



**BENEMÉRITA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE
PUEBLA**

FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA

**“SÍNTESIS VERDE DE NANOPARTÍCULAS DE ZnO A
PARTIR DE JUGO DE LIMÓN”**

TESIS

PRESENTADA PARA OBTENER EL GRADO DE

LICENCIATURA EN INGENIERÍA QUÍMICA

PRESENTA

C. LEONARDO DANIEL BONILLA SALGADO

No DE MATRICULA: 201969571

DIRECTOR DE TESIS:

Dr. JOSÉ ALBERTO ALVARADO GARCÍA

ASESOR:

Dr. ANTONIO COYOPOL SOLÍS

CIDS-ICUAP

AGOSTO 2024

ÍNDICE

PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA.	1
JUSTIFICACIÓN.	3
HIPÓTESIS.	3
OBJETIVOS.	3
OBJETIVO GENERAL.	3
OBJETIVOS ESPECÍFICOS.	3
INTRODUCCIÓN.	5
CAPÍTULO 1. ANTECEDENTES.	6
1.1. ÓXIDOS METÁLICOS SEMICONDUCTORES.	8
1.1.1. ESTRUCTURA Y GENERALIDADES DE TiO ₂	8
1.1.2. ESTRUCTURA Y GENERALIDADES DE SnO ₂	9
1.1.3. ESTRUCTURA Y GENERALIDADES DE ZnO.	11
1.2. TÉCNICA SOL-GEL.	13
1.2.1. BREVIARIO DE RESULTADOS Y APLICACIONES DEL ÓXIDO DE Zn REPORTADOS POR OTROS AUTORES USANDO SOL-GEL.	15
1.2.1.1. PELÍCULAS.	15
1.2.1.2. NAOPARTÍCULAS Y NANOESTRUCTURAS.	17
1.2.1.3. VENTAJAS Y DESVENTAJAS DEL SOL-GEL EN PELÍCULAS Y EN PARTÍCULAS.	18
1.2.2. EFECTO DEL TRATAMIENTO TÉRMICO POSTERIOR A LA SÍNTESIS DEL MATERIAL OBTENIDO POR SOL-GEL.	18
1.3. TÉCNICA COLOIDAL.	19
1.3.1. RESULTADOS Y APLICACIONES REPORTADOS POR OTROS AUTORES DEL OXIDO DE Zn USANDO SÍNTESIS COLOIDAL ASISTIDO POR PRECURSORES QUÍMICOS.	20

1.3.2. EFECTO DEL TRATAMIENTO TERMICO POSTERIOR A LA SINTESIS DEL MATERIAL DE LOS COLOIDES.....	22
1.4. NUCLEACIÓN.....	22
1.5. EFECTO DE LA PURIFICACIÓN EN PARTÍCULAS SINTETIZADAS.	23
1.6. RESULTADOS Y APLICACIONES REPORTADOS POR OTROS AUTORES DEL ÓXIDO DE Zn POR SÍNTESIS COLOIDAL ASISTIDO POR PRECURSORES VERDES.	25
1.7. VENTAJAS Y DESVENTAJAS EN LA SÍNTESIS VERDE DE PARTÍCULAS.	28
LOS 12 PRINCIPIOS DE LA SÍNTESIS VERDE.	29
CAPÍTULO 2. DESARROLLO EXPERIMENTAL.	31
2.1 MATERIALES Y MÉTODOS.....	31
2.2 SÍNTESIS DE ZnO.	31
2.2.1. PREPARACIÓN DE LA SOLUCIÓN DE ACETATO DE ZINC (ACZn). 32	
2.2.2. EXTRACCIÓN DE JUGO DE LIMÓN.....	32
2.2.3. PROCEDIMIENTO GENERAL DE LA SÍNTESIS DEL ZnO.	33
2.2.4. REDUCCIÓN DEL SOLVENTE.....	34
2.2.5. PURIFICACIÓN.....	34
2.2.6. SECADO Y OBTENCIÓN DE LOS POLVOS.....	35
2.2.7. TRATAMIENTO TÉRMICO.	36
CAPÍTULO 3. MÉTODOS DE CARACTERIZACIÓN.	37
3.1. ESPECTROSCOPIA POR DIFRACCIÓN DE RAYOS X.	37
3.1.1 VENTAJAS Y DESVENTAJAS DE LA ESPECTROSCOPIA DE RAYOS X.....	39
3.2. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO DE ALTA RESOLUCIÓN (HR-SEM).	40

3.2.1 VENTAJAS Y DESVENTAJAS DEL MICROSCOPIO ELECTRÓNICO DE BARRIDO.....	42
3.3. ESPECTROSCOPIA ULTRAVIOLETA VISIBLE UV-Vis	44
3.4. FOTOLUMINISCENCIA	46
3.5. ESPECTROSCOPIA DE DISPERSION DE ENERGIA.....	49
CAPITULO 4. RESULTADOS	51
4.1. DIFRACCION DE RAYOS X.....	51
4.2. ANALISIS MORFOLÓGICO A TRAVÉS DE HR-SEM Y COMPOSICIONAL POR EDS.....	55
4.2.1. ANALISIS HR-SEM.....	55
4.2.2. ANALISIS EDS.....	59
4.3. FOTOLUMINISCENCIA.....	64
CONCLUSIONES.....	73
BIBLIOGRAFIA	75

SÍNTESIS VERDE DE NANOPARTÍCULAS DE ZnO A PARTIR DE JUGO DE LIMÓN

PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA.

En la actualidad se ha visto de manera directa una grave afectación al medio ambiente por la contaminación desmedida del suelo, agua y aire a causa de las actividades del hombre a lo largo de la historia, siendo esta incrementada a partir de la revolución industrial con el uso del carbón para alimentar a las primeras máquinas de vapor. Relacionado a ello, esta problemática ha ido en aumento sumando nuevos factores, los cuales, se destacan las diferentes industrias de manera local, nacional e internacional. La contaminación del aire, agua y suelo causada por la industria de la transformación y del vestido, han afectado de manera directa al medio ambiente a través de la emisión de partículas a la atmosfera con altas concentraciones de contaminantes entre los cuales se destacan el monóxido de carbono, óxidos nitrosos, dióxido de azufre, y material emitido en forma de partículas (material particulado) los cuales al ser de difícil reducción por las altas cantidades emitidas, estas tienen un impacto adverso en la capa de ozono de forma tal que disminuye la funcionabilidad protectora contra la radiación solar llegando incluso a la eliminación parcial de esta barrera, así como también, en respuesta a estas altas emisiones, estos contaminantes llegan a acumularse en tal sentido que los rayos UV que llegan de forma directa a la tierra no permiten el retorno o salida de estos rayos en consecuencia a la alta densidad de la capa generada por estos contaminantes provocando así un aumento en las temperaturas anuales de forma creciente, siendo este fenómeno conocido como efecto invernadero. Otra fuente de desechos contaminantes que afecta gravemente al suelo es el desecho indiscriminado de productos químicos principalmente por el uso de fertilizantes, pesticidas, fármacos, plásticos, desechos fecales e industria química (producción de materiales) lo cual afecta el sistema microbiano presente en suelo encargado de regular las funciones de degradación y restauración de nutrientes, también, estos desechos contaminantes, afectan directamente al agua a través de la filtración hacia

los mantos acuíferos y desembocaduras de los ríos que llegan directamente a los océanos generando impactos ambientales en los ecosistemas acuáticos como lo es la flora y fauna por mencionar algunos.

Las prácticas antropogénicas han alterado tres cuartas partes de la superficie de la tierra, con más de un tercio dedicado exclusivamente a la producción agrícola y ganadera, siendo el mal uso de la tierra el principal factor que acelera la pérdida de biodiversidad sumando además el uso de pesticidas en las prácticas agrícolas [1]. Los sistemas agrícolas cuando no se gestionan de la manera correcta resultan ser la principal causa de la degradación del suelo [2] debido a las grandes cantidades de metales pesados como plomo, cadmio, cobalto, arsénico y plomo que ingresan al suelo a través de fertilizantes, riego, y disposición atmosférica causando la contaminación del suelo y las aguas subterráneas [3]. El uso anual de pesticidas para fines agrícolas en todo el mundo ha sido mayor a 2.5 millones de toneladas siendo China, Estados Unidos, Brasil y Argentina los países que más pesticidas y herbicidas usan, siendo este último la opción más viable para los países en desarrollo por su bajo costo y mecanismo de amplio espectro [1].

Con la aceleración de la urbanización y la transformación industrial, muchas empresas industriales han cerrado o reubicado dejando atrás muchos lugares potencialmente contaminados [4] [5] por lo que la identificación de estos sitios es un requisito previo y significativo para el control del riesgo ambiental [6] así como también para el desarrollo de investigaciones y tecnología a favor de la restauración y tratamiento de suelos degradados [2].

En función de las diferentes problemáticas en torno a la contaminación del suelo y del agua, el propósito de esta investigación será la reducción de contaminantes durante la obtención de materiales semiconductores eco amigables reduciendo con ello el uso de compuestos químicos contaminantes durante el proceso de obtención del material para su posible aplicación en la degradación de contaminantes orgánicos recalcitrantes presentes en las aguas residuales. Con este propósito, se plantea el uso de un proceso eco sustentable en el desarrollo de materiales y su aplicación como es el caso específico del ZnO que es un material totalmente inocuo

para el medio ambiente pero que en su producción se utilizan compuestos químicos que generan subproductos nocivos.

JUSTIFICACIÓN.

El uso de materiales verdes en la ruta de síntesis del ZnO reducirá de manera drástica los contaminantes como lo es el uso de solventes orgánicos y que, de igual manera, permitirá reducir el uso de precursores y con ello la generación de subproductos de desecho. También con esta propuesta se plantea la obtención del ZnO con morfología, estructura, tamaño y buenas propiedades ópticas reproducibles.

HIPÓTESIS.

El uso de jugo de limón como precursor verde en la síntesis de nanopartículas de ZnO nos permitirá obtener nanomateriales con características ópticas y morfológicas, reduciendo con ello el uso de compuestos químicos contaminantes generados como subproductos de reacción.

OBJETIVOS.

OBJETIVO GENERAL.

Obtención de nanopartículas de ZnO a través de una ruta verde utilizando el jugo de limón como precursor.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS.

- 1.- Optimizar la síntesis de las nanopartículas de ZnO a diferentes concentraciones de acetato de zinc (ACZn) utilizando jugo de limón como precursor.
- 2.- Caracterizar estructuralmente las nanopartículas de ZnO a través de difracción de rayos X (DRX).

3.- Determinar la morfología de las nanopartículas de ZnO a través de microscopía electrónica de barrido de alta resolución (HR-SEM).

4.- Delimitar la composición elemental de las nanopartículas de ZnO por espectroscopía de energía dispersiva (EDS).

5.- Identificar los defectos intrínsecos presentes en las nanopartículas de ZnO por fotoluminiscencia (FL).

6.- Correlacionar el efecto del tratamiento térmico sobre las propiedades estructurales, morfológicas y ópticas de las NPs de ZnO obtenidas por síntesis verde.

INTRODUCCIÓN.

La nanotecnología es una ciencia que aún está en proceso de desarrollo, la cual se refiere al estudio, análisis, estructuración, síntesis, diseño y operación de materiales a escalas moleculares los cuales son llamados nanomateriales. El término nanotecnología se deriva del prefijo griego “nano” que significa “enano” y en el campo de la ciencia se refiere a estructuras que equivalen a las mil millonésimas parte de algo [6] [7]. En los últimos años se ha prestado una gran atención a la nanotecnología, tanto así, que se han desarrollado estudios en diferentes campos como lo son la electrónica, medicina y el medio ambiente por mencionar algunos, aunque claro está, que dependiendo del tipo de partícula y sus características tendrán un efecto diferente en su aplicación. Dadas estas características, es necesario que las partículas obtenidas a esta escala sean reproducibles con tamaño, estructura y forma controlada [8].

La síntesis de nanomateriales puede dividirse de dos formas: los métodos tradicionales y los métodos verdes. Dentro de los métodos tradicionales existe el método sol-gel, deposición de vapor químico (CVD), síntesis hidrotermal, síntesis de ultrasonido, ablación laser y el Flame Spray Pyrolysis (FSP) por mencionar algunos. En la síntesis verde, los métodos más conocidos se caracterizan por ser del tipo "bottom-up", los cuales para la obtención del nanomaterial se basan a partir de bacterias, levaduras, hongos, especies de algas, extracto de plantas y frutas [8]. Se ha demostrado que el uso de nanopartículas sintetizadas ecológicamente se prefiere actualmente en comparación a los nanomateriales sintetizados de forma tradicional, debido al uso de una mayor cantidad de productos químicos para la producción de los mismos que pueden llegar a ser dañinos y tóxicos para la salud humana y el medio ambiente, sin mencionar que la producción de nanopartículas con excelentes propiedades ópticas y morfológicas sintetizadas de forma tradicional son particularmente costosas [9]

Los procesos de obtención de materiales a través de la síntesis verde, en su mayoría se han orientado en la obtención de óxidos metálicos basado a partir de

metales como el Oro (Au), Plata (Ag), Magnesio (Mg), Titanio (Ti), Aluminio (Al) y Zinc (Zn).

Debido a sus amplias aplicaciones e inocuidad, el ZnO es el material de mayor interés a nivel mundial por diversos grupos de investigación los cuales lo han obtenido por diferentes técnicas físicas y químicas [9]. Para comprender este enorme interés es necesario estudiar las propiedades intrínsecas del mismo. De acuerdo con la literatura es un nanomaterial multifuncional importante, que tiene una conductividad de tipo n, una banda prohibida directa de 3.37 eV a temperatura ambiente, buena estabilidad química, excelente estabilidad térmica y una alta energía de excitón (60 meV), una estructura hexagonal tipo Wurtzita, además de no ser tóxico, de bajo costo de producción, así como buenas propiedades ópticas y eléctricas [10].

Debido a las características anteriormente mencionadas que posee este óxido metálico, en el presente trabajo se plantea la obtención de nanopartículas de ZnO a través de una ruta verde de síntesis asistido por jugo de limón, controlando la morfología, tamaño, estructura y las propiedades ópticas del material, todo esto a diferentes concentraciones molares de ACZn usando como precursor verde el jugo de limón.

CAPÍTULO 1. ANTECEDENTES.

Las primeras ideas del término “nanotecnología” fueron por parte del físico Richard Feynman expuestas en 1959 en la Sociedad Americana de Física donde hizo inferencia sobre “la posibilidad de fabricar entes tan pequeños que hiciéramos lo que quisiéramos, que pudieran fabricar un objeto que maniobrara a ese nivel” siendo esta una comparación a lo que puede hacer una célula en el cuerpo de un ser vivo [6].

En la actualidad existe una gran diversidad de usos de nanomateriales dentro de nuestra vida cotidiana, por ejemplo, en la ropa, donde estos son utilizados para la captación de malos olores, así como en los bloqueadores solares y cremas los

cuales ayudan a estimular la dermis de tal forma que la protegen contra los rayos solares dañinos [6].

De manera general dentro de las aplicaciones que tienen los nanomateriales, estos pueden usarse en función a su forma (morfología), por ejemplo, en el uso de nanoredes aplicados a sensores de cámaras fotográficas y memorias de almacenamiento, los posibles tratamientos contra el cáncer, los nanotubos que pueden ser aplicados en pilas de combustible y en aparatos de bio imagen y finalmente los puntos cuánticos que son empleados en diodos electrónicos y láseres [8].

Todas estas partículas de diversas formas han sido descubiertas a través del tiempo de la mano con el avance en la tecnología que ha hecho posible su estudio, por ejemplo en 1986 fue difundido el libro titulado “máquinas de creación” escrito por Eric Drexler donde describió las bases para la construcción de materiales átomo por átomo, así mismo, por su parte, Louis Brus descubrió unos monocristales semiconductores coloidales, llamándolos puntos cuánticos, lo que lo llevo a ser reconocido como uno de los principales investigadores en el campo de la nanociencia a principios de la década de los 80’s [6].

Por otro lado, el físico japonés Sumio Iijima en 1991 descubrió y detalló la estructura atómica y la forma helicoidal de los nanotubos de carbono de paredes simples y múltiples, mientras que en 1993 Mounji y su grupo de investigación desarrollaron una síntesis de nanocristales coloidales semiconductores, siendo esta nanotecnología una de las pioneras en aplicarse a las ciencias biológicas [6].

En la odontología las Ag NP han sido utilizadas en instrumentos dentales y vendajes, así como también en la incorporación de Ag NP en latas de adhesivo ortodóntico lo que aumenta y mantiene la resistencia de la unión de cizallamiento de un adhesivo de ortodoncia y al mismo tiempo aumenta su resistencia a las bacterias. Las Ag NP podrían disminuir la colonización microbiana de los materiales de revestimiento. [9]

Todos estos materiales de tamaño nanométrico pueden obtenerse a través de diversos métodos o técnicas, algunas de ellas son demasiado sofisticados como lo es la epitaxia en fase líquida y el sputtering. De igual manera existen otras que por su simpleza han estado en auge en las últimas décadas como por ejemplo la técnica de baño químico, SILAR (success ion layer action reaction por sus siglas en inglés), sol-gel, coloides entre otros [8].

Los sistemas coloidales han sido utilizados como las técnicas más sobresalientes debido a las ventajas que estas ofrecen, las cuales se discutirán y se detallarán más adelante. Por sus características y naturaleza, el ZnO está identificada dentro de la familia de óxidos metálicos, tiene aplicaciones afines y se ha obtenido a través de diferentes técnicas incluyendo la coloidal.

1.1. ÓXIDOS METÁLICOS SEMICONDUCTORES.

Para comprender un poco las características que estos materiales comparten entre sí, motivo por el cual son comparados a través de diversas aplicaciones, en el apartado siguiente se detallaran de manera general algunas de esas características.

1.1.1. ESTRUCTURA Y GENERALIDADES DE TiO₂

Dentro de la nanoestructura de las nanopartículas de TiO₂ se desglosan 3 tipos de cristales polimórficos denominados como *Anatasa*, *Rutilo*, *Brookita* como se observa en la Figura 1.1., los cuales presentan un ancho de banda de material de 3.02, 3.2 y 2.96 eV respectivamente, el cual dependiendo de las condiciones de síntesis y tratamiento térmico es posible conseguir estos tipos de nanoestructuras. La fase Anatasa y Rutilo poseen estructuras cristalinas tetragonales, pero en cuanto a estabilidad, la fase rutilo es mucho más estable, en cambio la fase Brookita tiene una estructura ortorrómbica [11]. Es posible pasar de una fase a otra alterando las condiciones de control post síntesis como los cambios bruscos de temperatura, concentraciones del dopante, los cuales repercuten de manera directa sobre el tamaño y estructuras resultante [12]

Una de las características distintivas de las nanopartículas formadas por TiO_2 es su alta durabilidad mecánica, transparencia en la región visible y estabilidad química en medios acuosos (ácidos y básicos). Así mismo la disminución de tamaño de las nanopartículas influyen directamente en las propiedades ópticas tales como la banda prohibida, calidad cristalina, morfología y porosidad, así como también pasan de opacas a ser transparentes respecto a la radiación electromagnética en el espectro visible [13] [14].

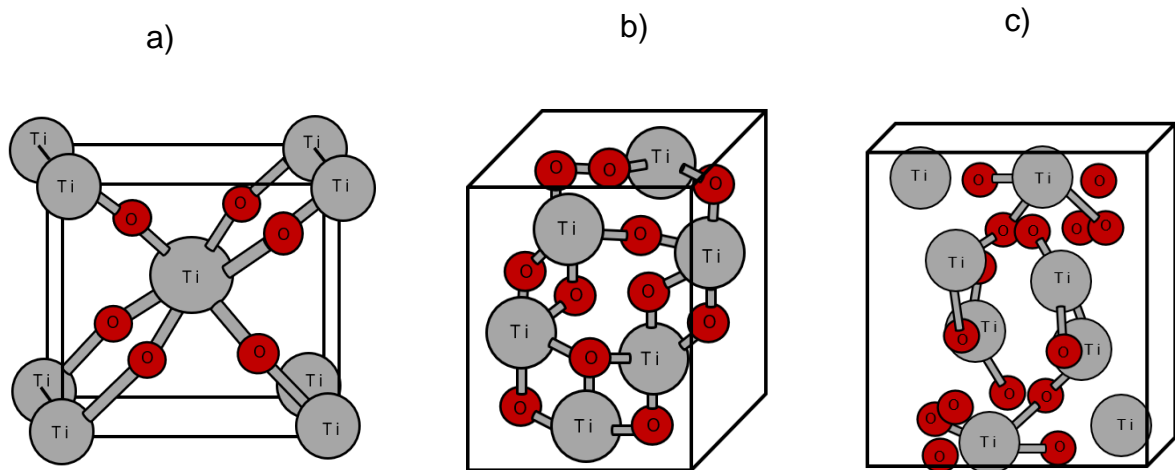


Figura 1.1. Estructura cristalográfica (a) Rutilo, (b) Anatasa, (c) Brookita existentes en TiO_2

1.1.2. ESTRUCTURA Y GENERALIDADES DE SnO_2

Dentro de la aplicación y el estudio de los nanomateriales, el SnO_2 ha sido uno de los principales óxidos metálicos más usados en los materiales semiconductores siendo este empleado comúnmente para dispositivos optoelectrónicos [15].

El óxido de estaño cuenta con una nanoestructura de tipo rutilo tetragonal con una banda prohibida que abarca el rango de 3.5 a 4.75 eV y una longitud de onda que va de los 306 a 326 nm [16] así mismo, tiene la característica de ser altamente reflectivo en la región infrarroja [17].

De forma general existen tres formas conocidas del óxido de estaño: SnO , SnO_2 , Sn_3O_4 (Figura 1.2.). El SnO es un semiconductor que cuenta con una banda prohibida de aproximada de 2.4 a 2.7 eV [18]. Las nanopartículas SnO_2 son del tipo

más abundante y termodinámicamente estable en condiciones ambientales mostrando una estructura rutilo tipo tetragonal que cuenta con una banda prohibida aproximada de 3.6 eV [19]. El Sn₃O₄ tiene una estructura en capas que se mantiene unida por fuerzas de Van der Waals compuesta por iones Sn (IV) y Sn (II) por lo que su estructura electrónica tiende a tener características tanto de SnO₂ como de SnO con una estructura ortorrómbica y una energía de banda prohibida de 2.0 eV lo que le permite tener una mayor absorción a la luz visible [20].

Sin embargo, esta banda prohibida y longitud de onda, puede estar directamente influenciado por varios factores tales como el pH de la solución, la concentración de los productos y la temperatura de calcinación [15] afectando también directamente con el tamaño de partícula que puede ir desde los 5 nm hasta los 50 nm, esto en función a las mismas condiciones de síntesis [21] [17].

Una vez conocidos al menos un par de estos óxidos metálicos es importante mencionar que como se detalla en la introducción, el material analizado y obtenido a través de la ruta verde de síntesis usando jugo de limón es el óxido de zinc el cual es a través de la técnica de coloides, esta técnica esta englobada dentro de la técnica de sol gel, por ello es importante distinguir las diferencias y/o las semejanzas de ambas, así como las ventajas y desventajas que estas técnicas ofrecen, los cuales se detallaran en las siguientes secciones.

