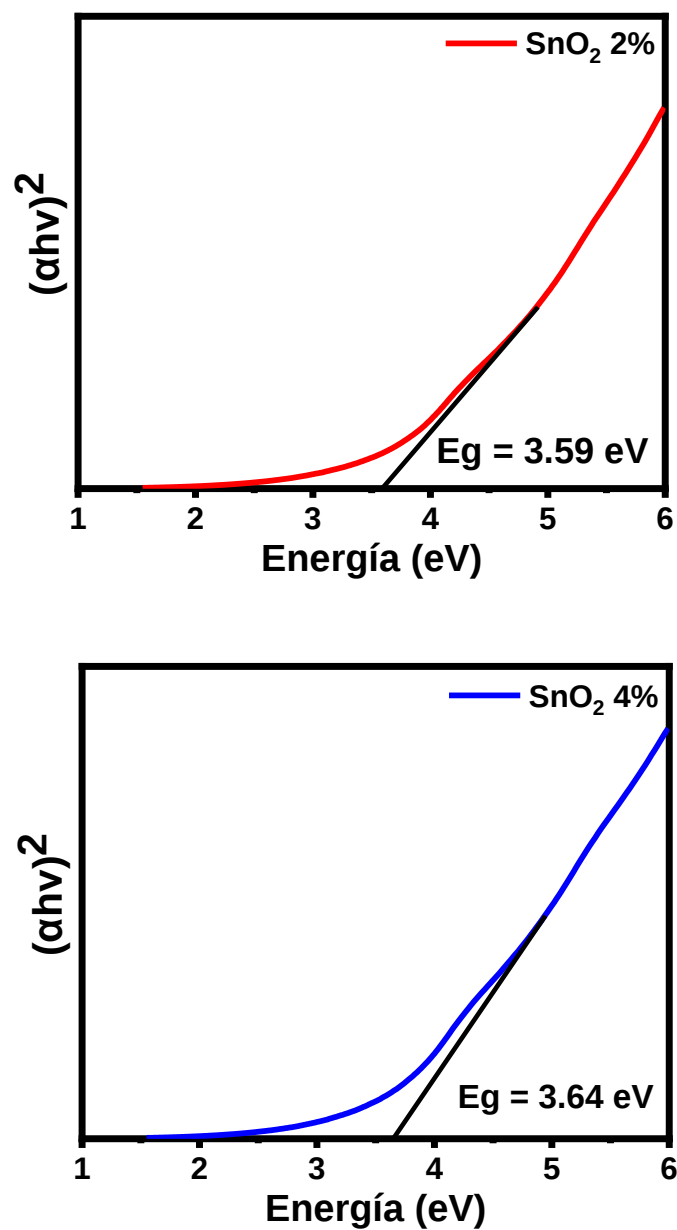


Figura 13. Banda prohibida de las nanopartículas sintetizadas con diferentes concentraciones del extracto de *Tilia cordata*.

3.2 FTIR

Los espectros FTIR tanto del extracto de *Tilia cordata* como de las nanopartículas de SnO₂ sintetizadas con sus extractos se muestran en la Figura 14, a) que comprende el rango entre

4500 y 750 cm^{-1} y en b) que comprende el rango de 750 a 450 cm^{-1} , en la Figura 14 a) se observan algunas similitudes, primeramente las bandas centradas a 3323 y 1042 cm^{-1} que se encuentra en todos los espectros se atribuye a las vibraciones del enlace O-H y confirma la presencia de agua y de grupos hidroxilo en los compuestos presentes en *Tilia cordata*, las señales ubicadas a 2925 y 2851 cm^{-1} se pueden atribuir a las vibraciones del enlace C-H correspondientes a los metilos y metilenos, respectivamente. Las señales entre 2324 y 1815 cm^{-1} confirman la presencia de sistemas aromáticos, y sus señales secundarias en 750 , 780 y 817 cm^{-1} características de los anillos en arreglo orto, meta y para, respectivamente. Por otro lado, las bandas de absorción centradas a 1731 - 1600 cm^{-1} se atribuyen a los modos vibraciones del enlace C=O [97] de aldehídos, cetonas y carboxilos. Por último, la banda de absorción centrada en 1100 cm^{-1} se atribuye a la vibración del enlace C=C proveniente de las insaturaciones presentes en las moléculas orgánicas. Los espectros coinciden con espectros reportados para extractos de *Tilia cordata* en reportes previos [97], [98]. En la Figura 14 b) se encuentran las dos señales características del estiramiento asimétrico y simétrico de Sn-O en Sn-O-Sn, respectivamente centradas en 605 y 480 cm^{-1} [99], [100], confirmando la presencia de SnO_2 en las muestras.

Los resultados de FTIR demuestran que se puede obtener SnO_2 mediante síntesis verde con extractos de *Tilia cordata* y que después de calcinarlo la presencia de material orgánico persiste y aumenta en relación a la concentración de *Tilia cordata* utilizada para la síntesis.

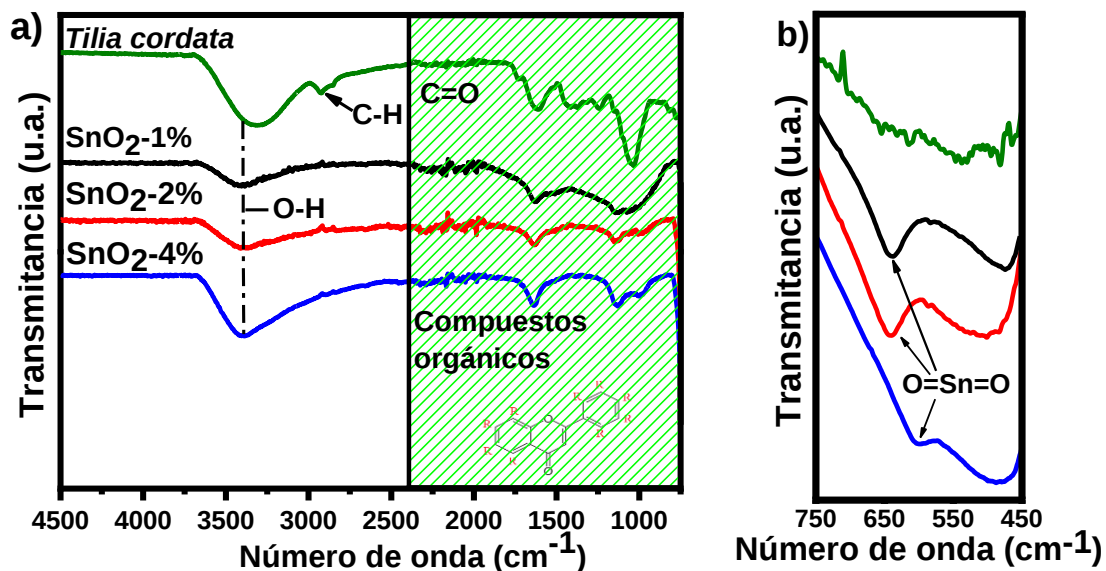


Figura 14. Espectros FTIR-ATR de *Tilia cordata* y nanopartículas SnO₂-1%, SnO₂-2%, y SnO₂-4%, a) de 4500 a 750 cm⁻¹ y b) de 750 cm⁻¹ hasta 450 cm⁻¹.

3.3 XRD

El análisis XRD de las nanopartículas de SnO₂ se observa en la Figura 15. Los valores de 2θ a 26.53°, 33.82°, 37.95°, 51.75°, 54.5°, 57.85°, 61.88°, 64.75° y 65.9° corresponden a los planos cristalinos (110), (101), (200), (211), (220), (002), (310), (112), (301) respectivos a la carta cristalográfica 41-1445 de la base de datos de JCPDS que indica la fase cristalina típica de rutilo tetragonal del SnO₂ [101], confirmando así, la formación SnO₂ cristalino utilizando 1 %, 2 %, 4%0 (p/v) del extracto de *Tilia cordata* [102]. Adicionalmente, se puede observar la usencia de otros picos indicando que se cuenta con una sola fase sin impurezas.

El tamaño del cristalita se calculó utilizando la fórmula de Debye-Scherrer (ec. 16):

$$\tau = (K\lambda) / (\beta \cos\theta) \quad (16)$$

Donde el tamaño promedio de los cristales está representado por τ , K es un factor adimensional constante y su valor se aproxima a 0.9, λ es la longitud de onda de los rayos X, β es la media del ancho completo de la intensidad máxima (FWHM) y θ es el ángulo de Bragg [103], en este caso el tamaño de cristalitos aumentó con la concentración de extracto, obteniendo valores de 15.96, 16.38 y 21.51 nm para SnO₂-1%, SnO₂-2% y SnO₂-4%, respectivamente.

El aumento en la concentración del extracto de *Tilia cordata* causó la disminución de la intensidad de los difractogramas de XRD, esto se debe en gran parte a los restos de materia orgánica provenientes de la síntesis. También aumentó el tamaño promedio de cristalita, coincidiendo con los resultados de MEB-EDS, que presentan estructuras grandes para las muestras de SnO₂-4%, por lo que se confirma que a mayor concentración de extracto de *Tilia cordata* se fomenta el crecimiento de cristalita y disminuye la cristalinidad del SnO₂ biosintetizado [104].

