



BENEMÉRITA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE PUEBLA

INSTITUTO DE FÍSICA "LUIS RIVERA TERRAZAS"

**"DESARROLLO DE NANOESTRUCTURAS DEL
ÓXIDO DE NÍQUEL POR QUÍMICA VERDE PARA
LA FOTODEGRADACIÓN DE CONTAMINANTES
EMERGENTES"**

TESIS

PARA OBTENER EL GRADO DE

MAESTRO EN CIENCIAS

(EN LA ESPECIALIDAD DE CIENCIA DE MATERIALES)

PRESENTA

ING. LUIS JORGE BARRIOS ARELLANO

DIRECTOR DE TESIS

DRA. MOU PAL

No. de CVU: 1224831

Octubre 2024

©2024-Luis Jorge Barrios Arellano

Derechos Reservados

Agradecimientos

A Dios.

A mi familia, por todo su apoyo y cariño durante todo este trayecto, faltan palabras para expresar lo que significan para mí. En especial a mis abuelos por ser esas grandes lámparas que alumbran mi vida.

A Luis Arellano Acosta por su apoyo y palabras que me hacen salir adelante, por enseñarme a siempre luchar y ser una gran persona.

Al Instituto de física “Ing. Luis Rivera Terrazas”, por permitirme realizar mis estudios de maestría en sus instalaciones y acompañado por grandes seres humanos.

A la Dra. Mou, por el conocimiento y momentos compartidos durante la redacción, planeación y experimentación de este trabajo, así mismo, quisiera agradecerles a mis compañeros de laboratorio, Edgar, David y Andrés, por los momentos que vivimos juntos, además de orientarme durante todo este proceso, en especial a Andrés por ser una pieza clave en la realización de esta tesis de maestría.

A mi comité de tesis: Dr. Sylvain Bernès, Dr. Francisco Flores Ruiz y Dra. Minerva González Melchor por su apoyo y guía para el desarrollo de este trabajo de tesis.

A mis compañeros que rápido se convirtieron en mis amigos: Ricardo, Armando, Ray, Diana, German y Francisco, por todas las risas, enojos, viajes y momentos inolvidables que me acompañarán siempre.

A los laboratorios y personas por su invaluable apoyo: al Laboratorio de Difracción de Rayos X, a cargo del Dr. Ulises Salazar Kuri; al Laboratorio de Análisis de Superficies, a cargo del Dr. Rutilo N. Silva González; al Laboratorio Central, a cargo de la Dra. Laura Elvira Serrano de La Rosa; al Dr. Armando Ramírez Monroy del Laboratorio de Química de Coordinación Organometálica del Instituto de Ciencias-BUAP; Al Ing. Leonel San Román Escudero; y a la Dra. Beatriz Escobedo del CINVESTAV, Mérida.

Se agradece a la Vicerrectoría de Investigación y Estudios de Posgrado (VIEP) por el apoyo otorgado para la conclusión de esta tesis dentro del Eje IV. Modelo de Investigación abierta y compartida. Objetivo 13. Formar recursos humanos que impacten positivamente el contexto social y científico como consecuencia de su accionar en comunidad para lograr una educación desarrolladora de la transformación. Indicador establecido En el plan de Desarrollo Institucional 2021-2025. De igual forma se agradece el proyecto VIEP-BUAP 2024 (ID Proyecto: 00336-PV/2024; No. 100468355) por otorgar el recurso financiero recibido para desarrollar este trabajo de tesis.

A CONAHCYT por otorgarme la beca de maestría (CVU #1224831).

A Fernando Soto, por todas esas llamadas, risas y platicas que hicieron este trayecto memorable. A mis grandes amigos, Axel, Diego, Martín, Fernando, Ana Robledo y todas esas personas que me han hecho ser la persona que soy actualmente.

A Samantha, por escucharme, apoyarme y por ser esa persona que esta para mí al igual que yo para ella, gracias por todo.