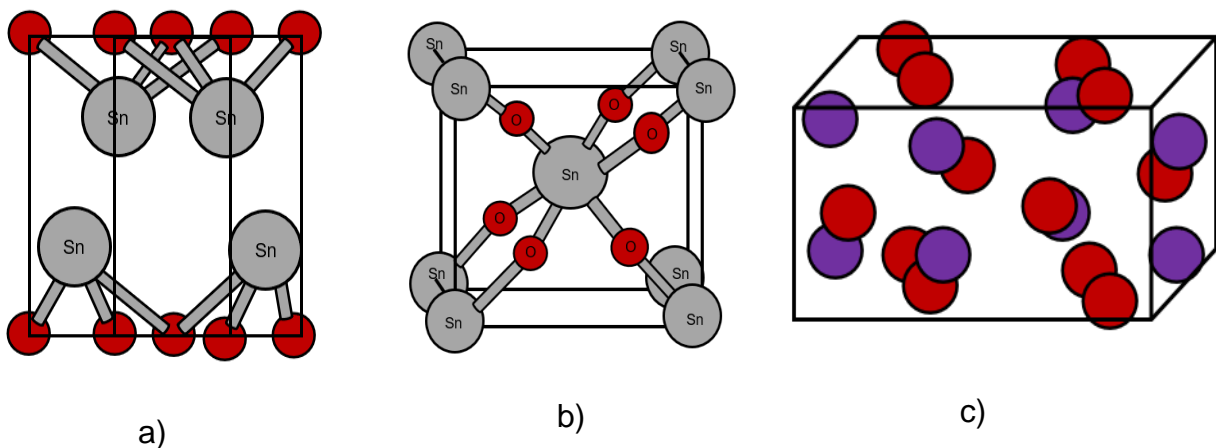


Figura 1.2. Estructura en las nanopartículas de SnO, SnO₂ y Sn₃O₄

1.1.3. ESTRUCTURA Y GENERALIDADES DE ZnO

Las nanopartículas de óxido de zinc tiene propiedades y características interesantes como los son su alta absorción a la radiación UV, fotoestabilidad y biodegradabilidad, por lo que lo hace un material atractivo en la elaboración de sensores, dispositivos semiconductores y la aplicación en estudios biomédicos [22].

Este material posee múltiples propiedades semiconductoras, piezoeléctricas y piroeléctricas. Aunado a ello, se han logrado sintetizar en diferentes morfologías a nivel nanométrico, tales como nanopeines, nanoanillos, nanoresortes, nanocables, nanoagujas, etc. Debido a esta gran variedad de nanoestructuras sintetizadas, es que el ZnO es considerado como uno de los materiales más prometedores para la obtención de estructuras factibles en múltiples aplicaciones en diversas áreas [23].

El ZnO es un semiconductor de alto interés en los grupos de investigación ya que posee una energía excitónica de 60 meV, una banda prohibida de 3.3 eV a 300 K, caracterizado por su alta calidad cristalina de fácil y económica producción. Este óxido metálico puede llegar a tener tres diferentes tipos de estructuras cristalinas: Wurtzita, Zinc Blenda y Rocksalt o sal gema (Figura 1.3.). La estructura Wurtzita se caracteriza por tener cuatro cationes rodeando los aniones presentes de la estructura de la misma, haciéndolo termodinámicamente estable a condiciones normales, así como también consta de carecer de una simetría cubica teniendo propiedades ópticas anisotrópicas. Respecto a la estructura Zinc blenda esta solo ha sido obtenida sobre sustratos cúbicos mientras que la estructura Rocksalt solo puede ser obtenida a presiones muy elevadas (GPa) [24] [25] [22].

El ZnO presenta 3 ventajas importantes en comparación con otros óxidos metálicos, primero un amplio ancho de banda haciéndolo un óxido metálico funcional en las regiones ultravioleta y visible. En segundo lugar, es un material piezoeléctrico, una propiedad importante para la construcción de sensores y como ultima ventaja el ZnO es biocompatible y bioseguro, haciéndolo compatible para aplicaciones biomédicas [22].

Existen reportes de síntesis de nanopartículas de ZnO con un tamaño medio que oscila entre 80 y 130 nm [26]. Así como una fuerte emisión banda a banda de 377 nm, en la región azul (440-480 nm) y en la región verde de 510-580 nm respectivamente [23].

Se ha descubierto que las nanopartículas de ZnO poseen una alta eficiencia fotocatalítica a comparación del TiO₂ [25].

Como ya se mencionó brevemente en las secciones anteriores los métodos de síntesis influyen de manera drástica en el material, así como también los tratamientos posteriores a la síntesis de este, como lo es el proceso de purificación y el tratamiento térmico. Por ello que es importante conocer las generalidades y las técnicas que han sido utilizadas por diversos autores y el resultado del producto obtenido a través de ellos.

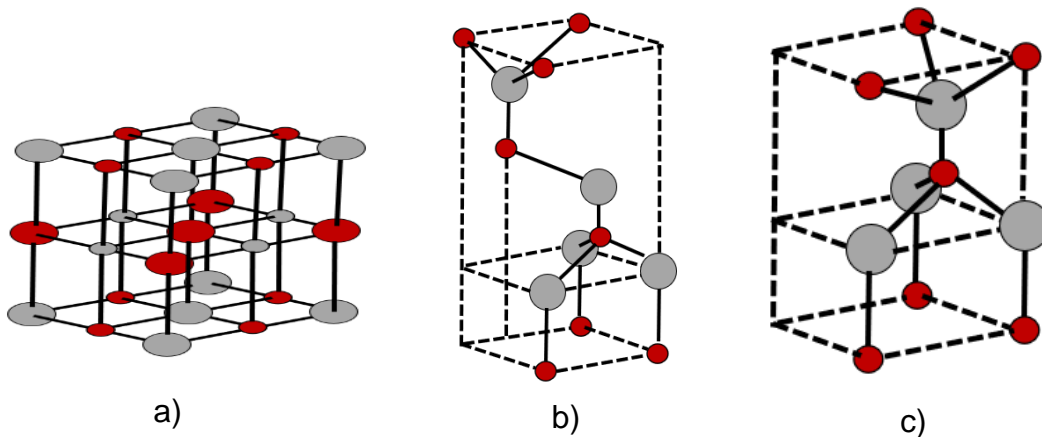


Figura 1.3. Estructuras cristalinas tipo (a) Rocksalt, (b) Zinc blenda, (c) Wurtzita del ZnO

1.2. TÉCNICA SOL-GEL.

El proceso sol-gel es también denominado una ruta de tipo coloide caracterizada por ser aplicada en síntesis de cerámicos usando una fase intermedia denominada sol o gel [27].

El estado sol es un líquido de partículas sólidas suspendidas en estado estable resistente a las fuerzas de gravedad para evitar que dichas partículas suspendidas lleguen al fondo [27].

El estado gel es una malla porosa de tres dimensiones interconectada capaz de expandirse siendo una limitante el medio que lo contiene. La formación de geles por partículas coloidales se denomina gel coloidal, pero si está formado por subcoloides se denomina polímero. El gel se caracteriza por el medio en que se encuentra, si se encuentra en un medio acuoso se le denomina acuagel, en cambio si está en un medio compuesto por alcohol se denomina alcolgel, pero si el agua es eliminada del medio en el que se encuentra se denomina aerogel [27].

El método sol-gel ha sido utilizado últimamente gracias a que es posible controlar la morfología y tamaño de partícula a temperaturas bajas, ahorrando costes energéticos, sin mencionar la obtención de una alta pureza y homogeneidad durante el proceso que se lleva a cabo [28].

Para la producción y síntesis de nanopartículas se han desarrollado diversos métodos a lo largo de los años, tal es el caso como el de depósito, en fase vapor, por aleación mecánica, plasma, electroquímicos y por último el sol-gel. Si bien es cierto que estos métodos tienen la misma capacidad de producir nanopartículas, la técnica de sol gel destaca entre todos ellos por su alta calidad, pureza y la facilidad de reproducir nanopartículas a gran escala, sin mencionar el ahorro energético que este conlleva por el bajo costo involucrado, dado que las condiciones de producción en cuanto a la temperatura son dentro de un rango de 70°C y 320°C en comparación con otros métodos en donde se necesitan temperaturas de hasta 3600°C y un ambiente controlado primordialmente [29].

El proceso de sol-gel es también conocido como un método químico húmedo. Este método es utilizado para sintetizar o producir diferentes nanoestructuras siendo comúnmente usado en óxidos metálicos como lo es el ZnO. En este método es necesario contar con un precursor disuelto en agua o alcohol el cual será sometido a un cambio de estado usando un tratamiento térmico o agitación mediante la hidrólisis o en su defecto alcoholisis si se emplea un alcohol como solvente, en esta técnica puede ocurrir un cambio de estado desde una solución hacia un gel [27].

En el proceso de obtención del producto final usando el método sol-gel las moléculas primarias (sol) llegan a convertirse en una molécula tridimensional pesada denominada gel. La conversión de sol a gel comúnmente puede lograrse cambiando las condiciones de pH, la concentración de la solución o cambiando las condiciones de secado del gel para obtener una porosidad nanométrica. Esta nano porosidad regularmente es usada para almacenar o agregar una sustancia dentro de las cavidades del producto aumentando la superficie específica y así mismo aumentando la tasa de compactación de la estructura durante el proceso de síntesis [29].

El gel obtenido cuenta con un cierto porcentaje de humedad o alcohol en su estructura en caso de haber usado un alcohol como solvente, por lo que es necesario someter la muestra a un tratamiento post-síntesis, comenzando por el proceso de secado dependiendo de las propiedades que se desea conseguir y su aplicación. Una vez terminado el proceso de secado los geles obtenidos se pulverizan, se calcinan y son caracterizados. El método sol-gel es un proceso rentable gracias a las bajas temperaturas de operación el cual permite tener un control sobre la estructura y composición química de la muestra por lo que las condiciones de operación en el proceso de secado influyen directamente en dichas propiedades [30].

Como ya se mencionó en este proceso se obtiene como producto final un sólido, formado gracias a la polimerización por medio de las uniones de moléculas oxido-metálicas con moléculas de agua o alcoholes. Existen parámetros que influyen directamente en el proceso sol-gel, como lo es la relación agua/alcóxido,

temperatura, tipo de disolvente, el tipo de precursor e inclusive en algunos casos el tipo de catalizadores que son normalmente empleados para acortar la velocidad de reacción en la hidrólisis, por lo que las variaciones en las condiciones de estos parámetros dan como resultado una variedad de materiales con tamaño y forma diferentes [31] [29].

Características de un precursor en el proceso de sol-gel.

- Deben ser solubles en agua en los medios de reacción
- Altamente reactivos para dar paso a la formación del gel
- Los alcóxidos son el precursor más común por su disponibilidad
- La selectividad del precursor debe ser acorde al fin de su uso

1.2.1. BREVIARIO DE RESULTADOS Y APLICACIONES DEL ÓXIDO DE Zn REPORTADOS POR OTROS AUTORES USANDO SOL-GEL.

La técnica sol-gel es un método simple de bajo costo utilizado para sintetizar nanopartículas de ZnO donde la formación del sol se da a través de un precursor de Zn mediante hidrólisis catalizada por un ácido o una base mientras que para la formación del gel tendría que proseguir a la condensación del sol previamente formado. Se ha encontrado que la influencia de la temperatura de calcinación influye de tal manera que las nanopartículas de ZnO sintetizadas aumentan de tamaño considerable con un mayor grado de aglomeración. La radiación ultrasónica durante la síntesis de nanopartículas mejora la pureza de las NPs y su propiedad óptica [32].

Aunque esta técnica se utiliza para la obtención de nanomateriales, en lo particular es comúnmente usada para el depósito de películas nanoestructuradas sobre diferentes sustratos.

1.2.1.1. PELÍCULAS.

Para la preparación de películas delgadas de óxido de zinc a través del método de sol-gel se ha observado un cierto grado de influencia en los parámetros de depósito y una disminución en el tamaño de cristal dando como resultado un gel más denso, así también se ha visto que la temperatura de recocido afecta el tamaño de cristal,

rugosidad y uniformidad, influyendo en la calidad de las películas resultantes [33]. Se han obtenido películas delgadas de ZnO sobre sustratos de vidrio por inmersión en gel obteniendo diferentes espesores y con una disminución el tamaño de grano de hasta 25.4 nm, con ello, se observó que se puede mejorar la cristalización de las películas con una estructura uniforme (SEM) y a medida que aumenta el espesor de las películas los bordes máximos de absorción tienden más hacia longitudes de onda más grandes y con ello también la banda prohibida disminuye. Se ha planteado que las películas de ZnO serian un reemplazo eficiente en los dispositivos de películas delgadas a base de platino, grafito promoviendo el desarrollo de nuevas tecnologías por su estructura de wurtzita, así como por sus características ópticas y eléctricas [34].

También se han obtenido películas delgadas nanoestructuradas de ZnO impurificadas con aluminio (Al) sobre sustratos de vidrio. El aluminio como dopante tiene efectos sobre la estructura cristalina, la morfología superficial y en las propiedades ópticas y eléctricas. Se observó que reduce el tamaño de grano comparado con el ZnO sin dopar de 70 nm a 10 nm y de 30 nm a 15 nm respectivamente, de igual manera disminuye el ancho de banda prohibida y con ello la transmitancia. En pocas palabras la mejora en la calidad cristalina influye directamente en la disminución de este ancho de banda desde 3.44 eV a 3.06 eV, observando con ello que se mejora la eficiencia fotocatalítica en comparación con las películas de ZnO únicamente [35].

Por otro lado, también se ha estudiado el efecto de la temperatura de recocido y la relación de concentración del dopante Al en películas delgadas de ZnO preparadas por este mismo método. Las películas obtenidas se trataron térmicamente a 300 °C, 400°C y 500 °C con una concentración de dopante de 3% y 5% en peso. Se determinó por análisis de rayos X que las películas presentaban una naturaleza policristalina con estructura de hexagonal wurtzita, con una banda prohibida de 3.37 eV el cual coincide con el valor de ZnO en bulto. Se concluye que existe una mejora en la cristalinidad y tamaño al aumentar la temperatura de recocido, al igual que un cambio en la morfología [36].

Además de las películas también ha sido posible la obtención de nanopartículas y de nanoestructuras por este método, como se resume a continuación.

1.2.1.2. NAOPARTÍCULAS Y NANOESTRUCTURAS.

Existen variedades de nanoestructuras de ZnO encontrados en forma de nano barras, nano tubos, nano espirales, nano anillos entre otros siendo la estructura de tipo varilla la mejor en comparación a la demás por su estructura unidimensional. Se ha sintetizado nanoestructuras ZnO en forma de varilla usando el acetato de zinc como precursor obteniéndose una morfología más suave en comparación con el nitrato de zinc [37]. A la par de la obtención de estas nanoestructuras, también ha sido posible tener nanopartículas usando sol-gel en donde a través de caracterizaciones como difracción de rayos X (DRX) se logró estimar el tamaño de cristal para las muestras preparados a 500°C por 3 h, del análisis de estos resultados se determinó que se tenía una estructura tipo wurtzita con un tamaño promedio de 20 nm. Con este análisis se demostró que con este método se pueden obtener materiales con excelentes características y sigue siendo uno de los más prometedores por la velocidad de generación de nanopartículas y por su bajo costo [38] [39].

Aunque han sido propuestas diversas aplicaciones para el ZnO, una de las más prometedoras y nuevas es la bioaplicación, es por ello que se ha estudiado la influencia del ZnO en la inhibición de bacterias Gram positivas, pero no de Gram negativas ni de levaduras, así como una actividad de inhibición similar contra la bacteria *Staphylococcus aureus* mostrando zonas de inhibición de hasta un 30% de efectividad, mostrando con ello que tienen una buena efectividad contra bacterias de tipo Gram positivas [40].

Al igual que todas las técnicas que se han utilizado en la obtención del ZnO este método también presentan ventajas y desventajas, los cuales se sintetizan en la siguiente sección.

1.2.1.3. VENTAJAS Y DESVENTAJAS DEL SOL-GEL EN PELÍCULAS Y EN PARTÍCULAS.

Tabla 1.1. Ventajas y desventajas del sol gel aplicado en películas y en partículas [41] [42].

TÉCNICA SOL-GEL	VENTAJAS	DESVENTAJAS
<i>PELICULAS</i>	El uso del método de inmersión facilita la formación de revestimientos en la formación de películas.	Dificultad en el secado
	Uso de pocas cantidades de precursores haciendo el proceso económico	Difícil eliminación de residuos no deseados
	No es necesario el uso de altas temperaturas, el proceso puede realizarse usando una temperatura ambiente.	Aparición de porosidades en películas por un mal control de la técnica.
	Creación de películas uniformes	-----
	Alta pureza	-----
	Homogeneidad	-----
	Bajo costo de inversión.	-----
<i>PARTICULAS</i>	Creación de una capa gruesa que evita la corrosión del material	Aparición de residuos no deseados como grupos hidroxilos
	Baja temperatura de síntesis	El proceso puede durar mucho tiempo
	Método económico, sencillo y eficiente	Uso de soluciones orgánicas que pueden resultar tóxicas.
	Crea un producto de alta pureza gracias a los precursores organometálicos	-----
	Fácil control de síntesis	-----

1.2.2. EFECTO DEL TRATAMIENTO TÉRMICO POSTERIOR A LA SÍNTESIS DEL MATERIAL OBTENIDO POR SOL-GEL.

Lo que se espera conseguir con el tratamiento térmico en la post síntesis de nanopartículas es mejorar la resistencia mecánica e hidrotérmica de la muestra

dando como resultado un incremento en la densidad de puentes químicos entre partículas y de igual forma controlar otros factores como la microestructura, tamaño de partícula, porosidad, grado de dispersión y área superficial tomando como una temperatura mínima de tratamiento de 500°C a 800°C [29].

Aunado a la técnica de sol-gel existe un proceso intermedio que con lleva a la formación de partículas dispersas en un medio (solución) los cuales son conocidos como coloides, este tema es de interés en el presente trabajo, ya que la técnica es la utilizada para la obtención del ZnO reportado y discutido más adelante.

1.3. TÉCNICA COLOIDAL.

El termino coloide procede de la raíz griega *kollas* que significa “que puede pegarse” y del sufijo -eides, que indica “semejanza”. Un coloide es el conjunto de dos o más componentes uniformemente distribuidos cuyas propiedades están vinculadas más por su aspecto físico que por su relación química teniendo propiedades totalmente diferentes en comparación a la de sus componentes que la integran siendo los factores de estas diferencias el tamaño de los componentes y las interfaces entre la fase dispersa y continua que afectan al sistema. Dentro de la mezcla coloidal por lo menos un componente debe tener un tamaño de entre 1 y 10^3 nm haciendo que dichas partículas no puedan distinguirse de los medios de dispersión por lo que el criterio que más hace referencia y que distingue a un coloide radica en el tamaño y su relación con la fase dispersa. [43]

Los coloides se pueden clasificar en 3 grupos

1. Dispersiones coloidales que son inestables termodinámicamente por su elevada energía libre superficial y que constituyen sistemas irreversibles, siendo una vez dada la separación de fases la reconstitución se dificulta.
2. Disoluciones reales de macromoléculas que son termodinámicamente estables y reversibles ya que se pueden reconstruir tras la separación de fases
3. Coloides de asociación, donde sus partículas de la fase dispersa están formadas por aglomeraciones de iones y moléculas. [43]

Tabla 1.2. Tipos de colides según el estado de la fase dispersa y del medio de dispersión [43]

		MEDIO DE DISPERSIÓN		
		GAS	LÍQUIDO	SOLIDO
FASE DISPERSA	GAS	No hay coloide. Los gases son solubles entre sí.	Espuma	Espuma solida
	LIQUIDO	Aerosol liquido	Emulsión	Gel
	SOLIDO	Aerosol solido	Suspensión sol.	Sol sólido.

El uso de sustancias coloidales puede verse aplicada en el día a día de las personas, aunque probablemente la gente no tenga conocimiento del uso de estos, por el ejemplo, se tiene aplicabilidad en pinturas, cerámicos, plásticos, telas, papel para fotografías, pegamentos, tintes, cementos, hule, cuero, jabones, lubricantes, detergentes, adhesivos, insecticidas, e incluso existen aplicaciones en el área de alimentos como en condimentos para alimentos, mantequilla, queso y otros productos alimenticios [44].

1.3.1. RESULTADOS Y APLICACIONES REPORTADOS POR OTROS AUTORES DEL OXIDO DE Zn USANDO SÍNTESIS COLOIDAL ASISTIDO POR PRECURSORES QUÍMICOS.

A través de la técnica coloidal se han sintetizado nanocristales de ZnO calentando acetilacetato de Zn (II) en ácido oleico siendo posteriormente analizadas con transmisión TEM y DLS mostrando un tamaño coloidal de los nanocristales de 7.4 nm infiriendo una buena dispersión en soluciones no polares como tolueno y hexano [45]. De la misma manera se han obtenido nano redes de ZnO a través del uso de acetato de Zn (ACZn) y monoetanolamina (MEA) obteniendo cristales coloidales las cuales son depositadas en monocapas. Debido a su excelente respuesta en el UV se ha propuesto su aplicación como sensores y dispositivos optoelectrónicos. Estas nanoredes estaban compuestas primordialmente por esferas coloidales de 200 nm

de diámetro con una composición hexagonal de poros circulares tipo panal el cual muestra buenas propiedades a la foto respuesta espectral ubicado en el UV [46].

Otro de los precursores químicos que se han utilizado para la síntesis de sólidos coloidales compuestos por ZnO/MgO es el ACZn haciéndolo reaccionar con hidróxido de sodio (NaOH) en un medio alcohólico. A través de esta técnica se lograron obtener partículas de ZnO con un diámetro promedio entre 300 nm y 400 nm, los cuales fueron recubiertas con MgO mostrando un incremento en el diámetro de 2 nm con forma casi esféricas haciendo de este material prometedor como material fotocatalítico [47]. Aunque en la referencia anterior se obtienen cuasi esferas del óxido de zinc a través de la mezcla con otro reactivo, se ha demostrado que es posible obtener esferas coloidales monodispersas con la reacción entre ACZn y dietilenglicol siendo posible modificar sus propiedades a través de un tratamiento térmico post síntesis, permitiendo con ello su aplicación en el área de fotocatalisis mostrando buenos resultados de degradación [48].

Se estudiaron películas delgadas de ZnO dopado con Cd con diferentes concentraciones de cadmio preparado mediante la técnica coloidal asociadas con recubrimiento de inmersión sobre sustratos de vidrio. Se usó acetato deshidratado, acetato de cadmio, metanol y etanolamina como principios de fabricación, disolvente y estabilizador, respectivamente. Las películas exhibieron una transmitancia de rango visible de 800 nm y absorción de 375 nm con una absorción fundamental de 3.2eV [49].

También se ha estudiado al ZnO relacionado con el impacto bactericida empleando Ag, ZnO y AgZnO mixto coloidal teniendo como línea de investigación la infección de líneas celulares de macrófagos humanos y determinar la capacidad para eliminar bacterias fagocitadas usando ZnO NP. Se determinó un espectro de absorción de 420 nm y 350 nm con tamaño promedio de NP de 13 nm y 4 nm de ZnO teniendo efectos positivos contra bacterias como la tuberculosis en comparación con las Ag NP los cuales no mostraron efectos antituberculosos [50].

Un estudio sobre la fotoluminiscencia de nanopartículas de ZnO preparadas a baja temperatura usando el método coloidal pudo formar nanocristales a una

temperatura de 150°C con un tamaño promedio de entre 8 nm y 20 nm, así como el grado de luminiscencia dependía de la temperatura de recocido de entre 300°C y 900°C mostrando una gran diferencia entre sus emisiones UV a esas temperaturas y del tamaño de las nanopartículas [51].

1.3.2. EFECTO DEL TRATAMIENTO TERMICO POSTERIOR A LA SINTESIS DEL MATERIAL DE LOS COLOIDES.

Una variable que es necesario controlar durante el proceso de obtención de nanomateriales, es la temperatura. Los cambios de temperatura durante la síntesis o posterior a ella, ofrecen la oportunidad de poder modificar las propiedades morfológicas del material, con ello la reducción durante la síntesis o el aumento del tamaño del cristalito obtenido por tratamiento post síntesis [52] [53].