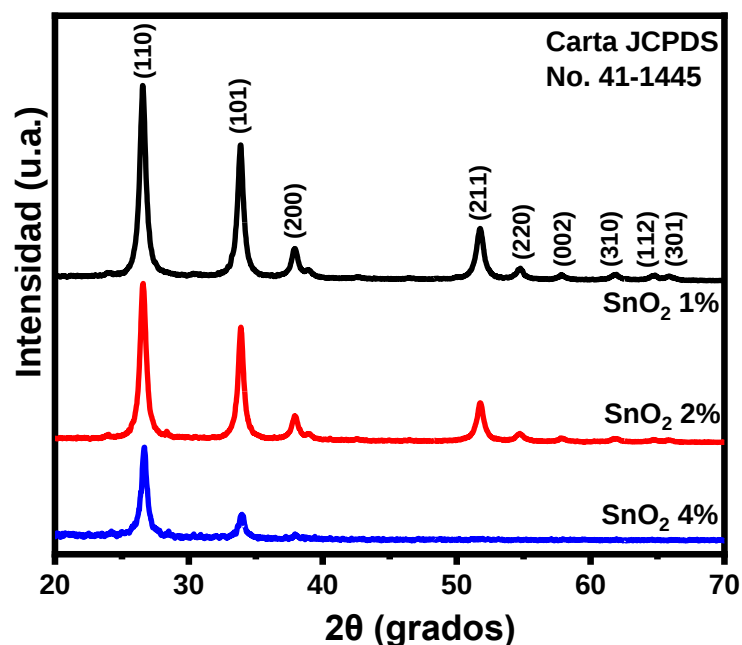


Figura 15. XRD de las nanopartículas de SnO_2 sintetizadas con diferentes proporciones de *Tilia cordata*.

3.4 MEB-EDS

La Figura 16 muestra la morfología de las nanopartículas de SnO_2 sintetizadas utilizando extractos de *Tilia cordata*. Las micrografías presentan estructuras de diferentes tamaños, SnO_2 -1% presenta partículas porosas semiesféricas con gran variedad en sus tamaños, SnO_2 -2% está conformada por partículas semiesféricas, similares a la síntesis de SnO_2 -1%, sin embargo, se observa mayor uniformidad de tamaño. Por otro lado, SnO_2 -4% muestra partículas laminares agrupadas que abarcan una gran superficie y partículas cuasi-esféricas de tamaños superiores a las observadas en las muestras de SnO_2 -1% y SnO_2 -2%, el alto contenido de materia orgánica puede provocar la baja nucleación de partículas, en estos casos se forman partículas de mayor volumen [105], [106] El análisis EDS (Tabla 2) muestra la concentración relativa de los tres elementos representativos en las muestras: C, O y Sn. El aumento de carbono se puede asociar a la materia orgánica proveniente de *Tilia cordata*,

debido a que a medida que aumenta la concentración del extracto aumenta su proporción, como se observó en FTIR, en el mismo sentido, las proporciones de oxígeno también aumentan, esto se puede asociar tanto al oxígeno enlazado con el estaño del SnO_2 como a las vacancias de oxígeno generadas en la síntesis de las nanopartículas [107].

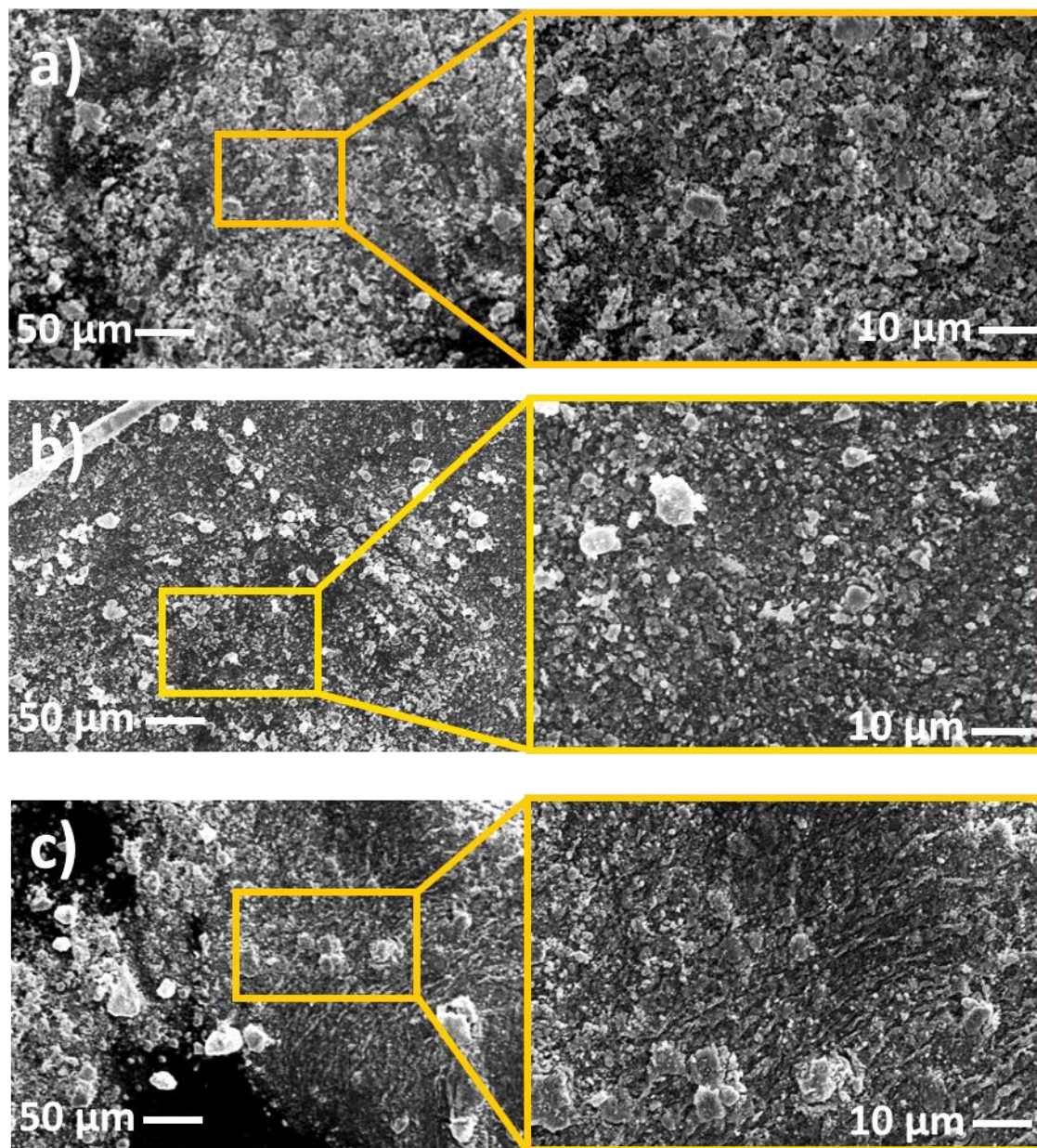


Figura 16. Micrografías de MEB con expansiones de las nanopartículas de a) SnO_2 -1%, b) SnO_2 -2%, y c) SnO_2 -4%.

Tabla 2. EDS de las NPs de SnO_2 sintetizadas con diferentes concentraciones de *Tilia cordata*

	% C	% O	% Sn
SnO_2 -1%	8.96	26.24	64.8
SnO_2 -2%	10.64	26.58	62.78
SnO_2 -4%	18.21	28.96	52.83

3.5 Degradación fotocatalítica

3.5.1 Azul de metileno

Los resultados de la degradación fotocatalítica de azul de metileno se muestran en la Figura 17. La degradación utilizando radiación UV (Figura 17 a) fue satisfactoria, SnO₂-2% y SnO₂-4% degradaron respectivamente el 90% y el 88% del colorante en los primeros 60 min, por otro lado, SnO₂-1% degradó el 73% de azul de metileno en el mismo tiempo.

Después de la primera hora de degradación bajo radiación UV. Al final de la corrida se obtuvieron degradaciones 94%, 99% para 1% y 99% de degradación en el caso de SnO₂-2 y SnO₂-4%, respectivamente.

Bajo radiación solar (Figura 17 b) la degradación después de los 180 min fue de 48%, 68% y 83.5% para SnO₂-1%, SnO₂-2% y SnO₂-4%, respectivamente, estos valores son similares a los reportados en otras degradaciones al sol.

Según el análisis del equilibrio adsorción – desorción, las nanopartículas de SnO₂ adsorben pequeñas cantidades del colorante azul de metileno.

La Figura 17 c) muestra los cambios de absorbancia del azul de metileno con respecto al tiempo, confirmando la degradación del colorante con las nanopartículas de SnO₂ sintetizadas con *Tilia cordata*.

