BENEMÉRITA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE PUEBLA

VICERRECTORÍA DE INVESTIGACIÓN Y ESTUDIOS DE POSGRADO
FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA
SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y ESTUDIOS DE POSGRADO

Maestría en Ingeniería Química

"SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE NANOPARTÍCULAS DE ZnO MEDIANTE EXTRACTO DE *RUTA L.* (RUDA) Y SU APLICACIÓN FOTOCATALÍTICA EN LA DEGRADACIÓN DE AZUL DE METILENO"

TESIS

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE MAESTRO EN INGENIERÍA QUÍMICA

PRESENTA:

I.Q. MENDOZA PÉREZ JESSICA

DIRECTOR:

DRA. TEPALE OCHOA NANCY

CO-DIRECTOR:

DR. LUNA FLORES ADAN

H. Puebla de Z., Noviembre 2023

BENEMÉRITA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE PUEBLA
VICERRECTORÍA DE INVESTIGACIÓN Y ESTUDIOS DE POSGRADO
FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA
SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y ESTUDIOS DE POSGRADO
MAESTRÍA EN INGENIERÍA QUÍMICA

ACTA DE REVISIÓN, LIBERACIÓN E IMPRESIÓN DE TESIS

Nombre de la estudiante: Jessica Mendoza Pérez

Matrícula: 221470289

Nombre de la directora: DRA. NANCY TEPALE OCHOA

Nombre del codirector: DR. ADÁN LUNA FLORES

Título de la Tesis:

"SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE NANOPARTÍCULAS DE ZnO MEDIANTE EXTRACTO DE RUTA L. *(RUDA)* Y SU APLICACIÓN FOTOCATALÍTICA EN LA DEGRADACIÓN DE AZUL DE METILENO."

Comisión Revisora:

Presidente: Dra. Anabel Romero López Firma: _____

Secretario: Dr. Eric Flores Aquino Firma _____

Vocal (1): Dra. Nancy Tepale Ochoa Firma: _____

Vocal (2): Dr. Adán Luna Flores Firma: _____

Los integrantes de la Comisión Revisora expresamos que hemos leído y revisado el manuscrito de la tesis de maestría que presenta el (la) estudiante arriba indicado, por lo que **estamos de acuerdo en que se proceda con la impresión definitiva de la tesis y que el (la) estudiante presente su defensa y examen de grado en la fecha, horario y lugar que se indican a continuación.**

Fecha de examen: 04 de diciembre de 2023 Hora: 12:00 hrs

Día de la semana: Lunes Lugar: FIQ 7 salón 105

BUAP

No. oficio: [illegible]

Dra. Nancy Tepale Ochoa
Profesora Investigadora
Facultad de Ingeniería Química
Benemérita Universidad Autónoma de Puebla
P R E S E N T E

Por este medio reciba un cordial saludo y así mismo aprovecho la presente para entregarle la identificación taxonómica del material herborizado recibido, cuya identificación fue realizada por el taxónomo Mtro. Allen James Coombes, siendo la siguiente:

No.	ID	NOMBRE	FAMILIA	NÚMERO DE COLECTA	COLECTOR
1	89258	*Ruta chalepensis* L.	RUTACEAE	1	Jessica Mendoza Pérez

Sin más por el momento me despido de Usted.

Atentamente
"Pensar Bien, Para Vivir Mejor"
H. Puebla de Z. a 22 de agosto de 2023

BENEMÉRITA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE PUEBLA · HERBARIO Y JARDÍN BOTÁNICO · 1578 ·

Dr. Jesús Francisco López Aguín
Director

c.c.p. Archivo

AGRADECIMIENTOS

Agradezco a todas y cada una de las personas que con su apoyo, amistad, comprensión y sabiduría han contribuido a lograr un reto más e infinitamente a Dios por darme la sabiduría y paciencia para afrontar todos los retos de este camino.

Agradezco a mi familia. A mis papás que una vez más han estado a mi lado impulsando cada paso dado con amor, apoyo y grandes consejos, mis hermanos por su apoyo incondicional y a mi compañero de vida que con su paciencia, apoyo y amor ha contribuido al culmino de este logro.

A mi directora de tesis, la doctora Nancy Tepale por acogerme en otro proyecto con compromiso, esfuerzo y enseñanzas, logrando con éxito la culminación de otro gran trabajo.

Al doctor Adán luna, por sus consejos, apoyo y esfuerzo en el desarrollo de este proyecto quien me asesoro con paciencia, dedicación y compromiso a lo largo de todo el proceso.

Agradezco al equipo del Centro de Nanociencia y Nanotecnología UNAM en Ensenada B.J. por su recibimiento, amabilidad y disposición. Al Ing. David Domínguez por su apoyo en la caracterización mediante XPS, al Ing. Israel gradilla por su apoyo en la caracterización mediante SEM, a los Srs. Francisco Ruiz y Jaime Mendoza por su apoyo en la caracterización mediante TEM, a la Dra. Eloisa Aparicio por su apoyo en la caracterización mediante DRX y agradezco en especial e infinitamente al Dr. Eric Flores por la gestión, acompañamiento y amabilidad para hacer posible mi estancia en Ensenada, por su apoyo y consejos en la culminación de este proyecto.

Del mismo modo, agradezco a la doctora Anabel Romero por brindarme nuevamente la confianza y apoyo en esta travesía proporcionándome el acceso y uso de equipos en Ecocampus BUAP para hacer posible el desarrollo de este proyecto.

Finalmente, agradezco a CONAHCYT por el apoyo mediante el programa de becas de posgrado, haciendo posible la realización de este proyecto.

RESUMEN

En este trabajo se sintetizaron nanopartículas de óxido de zinc (ZnO-NPs) a través de un método verde, empleando diferentes volúmenes del extracto acuoso de la planta *Ruta Chalepensis L.* (Ruda). El extracto actuó como agente reductor y estabilizador en la síntesis de las nanopartículas. Los nanomateriales fueron evaluados como catalizadores en la degradación del colorante modelo azul de metileno (AM).

Las muestras fueron caracterizadas mediante Espectroscopía UV-Vis, Espectroscopía de Infrarrojo por Transformada de Fourier, (FTIR de sus siglas en inglés *FourierTransform Infrared Spectroscopy*), Microscopía Electrónica de Barrido acoplada con Espectroscopía de Dispersión de Energía (SEM/EDS de sus siglas en inglés *Scanning electron microscope and energy dispersive X-ray spectroscopy*), Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM de sus siglas en inglés *Transmission electron microscopy*), Difracción de Rayos X (XRD de sus siglas en inglés *X-ray diffraction analysis*), Espectroscopía Foto-electrónica de Rayos X (XPS de sus siglas en inglés *X-ray photoelectron spectroscopy*) y Espectroscopía UV-Visible con Reflectancia Difusa (DRS por sus siglas en inglés *Diffuse reflectance spectroscopy*).

Los resultados por espectroscopía UV-Vis mostraron una banda de absorción aproximadamente en 400 nm que se relaciona con el inicio de la formación de las nanopartículas. A través de la técnica SEM/EDS se observó la presencia de Zn y O, corroborando la formación de ZnO. Mediante microscopias TEM se observaron nanopartículas semiesféricas de 10 a 17 nm dependiendo de la relación precursor/extracto. Utilizando XRD, se observó la presencia de Zn y O a partir de sus diferentes señales, y mediante la ecuación de Debye-Scherrer se determinó el tamaño del cristalito con valores de 14 a 50 nm. Por otro lado, con la técnica XPS se validó la estructura cristalina y la presencia de Zn^{2+} y de iones O^{2-} corroborando la formación de ZnO. Finalmente, por DRS se observaron valores de *band gap* superiores a 3.4 eV. Estos resultados sustentan la degradación del colorante AM, el cual alcanzó un porcentaje superior al 94 % para las nanopartículas sintetizadas con una relación 1:10. Con base en los resultados, se comprueba la efectividad de la planta *Ruta L.* como agente reductor y estabilizador en la biosíntesis de nanopartículas de óxido de zinc.

Contenido

INTRODUCCIÓN 1
HIPOTESIS 1
OBJETIVOS 1
1 CAPÍTULO 1 ANTECEDENTES 2
1.1 NANOTECNOLOGÍA 3
1.2 MÉTODOS DE SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS 3
1.2.1 SÍNTESIS VERDE (BIOSÍNTESIS) 3
1.2.2 BIOSÍNTESIS POR PLANTAS 4
1.2.3 RUDA (*RUTA CHALEPENSIS*) 5
1.2.4 NANOPARTÍCULAS A BASE DE ÓXIDOS METÁLICOS 6
1.3 CONTAMINACIÓN DEL AGUA 9
1.3.1 AZUL DE METILENO 10
1.4 PROCESOS DE OXIDACIÓN AVANZADA (POA) 11
1.4.1 FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA 11
1.5 ESTADO DEL ARTE 12
2 CAPÍTULO 2 MATERIALES Y MÉTODOS 21
2.1 MATERIALES 22
2.2 OBTENCIÓN DE EXTRACTO 22
2.2.1 DETERMINACIÓN DE FITOQUÍMICOS 23
2.3 OBTENCIÓN DE NANOPARTÍCULAS DE OXIDO DE ZINC 24
2.3.1 REACCIÓN DE SÍNTESIS 24
2.3.2 TRATAMIENTOS TÉRMICOS 24
2.4 DEGRADACIÓN DE AZUL DE METILO 25
2.5 TECNICAS DE CARACTERIZACIÓN 25
3 CAPÍTULO 3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN 31
3.1 OBTENCIÓN DEL EXTRACTO DE RUDA 32
3.1.2 DETERMINACIÓN DE FITOQUÍMICOS 32
3.2 SINTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE NANOPARTÍCULAS DE OXIDO DE ZINC UTILIZANDO EXTRACTO CRUDO 34
3.3 DEGRADACIÓN FOTOCATALITICA DE AZUL DE METILENO 50
3.4 COMPARATIVA DE ZnO-NPs MEDIANTE DIFERENTES CALCINADOS 55
CONCLUSIONES Y SUGERENCIAS 61

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1. Síntesis verde de nanopartículas de ZnO (Bandeira et al., 2020) 4
Figura 1.2 Ruta Graveolens (Ruda) (Enrique et al., 2020) 6
Figura 1.3 Tipos de band gap para diferentes materiales (Abdullahi et al., 2016) 7
Figura 1.4 Mecanismos de biosíntesis de nanopartículas de ZnO (Bandeira et al., 2020) 8
Figura 1.5. Estructura molecular del azul de metileno 10
Figura 1.6. Proceso de fotocatálisis heterogénea 12
Figura 1.7 a) Espectro DRX y b) Microscopía TEM para nanopartículas de óxido de zinc (Lingaraju et al., 2016) 13
Figura 1.8 Imagen obtenida mediante la técnica TEM de NP's ZnO sintetizada (Rad et al., 2019) .14
Figura 1.9 Expectro XRD para ZnO-NPs (K. Singh et al., 2019)....15
Figura 1.10 Disminución de degradación del colorante Azul brillante C. R-250 (K. Singh et al., 2019)....15
Figura 1.11 Gráfico para el cálculo del band gap de nanopartículas de ZnO (Kumar et al., 2019)...16
Figura 1.12 Espectros UV-Vis asociados a las nanopartículas de ZnO sintetizadas con extractos de A. (Muñoz-Echeverri et al., 2021)....17
Figura 1.13 Espectro UV-Vis-DRS (a) y gráfico de Tauc (b) para nanopartículas de ZnO (Venkatesan et al., 2022)....18
Figura 2.1. Proceso de ebullición de la hoja de ruda 22
Figura 2.2 Reacción de síntesis Nitrato de zinc/Extracto de ruda....24
Figura 2.3. Representación del proceso de absorción de radiación electromagnética sobre una muestra....26
Figura 2.4 Espectro IR para Zn-NPs (Jayachandran et al., 2021) 26
Figura 2.5. Identificación de las partes del instrumento medidor con la técnica SEM....27
Figura 2.6 Ejemplo de espectro de síntesis de ZnO utilizando extracto de plantas (Mahendiran et al., 2017)....27
Figura 2.7. Identificación de las partes del instrumento medidor con la técnica TEM 28
Figura 2.8. Representación general del proceso de difracción de rayos y respuesta de la sustancia estudiada 28
Figura 2.9. Ejemplificación del proceso de irradiación de rayos X mediante XPS....29
Figura 2.10. Reflexión especular y difusa 30
Figura 3.1 Extracto de ruda después de centrifugar....32
Figura 3.2. Cambio de color del extracto como resultado de filtrado 32
Figura 3.3 Determinación de flavonoides a) extracto puro, b) extracto con HCl, c) reacción de mezcla con cinta de magnesio, d) mezcla 5 minutos después y e) separación de fases con adición de alcohol amílico.....33
Figura 3.4 Proceso de determinación de compuestos taninos, a) extracto puro, b) extracto con acetato de sodio, c) adición de tricloruro férrico a la mezcla y d) coloración indicativa del tipo de compuesto presente. 33
Figura 3.5 Determinación de saponinas por ensayo de espuma al minuto 0, 1, 3 y 5 en agitación y al minuto 1, 2 y 3 posterior a la agitación. 33
Figura 3.6 Espectro IR para el polvo de la hoja de Ruta Chalepensis L. (ruda)....34

Figura 3.7 Síntesis de nanopartículas relación a) 1:3 extracto, b) 1:5 extracto, c) 1:10 extracto crudo y d) 1:10 extracto puro 36
Figura 3.8. Primer tratamiento térmico a) y segundo tratamiento térmico b) para la obtención de nanopartículas de ZnO 36
Figura 3.9 Compuesto flavonoide presente en ruta chalepensis (Enrique et al., 2020).....37
Figura 3.10 Mecanismo de reacción de síntesis de nanopartículas de ZnO 37
Figura 3.11. Imágenes TEM para ZnO sintetizado en relaciones (a,b) 1:3 (c,d), 1:5 (e,f) y 1:10. 39
Figura 3.12. Espectro EDX y micrografías SEM de ZnO sintetizado con relación 1:3 a,b), 1;5 c,d) y 1:10 e,f).....41
Figura 3.13. Espectro XRD para ZnO sintetizado en relaciones 1:3 a), 1:5 b) y 1:10 c). 42
Figura 3.14 Escaneo completo de XPS para ZnO sintetizado en a diferentes relaciones 44
Figura 3.15. XPS de alta resolución para elementos a) Zn, b) O y c) C.....46
Figura 3.16. Espectro DRS para cálculo del band gap de ZnO sintetizadas con relaciones 1:3 a), 1:5 b) y 1:10 c). 48
Figura 3.17 Espectros FTIR para relaciones a) 1:3, b) 1:5 y c) 1:10 49
Figura 3.18. Azul de metileno puro a) y con nanopartículas de ZnO en relación b) 1:3, c) 1:5 y d) 1:10. 50
Figura 3.19 Espectros UV-Vis de nanopartículas de ZnO sintetizadas a relaciones a) 1:3, b) 1:5 y c) 1:10. 51
Figura 3.20 Disminución de la concentración transcurrido el tiempo respeto a concentración inicial de las diferentes pruebas de degradación del colorante (injerto: % de degradación del colorante) ...53
Figura 3.21 Obtención de constantes de velocidad de reacción para las degradaciones fotocatalítica 54
Figura 3.22 Espectros FT-IR para nanopartículas relación 1:10 a) a 650 °C por 2 horas y b) con rampa hasta 650 °C 56
Figura 3.23 Espectro UV-Vis para ZnO-NPs a) a 650 °C por 2 horas y b) con rampa de calentamiento hasta 650 °C. 57
Figura 3.24 Disminución de la concentración en función del tiempo respeto a concentración inicial de las diferentes rutas de calcinado en la degradación del colorante (injerto: % de degradación del colorante) 58
Figura 3.25 Obtención de constantes de velocidad de reacción para las degradaciones fotocatalítica 58

INTRODUCCIÓN

La nanotecnología es uno de los campos de investigación más activos (Agarwal et al., 2022; Muñoz-Echeverri et al., 2021). Esta tecnología promueve el desarrollo de nuevos materiales a escala nanométrica con aplicaciones en la nanoelectrónica, biomedicina, industria o agricultura (Jayachandran et al., 2021; Lingaraju et al., 2016). Los nanomateriales y en especial las nanopartículas son de gran interés debido a su tamaño (1-100 nm), reactividad catalítica y estabilidad química, gracias a la relación entre el área superficial y el volumen (Agarwal et al., 2017; Rad et al., 2019).

Las nanopartículas se han sintetizado por métodos físicos, químicos o biológicos. Sin embargo, los métodos físicos y químicos como sol-gel, hidrotermal y reducción de iones, involucran el uso de equipo costoso, altas temperaturas o presiones y el uso de agentes reductores tóxicos (Agarwal et al., 2017; Bandeira et al., 2020; Jayachandran et al., 2021). El método biológico también conocido como biosíntesis o síntesis verde, es catalogado como un método amigable con el ambiente. Este método involucra organismos como algas, bacterias, hongos o plantas que actúan como agentes reductores y estabilizadores en la formación de las nanopartículas (Bandeira et al., 2020; Muñoz-Echeverri et al., 2021).

El óxido de zinc (ZnO), es uno de los materiales semiconductores más explotados, debido a sus propiedades morfológicas y fotónicas, con diversas aplicaciones en los campos de la electrónica, óptica, sistemas biomédicos, celdas solares, sensores de gas, degradación de colorantes, entre otros (Agarwal et al., 2017; Rad et al., 2019; K. Singh et al., 2019). Este óxido metálico es un semiconductor multifacético dada sus características de no toxicidad, alta movilidad de electrones, estabilidad térmica y química, amplio rango de absorción, excelente transparencia en el rango visible, fotoestabilidad, biocompatibilidad y biodegradabilidad (Agarwal et al., 2022; Ebadi et al., 2019). La síntesis de nanopartículas de ZnO (ZnO-NPs) ha sido ampliamente estudiada utilizando plantas como *cnidoscolus aconitifolius* (Dangana et al., 2023), e*uphoria milli* (Venkatesan et al., 2022), *alore vera* (Muñoz-Echeverri et al., 2021), *mentha pulegium* (Rad et al., 2019), *púnica granatum* (K. Singh et al., 2019), *moringa oleífera* (Matinise et al., 2017) o *corymbia citriodora* (Zheng et al., 2015). La presencia de compuestos activos que poseen en general las plantas, conocidos como antioxidantes (metilxantinas, ácidos fenólicos,

saponinas, fenoles y/o flavonoides), son capaces de neutralizar las especies reactivas de oxígeno y radicales libres, logrando quelar metales y, por lo tanto, formar nanopartículas (Bandeira et al., 2020).

Kumar y colaboradores (Kumar et al., 2019) realizaron la síntesis de ZnO con hojas de ruda (*ruta chalepensis.*). Con este método obtuvieron nanopartículas de 17 nm y un *band gap* de 2.86 eV. Estos materiales fueron evaluados en la degradación de colorantes bajo radicación UV durante 60 minutos. Por otra parte, Lingaraju y colaboradores (Lingaraju et al., 2016) realizaron la síntesis de ZnO con hojas de ruda (*ruta graveolens*). Estos autores obtuvieron nanopartículas con tamaños de 20 a 30 nm y probaron su actividad antibacteriana. En ambos trabajos utilizaron como agente reductor una solución de hidróxido de sodio (NaOH).

Existen pocos reportes que utilizan la hoja de "ruda" (*Ruta Chalepensis L.)* como agente reductor y estabilizador en la síntesis de ZnO-NPs.

Se han realizado diversos estudios de esta planta y se ha determinado la presencia de compuestos antioxidantes como ácidos fenólicos, taninos, fenoles, flavonoides, entre otros (Enrique et al., 2020; Meléndez Balbuena et al., 2018). Los ácidos fenólicos, contienen ácidos carboxílicos en su composición química (-COOH), mientras que los flavonoides (Altemimi et al., 2017), poseen anillos bencénicos. Estas moléculas podrían ser las responsables de formar complejos con el precursor de zinc para la obtención de ZnO-NPs.

En este trabajo se sintetizan nanopartículas de ZnO, a través de un método de síntesis verde, empleando diferentes volúmenes del extracto acuoso de la hoja de la planta *Ruta Chalepensis L*. como agente reductor y estabilizador. Las nanopartículas se evaluaron en la degradación del colorante azul de metileno usando la radiación solar.

HIPOTESIS

Es posible sintetizar nanopartículas de óxido de zinc, mediante un método verde, utilizando el extracto natural de la planta ruda (*Ruta L.*) como agente reductor y estabilizante, y será capaz de llevar a cabo la degradación fotocatalítica del colorante azul de metileno.

OBJETIVOS

Objetivo General:

Sintetizar nanopartículas de óxido de zinc empleando diferentes volúmenes de un extracto natural de la planta *Ruta L.* y evaluar su actividad fotocatalítica en la degradación del colorante azul de metileno.

Objetivos Específicos:

- Obtener el extracto natural en solución acuosa de las hojas secas de la planta ruda (*Ruta Chalepensis L.)*
- Sintetizar nanopartículas de ZnO empleando nitrato de zinc ($Zn(NO_3)_2$) como precursor y extracto natural de ruda como reductor y estabilizador.
- Caracterizar las nanopartículas de ZnO mediante diferentes métodos como: espectroscopía de UV-Vis, espectroscopía de reflectancia difusa (DRS), difracción de rayos X (DRX), microscopía electrónica de barrido acoplado a espectroscopía de dispersión de energía (SEM/EDS), microscopía electrónica de transmisión (TEM), espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR) y espectroscopía foto electrónica de rayos X (XPS)
- Evaluar su actividad fotocatalítica en la degradación del azul de metileno, mediante espectroscopía de UV-Vis.

CAPÍTULO 1

ANTECEDENTES

1.1 NANOTECNOLOGÍA

La nanotecnología involucra el desarrollo en investigación y tecnología a niveles atómicos de estructuras, dispositivos o sistemas que exhiben propiedades únicas debido a su tamaño nanométrico. La nanociencia y la nanotecnología se basan en la manipulación de átomos y moléculas individuales para producir materiales muy por debajo del nivel submicroscópico. Implican conocimientos físicos, químicos y biológicos a escalas que varían entre átomos individuales y moléculas por debajo del nanómetro, hasta aproximadamente 100 nm. (Adams & Barbante, 2013; Fulekar, 2010). Actualmente el uso de la nanotecnología ha tenido diversas aplicaciones importantes en la vida diaria, lo que implica diversos métodos, materiales, y/o pasos a seguir. Aunque actualmente se encuentran diversos métodos para sintetizar nanopartículas, se debe poner especial atención en aquellos que además de dar buenos resultados, sean favorables ante los recursos ambientales y económicos.

1.2 MÉTODOS DE SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS

Existen diversos métodos de síntesis (físicos y químicos); sin embargo, los más utilizados son los métodos químicos como la reducción en soluciones, reacciones químicas y fotoquímicas en micelas (Punjabi et al., 2015), ya que evita daños causados sobre el cristal en comparación con los métodos físicos y a su vez, permiten controlar los tamaños de las partículas. Los métodos convencionales (métodos químicos) emplean ciertos compuestos como líquidos iónicos, surfactantes, microemulsiones o polímeros para preparar materiales estables y con buena dispersión generando repulsión electroestática entre las nanopartículas para prevenir su aglomeración (Dai et al., 2015). Si bien es sabido que mediante los métodos químicos se pueden obtener nanopartículas estables y con excelentes propiedades fisicoquímicas, éstos también involucran parámetros poco favorables con el ambiente como, temperaturas elevadas, materia prima costosa o uso de agentes reductores tóxicos (Boon K. & Sun, 2006; Król et al., 2017). Por ello, una alternativa es la síntesis de nanopartículas utilizando agentes biológicos.