Por ello es necesario comprender algunos términos comunes en los sistemas coloidales, como lo es nucleación y purificación.

1.4. NUCLEACIÓN.

Este término se puede referir como: “la formación de cristales a través de un proceso de formación de redes cristalinas primarias con un orden geométrico definido o a partir de una forma inicial parcial dando como resultado una forma desordenada”. El proceso de cristalización inicia cuando un compuesto, resultado de una reacción de precipitación en su forma pura, experimenta un descenso en su temperatura dando lugar a una fase cristalina, coexistiendo con la fase líquida del medio y que a través de la energía libre de Gibbs es como se explica este equilibrio termodinámico. Dentro del proceso de cristalización existen dos procesos diferentes que ocurren al mismo tiempo: la nucleación y el crecimiento de cristales. Dentro del proceso de nucleación, esta puede ser homogénea o heterogénea, donde la nucleación homogénea se presenta cuando se forman fases cristalinas en núcleos de la misma composición en función a la adición sucesiva de moléculas desde la fase líquida a causa de las rápidas fluctuaciones de densidad y energía por lo que para que pueda formarse este proceso es necesario superar la barrera energética de la entalpia libre

de Gibbs. Siendo el proceso contrario, la nucleación heterogénea que es la formación de fases cristalinas en núcleos de diferente composición siendo la barrera procedente de la energía libre de Gibbs es menor [54].

Para poder controlar e inducir los procesos de nucleación y obtener la forma y tamaño deseado es necesario contar con un agente nucleador, por lo que se deben tomar diferentes consideraciones para obtener el resultado esperado [54]

- a) El nucleador debe tener solubilidad en vidrio y contar con una resistencia a elevadas temperaturas, por lo que la relación entre la solubilidad y la temperatura deben ser directamente proporcionales.
- b) Contar con una rápida nucleación y baja energía de activación
- c) Las partículas catalizadoras deben crecer fácilmente con una baja energía de activación
- d) Baja energía de interface entre las partículas nucleantes
- e) Relación existente entre las estructuras cristalinas del catalizador y precipitado.

La teoría de apantallamiento iónico de Wely dicta que la viscosidad y la energía de activación de la nucleación son directamente proporcionales en función a las fuerzas interatómicas y la polaridad de los iones. Algunos agentes nucleadores de mayor confianza dentro del campo de las nanopartículas y que son característicos por tener iones de elevada polaridad son el TiO_2 , ZrO_2 , SnO_2 , ZnO , así como algunos fosfatos y arseniatos [54].

1.5. EFECTO DE LA PURIFICACIÓN EN PARTÍCULAS SINTETIZADAS.

Los procesos de síntesis verde en óxidos metálicos se han caracterizado por sus procesos de producción simple, bajo costo en materia prima, compatibilidad y más aún, al ser amigables con el medio ambiente, por lo que se han desarrollado diferentes métodos de producción de nanopartículas usando diferentes óxidos metálicos y así mismo, diferentes formas de obtención de estos, lo cual se ve

reflejado en una gran variedad de tamaños y morfologías en la caracterización de nanopartículas [55].

Uno de los factores que influyen en el tamaño y morfología en la síntesis de nanopartículas es el tratamiento post síntesis que se le da previamente a realizar su respectiva caracterización, siendo uno de estos factores la purificación el cual normalmente es común usar una centrifugación, siendo este proceso el más comúnmente usado [56]. El proceso de purificación en la síntesis de nanopartículas es usado para inducir o generar propiedades nuevas en los nanomateriales que se está siendo estudiado [57]. Algunos métodos comúnmente usados en la purificación a escala laboratorio son diálisis, filtración de flujo cruzado, filtración de gel, evaporación a presión reducida y ultra centrifugación [58], siendo la ultra centrifugación la más usada por su practicidad. En un proceso de purificación por centrifugación, usar una RPM bajo suele ser utilizado para eliminar partículas grandes y una centrifugación a alta RPM suele ser usada para la eliminación de nanopartículas con densidad ligeramente más alta que la del agua dando lugar a que las nanopartículas queden al fondo del sobrenadante del vaso de muestra [59].

Existen métodos de purificación llamados “procesos de acortamiento” los cuales tienen que ver con un tratamiento oxidativo en medios ácidos, estas nanopartículas son sometidas junto con medios ácidos para reducir la longitud o tamaño de estos generando una degradación oxidativa de los enlaces C-C dando lugar a la creación de varios grupos carboxílicos los cuales ayudan a: la eliminación de impurezas presentes en las nanopartículas, incrementando en cierto grado la intensidad de ancho de banda, así como también, se llega a ver reflejado una disminución en el peso de la muestra estudiada. En caso de aumentar el grado o intensidad de la purificación, se puede llegar a provocar la degradación o eliminación completa del material [57]

1.6. RESULTADOS Y APLICACIONES REPORTADOS POR OTROS AUTORES DEL ÓXIDO DE Zn POR SÍNTESIS COLOIDAL ASISTIDO POR PRECURSORES VERDES.

La síntesis verde en comparación con el método sol-gel evaluando su actividad microbiana demostró ser superior al método químico, se analizaron cepas bacterianas incluidas *B. subtilis*, *S. aureus* y *S. typhimurim* y contra cepas de hongos tales como *A. niger*, *F. oxysporum* y *P. digitatum*, por lo que la inhibición fue mucho más favorable para la síntesis verde así como también la capacidad de biodegradación, biocompatibilidad, baja toxicidad, rigidez y absorción hacen que el uso de nanopartículas de ZnO en el campo de la medicina sea bastante prometedor así como también en el campo de la farmacéutica [60].

El óxido de zinc es uno de los materiales más utilizados últimamente tanto para aplicaciones médicas y farmacéuticas como para productos de consumo. La obtención de nanopartículas de óxido de zinc puede generarse partir de métodos químicos tales como el método sol-gel, precipitación química, deposición química de vapor, métodos hidrotermales y de microondas. Si bien el uso de estos métodos es confiable en la obtención de nanopartículas de cualquier óxido metálico, no son del todo métodos seguros, dada la patogenicidad que puede llegarse a presentar durante o después de la síntesis siendo los residuos generados la principal causa de esta condición sin mencionar los controles de temperatura y presión elevadas de difícil manejo. Es por ello por lo que la síntesis verde o biosíntesis es una de las mejores opciones a la hora de sintetizar nanopartículas teniendo como principales ventajas la reducción de los tiempos de reacción, la nula o poca generación de residuos patogénicos o contaminantes, así como su fácil control de temperatura y presión en las condiciones de la síntesis [61]

Uno de tantos estudios en la aplicación de síntesis verde de nanopartículas es la investigación en la elaboración de antibióticos. Se ha registrado que el uso de nanopartículas elaboradas a partir del extracto de aloe vera (hojas) tiene una inhibición bacteriana considerable siendo esta inhibición de crecimiento microbiano proporcional a la concentración del ZnO contra bacterias *E. coli*, *P. aeruginosa* y *S.*

areus tomando en cuenta que estas últimas dos han presentado resistencia a la meticilina (antibiótico). El registro de la caracterización de las NP obtenidas por aloe vera reportaron una absorción de 300 nm a 500 nm teniendo un desplazamiento hacia la región azul al aumentar la concentración de aloe vera en un 50% obteniendo con ello una estructura hexagonal tipo wurtzita de 15 nm con morfología variada de tipo esféricas y hexagonales [61]. De igual manera existen reportes asociados a la inhibición bacteriana enfocado a la tuberculosis usando nanopartículas de óxido de zinc sintetizadas a partir de plantas asiáticas como la “*Limonia acidissima L*” o también conocida como manzana de madera. Las NP reportadas mostraron un pico máximo de emisión en 374 nm teniendo una morfología monodispersa esférica con tamaño que oscilaba de los 12 nm a los 53 nm. La característica inhibidora de las NP de ZnO mostraron una reducción bacteriana que variaba de los 12 µg/ml a 100 µg/ml en comparación a los antibióticos estándar que son comúnmente empleados en el tratamiento de la tuberculosis (pirazinamida y ciprofloxacina) dado que solo alcanzaron concentraciones de inhibición de 3.12 µg/ml. En relación con los resultados que se obtuvieron de la inhibición microbiana usando un agente orgánico se puede decir que las NP de óxido de zinc a base de manzana de madera son un prometedor fármaco alternativo para el tratamiento de enfermedades infecciosas [62]. La inhibición en el crecimiento bacteriano puede atribuirse al daño en la membrana celular de las bacterias y a la extrusión del contenido citoplasmático, por lo tanto, es posible inferir que, a menor tamaño de las nanopartículas sintetizadas, se tendrá una mejor penetración celular y daño en la membrana [63].

La actividad fotocatalítica de las NP de óxido de zinc es otro de los enfoques de estudio del óxido metálico siendo el campo de aplicación la elaboración de sensores, células solares, dispositivos de memoria, diodos emisores de luz UV, etc. Existen investigaciones que comparan la actividad fotocatalítica de ZnO NP sintetizadas a base de extracto de hojas de menta contra otros métodos de síntesis no biológicos siendo el caso el método hidrotérmal. Esta actividad fotocatalítica se evaluó usando la fotodegradación de rojo de metilo como modelo de estudio donde se concluyó que la tasa de fotodegradación en las nanopartículas sintetizadas biológicamente mostraron una degradación de rojo de metilo del 92.45% en

comparación a la degradación de las NP obtenidas por método hidrotermal donde solo se obtuvo una degradación del 67.45% demostrando así la superioridad en la actividad fotocatalítica de degradación en las nanopartículas biosintetizadas. Las NP biosintetizadas mostraron ciertas características como un pico de absorción agudo de 375 nm y banda prohibida de 3.07 eV (valor inferior a estudios reportados con anterioridad) con morfología tipo varilla y variación de tamaño que oscilaba entre los 50 a 180 nm [64].

Otro de los enfoques de estudio en la biosíntesis de nanopartículas de óxido de zinc ha sido el estudio de sus efectos contra la diabetes. Se utilizaron ratones albinos experimentales en los cuales les fue proporcionado una dieta rica en grasas y sacarosa durante 28 días monitoreando la cantidad de glucosa en sangre periódicamente todos los días en ayunas para su posterior sacrificio y disección de tejidos selectivos. El estudio está enfocado en el análisis antidiabético usando nanopartículas sintetizadas con flor de jamaica a dos diferentes temperaturas y su relación con el efecto antidiabético (60°C y 100°C). Se observó una mejora significativa en el nivel de glucosa en sangre en los tejidos de los ratones mostrando una disminución del 59.58% y del 48.27% respectivamente por lo que una explicación en la diferencia del porcentaje antidiabético puede deberse al tamaño de partícula obtenido (12-46 nm y 190-250 nm). Se cree que esta diferencia en el tamaño de partícula fue crucial en la penetración celular de los tejidos para la reducción de los niveles de glucosa en sangre [65].

1.7. VENTAJAS Y DESVENTAJAS EN LA SÍNTESIS VERDE DE PARTICULAS.

Tabla 1.3. Ventajas y desventajas en la síntesis verde de nanopartículas [31].

VENTAJAS	DESVENTAJAS
Costos de preparación sencillos y baratos	Por su tamaño, puede provocar problemas de inhalación dando lugar a posibles enfermedades respiratorias.
Preparación eficiente y respetuosa con el medio ambiente.	La síntesis verde es de mucho menor uso a comparación en campo de investigación de la química aplicada.
Creación de solventes amigables con el medio ambiente.	Escasez en investigaciones sobre el impacto ambiental provocado por el uso de nanopartículas.
El tamaño y morfología por síntesis verde es de buena calidad	
Reducción de residuos causados por la síntesis	
No requieren altas temperaturas	
Se promueve el uso de materias primas renovables	
Simple reproducibilidad y creación a gran escala.	

LOS 12 PRINCIPIOS DE LA SÍNTESIS VERDE.

Esta filosofía de trabajo fue propuesta por Paul Anastas y Jhon Warner en el año 1998 siendo desarrollada originalmente para ofrecer un marco de referencia para crear un producto o proceso químico más ecológico. Estos principios se desglosan a continuación.

1.- Prevención de residuos. Es mejor prevenir los residuos que tratar o limpiar los residuos después de que se hayan creado.

2.- Economía del átomo. Los métodos sintéticos deben diseñarse para maximizar la incorporación de todos los materiales utilizados en el proceso para el producto final

3.- Síntesis de sustancias químicas menos peligrosas. Siempre que sea posible los métodos sintéticos deben diseñarse para usar y generar sustancias que posean poca o ninguna toxicidad para la salud humana y el medio ambiente.

4.- Diseño de productos químicos más seguros. Los productos químicos deben diseñarse para preservar la eficacia de la función y reducir la toxicidad

5.- Disolventes y auxiliares más seguros. El uso de sustancias auxiliares debe ser innecesario siempre que sea posible e inócuo cuando sean utilizados.

6.- Diseño para la eficiencia energética. Los requisitos energéticos deben reconocerse por sus impactos ambientales y económicos y deben minimizarse. Los métodos sintéticos deben realizarse a temperatura y presión ambiental.

7.- Uso de materias primas renovables. Una materia prima debe ser renovable siempre que sea técnica y económicamente viable.

8.- Reducir derivados. La derivación innecesaria debe minimizarse o evitarse si es posible porque tales pasos requieren reactivos adicionales y pueden generar desperdicio.

9.- Catálisis. Los reactivos catalíticos más selectivos son superiores a los reactivos estequiométricos.

10.- Diseño para la degradación. Los productos químicos deben diseñarse de modo que al final de su función se descompongan en productos de degradación inocuos y no persistan en el medio ambiente

11.- Análisis de tiempo real de la contaminación. Es necesario desarrollar más metodologías analíticas para permitir el monitoreo y control en tiempo real durante el proceso antes de la formación de sustancias peligrosas.

12.- Química inherentemente más segura para la prevención de accidentes. Las sustancias y la forma de una sustancia utilizadas en un proceso químico deben elegirse para minimizar el potencial de accidentes químicos, incluidas liberaciones, explosiones e incendios.

CAPÍTULO 2. DESARROLLO EXPERIMENTAL.

En el presente capítulo se detalla el proceso experimental para la síntesis de nanopartículas de ZnO producidas a diferentes concentraciones del precursor de Zn, siendo este variado en un rango de 0.1M, 0.2M, 0.3M y 0.4M, esto con el fin de analizar y estudiar la estructura, morfología, cristalinidad, forma, tamaño y características ópticas al momento de usar jugo de limón como reactivo en la reacción de precipitación. Para ello se enlistan de manera general los materiales y métodos utilizados en las siguientes secciones.

2.1 MATERIALES Y MÉTODOS.

1. Matraz de 2 bocas esmerilado
2. Probeta de 100 ml
3. Refrigerante
4. Bomba de reflujo con 2 mangueras
5. Soporte universal con 2 pinzas
6. Parrilla de calentamiento
7. Termómetro
8. Corcho
9. Acetato de zinc
10. Papel filtro
11. Exprimidor para limones
12. Embudo

2.2 SÍNTESIS DE ZnO.

Para el proceso de síntesis de las nanopartículas de ZnO como producto eco ambiental se propone un proceso que consta de varias etapas las cuales se detallan a continuación.

2.2.1. PREPARACIÓN DE LA SOLUCIÓN DE ACETATO DE ZINC (ACZn).

Para esta sección es necesario emplear el uso de acetato de zinc como reactivo precursor del ion metálico a diferentes pesos los cuales están directamente a una concentración molar (0.1M, 0.2M, 0.3M, 0.4M), es por ello por lo que se procedió con los siguientes cálculos para saber los pesos necesarios a medir para la generación de la síntesis en función a la molaridad donde el volumen empleado donde se lleva a cabo la reacción es de 50 ml de etanol teniendo como agente precursor para la generación de las nanopartículas un volumen de 50 ml de jugo de limón.

Tabla 2.1. Relación molar-másica en la síntesis de nanopartículas usando ACZn

$n = \frac{M}{L}$ (1)			
$m = \frac{mol}{PM}$ (2)			
$PM_{ACZn} = 219.50 \frac{g}{mol}$ (3)			
0.1M	0.2M	0.3M	0.4M
0.005 mol	0.01 mol	0.015 mol	0.02 mol
1.0975 g	2.195 g	3.2925 g	4.39 g

2.2.2. EXTRACCIÓN DE JUGO DE LIMÓN.

Este proceso se llevó a cabo con limones procedentes de la zona de Michoacán con la característica de que estos limones eran sin semilla (*Citrus latifolia*). Se realizó un procedimiento de lavado con agua, jabón y un enjuague con agua destilada seguido del corte y exprimido. Posterior a ello la separación del zumo y del jugo fue realizada a través de filtración y decantación. Una vez terminada la separación se midió la cantidad de jugo extraído con una probeta de 100 ml obteniendo el volumen de jugo necesario para la síntesis. Finalmente, se procedió con el almacenamiento y refrigeración del jugo obtenido y así poder ser usado para futuras síntesis. El procedimiento general de esta etapa se resume en la Figura 2.1.

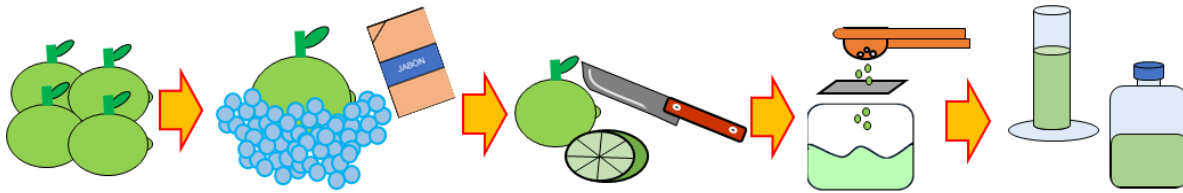


Figura 2.1. Representación general para la obtención del jugo de limón

2.2.3. PROCEDIMIENTO GENERAL DE LA SÍNTESIS DEL ZnO.

Para esta etapa, se realizó el montaje del equipo a usar para la obtención de la síntesis de nanopartículas como se muestra en la Figura 2.2. Con los pesos calculados para cada concentración se procedió a preparar las soluciones de ACZn a usar dependiendo la concentración molar dentro de un matraz de dos bocas esmerilado a una temperatura de 65°C con agitación, siendo esta la temperatura óptima para la generación de la reacción de síntesis. Una vez terminada la reacción, se detiene la temperatura y agitación, posterior a ello se reposa la solución para su sedimentación y enfriamiento del mismo.

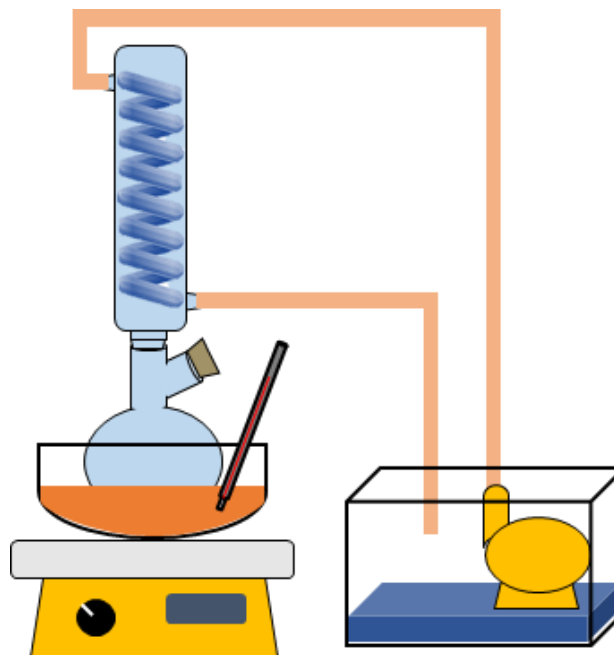


Figura 2.2 Montaje de equipo para la obtención de nanopartículas

2.2.4. REDUCCIÓN DEL SOLVENTE.

Posterior a la síntesis, a la solución obtenida, se le reduce el compuesto sobrenadante obteniendo únicamente las nanopartículas, las cuales serán sometidas al proceso de purificación (Figura 2.3).

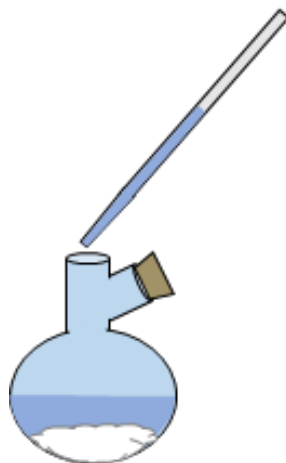


Figura 2.3. Reducción del solvente y compuesto sobrenadante

2.2.5. PURIFICACIÓN.

Después del proceso de reducción procedemos a la purificación de las nanopartículas con la ayuda de una centrifuga donde la primera purificación, es decir, la purificación 1 se lleva a cabo con la recuperación de las nanopartículas del proceso de reducción del solvente, siendo estas depositadas en frascos Eppendorf (L1). Después de terminar la centrifugación se prosigue con la purificación 2 (L2), el cual se lleva a cabo repitiendo el mismo proceso que en L1 con la adición de etanol hasta la mitad junto con una agitación para poder de nuevo redispersar las nanopartículas en el medio y ser sometidos de nuevo a centrifugación, este proceso se repitió para L3 y L4 respectivamente (Figura 2.4).

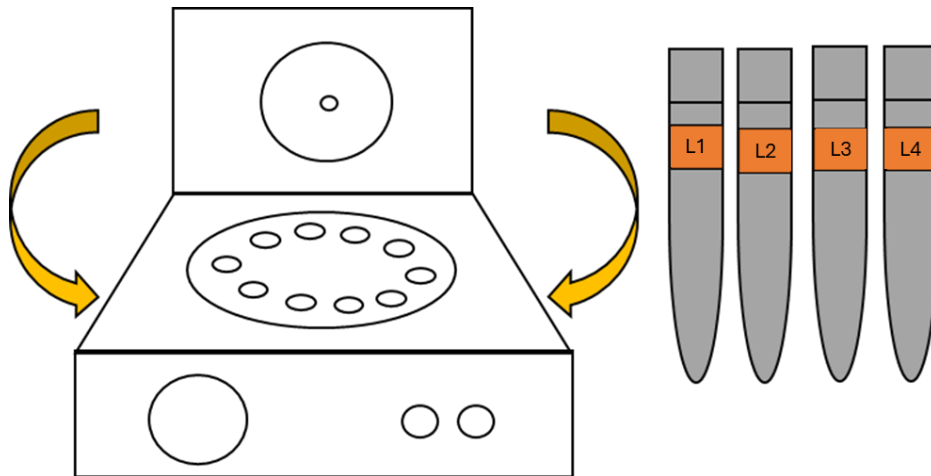


Figura 2.4. Reducción del compuesto sobrenadante

2.2.6. SECADO Y OBTENCIÓN DE LOS POLVOS.

Después de terminado los procesos L1, L2, L3, L4 las nanopartículas recuperadas fueron depositadas en vaso de precipitado adicionando una capa de papel parafilm que cubría la parte superior del vaso con una cierta cantidad de orificios para evitar al mínimo la entrada de agentes externos como polvo y partículas externas que puedan contaminar la muestra para su posterior reposo (Figura 2.5), hasta esperar que el etanol aún contenido en las nanopartículas se evapore y la muestra seque a temperatura ambiente. Después de que la muestra secó se recupera y etiqueta.

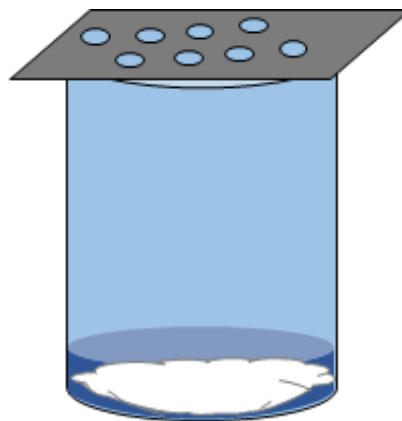


Figura 2.5. Vaso con ZnO NP tapado con parafilm perforado.