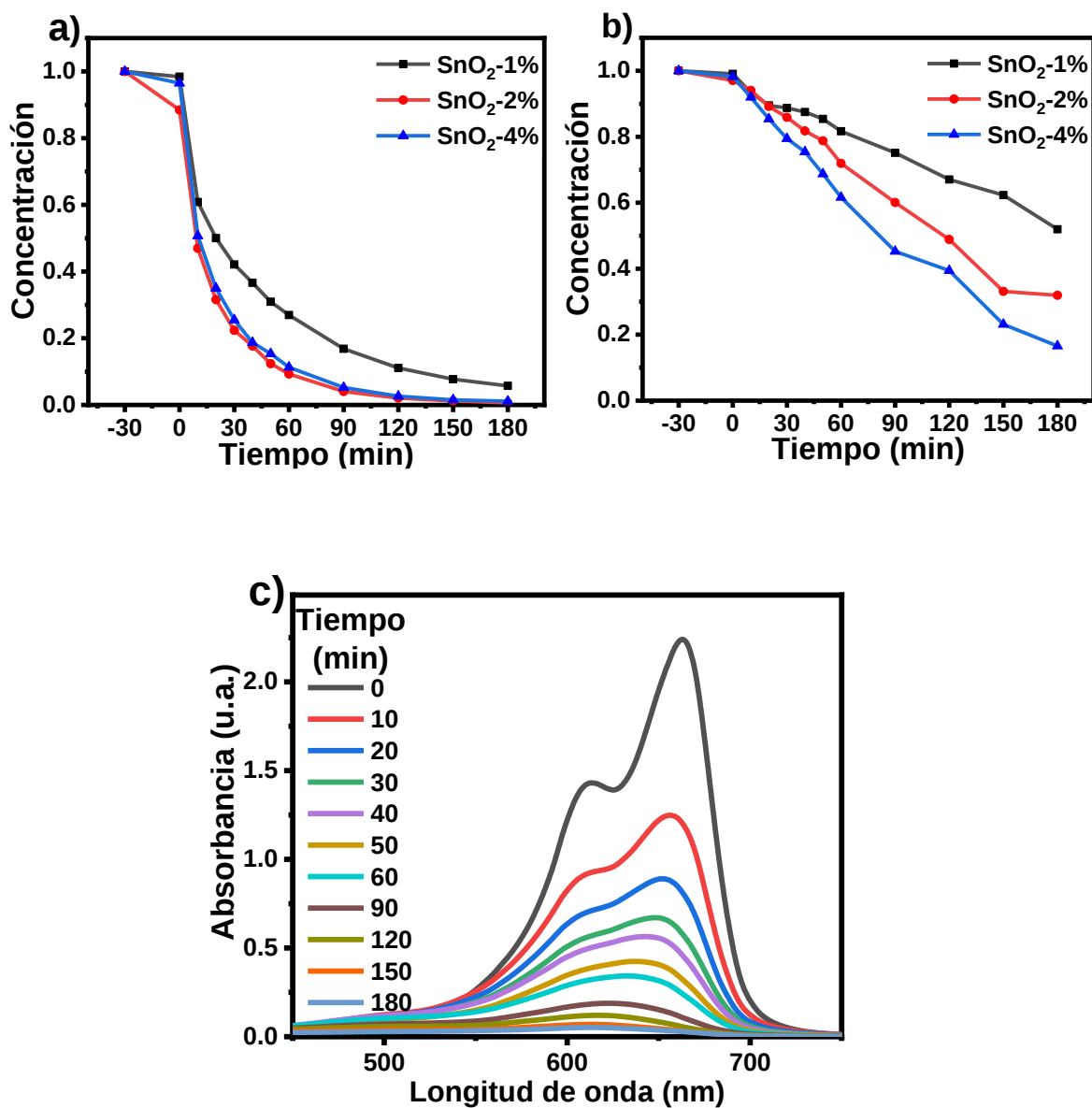


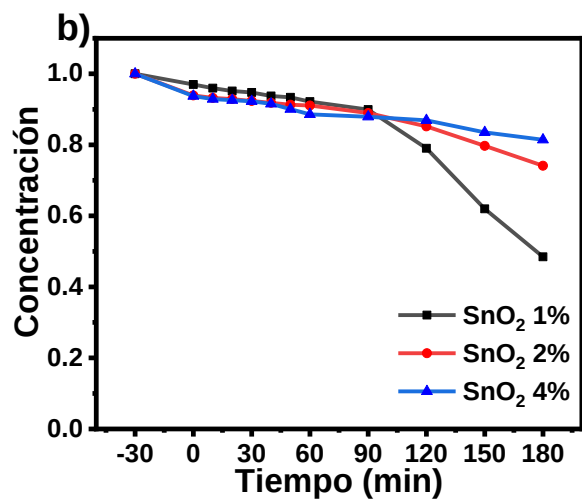
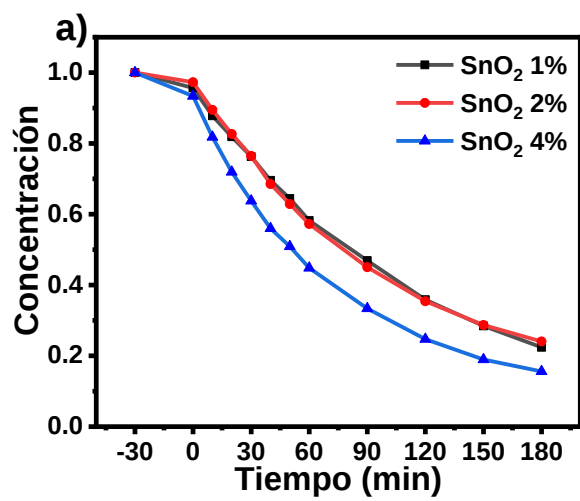
Figura 17. Degradación de azul de metileno a) bajo radiación UV, b) bajo radiación solar y c) espectros de degradación del azul de metileno con nanopartículas de SnO_2 sintetizadas con *Tilia cordata*.

3.5.2 Rodamina B

En la Figura 18 se muestran los resultados de la degradación fotocatalítica de rodamina B. Como muestra la Figura 18 a), después de dos horas en exposición a la radiación UV se alcanzó a degradar el 64% y 65% de la RB utilizando NPs de SnO₂-1% y SnO₂-2%, mientras que SnO₂-4% degradó el 75.76% del colorante, incrementando ~11% con respecto a SnO₂-1% y SnO₂-2% en el mismo tiempo de estudio.

Al término del experimento bajo radiación UV se obtuvieron porcentajes de degradación de 78.02%, 76.39% y 84.76% para SnO₂-1%, SnO₂-2% y SnO₂-4%, respectivamente. Por otra parte, en la degradación en sol (Figura 18 b), los porcentajes de degradación de RB fueron 51.5%, 26% y 18.5% con SnO₂-1%, SnO₂-2 % y SnO₂-4%, respectivamente, esto coincide con el valor de la banda prohibida de las nanopartículas de SnO₂ sintetizadas con *Tilia cordata* que las hace 'transparentes' a la luz visible y solo aprovechan la fracción de radiación UV, obteniendo mejores porcentajes utilizando radiación UV.

La Figura 18 c) muestra los cambios de absorbancia de RB con respecto al tiempo, confirmando la degradación del colorante con las nanopartículas de SnO₂ sintetizadas con *Tilia cordata*.



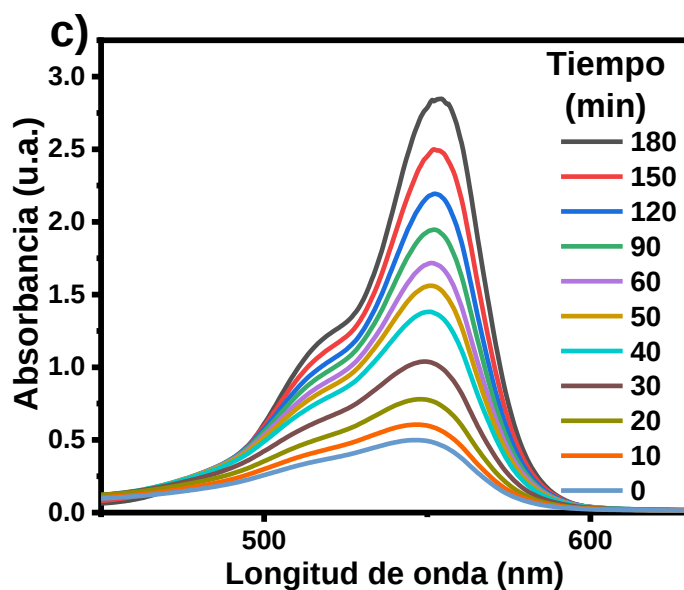


Figura 18. Degradación de rodamina B a) bajo radiación UV, b) bajo radiación solar y c) espectros de degradación de rodamina B con nanopartículas de SnO_2 sintetizadas con *Tilia cordata*

En la Tabla 3 se muestran algunos trabajos en los que se sintetizó SnO_2 con diferentes extractos para observar las variaciones en sus propiedades y actividad fotocatalítica de azul de metileno y rodamina B con el fin de comparar los resultados de este trabajo.

Tabla 3. Comparación de resultados en fotocátalisis con SnO₂ sintetizado con extractos de plantas (elaboración propia).

Extracto	Radiación	Tiempo (min)	Degradación (%)	Ref.
<i>Brassica oleracea L. var. botrytis</i>	UV	180	88.23 - 91.89	[108]
<i>Jujube</i>	Solar	300	90	[109]
<i>Cyphomandra betacea</i>	UV	70	>99	[110]
Carbón activado de <i>Zea Maiz</i>	Solar	120	71.92	[111]
<i>Tilia cordata</i>	UV - Solar	60 y 120	90/60	Este trabajo
<i>Tinospora cordifolia</i>	UV	120	55.6	[112]
<i>Delonix elata</i>	UV	180	92.8	[26]
<i>Plectranthus amboinicus</i>	Solar	120	91	[113]
<i>Carica papaya</i> , <i>Murraya koenigii</i> , <i>Moringa oleifera</i> y <i>Acalypha indica</i>	Solar	90	86	[114]
<i>Tilia cordata</i>	UV – Solar	180	84.4/51	Este trabajo

3.6 Diseño experimental

De acuerdo con los resultados del análisis de varianza mostrado en la Tabla 4, donde lo más importante es el valor p, se observa que la relación de dos términos más significativa corresponde al colorante con la radiación y que la relación de los tres términos es determinante con un valor p de 0.004, de esto se concluye que sus combinaciones son significativas en gran medida para el experimento.

Tabla 4. Análisis de varianza del diseño experimental de degradación

Análisis de Varianza

Fuente	GL	SC Ajust.	MC Ajust.	Valor F	Valor p
Modelo	11	23768	210.7	23.31	0
Lineal	4	21259.8	5315	57.34	0
Concentración	2	223.2	111.6	1.2	0.318
Colorante	1	5452.4	5452.4	58.82	0
Radiación	1	15584.3	1584.3	168.12	0
Interacciones de 2 términos	5	1240.8	248.2	2.68	0.046
Concentración*Colorante	2	275.7	137.9	1.49	0.246
Concentración*Radiación	2	419.9	209.9	2.26	0.126
Colorante*Radiación	1	545.1	545.1	5.88	0.023
Interacciones de 3 términos	2	1267.4	633.7	6.84	0.004
Concentración*Colorante*Radiación	2	1267.4	633.7	6.84	0.004
Error	24	2224.7	92.7		
Total	35	25992.7			

El valor p de las interacciones de dos términos es significativo debido a la interacción de la radiación con el colorante y aunque las interacciones de la concentración con el colorante y con la radiación por separado no sean significativas, su relevancia se refleja en la interacción de los tres términos, donde el valor p es menor.

El diagrama de Pareto que se encuentra en la Figura 19 se muestra gráficamente la significancia de los parámetros y sus interacciones, la radiación es por mucho el factor más

importante, seguido del colorante y la interacción de los tres factores y la radiación con el colorante resultan significantes en la realización del experimento.