A Leonardo y mis amigos de tiro con arco, por todas esas flechas tiradas a su lado, pero en especial a Aranza, Claudia, Ray y Oscar por cada risa, momento, café, consejo y juego compartido durante estos años, por permitirme sentirme como en casa, ellos fueron una parte importante de este camino.

Dedicatoria

A mis padres y hermana.

“No permita que ningún problema sea más grande que usted”

M.C. Luis Arellano Ortiz

Índice

Resumen	i
Abstract	iii
Introducción	1
Hipótesis	5
Objetivo general	5
Objetivos particulares	5
Capítulo 1 : Marco teórico	6
1.1 Materiales nanoestructurados	6
1.1.1 Clasificación de nanoestructuras.....	6
1.1.2 Nanoestructuras semiconductoras.....	7
1.2 Óxidos metálicos.....	8
1.2.1 Óxido de níquel.....	10
1.3 Métodos de síntesis de nanopartículas.....	11
1.3.1 Métodos de síntesis ascendentes (<i>de abajo hacia arriba</i>)	12
1.3.2 Precipitación química	13
1.4 Síntesis verde.....	14
1.4.1 Sargazo: un recurso natural para emplear en síntesis verde	16
1.5 Fotocatálisis.....	18
1.5.1 Colorantes	20
1.5.1.1 Rodamina B.....	20
1.5.1.2 Naranja ácido 7	21
Capítulo 2 : Metodología experimental	23
2.1 Síntesis de nanopartículas de NiO.....	23
2.1.1 Reactivos.....	23
2.1.2 Metodología para la obtención de extracto de sargazo	23
2.1.3 Metodología para la obtención de NPs de NiO	24
2.2 Análisis cualitativo de fitoquímicos del extracto de <i>Sargassum spp.</i>	26
2.2.1 Reactivos.....	26
2.2.2 Prueba alcalina para flavonoides	26
2.2.3 Prueba para alcaloides	26
2.2.4 Prueba para saponinas	26
2.2.5 Prueba para taninos y fenoles	27
2.3 Técnicas de caracterización	27

2.3.1	Difracción de rayos X (DRX).....	27
2.3.2	Microscopía electrónica de barrido (SEM)	27
2.3.3	Espectroscopia de absorción UV-Vis.....	27
2.3.4	Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)	27
2.3.5	Potencial Z	27
2.4	Diseño experimental para la degradación fotocatalítica de los colorantes: Rodamina B (RB) y naranja ácido (AO7)	28
2.4.1	Curva de calibración.....	29
2.4.2	Proceso de fotólisis	30
2.4.3	Cinética de adsorción - desorción de los colorantes a diferentes pH	32
2.4.3.1	Colorante RB	32
2.4.3.2	Colorante AO7	32
2.4.4	Proceso de fotocátalisis.....	34
Capítulo 3 : Resultados y discusiones		36
3.1	Caracterización de NiO.....	36
3.1.1	Difracción de rayos X (DRX).....	36
3.1.2	Evaluación por espectroscopia FT-IR.....	41
3.1.3	Microscopía electrónica de barrido	46
3.1.4	Caracterización óptica de las nanopartículas del NiO	48
3.1.4.1	Energía Urbach	50
3.1.5	Potencial Z	53
3.2	Identificación de fitoquímicos en el extracto de sargazo	56
3.2.1	Extracto de sargazo acuoso.	56
3.3	Resultados de la actividad fotocatalítica de las NiO NPs en la degradación de RB.	58
3.4	Resultados de la capacidad adsorbente de las NPs de NiO en el colorante AO7.....	64
Conclusiones.....		74
Referencias		76
Participación en congresos.....		89