2.2.7. TRATAMIENTO TÉRMICO.

Las nanopartículas se ponen en crisoles de cerámica y se meten por 1 h en una mufla para su tratamiento térmico en aire sometidas a una temperatura de 500 °C (Figura 2.6). Un indicativo de un buen tratamiento térmico es el color de la muestra, el cual transcurrido un cierto tiempo dentro de la mufla adquiere un color cenizo oscuro, sin embargo, al continuar con el tratamiento la muestra adquiere una tonalidad blanca grisácea, indicativo de una correcta reducción de subproductos de la muestra.

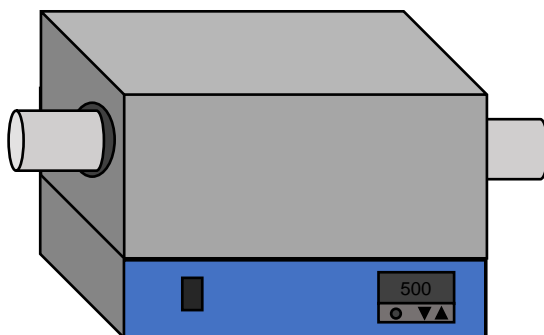


Figura 2.6. Esquema de mufla empleada en el tratamiento térmico.

CAPÍTULO 3. MÉTODOS DE CARACTERIZACIÓN.

Para la determinación de las propiedades de las nanopartículas obtenidas en el presente trabajo de tesis, se utilizaron equipos (técnicas) de caracterización especializados. En el presente capítulo se abordan algunas generalidades de dichas técnicas.

3.1. ESPECTROSCOPIA POR DIFRACCIÓN DE RAYOS X.

Los rayos X también son conocidos como radiación electromagnética de onda corta cuya longitud de onda va desde 1 Å hasta 10 nm, aunque cabe recalcar que la espectroscopía de rayos X convencional solo ocupa la región de 0.1 a 25 Å. Estos rayos X son creados normalmente a través de un flujo alto de electrones dentro de un tubo al vacío produciendo un espectro continuo y otro no continuo [66].

La radiación continua es usada por la fuente de haz de electrones dando como resultado a una serie de colisiones entre los electrones y los átomos del material por analizar. En cada colisión, el electrón reduce su velocidad produciendo un fotón de energía de rayos X teniendo como punto máximo de liberación de energía el producto de la desaceleración de los electrones en forma instantánea [66].

Cuando un haz de rayos X atraviesa una fina película de materia su intensidad y la potencia tienden a caer, por lo que el efecto de la dispersión para todos los componentes es comúnmente pequeño y se puede minimizar en aquellas longitudes de onda donde se tiene una absorción apreciable. Una característica de los espectros de absorción de rayos X es la presencia de discontinuidades agudas, llamadas discontinuidades de absorción a longitudes de onda ligeramente superiores al máximo de absorción. La absorción de un fotón de rayos X es el resultado de la expulsión los electrones más internos de un átomo, así como también la producción de un ion excitado por lo que este fenómeno se puede interpretar usando la ley de Beer-Lambert. La ley de Beer es usada en cualquier proceso que implique el uso de absorción de rayos X siendo expresada de la siguiente manera (Ecuación 1) [66]

$$\ln \frac{P_0}{P} = \rho \mu_M \quad (1)$$

Donde P es la potencia de la radiación emitida y P₀ la potencia de la radiación incidente, ρ es referida a la densidad de la muestra y μ_M es el coeficiente de absorción masico siendo una función aditiva de las fracciones en peso del componente dentro de la muestra. En la figura 3.1 se presenta como ejemplo, un diagrama representativo al espectro de absorción del tetrahidrofurano y al hexano [66]

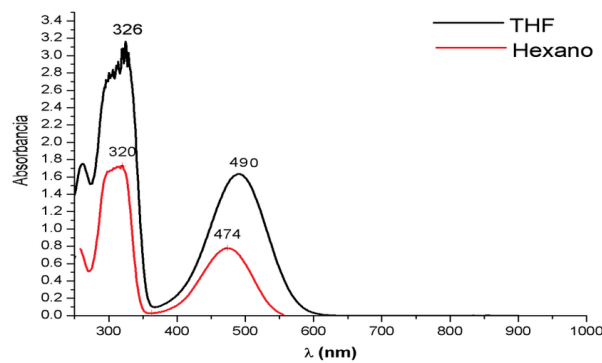


Figura 3.1. Diagrama de un espectro de absorción

Cuando los rayos X son dispersados por el entorno ordenado de un cristal se presentan fenómenos constructivos y destructivos entre los rayos generados dando como resultado el fenómeno de difracción. Este fenómeno es descrito por la ley de Bragg (Ecuación 2) el cual dicta que cuando un rayo X es proyectado desde cualquier ángulo y toca la superficie de un cristal, una parte será dispersada por los átomos formados en la superficie, pero la porción no dispersada alcanzará la segunda capa del cristal provocando nuevamente una fracción dispersa que alcanzará la tercera capa del cristal. Este efecto que se modifica en función a la capa penetrada se denomina difracción del haz de luz. [66]

$$n\lambda = 2d \operatorname{sen}\theta \quad (2)$$

En la ley de Bragg, “n” es un número entero en relación directa con la longitud de onda aplicada, θ el ángulo de incidencia, d es la distancia interplanar del cristal y λ

es la longitud de onda. La figura 3.2 muestra el fenómeno relacionado con la difracción de rayos X. [66]

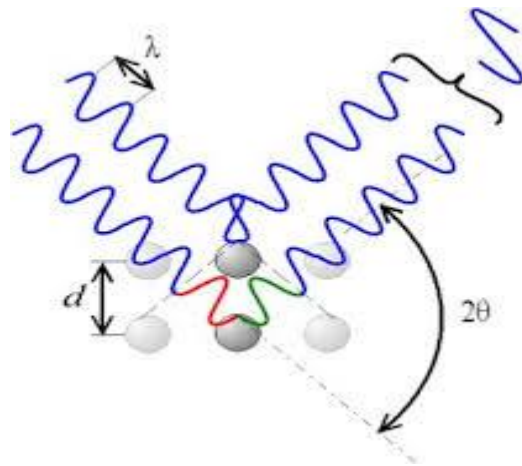


Figura 3.2. Fenómeno de difracción de rayos X.

3.1.1 VENTAJAS Y DESVENTAJAS DE LA ESPECTROSCOPIA DE RAYOS X

VENTAJAS

- Preparación mínima de las muestras.
- Alto contraste para sólidos cristalinos con la capacidad de distinguir estructuras.
- Útil en cuantificación de mezclas.
- Alta precisión de la intensidad, tratamiento y reducción de los datos.

DESVENTAJAS

- Baja resolución en longitudes de onda corta [66].

Aunada a la técnica para la identificación de los materiales anteriormente mencionada, tenemos otra técnica la cual complementa a esta, la microscopía electrónica de barrido. Esta técnica nos permite la posibilidad de obtener más detalles de las muestras analizadas, a continuación, se detallan algunas generalidades de ello.

3.2. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO DE ALTA RESOLUCIÓN (HR-SEM).

La capacidad del ojo humano para poder distinguir detalles de objetos pequeños está limitada a una distancia de 1 mm por lo que, a lo largo de la historia, se han creado objetos que nos permiten distinguir estos detalles a una escala más pequeña como lo son la lupa y el microscopio. La capacidad de un instrumento para distinguir estos detalles incluso a escala nanométrica no está limitada por la capacidad de la lente o la calidad de los materiales, si no por la naturaleza ondulatoria de la luz visible. En la década de los 20's se reportaron algunos estudios sobre el comportamiento de los electrones al ser sometidos a campos magnéticos el cual era similar al de la luz visible en espejos y lentes usando un alto voltaje, siendo esto la base del funcionamiento de un microscopio electrónico de barrido lo que nos permite observar muestras con una resolución de 4 nanómetros y ampliaciones de hasta 300,000x con la condición de que dicha muestra de estudio tengan ciertas características antes de ser analizadas entre ellas deben de estar limpias, secas, poseer resistencia al vacío y una buena conductividad eléctrica [67].

El microscopio electrónico (SEM) tiene dentro de sus componentes una columna tipo cañón compuesta de un filamento emisor de electrones elaborada comúnmente de tungsteno el cual ayudara a proyectar un haz de electrones con una energía que va desde 5 kV hasta 30 kV dentro de una cámara de alto vacío de aproximadamente 10^{-7} Torr junto con una placa de platina, siendo este el lugar donde será colocada la muestra con un controlador para que esta pieza pueda moverse en tres dimensiones y así poder seleccionar la orientación y eje deseado. Este haz de electrones es canalizado y focalizada por una serie de lentes electrónicos semi angulares los cuales estarán apuntando a la muestra de interés donde existirá una interacción entre la muestra y los electrones emitidos, por lo que cabe resaltar que el diámetro del haz de electrones enfocada en la muestra es determinante en la resolución de la imagen teniendo como unidad de medición los nanómetros o en su defecto Angstroms. La capacidad del flujo de electrones para incidir sobre la muestra esta limitada a la profundidad que tiene sobre la misma, contando normalmente con una

profundidad de 100 nm para poder identificar la morfología de la muestra (Figura 3.3) [67].

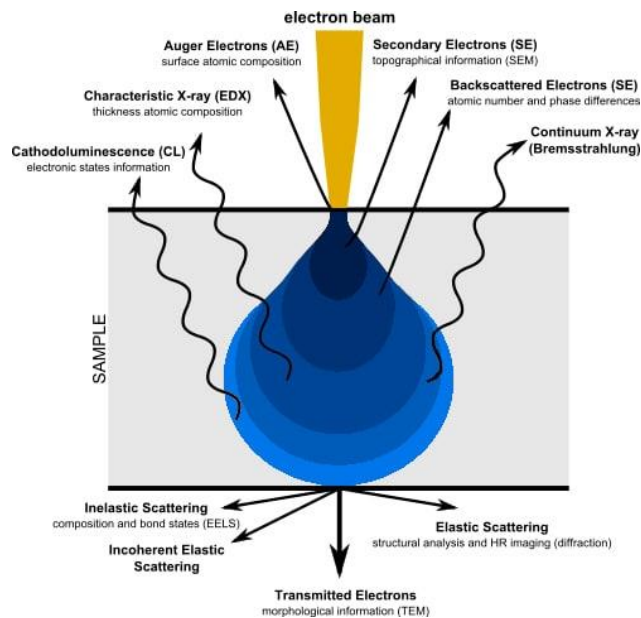


Figura 3.3. Interacción entre el haz de electrones con la muestra.

Las señales emitidas por la interacción entre el haz electrónico y la muestra para poder lograr la formación de imágenes pueden ser clasificadas en 3 tipos [68].

1. Señales con comportamiento de onda electromagnética, como los son los rayos x y la catodoluminiscencia.
2. Señales formadas por electrones, siendo clasificados como electrones de tipo reflejados, secundarios, transmitidos y absorbidos.
3. Señales de fuerza electromotriz asociada a muestras semiconductoras.

La interacción entre el haz de electrones junto con la muestra y sus componentes será procesada con la ayuda de un detector que captará esas señales para así ser analizadas y proyectadas en el monitor [67]. Este detector debe satisfacer ciertos principios para poder obtener la mejor imagen posible [68].

1. Alta sensibilidad. Las señales emitidas deben ser captadas entre un rango de 1 pA (10^{-12}) y 1 nA (10^{-9}), lo que equivaldría a 10^6 y 10^9 e⁻ por segundo.

2. Capacidad a los cambios en la intensidad de las señales en función a las velocidades de barrido, recurriendo a una frecuencia de 1 MHz y hasta 30 MHz para poder emitir la imagen al monitor.
3. Capacidad de trabajar a un rango sin pérdida de linealidad en amplitudes de onda de 100:1 o más.
4. Eficiencia en la calidad de las imágenes siendo capaz de procesar las señales en gran parte del área de la muestra.
5. Capacidad de funcionamiento de alta resolución en función a la distancia requerida
6. Estabilidad y soporte a los cambios de presiones de vacío-aire y de luz-oscuridad.

3.2.1 VENTAJAS Y DESVENTAJAS DEL MICROSCOPIO ELECTRÓNICO DE BARRIDO.

VENTAJAS

- Simpleza en interpretación de imágenes
- Permite observar estructuras y formas de la muestra
- A mayor voltaje de aceleración mayor será la resolución
- El uso de las lentes da mayor sensibilidad para detectar todo rasgo topográfico de la muestra. [69] [70].

DESVENTAJAS.

- Uso de alto vacío de entre 0.2 a 2 Torr
- Debe existir una preparación previa para análisis de muestras biológicas lo cual altera la resolución de la imagen debido a la presencia de humedad o contaminantes. [69] [70]

Dado que los fundamentos entre el análisis SEM y TEM son similares, existen características y condiciones de operación que las distinguen entre sí [68].

Tabla 3.1. Tabla comparativa entre el análisis SEM y TEM.

TEM	SEM
Uso de alto vacío	Uso de alto vacío
Haz de electrones estático	Haz de electrones móvil
Haz de electrones no puntual	Haz de electrones puntual
Necesidad de secciones ultrafinas	Muestras integrales
Electrones transmitidos	Electrones secundarios
Lente proyectora	Ausencia de lente proyectora
Imagen de dos dimensiones	Imagen de tres dimensiones
Resoluciones de .5 nm	Resoluciones de 10 nm
Contraste químico de la muestra	Contraste no químico de la muestra

3.3. ESPECTROSCOPIA ULTRAVIOLETA VISIBLE UV-Vis

La luminiscencia es un fenómeno físico donde ciertos compuestos o materiales presentan radiación electromagnética provocado por un agente externo el cual provoca un estado de excitación en los materiales. Estos agentes externos están relacionados con una determinada energía, que al entrar en contacto con la muestra de estudio puede generar diferentes niveles de fluorescencia y una forma de distinguir estos niveles es por medio de sus espectros de excitación, los cuales brindan información de sus propiedades ópticas (absorción, transmisión y dispersión) al ser expuestos a una fuente de radiación UV [71].

La espectroscopía UV-Vis es muy utilizada principalmente en diversas áreas de la investigación como la química, bioquímica, química molecular y principalmente en el estudio de los materiales. [71]

La espectrofotometría UV-Vis es una técnica utilizada para medir la absorbancia en las regiones ultravioleta y visible mediante un haz de luz que incide sobre la muestra de estudio permitiendo la absorción de esta y así mismo provocar la transición de moléculas del estado fundamental al estado excitado, logrando así la medición de la intensidad de la luz absorbida por la molécula [72]. Las longitudes de onda de las radiaciones que una molécula puede absorber y la eficiencia con la que se absorben dependen de la estructura atómica y de las condiciones del medio (pH, temperatura, fuerza iónica). Cuando la luz es absorbida por una molécula se origina un salto desde un estado energético basal (E1) a un estado de mayor energía (E2) absorbiendo solamente la energía que permita el salto al estado excitado, por lo que la absorción que una molécula puede presentar a distintas longitudes de onda se le conoce como espectro de absorción (Figura 3.4). En espectrofotometría de absorbancia se utilizan las regiones del ultravioleta siendo la UV cercano a 195-400 nm y la región visible cubre un rango de 400 a 780 nm. La absorbancia dependerá de la distancia que atraviesa la luz a través de la solución del cromóforo y de la concentración de este [73].

La ley de Beer-Lambert establece que la cantidad de energía que absorbe una solución es proporcional al paso de luz y a la concentración. En pocas palabras, una solución más concentrada absorbe más luz que una diluida (Ecuación 3)

$$A = \epsilon dc \quad (3)$$

Donde ϵ = absorptividad molar, d = paso de luz y c = concentración.

La absorptividad molar es una constante física única de la muestra que está relacionada con la capacidad de la muestra de absorber luz a una determinada longitud de onda teniendo unidades de $\frac{L}{mol\ cm}$ [74].

En cuanto a las partes básicas que integra un equipo de espectroscopía UV-vis se encuentra una fuente de luz, normalmente de deuterio o tungsteno de bajo voltaje puesto que contienen una mayor estabilidad, direccionalidad, distribución de energía continua y una larga vida útil. Otra parte del equipo es un monocromador cuya función principal es separar el espectro de luz usando normalmente una rejilla dispersora de luz o igualmente un prisma. La función de los sensores es la de convertir la radiación lumínica en señal eléctrica por el bombardeo de fotones al sensor [75].

Algunos ejemplos de aplicaciones que tiene la espectroscopía UV-VIS son la medición de contaminantes presentes en el agua, estudios relacionados con el cuerpo humano, características de sustancias aplicados en la industria como el tipo de grupos funcionales presentes, determinación de metales en compuestos, cuantificación de calor de las muestras entre otras [75] [76].

Dentro de las limitaciones de la espectroscopía se encuentra el uso de aplicable a líquidos y soluciones, sin embargo, el uso a líquidos en suspensión, la veracidad de los resultados será poco confiable debido a la presencia de partículas sólidas en el sistema [77].

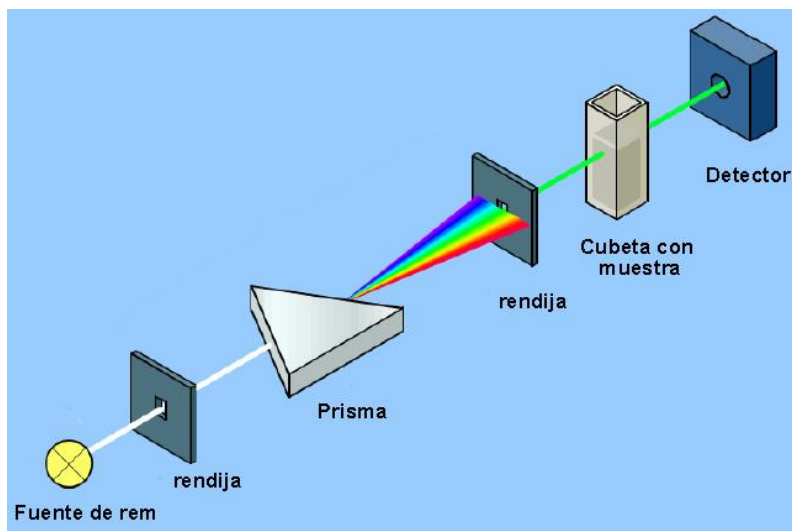


Figura 3.4. Esquema representativo del proceso durante una espectroscopía UV-Vis

Finalmente, otra técnica muy útil para la caracterización de materiales y con ello poder determinar las propiedades ópticas intrínsecas del mismo es la fotoluminiscencia, esta técnica complementa a las anteriormente descritas en el presente trabajo.

3.4. FOTOLUMINISCENCIA

Desde el inicio de la humanidad se tenía consciencia de que algunos animales e insectos tenían la capacidad de brillar en la oscuridad, siendo este fenómeno un evento de gran curiosidad para las personas que llegaban a verlos. Los chinos fueron las primeras personas en documentar fenómenos luminiscentes en los animales, principalmente de luciérnagas y gusanos a principios del 1500 a 100 a.C. y así como en la antigua china estudiaron dicho fenómeno, también en la antigua Grecia, el filósofo Aristóteles presentó interés en su libro “De Coloribus” al identificar como algunos peces cuando se descomponían emitían cierta luz en algunas partes de dichos animales [78]. Estos fenómenos naturales de emisión de luz se producían a condiciones normales de temperatura sin la necesidad de inducir alguna fuente de calor por lo que este fenómeno también se le conoce como luz fría [67]. No fue

hasta que en 1852 el físico inglés George Stokes definió el fenómeno como luminiscencia [78].

La luminiscencia tiene como raíz del latín *lumen-inis* cuyo significado es luz y -encia por lo que, en definición a este fenómeno, es la capacidad que tienen algunos materiales de emitir luz sin la necesidad de utilizar una fuente de calor o ignición siendo visible principalmente en la oscuridad. Algunos animales y plantas tienen la capacidad de generar luz propia como es el caso de las luciérnagas, algunas maderas, gusanos e insectos y así mismo este fenómeno también puede verse en algunos minerales y rocas como lo son el uranio y sulfuros metálicos e inclusive las mismas auroras boreales son un ejemplo de clásico de luminiscencia [79]. Históricamente la luminiscencia se ha utilizado como una nueva forma de producir fuentes de luz e iluminación a través del desarrollo de nuevas tecnologías tanto así que se dejó a un lado el uso del fuego como única fuente de iluminación dando paso a lo que hoy en día se conoce como luz artificial teniendo como ejemplo la luz LED (luminiscencia artificial), lámparas de neón, aplicado con a ello a dispositivos electrónicos como lo son los televisores y pantallas fluoroscópicas de rayos X, entre otros [79] [80].

Existen algunos tipos de materiales que tienen la capacidad de emitir luz, cuando estos son expuestos a una fuente de excitación, a este tipo de fotoluminiscencia recibe por nombre fotoluminiscencia intrínseca, esto es producido gracias al tipo de estructura electrónica del material, y a las transiciones electrónicas que se dan a través de las bandas de valencia y de conducción. Algunos ejemplos de estos materiales son el arseniuro de galio (GaAs), fosforo de indio (InP), sulfuro de cadmio (CdS) y óxido de zinc (ZnO), etc. Así mismo los materiales que presentan luminiscencia por la adición intensional de impurezas metálicas, se denomina fotoluminiscencia extrínseca. [80]

La luminiscencia se define como la desexcitación de los átomos o moléculas causada por la emisión de fotones. La luminiscencia se puede clasificar de acuerdo con las formas de excitación de las moléculas y átomos entre las cuales destacan: la electroluminiscencia, quimioluminiscencia, bioluminiscencia, bioluminiscencia,

sonoluminiscencia, incandescencia, magnetoluminiscencia y la fotoluminiscencia [81]

La fotoluminiscencia usa una pequeña muestra en donde es necesario incidir un haz de luz de tipo monocromático esto con el fin de que la cantidad de fotones de baja energía emitidos a la muestra tengan la mayor cantidad de energía necesaria para poder causar un estado de excitación por fotoluminiscencia esto con el fin de poder identificar concentraciones de impurezas de hasta 10^{12} cm^{-3} . Normalmente en este tipo de equipos es necesario el uso de un láser constituido por zafiro con capacidad de emitir una longitud de onda de entre 700 y 1050 nm (Figura 3.5.) [81]

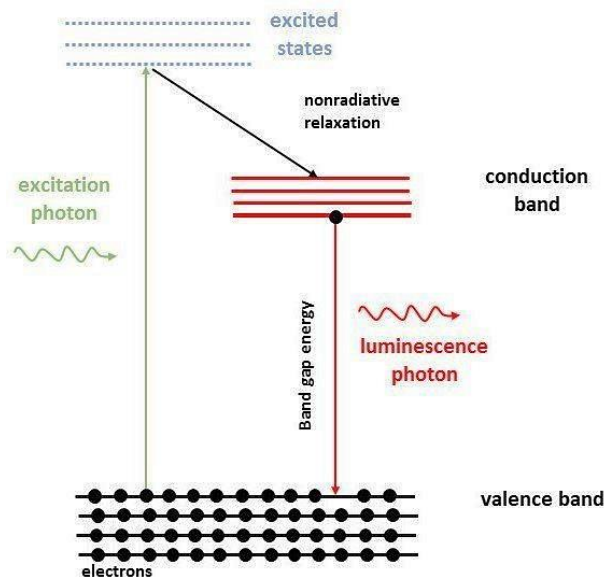


Figura 3.5. Proceso de fotoluminiscencia.