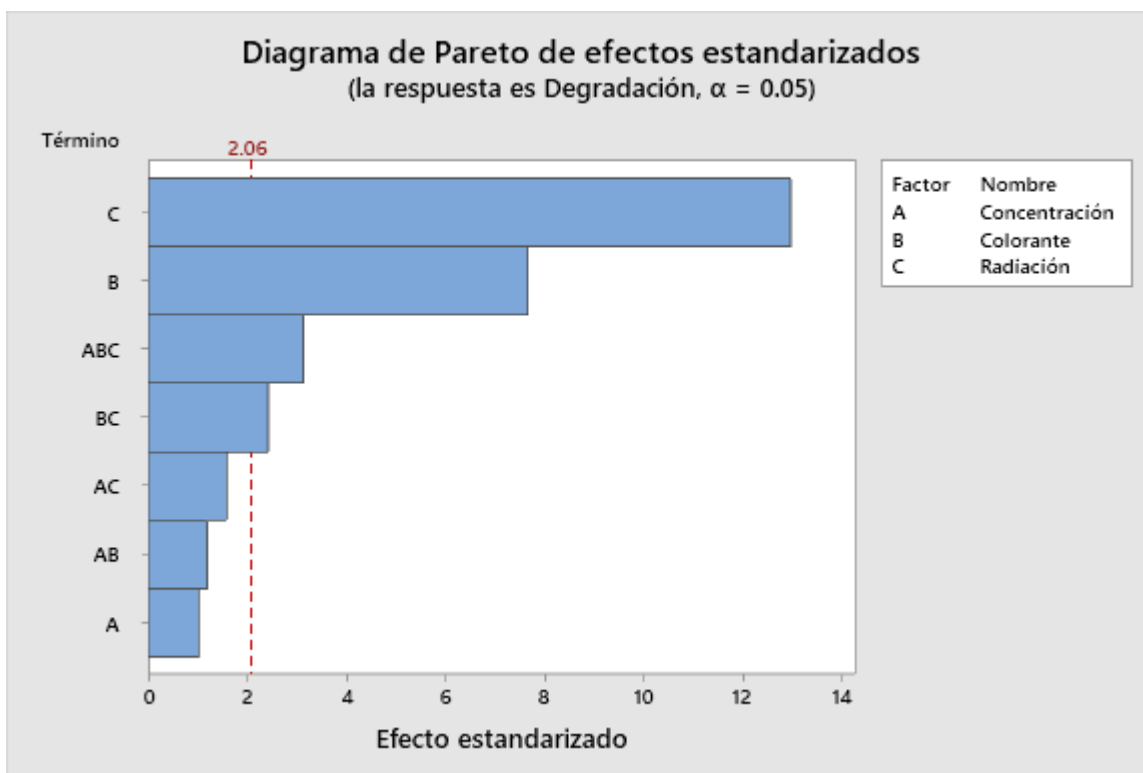


Figura 19. Diagrama de Pareto del experimento de degradación.

La gráfica de efectos principales para la degradación se muestra en la Figura 20, en ella se observa que la media de degradación con respecto a la concentración de *Tilia cordata* utilizada para la síntesis es $\text{SnO}_2\text{-4\%} > \text{SnO}_2\text{-2\%} > \text{SnO}_2\text{-1\%}$, también que las nanopartículas de SnO_2 tuvieron mayor afinidad en la degradación de azul de metileno, y que bajo radiación UV la degradación de ambos colorantes es superior.

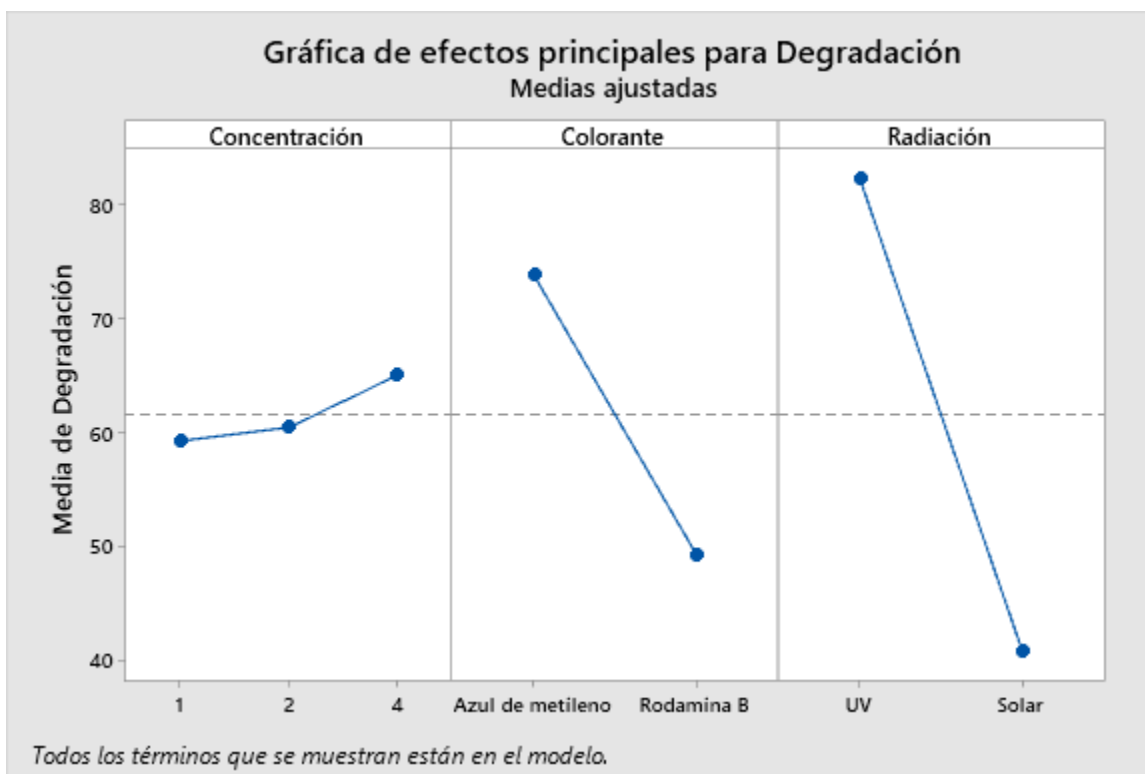


Figura 20. Gráfica de efectos principales del experimento de degradación.

Las gráficas de interacciones de los términos utilizados para la degradación se muestran en la Figura 21, en ellas se observa que la concentración de *Tilia cordata* tiene una relación ascendente con la degradación de azul de metileno y casi lineal con rodamina B, la mayor afinidad se obtuvo con SnO₂-4% y azul de metileno, la relación de la radiación con la concentración utilizada para la síntesis tuvo escasa influencia en el experimento, mientras que el tipo de radiación tuvo influencia significativa en las degradaciones.

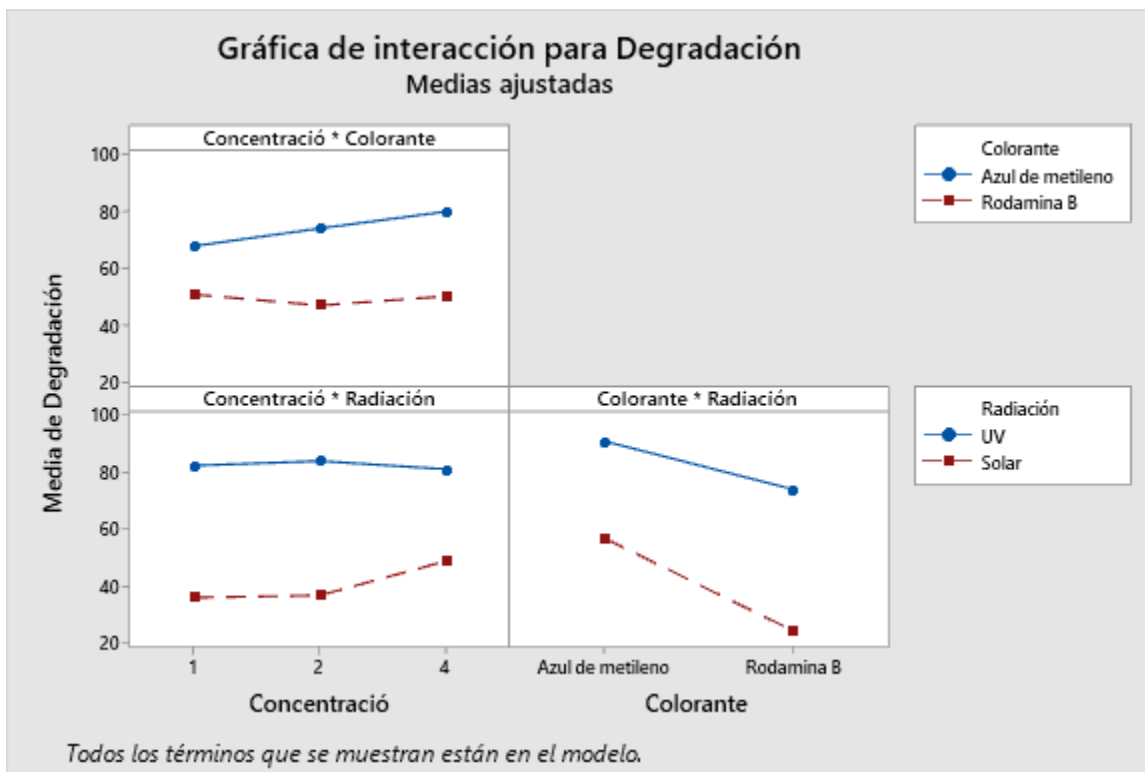


Figura 21. Gráfica de interacciones de las variables para el experimento de degradación.

La optimización de degradación se encuentra en la Figura 22, del análisis se concluyó que la mejor combinación de parámetros es utilizar SnO_2 -2% bajo radiación UV para degradar azul de metileno, este resultado se define a partir de la degradación alcanzada y de la variación de la misma en las réplicas.