Índice de figuras

Fig. 1.1 Representación esquemática de la densidad de estados en función de la energía en materiales en bulto, en 2D, 1D y 0D [159].	7
Fig. 1.2 Representación de la diferencia de energía entre la banda de conducción (BC) y la banda de valencia (BV) para materiales aislantes, semiconductores y conductores [160].	8
Fig. 1.3 Micrografías electrónicas de barrido de nanoestructuras [161]	10
Fig. 1.4 Representación de la estructura del NiO [162].	11
Fig. 1.5 Ilustración representativa de las técnicas para la creación de nanoestructuras [163].	12
Fig. 1.6 Esquema del método de precipitación química [164].	13
Fig. 1.7 Diferentes tipos de recursos biológicos utilizados para síntesis de nanopartículas mediante la química verde [165].	14
Fig. 1.8 Sargassum natans (izquierda) y Sargassum fluitans (derecha).	16
Fig. 1.9 Esquema del proceso fotocatalítico [166].	18
Fig. 1.10 Estructura molecular de la rodamina B.	21
Fig. 1.11 Estructura molecular del naranja ácido 7.	21
Fig. 2.1 Diagrama para la obtención del extracto de sargazo.	24
Fig. 2.2 Diagrama de la síntesis de las NPs de NiO.	25
Fig. 2.3 Reacción química para la obtención de NiO.	26
Fig. 2.4 Esquema de los pasos de un experimento de fotocatalisis.	28
Fig. 2.5 Curva de calibración Rodamina B.	29
Fig. 2.6 Curva de calibración Naranja Acido 7.	30
Fig. 2.7 a) Espectro de absorción de la prueba de fotólisis para la RB y b) gráfica de concentración relativa (C/C0) de RB para la prueba de fotólisis.	31
Fig. 2.8 a) Espectro de absorción de la prueba de fotólisis para el AO7, b) gráfica de concentración relativa para la prueba de fotólisis del AO7.	31
Fig. 3.1 Patrones de difracción para las muestras sintetizadas a diferentes pH.	36
Fig. 3.2 Patrón de difracción para las muestras obtenidas a pH 8 con SE y en ausencia del extracto durante la síntesis (NiO-8A).	37
Fig. 3.3 Patrones de difracción obtenidos para las muestras con una duración de síntesis de 30 minutos y de 3 horas.	38
Fig. 3.4 Espectros FT-IR de NiO NPs sintetizadas a pH de 8, 9 y 10.	41
Fig. 3.5 Espectros FT-IR de NiO NPs sintetizadas a pH 10 antes y después de tratamiento térmico.	43
Fig. 3.6 Espectros FT-IR de NiO NPs sintetizadas a pH 8 con (NiO-8) y sin extracto de sargazo (NiO-8A).	44