1.2.1 SÍNTESIS VERDE (BIOSÍNTESIS)

La biosíntesis tiene como objetivo sintetizar nuevos materiales con una “química verde” mediante procedimientos limpios, agentes no tóxicos y amigables con el ambiente, involucrando

a organismos de las familias de hongos, bacterias, algas o plantas con propiedades ópticas, químicas, fotoelectroquímicas y electrónicas de gran interés (Kulkarni & Muddapur, 2014; Mohanpuria et al., 2008). Estos procesos de síntesis de materiales inorgánicos a nano escala han contribuido en el desarrollo de un área de investigación relativamente nueva y que está siendo explorada con el concepto de biosíntesis de nanomateriales. Este tipo de síntesis puede ocurrir de manera extracelular y/o intracelular en la que influye directa o indirectamente la exposición a la temperatura, pH o concentración de los sustratos en la obtención de nanopartículas, por lo tanto, es importante comprender el mecanismo de síntesis mediado por un sistema biológico para tener un mayor control del proceso y productos (Punjabi et al., 2015; Vithiya & Sen, 2011).

Diversos compuestos contenidos en los agentes biológicos pueden cumplir con la función de reducir los compuestos y estabilizarlos para obtener nanopartículas de tamaños y formas controladas como se muestra en la Figura 1.1.

Figura 1.1. Síntesis verde de nanopartículas de ZnO (Bandeira et al., 2020)

1.2.2 BIOSÍNTESIS POR PLANTAS

La síntesis de nanopartículas mediada por plantas ha cobrado gran importancia debido a su simplicidad al involucrar fuentes vegetales que están libres de agentes tóxicos, son más rentables, se pueden obtener de una forma más simple al exponer la planta a un solvente que generalmente puede ser agua destilada o etanol y además puedes suministrar fácilmente agentes de recubrimiento natural obteniendo una rápida síntesis con diversas morfologías y respetando al medio ambiente (Ahmed et al., 2017). El mecanismo de síntesis de nanopartículas metálicas,

si bien aún no es bien estudiado, se estima que las sales metálicas que comprenden iones metálicos se reducen primero a átomos por medio de un agente reductor, posteriormente, estos átomos nuclean en pequeños grupos que se convierten en partículas. Este proceso se logra gracias a los compuestos activos presentes en las plantas (Bandeira et al., 2020; Flora, 2009; Punjabi et al., 2015).

Estudios previos han dado a conocer que las plantas presentan altas concentraciones de compuestos activos los cuales tienen la capacidad de neutralizar especies reactivas de oxígeno y radicales libres y, a su vez, la capacidad de quelar metales, dicho de otra forma, estos son los responsables de formar complejos con iones metálicos. Los compuestos presentes en las plantas son mejor conocidos como antioxidantes y son los responsables de efectuar la biosíntesis de nanopartículas metálicas u óxidos metálicos debido a la capacidad de reducir iones metálicos, aunado a su capacidad de actuar como agente estabilizador para las nanopartículas ya formadas. Dentro de estos grupos de compuestos se pueden distinguir las metilxantinas, ácidos fenólicos, flavonoides y saponinas (Altemimi et al., 2017; Bandeira et al., 2020; Maisuthisakul et al., 2008).

Por otro lado, se deben de identificar las diferentes partes de las plantas que contengan dichos compuestos, los flavonoides están entre los vegetales superiores como las rutáceas, poligonáceas y umbelíferas, abundando en las áreas expuestas al sol como las hojas, flores o frutos, siendo la luz solar quien favorece su síntesis. En particular, los flavonoides contienen en su estructura química un número variable de compuestos fenólicos con excelentes propiedades de quelación de metales de transición proporcionándole una gran capacidad antioxidante. (Luengo & López, 2002; Martínez Flórez et al., 2002).

1.2.3 RUDA (*RUTA CHALEPENSIS*)

La ruda es un herbáceo que pertenece a la familia rutácea, es un arbusto de hojas con un aroma fuerte, las principales especies de esta planta son: *Ruta chalepensis L.*, *Ruta graveolens L.* (Figura 1.2) y *Ruta montana L.* y se han empleado tradicionalmente por sus propiedades medicinales. Aunque la ruda es una planta hermafrodita, muchas personas las distinguen como “hembra” y “macho” de acuerdo con sus características aromáticas o vegetativas. En este sentido, investigaciones sobre la *Ruta chalapensis L.* indican la presencia de compuestos activos

que ayudarían en la biosíntesis de nanopartículas como: carbohidratos, alcaloides, taninos, compuestos fenólicos y flavonoides, aunque estos compuestos se encuentran tanto en la ruda macho como hembra. El estudio realizado por Bonilla P. y colaboradores (2020) indica mayor presencia en la ruda hembra a partir de extractos de hojas y tallos jóvenes (Aguilar Santamaría & Tortoriello, 1996; Enrique et al., 2020; Martínez Flórez et al., 2002).

Figura 1.2 Ruta Graveolens (Ruda) (Enrique et al., 2020)

1.2.4 NANOPARTÍCULAS A BASE DE ÓXIDOS METÁLICOS

Recientemente se han realizado investigaciones sobre diversos óxidos metálicos que presentan morfologías y tamaños variados con aplicaciones en la industria médica, electrónica, cosmética o textil, en catálisis, como sensores, agentes microbianos, entre otros. Estos óxidos metálicos y en particular, aquellos formados por metales de transición han presentado propiedades electrónicas únicas como consecuencia de la disminución de su tamaño hasta escala nanométrica. Sus propiedades fisicoquímicas como su alta reactividad, mejores propiedades ópticas y su estrecha relación entre el área superficial y volumen ha provocado una aplicabilidad significativa, tal es el caso de la fotocatálisis con semiconductores, la cual ha sido reconocida como un método ecológico que aborda las dificultades ambientales y energéticas dado que hace un uso eficaz de la energía solar, convirtiéndola en una gran alternativa para la eliminación de contaminantes orgánicos de las aguas residuales.

Un factor importante a conocer en materiales semiconductores es el *band gap* que hace referencia a la diferencia de energía entre la banda de valencia y la banda de conducción (Figura 1.3), en la que los electrones pueden "saltar" de la banda de valencia a la banda de conducción y para que esto suceda, se requiere una cantidad mínima específica de energía, la medida de esta brecha varía entre materiales aislantes, semiconductores y conductores como se muestra en la siguiente figura, en donde un *band gap* ancho es una de las propiedades novedosas de los semiconductores.

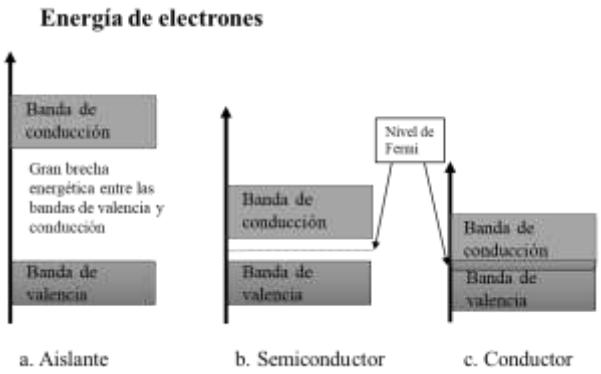


Figura 1.3 Tipos de band gap para diferentes materiales (Abdullahi et al., 2016)

Esta propiedad en un semiconductor es significativa para su desempeño catalítico y, por ende, poder llevar a cabo la degradación de contaminantes. Entre las principales nanopartículas a base de óxidos que presentan importantes propiedades antimicrobianas y catalíticas se encuentran el óxido de titanio, óxido de magnesio y el óxido de zinc (Danish et al., 2021; Parada et al., 2019; Vázquez Olmos et al., 2018).

1.2.4.1 OXIDO DE ZINC

El óxido de zinc (ZnO) es un semiconductor que presenta un *band gap* de 3.37 eV y una absorción en el intervalo del ultravioleta, a temperatura ambiente. Este semiconductor presenta propiedades eléctricas, mecánicas y ópticas que favorecen su aplicación en diferentes ámbitos, además de que presenta buenas propiedades antibacterianas y buena actividad fotocatalítica. Este material es una excelente opción, incluso por encima del dióxido de titanio (TiO_2) o el óxido de aluminio (Al_2O_3). Se estima que puede ser hasta un 75 % más económica su producción (Liang et al., 2012; Ong et al., 2018; K. Singh et al., 2019).

Si bien, el mecanismo de síntesis de nanopartículas de óxido de zinc mediado por extractos naturales aun no es bien conocido, existen algunas propuestas que tratan de explicar este fenómeno basados en la teoría de que los compuestos presentes en el extracto de las plantas reaccionan con una sal de zinc para reducir o formar complejos con el metal (Figura 1.4) (Matinise et al., 2017). Bandeira y colaboradores sugieren que los antioxidantes quelan los iones de zinc (II) y forman complejos coordinados de metales que posteriormente se tratan térmicamente para degradar el complejo y formar óxido de zinc (Bandeira et al., 2020). Otra propuesta fue descrita por Singh y colaboradores usando el extracto de hoja de *Eclipta alba*. Los compuestos activos de la planta reducen los iones de zinc (II) a zinc metálico. Posteriormente el zinc metálico reacciona con el oxígeno disuelto en la solución para formar los núcleos de ZnO, proponiendo a su vez que los compuestos vegetales actúan como estabilizadores evitando la aglomeración de partículas y el crecimiento de cristales (Punjabi et al., 2015; A. K. Singh et al., 2018). En la Figura 1.4 se puede visualizar los dos posibles mecanismos de síntesis de nanopartículas de óxido de zinc utilizando extracto de plantas.

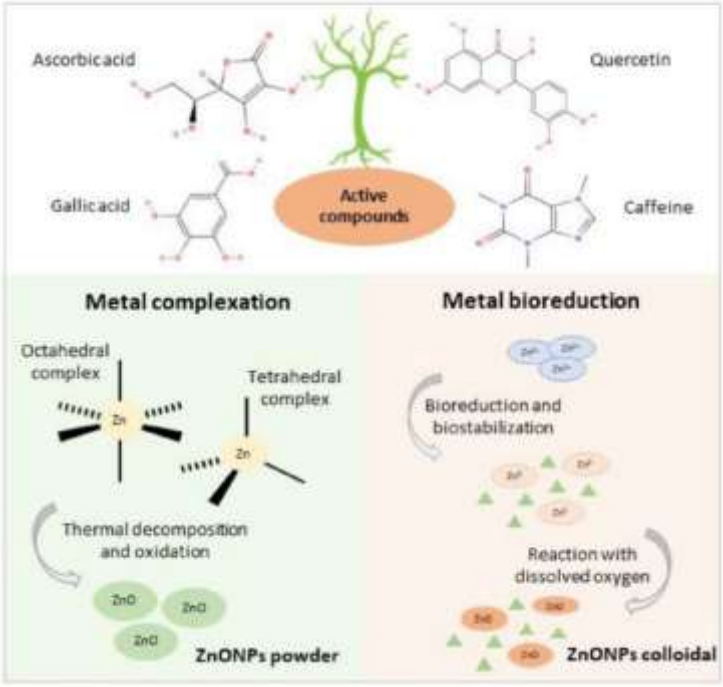


Figura 1.4 Mecanismos de biosíntesis de nanopartículas de ZnO (Bandeira et al., 2020)

1.3 CONTAMINACIÓN DEL AGUA

Como se ha mencionado, la importancia de salvaguardar el medio ambiente ha logrado desarrollar técnicas de síntesis efectivas con recursos naturales que disminuyen el consumo de agentes tóxicos; sin embargo, también se busca contrarrestar los daños ya causados, aplicando estos materiales en los diversos problemas que se presentan hoy en día, tal es el caso de la contaminación del agua.

El consumo de agua en México es destinado para uso personal, industrial y de agricultura, con un consumo por parte de la industria cerca del 14 %, la contaminación de los cuerpos acuíferos agrega un problema adicional al desperdicio y disponibilidad del agua, esto se ocasiona al descargar aguas residuales sin tratamiento previo no importando su origen, como lo son doméstico, industrial, agrícola o minero, por ello las entidades gubernamentales realizan el monitoreo constante de la red de agua con análisis de calidad de la misma considerando indicadores como, demanda Bioquímica de Oxígeno a cinco días (DBO5), demanda Química de Oxígeno (DQO), solidos Suspendidos Totales (SST), coliformes Fecales (CF), escherichia coli (E_COLI), enterococos (ENTEROC), porcentaje de Saturación de Oxigeno (OD%) y toxicidad (TOX), donde al 2021 de acuerdo a CONAGUA los resultados mostraron una calificación de excelente para el 41.7 % de los sitios monitoreados, mientras que el resto obtuvo una calificación de buena calidad a fuertemente contaminada (Comisión Nacional del Agua, 2012, 2019; Maguey, 2018).

La industria textil es una de las más importantes, pero a su vez es de las industrias con mayor consumo de agua y que genera aguas residuales con gran cantidad de contaminantes de diversa naturaleza. Los efluentes provenientes de este tipo de industria se caracterizan por fluctuaciones extremas en parámetros como (DQO) (DBO) pH, color y salinidad. Entre estos contaminantes se destacan los colorantes, los cuales son compuestos diseñados para ser altamente resistentes, dependiendo del tipo de colorante se estima que entre el 2 y 50 % de estos compuestos se desechan a las aguas residuales y se consideran contaminantes persistentes que no se pueden remover con los métodos convencionales de tratamiento de aguas, debido a su origen y estructuras complejas (Cortazar et al., 2014; Dos Santos et al., 2007; Kuhad et al., 2004).

Los colorantes están formados por cromóforos, que son un grupo de átomos responsables del color, los más comunes entre esos grupos son los azo (-N=N-), carbonilo (C=O), metilo ($-CH_3$), nitro y grupos quinoides (Christie, 2014; Cortazar et al., 2014; Dias et al., 2007), un ejemplo de esos colorantes es el azul de metileno.

1.3.1 AZUL DE METILENO

El cloruro de metiltionina comúnmente conocido como azul de metileno es un colorante empleado como tintura para pigmentar y con funciones múltiples desde el campo medicinal, hasta la industria textil, este compuesto es un heterocíclico aromático con una estructura química $C_{16}H_{18}N_3ClS$ (Figura 1.5) y un peso molecular de 319.85 g/mol. Características como alta solubilidad, brillo y resistencia de este colorante de naturaleza catiónica lo hacen una gran alternativa para la industria textil. Si bien, no es un compuesto considerado tóxico, la exposición prolongada puede ocasionar efectos nocivos para el ser humano y algunos animales (Deng et al., 2011; Moreno et al., 2012), aunado a la fácil contaminación del agua en contacto con este colorante, por ello se busca la degradación de éste a través de catalizadores mediante procesos de degradación que permitan utilizar recursos económicos pero que mantengan una buena actividad catalítica, entre estos procesos se encuentra la fotocatálisis heterogénea que comprende parte de los procesos de oxidación avanzada (POAs).

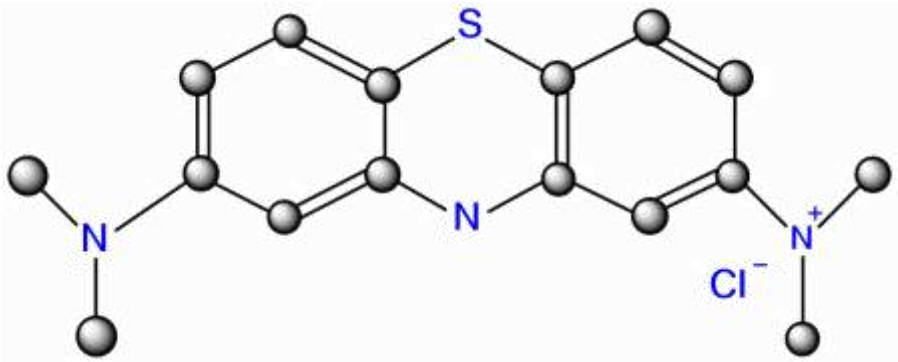


Figura 1.5. Estructura molecular del azul de metileno

1.4 PROCESOS DE OXIDACIÓN AVANZADA (POA)

Los procesos de oxidación avanzada se basan en procesos físico-químicos capaces de producir cambios profundos en la estructura química de los componentes, involucrando la formación de radicales hidroxilos altamente oxidantes. Estos radicales contribuyen en la mineralización total de los compuestos contaminantes y son generados a partir de oxígeno, agua oxigenada y catalizadores soportados que dan como subproductos de reacción únicamente agua y dióxido de carbono (Garcés Giraldo et al., 2004; Silva et al., 2018). Los radicales hidroxilos poseen alta efectividad para la oxidación de materia orgánica en condiciones suaves de presión y temperatura y debido a su alta reactividad es posible eliminar incluso compuestos inorgánicos logrando una reducción de DQO, COT (Carbono Orgánico Total) y toxicidad en aguas residuales tratadas. La generación de radicales hidroxilos se puede acelerar mediante la combinación de algunos agentes oxidantes como ozono, peróxido de hidrógeno, radiación UV, sales de hierro y catalizadores como dióxido de titanio (Silva et al., 2018). Entre estos procesos se encuentran los procesos no fotoquímicos y los procesos fotoquímicos, donde de los más utilizados de este último se encuentran la fotocatálisis homogénea y heterogénea, que consiste en la aceleración de una fotorreacción mediante un catalizador.

1.4.1 FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA

La fotocatálisis heterogénea se basa en la generación de radicales hidroxilos por medio de reacciones de óxido-reducción, éstas suceden en la superficie de un fotocatalizador debido a la acción de la luz UV y la presencia de un agente oxidante como el oxígeno presente en el aire o el peróxido de hidrógeno (Hincapié-Mejía et al., 2011). En este mecanismo las bandas de energía más bajas ocupadas y las bandas de energía más altas no ocupadas del semiconductor están divididas por una banda de separación (*band gap*), cuando la energía de los fotones proveniente de la luz es mayor o igual a esta banda de separación, al incidir en su superficie provocan que los electrones de las bandas de valencia se fotoexiten y se trasladen a la banda de conducción, dejando una banda de valencia vacía o con hueco ($h+$) creando el conocido par electrón-hueco como se observa en la Figura 1.6.

Las características principales de la fotocatálisis heterogénea son:

- Los contaminantes y otras sustancias orgánicas se degradan por completo en CO_2
- El proceso se lleva a cabo a condiciones ambientales
- La presencia de oxígeno y la energía de banda baja (que puede obtenerse del aire o el sol) son los únicos requisitos para que la reacción pueda iniciar
- El catalizador puede ser soportado en varias matrices inertes como vidrios, polímeros, nanotubos de carbono u óxidos de grafeno.

El catalizador empleado es barato, no tóxico y reutilizable (Bermejo, 2018)

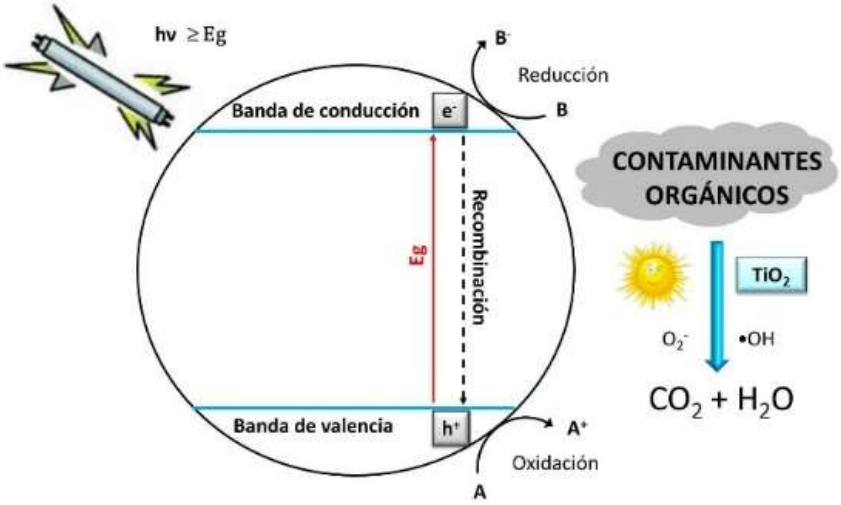


Figura 1.6. Proceso de fotocatálisis heterogénea

.

1.5 ESTADO DEL ARTE

En 2016 Lingaraju y colaboradores (Lingaraju et al., 2016) realizaron la biosíntesis de nanopartículas de óxido de zinc utilizando una solución acuosa de la planta *ruta graveolens* como agente reductor. La síntesis de reacción la llevaron a cabo utilizando 10 ml del extracto con 90 ml del precursor (Nitrato de zinc) a temperatura ambiente. Posteriormente agregaron NaOH 2 M para formar un precipitado, el cual lavaron con agua y metanol y secaron con aire. La caracterización de las nanopartículas la llevaron a cabo mediante Difracción de Rayos X (XRD), mostrando ángulos de difracción con valores de 31.75°, 34.40°, 36.26° 47.53°, 56.61°, 62.90°, 67.95° y 69.06° correspondiente a la orientación (100), (002), (101), (110), (103), (200), (112) y (201) respectivamente (Figura 1.7 a). Con esta técnica observaron una estructura hexagonal con un tamaño de cristalito de ~28 nm. Mediante espectroscopía UV-Vis observaron una fuerte banda de absorción en 355 nm debido a la transferencia de electrones desde la banda

de valencia a la banda de conducción. Mediante SEM y TEM (Figura 1.7 b) observaron la formación de nanopartículas de forma esférica presentes en aglomerados, con tamaños de 20 a 30 nm. Finalmente, estas nanopartículas tuvieron una aplicación antibacteriana y antioxidante, mostrando una significativa actividad antibacteriana contra el E. coli, K. aerogenes y S. aureus. Además, sus resultados también mostraron una considerable actividad antioxidante con la técnica de radicales libres por DPPH.

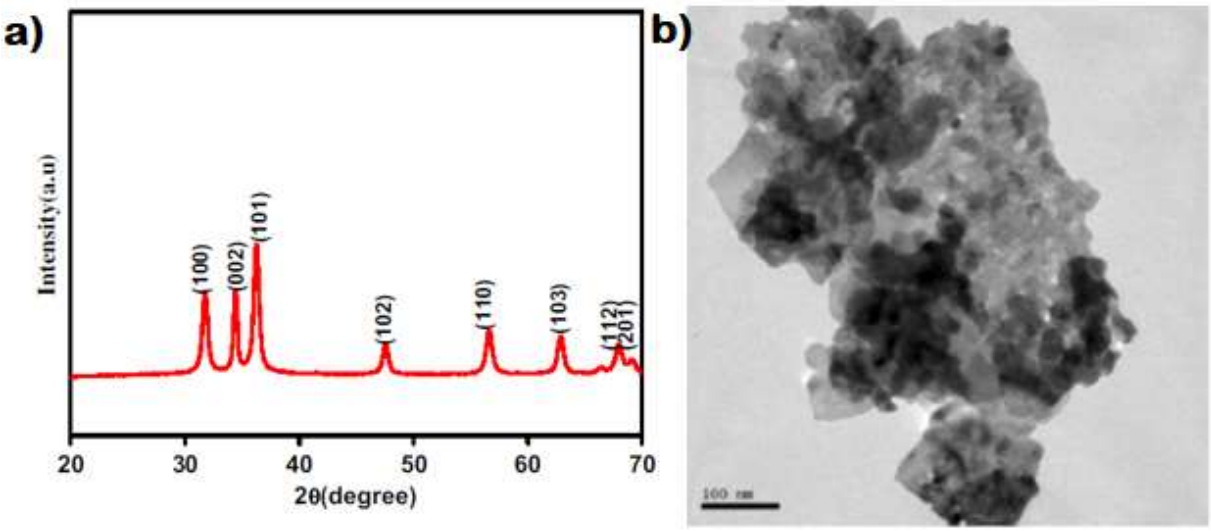


Figura 1.7 a) Espectro DRX y b) Microscopía TEM para nanopartículas de óxido de zinc (Lingaraju et al., 2016)

En 2019 Rad y colaboradores (Rad et al., 2019) realizaron la biosíntesis de nanopartículas de óxido de zinc utilizando como agente reductor y estabilizador un extracto de hojas de menta. Para la preparación de este extracto, tomaron 5 g de hojas previamente secadas y trituradas y las mezclaron con 100 ml de agua destilada a una temperatura de 60 °C por 10 minutos, este producto fue filtrado para eliminar las partes sólidas. Para la síntesis de nanopartículas de ZnO utilizaron el extracto a temperaturas de 60-80 °C y agregaron como precursor 2 gramos de nitrato de zinc, en agitación constante. Posteriormente esta solución se transfirió a un horno a 400 °C por 2 horas. A partir de técnicas de caracterización como microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FE-SEM), TEM y XRD observaron la presencia de nanopartículas de formas semiesféricas con tamaños de partícula de 38-49 nm (**¡Error! No se encuentra el o rigen de la referencia.**). Mediante un estudio probaron su actividad antibacterial en bacterias gram-positiva y gram-negativas mostrando una excelente actividad antimicrobiana que

dependen en gran medida del tamaño de partícula, morfología, concentración de polvo y área de superficie específica. Esta investigación mostró una forma de síntesis fácil y amigable con el ambiente al obtener nanopartículas de ZnO en fase cristalina y con un *band gap* de 3.35 eV calculado a partir de espectroscopía UV-Vis con reflectancia difusa.