3.5. ESPECTROSCOPIA DE DISPERSION DE ENERGIA.

El análisis SEM tiene como principal peculiaridad identificar la morfología y características físicas de la muestra de estudio usando una iluminación de electrones y lentes electromagnéticas lo que permite generar una imagen ampliada a varios aumentos de la muestra de estudio. Así mismo, al conocer la morfología de las muestras, es posible además conocer la composición de las mismas por lo que la técnica complementaria para este análisis es la espectroscopía de dispersión de energía (EDS) el cual, usando un flujo continuo de electrones provocará una desexcitación de electrones dando lugar a la creación de huecos en los distintos niveles atómicos comenzando desde los niveles más bajos a los más altos de la muestra y como respuesta a esos huecos generados, al reemplazo de otro electrón de nivel superior hacia el hueco generado (Figura 3.6) [82]

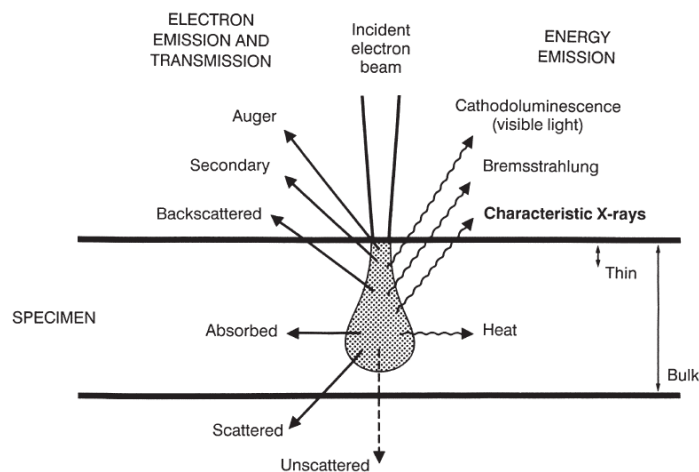


Figura 3.6. Nivel de profundidad del flujo de electrones para la cuantificación elemental [86]

Esta generación de huecos y movimiento de electrones en los distintos niveles de atómicos da como resultado una liberación de energía característica o específica para cada nivel atómico de la muestra de estudio cuantificada como una longitud de onda específica, por lo tanto, la energía liberada es cuantificable [83].

El equipo de medición EDS realiza un análisis comparativo de energía de la muestra de estudio con los posibles elementos presentes contenidos dentro de la muestra

dando lugar a un listado de estos componentes con sus respectivas cantidades que pueden estar presentes dentro del material [83].

Esta representación cualitativa y cuantitativa de los componentes dentro del material normalmente está representado por una serie de picos relacionados con las radiaciones características de los mismos sin embargo esta representación energética también está relacionada con la cantidad presente en la muestra viéndose reflejado es la intensidad del pico [84].

Una de las limitaciones comunes en este método de espectroscopía es la no identificación de elementos más ligeros que el boro, por lo que a veces puede ser algo problemático debido a que es muy común encontrar grandes cantidades de hidrogeno en muestras naturales y artificiales [85].

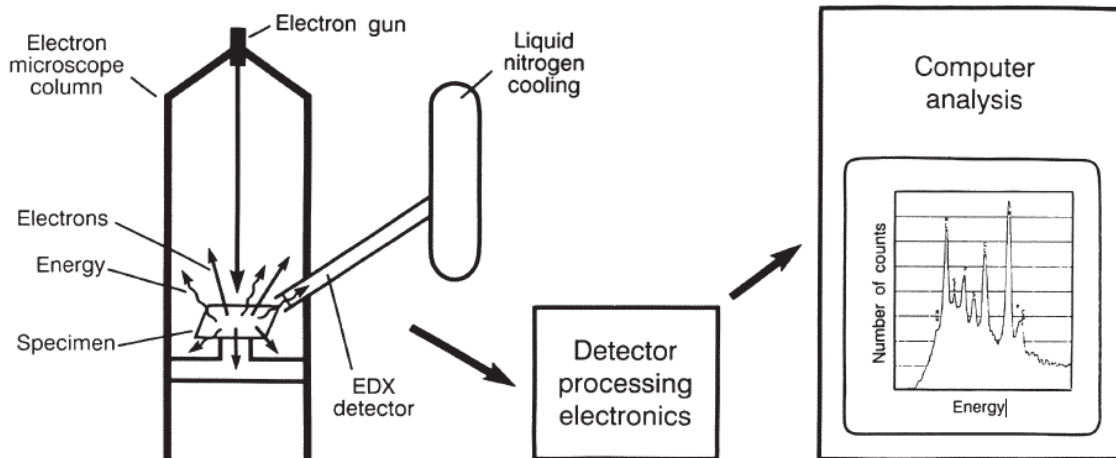


Figura 3.7. Diagrama de componentes generales de un equipo de análisis de EDS [86]

CAPITULO 4. RESULTADOS

Para la síntesis de NP de ZnO del presente trabajo de tesis, se estudió el uso de una fuente natural siguiendo con ello un proceso de síntesis verde, junto a ello se varió la concentración del acetato de zinc. Dadas las diferentes concentraciones por las cuales la síntesis fue realizada, la necesidad de determinar las características, composición y estructuras intrínsecas del material en función a la concentración es el enfoque de estudio en este trabajo, por lo que fue necesario someter la muestra a diferentes técnicas de caracterización por lo que la interpretación de resultados de las diferentes caracterizaciones se detalla a continuación. Cabe mencionar que la caracterización a través del análisis UV-Vis detallada en el capítulo anterior, no fue realizada, esto por detalles técnicos de funcionamiento del equipo.

4.1. DIFRACCIÓN DE RAYOS X

En el estudio realizado para la determinación de la naturaleza cristalina de las muestras sintetizadas fue posible obtener los patrones cristalinos correspondientes para cada muestra, la cuales fueron nombradas como L1, L1R, L2, L2R, L3, L3R, L4 y L4R. En el caso de las muestras que sufrieron un tratamiento térmico se les agrega la letra (R) en su etiquetado como ya se mencionó en el apartado experimental. A partir de los patrones de difracción fue posible determinar las direcciones (h, k, l) en 2 teta grados, siendo estos muy cercanos a los reportados en la literatura para el ZnO, estos valores son reportados como 31.770, 34.422, 36.253, 47.539, 56.603, 62.864, 66.380, 67.963, 69.100, 72.562, 76.955, 81.370 y 89.773 los cuales están relacionados con las orientaciones: (100) (002) (101) (102) (110) (103) (200) (112) (201) (004) (202) (104) (203) correspondiente a la tarjeta de identificación JCPDS 36–1451. Del análisis de estos patrones respecto a las orientaciones cristalinas, se confirma la estructura hexagonal tipo wurtzita presente en las muestras sin y con tratamiento térmico los cuales se presentan en la Figura 4.1 y Figura 4.2 respectivamente, así mismo, también es posible confirmar esta estructura en la literatura relacionada con la síntesis de NP de ZnO. En el caso de las muestras que no fueron sometidas a tratamiento térmico (Figura 4.1.), el patrón de difracción muestra otros picos de difracción que no corresponden a la estructura

del ZnO, sin embargo aun así es posible identificar los picos característicos y orientaciones referentes al óxido de zinc y con ello fue posible calcular el tamaño de cristal de cada una de ellos, por lo que los picos adicionales encontrados en las muestras sin someter a tratamiento térmico posiblemente se deban a compuestos orgánicos generados durante el proceso de síntesis y que podrían estar relacionados con los componentes que contiene el jugo de limón extraído..

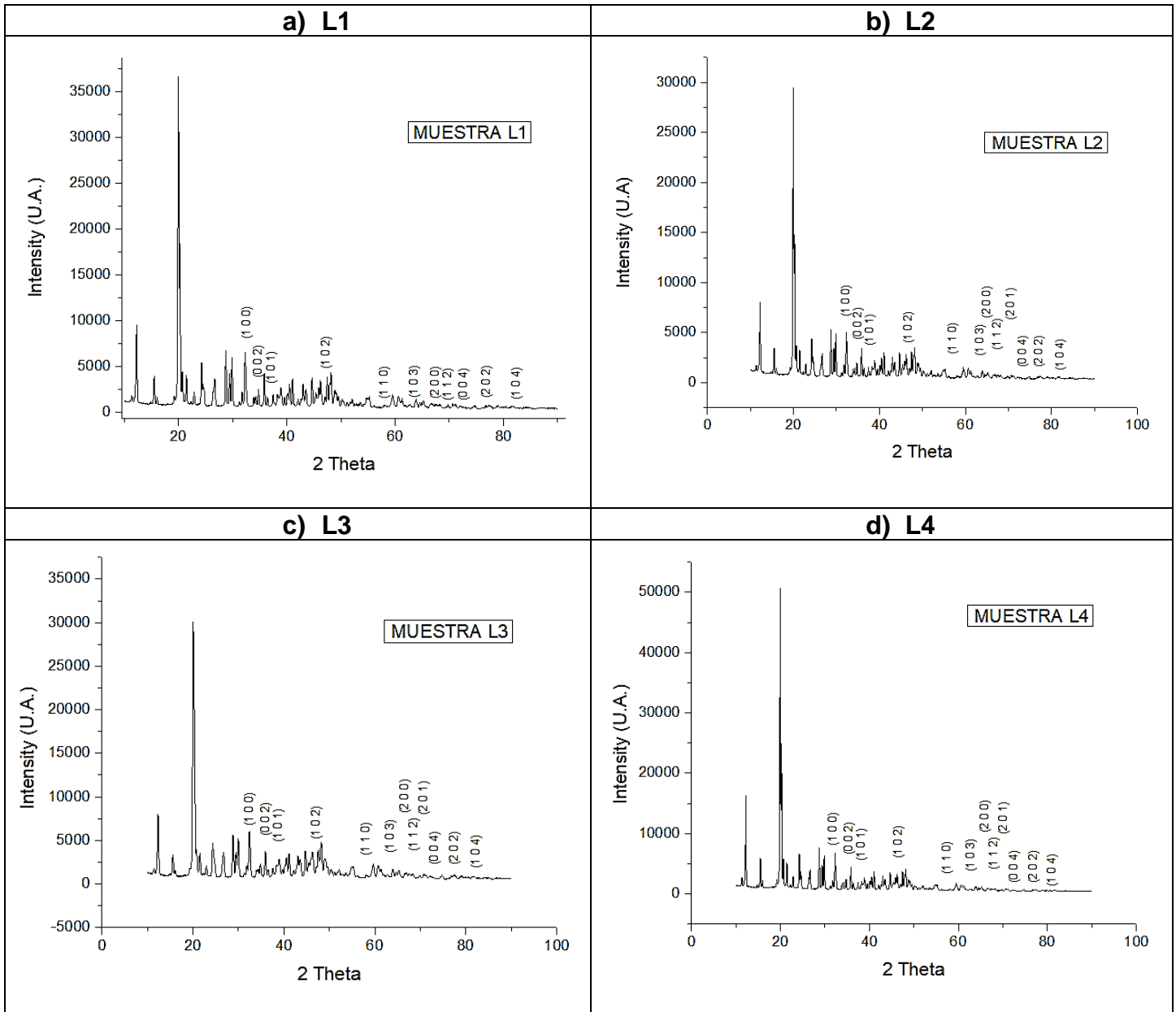


Figura 4.1. Difractogramas correspondientes a las muestras sin tratamiento térmico a) L1, b) L2, c) L3, d) L4

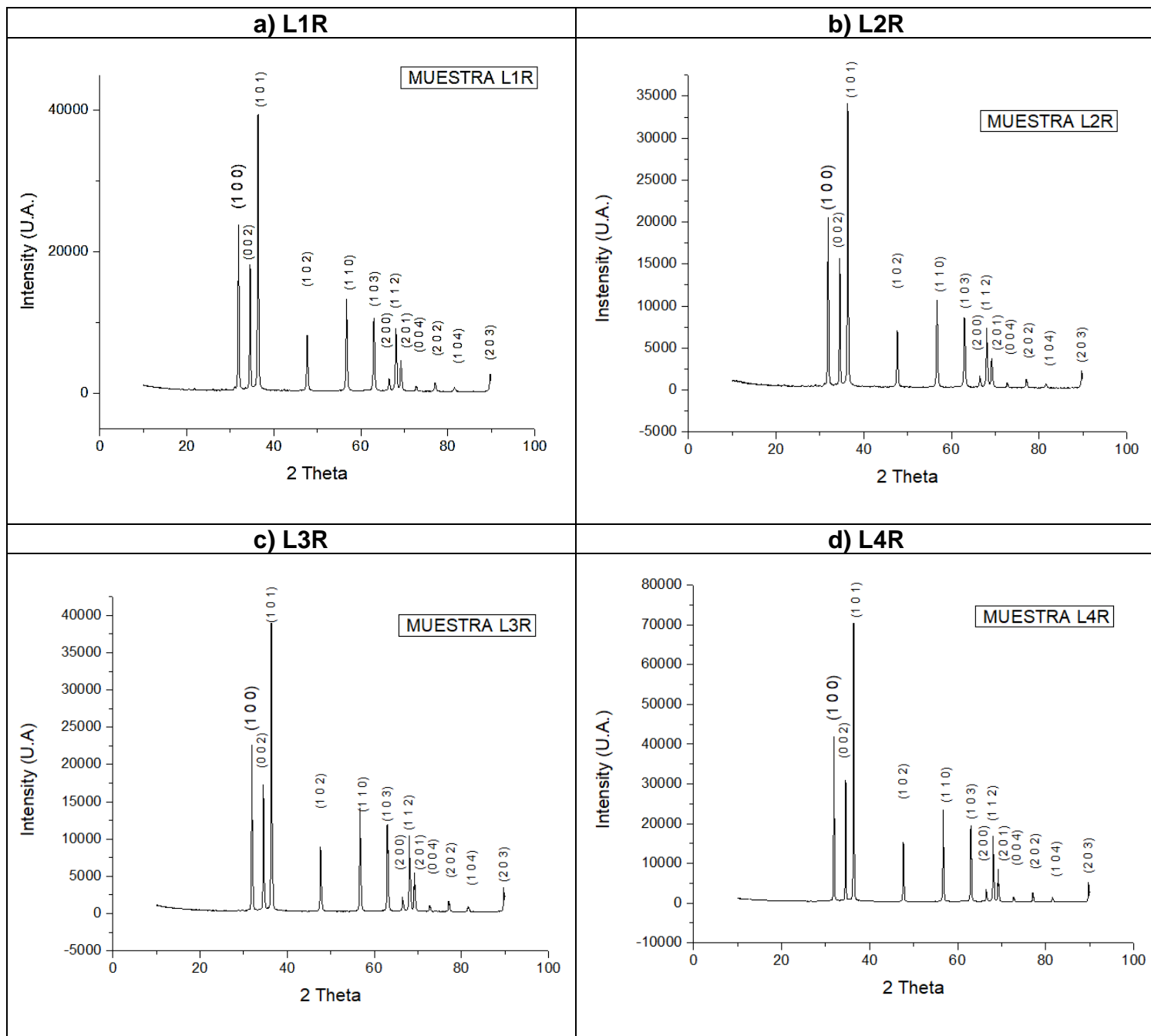


Figura 4.2. Difractogramas correspondientes a las muestras sometidas a tratamiento térmico a) L1R, b) L2R, c) L3R, d) L4R

Después del análisis de la estructura y cristalinidad del material, a través de los patrones de difracción es posible obtener el tamaño de cristalito cuya determinación es importante puesto que en este presente trabajo también analizamos la influencia del jugo de limón como reactivo en la síntesis del material y si este influye de manera directa en el tamaño del mismo.

Para el cálculo de la distribución del tamaño promedio de los cristales se utilizó la ecuación de Debye-Scherrer con una evaluación en el rango de $2\theta = 30^\circ - 85^\circ$ (Ecuación 4).

$$L = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (4)$$

Donde:

L= Tamaño promedio de los cristalitos

K= Constante de Scherrer (0.9)

λ = Longitud de onda de los rayos X (1.54 Å)

β = Ancho total a la mitad del máximo pico de difracción (FWHM)

θ = Angulo de Bragg

Los valores obtenidos del cálculo de tamaño promedio de los cristales de ZnO para las muestras sin tratamiento térmico (L1, L2, L3 y L4) fueron reportadas con tamaños cercanos a 32, 33, 33 y 34 nanómetros respectivamente, mientras que, para cada muestra sometida a tratamiento térmico se determinaron valores de 26, 27, 28 y 32 nanómetros para las muestras L1R, L2R, L3R, L4R respectivamente. Estas variaciones en los tamaños de partícula en cada muestra (sin y con tratamiento térmico) hacen inferir que las concentraciones molares en las síntesis influyen directamente en el tamaño de los cristales, así como también en los tamaños máximo de picos presentes en el difractograma, de tal modo que esta variación en el tamaño de partícula puede ser interpretado de carácter lineal con las concentraciones de síntesis, por lo que la disminución de tamaño del cristal en las muestras (R) y el tiempo de recocido se considera un factor determinante para este desface en el tamaño de partícula o que de igual manera el tiempo establecido fijo de recocido debe ser ajustado en función a las diferentes concentraciones molares de las muestras.

Posterior al análisis estructural y de tamaño, es importante realizar el estudio del comportamiento morfológico y composicional del ZnO con y sin tratamiento térmico.

4.2. ANÁLISIS MORFOLÓGICO A TRAVÉS DE HR-SEM Y COMPOSICIONAL POR EDS.

Para esta sección en particular se debe mencionar que la muestra L1 es una muestra representativa para las demás muestras sin tratamiento térmico, puesto que como se revisó en el apartado DRX, estas contienen una alta cantidad de subproductos por lo que uno de los objetivos de este trabajo es el estudio y análisis del material lo más puro posible.

4.2.1. ANÁLISIS HR-SEM.

Es bien sabido que un análisis de rayos X a la muestra, proporciona información de la estructura y tamaño de la muestra, sin embargo, es necesario un estudio más profundo para garantizar la integridad y coherencia de los resultados obtenidos a través de otras técnicas de análisis siendo en este caso las técnicas de microscopía de barrido de alta resolución (HR-SEM) y la espectroscopía de dispersión de energía (EDS).

El análisis característico de morfología usando HR-SEM en la muestra L1 la cual corresponde a la muestra que no lleva ningún tratamiento térmico, puede ser descrita como un conglomerado de partículas rectangulares con incrustación de cristales semi rectangulares (Figura 4.3).

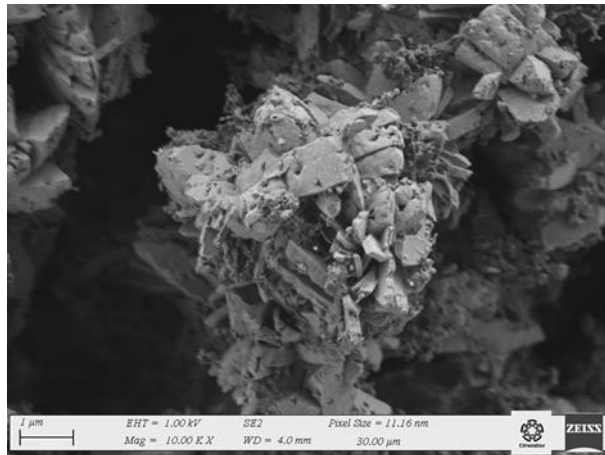


Figura 4.3. Imagen SEM de la muestra L1

No obstante, en la muestra L1 R (Figura 4.4.), después de haber pasado por un tratamiento térmico, hubo un cambio en su forma, siendo posible interpretarlo como una aglomeración de cristales con ligeras incrustaciones con una apariencia similar a granos de arroz alargados.

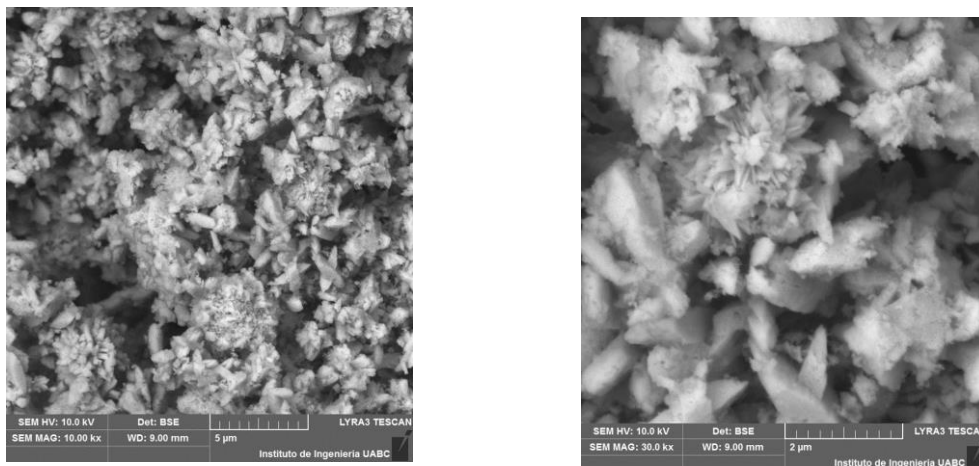


Figura 4.4. Imágenes SEM de la muestra L1 R.

Este caso se repite para la muestra L2 R (Figura 4.5.) con una ligera diferencia en su característica morfológica, encontrando una apariencia similar a una aglomeración con prismas rectangulares, sin embargo, estos se encuentran en una aglomeración mayor en comparación a la muestra L1.

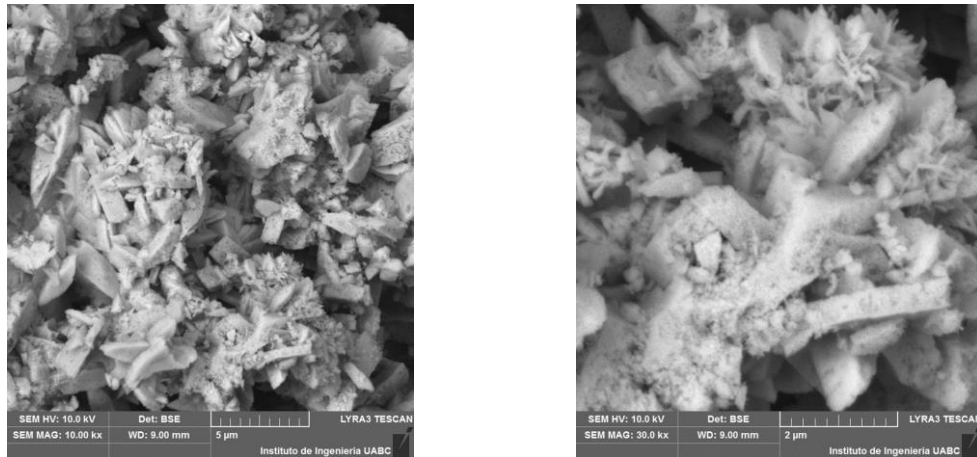


Figura 4.5. Imágenes SEM de la muestra L2 R.

En la muestra L3 R (Figura 4.6.) existe una aglomeración y porosidad más notoria con formas distinguibles a tetraedros.

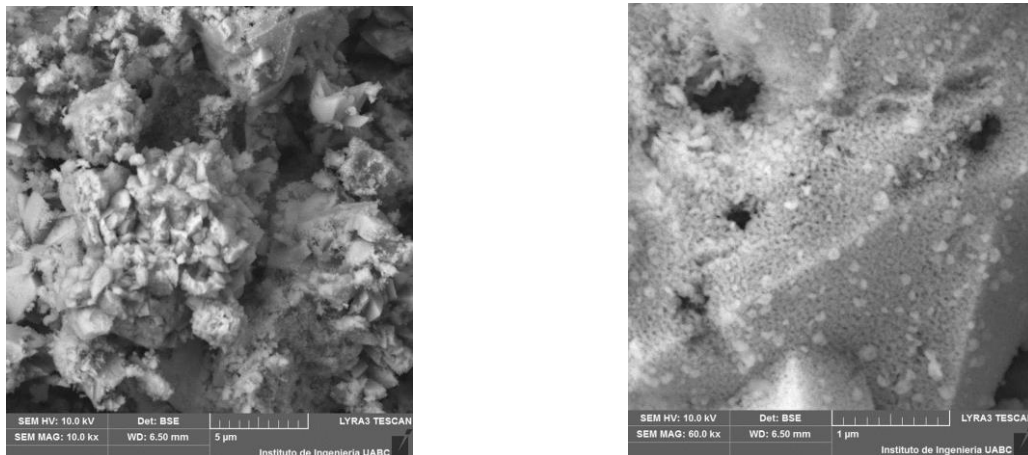


Figura 4.6. Imágenes SEM de la muestra L3 R.