Fig. 3.7 Imágenes SEM de las NPs de NiO obtenidos a diferentes pH de síntesis.	47
Fig. 3.8 Espectro de reflectancia para cada una de las muestras.	48
Fig. 3.9 Gráficas de Tauc para estimar la brecha de banda prohibida para cada muestra.	49
Fig. 3.10 Gráficas de $\ln(\alpha)$ contra energía para la estimación de energía de Urbach para las muestras de NiO NPs.	51
Fig. 3.11 Resultados de potencial Z para la muestra de NiO-9 ajustando la suspensión acuosa en un rango del pH de 3 a 11.	54
Fig. 3.12 Esquema de la concentración iónica en relación con la distancia desde la superficie de las nanopartículas en dispersión [167].	55
Fig. 3.13 Identificación de flavonoides en el extracto de sargazo a base de agua; el primer tubo (izquierda a derecha) es ES, el segundo contiene 1 mL de NaOH observando una tonalidad amarilla, el ultimo tubo se le agregaron 10 gotas de HCl tornándose incoloro.	56
Fig. 3.14 Identificación de taninos y fenoles en el extracto de sargazo a base de agua, a la izquierda el extracto de sargazo y a la derecha los resultados de la prueba.	56
Fig. 3.15 Prueba para la identificación de saponinas en el extracto acuoso de sargazo.	57
Fig. 3.16 Espectros de absorción UV-Vis en función del tiempo con 100 mg de catalizador y una solución 5 ppm de RB: a) pH inicial 3, b) sin ajuste de pH (6.94) y c) pH inicial de 10.	58
Fig. 3.17 Gráfica de la concentración relativa en el tiempo para diferentes ajustes de pH en el colorante.	59
Fig. 3.18 Espectros UV-Vis de la RB para los experimentos de fotocatalisis utilizando NiO como fotocatalizador: a) NiO-8, b) NiO-9, c) NiO-10 y d) NiO-8A.	60
Fig. 3.19 Concentración relativa (C/C_0) a través del tiempo para las pruebas de fotocatalisis para cada muestra a un pH 10. (oscuridad y luz).	61
Fig. 3.20 Cinética de pseudo primer orden para la degradación fotocatalítica de rodamina B para cada muestra: NiO-8, NiO-8A, NiO-9 y NiO-10.	62
Fig. 3.21 Espectro de absorción para el colorante AO7 en presencia del catalizador (NiO-8) a diferentes pH a) 3, b) sin ajustar y c) 10.	64
Fig. 3.22 Curvas de concentración relativa (C/C_0) del AO7 en función del tiempo para diferente pH inicial.	65
Fig. 3.23 Espectros de absorción UV-Vis dependiente del tiempo del AO7 con pH inicial de 3 a diferentes cantidades de catalizador (NiO-8) a) 25 mg, b) 50 mg y c) 100 mg.	66
Fig. 3.24 Ruta propuesta para el rompimiento del enlace azo y aparición del 1,2-naftalenodiol.	67
Fig. 3.25 Curvas del cambio de concentración a través del tiempo, variando la cantidad de catalizador (NiO-8) manteniendo el pH inicial 3 para una concentración de 10 ppm de AO7.	67
Fig. 3.26 Efecto de la cantidad de catalizador en una concentración de 10 ppm de AO7.	68
Fig. 3.27 Espectros UV-Vis durante el tiempo para el experimento con 25 mg de catalizador y variación de concentración del AO7: a) 10 ppm, b) 25 ppm y c) 50 ppm.	69

Fig. 3.28 Gráficas de concentración relativa (C/C0) del AO7 (10, 25 y 50 ppm) con 25 mg de catalizador (NiO-8).	70
Fig. 3.29 Efecto de la concentración de AO7 (10, 25 y 50 ppm) con 25 mg de catalizador (NiO-8).	71
Fig. 3.30 Espectros de absorción UV-Vis del colorante AO7 (10ppm) con diferentes muestras a) NiO-8, b) NiO-8A, c) NiO-9 y d) NiO-10.	72
Fig. 3.31 Gráficas de concentración relativa (C/C0) en 10 ppm de AO7 con 25 mg de catalizador NiO-8, NiO-8A, NiO-9 y NiO-10.	73
Fig. 3.32 Efecto de la concentración de 10 ppm de AO7 con 25 mg de catalizador (NiO-8, NiO-8A, NiO-9 y NiO-10).	73

Índice de Tablas

Tabla 1.1 Análisis fitoquímico de una mezcla de en polvo de <i>Sargassum fluitans</i> y <i>natans</i> . [68]....	17
Tabla 3.1 Propiedades microestructurales calculadas para cada una de las muestras.	39
Tabla 3.2 Posición de las bandas y sus correspondientes modos de vibración de las muestras de NiO-8, NiO-9 y NiO-10 tratados térmicamente determinados por los espectros FT-IR.....	42
Tabla 3.3 Posición de las bandas y sus correspondientes modos de vibración de las muestras de NiO-10 y NiO-10 sin tratamiento térmico determinados por los espectros FT-IR.	43
Tabla 3.4 Posición de las bandas y sus correspondientes modos de vibración de las muestras de NiO-8 y NiO-8A.	45
Tabla 3.5 Comparación de energía de brecha prohibida y energía de Urbach.....	52
Tabla 3.6 Valores de potencial Z para las muestras sintetizadas a diferentes pH suspendidas en agua, así como su valor de pH.	53
Tabla 3.7 Resultados de la identificación de fitoquímicos en el extracto de sargazo a base de agua. (-) no detectable; (+) escaso; (++) moderado; (+++) abundante.	57