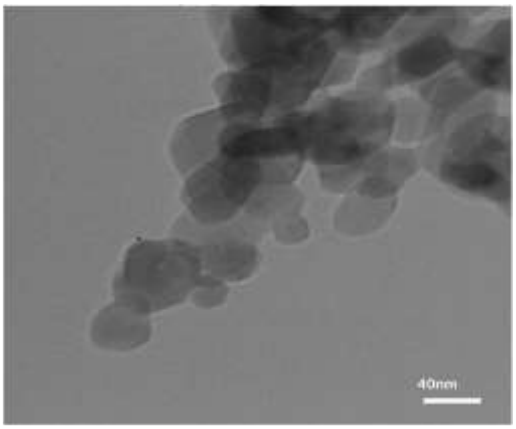


Figura 1.8 Imagen obtenida mediante la técnica TEM de NP's ZnO sintetizada (Rad et al., 2019)

De igual forma en 2019 Singh y colaboradores (K. Singh et al., 2019) , realizaron la síntesis de nanopartículas de óxido de zinc utilizando un extracto de hoja de árbol de granada, el cual funcionó como agente reductor y estabilizador, en este proceso la preparación del extracto utilizó una mezcla de agua desionizada con hojas secas trituradas a 60 °C por 3 horas. Para la síntesis de nanopartículas utilizaron como precursor el nitrato de zinc en solución 1 M y le agregaron el extracto obtenido. La mezcla la calentaron a 60 °C de 3 a 4 horas y posteriormente la calcinaron a 400 °C por 3 y 4 horas. Mediante este procedimiento obtuvieron nanopartículas con un rango de tamaño de 10 a 30 nm. A través de XRD corroboraron la estructura, pureza y cristalinidad de las nanopartículas con los planos de difracción indexados como 100, 002, 101, 102, 110, 103 y 200 correspondientes al ZnO para una estructura wurtzite hexagonal (Figura 1.9).

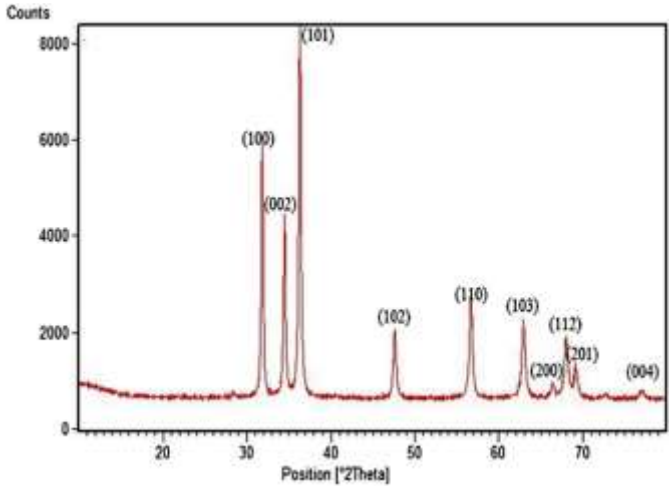


Figura 1.9 Expectro XRD para ZnO-NPs (K. Singh et al., 2019)

Adicionalmente probaron la actividad fotocatalítica de las nanopartículas mediante la fotodegradación del colorante azul brillante Coomassie R-250 observando la disminución de la concentración en función del tiempo (Figura 1.10).

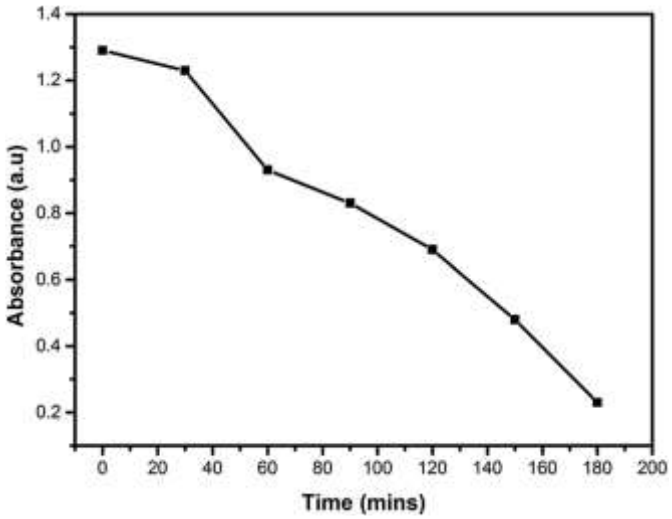


Figura 1.10 Disminución de degradación del colorante Azul brillante C. R-250 (K. Singh et al., 2019)

En el mismo año, Kumar y colaboradores (Kumar et al., 2019) obtuvieron nanopartículas de óxido de zinc preparadas con un método verde (utilizando *ruta chalepensis)* y un método químico. En ambos casos utilizaron como precursor nitrato de zinc y como agente reductor NaOH. La reacción química la llevaron a cabo mezclando una solución de nitrato de zinc 1 M con una solución de NaOH 1 M en agitación continua por 1 hora, resultando un precipitado que

fue calcinado a 450 °C. Por otra parte, en la reacción con el método verde los autores emplearon la mezcla de nitrato de zinc con NaOH y adicionando el extracto acuoso de la hoja de ruda. La solución fue filtrada y lavada con agua y etanol para neutralizar el NaOH y remover impurezas, el precipitado fue secado a 60 °C por una noche y posteriormente calcinado de la misma forma. Ambos productos fueron caracterizador por XRD, DRS, FT-IR y SEM-EDS reportando una fase hexagonal para ambos productos y un tamaño de cristalito de 25 nm para el método químico y 17 nm para el método verde, y un valor de *band gap* de 2.86 y 3.35 eV para método químico y verde respectivamente (Figura 1.11).

Los materiales obtenidos se evaluaron en la degradación de diferentes colorantes usando un reactor tubular de vidrio, irradiados con luz a una distancia de 23 cm. En esta prueba utilizaron 60 mg del producto disperso en 250 ml de la solución con los diferentes contaminantes, observando una mayor degradación al utilizar las nanopartículas sintetizadas por el método verde para los 3 contaminantes usados (azul de metileno, índigo carmín y verde malaquita).

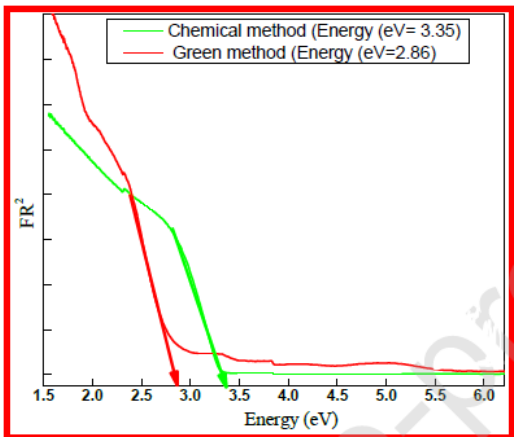


Figura 1.11 Gráfico para el cálculo del band gap de nanopartículas de ZnO (Kumar et al., 2019)

Para 2021, Muñoz y colaboradores (Muñoz-Echeverri et al., 2021) realizaron la síntesis de nanopartículas de óxido de zinc, utilizando extractos de aloe vera (sábila) y *A. indica* como agentes reductores y estabilizantes (Figura 1.12). Para el procedimiento con el aloe vera, extrajeron el cristal (pulpa) del A. *vera* el cual fue pesado y mezclado con 400 ml de agua desionizada poniéndola en agitación a 60 °C por 10 minutos para su posterior filtración. Para la síntesis de nanopartículas, mezclaron el extracto con una solución 0.5 M de acetato de zinc como precursor, la mezcla la mantuvieron a 60 °C por 2 horas, transcurrido el tiempo dejaron enfriar

y filtraron para poder ajustar a un pH de 7, formando un precipitado que posteriormente se lavó. Posterior a esto la solución fue secada a 75 °C toda la noche y calcinada a 400 °C por 2 horas, obteniendo así a las nanopartículas de ZnO. Bajo este procedimiento obtuvieron un tamaño de partícula promedio de 29.61 nm las cuales tuvieron como finalidad medir la actividad antibacteriana de textiles funcionalizados.

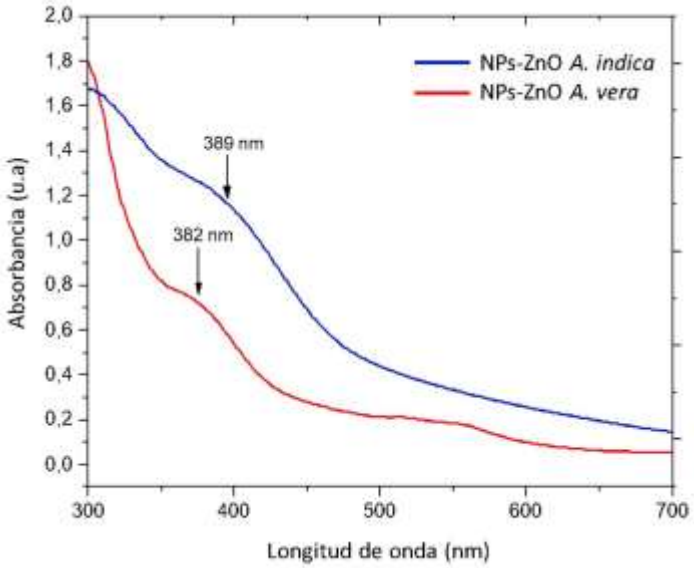


Figura 1.12 Espectros UV-Vis asociados a las nanopartículas de ZnO sintetizadas con extractos de A. (Muñoz-Echeverri et al., 2021)

Finalmente, en 2022 Venkatesan y colaboradores (Venkatesan et al., 2022) obtuvieron nanopartículas de óxido de zinc mediante la síntesis del extracto de *Euphorbia Milli* (conocida comúnmente en México como corona de cristo) con una solución de nitrato de zinc hexahidratado. El extracto lo obtuvieron a partir de 5 g de hoja triturada y molida mezclado con 150 ml de agua destilada en agitamiento a 80 °C por 1 hora y posteriormente filtrada. La síntesis la realizaron mediante la mezcla de 30 ml del extracto con el precursor a 80°C, de este procedimiento obtuvieron un precipitado en forma de pasta amarilla, esta pasta tuvo una serie de tratamientos térmicos a 100 y 250 °C logrando obtener un polvo color blanco correspondientes a la formación de nanopartículas de ZnO. A partir de ello obtuvieron nanopartículas con promedio de 16 nm analizadas mediante diferentes técnicas de caracterización (TEM, SEM, FTIR, DRR, UV-Vis, entre otras), mediante el espectro de absorción UV-Vis-DRS (Difracción de reflectancia Difusa) determinaron el *band gap* de las nanopartículas utilizando la ecuación de Tauc (Figura 1.13). La aplicación del material se realizó

en la degradación fotocatalítica de azul de metileno obteniendo un porcentaje de degradación del 18.76 % bajo oscuridad y del 98.17 % obtenido con iluminación en 50 minutos.

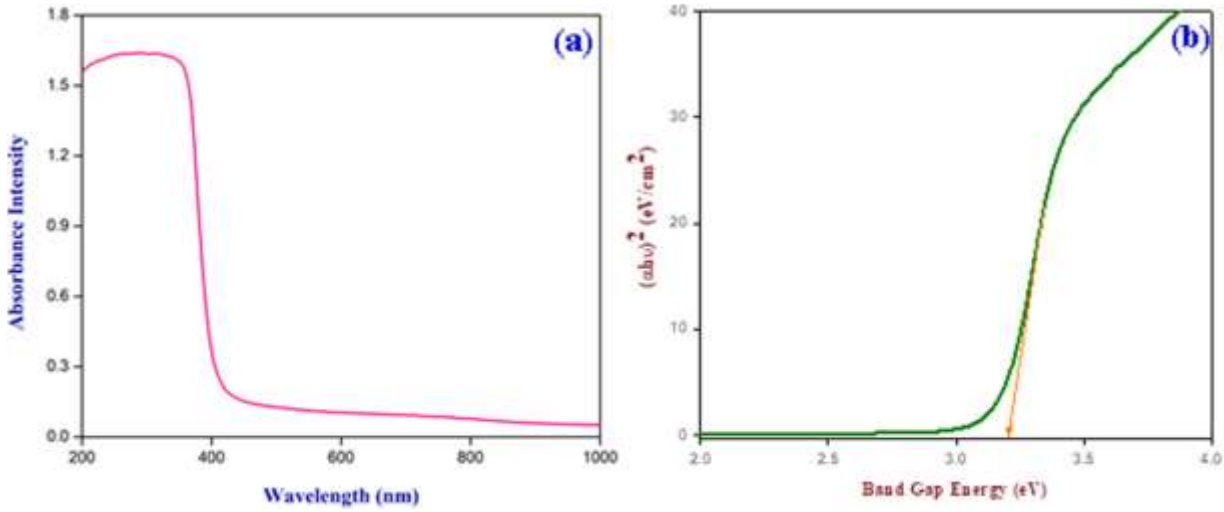


Figura 1.13 Espectro UV-Vis-DRS (a) y gráfico de Tauc (b) para nanopartículas de ZnO (Venkatesan et al., 2022)

Aunado a lo anterior, recientemente se han presentado diferentes trabajos sobre la síntesis verde de nanopartículas de óxido de zinc utilizando extractos naturales con la funcionalidad de actuar como agentes reductores y estabilizadores (Tabal 1).

Tabla 1. Recopilación de información sobre síntesis de nanopartículas de ZnO

Año	Planta usada	Precursor usado	Forma y tamaño de partícula obtenida	Aplicación y/o resultados obtenidos	Referencia
2023	*Cnidoscolus aconitifolius*	Acetato de zinc	Esféricas de 100 nm	Actividad biológica (antioxidante, antiinflamatoria y antibacteriana).	(Dangana et al., 2023)

2022	*Euphorbia Milli*	Nitrato de zinc	Esféricas de 16 nm	Actividad fotocatalítica en la degradación de azul de metileno.	(Venkatesan et al., 2022)
2022	*Hagnia abyssinica*	Acetato de zinc	Semi esféricas de 27.8 nm	Actividad fotocatalítica en naranja de metilo y antibacterial.	(Zewde & Geremew, 2022)
2021	*Aloe vera*	Acetato de zinc	Esféricas de 29.61 nm	Funcionalización de textil de algodón con NP-s y evaluación de actividad microbiana.	(Muñoz-Echeverri et al., 2021)
	A. indica		Esféricas de 24.86 nm		
2021	*Cayrata pedata*	Nitrato de zinc	Semiesféricas de 54.4 nm	Inmovilización enzimática.	(Jayachandran et al., 2021)
2019	*Ruta Chalepensis*	Nitrato de zinc	Semiesféricas 17.72 nm	Degradación de colorantes	(Kumar et al., 2019)
2019	*L. nobilis* (Laurel)	acetato de zinc	Esféricas de 21.45-25.25 nm	Evaluación de propiedades ópticas.	(Fakhari et al., 2019)
2019	*Mentha pulegium* (Menta)	nitrato de zinc	Esféricas de 38-49 nm	Aplicación antibacteriana.	(Rad et al., 2019)
2019	*Punica Granatum*	nitrato de zinc	Esféricas de 20 nm	Degradación de colorante.	(K. Singh et al., 2019)

	(árbol de granada)				
2018	*Glycosmis pentaphylla*	Acetato de zinc	Esféricas de 35 a 45 nm	Actividad antibacterial.	(Vijayakumar et al., 2018)
2017	*Moringa oleifera* (mimosa)	nitrato de zinc	Esféricas de 12.27 a 30.57 nm	Propiedades ópticas.	(Matinise et al., 2017)
2016	*Ruta Graveolnes*	Nitrato de zinc	Esféricas de 28 nm	Antibacterial y antimicrobiano	(Lingaraju et al., 2016)
2016	*Lycopersicon Esculentum* (Jitomate)	Nitrato de zinc	Esféricas de 20 nm	Mediciones fotovoltaicas.	(Sutradhar & Saha, 2016)
2015	Jengibre	carbonato de zinc	Esféricas de 24.5 nm	Actividad antimicrobiana.	(Janaki et al., 2015)
2015	Corymbia citriodora	Nitrato de zinc	Esféricas de 64 nm	Degradación de colorante.	(Zheng et al., 2015)

CAPÍTULO 2

MATERIALES Y MÉTODOS

2.1 MATERIALES

Las hojas de ruda fueron recolectadas de dos sitios, la primera se adquirió en una tienda herbolaria de la ciudad de Puebla, la segunda se recolectó de un arbusto de la colonia Arboleadas de Loma Bella, Puebla (18°59'17.99"N, 98°13'24.36"O), esta última fue identificada taxonómicamente en el Jardín Botánico de la Benemérita Universidad Autónoma de Puebla (No. De Oficio HJ-195/2023) como *Ruta Chalepensis L*. El nitrato de zinc hexahidratado (98% de pureza) fue proporcionado por Sigma-Aldrich, el azul de metileno fue proporcionado por Hycel de México y el agua tridestilada proporcionado por Copain Compañía de agua industrial.

2.2 OBTENCIÓN DE EXTRACTO

La obtención del extracto de la planta se obtuvo de dos formas: (1) en la muestra comprada se utilizaron tallos, flores y hojas de la planta (extracto crudo); (2) en la muestra recolectada se utilizó exclusivamente la hoja (extracto puro). Se mezclaron 5 g de la planta seca con 100 ml de agua tridestilada, la mezcla se puso en un matraz de bola con agitación constante y conectada a un equipo de refrigeración. La solución se calentó hasta su punto de ebullición por 15 minutos (Figura 2.1), posteriormente se apagó y se dejó enfriar.

Figura 2.1. Proceso de ebullición de la hoja de ruda

El proceso de filtrado se realizó utilizando papel filtro de 8 μm, 2.5 μm, 1 μm y 0.45 μm.

El extracto final fue almacenado a 4 °C para su posterior uso.

2.2.1 DETERMINACIÓN DE FITOQUÍMICOS

El objetivo de un estudio fitoquímico es detectar la presencia o ausencia de metabolitos en una especie vegetal. Este estudio se enfocó en las moléculas responsables de efectuar la biosíntesis (metilxantinas, ácidos fenólicos, flavonoides y saponinas) (Altemimi et al., 2017; Bandeira et al., 2020; Maisuthisakul et al., 2008).

- Ensayo de Shinoda

Permite reconocer la presencia de flavonoides en un extracto vegetal. Se debe tomar una alícuota del extracto (3 ml), diluir con 1 ml de ácido clorhídrico concentrado y adicionar un pedacito de cinta de magnesio metálica (≈1 cm). Esperar 5 minutos y añadir 1 ml de alcohol amílico, agitar y dejar reposar hasta que las fases se separen. El ensayo se considera positivo si la solución se colorea (Vásquez, M. R. 2015):

- Amarillo, naranja o rojo: Flavonas.
- Rojo carmesí, rojo magenta: Flavonol o flavononol.
- Carmesí a magenta, rojo, magenta, violeta, azul: Flavanonas.
- Amarillo: Isoflavonas
- Incoloras: Isoflavanonas, calconas y auronas

- Ensayo de Cloruro Férrico

Permite reconocer la presencia de compuestos fenólicos y/o taninos en soluciones etanólicas o principalmente taninos para soluciones acuosas. Se debe tomar una alícuota del extracto (3 ml) y añadir acetato de sodio para neutralizar (1 ml), posteriormente agregar 3 gotas de una solución de tricloruro férrico al 1 % en solución salina fisiológica. Un ensayo positivo puede dar las siguientes coloraciones (Barrera et al., 2014):

- Rojo/vino: Compuestos fenólicos en general
- Verde intenso: Taninos tipo pirocatecólicos
- Azul: Taninos tipo pirogalotánicos

- Ensayo de espuma

Permite reconocer la presencia de saponinas, tanto de tipo esteroidal como triterpénicas. Se debe tomar una muestra de extracto (5 ml) y agitar fuertemente durante 5-10 minutos. El ensayo se considera positivo si aparece espuma en la superficie del líquido de más de 2 mm de espesor o altura y persiste por más de 2 minutos (Vásquez, M. R. 2015).

2.3 OBTENCIÓN DE NANOPARTÍCULAS DE OXIDO DE ZINC

2.3.1 REACCIÓN DE SÍNTESIS

En un frasco de vidrio se puso una solución de nitrato de zinc 0.1 M, posteriormente se le agregó el extracto de ruda gota a gota (Figura 2.2), la cantidad utilizada de precursor/extracto se realizó con las siguientes relaciones: 1:3, 1:5 y 1:10 (v/v). La reacción de síntesis se llevó a cabo a 60 °C por 3 horas.

Figura 2.2 Reacción de síntesis Nitrato de zinc/Extracto de ruda

2.3.2 TRATAMIENTOS TÉRMICOS

El primer tratamiento térmico consistió en secar la muestra a 70 °C por 24 horas.

Posteriormente la muestra se transfirió a un recipiente de porcelana para su segundo tratamiento térmico, calcinado, el cual se realizó a 400 °C durante 5 horas. Transcurrido el tiempo se dejó enfriar a temperatura ambiente. Esto dio como resultado un polvo blanco que contiene las nanopartículas de óxido de zinc.

Con el fin de comparar el efecto del calcinado en la formación de nanopartículas se evaluaron dos métodos de calcinación adicional:

1. 650 °C mediante rampa de calentamiento con un aumento de 5 °C por minuto.
2. 650 °C directo por 2 horas.

2.4 DEGRADACIÓN DE AZUL DE METILO

Se preparó una solución a 5 ppm de azul de metilo con agua tridestilada. Posteriormente en un vaso de precipitado se agregó 80 ml de la solución a la cual se le añadió 10 mg de las nanopartículas, esta solución se puso en un baño de ultrasonido para dispersar todo el catalizador durante 5 minutos.

Posteriormente la solución se transfirió a tubos de vidrio y se pusieron bajo radiación solar, la solución fue bombeada con aire durante 1 hora.

2.5 TECNICAS DE CARACTERIZACIÓN

Espectrofotometría de UV-Vis, es una técnica analítica que permite determinar la concentración de un compuesto al hacer incidir una fuente luminosa sobre una muestra (Figura 2.3), esta técnica se basa en la absorción de radiación electromagnética en las moléculas en donde la cantidad de luz absorbida es directamente proporcional a la concentración. Bajo este entendido, al hacer incidir una luz sobre la muestra acuosa que contiene los complejos metálicos en comparación con una muestra de referencia, se observará una banda de absorción en determinado intervalo de longitud de onda (370-390 nm), la cual es característica en el proceso de formación de nanopartículas de óxido de zinc (Tom, 2021).