No obstante, en la muestra L4 R (Figura 4.7.) las características morfológicas pueden interpretarse como no distinguibles o incluso no reconocibles por lo que se infiere que esta falta de definición en su morfología se deba a un tratamiento térmico no adecuado o incompleto debido a la concentración molar en la síntesis o inclusive a la presencia de compuestos orgánicos no reducidos de forma completa por el tratamiento térmico.

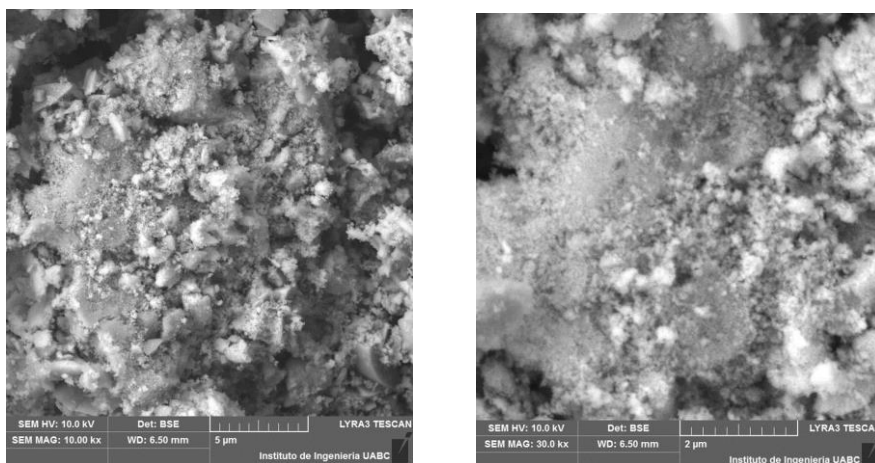


Figura 4.7. Imágenes SEM de la muestra L4 R.

El proceso de tratamiento térmico en las muestras, además de definir un grado de cristalinidad, estructura y forma, también es una herramienta para eliminar los compuestos presentes en las muestras, normalmente compuestos orgánicos producidos durante la síntesis, siendo estos compuestos orgánicos los causantes de la mala estructura y morfología de las nanopartículas, por lo tanto, el reducir la cantidad de esos compuestos presentes en las muestras es crucial para identificar las propiedades de los productos obtenidos durante las síntesis del material, así como también el garantizar que nuestro producto de síntesis no está directamente influenciado por otros compuestos ajenos al objetivo de la síntesis.

4.2.2. ANÁLISIS EDS.

La información composicional elemental relacionada con las nanopartículas de ZnO fue determinada a partir de EDS aplicado a las diferentes muestras, comenzando por la muestra la muestra L1 (Figura 4.8.) la cual como ya se mencionó anteriormente no tiene ningún tratamiento térmico (solo proceso de purificación).

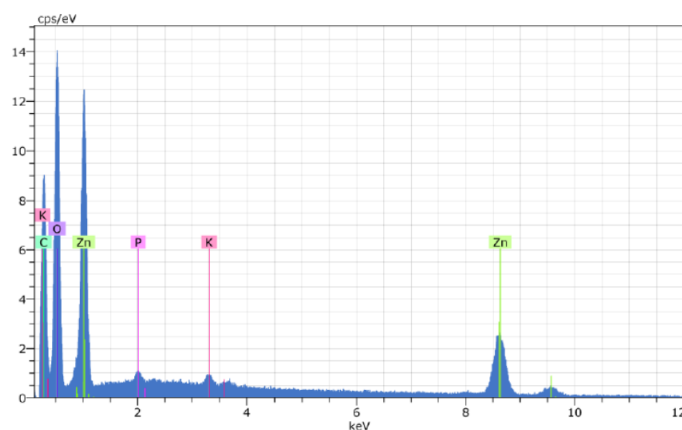


Figura 4.8. Espectro de EDS de la muestra L1.

Este análisis es fundamental ya que nos brinda información acerca de la presencia de diferentes compuestos presentes en las nanopartículas, las cuales pueden ser debidas a los subproductos de reacción, tales como Carbono, Potasio, Fosforo y Calcio, así como de la composición de Oxígeno y Zinc los cuales se correlacionan con el producto deseado que es el ZnO. Los compuestos más predominantes y con mayor porcentaje en peso en la muestra L1 se resumen en la tabla 4.1. la cual está relacionada con la figura 4.8

Tabla 4.1. Porcentaje en peso de los elementos presentes en la muestra L1 usando EDS.

Muestra L1	
Elemento	Porcentaje en peso
Carbono	34.65
Oxígeno	44.08
Potasio	0.46
Zinc	20.26
Fosforo	0.34
Calcio	0.22

Por otro lado, a las muestras sometidas a tratamiento térmico L1R y L2R (Figura 4.9. y Figura 4.10.) el espectro EDS revela una eliminación completa de la presencia del Carbono, así como una reducción significativa de la presencia del P, Ca y K.

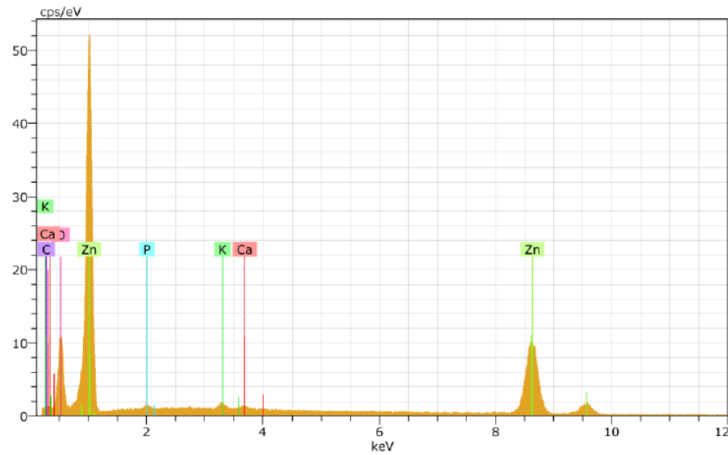


Figura 4.9. Espectro de EDS de la muestra L1 R.

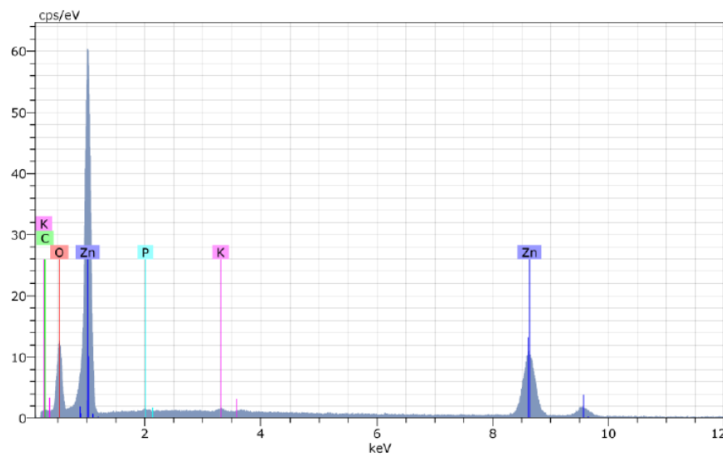


Figura 4.10. Espectro de EDS de la muestra L2 R.

De igual manera existe un cambio de porcentaje en peso de Oxígeno de 44% a 24% y de Zinc de 20% a 73% entre L1 y L1 R respectivamente (Tabla 4.1 y Tabla 4.2), así como también en la muestra L2 R (Tabla 4.3.) teniendo un porcentaje en peso de Zinc y Oxígeno de 73% y 25% respectivamente.

Tabla 4.2. Porcentaje en peso de los elementos presentes en la muestra L1R usando EDS.

Muestra L1R	
ELEMENTO	Porcentaje en peso
Oxigeno	24.33
Zinc	73.66
Calcio	0.65
Potasio	0.84
Fosforo	0.51

Tabla 4.3. Porcentaje en peso de los elementos presentes en la muestra L2R usando EDS.

Muestra L2R	
ELEMENTO	Porcentaje en peso
Oxigeno	25.57
Zinc	73.22
Fosforo	0.27
Potasio	0.54
Calcio	0.40

Sin embargo, cabe destacar que se nota una mayor presencia de Zinc en las muestras recocidas respecto a la muestra L1, este incremento en la concentración de Zinc asevera que a través del tratamiento térmico se obtiene de manera íntegra nanopartículas de ZnO.

El espectro EDS de las muestras L3 R (Figura 4.11.) y L4 R (Figura 4.12.) revela una reducción de porcentaje en peso de subproductos considerable, respecto al porcentaje en peso de Zinc asociado a dichas muestras que van desde el 67.12% y 64.27% respectivamente (Tabla 4.4. y Tabla 4.5.), siendo valores menores en comparación a L1R y L2R. Es posible considerar que la molaridad y el tiempo de tratamiento térmico son los agentes responsables de la composición de las nanopartículas de Zinc, así como también de la recristalización de la mismas causada por la eliminación de subproductos siendo esta posiblemente la razón por la cual la mala definición morfológica en la muestra L4 R no sea del todo clara.

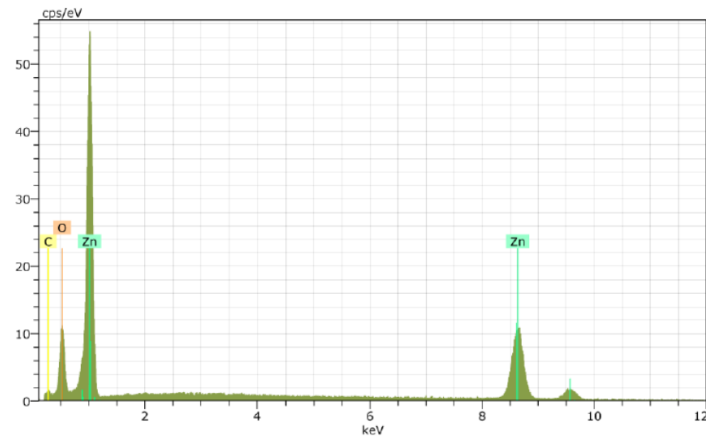


Figura 4.11. Espectro de EDS de la muestra L3 R.

Tabla 4.4. Porcentaje en peso de los elementos presentes en la muestra L3 R usando EDS.

Muestra L3R	
Elemento	Porcentaje en peso
Carbono	9.72
Oxígeno	23.16
Zinc	67.12

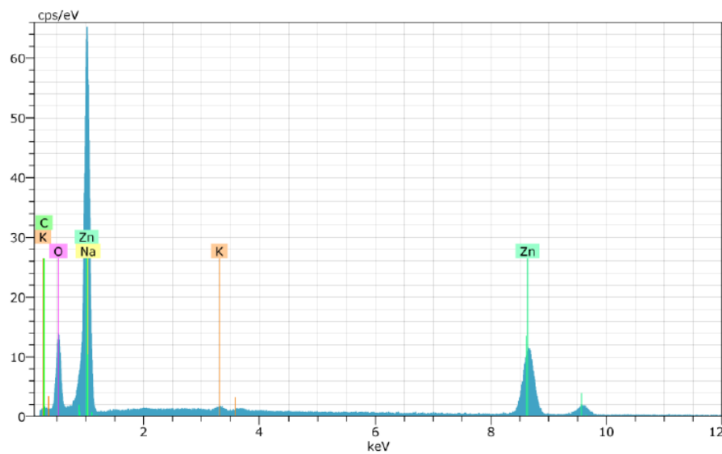


Figura 4.12. Espectro de EDS de la muestra L4 R.

Tabla 4.5. Porcentaje en peso de los elementos presentes en la muestra L4 R usando EDS.

Muestra L4R	
Elemento	Porcentaje en peso
Oxigeno	22.49
Sodio	10.94
Zinc	64.27
Potasio	0.48
Carbono	1.82

4.3. FOTOLUMINISCENCIA.

Determinar las impurezas y defectos ópticos propios del ZnO es clave en el estudio de fotoluminiscencia para las nanopartículas de óxido de zinc para una posible aplicación posterior. El espectro nos muestra la contribución de diversas bandas emisoras que van desde la región del ultravioleta (UV) hasta la región del Visible, una longitud de onda que se extiende desde los 200 nm a 750 nm como ya se mencionó anteriormente. Sabiendo esto, para determinar los defectos intrínsecos presentes en cada una de las muestras, es necesario desconvolucionar el espectro correspondiente.

Para esta sección en particular se muestra un espectro nombrado como L1 (ver figura 4.13), el cual es una muestra sin tratamiento térmico, y que es parte de la muestra L1 R. Con ello es fundamental mencionar que las otras muestras sin tratamiento térmico, no se caracterizaron a través de esta técnica ya que como se pudo observar en la sección de DRX, estas contienen una alta cantidad de subproductos de reacción, puesto que el interés del presente trabajo es obtener las nanopartículas de ZnO lo más puras posibles. De la muestra L1 presentada en la figura 4.13 se puede observar un espectro característico de FL, después de la deconvolución de este pico de emisión, se obtuvieron 3 picos los cuales contribuyen de manera fuerte en la intensidad de la fotoluminiscencia resultante, después del análisis de la posición de estos, se pudo determinar que estos se encuentran en 434, 483 y 550 nm respectivamente y que son debidos a transiciones entre defectos de Zn_i a V_{Zn} así como de Zn_i a V_o . Estos datos se resumen en la tabla 4.6.

Tabla 4.6. Relación entre la longitud de onda y la emisión debido a transiciones de la muestra L1.

MUESTRA L1	
LONGITUD DE ONDA (nm)	TRANSICIÓN
434	$Zn_i \rightarrow V_{Zn}$
483	$Zn_i \rightarrow V_{Zn}$
550	$Zn_i \rightarrow V_o$

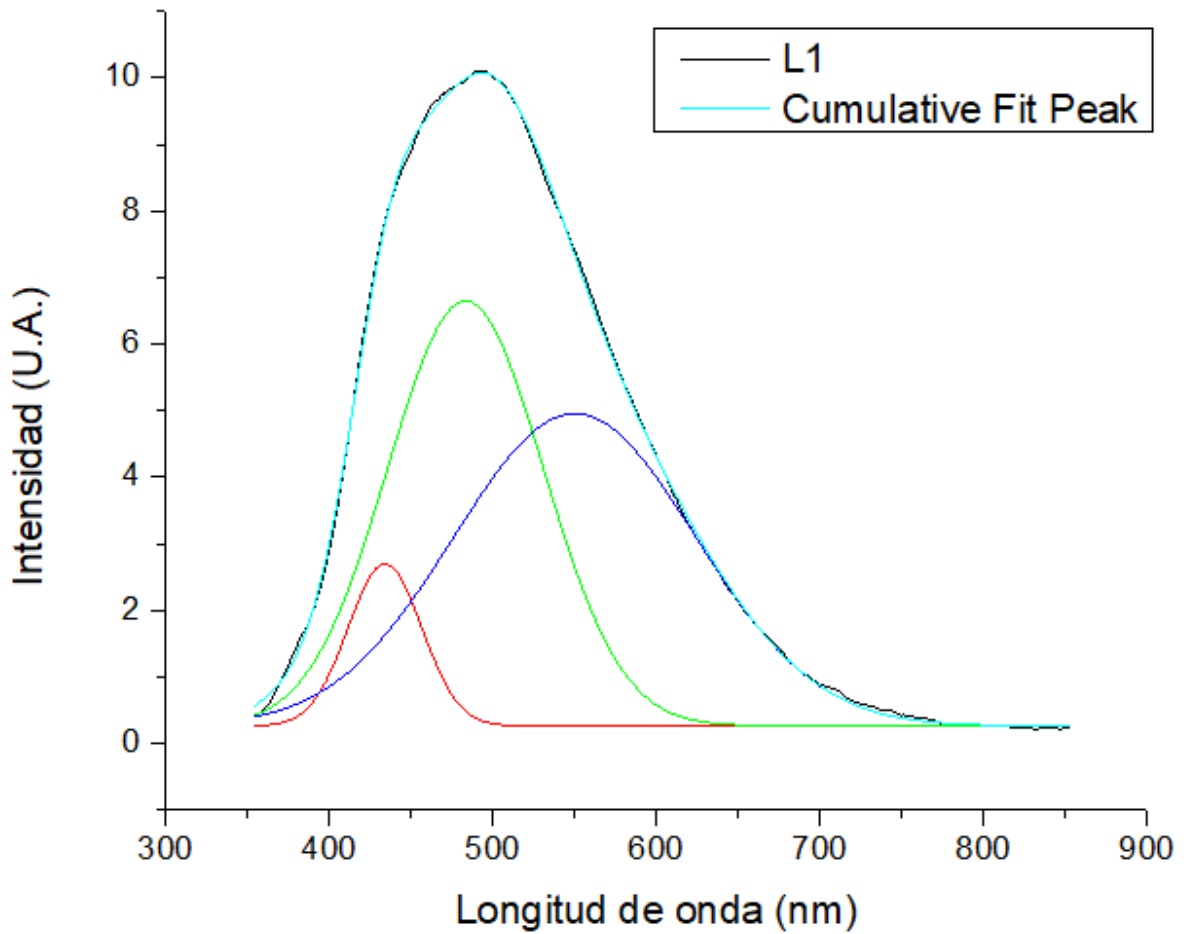


Figura 4.13. Espectro de fotoluminiscencia de la muestra L1.

De igual manera se realizó el análisis de la muestra con tratamiento térmico etiquetada como L1R mostrada en la Figura 4.14 en donde a través de ello fue posible obtener un pico de emisión que al deconvolucionar se pudo observar 4 picos los cuales fueron ubicadas en longitudes de onda de 504, 553, 603 y 683 nm resumiéndolas en la Tabla 4.7. Estas posiciones respecto a la longitud de onda están relacionados a transiciones a través de defectos CB a V_o , Zni a V_o , Zni a O_i y Zni a O_i .

Tabla 4.7. Relación entre la longitud de onda y la emisión debido a transiciones de la muestra L1R.

MUESTRA L1R	
LONGITUD DE ONDA (nm)	TRANSICIÓN
504	$CB \rightarrow V_o$
553	$Zn_i \rightarrow V_o$
603	$Zn_i \rightarrow O_i$
683	$Zn_i \rightarrow O_i$

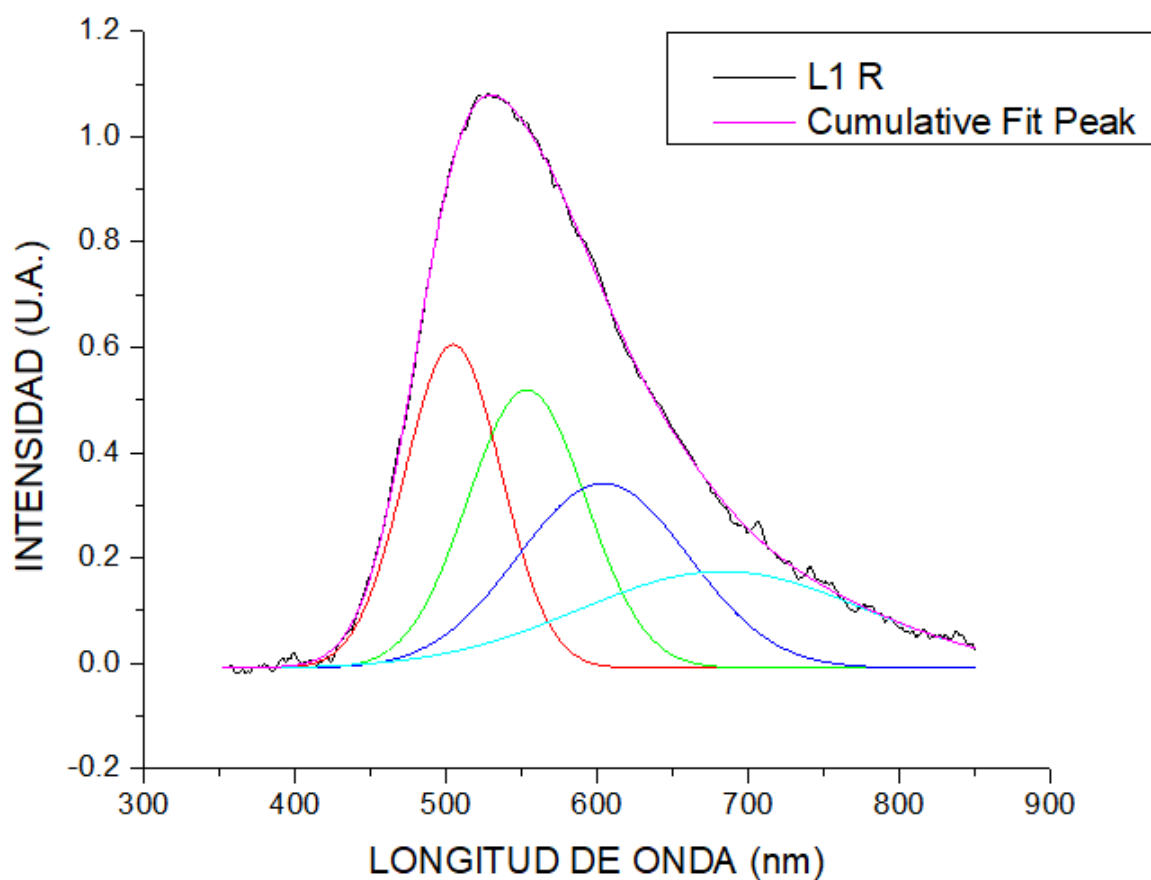


Figura 4.14. Espectro de fotoluminiscencia de la muestra L1R

Por otro lado, en la muestra L2R (Figura 4.15) se puede observar que existe un desplazamiento en cuanto a la posición de cada uno de los picos deconvolucionados desde 508, 561 y 651 nm respecto a L1R que a su vez se relacionan con los defectos de Vo, Zni y Oi (Ver Tabla 4.8).