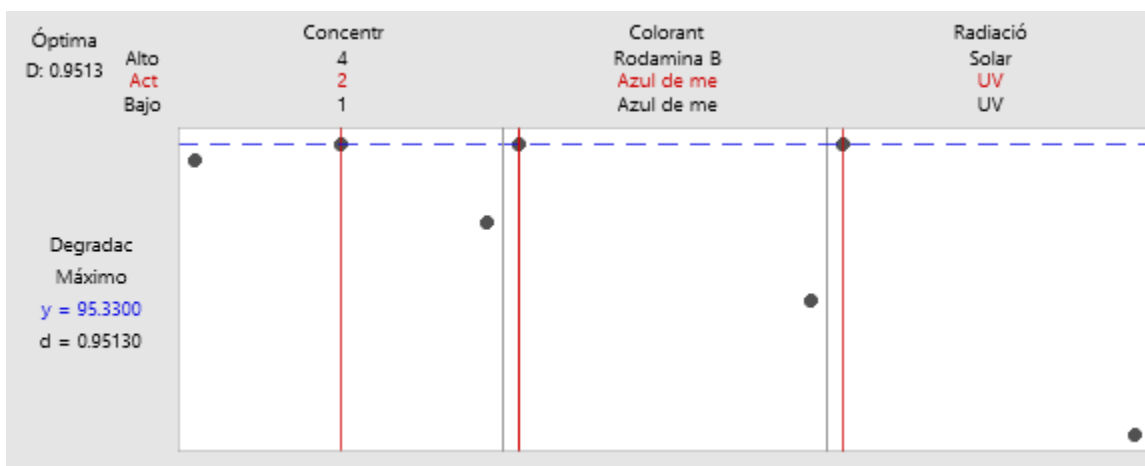
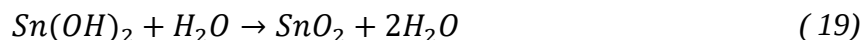
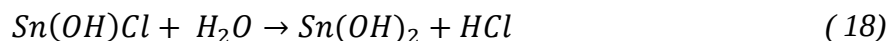
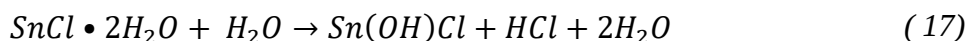


Figura 22. Gráfica de optimización de resultados del experimento de degradación.

3.7 Posible mecanismo de formación de nanopartículas de SnO₂

El mecanismo de formación de las NPS de SnO₂ propuesto se muestra en la Figura 23. A medida que aumenta la concentración del extracto de Tila disminuye la cercanía entre núcleos, esta mayor distribución de núcleos ocasiona un menor crecimiento de nanopartículas. El proceso comienza con la hidrólisis del medio acuoso, en donde el grupo hidroxilo del agua reemplaza un cloro de la molécula de SnCl₂ • 2H₂O teniendo como producto cloruro de hidroxilo estañoso (Sn(OH)Cl), cloruro de hidrógeno (HCl) y agua (H₂O) (ec. 17). Este proceso se repite para sustituir el último cloro del Sn(OH)Cl y se obtienen moléculas de dihidrido de estaño (Sn(OH)₂) (ec. 18) que reaccionan con oxígeno para producir una molécula de agua y el SnO₂ (ec. 19)[88].



También se muestra en la Figura 23 el posible mecanismo de crecimiento de nanopartículas de SnO₂, en él se observa el aumento de tamaño de las nanopartículas con respecto a la concentración del extracto utilizado para la síntesis, esto indica que a mayor concentración de *Tilia cordata* disminuye la distancia entre los núcleos y favorece el crecimiento de las nanopartículas [115].

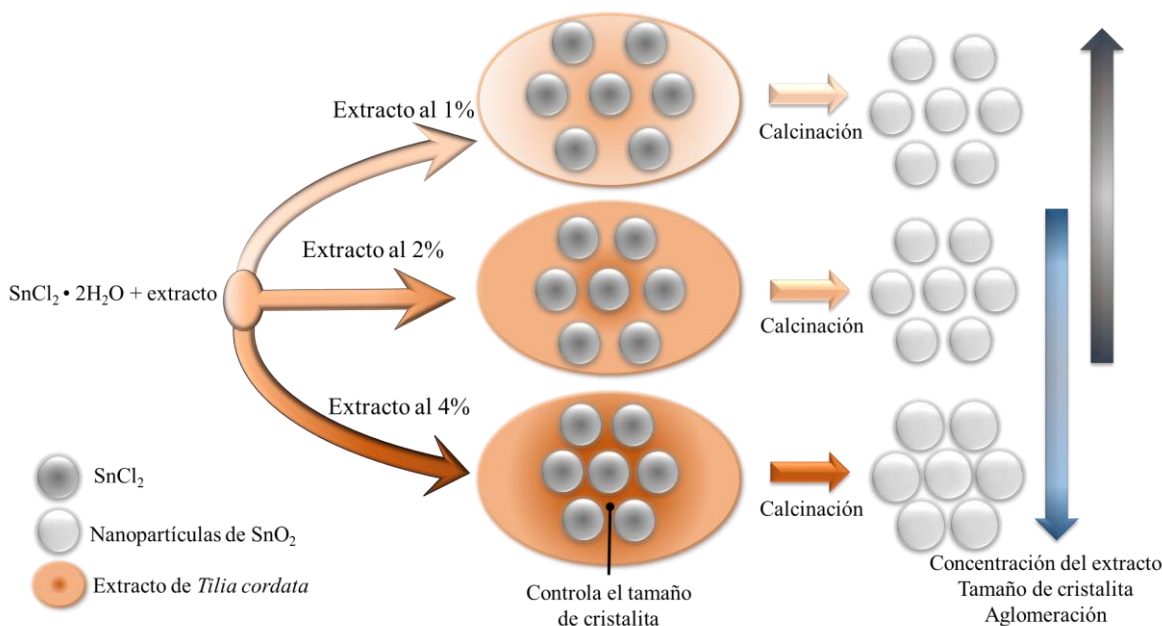


Figura 23. Posible mecanismo de formación de nanopartículas de SnO_2 con extractos de *Tilia cordata* a diferentes concentraciones.

3.8 Mecanismo de degradación de colorantes por fotocatalisis

El mecanismo de degradación de colorantes mediante fotocatalisis utilizando nanopartículas de SnO_2 se muestra en la Figura 24. El proceso es activado por la aplicación de radiación (solar o UV), los electrones en las nanopartículas son promovidos de la banda de valencia a la banda de conducción originando pares electrón-hueco, en la CB y VB, respectivamente [116]. Los pares electrón-hueco pueden reaccionar directamente con el H_2O y el O_2 generando especies altamente reactivas como peróxido de hidrogeno, radicales hidroxilos, y radicales superóxidos. Las especies radicales $\text{O}_2^\bullet$ y $\text{OH}^\bullet$, al interaccionar con las moléculas de los colorantes los degradan, hasta su mineralizados [59].

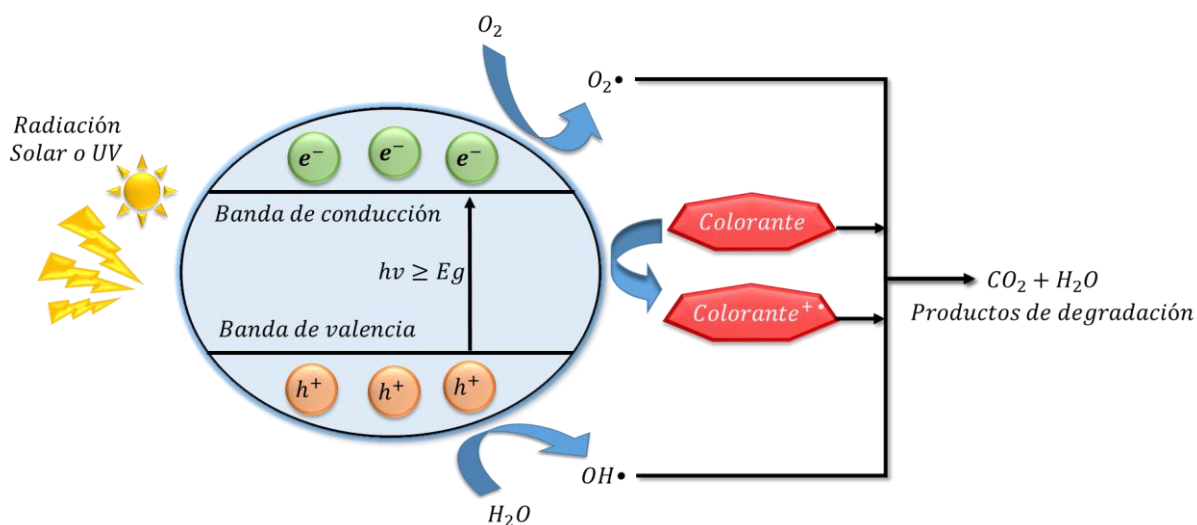


Figura 24. Mecanismo general de fotocatalisis para la degradación de colorantes con nanopartículas semiconductoras.

4. CONCLUSIONES

En el presente trabajo, se reportó la biosíntesis de NPs de SnO₂ utilizando extracto de *Tilia cordata*, como agente reductor y estabilizante. La caracterización realizada mostró que las nanopartículas presentaban una estructura cristalina tetragonal tipo rutilo, con una morfología cuasi-esférica con aglomeraciones. Se determinó que la concentración del extracto presentó una influencia significativa en sus propiedades ópticas, morfológicas, así como en la actividad fotocatalítica de las NPs de SnO₂, se observó un incremento en el tamaño de cristalita de 15.96 nm, 16.38 nm y 21.51 nm para SnO₂-1%, SnO₂-2% y SnO₂-4%, respectivamente. Mientras que los valores del Band gap se mantuvieron en ~3.6 eV. La actividad fotocatalítica evaluada con el colorante orgánico MB bajo radiación UV tuvo un efecto significativo, las degradaciones fueron del 73%, 90% y 88% con SnO₂-1%, SnO₂-2%, y SnO₂-4%, durante la primera hora de estudio, por otro lado, se determinó que bajo la

radiación solar se alcanzó un porcentaje de degradación del 48%, 68% y 83.5% con SnO₂-1%, SnO₂-2%, y SnO₂-4%, respectivamente, después de 180 min. Por otra parte, la degradación de RB bajo radiación UV alcanzó porcentajes de 78.02%, 76.39% y 84.76% para SnO₂-1%, SnO₂-2% y SnO₂-4%, respectivamente. Por otro lado, bajo radiación solar las degradaciones fueron de 51.5%, 26% y 18.5% para SnO₂-1%, SnO₂-2% y SnO₂-4%, respectivamente. Estos estudios presentaron propiedades fotocatalíticas similares y mejoradas con los reportes de la literatura, demostrando que el uso de *Tilia cordata*, utilizado como agente reductor y estabilizante, es un buen candidato para la biosíntesis de materiales semiconductores con aplicaciones en la degradación de colorantes orgánicos mediante fotocatálisis.