Esta técnica empleada durante la reacción de síntesis, mediante el plasmón superficial característico de los compuestos, permite conocer de manera preliminar si hay formación de nanopartículas de una forma rápida y sencilla. De igual forma será empleada en la degradación del colorante para conocer la disminución de la concentración a lo largo del tiempo de degradación.

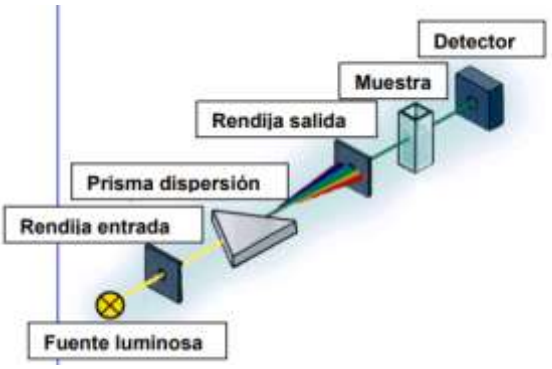


Figura 2.3. Representación del proceso de absorción de radiación electromagnética sobre una muestra

Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR), es una técnica que permite medir la interacción de la radiación infrarroja con la muestra por absorción, emisión o reflexión. Permite identificar sustancias químicas o grupos funcionales como consecuencia de la absorción de frecuencias características de la estructura de las moléculas. Como resultado, los espectros muestran bandas típicas de grupos funcionales con localizaciones e intensidades especificas dentro del espectro infrarrojo (Figura 2.4) (Gómez & Murillo, 2006).

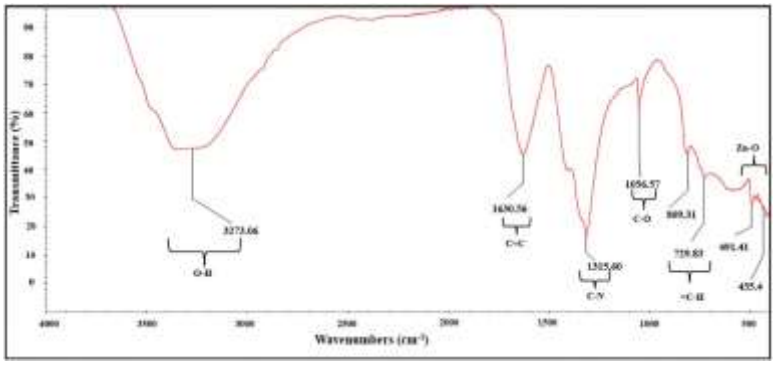


Figura 2.4 Espectro IR para Zn-NPs (Jayachandran et al., 2021)

Microscopía electrónica de barrido (SEM), esta técnica permite formar una imagen utilizando un haz de electrones que iluminan una muestra, con ciertos detectores se recogen los electrones generados de la interacción con la superficie de la misma (Figura 2.5), creando una imagen que refleja las características superficiales de la muestra proporcionando información sobre texturas formas y composición química (Clavijo, 2013; ThermoFisher Scientific, 2022).

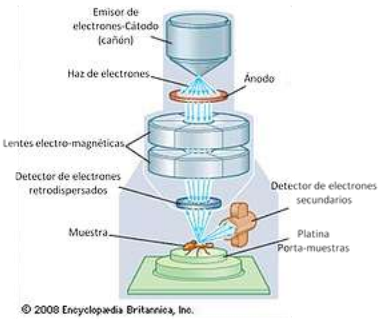


Figura 2.5. Identificación de las partes del instrumento medidor con la técnica SEM

Microscopía electrónica de barrido/ Espectroscopía de dispersión de energía (SEM/EDS), es una técnica analítica no destructiva. La muestra es irradiada con electrones dando como resultado la emisión de rayos X característicos de los elementos presentes. Las emisiones de energía se traducen como picos espectrales de intensidad variable, el resultado es un perfil de espectro que identifica los diferentes elementos inorgánicos presentes en la muestra (Figura 2.6); si bien el análisis no es cuantitativo, la intensidad de los rayos X o tamaño de los picos del espectro es directamente proporcional a la concentración de los elementos en la muestra (Ebadi et al., 2019; RTI Laboratories Environmental, 2015).

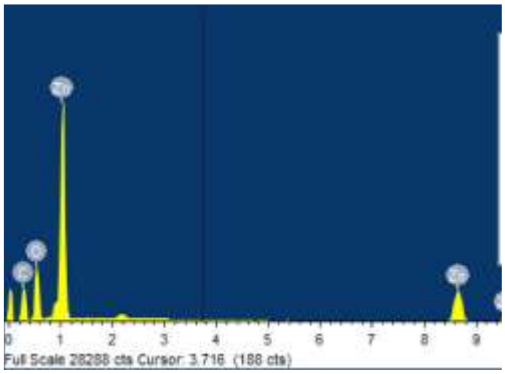


Figura 2.6 Ejemplo de espectro de síntesis de ZnO utilizando extracto de plantas (Mahendiran et al., 2017)

Microscopía electrónica de transmisión (TEM), esta técnica utiliza electrones transmitidos a través de la muestra, para crear una imagen, dando como resultado información sobre la estructura interna de la muestra analizada, así como su estructura cristalina, morfología y estado de tensión. Esta técnica requiere de muestras muy delgadas de menos de 150 nm para ser

analizadas, o muestras debajo de los 30 nm en caso de requerir imágenes de alta resolución (Figura 2.7) (Thermofisher, 2020).

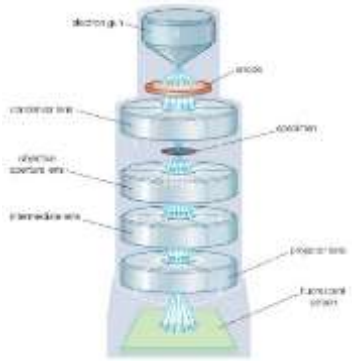


Figura 2.7. Identificación de las partes del instrumento medidor con la técnica TEM

Difracción de Rayos-X (XRD), es una herramienta que se ha utilizado para estudiar minerales, compuestos y materiales, esta técnica analítica nos permite determinar la geometría tridimensional de materiales cristalinos. Implica el uso de radiaciones electromagnéticas, es decir, de rayos X, para elaborar el espacio interatómico dentro de un cristal (Aparicio Ceja & Carbajal Arizaga, 2015). Por lo que, una vez obtenidas las nanopartículas de ZnO a través del polvo fino, éste se someterá a caracterización mediante está técnica para obtener información estructural del mismo (Figura 2.8).

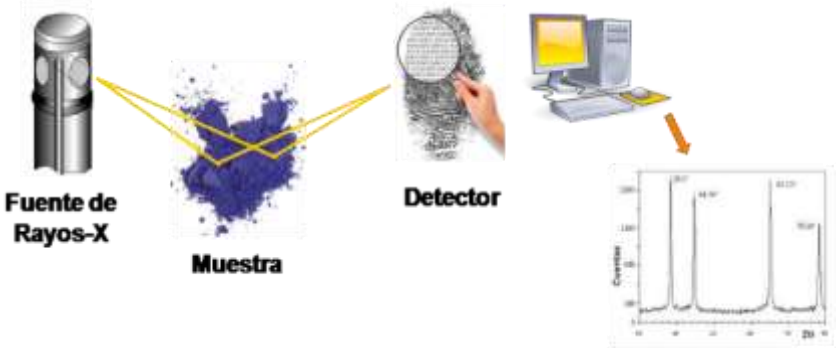


Figura 2.8. Representación general del proceso de difracción de rayos y respuesta de la sustancia estudiada

Espectroscopía de fotoelectrones de Rayos X (XPS), es una técnica que permite el análisis de la química superficial de un material, mide la composición tanto elemental como química y el estado electrónico de los átomos. Los espectros XPS son obtenidos a partir de la irradiación en

una superficie solida con un haz de rayos X, en donde se mide la energía cinética de los electrones que se emiten. El espectro de fotoelectrones se registra contando los electrones expulsados en un rango de energías cinéticas, estas energías y su intensidad en picos de fotoelectrones permite identificar y cuantificar los elementos de la superficie (Figura 2.9) (Fadley, 2010).

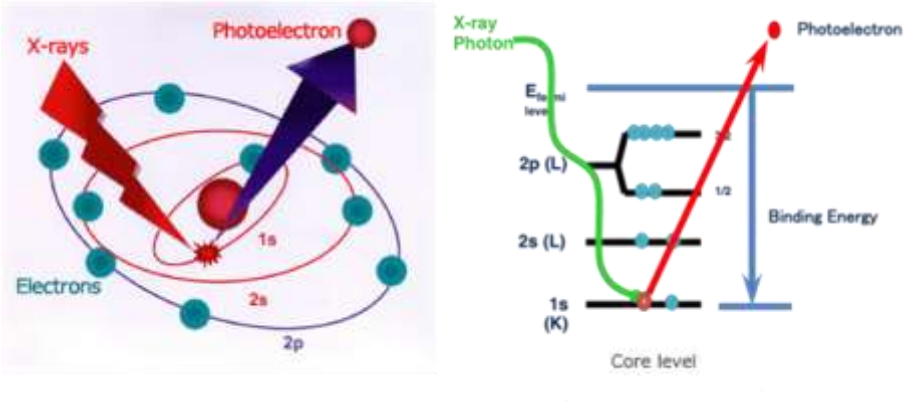


Figura 2.9. Ejemplificación del proceso de irradiación de rayos X mediante XPS

Espectroscopía por Reflectancia Difusa (DRS), es una técnica de caracterización por espectroscopia UV-Vis no destructiva y que no requiere una preparación previa de la muestra. Esta técnica es de gran interés debido a la capacidad de caracterizar partículas dispersivas o muestras de tipo coloide en los cuales el camino óptico que recorre la luz es difícil de establecer debido a los fenómenos de absorción y dispersión. Este proceso ocurre al incidir radiación electromagnética sobre una muestra donde la reflexión de la radiación puede ser de dos tipos: especular (brinda poca información sobre composición ya que es superficial) y difusa (se basa en medidas cuantitativas correspondientes a aquella radiación absorbida temporalmente por la muestra antes de ser re-emitida) (Figura 2.10). Una de las teorías ampliamente usada y aceptada es un modelo basado en una serie de resoluciones de ecuación diferenciales conocido como el modelo de Kubelka-Munk, el cual describe la disminución de la intensidad de la radiación debido a la dispersión y absorción o, dicho de otra forma, ayuda a determinar el valor de la brecha energética "*band gap*" de una muestra (Holguin, 2018; Said Abdullahi et al., 2016).

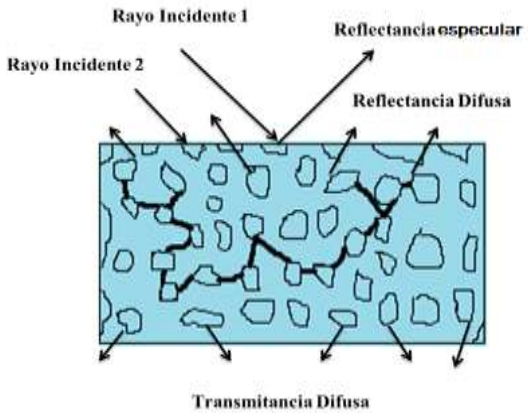


Figura 2.10. Reflexión especular y difusa

Una forma de calcular esta brecha energética es mediante la relación de Kubelka-Munk

$$F(R) = \frac{(1-R)^2}{2R} \qquad \textit{Ecuación 2.1}$$

Esta ecuación ayuda a determinar el *band gap* a partir del porcentaje de reflectancia difusa R y la función de Kubelka-Munk F(R), en la estructura de bandas parabólicas. La energía Eg y el coeficiente de absorción se encuentran relacionados mediante la conocida relación de Tauc, esta relación para un material de banda prohibida directa está dada por la expresión (Abdullahi et al., 2016).

$$\alpha hv = A(hv - Eg)^n \qquad \textit{Ecuación 2.2}$$

Donde α es el coeficiente de absorción lineal, *h* es la constante de Plank, ν es la frecuencia de la luz, A es la constante de proporcionalidad y *n* puede tomar el valor de 0.5 para un *band gap* directo, por lo que se puede considerar que la función de Kubelka-Munk es proporcional al coeficiente de absorción relacionando estas ecuaciones de la siguiente forma:

$$[F(R)hv]^2 = A(hv - Eg) \qquad \textit{Ecuación 2.3}$$

De esta forma, podemos calcular el valor del *band gap* de las muestras sintetizadas.

CAPÍTULO 3
RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 OBTENCIÓN DEL EXTRACTO DE RUDA

El extracto previo al filtrado presentó un color verde pardo y fue refrigerada por 12 horas para sedimentar las partículas pequeñas de la planta. Posteriormente el líquido fue centrifugado en dos ocasiones a 6000 rpm por 5 minutos, este proceso dio como resultado un líquido color amarillo pardo (Figura 3.1).

Figura 3.1 Extracto de ruda después de centrifugar

El siguiente paso fue el filtrado de la solución empleando papel filtro de diferentes tamaños de poro, dando como resultado un color ámbar con pH 5 (Figura 3.2). El extracto fue almacenado para la siguiente etapa.

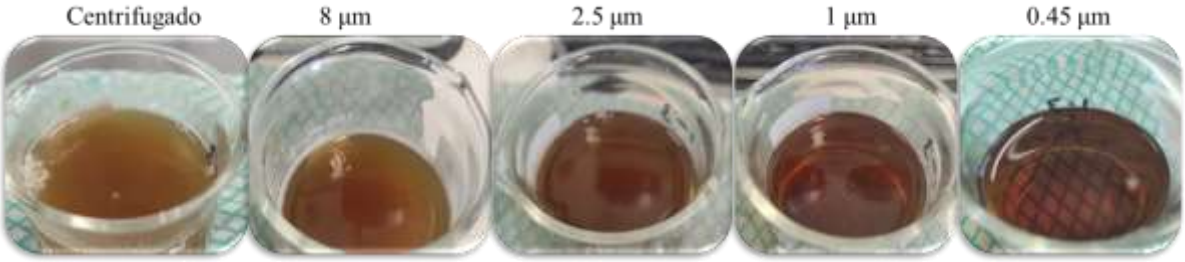


Figura 3.2. Cambio de color del extracto como resultado de filtrado

3.1.2 DETERMINACIÓN DE FITOQUÍMICOS

La determinación de fitoquímicos se realizó sobre el extracto identificado como *Ruta Chalepensis L.* por el Jardín Botánico de la BUAP. Mediante el ensayo Shinoda, se observó la separación de fases con un color amarillo (Figura 3.3), indicando la presencia de flavonoides y en particular de isoflavonas en el extracto acuoso (Vásquez, M. R. 2015).

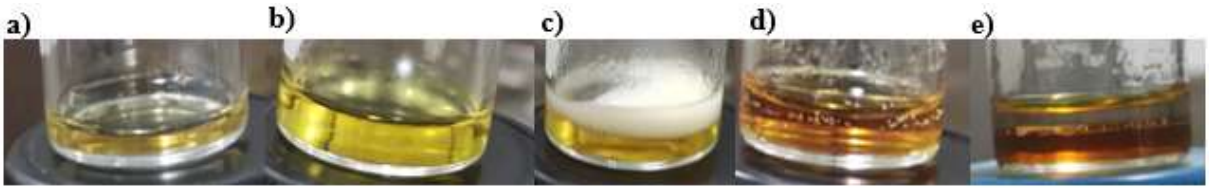


Figura 3.3 Determinación de flavonoides a) extracto puro, b) extracto con HCl, c) reacción de mezcla con cinta de magnesio, d) mezcla 5 minutos después y e) separación de fases con adición de alcohol amílico.

La determinación de compuestos fenólicos y taninos se realizó a partir del ensayo de cloruro férrico, éstos compuestos precipitan en contacto con el cloruro férrico. El color de la muestra cambió a un verde intenso indicando la presencia de taninos tipo pirocatecólicos (Figura 3.4) (Barrera et al., 2014).

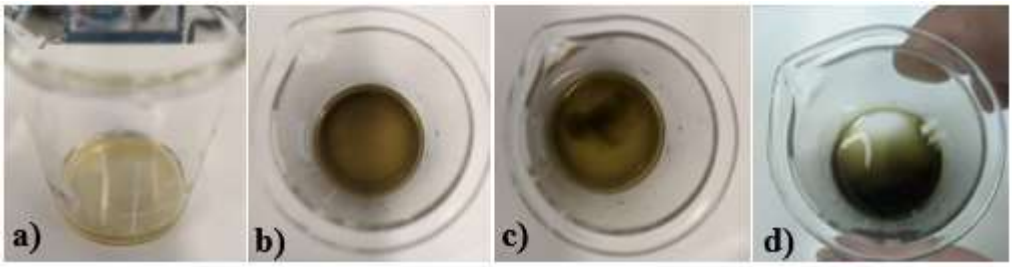


Figura 3.4 Proceso de determinación de compuestos taninos, a) extracto puro, b) extracto con acetato de sodio, c) adición de tricloruro férrico a la mezcla y d) coloración indicativa del tipo de compuesto presente.

Finalmente, la determinación de saponinas se realizó mediante el ensayo de espuma, en donde el extracto en agitación presento una espuma de más de 5 mm de espesor que perduro por 3 minutos (Figura 3.5), corroborando la presencia de estos fitoquímicos (Vásquez, M. R. 2015).

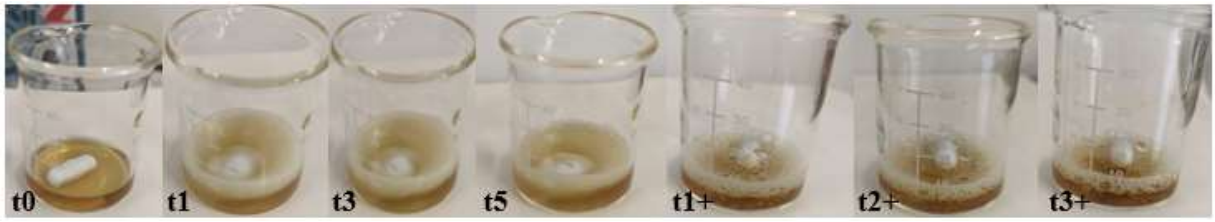


Figura 3.5 Determinación de saponinas por ensayo de espuma al minuto 0, 1, 3 y 5 en agitación y al minuto 1, 2 y 3 posterior a la agitación.

Por otro lado, mediante espectroscopía FTIR se pudo observar los grupos funcionales presentes en la hoja de ruda (*Ruta Chalepensis L.*) (Figura 3.6). La banda en ≈3289 cm^{-1} corresponde al estiramiento O-H de los compuestos fenólicos, mientras que las bandas entre 1000 y 1300

corresponden al estiramiento C-O de los grupos carboxilos (Jayachandran et al., 2021; Liu et al., 2020). Adicionalmente se identificó la presencia de grupos OH, en su mayoría provenientes de ácidos carboxílicos. De acuerdo con diversos autores (Altemimi et al., 2017; Muñoz-Echeverri et al., 2021), estos grupos funcionales se encuentran en antioxidantes como los ácidos fenólicos, que, serán los responsables de formar complejos metálicos con el precursor.

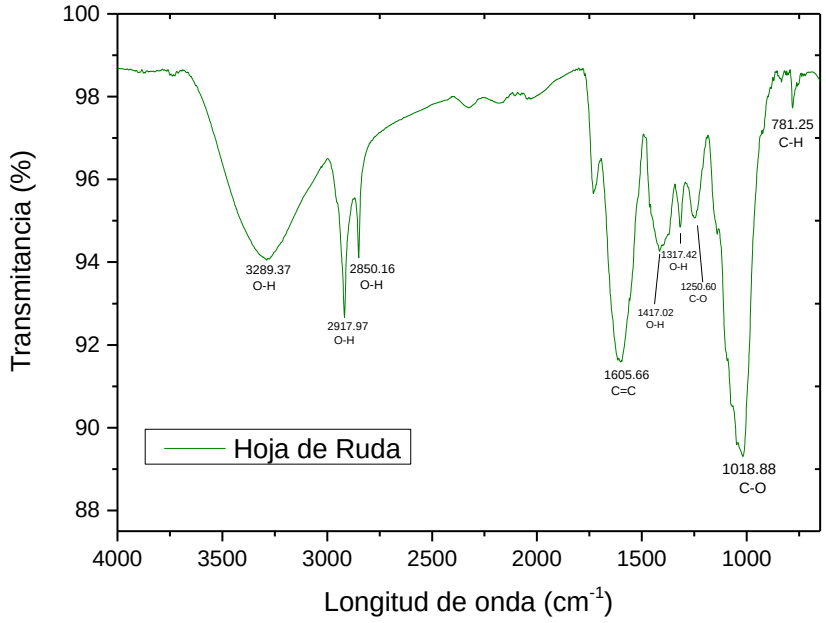
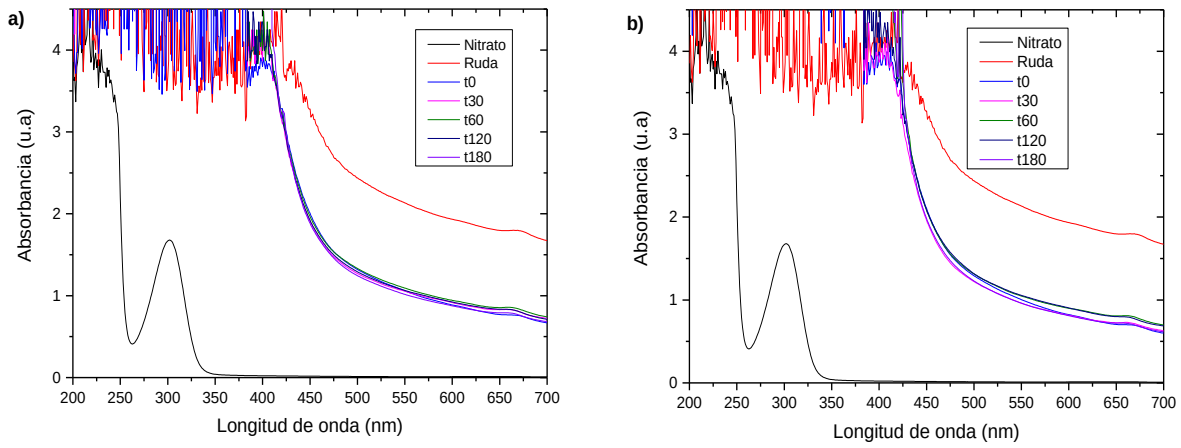


Figura 3.6 Espectro IR para el polvo de la hoja de Ruta Chalepensis L. (ruda)

3.2 SINTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE NANOPARTÍCULAS DE OXIDO DE ZINC UTILIZANDO EXTRACTO CRUDO

La síntesis de nanopartículas se llevó a cabo a 60 °C en relaciones 1:3, 1:5 y 1:10 precursor/extracto con un valor de pH de 5. La reacción fue monitoreada mediante espectroscopia UV-Vis. En la Figura 3.7 se observan los espectros de las muestras sintetizadas a diferentes relaciones (a) 1:3 extracto crudo, (b) 1:5 extracto crudo, (C) 1:10 extracto crudo y (d) 1:10 extracto puro. En esta figura se pueden apreciar diferentes bandas de absorción; la banda en aproximadamente 300 nm corresponde al precursor, mientras que la banda en 410 nm corresponde a la señal del extracto. Una vez que estos líquidos se mezclaron surge una banda de absorción en aproximadamente 400 nm. Singh y colaboradores observaron que, al adicionar el extracto de la planta a la solución de nitrato de zinc hexahidratado, la solución presenta un

cambio de color a marrón, debido a la formación de nanopartículas de ZnO. Este cambio de color surge de la excitación en las vibraciones del plasmón superficial con las nanopartículas de óxido de zinc (K. Singh et al., 2019). Diversos autores (Lingaraju et al., 2016; Liu et al., 2020; Muñoz-Echeverri et al., 2021), también lo asocian a la transición de electrones desde la banda de valencia a la banda de conducción indicando el inicio de la formación de ZnO-NPs. A partir de estos espectros se puede observar el efecto de las diferentes partes de la planta. En la Figura 3.7 (a-c) se observa la presencia de ruido en longitudes de onda menores a 450 nm, mientras que en la figura 3.7d la banda esta mejor definida. Este comportamiento se puede atribuir a que la reacción (3.7 a-c) se realizó con diferentes partes de la planta (flor, tallo y hojas); sin embargo, en la última reacción (3.7d), se usó exclusivamente la hoja entera, favoreciendo el proceso de obtención de extracto y de reacción.