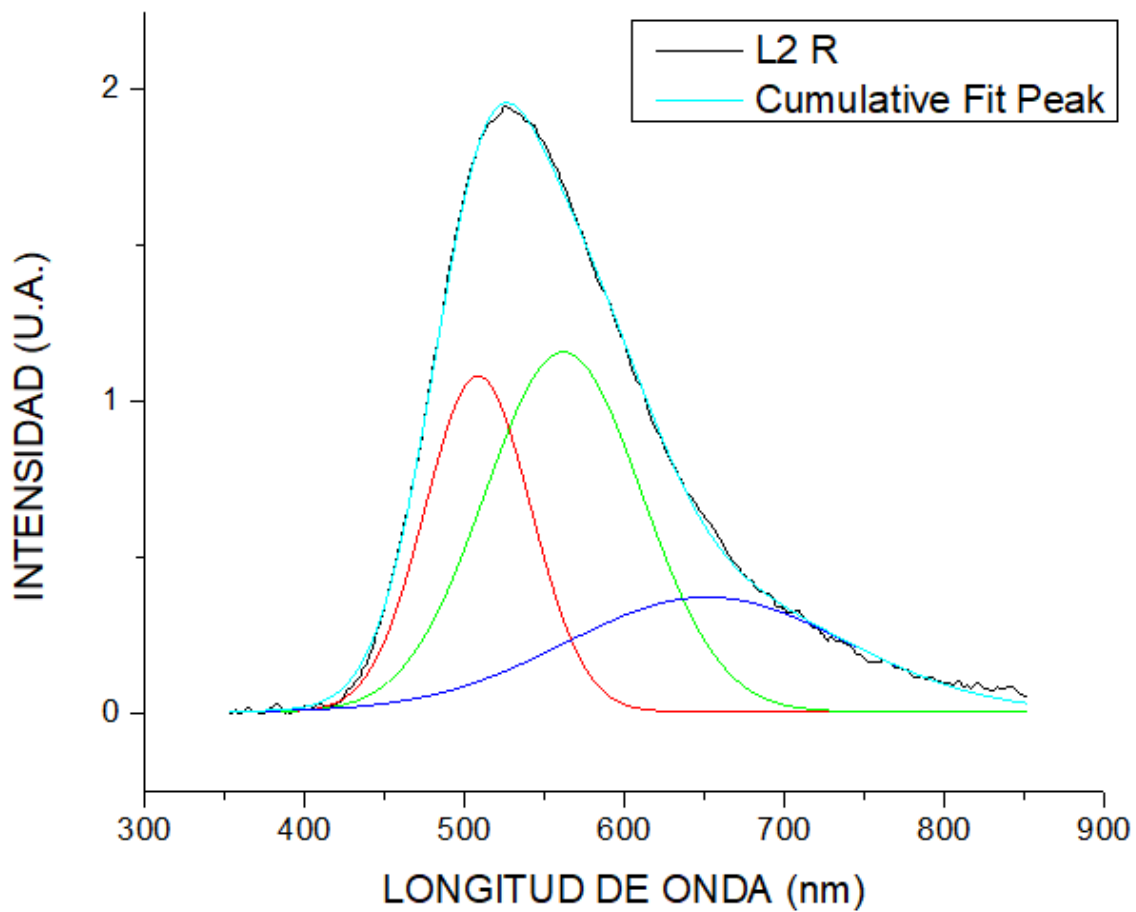


Figura 4.15. Espectro de fotoluminiscencia de la muestra L2R

Tabla 4.8. Relación entre la longitud de onda y la emisión debido a transiciones de la muestra L2R.

MUESTRA L2R	
LONGITUD DE ONDA (nm)	TRANSICIÓN
508	$CB \rightarrow V_o$
561	$Zn_i \rightarrow V_o$
651	$Zn_i \rightarrow O_i$

Por otro lado, en la Figura 4.16 se presenta el espectro correspondiente a la muestra L3R, a partir del análisis de los picos que contribuyen de manera efectiva con la intensidad fotoluminiscente, podemos concluir que está asociado con transiciones de CB a V_o , Zn_i a V_o , Zn_i y Zn_i a O_i ubicadas en 510, 565 y 659 nm respectivamente, dichas transiciones se resumen en la Tabla 4.9.

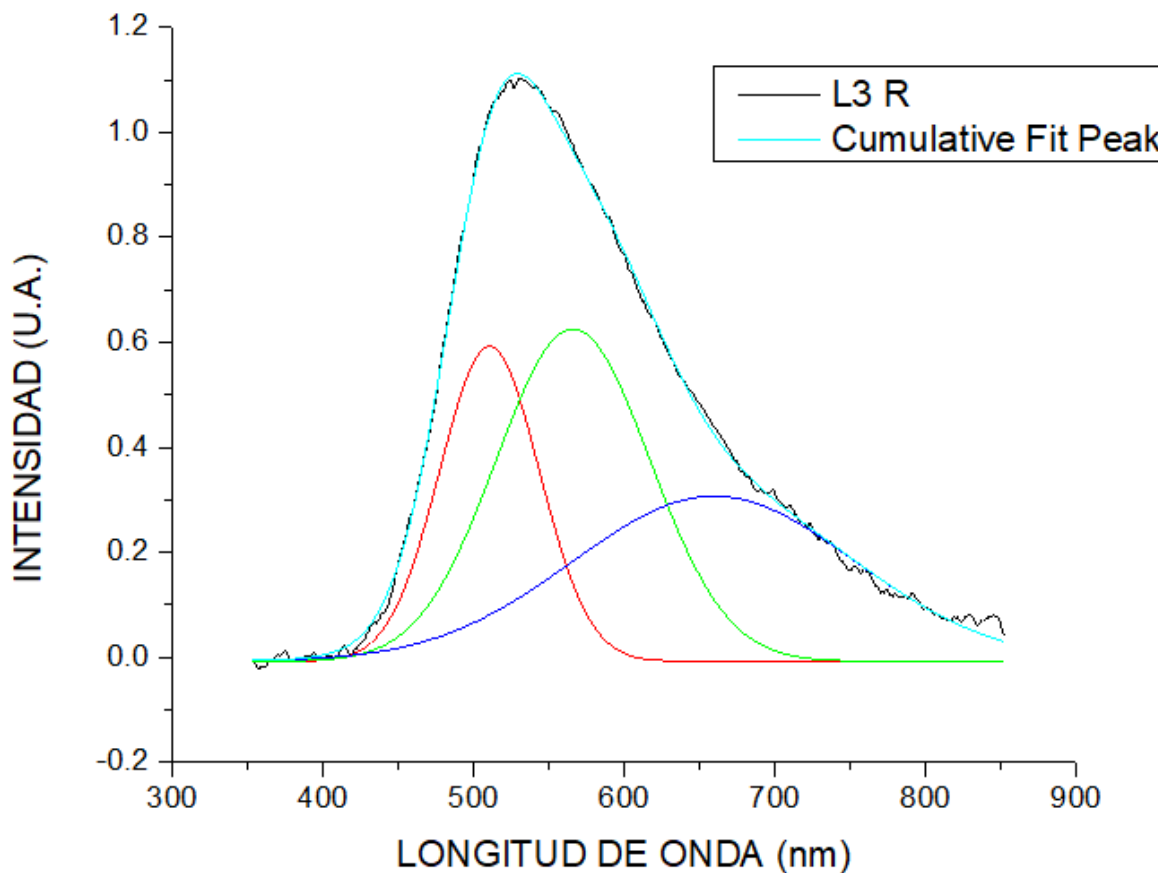


Figura 4.16. Espectro de fotoluminiscencia de la muestra L3R

Tabla 4.9. Relación entre la longitud de onda y la emisión debido a transiciones de la muestra L3R.

MUESTRA L3R	
LONGITUD DE ONDA (nm)	TRANSICIÓN
510	$CB \rightarrow V_o$
565	$Zn_i \rightarrow V_o$
659	$Zn_i \rightarrow O_i$

Sin embargo, en comparación con las muestras a diferentes concentraciones (L1R, L2R y L3R) de Zn, en la muestra L4R (Figura 4.17), se obtuvieron 4 contribuciones observando que los picos responsables de la emisión total están ubicados en 501, 548, 598, 681 nm asociados a transiciones por defectos desde CB a V_o , Zn_i a V_o , Zn_i a O_i y Zn_i a O_i respectivamente. Como en los análisis anteriores dichos datos están resumidos en la Tabla 4.10.

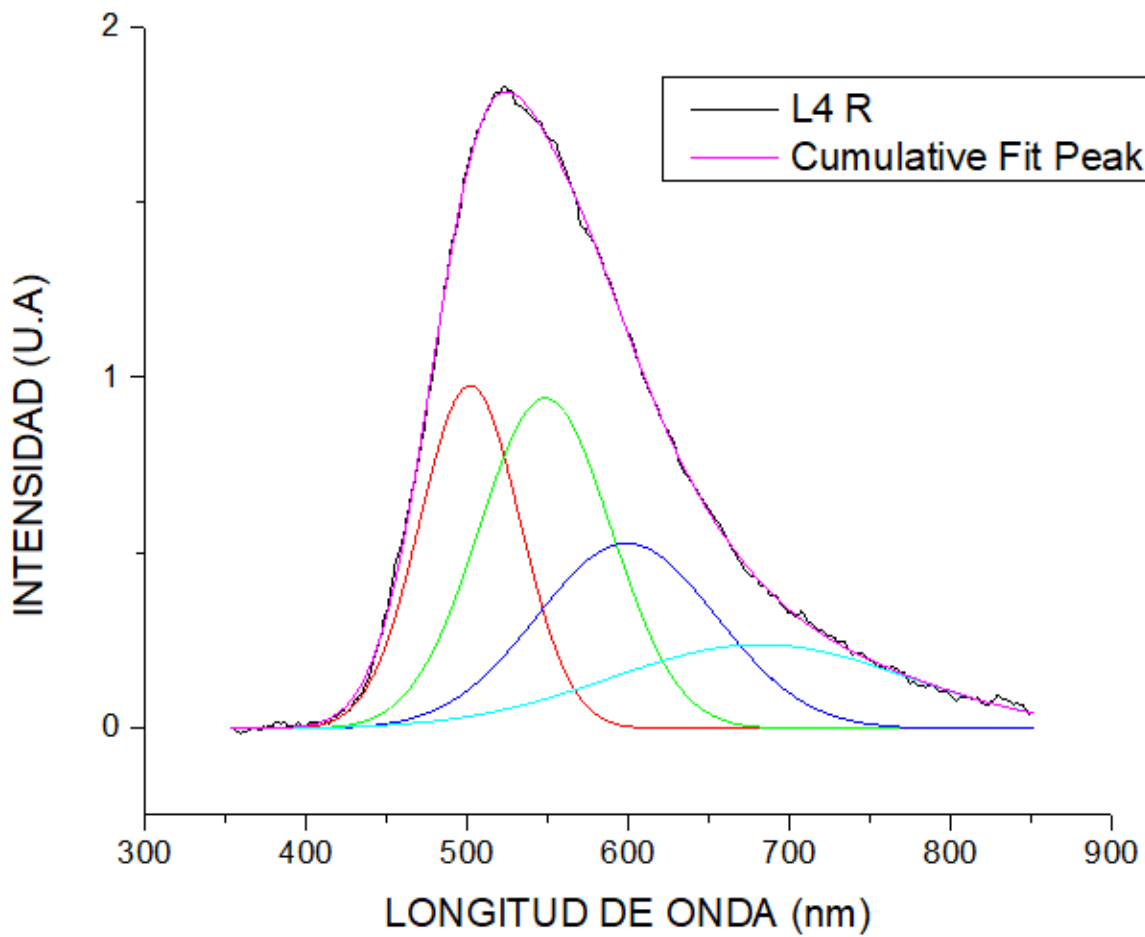


Figura 4.17. Espectro de fotoluminiscencia de la muestra L4R

Tabla 4.10. Relación entre la longitud de onda y la emisión debido a transiciones de la muestra L4R.

MUESTRA L4R	
LONGITUD DE ONDA (nm)	TRANSICIÓN
501	$CB \rightarrow V_o$
548	$Zn_i \rightarrow V_o$
598	$Zn_i \rightarrow O_i$
681	$Zn_i \rightarrow O_i$

Del análisis de los espectros de fotoluminiscencia para cada muestra etiquetada como L1, L1R, L2R, L3R y L4R, revela que la muestra L1 en comparación a las que sufrieron un tratamiento térmico, presenta una disminución de intensidad, la cual está comúnmente asociada a la cantidad de material presente en la muestra en comparación a las muestras que sufrieron un tratamiento térmico. Esta disminución en la intensidad del material está relacionada con la cantidad de subproductos presentes en la muestra y esto puede ser observado en las muestras que sufrieron un tratamiento térmico en donde la cantidad de subproductos presentes es menor proponiendo con ello que la técnica de purificación, así como del tratamiento térmico es efectivo para obtener las nanopartículas de ZnO con una mayor pureza.

Los espectros de fotoluminiscencia de las nanopartículas de ZnO muestran picos máximos de emisión de 491, 525, 525 y 529 nm (región azul-verde) para L1, L1R, L2R, L3R y L4R respectivamente. Así mismo, fue posible analizar las transiciones y defectos que contribuyen fuertemente al espectro de emisión de cada muestra.

El pico asignado en la muestra L1 de 434 y 483 nm (región azul) está atribuido como transición $Zn_i \rightarrow V_{zn}$, sin embargo, esta transición, únicamente aparece en la muestra L1 en comparación a las que sufrieron tratamiento térmico, por lo que una de las razones en la ausencia de esta transición puede estar atribuido a la fuente probable de la luminiscencia verde observada en el ZnO [87]

Mientras tanto para la contribución asignada como $CB \rightarrow V_o$, puede ser observada en las muestras L1R, L2R, L3R y L4R relacionadas con longitudes de onda 504, 508, 510, 501 nm respectivamente (región azul-verde), sin embargo, para la muestra L1 no está asociada a esta transición. Esta contribución indica las transiciones desde la banda de conducción hacia vacancias de oxígeno dentro de la muestra, lo cual puede ser atribuido, dado algunos estudios reportados, un indicio de que la banda prohibida del material comienza a disminuir [87].

Así mismo también se ha reportado una transición de $Zn_i \rightarrow O_i$ encontradas únicamente en las muestras L1R (603 y 683 nm), L2R (651 nm), L3R (659 nm) y L4R (598 y 681 nm) la cual está ligada a la región amarilla del espectro electromagnético. Esta transición está asociada directamente con la síntesis del

material en un medio rico en oxígeno lo que además sugiere una mayor estabilidad en estructura sin embargo para este trabajo no podría ser atribuido a ello, puesto que el tratamiento térmico es llevado a cabo en aire y la síntesis es en un medio acuoso [88] [89].

En la tabla 4.11. se muestra una tabla general sobre las contribuciones discutidas para cada muestra caracterizada por fotoluminiscencia.

Tabla 4.11. Relación entre transiciones de emisión máxima de longitud de onda y defectos.

Defectos	λ Longitud de onda (nm)				
	L1	L1R	L2R	L3R	L4R
$Zn_i \rightarrow VZn$	434				
$Zn_i \rightarrow VZn$	483				
$Zn_i \rightarrow V_o$	550	553	561	565	548
$CB \rightarrow V_o$		504	508	510	501
$Zn_i \rightarrow O_i$		603 / 683	651	659	598 / 681

CONCLUSIONES.

SIN TRATAMIENTO TÉRMICO

1. A partir de la difracción de rayos X para las muestras sin tratamiento térmico se pudo observar que la síntesis del ZnO a partir del uso de jugo de limón es exitosa identificando los picos principales correspondientes a la estructura hexagonal tipo wurtzita (JCPDS 36–1451), aunque las muestras presentan picos asociados a impurezas.
2. A partir del patrón de difracción y del ancho medio con la ecuación de Scherrer se pudo determinar el tamaño de cristal promedio el cual se encuentra desde los 32 a 34 nm.
3. Del análisis HR-SEM a la muestra sin tratamiento térmico se pudo observar que, debido a la presencia de subproductos de reacción, tiene forma de conglomerado de cristales semi rectangulares.
4. De la caracterización de EDS de la muestra sin tratamiento térmico se pudo observar una gran concentración de C, P, K, Ca y Na las cuales puede ser asociados a compuestos presentes tanto en el jugo como del acetato correlacionándose con lo observado en DRX.
5. A través de FL para la muestra L1 se obtuvo un espectro cuya contribución va desde los 350 nm hasta los 750 nm, y que al deconvolucionarlo se observaron picos característicos los cuales contribuyen a la emisión y que se encuentran ubicados en 434, 483 y 550 nm (región UV-azul) respectivamente; dichos picos están asociados a transiciones a través de defectos tales como Zn_i , V_{zn} y V_o .

CON TRATAMIENTO TÉRMICO

1. De los patrones de difracción por rayos X para las muestras L1R-L4R fue posible observar que existe una alta cristalinidad de dichas muestras comparadas con aquellas que no tienen tratamiento térmico. Se logró la eliminación de los picos de difracción asociados a los subproductos.
2. Usando la ecuación de Scherrer y los patrones de difracción se logró determinar el tamaño promedio de cristalito, establecido en un rango que va

desde los 26 nm hasta los 32 nm comparado con las que no tienen tratamiento térmico estas disminuyen en un par de nanómetros.

3. Del análisis HR-SEM en las muestras sometidas a tratamiento térmico se confirmó la recristalización causada por la sinterización en las diferentes muestras, sin embargo, hubo una muestra la cual dicha recristalización no fue completa, puesto que no se pudo describir su morfología debido a que era algo parecido a un material de tipo polvo, sin embargo se puede inferir que esta falta en la definición del cristalito se deba a un mal tratamiento térmico y posiblemente se deba reconsiderar el tiempo de recocido en función a las concentraciones presentadas.
4. En comparación de la muestra L1 y L1R y a través de EDS se pudo observar que existe una eliminación de subproductos de reacción como lo es el caso del Carbono, este comportamiento también podría ser asociado para las muestras L2, L3R y L4R respectivamente, estableciendo con ello que la temperatura y el tiempo son suficientes para obtener NPs más puras.
5. Por último, para la determinación de defectos intrínsecos a través de FL en las muestras con tratamiento se logró observar que a razón del tratamiento térmico desaparecen las V_{zn} , y aparecen las V_o y O_i provocando con ello que la emisión se dé fuertemente en el visible.

Este trabajo de tesis ha explorado el campo de la nanotecnología a través de la síntesis de nanopartículas usando una ruta verde, sin mencionar el análisis de las propiedades ópticas y morfológicas de las mismas a través de la caracterización usando las técnicas instrumentales más apropiadas a este caso de estudio.

La propuesta de producir nanopartículas usando una ruta verde se puede considerar exitosa sin el uso de bases como lo es el KOH o NaOH, así como también las etapas post síntesis involucradas como lo son la purificación y el tratamiento térmico, siendo demostrado que estas operaciones no solo definen de una mejor manera el tamaño y morfología de estos, sino que además se logró tener una mejora significativa en las propiedades ópticas del material las cuales son de importancia en la aplicación tecnológica del material.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] Ferreira, N; Alves, Karlo; Bittencourt, A; Ribas, C. (2023 agosto). Hotspots of soil pollution: Possible glyphosate and aminomethylphosphonic acid risks on terrestrial ecosystems and human health. ELSEVIER, 1-12. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0160412023004087?via%3Dihub>
- [2] Valdiviezo, L; Castañeda, C; Cabello, R; García, F; Munive, R; Alfaro, Emigdio. (2022 Octubre). Scientometric study of treatment technologies of soil pollution: Present and future challenges. ELSEVIER, 1-19. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0929139322003110>
- [3] Quin, M; Jin, Y; Peng, T; Zhao, B; Hou, D. (2023 Junio). Heavy metal pollution in Mongolian-Manchurian grassland soil and effect of long-range dust transport by wind. ELSEVIER, 1-10. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0160412023002921>
- [4] Lu, X; Du, J; Zheng, L; Wang, G; Li, Xuzhi; Sun, L; Huang, X. (2023 Mayo). Feature fusion improves performance and interpretability of machine learning models in identifying soil pollution of potentially contaminated sites. ELSEVIER, 1-13. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0147651323005560>
- [5] Li, Y; Li, C; Xin, Y; Huang, T; Liu, J. (2022 Septiembre). Petroleum pollution affects soil chemistry and reshapes the diversity and networks of microbial communities. ELSEVIER, 1-10. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0147651322009691?via%3Dihub>
- [6] Gómez, N. (2018, Abril). Nanomateriales, nanopartículas y síntesis verde. Repertorio de Medicina y Cirugía, 27(2), 75-80. <https://revistas.fucsalud.edu.co/index.php/repertorio/article/view/191/209>
- [7] Jeevanandam, J; Barhoum, A; Chan, Y; Dufresne, A; Danquah, M. (2018, Abril). Review on nanoparticles and nanostructured materials: history, sources, toxicity and

regulations. BELSTEIN JOURNAL OF NANOTECHNOLOGY, 1050-1074.
<https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC5905289/>

[8] Huston, M; DeBella, M; DiBella, M; Gupta, A. (2021, Agosto). Green Synthesis of Nanomaterials. Nanomaterials. <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/34443960/>

[9] Rafique, M; Sadaf, I; Rafique, M; Tahir, M. (2016 Noviembre). A review on green synthesis of silver nanoparticles and their applications. Artificial Cells, Nanomedicine, and Biotechnology, 45(7), 1272-1291.
<https://www.tandfonline.com/doi/full/10.1080/21691401.2016.1241792>

[10] Arab, L; Amri, A; Meftah, A; Latif, A; Tibermacine, T; Nouraddine, S. (2023 Julio). Effect of the annealing process on the properties of ZnO thin films prepared by the sol-gel method. ELSEVIER, 7(2023), 1-6.
<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2667022423001068?via%3Dihub>

[11] Anand, K; Manish, K; Mohan, C; Sheo, K; Arvind, A. (2012). Study of structural transformation in TiO₂ nanoparticles and its optical properties. ELSEVIER, 549(2013), 114-120.
<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0925838812015800>

[12] Taro, H; Naoomi, Y; Shoichiro, N; Yasushi, H; Tetsuya, H. (2010). Properties of TiO₂-based transparent conducting oxides. PSS, 207(7), 1529-1537.
<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/pssa.200983774>

[13] Yin, Z; Chunzhong, L; Xiuhong, L; Feng, G; Haibo, J; Wei, S; Ling, Z; Ying, H. (2006). Synthesis and optical properties of TiO₂ nanoparticles. ScienceDirect, 61(207), 79-83.
<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0167577X0600468X>

[14] Ozioma, U; Zubair, M; Aiguo, Wu. (2020). TiO₂ Nanoparticles: Properties and Applications. Wiley Online Library, 1-66.
<https://doi.org/10.1002/9783527825431.ch1>

- [15] Gebreslassie, Y; Gebretnsae, H. G. (2021). Green and Cost-Effective Synthesis of Tin Oxide Nanoparticles: A Review on the Synthesis Methodologies, Mechanism of Formation, and Their Potential Applications. *Nanoscale Research Letters*, 16(1). 1-16. <https://doi.org/10.1186/s11671-021-03555-6>
- [16] Tomasz, T; Weronika, S; Wiktor, M. 2021. Characterization of morphology and optical properties of SnO₂ nanowires prepared by electro spinning. *CZASOPISMA*. 69(5), 1-8. DOI: 10.24425/bpasts.2021.137507
- [17] Akgül, F. A., Gümüş, C., Er, A., Farha, A. H., Akgül, G., Ufuktepe, Y., & Liu, Z. (2013). Structural and electronic properties of SnO₂. *Journal Of Alloys And Compounds*, 579, 50-56. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.05.057>
- [18] Wei, Z; Naoto, U. Band gap engineering of bulk and nanosheet SnO: Insight into the interlayer Sn-Sn lone pair interactions. (2015). *PCCP*, 1(3), 1-5. DOI: 10.1039/C5CP02255J
- [19] Zhou, W; Liu, Y; Yang, Y; Wu, P. (2014). Band Gap Engineering of SnO₂ by Epitaxial Strain: Experimental and Theoretical Investigations. *Journal Of Physical Chemistry. C./Journal Of Physical Chemistry. C*, 118(12), 6448-6453. <https://doi.org/10.1021/jp500546r>
- [20] Liu, Y; Yamaguchi, A; Yang, Y; Aisnada, A. N. E; Uchida, S; Abe, H; Ueda, S; Yamaguchi, K; Tanabe, T; & Miyauchi, M. (2023). Synthesis and Characterization of the Orthorhombic Sn₃O₄ Polymorph. *Angewandte Chemie*, 62(17). 1-6. <https://doi.org/10.1002/anie.202300640>
- [21] Chetri, P; Choudhury, A. (2013). Investigation of optical properties of SnO₂ nanoparticles. *Physica. E, Low-dimensional Systems And Nanostructures*, 47, 257-263. <https://doi.org/10.1016/j.physe.2012.11.011>
- [22] Özgür, U; Alivov, C; Liu, C; Teke, A; Reshchikov, M; Doğan, S; Avrutin, V; Cho, S; Morkoç, H. (2005). A comprehensive review of ZnO materials and devices, 1-103. <https://pubs.aip.org/aip/jap/article-abstract/98/4/041301/151856/A-comprehensive-review-of-ZnO-materials-and?redirectedFrom=fulltext>