5. BIBLIOGRAFÍA

- [1] A. C. Martínez, C. C. Olivares, A. E. Lozada, and C. G. Ramírez, “Contaminación generada por colorantes de la industria textil,” *Vida Científica Boletín la Esc. Prep.* No. 4, vol. 2, no. 3, 2014.
- [2] E. Routoula and S. V Patwardhan, “Degradation of anthraquinone dyes from effluents: a review focusing on enzymatic dye degradation with industrial potential,” *Environ. Sci. Technol.*, vol. 54, no. 2, pp. 647–664, 2020.
- [3] R. Al-Tohamy *et al.*, “A critical review on the treatment of dye-containing wastewater: Ecotoxicological and health concerns of textile dyes and possible remediation approaches for environmental safety,” *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, vol. 231, p. 113160, 2022.
- [4] F. O. Topaç, E. Dindar, S. Uçaroğlu, and H. S. Başkaya, “Effect of a sulfonated azo dye and sulfanilic acid on nitrogen transformation processes in soil,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 170, no. 2–3, pp. 1006–1013, 2009.
- [5] K. Schneider, C. Hafner, and I. Jäger, “Mutagenicity of textile dye products,” *J. Appl. Toxicol. An Int. J.*, vol. 24, no. 2, pp. 83–91, 2004.
- [6] H. Arshad, M. Imran, and M. Ashraf, “Toxic effects of Red-S3B dye on soil microbial activities, wheat yield, and their alleviation by pressmud application,” *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, vol. 204, p. 111030, 2020.
- [7] R. Kishor, R. N. Bharagava, and G. Saxena, “Industrial wastewaters: the major sources of dye contamination in the environment, ecotoxicological effects, and

- bioremediation approaches,” in *Recent advances in environmental management*, CRC Press, 2018, pp. 1–25.
- [8] Y. Zhou, J. Lu, Y. Zhou, and Y. Liu, “Recent advances for dyes removal using novel adsorbents: a review,” *Environ. Pollut.*, vol. 252, pp. 352–365, 2019.
- [9] J. Dotto, M. R. Fagundes-Klen, M. T. Veit, S. M. Palacio, and R. Bergamasco, “Performance of different coagulants in the coagulation/flocculation process of textile wastewater,” *J. Clean. Prod.*, vol. 208, pp. 656–665, 2019.
- [10] T. M. H. Le, R. Nuisin, R. Mongkolnavin, P. Painmanakul, and S. Sairiam, “Enhancing dye wastewater treatment efficiency in ozonation membrane contactors by chloro–and fluoro–organosilanes’ functionality on hydrophobic PVDF membrane modification,” *Sep. Purif. Technol.*, vol. 288, p. 120711, 2022.
- [11] R. Shoukat, S. J. Khan, and Y. Jamal, “Hybrid anaerobic-aerobic biological treatment for real textile wastewater,” *J. Water Process Eng.*, vol. 29, p. 100804, 2019.
- [12] A. Fujishima and K. Honda, “Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode,” *Nature*, vol. 238, no. 5358, pp. 37–38, 1972.
- [13] A. Saravanan *et al.*, “Photocatalysis for removal of environmental pollutants and fuel production: a review,” *Environ. Chem. Lett.*, vol. 19, no. 1, pp. 441–463, 2021.
- [14] S. Malato, M. I. Maldonado, P. Fernández - Ibáñez, I. Oller, I. Polo, and R. Sánchez - Moreno, “Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: The pilot plants of the Plataforma Solar de Almeria,” *Mater. Sci. Semicond. Process.*, vol. 42 (part 1, no. 0, pp. 15–23, 2016.

- [15] Z. Youssef *et al.*, “Dye-sensitized nanoparticles for heterogeneous photocatalysis: Cases studies with TiO₂, ZnO, fullerene and graphene for water purification,” *Dye. Pigment.*, vol. 159, pp. 49–71, 2018.
- [16] E. F. El-Belely *et al.*, “Green synthesis of zinc oxide nanoparticles (ZnO-NPs) using *Arthrospira platensis* (Class: *Cyanophyceae*) and evaluation of their biomedical activities,” *Nanomaterials*, vol. 11, no. 1, p. 95, 2021.
- [17] N. S. Osman, S. N. Sulaiman, E. N. Muhamad, H. Mukhair, S. T. Tan, and A. H. Abdullah, “Synthesis of an Ag₃PO₄/Nb₂O₅ photocatalyst for the degradation of dye,” *Catalysts*, vol. 11, no. 4, p. 458, 2021.
- [18] C. Mallikarjunaswamy, S. Pramila, G. Nagaraju, R. Ramu, and V. L. Ranganatha, “Green synthesis and evaluation of antiangiogenic, photocatalytic, and electrochemical activities of BiVO₄ nanoparticles,” *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, vol. 32, no. 10, pp. 14028–14046, 2021.
- [19] I. Buniyamin, R. M. Akhir, N. A. Asli, Z. Khusaimi, and M. R. Mahmood, “Biosynthesis of SnO₂ nanoparticles by aqueous leaves extract of *Aquilaria malaccensis* (agarwood),” in *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 2021, vol. 1092, no. 1, p. 12070.
- [20] M. Maruthupandy *et al.*, “Synthesis of chitosan/SnO₂ nanocomposites by chemical precipitation for enhanced visible light photocatalytic degradation efficiency of congo red and rhodamine-B dye molecules,” *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, p. 113972, 2022.
- [21] E. Gomathi, M. Jayapriya, and M. Arulmozhi, “Environmental benign synthesis of

- tin oxide (SnO₂) nanoparticles using *Actinidia deliciosa* (Kiwi) peel extract with enhanced catalytic properties,” *Inorg. Chem. Commun.*, p. 108670, 2021.
- [22] N. M. Al-Enazi, F. Ameen, K. Alsamhary, T. Dawoud, F. Al-Khattaf, and S. AlNadhari, “Tin oxide nanoparticles (SnO₂-NPs) synthesis using *Galaxaura elongata* and its anti-microbial and cytotoxicity study: A greenery approach,” *Appl. Nanosci.*, pp. 1–9, 2021.
- [23] A. Yadav, K. Kon, G. Kratosova, N. Duran, A. P. Ingle, and M. Rai, “Fungi as an efficient mycosystem for the synthesis of metal nanoparticles: progress and key aspects of research,” *Biotechnol. Lett.*, vol. 37, no. 11, pp. 2099–2120, 2015.
- [24] N. M. Al-Enazi, S. Alwakeel, and E. Alhomaidi, “Photocatalytic and biological activities of green synthesized SnO₂ nanoparticles using *Chlorella vulgaris*,” *J. Appl. Microbiol.*, 2022.
- [25] A. Gour and N. K. Jain, “Advances in green synthesis of nanoparticles,” *Artif. cells, nanomedicine, Biotechnol.*, vol. 47, no. 1, pp. 844–851, 2019.
- [26] K. C. Suresh, S. Surendhiran, P. Manoj Kumar, E. Ranjith Kumar, Y. A. Khadar, and 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, no. 10, pp. 1–13, 2020.
- [27] K. Karthik, V. Revathi, and T. Tatarchuk, “Microwave-assisted green synthesis of SnO₂ nanoparticles and their optical and photocatalytic properties,” *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, vol. 671, no. 1, pp. 17–23, 2018.
- [28] M. Ahmad *et al.*, “Porous eleocharis@ MnPE layered hybrid for synergistic

- adsorption and catalytic biodegradation of toxic Azo dyes from industrial wastewater,” *Environ. Sci. Technol.*, vol. 53, no. 4, pp. 2161–2170, 2019.
- [29] M. Zhang and X. Wei, “Deforestation, forestation, and water supply,” *Science* (80-.), vol. 371, no. 6533, pp. 990–991, 2021.
- [30] D. Wang, K. Hubacek, Y. Shan, W. Gerbens-Leenes, and J. Liu, “A review of water stress and water footprint accounting,” *Water*, vol. 13, no. 2, p. 201, 2021.
- [31] Diario Oficial de la Federación, “NOM-001-SEMARNAT-2021.”
- [32] M. Haseena *et al.*, “Water pollution and human health,” *Environ. Risk Assess. Remediat.*, vol. 1, no. 3, 2017.
- [33] R. H. Schirmer, H. Adler, M. Pickhardt, and E. Mandelkow, “Lest we forget you—methylene blue...,” *Neurobiol. Aging*, vol. 32, no. 12, pp. 2325-e7, 2011.
- [34] T. L. Yusuf, B. O. Orimolade, D. Masekela, B. Mamba, and N. Mabuba, “The application of photoelectrocatalysis in the degradation of rhodamine B in aqueous solutions: a review,” *RSC Adv.*, vol. 12, no. 40, pp. 26176–26191, 2022.
- [35] H. S. Lim, E. Choi, J.-H. Lee, G. Lee, and M. Kim, “Analysis of illegal colourants (citrus red II, diethyl yellow, dimethyl yellow, metanil yellow and rhodamine B) in foods by LC-UV and LC-MS/MS,” *Food Addit. Contam. Part A*, vol. 37, no. 6, pp. 895–904, 2020.
- [36] Q. Lu, W. Gao, J. Du, L. Zhou, and Y. Lian, “Discovery of environmental rhodamine B contamination in paprika during the vegetation process,” *J. Agric. Food Chem.*, vol. 60, no. 19, pp. 4773–4778, 2012.