Resumen

En los últimos años la síntesis verde de nanomateriales ha cobrado un gran interés debido a su carácter amigable con el medio ambiente, su bajo costo y por no generar desechos de alta toxicidad. En este trabajo de tesis se reporta la síntesis de nanoestructuras de óxido de níquel (NiO) por el método de precipitación química siguiendo una ruta de síntesis verde basada en el extracto de *Sargassum spp.* (ES) como agente estabilizante. Se sintetizaron NPs de NiO en diferentes pH de síntesis (pH 8, 9 y 10), además de preparar una muestra a pH 8 sin la adición del extracto. Las propiedades estructurales, ópticas, composición molecular, morfológicas y estabilidad de las NPs fueron evaluadas mediante difracción de rayos X (DRX), reflectancia difusa en polvos (DRS), infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR), potencial Z y microscopía electrónica de barrido (SEM). Además, se detectaron fitoquímicos presentes en el extracto de sargazo mediante ensayos químicos.

Se confirmó la fase cubica del NiO por medio de la técnica de DRX (difracción de rayos X) con tamaños de cristal calculados en el rango de 5.4-7.8 nm. La muestra obtenida en ausencia del ES presenta el mayor tamaño de cristal. El efecto del pH en la morfología de las nanopartículas fue notable, mostrando estructuras en forma de hojuelas y partículas quasi-esféricas que evolucionaron hacia placas a medida que aumentaba el pH de la síntesis. Las propiedades ópticas se analizaron mediante reflectancia difusa en polvos, permitiendo calcular la energía de brecha prohibida y la energía de Urbach de cada muestra. La técnica de FTIR se utilizó para confirmar la existencia de compuestos orgánicos provenientes del ES en la superficie de las nanopartículas. Además, la medición del potencial Z de las muestras apoyó la evaluación de la estabilidad de partículas e identificar el punto de cero cargas. Las muestras sintetizadas con extracto poseen cargas superficiales positivas mientras que la muestra obtenida sin extracto tiene la carga de superficie negativa. Se observó que la estabilidad de las partículas de NiO aumenta al incrementar el pH de síntesis.

Las nanopartículas de NiO se utilizaron como fotocatalizadores para la degradación del colorante rodamina B (RB). A parte, se estudió la capacidad adsorbente de las diferentes muestras de NiO para el colorante naranja ácido 7 (AO7). Se encontró que el pH de la solución acuosa del colorante tiene una gran influencia en el proceso de fotocátalisis, siendo el pH 10 el óptimo para RB, mientras que para el proceso de adsorción del AO7 el valor óptimo de pH fue de 3. En el proceso de fotocátalisis, el pH en la síntesis influye en la eficiencia fotocatalítica siendo la muestra del NiO obtenido a pH 9 la cual mostró una mayor degradación frente a rodamina B, alcanzando una decoloración del 16.68%. Por otro lado, la muestra sin sargazo mostró una menor degradación frente a su contraparte con ES,

lo cual puede atribuirse a un efecto combinatorio de morfología, energía Urbach y una menor estabilidad de las partículas lo cual lleva a una agregación de estas.

Para el estudio de adsorción de AO7, se optimizó la dosis de catalizador, pH de la solución y concentración de colorante para finalmente analizar las capacidades adsorbentes de cada muestra, siendo la mejor muestra obtenida a pH 10 con 39.06 mg de colorante adsorbido por gramo de catalizador.