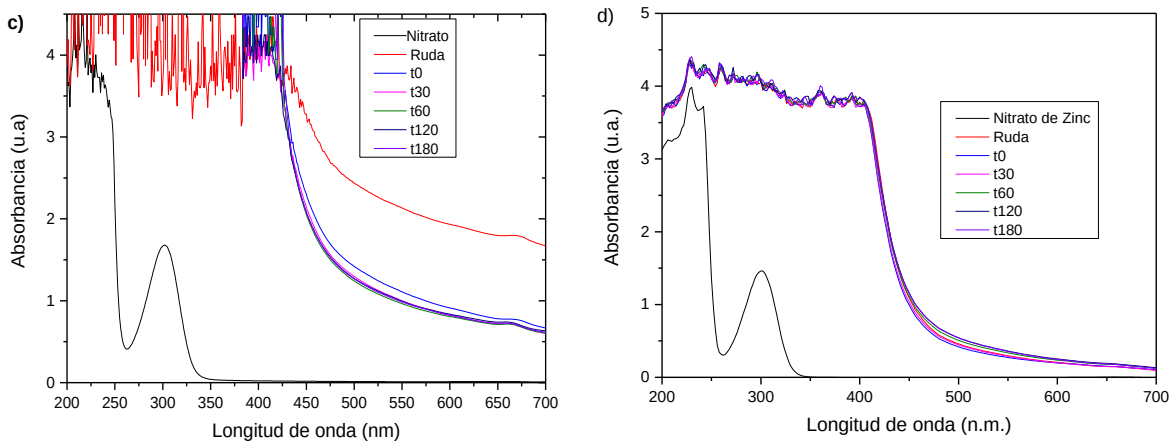


Figura 3.7 Síntesis de nanopartículas relación a) 1:3 extracto, b) 1:5 extracto, c) 1:10 extracto crudo y d) 1:10 extracto puro

El primer tratamiento térmico, 70 °C, logró eliminar el exceso de agua, dando como resultado una lámina delgada y cristalina color ámbar que fue triturada como se muestra en la Figura 3.8a. Por otra parte, el segundo tratamiento, 400 °C, eliminó los diferentes compuestos dando paso a las nanopartículas de ZnO. En esta etapa se obtiene un polvo blanquecino (Figura 3.8b).

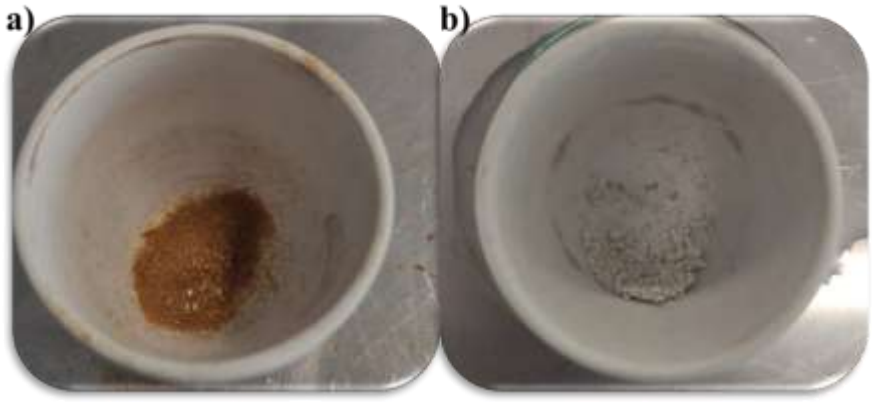


Figura 3.8. Primer tratamiento térmico a) y segundo tratamiento térmico b) para la obtención de nanopartículas de ZnO

Como se mencionó anteriormente, el mecanismo de síntesis de nanopartículas de óxido de zinc utilizando extractos naturales aún no es bien conocido. Sin embargo, Bandeira y colaboradores (Bandeira et al., 2020) indican que los compuestos antioxidantes de las plantan quelan los iones de zinc (II) formando complejos coordinados de metales que posteriormente al calcinar son

degradados dejando únicamente el óxido de zinc. A su vez, Bonilla y colaboradores (Enrique et al., 2020), determinaron que entre los compuestos flavonoides presentes en la *ruta chalepensis* se encuentra el 6-hidroxi-4'5,7-trimetoxyflavona (Figura 3.9)

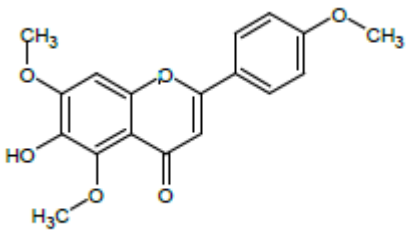


Figura 3.9 Compuesto flavonoide presente en ruta chalepensis (Enrique et al., 2020)

El mecanismo de reacción propuesto considera tres pasos (Figura 3.10). Al combinar la sal de zinc con el extracto de ruda, los grupos funcionales como el OH y/u O principalmente provenientes de los flavonoides reaccionan con los iones de zinc generando complejos del óxido metálico (Paso 1). Posteriormente al incrementar la temperatura por un largo tiempo se elimina una cantidad considerable de agua y se forma ZnOH (Paso 2). Finalmente, al subir la temperatura se provoca la eliminación del radical hidronio y la descomposición de otros compuestos orgánicos, generando ZnO, CO_2 y agua como subproductos (Paso 3).

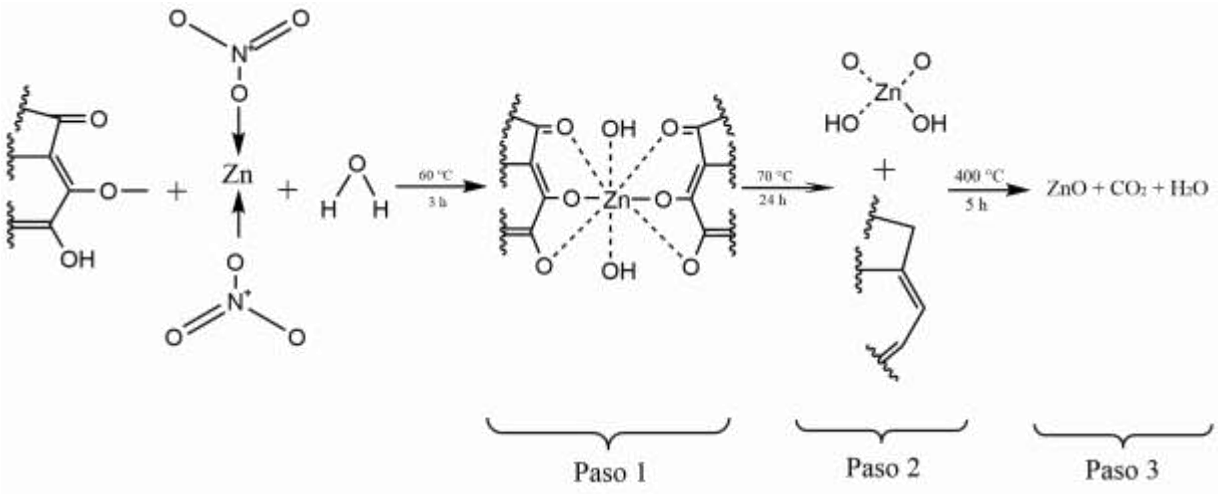


Figura 3.10 Mecanismo de reacción de síntesis de nanopartículas de ZnO

Mediante diversas técnicas de caracterización se analizaron las ZnO-NPs. Estos resultados fueron obtenidos utilizando el extracto crudo (tallos, flores y hojas).

A través de microscopía TEM se observó en las tres muestras preparadas con diferente relación extracto/precursor (1:3, 1:5 y 1:10) la presencia de nanopartículas muy aglomeradas (Figura 3.11). Mediante el *software J Image* se estimó el tamaño de partículas con un valor aproximado de 10, 13 y 17 nm respectivamente. Lingaraju y colaboradores (Lingaraju et al., 2016) obtuvieron ZnO-NPs de 20 a 30 nm utilizando *Ruta Graveolens,* mientras que Kumar y colaboradores (Kumar et al., 2019) obtuvieron un tamaño de ~18 nm utilizando *Ruta Chalepensis*. Por otra parte, también hay trabajos en los que se reportan tamaños de 13.9, 15 nm (Bayrami et al., 2018), 24.8 y 29.6 nm (Muñoz-Echeverri et al., 2021) o de 10 a 30 nm (K. Singh et al., 2019), utilizando otros extractos de plantas.

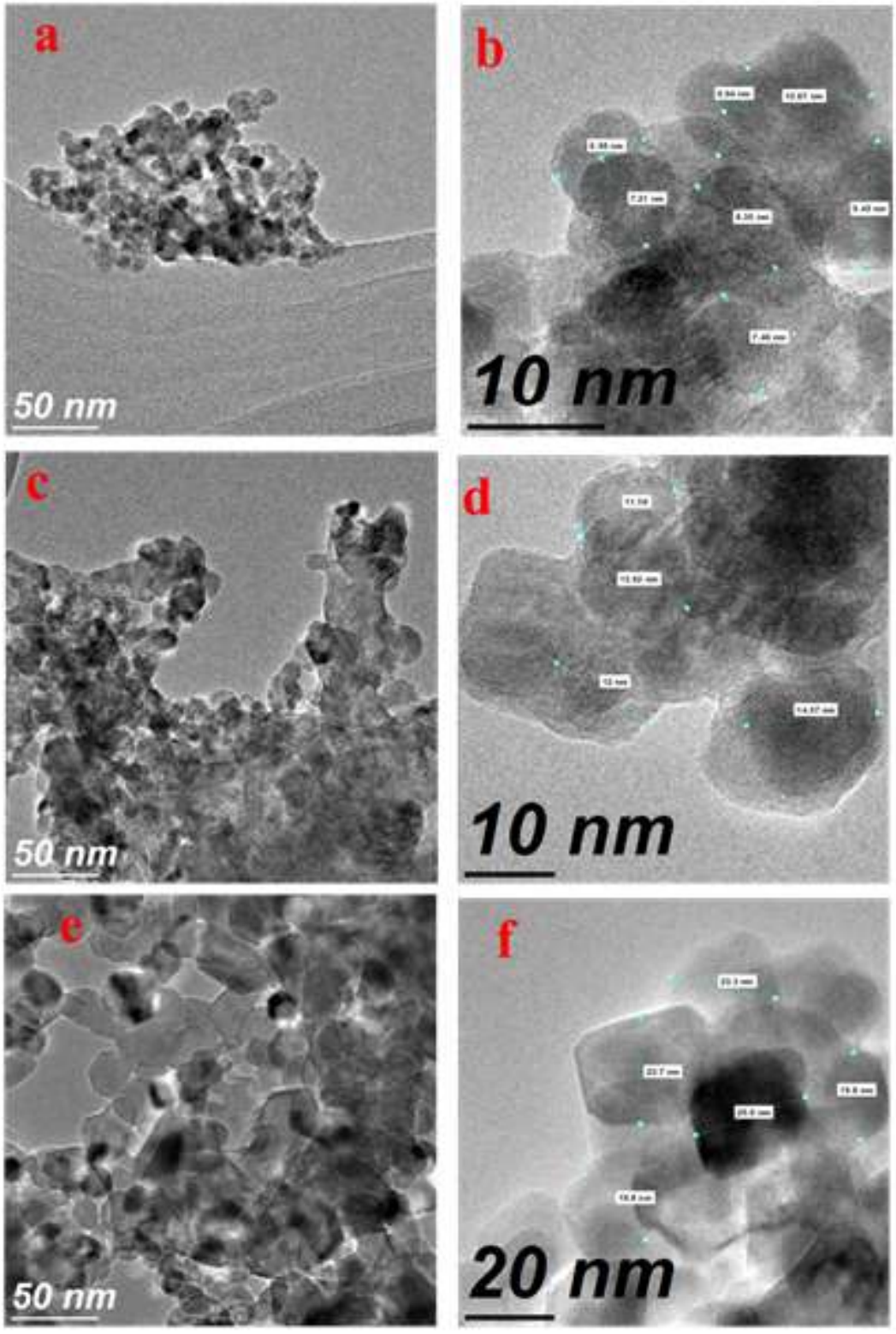


Figura 3.11. Imágenes TEM para ZnO sintetizado en relaciones (a,b) 1:3 (c,d), 1:5 (e,f) y 1:10.

Por otro lado, utilizando SEM/EDS se observó la presencia de diversos elementos en las ZnO-NPs, probablemente provenientes del extracto de ruda que no fueron eliminados con los tratamientos térmicos realizados. Abundan principalmente potasio (K) y calcio (Ca) seguido de otros compuestos como cloro (Cl), azufre (S), fosforo (P) y carbono (C) (Figura 3.12 a,c,e).

EDS reveló para las tres pruebas una señal considerable de zinc y oxígeno, confirmando la presencia de ZnO. Se observan dos picos intensos para el Zinc en 1 eV y 8.6 eV y un pico para el oxígeno en 0.5 eV confirmando la composición elemental del compuesto sintetizado (Jayachandran et al., 2021; K. Singh et al., 2019). Mediante SEM se observó el aglomerado de partículas (Figura 3.12 b,d,f).

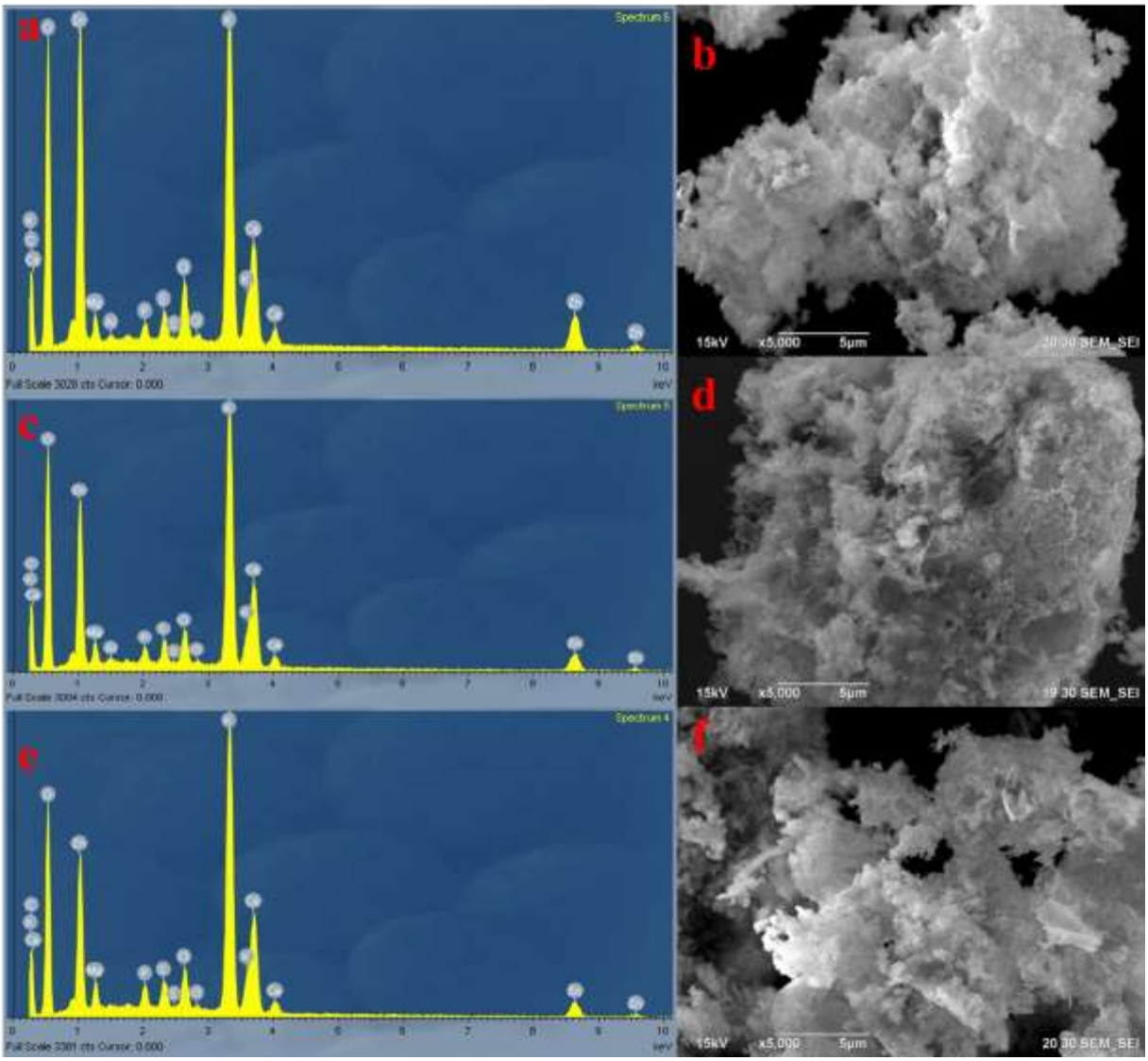


Figura 3.12. Espectro EDX y micrografías SEM de ZnO sintetizado con relación 1:3 a,b), 1;5 c,d) y 1:10 e,f)

Utilizando XRD en las tres muestras se observaron señales con mucho ruido debido a la presencia de diversos compuestos orgánicos (difractograma de color negro). Por lo tanto, se realizó un tratamiento térmico adicional. Este tratamiento térmico consistió en un calcinado a 650 °C mediante una rampa de calentamiento con un aumento 5 °C por minuto con un flujo de aire. A través de esto procedimiento se pudo observar que los espectros presentaron menor ruido (difractograma de color rojo), sugiriendo la eliminación de compuestos residuales del extracto de ruda.

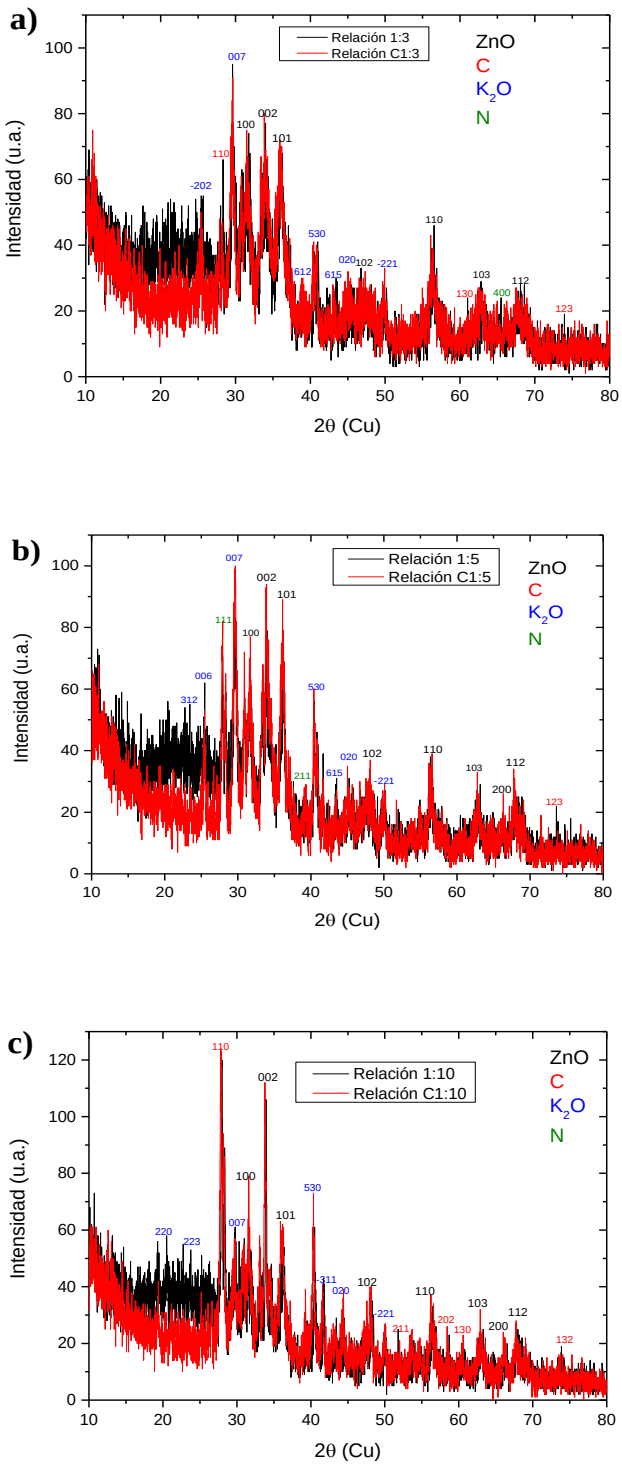


Figura 3.13. Espectro XRD para ZnO sintetizado en relaciones 1:3 a), 1:5 b) y 1:10 c).

En el difractograma se observan diferentes señales relacionadas al ZnO (2Θ) en 31.6° (100), 33.8° (002), 36.1° (101), 46.8° (102) 56.5° (110) 62.8° (103), 66.4° (200), 68.1° (112) como indican diversos autores (Iqbal et al., 2021; Jayachandran et al., 2021; Muñoz-Echeverri et al., 2021; Zheng et al., 2015).

Otro parámetro que se determinó a partir de los espectros XRD y utilizando la ecuación de Debye-Scherrer fue el tamaño de cristalito.

$$D = \frac{k\lambda}{\beta cos\theta} \qquad \textit{Ecuación 3.1}$$

Donde D es el tamaño medio de la partícula cristalina, λ es la longitud de onda de Rayos X (0.15406 nm), *k* es el factor de forma o constante de Scherrer (0.9), Θ es el ángulo de difracción de Bragg y β es la anchura a media altura del pico de difracción de Rayos X, estos tamaños fueron determinados para cada índice de Miller de los planos encontrados para las nanopartículas sintetizadas en relación 1:10, los datos obtenidos se presentan en la siguiente tabla con valores desde 14 a 50 nm (Jayachandran et al., 2021; Kumar et al., 2019; Mustapha et al., 2019).

Tabla 3.1 Cálculo de tamaño de partícula cristalina a partir de planos cristalográficos localizados en XRD

Índice de Miller	Θ	β	D
100	31.6	0.4383	21.3
002	33.8	0.6785	14.1
101	36.1	0.61685	15.9
102	46.8	0.2277	51.0
110	56.5	0.88045	16.3
103	62.8	0.8096	21.5
200	66.4	0.4301	46.1
112	68.1	0.506	42.2

Mediante Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X (XPS) se pudo validar la estructura cristalina, composición superficial y los estados químicos de la síntesis de las nanopartículas de ZnO. La Figura 3.14 muestra un escaneo completo de las muestras sintetizadas destacando el Zinc (1022.45 y 1045.60 eV), Oxígeno (532.22 eV) y Carbono (285, 290 y 293 eV).