- [37] K. Hunger, "*Industrial dyes: chemistry, properties, applications*". John Wiley & Sons, 2007.
- [38] S. De Gisi, G. Lofrano, M. Grassi, and M. Notarnicola, "Characteristics and adsorption capacities of low-cost sorbents for wastewater treatment: A review," *Sustain. Mater. Technol.*, vol. 9, pp. 10–40, 2016.
- [39] H. Zollinger, "*Color chemistry: syntheses, properties, and applications of organic dyes and pigments*". John Wiley & Sons, 2003.
- [40] T. Ohe, T. Watanabe, and K. Wakabayashi, "Mutagens in surface waters: a review," *Mutat. Res. Mutat. Res.*, vol. 567, no. 2–3, pp. 109–149, 2004.
- [41] SEMARNAT, "Agua," 2017. [Online]. Available: https://apps1.semarnat.gob.mx:8443/dgeia/informe15/tema/pdf/Cap6_Agua.pdf.
- [42] S. Samsami, M. Mohamadizani, M.-H. Sarrafzadeh, E. R. Rene, and M. Firoozbahr, "Recent advances in the treatment of dye-containing wastewater from textile industries: Overview and perspectives," *Process Saf. Environ. Prot.*, vol. 143, pp. 138–163, 2020.
- [43] A. B. Dos Santos, P. Marta, F. A. M. De Bok, A. J. M. Stams, J. B. Van Lier, and F. J. Cervantes, "The contribution of fermentative bacteria and methanogenic archaea to azo dye reduction by a thermophilic anaerobic consortium," *Enzyme Microb. Technol.*, vol. 39, no. 1, pp. 38–46, 2006.
- [44] V. Katheresan, J. Kansedo, and S. Y. Lau, "Efficiency of various recent wastewater dye removal methods: A review," *J. Environ. Chem. Eng.*, vol. 6, no. 4, pp. 4676–4697, 2018.

- [45] V. M. Correia, T. Stephenson, and S. J. Judd, "Characterisation of textile wastewaters-a review," *Environ. Technol.*, vol. 15, no. 10, pp. 917–929, 1994.
- [46] T. Ito, Y. Adachi, Y. Yamanashi, and Y. Shimada, "Long-term natural remediation process in textile dye-polluted river sediment driven by bacterial community changes," *Water Res.*, vol. 100, pp. 458–465, 2016.
- [47] K. Vikrant *et al.*, "Recent advancements in bioremediation of dye: current status and challenges," *Bioresour. Technol.*, vol. 253, pp. 355–367, 2018.
- [48] S. Mehra, M. Singh, and P. Chadha, "Adverse impact of textile dyes on the aquatic environment as well as on human beings", *Toxicol. Int.*, vol. 28, no. 2, pp. 165–176, 2021.
- [49] J. Manzoor and M. Sharma, "Impact of textile dyes on human health and environment," in *Impact of textile dyes on public health and the environment*, IGI Global, 2020, pp. 162–169.
- [50] B. Lellis, C. Z. Fávaro-Polonio, J. A. Pamphile, and J. C. Polonio, "Effects of textile dyes on health and the environment and bioremediation potential of living organisms," *Biotechnol. Res. Innov.*, vol. 3, no. 2, pp. 275–290, 2019.
- [51] Y. Anjaneyulu, N. S. Chary, and D. S. Summan Raj, "Decolourization of industrial effluents – available methods and emerging technologies – a review," *Rev. Environ. Sci. Bio/Technology*, vol. 4, pp. 245–273, 2005.
- [52] S. Khan and A. Malik, "Toxicity evaluation of textile effluents and role of native soil bacterium in biodegradation of a textile dye," *Environ. Sci. Pollut. Res.*, vol. 25, no. 5, pp. 4446–4458, 2018.

- [53] N. Yahya *et al.*, “A review of integrated photocatalyst adsorbents for wastewater treatment,” *J. Environ. Chem. Eng.*, vol. 6, no. 6, pp. 7411–7425, 2018.
- [54] R. Rashid, I. Shafiq, P. Akhter, M. J. Iqbal, and M. Hussain, “A state-of-the-art review on wastewater treatment techniques: the effectiveness of adsorption method,” *Environ. Sci. Pollut. Res.*, vol. 28, no. 8, pp. 9050–9066, 2021.
- [55] J. Manchisi *et al.*, “Ironmaking and steelmaking slags as sustainable adsorbents for industrial effluents and wastewater treatment: a critical review of properties, performance, challenges and opportunities,” *Sustainability*, vol. 12, no. 5, p. 2118, 2020.
- [56] F. I. Vacchi *et al.*, “Chlorine disinfection of dye wastewater: Implications for a commercial azo dye mixture,” *Sci. Total Environ.*, vol. 442, pp. 302–309, 2013.
- [57] J. A. V. Quiroga and F. E. D. López, “Tratamiento de aguas residuales mediante lodos activados a escala laboratorio,” *Rev. Tecnol.*, vol. 7, no. 2, pp. 21–28, 2008.
- [58] D. Aguado García, “Lagunas aireadas,” 2019.
- [59] I. R. Zúñiga Carrasco and H. Samperia Morales, “Importancia de la cloración del agua: sitios de abastecimiento con presencia de bacterias patógenas,” *ENF INF MICROBIOL*, pp. 86–92, 2019.
- [60] S. Sicardi, “Treatment of wastewater from textile dyeing by ozonization,” 2020.
- [61] I. Fernández, E. Sánchez, L. A. Fernández, M. Bataller, and C. Álvarez, “Evaluación comparativa de la capacidad de desinfección de equipos generadores de ozono domésticos para el tratamiento de agua,” *Rev. CENIC Ciencias Biológicas*, vol. 45,

no. 2, pp. 77–82, 2014.

- [62] B. Rani, A. K. Nayak, and N. K. Sahu, “Fundamentals principle of photocatalysis,” in *Nanostructured Materials for Visible Light Photocatalysis*, Elsevier, 2022, pp. 1–22.
- [63] C. P. L. Grady Jr, G. T. Daigger, N. G. Love, and C. D. M. Filipe, *Biological wastewater treatment*. CRC press, 2011.
- [64] K. N. Yogalakshmi, A. Das, G. Rani, V. Jaswal, and J. S. Randhawa, “Nano-bioremediation: a new age technology for the treatment of dyes in textile effluents,” in *Bioremediation of Industrial Waste for Environmental Safety*, Springer, 2020, pp. 313–347.
- [65] H. Anwer, A. Mahmood, J. Lee, K.-H. Kim, J.-W. Park, and A. C. K. Yip, “Photocatalysts for degradation of dyes in industrial effluents: opportunities and challenges,” *Nano Res.*, vol. 12, no. 5, pp. 955–972, 2019.
- [66] A. Durán, J. M. Monteagudo, and I. San Martín, “Operation costs of the solar photocatalytic degradation of pharmaceuticals in water: A mini-review,” *Chemosphere*, vol. 211, pp. 482–488, 2018.
- [67] J. Zhang, F. Chen, and B. He, *Photocatalysis*. Springer, 2018.
- [68] X. Li, J. Yu, and C. Jiang, “Principle and surface science of photocatalysis,” *Interface Sci. Technol.*, vol. 31, pp. 1–38, 2020.
- [69] Y. Nosaka and A. Nosaka, “Understanding hydroxyl radical ($\bullet$ OH) generation processes in photocatalysis,” *ACS Energy Lett.*, vol. 1, no. 2, pp. 356–359, 2016.

- [70] S. Silvia Gelover and A. Montes Brito, “Eliminación de contaminantes orgánicos emergentes mediante fotocátalisis heterogénea con TiO_2 , empleando luz solar,” *Coord. Trat. Y Calid. DEL AGUA*, vol. Proyecto T.
- [71] M. R. Hoffmann, S. T. Martin, W. Choi, and D. W. Bahnemann, “Environmental applications of semiconductor photocatalysis,” *Chem. Rev.*, vol. 95, no. 1, pp. 69–96, 1995.
- [72] E. Jimenez-Relinque and M. Castellote, “Hydroxyl radical and free and shallowly trapped electron generation and electron/hole recombination rates in TiO_2 photocatalysis using different combinations of anatase and rutile,” *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 565, pp. 20–25, 2018.
- [73] G. S. Chang *et al.*, “Oxygen-vacancy-induced ferromagnetism in undoped SnO_2 thin films,” *Phys. Rev. B*, vol. 85, no. 16, p. 165319, 2012.
- [74] S. Mehraj, M. S. Ansari, and A. A. Al-Ghamdi, “Annealing dependent oxygen vacancies in SnO_2 nanoparticles: Structural, electrical and their ferromagnetic behavior,” *Mater. Chem. Phys.*, vol. 171, pp. 109–118, 2016.
- [75] M. Fernández-García and J. A. RODRIGUEZ, “Metal oxide nanoparticles,” Brookhaven National Lab.(BNL), Upton, NY (United States), 2007.
- [76] M. Fernandez-Garcia, A. Martinez-Arias, J. C. Hanson, and J. A. Rodriguez, “Nanostructured oxides in chemistry: characterization and properties,” *Chem. Rev.*, vol. 104, no. 9, pp. 4063–4104, 2004.
- [77] R. Shyamala and L. G. Devi, “Reduced graphene oxide/ SnO_2 nanocomposites for the photocatalytic degradation of rhodamine B: Preparation, characterization,

photosensitization, vectorial charge transfer mechanism and identification of reaction intermediates,” *Chem. Phys. Lett.*, vol. 748, p. 137385, 2020.