Abstract

In recent years, the green synthesis of nanomaterials has gained significant interest due to its environmentally friendly nature, low cost, and lack of highly toxic waste. This thesis reports the synthesis of nickel oxide (NiO) nanostructures using the chemical precipitation method, following a green synthesis route that employs *Sargassum spp.* extract (SE) as a stabilizing agent. NiO nanoparticles (NPs) were synthesized at different synthesis pH levels (pH 8, 9, and 10), along with a sample prepared at pH 8 without the addition of the extract. The structural, optical, molecular composition, morphological, and stability properties of the NPs were evaluated using X-ray diffraction (XRD), diffuse reflectance spectroscopy (DRS), Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR), zeta potential, and scanning electron microscopy (SEM). In addition, phytochemicals present in the seaweed extract were detected through chemical assays.

The cubic phase of NiO was confirmed via XRD, with crystal sizes calculated in the range of 5.4-7.8 nm. The sample obtained without SE exhibited the largest crystal size. The effect of pH on nanoparticle morphology was notable, showing flower-like structures that evolved into plate-like shapes as the pH increased. The optical properties were analyzed through diffuse reflectance, allowing the calculation of the band gap energy and Urbach energy for each sample. FTIR was used to confirm the presence of organic compounds from SE on the surface of the nanoparticles. Additionally, zeta potential measurements were used to assess particle stability and identify the point of zero charge. The samples synthesized with the extract exhibited positive surface charges, while the sample without the extract had a negative surface charge. It was observed that the stability of the NiO particles increased with higher synthesis pH.

The NiO nanoparticles were used as photocatalysts for the degradation of the dye Rhodamine B (RB). Moreover, the adsorptive capacity of different NiO samples for the dye Acid Orange 7 (AO7) was studied. It was found that the pH of the dye solution significantly influenced the photocatalytic process, with pH 10 being optimal for RB, while for the adsorption process of AO7, the optimal pH was 3. In the photocatalysis process, the synthesis pH influenced photocatalytic efficiency, with the NiO sample obtained at pH 9 showing the highest degradation against Rhodamine B, achieving a decoloration of 16.68%. On the other hand, the sample without SE showed lower degradation compared to its counterpart with SE, which can be attributed to a combination of morphology, Urbach energy, and lower particle stability, leading to particle aggregation.

For the adsorption study of Acid Orange 7, the catalyst dose, solution pH, and dye concentration were optimized to analyze the adsorptive capacities of each sample. The best-performing sample was obtained at pH 10, with 39.06 mg of dye adsorbed per gram of catalyst.

Introducción

El continuo avance en la exploración de nuevos materiales ha sido fundamental para alcanzar nuevas metas y funcionalidades innovadoras, en áreas como la medicina, electrónica, generación y almacenamiento de energía. En este contexto la nanociencia y la nanotecnología han despertado un gran interés, fomentando investigaciones multidisciplinarias que abarcan desde estructuras a sistemas con propiedades y funciones novedosas, derivadas de la disposición de sus átomos en la escala nanométrica (10^{-9} m). Por sus dimensiones de hasta los 100 nm y propiedades únicas, las nanopartículas (NPs) tienen aplicaciones en diversas industrias tales como optoelectrónica [1], almacenamiento y conversión de energía, remediación ambiental, electrónica y biomedicina [2]. En particular, las nanopartículas inorgánicas resultan particularmente atractivas. Un estudio comparativo de las propiedades ópticas de CdS mostró diferencias importantes en los coeficientes de extinción, el índice de refracción, así como en las constantes dieléctricas reales e imaginarias. En cuanto a las propiedades eléctricas, se ha observado que el Li_2TiO_3 mejora su energía de activación y la resistencia eléctrica del material, además de un cambio significativo en sus propiedades estructurales [3]. Respecto a las propiedades magnéticas, se ha registrado una reducción en la saturación de magnetización en nanoestructuras de ferritas Li-Ni-Zn [4] superiores en comparación con materiales en bulto. Muchas de estas propiedades pueden ser modificadas variando el tamaño, la forma o la funcionalización de la superficie de las nanopartículas (NPs) [5].