- [23] Wang, Z. L. (2004). Nanostructures of zinc oxide. *Materials Today*, 7(6), 26-33.
[https://doi.org/10.1016/s1369-7021\(04\)00286-x](https://doi.org/10.1016/s1369-7021(04)00286-x)
- [24] Prateek, U; Kirti, V. (2016). REVIEW OF ZINC OXIDE (ZNO) NANOPARTICLES APPLICATIONS AND PROPERTIES. 21(2), 239-242.
[https://www.ijetcse.com/admin/uploads/REVIEW%20OF%20ZINC%20OXIDE%20\(ZNO\)%20NANOPARTICLES%20APPLICATIONS%20AND%20PROPERTIES_16_04923885.pdf](https://www.ijetcse.com/admin/uploads/REVIEW%20OF%20ZINC%20OXIDE%20(ZNO)%20NANOPARTICLES%20APPLICATIONS%20AND%20PROPERTIES_16_04923885.pdf)
- [25] Sirelkhatim, A; Mahmud, S; Seeni, A; Kaus, N; Ann, L; Bakhori, S; Hasan, H; Mohamad, D. (2015). Review on Zinc Oxide Nanoparticles: Antibacterial Activity and Toxicity Mechanism. *Nano-micro Letters*, 7(3), 219-242.
<https://doi.org/10.1007/s40820-015-0040-x>
- [26] Nayak, S; Chaudhari, A; Vaidhun, B. (2021). A review of zinc oxide nanoparticles: an evaluation of their synthesis, characterization and ameliorative properties for use in the food pharmaceutical and cosmetic industries. *ResearchGate*. 29(20), 79-92.
https://www.researchgate.net/publication/351371482_A_review_of_zinc_oxide_nanoparticles_an_evaluation_of_their_synthesis_characterization_and_ameliorative_properties_for_use_in_the_food_pharmaceutical_and_cosmetic_industries
- [27] Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia. El proceso sol-gel. 25-37.
<https://librosaccesoabierto.uptc.edu.co/index.php/editorial-uptc/catalog/download/104/131/3315?inline=1>
- [28] Zanella, R. (2012 Junio). Metodologías para la síntesis de nanopartículas: controlando forma y tamaño. *Mundo Nano*, 5(1), 70-81.
<http://www.mundonano.unam.mx/ojs/index.php/nano/article/view/45167>
- [29] Carballo, L; Galindo, H. (2001 Diciembre). Estudio de los Procesos Sol-gel para la Obtención de un Aglutinante Apropriado para el Peletizado de Alúmina. *Revista Ingeniería e Investigación*, 48, 57-63.
<https://dialnet.unirioja.es/descarga/articulo/4902823.pdf>

[30] Jeffrey, B; George, W. (1990). SOL-GEL SCIENCE, The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing. Academic Press, Inc. 1-462.
[https://www.eng.uc.edu/~beaucag/Classes/Properties/Books/C.%20Jeffrey%20Bri nker,%20George%20W.%20Scherer%20-%20Sol-Gel%20Science %20The%20Physics%20and%20Chemistry%20of%20Sol-Gel%20Processing%20%20-Academic%20Press%20\(1990\).pdf](https://www.eng.uc.edu/~beaucag/Classes/Properties/Books/C.%20Jeffrey%20Bri nker,%20George%20W.%20Scherer%20-%20Sol-Gel%20Science %20The%20Physics%20and%20Chemistry%20of%20Sol-Gel%20Processing%20%20-Academic%20Press%20(1990).pdf)

[31] Naikoo, G; Mustaqeem, M; Hassan, I; Awan, T; Arshad, F; Salim, H; Qurashi, A. (2021 Julio). Bioinspired and green synthesis of nanoparticles from plant extracts with antiviral and antimicrobial properties: A critical review. Journal of Saudi Chemical Society, 25(2021), 1-17.
<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1319610321001095>

[32] Chan, Y; Pang, Y; Lim, S; Chong,W. (2021 Marzo). Facile green synthesis of ZnO nanoparticles using natural-based materials: Properties, mechanism, surface modification and application. ELSEVIER, 1-27.
<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S2213343721003948?via%3>

Dihub

[33] Chavan, A; B.W, S; Narasimha, H; Vivek, A; Holla, V; Shandilya, S; Krishna, M; Satyanarayana, B. (2014). Parametric Study of sol gel technique for fabricating ZnO Thin Films. ELSEVIER, 10(2015), 270-278.
<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2211812815002886>

[34] Haritha, A; Rozman, M; Duran, A; Galusek, D; Velazquez, J; Castro, Y. (2023 Agosto). Sol-gel derived ZnO thin film as a transparent counter electrode for WO₃ based electrochromic devices. ELSEVIER, 1-9.
<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0366317523000419?via%3Dihu b>

[35] Islam, M; Rahman, M; Farhad, S; Podder, J. (2019 Mayo), Structural, optical and photocatalysis properties of sol-gel deposited Aldoped ZnO thin films. ELSEVIER, 16(2019), 120-126.

<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2468023019300860?via%3Dihub>

[36] Habeeb, S; Hashim, R. (2018 Mayo). The effect of annealing temperature and Al dopant on characterization of ZnO thin films prepared by sol-gel method. ELSEVIER, 10(2018), 212, 216.

<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2211379718306089?via%3Dihub>

[37] Hasnidawani, J; Azlina, H; Norita, H; Bonnia, N; Ratim, S; Ali, E. (2015 Agosto) Synthesis of ZnO Nanostructures Using Sol-Gel Method. ELSEVIER, 19(2016), 211-216. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1876619616001418>

[38] AL ABDULLAH, K; AWAD, S; Zaraket, J; Salame Chafic. (2017 Abril). Synthesis of ZnO nanopowders by using sol-gel and studying their structural and electrical properties at different temperature. ELSEVIER, 119(217), 565-570. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S187661021732622X>

[39] Harun, K; Mansor, N; Ahmad, Z; Mohamad, A. (2015 Agosto). Electronic properties of ZnO nanoparticles synthesized by Solgel method: A LDA+U calculation and experimental study. ELSEVIER, 19(2016), 125-132. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1876619616001716>

[40] Fandzloch, M; Bodylska, W; Barszcz, B; Trzcinska-Wencel, J; Roszek, K; Golinska, P; Lukowiak, A. (2022 Junio). Effect of ZnO on sol-gel glass properties toward (bio)application. ELSEVIER, 1-13.

<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0277538722003047?via%3Dihub>

[41] Bahuguna, G; Mishra, N; Chaudhary, P; Kumar, A; Singh, R. (2016 Julio). Thin film coating through sol-gel technique. ResearchGate, 6(7), 65-72. https://www.researchgate.net/publication/314093443_Thin_Film_Coating_through_Sol-Gel_Technique

[42] MODAN, E; PLĂIAȘU, A. (2020). ADVANTAGES AND DISADVANTAGES OF CHEMICAL METHODS IN THE ELABORATION OF NANOMATERIALS.

UNIVERSITAS GALATIENSIS, 43(1), 53-60.
<https://www.gup.ugal.ro/ugaljournals/index.php/mms/article/view/3322>

[43] Rodrigo, M. (2021). Los coloides. CSIC. 1(2021), 115.
<https://www.perlego.com/es/book/2744663/los-coloides-pdf>

[44] Portal Académico del CCH. UNAM. Mezclas homogéneas: coloides.
[https://e1.portalacademico.cch.unam.mx/alumno/quimica1/unidad1/mezclas/coloides#:~:text=Los%20coloides%20son%20mezclas%20que,22\).](https://e1.portalacademico.cch.unam.mx/alumno/quimica1/unidad1/mezclas/coloides#:~:text=Los%20coloides%20son%20mezclas%20que,22))

[45] Suehiro, S; Horita, K; Pramata, A; Yuasa, M; Ishiwata, Y; Shimano, K; Kida, T. (2016 Junio). Efficient solution route to transparent ZnO semiconductor films using colloidal nanocrystals. ELSEVIER, 4(2016), 319-323.
<https://www.tandfonline.com/doi/full/10.1016/j.jascer.2016.06.002>

[46] Kiyomi, Y; Shiraiwa, N; Nakazawa, T; Fukawa, A; Oshio, K; Takase, K; Ito, T; Shingubara, S; Shimizu, T. (2022 Julio). Fabrication and UV photoresponse of ordered ZnO nanonets using monolayer colloidal crystal template. ELSEVIER, 16(2022), 1-6.
<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2590007222000570?via%3Dihub>

[47] Strizhak, P; Didenko, O; Kosmambetova, G. (2008 Junio). Synthesis and characterization of ZnO/MgO solids prepared by deposition of preformed colloidal ZnO nanoparticles. ELSEVIER, 62(2008), 4094-4096.
<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0167577X08005399?via%3Dihub>

[48] Yang, C; Li, Q; Tang, L; Xin, K; Bai, A; Yu, Y. (2015 Septiembre). Synthesis, photocatalytic activity, and photogenerated hydroxyl radicals of monodisperse colloidal ZnO nanospheres. ELSEVIER, 1-45.
<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0169433215022527?via%3Dihub>

[49] Rahal, B; Boudine, B; Khantoul, A; Sebais, M; Halimi, O. (2016 Mayo). Colloidal synthesis of nanostructured pure ZnO and Cd doped ZnO thin films and their

characterization.

ELSEVIER,

1-23.

<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S003040261630434X?via%3>

Dihub

[50] Jafari, A; Mosavari, N; Movahedzadeh, F; Nodooshan, S; Safarkar, R; Moro, R; Kamalzadeh, M; Majidpour, A; Boustanshenas, M; Mosavi, T. (2017 Julio). Bactericidal impact of Ag, ZnO and mixed AgZnO colloidal nanoparticles on H37Rv Mycobacterium tuberculosis phagocytized by THP-1 cell lines. ELSEVIER, 110(2017), 335-334.

<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0882401017306721?via%3>

Dihub

[51] Wang, M; Kyoung Na, E; Seong Kim, J; Jung Kim, E; Hong Hahn, S; Park, C; Koo, K. (2007 Enero). Photoluminescence of ZnO nanoparticles prepared by a low-temperature colloidal chemistry method. ELSEVIER, 61(2007), 4094-4096.

<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0167577X07000547?via%3>

Dihub

[52] Sánchez, S. (2004 Abril). SERS en coloides. CSIC, 37(2), 33-42.

<https://digital.csic.es/handle/10261/4222>

[53] Wang, H; Xie, C. (2008 Abril). Effect of annealing temperature on the microstructures and photocatalytic property of colloidal ZnO nanoparticles. ELSEVIER, 69(2008), 2440-2444.

<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0022369708001480?via%3>

Dihub

[54] Fernandez, J. (1968 Julio). Nucleación y cristalización en vidrios. Instituto de Ceramica y Vidrios, 7(4), 431-458. <https://boletines.secv.es/upload/196807431.pdf>

[55] Ledezma, A; Romero, J; Hernández, M; Maggio, I; Arias, E; Padron, G; Orozco, V; Martinez, A; Martinez, C; Torres, S. (2014 Diciembre). Síntesis biomimética de nanopartículas de platautilizando extracto acuoso de nopal (Opuntia sp.) y su electrohilado polimérico. SciELO, 27(4), 1-12.

https://www.scielo.org.mx/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1665-35212014000400133

[56] Omar, G. (2018 Marzo). Análisis de las etapas de evaporación, purificación y liofilización en la preparación de nanopartículas de PLGA por la técnica de emulsificación-evaporación de solvente [Tesis de grado, Universidad de Sonora]. Repositorio UNISON. <http://repositorioinstitucional.uson.mx/handle/20.500.12984/2760>

[57] Roberto, M. (2011). Funcionalización de nanomateriales de carbono: Propiedades optoelectrónicas de nanotubos de carbono y aplicaciones de nanopartículas de diamante en catálisis y biocatálisis [Tesis doctoral, UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE VALÈNCIA]. RiuNet Repositorio Institucional UPV. <https://riunet.upv.es/handle/10251/11099>

[58] Limayem, I; Charcosset, C; Fessi, H. (2003 Octubre). Purification of nanoparticle suspensions by a concentration/diafiltration process. ELSEVIER, 38(2004), 1-9. <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1383586603002612>

[59] Vauthier, C; Bouchemal, K; (2008 Diciembre). Methods for the Preparation and Manufacture of Polymeric Nanoparticles. ResearchGate, 26(5), 1025-1058. https://www.researchgate.net/publication/23689246_Methods_for_the_Preparation_and_Manufacture_of_Polymeric_Nanoparticles

[60] Perveen, R; Shujaat, S; Qureshi, Z; Nawaz, S; Khan, M; Iqbal, M. (2020 Junio) Green versus sol-gel synthesis of ZnO nanoparticles and antimicrobial activity evaluation against panel of pathogens. ELSEVIER, 9(4), 7817-7827. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2238785420312709?via%3Dihub>

[61] Ali, K; Dwivedi, S; Azam, A; Saquib, Q; Alsaid, M; Al-Khedhairi, A; Musarrat, J. (2016). Aloe vera extract functionalized zinc oxide nanoparticles as nanoantibiotics against multi-drug resistant clinical bacterial isolates. Journal Of Colloid And Interface Science, 472, 145-156. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2016.03.021>

- [62] Patil, B; Taranath, T. (2016). Limonia acidissima L. leaf mediated synthesis of zinc oxide nanoparticles: A potent tool against Mycobacterium tuberculosis. International Journal Of Mycobacteriology, 5(2), 197-204. DOI: 10.1016/j.ijmyco.2016.03.004
- [63] Dobrucka, R., & Długaszewska, J. (2016). Biosynthesis and antibacterial activity of ZnO nanoparticles using Trifolium pratense flower extract. Saudi Journal of Biological Sciences. 23(4), 517-523. <https://doi.org/10.1016/j.sjbs.2015.05.016>
- [64] Fu, L; Fu, Z. (2015). Plectranthus amboinicus leaf extract–assisted biosynthesis of ZnO nanoparticles and their photocatalytic activity. Ceramics International, 41(2), 2492-2496. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2014.10.069>
- [65] Bala, N; Saha, S; Chakraborty, M; Maiti, M; Basu, R; Nandy, P. (2015). Green synthesis of zinc oxide nanoparticles using Hibiscus subdariffa leaf extract: effect of temperature on synthesis, anti-bacterial activity and anti-diabetic activity. RSC Advances, 5(7), 4993-5003. <https://doi.org/10.1039/c4ra12784f>
- [66] Universidad de Alicante. Tema 6 Espectroscopia de rayos X y electrónica. 1-34. <https://rua.ua.es/dspace/bitstream/10045/8250/4/T6rayosX.pdf>
- [67] Ipohorski, M; Bozzano, P. (2013). MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO EN LA CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES. Asociación Argentina para el Progreso de las Ciencias, 63(3), 43-53. <http://aargentinapciencias.org/wp-content/uploads/2018/01/RevistasCel/tomo63-3/5-MICROSCOPIA-ELECTRONICA-DE-BARRIDO-EN-LA-CARACTERIZACION-DE-MATERIALES-cei63-3-2013-5.pdf>
- [68] Piqueras, J; Faura, M. (1994). Principios básicos del Microscopio Electrónico de Barrido. RUC, 73-92. <http://hdl.handle.net/2183/9313>
- [69] Gonzales, G; Noguez, E. (2006). Principios de Microscopía Electrónica de Barrido y Microanálisis por Rayos X característicos. Departamento de Ingeniería Química Metalúrgica. <http://www.librosoa.unam.mx/handle/123456789/3250>

- [70] MOHAMMED, A; ABDULLAH, A. (2018 Noviembre). SCANNING ELECTRON MICROSCOPY (SEM): A REVIEW. ResearchGate, 77-85. https://www.researchgate.net/publication/330169176_Scanning_Electron_Microscopy_SEM_A_Review
- [71] Marcello, P; Maartaje, S; Laura, F. (2019). UV-Vis LUMINESCENCE Imaging techniques. Universidad Politécnica de Valencia, 1(2019), 344. https://www.researchgate.net/publication/346473670_UV-Vis_Luminescence_imaging_techniques
- [72] Design & Working of UV-VIS Spectrophotometer. SMAC^{gig}WORLD, 1-11. <https://www.smacgigworld.com/blog/design-and-working-uv-vis-spectrophotometer.php>
- [73] Abril, N; Bárcena, A; Fernández, E; Galván, A; Jorrín, J; Peinado, J; Meléndez, F; Túnez, I. Espectrometría: Espectros de absorción y cuantificación colorimétrica de biomoléculas. Universidad de Cordoba. 1-8, https://www.uco.es/dptos/bioquimica-biol-mol/pdfs/08_ESPECTROFOTOMETRIA.pdf
- [74] UV Vis Spectroscopy: Essential Knowledge. METTLER TOLEDO, 1-34, https://www.mt.com/ch/it/home/applications/Application_Browse_Laboratory_Analytics/uv-vis-spectroscopy/uvvis-spectroscopy-explained.html
- [75] Moreno, L; Ávila, F; Montes, I; Garrido, A; Cardoso, C; Pacheco, C. (2021 Diciembre). Diseño de un espectrofotómetro UV-VIS de bajo costo para la industria bioquímica: una revisión. UAEH, 9(2). 18-28. <https://repository.uaeh.edu.mx/revistas/index.php/icbi/article/view/7788>
- [76] Universitat d'Alacant Universidad de Alicante Servicios Técnicos de Investigación. ESPECTROSCOPÍA ULTRAVIOLETA VISIBLE. 1-2. <https://sstti.ua.es/es/instrumentacion-cientifica/unidad-de-difraccion-de-rayos-x-de-monocristal-y-espectroscopias-vibracional-y-optica/espectroscopia-ultravioleta-visible.html>

[77] Raja, P; Barron, A. 4. Espectroscopia UV-Visible. LibreText. 1-4.
[https://espanol.libretexts.org/Quimica/Qu%C3%ADmica Anal%C3%ADtica/M%C3%A9todos F%C3%ADsicos en Qu%C3%ADmica y Nano Ciencia \(Barron\)/04%3A Especiaciones en Qu%C3%ADmica/4.04%3A Espectroscopia UV-Visible](https://espanol.libretexts.org/Quimica/Qu%C3%ADmica%20Anal%C3%ADtica/M%C3%A9todos%20F%C3%ADsicos%20en%20Qu%C3%ADmica%20y%20Nano%20Ciencia%20(Barron)/04%20Especiaciones%20en%20Qu%C3%ADmica/4.04%20Espectroscopia%20UV-Visible)

[78] Criminalistica.mx. La luz sin llamas: breve historia de la luminiscencia.
<https://www.criminalistica.mx/areas-forenses/hematologia-y-serologia/929-la-luz-sin-llamas-breve-historia-de-la-luminiscencia>

[79] Correcher, V; García, J. (2015). Técnicas luminiscentes. ResearchGate, 1-43.
https://www.researchgate.net/publication/284837661_Tecnicas_Luminiscentes

[80] Báez, A; Zamora, L; García, L; Hernández, J; García, M; Guzmán, J; Falcony, C. (2019 Junio). LUMINESCENT MATERIALS: NATURAL AND SYNTHETIC MATERIALES LUMINESCENTES: NATURALES Y SINTÉTICOS. Materia, Ciencia y Nanotecnología, 2(1), 21-30.
<https://www.uv.mx/veracruz/microna/files/2019/07/ART04.pdf>

[81] Gabriales, R. (2004 Junio). Luminiscencia en polímeros semiconductores. FIME-UANL, 7(23), 12-16.
https://ingenierias.uanl.mx/antiores/23/pdfs/23_p12a16_cabriales.pdf

[82] ANAHUAC MÉXICO. (2022 Noviembre). La técnica de espectroscopía de dispersión de energía como auxiliar para conocer mejor los materiales.
<https://www.anahuac.mx/mexico/noticias/La-tecnica-de-espectroscopia-de-dispersion-de-energia>

[83] América, N (2023 Julio). Microscopía electrónica de barrido para el análisis de partículas de desgaste - Noria Latín América. Noria Latín América - Consultoría, cursos, entrenamiento, capacitación y servicios en lubricación de maquinaria industrial, monitoreo de condición y análisis de aceite para toda Latinoamérica.
<https://noria.mx/lube-learn/microscopia-electronica-de-barrido-para-el-analisis-de-particulas-de-desgaste/#:~:text=La%20microscop%C3%ADa%20electr%C3%B3nica%20de%20>

barrido%20se%20usa%20com%20C3%BAmente%20para%20aplicaciones,las%20part%20C3%ADculas%20en%20la%20muestra.

[84] Melgarejo, J; Proenza, J; Galí, S; Llovet, X. (2010). Técnicas de caracterización mineral y su aplicación en exploración y explotación minera. Boletín de la Sociedad Geológica Mexicana, vol. 62, núm. 1, 1-23. <https://www.redalyc.org/articulo.oa?id=94315961002>

[85] Libretexts. (2022 noviembre). 1.12: Introducción a la espectroscopia de rayos X dispersiva de energía. LibreTexts Español. [https://espanol.libretexts.org/Quimica/Qu%20C3%ADmica_Anal%20C3%ADtica/M%20C3%A9todos_F%20C3%ADsicos_en_Qu%20C3%ADmica_y_Nano_Ciencia_\(Barron\)/01%3A_An%20C3%A1lisis_Elemental/1.12%3A_Introducci%20C3%B3n_a_la_espectroscopia_de_rayos_X_dispersiva_de_energ%20C3%ADa#:~:text=La%20espectroscopia%20de%20rayos%20X%20utiliza%20un%20haz%20de%20electrones,estructuras%20electr%20C3%B3nicas%20de%20los%20C3%A1tomos.](https://espanol.libretexts.org/Quimica/Qu%20C3%ADmica_Anal%20C3%ADtica/M%20C3%A9todos_F%20C3%ADsicos_en_Qu%20C3%ADmica_y_Nano_Ciencia_(Barron)/01%3A_An%20C3%A1lisis_Elemental/1.12%3A_Introducci%20C3%B3n_a_la_espectroscopia_de_rayos_X_dispersiva_de_energ%20C3%ADa#:~:text=La%20espectroscopia%20de%20rayos%20X%20utiliza%20un%20haz%20de%20electrones,estructuras%20electr%20C3%B3nicas%20de%20los%20C3%A1tomos.)

[86] Heslop-Harrison, J. S. (1990). Energy Dispersive X-Ray analysis. En Modern methods of plant análisis, 244-277. https://doi.org/10.1007/978-3-642-83611-4_9

[87] Ayoub, I; Kumar, V; Abolhassani, R; Sehgal, R; Sharma, V; Sehgal, R; Swart, H. C & Mishra, Y. K. (2022b). Advances in ZnO: Manipulation of defects for enhancing their technological potentials. Nanotechnology Reviews, 11(1), 575-619. <https://doi.org/10.1515/ntrev-2022-0035>.

[88] Willander, M; Nur, O; Sadaf, J. R; Qadir, M. I; Zaman, S; Zainelabdin, A; Bano, N; & Hussain, I. (2010). Luminescence from Zinc Oxide Nanostructures and Polymers and their Hybrid Devices. Materials, 3(4), 2643-2667. <https://doi.org/10.3390/ma3042643>

[89] Reyes, Gracia, A; Alvarado, J. A; Pérez, Cuapio, R; & Juárez, H. (2023). Comparison from lemon juice and N-dipentene ZnO nanoparticles green synthesis: Influence of byproducts in morphology and size. Materials Science And Engineering B, 290, 116335. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2023.116335>