- [78] P. A. Luque *et al.*, “Green synthesis of tin dioxide nanoparticles using *Camellia sinensis* and its application in photocatalytic degradation of textile dyes,” *Optik (Stuttg.)*, vol. 229, p. 166259, 2021.
- [79] P. Mondal, A. A., and P. Mihir Kumar, “Green synthesis and environmental application of iron-based nanomaterials and nanocomposite: A review,” *Chemosphere*, vol. 259, 2020.
- [80] T. A. J. de Souza, L. R. R. Souza, and L. P. Franchi, “Silver nanoparticles: An integrated view of green synthesis methods, transformation in the environment, and toxicity,” *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, vol. 171, pp. 691–700, 2019.
- [81] P. Mathur, S. Jha, S. Ramteke, and N. K. Jain, “Pharmaceutical aspects of silver nanoparticles,” *Artif. cells, nanomedicine, Biotechnol.*, vol. 46, no. sup1, pp. 115–126, 2018.
- [82] M. Gericke and A. Pinches, “Microbial production of gold nanoparticles,” *Gold Bull.*, vol. 39, no. 1, pp. 22–28, 2006.
- [83] M. Gericke and A. Pinches, “Biological synthesis of metal nanoparticles,” *Hydrometallurgy*, vol. 83, no. 1–4, pp. 132–140, 2006.
- [84] S. Gorai, “Bio-based synthesis and applications of SnO₂ nanoparticles-an overview,” *J. Mater. Environ. Sci*, vol. 9, no. 10, 2018.
- [85] A. Salayová *et al.*, “Green synthesis of silver nanoparticles with antibacterial activity

using various medicinal plant extracts: Morphology and antibacterial efficacy,”

Nanomaterials, vol. 11, no. 4, p. 1005, 2021.

- [86] S. S. Salem and A. Fouda, “Green synthesis of metallic nanoparticles and their prospective biotechnological applications: an overview,” *Biol. Trace Elem. Res.*, vol. 199, no. 1, pp. 344–370, 2021.
- [87] K. Nagaraja, K. M. Rao, G. V. Reddy, and K. S. V. K. Rao, “Tragacanth gum-based multifunctional hydrogels and green synthesis of their silver nanocomposites for drug delivery and inactivation of multidrug resistant bacteria,” *Int. J. Biol. Macromol.*, vol. 174, pp. 502–511, 2021.
- [88] P. A. Luque *et al.*, “Efficient sunlight and UV photocatalytic degradation of Methyl Orange, Methylene Blue and Rhodamine B, using *Citrus × paradisi* synthesized SnO₂ semiconductor nanoparticles,” *Ceram. Int.*, 2021.
- [89] E. Budianto, Y. Yulizar, I. S. Saputra, and S. Sudirman, “Green synthesis of Au-doped ZnO nanoparticles by in-situ process using *Imperata cylindrica* leaf extract,” in *AIP Conference Proceedings*, 2021, vol. 2349, no. 1, p. 20006.
- [90] M. Cittan, E. Altuntaş, and A. Çelik, “Evaluation of antioxidant capacities and phenolic profiles in *Tilia cordata* fruit extracts: A comparative study to determine the efficiency of traditional hot water infusion method,” *Ind. Crops Prod.*, vol. 122, pp. 553–558, 2018.
- [91] U. D’Ambrosio, *Tilia platyphyllos y Tilia cordata*, Inventario. Madrid: Ministerio De Agricultura y Pesca, Alimentación y Medio Ambiente, 2018.
- [92] N. Poljšak and N. Kočevár Glavač, “*Tilia sp.* Seed Oil—Composition, antioxidant

- activity and potential use,” *Appl. Sci.*, vol. 11, no. 11, p. 4932, 2021.
- [93] J. Tauc, “Optical properties and electronic structure of amorphous Ge and Si,” *Mater. Res. Bull.*, vol. 3, no. 1, pp. 37–46, 1968.
- [94] F. Yubero, V. M. Jiménez, and A. R. González-Elípe, “Optical properties and electronic transitions of SnO₂ thin films by reflection electron energy loss spectroscopy,” *Surf. Sci.*, vol. 400, no. 1–3, pp. 116–126, 1998.
- [95] E. Abdelkader, L. Nadjia, B. Naceur, and B. Noureddine, “SnO₂ foam grain-shaped nanoparticles: Synthesis, characterization and UVA light induced photocatalysis,” *J. Alloys Compd.*, vol. 679, pp. 408–419, 2016.
- [96] A. Sadeghzadeh-Attar, “Efficient photocatalytic degradation of methylene blue dye by SnO₂ nanotubes synthesized at different calcination temperatures,” *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 183, pp. 16–24, 2018.
- [97] K. O. Saygi and E. Cacan, “Antioxidant and cytotoxic activities of silver nanoparticles synthesized using *Tilia cordata* flowers extract,” *Mater. Today Commun.*, vol. 27, p. 102316, 2021.
- [98] I. Tomášková, B. Vaclav, R. Bleha, and J. Vitamvas, “Birds girdling activity on exotic tree species as a form of adaptive behavior?,” *Contemp. Probl. Ecol.*, vol. 10, no. 2, pp. 193–202, 2017.
- [99] A. F. Beevi, G. Sreekala, and B. Beena, “Synthesis, characterization and photocatalytic activity of SnO₂, ZnO nanoparticles against congo red: a comparative study,” *Mater. Today Proc.*, vol. 45, pp. 4045–4051, 2021.

- [100] K. N. Van *et al.*, “Facile construction of S-scheme SnO₂/g-C₃N₄ photocatalyst for improved photoactivity,” *Chemosphere*, vol. 289, p. 133120, 2022.
- [101] W. Wan, Y. Li, X. Ren, Y. Zhao, F. Gao, and H. Zhao, “2D SnO₂ nanosheets: synthesis, characterization, structures, and excellent sensing performance to ethylene glycol,” *Nanomaterials*, vol. 8, no. 2, p. 112, 2018.
- [102] W. Ben Soltan, S. Ammar, C. Olivier, and T. Toupance, “Influence of zinc doping on the photocatalytic activity of nanocrystalline SnO₂ particles synthesized by the polyol method for enhanced degradation of organic dyes,” *J. Alloys Compd.*, vol. 729, pp. 638–647, 2017.
- [103] X. Zhang, Y. Chen, S. Zhang, and C. Qiu, “High photocatalytic performance of high concentration Al-doped ZnO nanoparticles,” *Sep. Purif. Technol.*, vol. 172, pp. 236–241, Jan. 2017, doi: 10.1016/J.SEPPUR.2016.08.016.
- [104] F. H. Mustapha *et al.*, “New insight into self-modified surfaces with defect-rich rutile TiO₂ as a visible-light-driven photocatalyst,” *J. Clean. Prod.*, vol. 168, pp. 1150–1162, 2017.
- [105] G. Oskam, “Metal oxide nanoparticles: synthesis, characterization and application,” *J. sol-gel Sci. Technol.*, vol. 37, no. 3, pp. 161–164, 2006.
- [106] J.-P. Jolivet, M. Henry, and J. Livage, *Metal oxide chemistry and synthesis: from solution to solid state*. Wiley-Blackwell, 2000.
- [107] B. Aly, “Controlled optoelectronic properties and abrupt change in photosensitivity by suppressing density of oxygen vacancies in SnO₂ nanocrystalline thin films prepared at various spray-deposition temperatures,” *Phys. Scr.*, vol. 95, no. 6, p.

65807, 2020.

- [108] J. Osuntokun, D. C. Onwudiwe, and E. E. Ebenso, “Biosynthesis and photocatalytic properties of SnO₂ nanoparticles prepared using aqueous extract of cauliflower,” *J. Clust. Sci.*, vol. 28, no. 4, pp. 1883–1896, 2017.
- [109] M. Honarmand, M. Golmohammadi, and A. Naeimi, “Biosynthesis of tin oxide (SnO₂) nanoparticles using jujube fruit for photocatalytic degradation of organic dyes,” *Adv. Powder Technol.*, vol. 30, no. 8, pp. 1551–1557, 2019.
- [110] G. Elango and S. M. Roopan, “Efficacy of SnO₂ nanoparticles toward photocatalytic degradation of methylene blue dye,” *J. Photochem. Photobiol. B Biol.*, vol. 155, pp. 34–38, 2016.
- [111] M. Ramamoorthy, S. Ragupathy, D. Sakthi, V. Arun, and N. Kannadasan, “Synthesis of SnO₂ loaded on corn cob activated carbon for enhancing the photodegradation of methylene blue under sunlight irradiation,” *J. Environ. Chem. Eng.*, vol. 8, no. 5, p. 104331, 2020.
- [112] I. Fatimah *et al.*, “Synthesis and control of the morphology of SnO₂ nanoparticles via various concentrations of *Tinospora cordifolia* stem extract and reduction methods,” *Arab. J. Chem.*, vol. 15, no. 4, p. 103738, 2022.
- [113] L. Fu, Y. Zheng, Q. Ren, A. Wang, and B. Deng, “Green biosynthesis of SnO₂ nanoparticles by *Plectranthus amboinicus* leaf extract their photocatalytic activity toward rhodamine B degradation,” *J. Ovonic Res.*, vol. 11, no. 1, pp. 21–26, 2015.
- [114] P. S. Sundara Selvam, D. Ganesan, V. Rajangam, A. Raji, and V. Kandan, “Green synthesis of SnO₂ nanoparticles for catalytic degradation of Rhodamine B,” *Iran. J.*

Sci. Technol. Trans. A Sci., vol. 44, no. 3, pp. 661–676, 2020.

- [115] P. Basnet, T. I. Chanu, D. Samanta, and S. Chatterjee, “A review on bio-synthesized zinc oxide nanoparticles using plant extracts as reductants and stabilizing agents,” *J. Photochem. Photobiol. B Biol.*, vol. 183, pp. 201–221, 2018.
- [116] M. S. Saha Danish *et al.*, “A Systematic Review of Metal Oxide Applications for Energy and Environmental Sustainability,” *Metals (Basel)*, vol. 1604, no. 10, p. 20, 2020.
- [117] X. Yang and D. Wang, “Photocatalysis: from fundamental principles to materials and applications,” *ACS Appl. Energy Mater.*, vol. 1, no. 12, pp. 6657–6693, 2018.