La nanotecnología se considera la revolución industrial del siglo XXI [6] y por esta razón, la obtención y aplicación de las NPs son de gran interés para numerosos campos de la ciencia y la industria. La nanociencia y la nanotecnología son un ámbito multidisciplinario que relaciona la química, física, biología y ciencia de materiales para el diseño, creación y manipulación de materiales a escala nanométrica [7]. Sin lugar a duda, la nanotecnología ha impactado a todas las disciplinas como la química, la física, la biología, la medicina y la ingeniería.

En los últimos años, se han desarrollado un sinnúmero de procedimientos para obtener nanoestructuras con tamaños, formas y composición deseables. Hasta la fecha, se han logrado avances importantes en la síntesis de nanopartículas mediante métodos de química húmeda, permitiendo la producción de una gran variedad de materiales inorgánicos para diferentes aplicaciones. Entre los métodos químicos, los más comunes son precipitación química, coprecipitación, reducción química, hidro/solvotermal, irradiación por microondas, biosíntesis y sol-gel [8]. Cada método de síntesis presenta características particulares; por lo tanto, es fundamental seleccionar el más adecuado para obtener nanopartículas con las propiedades específicas requeridas, según el campo de aplicación previsto.

Las NPs de óxidos metálicos han atraído gran interés por sus propiedades físicas y optoelectrónicas, además de las prometedoras aplicaciones fotosensibles [9]. Estas NPs debido a su tamaño nanométrico, composición química, pureza, cristalinidad y a su gran relación área/volumen, presentan propiedades fisicoquímicas novedosas en comparación con partículas macroscópicas del mismo material [10]. Estas NPs exhiben diversas morfologías, como esféricas, laminares, triangulares, cúbicas, hexagonales, etc. Se han investigado ampliamente varios óxidos metálicos, entre los más explorados están TiO₂, ZnO y SnO₂. Particularmente, los óxidos de metales de transición exhiben propiedades notables debido a la naturaleza de los electrones de valencia en orbitales *d*, lo que les confiere una amplia gama de propiedades electrónicas y magnéticas para diversas aplicaciones [11].

El óxido de níquel (NiO) es un óxido de metal de transición poco explorado y se ha informado que exhibe propiedades ópticas, magnéticas, y mecánicas interesantes, lo que lo convierte en un material prometedor para aplicaciones en diversos sectores; como la electrónica, catálisis, sensores, biomedicina [12], agricultura [13], etc. El NiO es un semiconductor tipo *p* debido a los defectos estructurales (los portadores mayoritarios son huecos). Este óxido posee una brecha energética de 3.5 – 4 eV dependiendo de la condición de síntesis que gobierna sus propiedades [14], es anti-ferromagnético con una temperatura de Néel de aproximadamente 500 K, muestra buena estabilidad química y térmica [15]. La fase más estable del NiO es llamada Bunsenita, con una configuración de sal de roca, es decir, estructura cubica centrada en las caras con grupo espacial Fm-3m (#1010093), con un parámetro de red de 4.1684 Å [16]. Cada átomo de níquel en la estructura del NiO está rodeado por seis átomos de oxígeno, mientras que cada átomo de oxígeno está rodeado por seis átomos de níquel formando octaedros, con longitudes de enlace Ni-O de 2.084 Å [17].

Existen diversos métodos que utilizan el enfoque de “abajo hacia arriba” (“*bottom-up*”) para la síntesis de NPs de NiO con diferentes morfologías, los más empleados son síntesis solvotermal [18], irradiación asistida por microondas [19], precipitación química [20] y método sol-gel [21]. Mahaleh *et al*, sintetizaron NPs de NiO por precipitación química, utilizando como precursor nitrato de níquel, hidróxido de sodio y varios tensoactivos poliméricos y catiónicos, obteniendo un tamaño de partícula promedio de 50 nm [22].