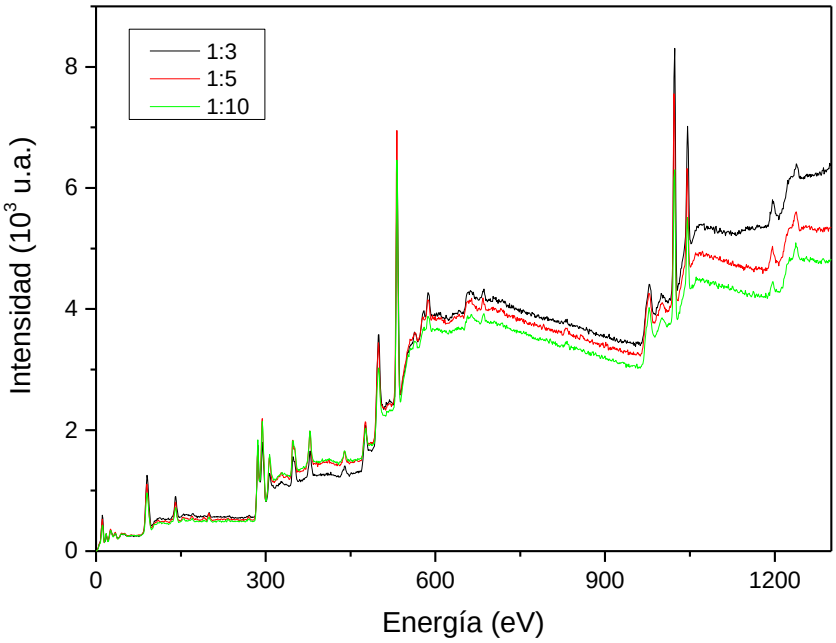
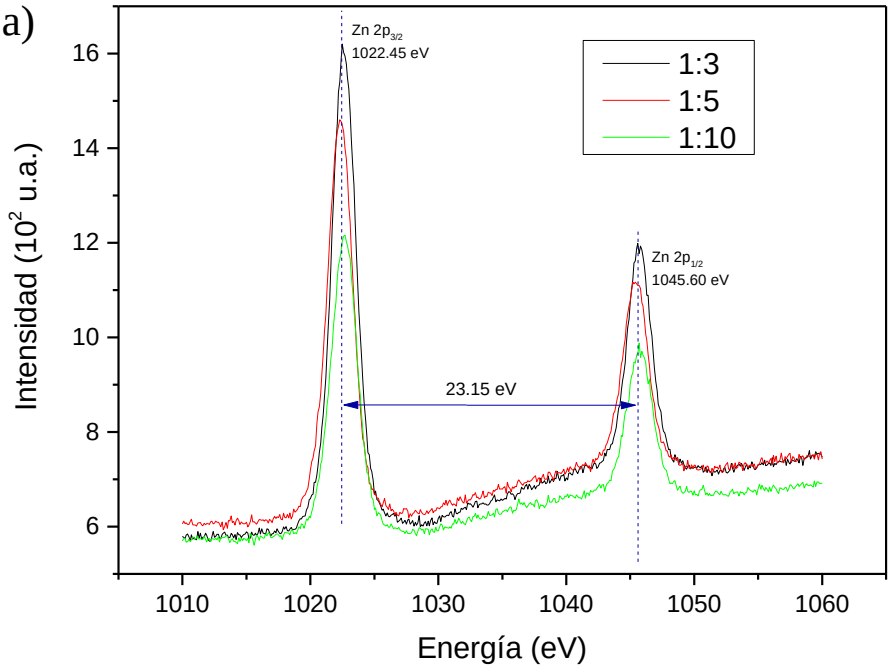


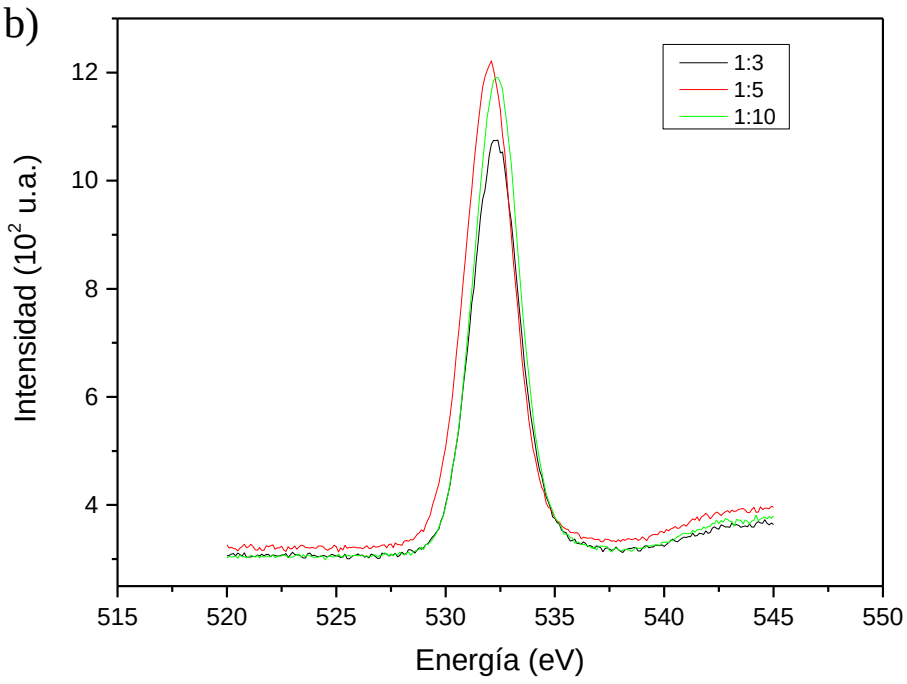
Figura 3.14 Escaneo completo de XPS para ZnO sintetizado en a diferentes relaciones

En el intervalo de energía de 1020 a 1050 eV (Figura 3.15 a) se mostró un fuerte doble acoplamiento espín-órbita con valores de 1022.45±0.20 eV y 1045.60±0.20 eV que corresponde a los niveles centrales de Zn $2p_{3/2}$ y Zn $2p_{1/2}$ respectivamente con un enlace de 23.15±0.20 eV. La presencia de picos estrechos de Zn $2p_{3/2}$ confirman que el elemento de Zn se presenta en forma de Zn^{2+}. Para el caso del oxígeno se observa un pico en 532.22±0.15 eV (Figura 3.15 b) correspondiente al oxígeno en niveles O 1s atribuido a los iones de O^{2-} en el ZnO. Por otro lado, se observa al elemento carbono con picos en aproximadamente 285, 290 y 293 eV correspondientes a C 1s, y una banda más en 295.7 eV que se puede atribuir al potasio K 2p (Agarwal et al., 2022; Karthik et al., 2022; Soto-Robles et al., 2019) (Figura 3.15 c).

a)


Zn 2p3/2
1022.45 eV
Zn 2p1/2
1045.60 eV
23.15 eV
1:3
1:5
1:10
Intensidad (10^2 u.a.)
Energía (eV)

b)


1:3
1:5
1:10
Intensidad (10^2 u.a.)
Energía (eV)

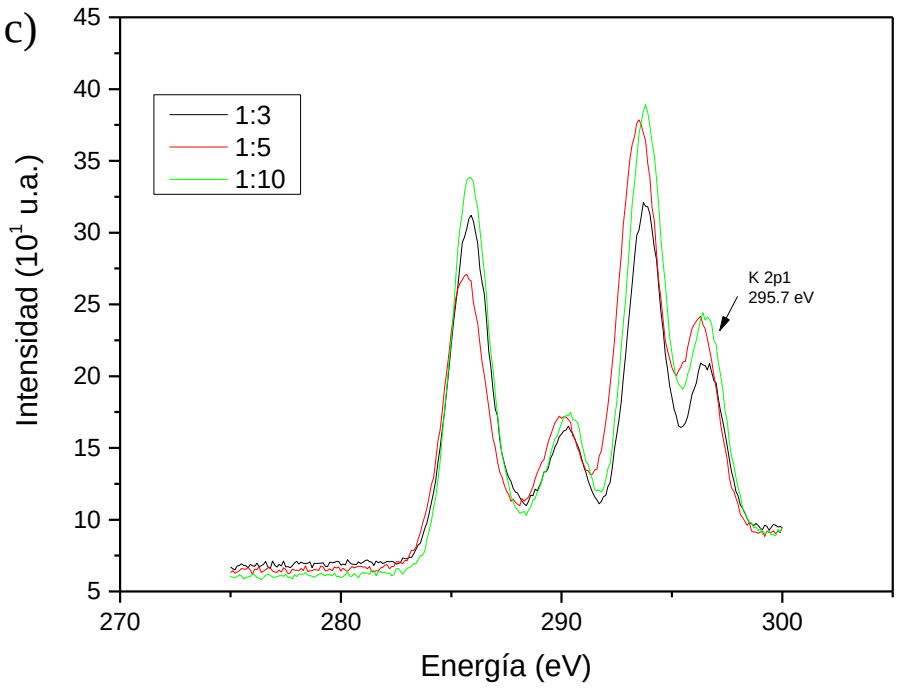
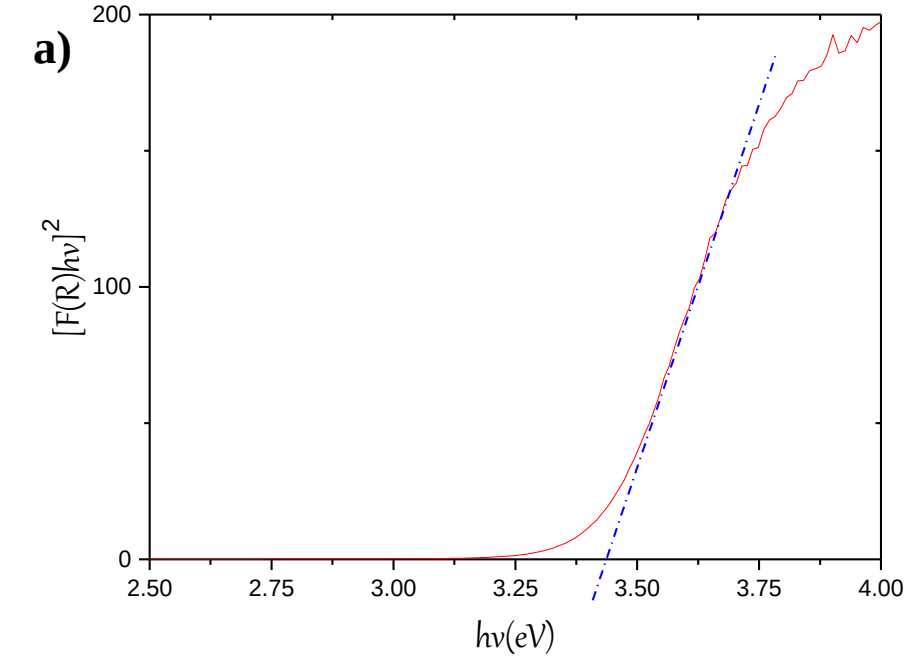
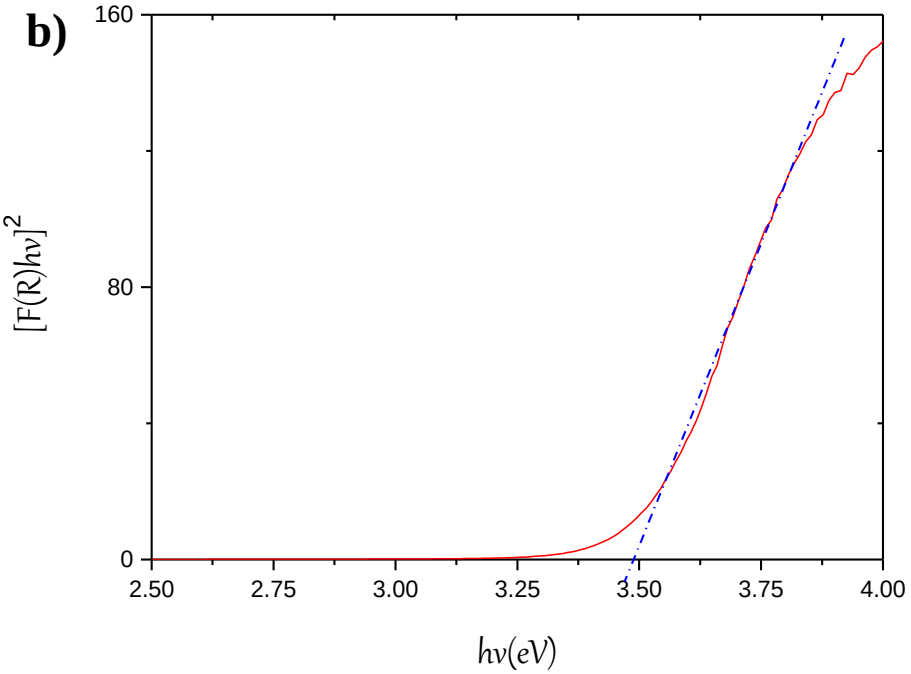


Figura 3.15. XPS de alta resolución para elementos a) Zn, b) O y c) C.

Mediante Espectroscopia de reflectancia difusa (DRS) se obtuvieron espectros de porcentaje de reflectancia (%R) respecto a la energía, esto ayudó a determinar el *band gap* de las muestras.

Utilizando la ecuación de Kubelka-Munk y la relación de Tauc, en donde al graficar el valor de $[F(R)hv]^2$ respecto a hv trazando la pendiente del gráfico se puede obtener el valor del *band gap*. Como se muestra en la Figura 3.16 (a-c), los valores encontrados fueron de 3.46, 3.48 y 3.52 eV para las nanopartículas de ZnO en relaciones 1:3, 1:5 y 1:10 respectivamente, similar a lo reportado por diversos autores (K. Singh et al., 2019; Sutradhar & Saha, 2016; Zheng et al., 2015).


a)
200
100
0
$[F(R)h\nu]^2$
2.50
2.75
3.00
3.25
3.50
3.75
4.00
$h\nu(eV)$


b)
160
80
0
$[F(R)h\nu]^2$
2.50
2.75
3.00
3.25
3.50
3.75
4.00
$h\nu(eV)$

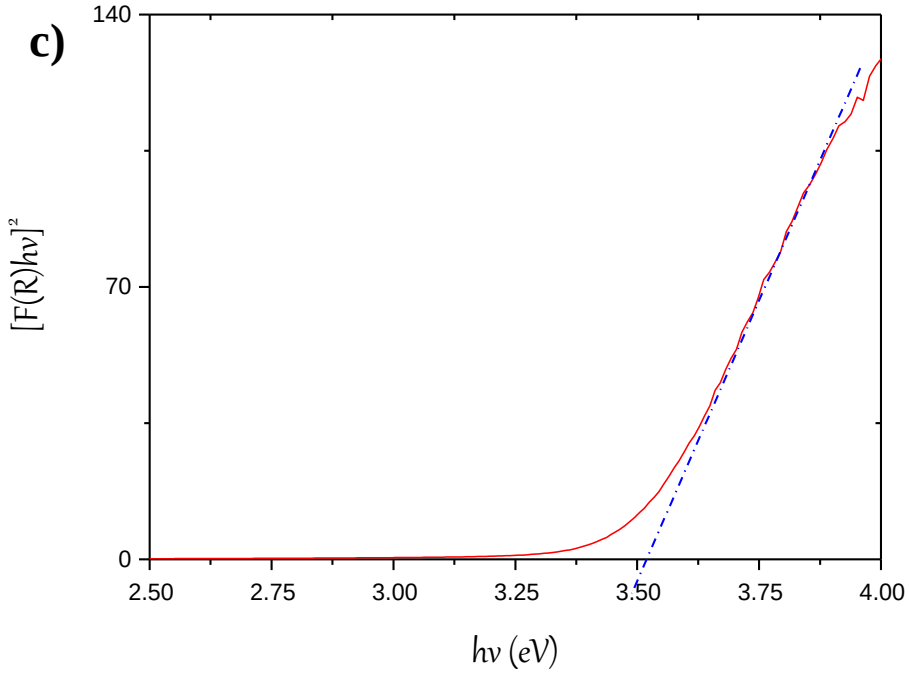


Figura 3.16. Espectro DRS para cálculo del band gap de ZnO sintetizadas con relaciones 1:3 a), 1:5 b) y 1:10 c).

Finalmente, por FTIR, se determinaron los grupos funcionales que participaron en la reacción de síntesis de las NPs. Se observó que el espectro de las ZnO-NPs y el extracto de ruda presenta bandas en longitudes de onda similares (2900, 1600 y 1000 cm^{-1}), sugiriendo que la formación de las nanopartículas se debe a la interacción de los compuestos fenólicos, flavonoides, terpenoides, entre otros (Bandeira et al., 2020; Jayachandran et al., 2021).

En la figura 3.17 se presentan los espectros de las nanopartículas en un rango de 4000 cm^{-1} a 650 cm^{-1}. Una banda ancha en ~2900 cm^{-1} corresponde a un estiramiento O-H proveniente de polioles (alcoholes poli hídricos con varios grupos hidroxilo) presentes en los compuestos fenólicos. Las bandas en ~1400 cm^{-1} están relacionadas al estiramiento C-H de grupos carbonilos asociadas a amidas secundarias, mientras que el estiramiento vibracional C-O de ésteres y grupos carboxilos se encuentran en ~1100 cm^{-1}, estas bandas junto con la presentada en 860 cm^{-1} indican la presencia y participación de los fitoquímicos en la síntesis de las nanopartículas de ZnO (Agarwal et al., 2022; Dangana et al., 2023; Iqbal et al., 2021; Jayachandran et al., 2021; Karthik et al., 2022; Muñoz-Echeverri et al., 2021). Estas bandas varían en intensidad respecto a la relación precursor/extracto utilizada. La presencia de los

grupos carboxilos tienen un mayor porcentaje de transmitancia presente en el pico en ~1300 cm^{-1} en una relación 1:5 (Figura 3.17 b), mientras que el grupo OH proveniente de los polioles se observa solo en las relaciones 1:3 y 1:10 en la banda en ~29000 cm^{-1} (Figura 3.17 a y b)

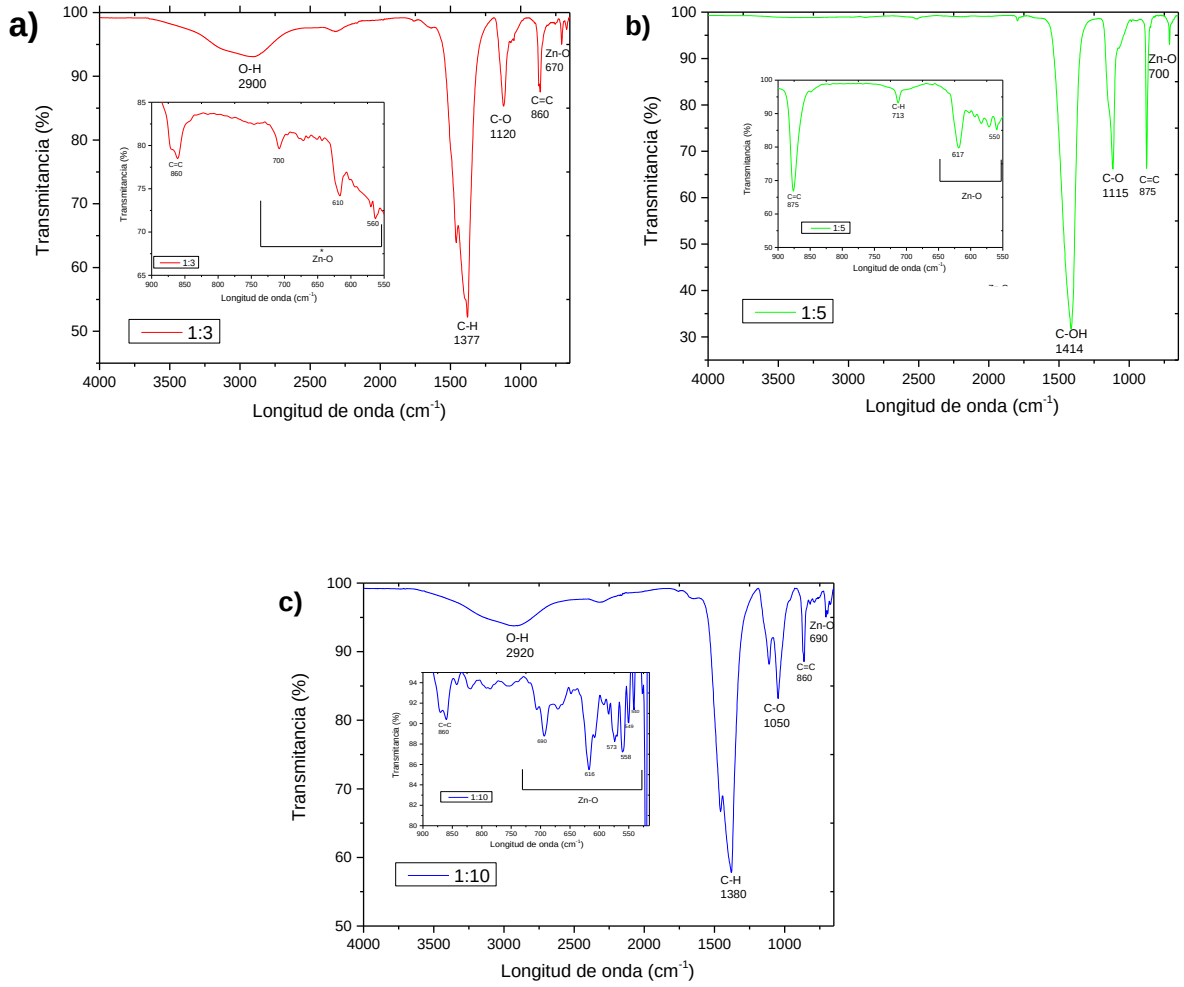


Figura 3.17 Espectros FTIR para relaciones a) 1:3, b) 1:5 y c) 1:10

Por otro lado, se observa en todos los espectros un pico ~690 cm^{-1}. Varios autores mencionan que, las bandas presentadas entre 900 y 500 cm^{-1} se atribuyen al estiramiento de Zn-O (Jayachandran et al., 2021; Karthik et al., 2022; Muñoz-Echeverri et al., 2021), por ello, en el inserto de las figuras se observó a detalle los picos generados en este rango para corroborar la presencia de enlaces de Zn y O. Las bandas características se observaron en una longitud de

onda aproximada de 690, 610, 550, 520 y 509 cm^{-1} respectivamente. Todos los espectros con las diferentes muestras analizadas mostraron en general un comportamiento similar, corroborando la presencia de nanopartículas de ZnO con adherencia de los fitoquímicos provenientes del extracto y responsable de la reducción y estabilización de iones para la formación de las nanopartículas.

3.3 DEGRADACIÓN FOTOCATALITICA DE AZUL DE METILENO

En la Figura 3.18 se muestran las soluciones de azul de metileno con las ZnO-NPs sintetizadas a diferentes relaciones. Las muestras fueron puestas en tubos de vidrio. A estos tubos se les inserto una manguera por las que fue bombeado aire para garantizar la dispersión de NP´s en la solución, mientras fueron puestas directamente al sol para iniciar con el proceso de degradación.

Figura 3.18. Azul de metileno puro a) y con nanopartículas de ZnO en relación b) 1:3, c) 1:5 y d) 1:10.

En la Figura 3.19 se observa como el pico máximo en 665 nm correspondiente al colorante azul de metileno (Adeleke et al., 2018; Lu et al., 2019) disminuyó su absorbancia en función del tiempo indicando que las nanopartículas poseen actividad fotocatalítica.

La Figura 3.19 (a) y 3.19 (b) muestra a los 10 minutos cerca del 50 % de disminución de la banda correspondiente al AM, mientras que la Figura 3.19 (c) muestra una disminución mayor al 50 %. De igual forma, conforme transcurre el tiempo, no se observa la generación de otra banda que indique formación de subproductos resultantes de la degradación del colorante.

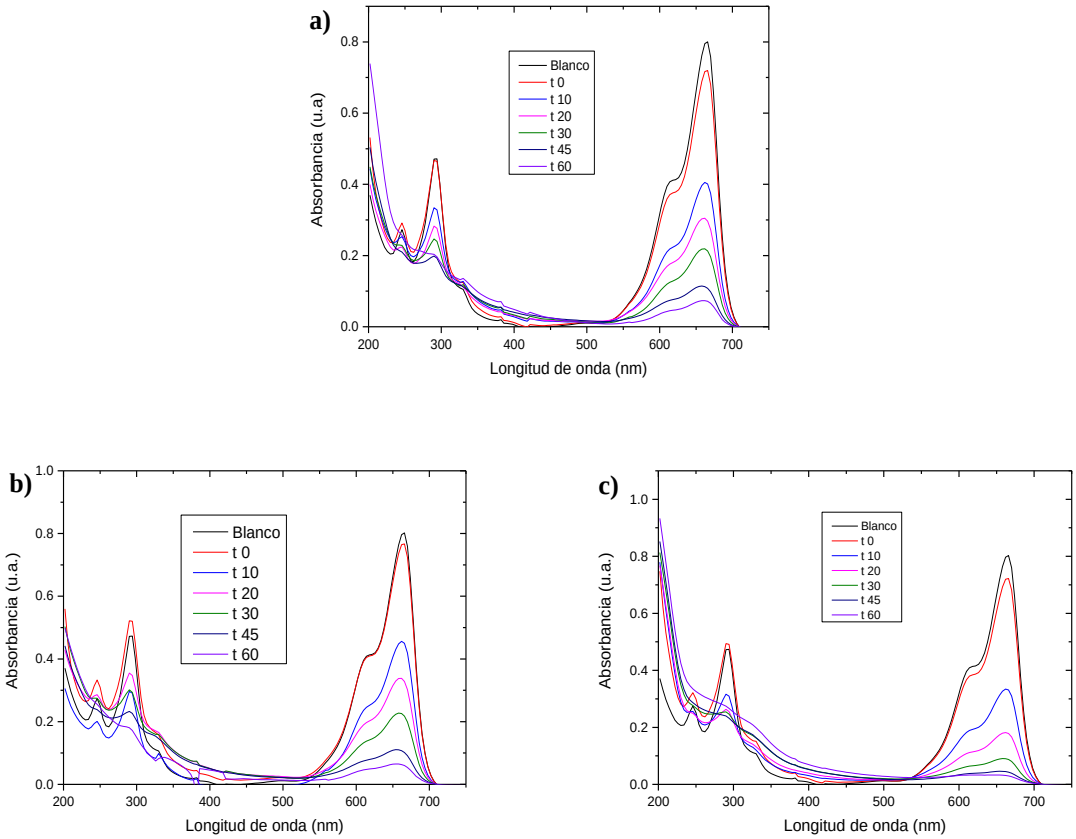


Figura 3.19 Espectros UV-Vis de nanopartículas de ZnO sintetizadas a relaciones a) 1:3, b) 1:5 y c) 1:10.

Este proceso se lleva a cabo mediante una fotocatálisis heterogénea, de acuerdo con Hermman y colaboradores (Herrmann, 1999), la fotocatálisis heterogénea se lleva a cabo por etapas de la siguiente forma:

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

El ZnO es foto inducido por luz con energía fotónica (hv) igual o mayor a la energía de excitación, promoviendo los electrones desde la banda de valencia llena a la banda de conducción vacía, generando pares electrón-hueco (e^-/h^+). Estos pares migran a la superficie del ZnO participando en las reacciones de óxido-reducción en donde h^+ reacciona con iones hidróxido y agua formando radicales hidroxilos y los e^- reaccionan con el oxígeno para producir radicales superóxido y peróxido de hidrogeno, estos últimos también reaccionan generando más radicales hidroxilos que serán los agentes oxidantes que atacarán a los contaminantes adsorbidos en la superficie de las nanopartículas de ZnO produciendo CO_2 y H_2O (Garcés Giraldo et al., 2004; Herrmann, 1999; Ong et al., 2018).

Tomando en cuenta que hay una estrecha relación entre la absorción y la concentración de una sustancia, se puede decir que la absorción es directamente proporcional a la concentración. Por lo tanto, conforme transcurre el tiempo, entre menos absorbancia se tenga, la degradación del colorante es más efectiva.

La Figura 3.20 muestra la relación entre la concentración medida a diferentes tiempos respecto de la concentración inicial. El colorante degradado con las nanopartículas de ZnO sintetizadas en una relación 1:10 tuvo mejor actividad fotocatalítica (95 %); sin embargo, no se debe restar importancia a las otras pruebas que muestran un porcentaje de degradación cerca del 90% transcurrido los 60 minutos del proceso de degradación. Estos resultados son similares a los obtenidos por Lu y colaboradores, con una degradación de azul de metileno cerca del 97 % utilizando nanopartículas de ZnO sintetizadas con un método verde mediante extracto de *kalopanax septemlobus* (Lu et al., 2019) o de los autores Messih y colaboradores y Adeleke y colaboradores que obtuvieron degradaciones cercanas al 80 % y 90 % utilizando nanopartículas de plata dopadas de ZnO y de $ZnO/NiFe_2O_4$ respectivamente (Adeleke et al., 2018; Messih et al., 2019).

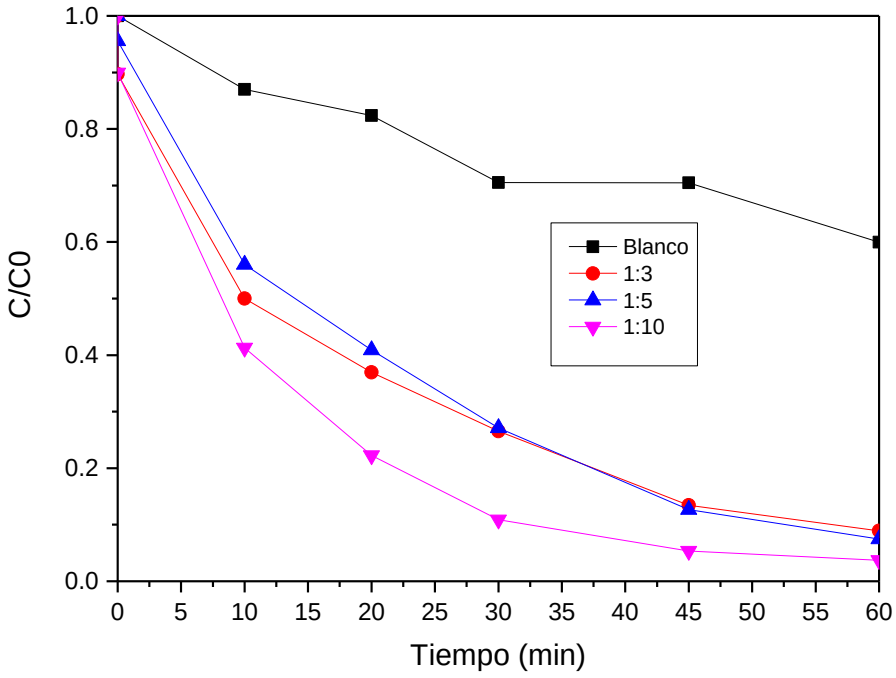


Figura 3.20 Disminución de la concentración transcurrido el tiempo respeto a concentración inicial de las diferentes pruebas de degradación del colorante (injerto: % de degradación del colorante)

La cinética química implica el estudio de las velocidades de reacción y a su vez los mecanismos que están presentes, al involucrar al tiempo como un parámetro de control del que depende la concentración, es posible obtener la constante de velocidad de reacción mediante las ecuaciones de diseño de primer orden como primera instancia y mediante el ajuste de estos valores a la ecuación de la recta (Figura 3.21) se puede obtener el valor de la constante de velocidad de reacción, el cual corresponderá al valor de la pendiente de acuerdo a las siguientes ecuaciones (Fogler, 2010; Fogler & Gürmen, 1999).

$$-\frac{d[C]}{d(t)} = k * [C] \qquad \textit{Ecuación 3.2}$$

$$-\int_{C_0}^{C_t} \frac{d[C]}{C} = -k \int_0^t dt \qquad \textit{Ecuación 3.3}$$

$$-\ln [C]|_{C_0}^{C_t} = -kt|_0^t \qquad \textit{Ecuación 3.4}$$

$$-\ln \left[\frac{C_t}{C_0}\right] = -k * t \qquad \textit{Ecuación 3.5}$$

Donde a partir de la ecuación de la recta ($y = mx$), el valor de la constante de velocidad (k) corresponde al valor de la pendiente al graficar el tiempo respecto a $-\ln\left[\frac{C_t}{C_0}\right]$

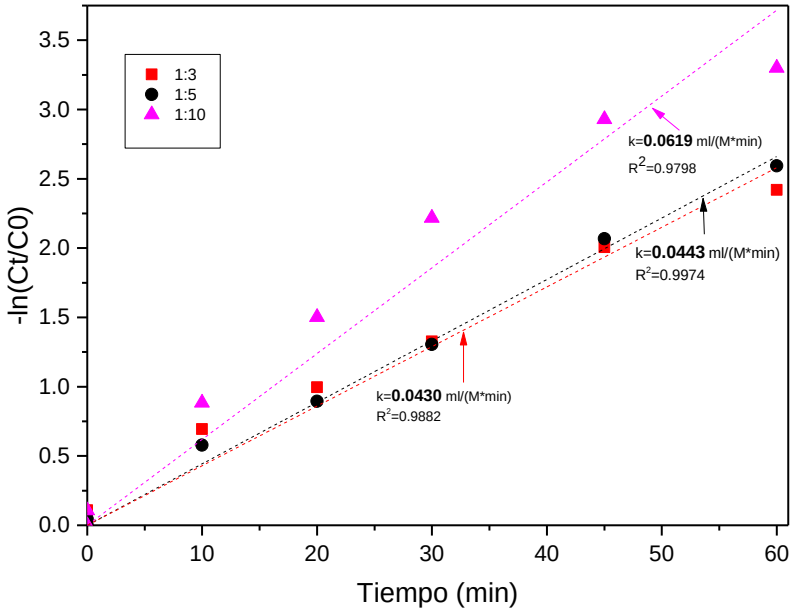


Figura 3.21 Obtención de constantes de velocidad de reacción para las degradaciones fotocatalítica

A partir de la gráfica anterior se observa una constante de velocidad mayor para las nanopartículas sintetizadas en relación 1:10 (0.0610 ml/(M*min)), qué como se ha venido evidenciando debido a sus características, tiende a un mayor efecto en la degradación del colorante.

A partir de estos resultados, se observó que las nanopartículas sintetizadas en relación 1:10 promovieron una mejor y más rápida degradación. Debido a una mayor formación de nanopartículas sin la adherencia excesiva de fitoquímicos como se observó a partir de las caracterizaciones previamente mostradas.

3.4 COMPARATIVA DE ZnO-NPs MEDIANTE DIFERENTES CALCINADOS

A partir de las diferentes pruebas realizadas, se observó que la relación 1:10 precursor/extracto mostró mejores resultados. Por lo tanto, se analizó el efecto de la temperatura de calcinado (400 °C y 650 °C directo y con rampa de calentamiento) en la degradación del colorante.

Se realizó un análisis FT-IR a las muestras y se observó la presencia de diversos picos en el rango de 4000 a 500 cm^{-1}.

En la Figura 3.22 (a) se observó que los picos en las longitudes 1400, 1105 y 860 cm^{-1} tienen un menor porcentaje de transmitancia para las muestras calcinadas a 650 °C en comparación a 400 °C. Estos valores corresponden principalmente a grupos carboxilos, responsables de llevar a cabo la síntesis, y posiblemente, debido al aumento de temperatura, la eliminación de estos compuestos fue más efectiva dando paso a ZnO-NPs más puras.

De igual forma, se observó un pico en 3640 cm^{-1} para la muestra calcinada directamente a 650 °C. Algunos autores indican, puede estar asociado a un enlace entre el Zn y el O, promoviendo una mejor formación de nanopartículas (Jayachandran et al., 2021; Karthik et al., 2022; Muñoz-Echeverri et al., 2021).

Por otro lado, comparando los picos en el rango de 900 a 500 cm^{-1} (Figura 3.22 b), correspondiente a los enlaces entre el Zn y el O, se observó que la muestra calcinada directamente a 650 °C muestra picos más intensos, seguido de la muestra calcinada a 400 °C, esto sugiere una mayor presencia de los enlaces Zn-O corroborando la presencia de óxido de zinc.

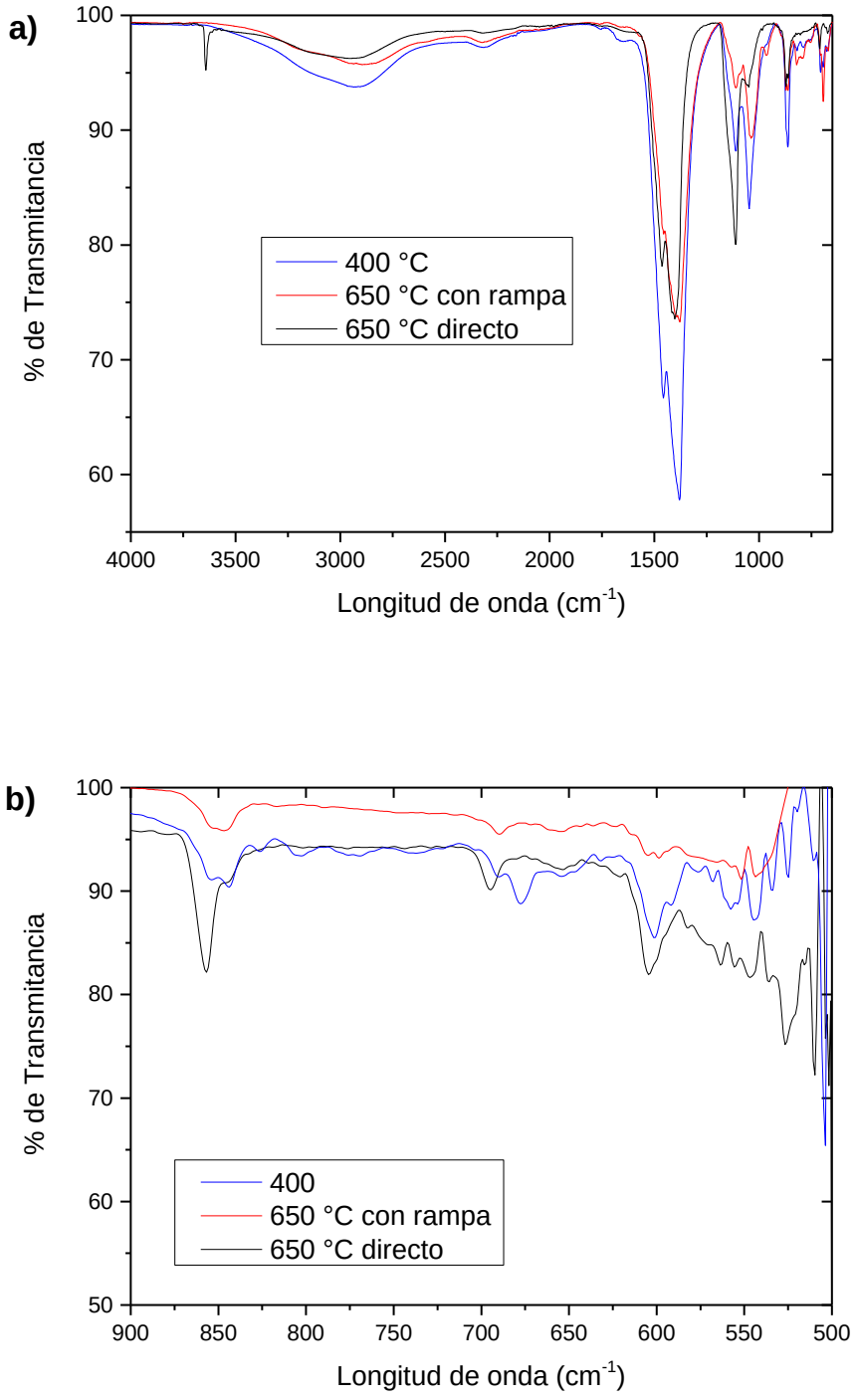


Figura 3.22 Espectros FT-IR para nanopartículas relación 1:10 a) a 650 °C por 2 horas y b) con rampa hasta 650 °C

Al evaluar las nanopartículas en la degradación del colorante, mediante Espectroscopia UV-Vis se obtuvieron los siguientes espectros en donde se observa la disminución de la banda correspondiente al azul de metileno. Las nanopartículas calcinadas a 650 °C por 2 horas (Figura 3.23 a) mostraron que en ~40 minutos el proceso de degradación está finalizado con un porcentaje de degradación >95 %, mientras que las nanopartículas calcinadas con rampa de calentamiento en ese mismo tiempo tienen solo cerca del 85 % de degradación (Figura 3.23 b)

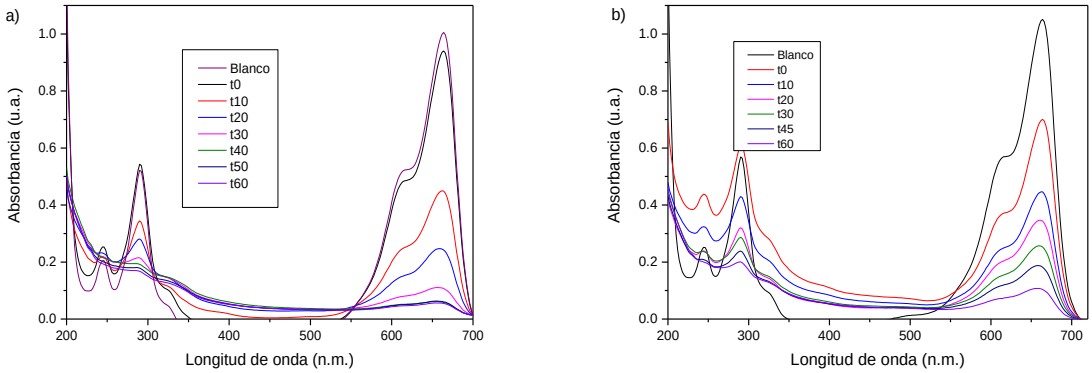


Figura 3.23 Espectro UV-Vis para ZnO-NPs a) a 650 °C por 2 horas y b) con rampa de calentamiento hasta 650 °C.

Comparando las 3 rutas de calcinado, se observó que a 450 °C por 5 horas y a 650 °C por 2 horas tienen una actividad fotocatalítica similar, mientras que esta actividad disminuye cuando se utiliza una rampa de calentamiento. Esta diferencia podría deberse a que muchos de los compuestos orgánicos se eliminan a altas temperaturas y al tener una rampa, la temperatura va subiendo poco a poco sin tener un máximo de temperatura fijo y por lo tanto una menor eliminación de estos compuestos. Por otro lado, al elevar la temperatura y reducir el tiempo se garantiza una mayor descomposición de los compuestos orgánicos, o de otra forma, al tener la muestra por un periodo de tiempo largo a una temperatura constante da paso a la eliminación lenta de los compuestos.

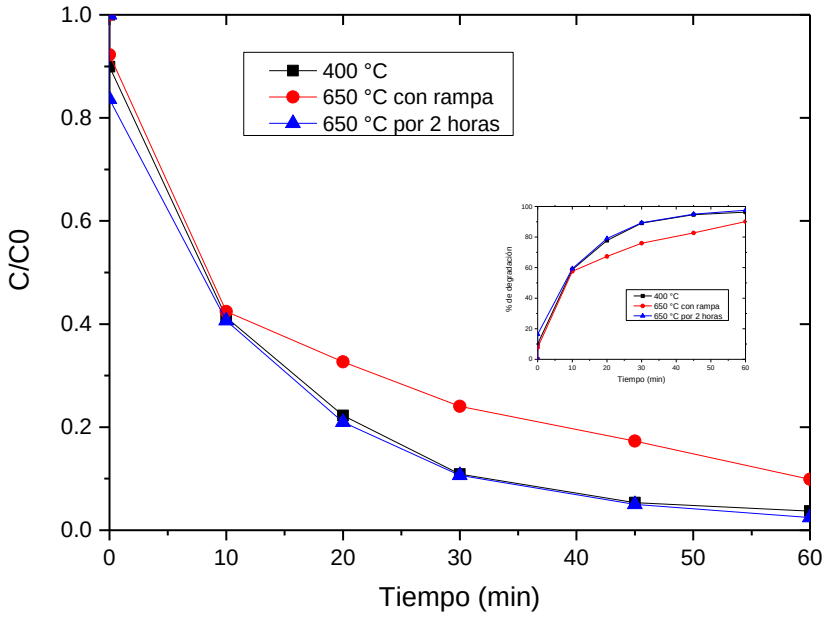


Figura 3.24 Disminución de la concentración en función del tiempo respeto a concentración inicial de las diferentes rutas de calcinado en la degradación del colorante (injerto: % de degradación del colorante)

De la misma forma, se determinó las constantes de velocidad para estas pruebas en las que se observa un valor ligeramente mayor para las ZnO-NPs calcinadas a 650 °C por 2 horas.

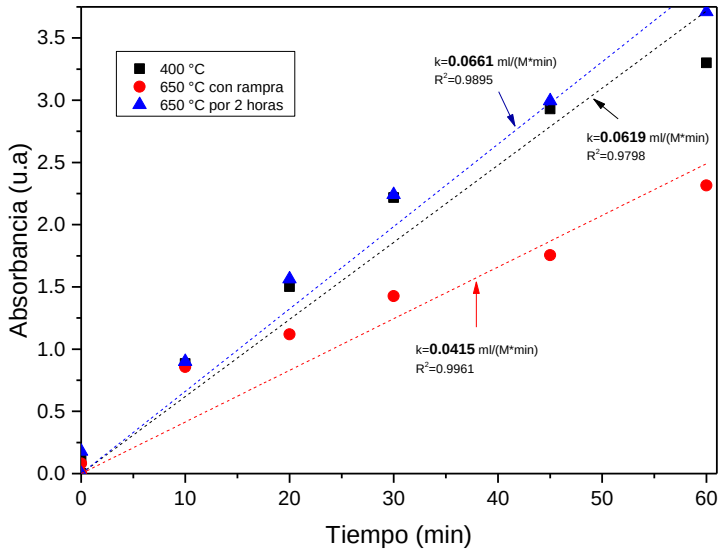


Figura 3.25 Obtención de constantes de velocidad de reacción para las degradaciones fotocatalítica

Finalmente, en la siguiente tabla se compilan los resultados de las nanopartículas obtenidas a diferentes parámetros de control. Las nanopartículas sintetizadas en relación 1:10 precursor/extracto mostraron una mejor actividad catalítica con un porcentaje de degradación del 96 %; sin embargo, el efecto del calcinado mostró ser más efectivo al aumentar la temperatura hasta 650 °C de forma directa en comparación con una rampa de calentamiento.

Tabla 3.2 Características principales de nanopartículas de ZnO obtenida por diferentes rutas

Muestra / Relación	Tamaño de nanopartícula	Brecha energética [*Eg*]	% de degradación	Cte. De velocidad [k]
1:3	10	3.46	91.10	0.0430 R^2=0.9882
1:5	12	3.48	92.52	0.0443 R^2= 0.9974
1:10	17	3.52	96.31	0.0619 R^2 =0.9796
1:10 Calcinada mediante rampa hasta 650 °C	N/D	N/D	90.11	0.415 R^2= 0.9661

1:10 Calcinada a 650 °C por 2 horas	N/D	N/D	97.55	0.0661 R^2=0.9895

CONCLUSIONES Y SUGERENCIAS

El empleo únicamente de la hoja entera de ruda para la obtención del extracto favorece notablemente el proceso de filtrado en comparación de la mezcla con tallos y flores, aún en pequeña cantidad, a su vez, disminuye durante la lectura en UV-Vis el ruido presente durante la reacción de síntesis. Sin embargo, cabe resaltar que ambos extractos favorecen la formación de nanopartículas por igual, debido a la presencia de los fitoquímicos como fenoles, saponinas y flavonoides presentes en las hojas.

En el proceso de síntesis se observó como el extracto de ruda utilizado como agente reductor y estabilizador favoreció activamente la síntesis de nanopartículas. La relación precursor/extracto 1:10 mostró, a partir de las diferentes técnicas de caracterización, una mejor y mayor formación de nanopartículas.

Se determinó que la ruta de calcinado influye en la eliminación de la mayor cantidad de compuestos orgánicos derivado del extracto y así obtener nanopartículas más puras, la temperatura de 650 °C por 2 horas aumenta la eliminación de los compuestos orgánicos en un tiempo considerable.

La degradación del colorante utilizando las nanopartículas de óxido de zinc como catalizador, mostró ser efectiva y rápida, con una degradación de más del 90 % en menos de 60 minutos utilizando únicamente la luz del sol.

Finalmente se sugiere caracterizar las nanopartículas con relación 1:10 calcinadas a 650 °C por 2 horas en la que se estima, el tamaño podría ser menor y un mayor número de nanopartículas formadas debido a una mejor eliminación de los compuestos orgánicos. A su vez, probar las nanopartículas catalizadoras utilizando otro tipo de radiación de luz (UV) y observar el comportamiento de degradación en el que se estima sea más rápido debido a la activación del ZnO en la luz UV.

REFERENCIAS

Abdullahi, S. S., Güner, S., Musa, Y., Adamu, B. I., & Abdulhamid, M. I. (2016). Simple method for the determination of band gap of a nanopowdered sample using Kubelka Munk theory. *NAMP J*, *35*, 241–246.

Adams, F. C., & Barbante, C. (2013). Nanoscience, nanotechnology and spectrometry. In *Spectrochimica Acta - Part B Atomic Spectroscopy* (Vol. 86, pp. 3–13). Elsevier BV. https://doi.org/10.1016/j.sab.2013.04.008

Adeleke, J. T., Theivasanthi, T., Thiruppathi, M., Swaminathan, M., Akomolafe, T., & Alabi, A. B. (2018). Photocatalytic degradation of methylene blue by ZnO/NiFe2O4 nanoparticles. *Applied Surface Science*, *455*, 195–200.

Agarwal, H., Goyal, D., & others. (2022). Photocatalytic degradation of textile dyes using phycosynthesised ZnO nanoparticles. *Inorganic Chemistry Communications*, *142*, 109676.

Agarwal, H., Kumar, S. V., & Rajeshkumar, S. (2017). A review on green synthesis of zinc oxide nanoparticles–An eco-friendly approach. *Resource-Efficient Technologies*, *3*(4), 406–413.

Aguilar Santamaría, L., & Tortoriello, J. (1996). Anticonvulsant and sedative effects of crude extracts of Ternstroemia pringlei and Ruta chalepensis. *Phytotherapy Research*, *10*(6), 531–533. https://doi.org/10.1002/(SICI)1099-1573(199609)10:6<531::AID-PTR888>3.0.CO;2-Z

Ahmed, S., Annu, Chaudhry, S. A., & Ikram, S. (2017). A review on biogenic synthesis of ZnO nanoparticles using plant extracts and microbes: A prospect towards green chemistry. In *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology* (Vol. 166, pp. 272–284). Elsevier BV. https://doi.org/10.1016/j.jphotobiol.2016.12.011

Altemimi, A., Lakhssassi, N., Baharlouei, A., Watson, D. G., & Lightfoot, D. A. (2017). Phytochemicals: Extraction, isolation, and identification of bioactive compounds from plant extracts. In *Plants* (Vol. 6, Issue 4, p. 42). MDPI AG. https://doi.org/10.3390/plants6040042

Aparicio Ceja, M. E., & Carbajal Arizaga, G. G. (2015). Utilidad de la difracción de rayos x en las nanociencias. *Mundo Nano. Revista Interdisciplinaria En Nanociencias y Nanotecnología*, *3*(2), 62–72. https://doi.org/10.22201/ceiich.24485691e.2010.2.52223

Bandeira, M., Giovanela, M., Roesch-Ely, M., Devine, D. M., & da Silva Crespo, J. (2020). Green synthesis of zinc oxide nanoparticles: A review of the synthesis methodology and mechanism of formation. In *Sustainable Chemistry and Pharmacy* (Vol. 15, p. 100223). Elsevier BV. https://doi.org/10.1016/j.scp.2020.100223

Barrera, C. A. C., Parra, J., & Suarez, L. E. C. (2014). Caracterización química del aceite esencial e identificación preliminar de metabolitos secundarios en hojas de la especie raputia heptaphylla (rutaceae). *Elementos*, *4*(4), 31–39.

Bayrami, A., Parvinroo, S., Habibi-Yangjeh, A., & Rahim Pouran, S. (2018). Bio-extract-mediated ZnO nanoparticles: microwave-assisted synthesis, characterization and antidiabetic activity evaluation. *Artificial Cells, Nanomedicine, and Biotechnology*, *46*(4), 730–739.

Bermejo, M. (2018). Fotocatalisis y su capacidad descontaminante. Aplicacion en gran vía. *Fotocatalizador*, *1*, 47. http://oa.upm.es/49612/1/TFG_Bermejo_Fernandez_Marina.pdf

Boon K., T., & Sun, X. H. (2006). From top-down to bottom-up to hybrid nanotechnologies: Road to nanodevices. *Journal of Cluster Science*, *17*(4), 529–540. https://doi.org/10.1007/s10876-006-0086-5

Christie, R. (2014). *Colour chemistry*. Royal society of chemistry.

Clavijo, J. (2013). Caracterización de materiales a través de medidas de microscopía electrónica de barrido (SEM). *ELEMENTOS*, *3*(3), 133–146. https://doi.org/10.15765/e.v3i3.420

Comisión Nacional del Agua. (2012, March 21). *Calidad del agua en México*. CONAGUA.

Comisión Nacional del Agua. (2019, October 19). *Usos del Agua*. CONAGUA.

Cortazar, A., Coronel, C., Escalante, A., & González, C. (2014). Contaminación generada por colorantes de la industria textil. *Vida Científica*, *2*(3), 6.

Dai, Y., Li, Y., & Wang, S. (2015). ABC triblock copolymer-stabilized gold nanoparticles for catalytic reduction of 4-nitrophenol. *Journal of Catalysis*, *329*, 425–430. https://doi.org/10.1016/j.jcat.2015.06.006

Dangana, R. S., George, R. C., & Agboola, F. K. (2023). The biosynthesis of zinc oxide nanoparticles using aqueous leaf extracts of Cnidoscolus aconitifolius and their biological activities. *Green Chemistry Letters and Reviews*, *16*(1), 2169591.

Danish, M. S. S., Estrella, L. L., Alemaida, I. M. A., Lisin, A., Moiseev, N., Ahmadi, M., Nazari, M., Wali, M., Zaheb, H., & Senjyu, T. (2021). Photocatalytic applications of metal oxides for sustainable environmental remediation. *Metals*, *11*(1), 80.

Deng, H., Lu, J., Li, G., Zhang, G., & Wang, X. (2011). Adsorption of methylene blue on adsorbent materials produced from cotton stalk. *Chemical Engineering Journal*, *172*(1), 326–334.

Dias, A. A., Sampaio, A., & Bezerra, R. M. (2007). Environmental applications of fungal and plant systems: decolourisation of textile wastewater and related dyestuffs. *Environmental Bioremediation Technologies*, 445–463.

Dos Santos, A. B., Cervantes, F. J., & Van Lier, J. B. (2007). Review paper on current technologies for decolourisation of textile wastewaters: perspectives for anaerobic biotechnology. *Bioresource Technology*, *98*(12), 2369–2385.

Ebadi, M., Zolfaghari, M. R., Aghaei, S. S., Zargar, M., Shafiei, M., Zahiri, H. S., & Noghabi, K. A. (2019). A bio-inspired strategy for the synthesis of zinc oxide nanoparticles (ZnO NPs) using the cell extract of cyanobacterium Nostoc sp. EA03: from biological function to toxicity evaluation. *RSC Advances*, *9*(41), 23508–23525.

Enrique, B., & Tuesta, A.,. (2020). Composición química y caracterización de flavonoides de extractos metanólicos de hojas de dos tipos de Ruta chalepensis L. *Rpmi.Pe*, 100–109. http://www.rpmi.pe/ojs/index.php/RPMI/article/download/181/209

Fadley, C. S. (2010). X-ray photoelectron spectroscopy: Progress and perspectives. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, *178*, 2–32.

Fakhari, S., Jamzad, M., & Kabiri Fard, H. (2019). Green synthesis of zinc oxide nanoparticles: a comparison. In *Green Chemistry Letters and Reviews* (Vol. 12, Issue 1, pp. 19–24). Informa UK Limited. https://doi.org/10.1080/17518253.2018.1547925

Flora, S. J. S. (2009). Structural, Chemical and Biological Aspects of Antioxidants for Strategies Against Metal and Metalloid Exposure. *Oxidative Medicine and Cellular Longevity*, *2*, 873634. https://doi.org/10.4161/oxim.2.4.9112

Fogler, H. S. (2010). *Essentials of chemical reaction engineering: essenti chemica reactio engi*. Pearson Education.

Fogler, H. S., & Gürmen, M. N. (1999). Elements of Chemical Reaction Engineering. 2005. *Search PubMed*, 813–866.

Fulekar, M. (2010). Nanotechnology: Importance and applications. *Nanotechnology: Importance and Applications*, 173.

Garcés Giraldo, L. F., Mejía Franco, E. A., & Santamaría Arango, J. J. (2004). La fotocatálisis como alternativa para el tratamiento de aguas residuales. *Revista Lasallista de Investigación*, *1*(1), 83–92.

Gómez, R., & Murillo, R. (2006). Espectroscopía infrarroja. *Universidad Nacional Autónoma de Mexico*.

Herrmann, J. M. (1999). Heterogeneous photocatalysis: Fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants. *Catalysis Today*, *53*(1), 115–129. https://doi.org/10.1016/S0920-5861(99)00107-8

Hincapié-Mejía, G. M., Ocampo, D., Restrepo, G. M., & Marín, J. M. (2011). Fotocatálisis heterogénea y foto-fenton aplicadas al tratamiento de aguas de lavado de la producción de biodiesel. *Informacion Tecnologica*, *22*(2), 33–42. https://doi.org/10.4067/S0718-07642011000200005

Holguin, R. (2018). *Espectroscopia de reflectancia difusa*. Steemit.

Iqbal, J., Abbasi, B. A., Yaseen, T., Zahra, S. A., Shahbaz, A., Shah, S. A., Uddin, S., Ma, X., Raouf, B., Kanwal, S., & others. (2021). Green synthesis of zinc oxide nanoparticles using Elaeagnus angustifolia L. leaf extracts and their multiple in vitro biological applications. *Scientific Reports*, *11*(1), 20988.

Janaki, A. C., Sailatha, E., & Gunasekaran, S. (2015). Synthesis, characteristics and antimicrobial activity of ZnO nanoparticles. *Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, *144*, 17–22. https://doi.org/10.1016/j.saa.2015.02.041

Jayachandran, A., T.R., A., & Nair, A. S. (2021). Green synthesis and characterization of zinc oxide nanoparticles using Cayratia pedata leaf extract. *Biochemistry and Biophysics Reports*, *26*, 100995. https://doi.org/10.1016/j.bbrep.2021.100995

Karthik, P., Ravichandran, S., Mukkannan, A., & Rajesh, J. (2022). Plant-mediated biosynthesis of zinc oxide nanoparticles from Delonix Elata: A promising photocatalyst for crystal violet degradation. *Inorganic Chemistry Communications*, *146*, 110122.

Król, A., Pomastowski, P., Rafińska, K., Railean-Plugaru, V., & Buszewski, B. (2017). Zinc oxide nanoparticles: Synthesis, antiseptic activity and toxicity mechanism. In *Advances in Colloid and Interface Science* (Vol. 249, pp. 37–52). Elsevier BV. https://doi.org/10.1016/j.cis.2017.07.033

Kuhad, R. C., Sood, N., Tripathi, K. K., Singh, A., & Ward, O. P. (2004). Developments in microbial methods for the treatment of dye effluents. *Advances in Applied Microbiology*, *56*, 185–213.

Kulkarni, N., & Muddapur, U. (2014). Biosynthesis of metal nanoparticles: A review. In *Journal of Nanotechnology* (Vol. 2014, pp. 1–8). Hindawi Limited. https://doi.org/10.1155/2014/510246

Kumar, M. R. A., Ravikumar, C. R., Nagaswarupa, H. P., Purshotam, B., Gonfa, B. A., Murthy, H. C. A., Sabir, F. K., & Tadesse, S. (2019). Evaluation of bi-functional applications of ZnO nanoparticles prepared by green and chemical methods. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, *7*(6). https://doi.org/10.1016/j.jece.2019.103468

Liang, S., Xiao, K., Mo, Y., & Huang, X. (2012). A novel ZnO nanoparticle blended polyvinylidene fluoride membrane for anti-irreversible fouling. *Journal of Membrane Science*, *394–395*, 184–192. https://doi.org/10.1016/j.memsci.2011.12.040

Lingaraju, K., Raja Naika, H., Manjunath, K., Basavaraj, R. B., Nagabhushana, H., Nagaraju, G., & Suresh, D. (2016). Biogenic synthesis of zinc oxide nanoparticles using Ruta graveolens (L.) and their antibacterial and antioxidant activities. *Applied Nanoscience (Switzerland)*, *6*(5), 703–710. https://doi.org/10.1007/s13204-015-0487-6

Liu, Y. C., Li, J., Ahn, J., Pu, J., Rupa, E. J., Huo, Y., & Yang, D. C. (2020). Biosynthesis of zinc oxide nanoparticles by one-pot green synthesis using fruit extract of Amomum longiligulare and its activity as a photocatalyst. *Optik*, *218*, 165245.

Luengo, M., & López, T. (2002). Flavonoides. *Offarm: Farmacia y Sociedad*, *21*(4), 108–113.

Lu, J., Batjikh, I., Hurh, J., Han, Y., Ali, H., Mathiyalagan, R., Ling, C., Ahn, J. C., & Yang, D. C. (2019). Photocatalytic degradation of methylene blue using biosynthesized zinc oxide nanoparticles from bark extract of Kalopanax septemlobus. *Optik*, *182*, 980–985.

Maguey, H. (2018, October 29). Calidad del Agua. *Gaceta UNAM*.

Mahendiran, D., Subash, G., Arumai Selvan, D., Rehana, D., Senthil Kumar, R., & Kalilur Rahiman, A. (2017). Biosynthesis of zinc oxide nanoparticles using plant extracts of Aloe vera and Hibiscus sabdariffa: Phytochemical, antibacterial, antioxidant and anti-proliferative studies. *BioNanoScience*, *7*(3), 530–545.

Maisuthisakul, P., Pasuk, S., & Ritthiruangdej, P. (2008). Relationship between antioxidant properties and chemical composition of some Thai plants. *Journal of Food Composition and Analysis*, *21*(3), 229–240. https://doi.org/10.1016/j.jfca.2007.11.005

Martínez Flórez, S., González Gallego, J., Culebras, J. M., Tuñón, M. J., & Jesús Tuñón, M. (2002). Los flavonoides: propiedades y acciones antioxidantes Correspondencia. *Nutr. Hosp*, *6*, 271–278.

Matinise, N., Fuku, X. G., Kaviyarasu, K., Mayedwa, N., & Maaza, M. (2017). ZnO nanoparticles via Moringa oleifera green synthesis: Physical properties & mechanism of formation. *Applied Surface Science*, *406*, 339–347. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.01.219

Meléndez Balbuena, L., Torres Mentado, D. M., Castro Lino, A., López Olivares, G., Soto López, I., Padilla Velasco, A. L., & others. (2018). *Reducción de metales con extractos vegetales: una alternativa en la recuperación de metales*.

Messih, M. F. A., Ahmed, M. A., Soltan, A., & Anis, S. S. (2019). Synthesis and characterization of novel Ag/ZnO nanoparticles for photocatalytic degradation of methylene blue under UV and solar irradiation. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, *135*, 109086.

Mohanpuria, P., Rana, N. K., & Yadav, S. K. (2008). Biosynthesis of nanoparticles: Technological concepts and future applications. In *Journal of Nanoparticle Research* (Vol. 10, Issue 3, pp. 507–517). Springer. https://doi.org/10.1007/s11051-007-9275-x

Moreno, A., Figueroa, D., & Hormaza, A. (2012). Adsorción de azul de metileno sobre cascarilla de arroz. *Producción Limpia*, *7*(1), 9–18.

Muñoz-Echeverri, L., Campo-Avendaño, D., Hoyos-García, M., Obregón- Velázquez, M., Muñoz-Vergara, J., & Giraldo-Correa, G. (2021). Síntesis verde de nanopartículas de ZnO con actividad antibacteriana para funcionalizar textiles de algodón. *Informador Técnico*, *85*(2). https://doi.org/10.23850/22565035.3645

Mustapha, S., Ndamitso, M. M., Abdulkareem, A. S., Tijani, J. O., Shuaib, D. T., Mohammed, A. K., & Sumaila, A. (2019). Comparative study of crystallite size using Williamson-Hall and Debye-Scherrer plots for ZnO nanoparticles. *Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology*, *10*(4). https://doi.org/10.1088/2043-6254/ab52f7

Ong, C. B., Ng, L. Y., & Mohammad, A. W. (2018). A review of ZnO nanoparticles as solar photocatalysts: Synthesis, mechanisms and applications. In *Renewable and Sustainable Energy Reviews* (Vol. 81, pp. 536–551). Elsevier BV. https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.08.020

Parada, J., Rubilar, O., Fernández-Baldo, M. A., Bertolino, F. A., Durán, N., Seabra, A. B., & Tortella, G. R. (2019). The nanotechnology among US: are metal and metal oxides nanoparticles a nano or mega risk for soil microbial communities? *Critical Reviews in Biotechnology*, *39*(2), 157–172.

Punjabi, K., Choudhary, P., Samant, L., Mukherjee, S., Vaidya, S., & Chowdhary, A. (2015). Biosynthesis of Nano-particles: A review. In *Article in International Journal of Pharmaceutical Sciences Review and Research* (Vol. 30, Issue 1).

Rad, S. S., Sani, A. M., & Mohseni, S. (2019). Biosynthesis, characterization and antimicrobial activities of zinc oxide nanoparticles from leaf extract of Mentha pulegium (L.). *Microbial Pathogenesis*, *131*, 239–245. https://doi.org/10.1016/j.micpath.2019.04.022

RTI Laboratories Environmental, C. & M. T. (2015). *SEM/EDS Analysis*. Method/Analyte Search.

Said Abdullahi, S., Güner, S., Murtala Musa, I., & ISMAIL Adamu, B. (2016). *Sımple Method For The Determınatıon of Band Gap of a Nanopowdered Sample Usıng Kubelka Munk Theory*. https://www.researchgate.net/publication/305810656

Silva, A., Monge, S. B., Bengoa, C., Torres-Pinto, A., & Ribeiro, R. S. (2018). *Manual técnico sobre procesos de oxidación avanzada aplicados al tratamiento de aguas residuales industriales*.

Singh, A. K., Pal, P., Gupta, V., Yadav, T. P., Gupta, V., & Singh, S. P. (2018). Green synthesis, characterization and antimicrobial activity of zinc oxide quantum dots using *Eclipta alba*. *Materials Chemistry and Physics*, *203*, 40–48.

Singh, K., Singh, J., & Rawat, M. (2019). Green synthesis of zinc oxide nanoparticles using Punica Granatum leaf extract and its application towards photocatalytic degradation of Coomassie brilliant blue R-250 dye. *SN Applied Sciences*, *1*(6). https://doi.org/10.1007/s42452-019-0610-5

Soto-Robles, C. A., Luque, P. A., Gómez-Gutiérrez, C. M., Nava, O., Vilchis-Nestor, A. R., Lugo-Medina, E., Ranjithkumar, R., & Castro-Beltrán, A. (2019). Study on the effect of the concentration of Hibiscus sabdariffa extract on the green synthesis of ZnO nanoparticles. *Results in Physics*, *15*, 102807.

Sutradhar, P., & Saha, M. (2016). Green synthesis of zinc oxide nanoparticles using tomato (Lycopersicon esculentum) extract and its photovoltaic application. *Journal of Experimental Nanoscience*, *11*(5), 314–327. https://doi.org/10.1080/17458080.2015.1059504

Thermofisher. (2020). *Transmission Electron Microscopy vs Scanning Electron Microscopy*. Thermofisher.Com. https://www.thermofisher.com/mx/es/home/materials-science/learning-center/applications/sem-tem-difference.html?gclid=Cj0KCQiA3fiPBhCCARIsAFQ8QzXLlVDR9snIQiUWEjqErnH1bOEHP_pKofFA2nlbnbeAvTA-Hp4CFxAaAt48EALw_wcB

ThermoFisher Scientific. (2022). *Espectroscopia de energía dispersiva*. Thermofisher.Com.

Tom, J. (2021). Espectroscopía UV-Vis: principio, fortalezas y limitaciones y aplicaciones. *News-Courier*, *1*, 1. http://www.news-courier.com/analysis/articles/uv-vis-spectroscopy-principle-strengths-and-limitations-and-applications-349865

Vásquez, M. R. S. (2015). Estudio Fitoquímico y cuantificación de flavonoides totales de las hojas de Piper peltatum L. y Piper aduncum L. procedente de la región Amazonas. *UCV-Scientia*, *7*(2), 135–140.

Vázquez Olmos, A. R., Vega Jiménez, A. L., & Paz Díaz, B. (2018). Mecanosíntesis y efecto antimicrobiano de óxidos metálicos nanoestructurados. *Mundo Nano. Revista Interdisciplinaria En Nanociencia y Nanotecnología*, *11*(21), 29-32. https://doi.org/10.22201/ceiich.24485691e.2018.21.62545

Venkatesan, S., Suresh, S., Ramu, P., Kandasamy, M., Arumugam, J., Thambidurai, S., Prabu, K. M., & Pugazhenthiran, N. (2022). Biosynthesis of zinc oxide nanoparticles using Euphorbia milii leaf constituents: Characterization and improved photocatalytic degradation of methylene blue dye under natural sunlight. *Journal of the Indian Chemical Society*, *99*(5), 100436.

Vijayakumar, S., Krishnakumar, C., Arulmozhi, P., Mahadevan, S., & Parameswari, N. (2018). Biosynthesis, characterization and antimicrobial activities of zinc oxide nanoparticles from leaf extract of Glycosmis pentaphylla (Retz.) DC. *Microbial Pathogenesis*, *116*, 44–48. https://doi.org/10.1016/j.micpath.2018.01.003

Vithiya, K., & Sen, S. (2011). Biosynthesis of nanoparticles. *Biosynthesis of Nanoparticles Article in International Journal of Pharmaceutical Sciences and Research*, *2*(11), 2781–2785. www.ijpsr.com

Zewde, D., & Geremew, B. (2022). Biosynthesis of ZnO nanoparticles using Hagenia abyssinica leaf extracts; their photocatalytic and antibacterial activities. *Environmental Pollutants and Bioavailability*, *34*(1), 224–235.

Zheng, Y., Fu, L., Han, F., Wang, A., Cai, W., Yu, J., Yang, J., & Peng, F. (2015). Green biosynthesis and characterization of zinc oxide nanoparticles using Corymbia citriodora leaf extract and their photocatalytic activity. In *Green Chemistry Letters and Reviews* (Vol. 8, Issue 2, pp. 59–63). Informa UK Limited. https://doi.org/10.1080/17518253.2015.1075069