El uso de extractos de plantas para la producción de NPs ha ganado mucha atención en los últimos diez años. Los métodos de fabricación química convencionales implican disolventes orgánicos volátiles, reactivos que en muchas ocasiones son de alta toxicidad y consecuentemente producen desechos dañinos para el medio ambiente. Para resolver estos problemas, los científicos han recurrido a la síntesis verde, que es más económica que la síntesis química convencional, no genera desechos peligrosos y mejora la seguridad ambiental. El enfoque de síntesis verde sustituye los compuestos y

reactivos químicos de mayor riesgo por alternativas más seguras, rentables y ecológicas para la preparación de óxidos metálicos nanoestructurados.

Se ha explorado una amplia gama de materias primas sustentables como plantas, productos vegetales, algas, bacterias y hongos. Entre ellos, los nanomateriales obtenidos a partir de extractos de algas marinas como la del sargazo, están teniendo una gran relevancia a nivel nacional debido al arribo de cientos de toneladas de sargazo a las playas del Caribe Mexicano que se ha convertido en una amenaza no solo para las actividades económicas y turísticas, sino también a la flora y fauna, incluso a la salud de la población [23].

A las costas mexicanas llegan una mezcla de especies de sargazo, principalmente *Sargassum fluitans* y *Sargassum natans* entre otras [24]. La llegada de estas especies de sargazo a las costas ha estado en aumento durante los últimos años. En Quintana Roo, en el año 2015 el pico de acumulación en la costa fue de un promedio de 2,360 m³ de sargazo por kilómetro de playa [25], este exceso de sargazo ha llevado a buscar alternativas de uso para dicha alga, algunos usos encontrados son: como agente gelificante [26], fertilizante, adsorción de metales pesados, catalizadores, generación de biogás y biocombustible, [27] entre otras.

Recientemente, se sintetizaron NPs esféricas de NiO con un tamaño 8 a 10 nm, usando extracto de *Aegle marmelos*, las NPs obtenidas fueron utilizadas para analizar sus propiedades antimicrobianas y fotocatalíticas en 4-nitrofenol [28]. Sabouri y sus colaboradores sintetizaron NPs de NiO mediante sol-gel con Ni(NO₃)₂·6H₂O y clara de huevo como agente estabilizador, obtuvieron NPs con tamaño promedio de 100 nm y estudiaron su efecto fotocatalítico en azul de metilo, obteniendo una degradación del 79% en 240 min de irradiación de luz UV [29]. Karthik *et al.*, obtuvieron NPs de óxido de níquel sintetizadas por microondas y extracto de *Andrographis paniculata*, consiguiendo una estructura cubica con el objetivo de evaluar la fotodegradación de un colorante azoico (colorantes que llevan el grupo funcional -N=N-) llamado azul de Evans [30]. Uddin *et al.* desarrollaron un método para la síntesis verde de NPs de óxido de níquel mediante el extracto de tallo de *Berberis baluchistanica*, obteniendo un tamaño promedio de cristal de 31.44 nm, las NPs se expusieron a múltiples bioactividades in vitro para determinar sus aplicaciones biológicas beneficiosas [31].

Se ha reportado que el extracto derivado del sargazo contiene diferentes fitoquímicos (compuestos bioactivos) como flavonoides, polifenoles, alcaloides terpenoides, taninos, cetonas, vitaminas, proteínas, entre otras [32]. Estos contienen un alto contenido de grupos funcionales como hidroxilos, aminas, amidas, carboxilos, entre otros, que actúan como agentes estabilizantes en la síntesis de NPs

a gran escala [33]. Además, estos metabolitos secundarios funcionan también como agentes complejantes, evitando la aglomeración de las NPs y garantizando que sean estables y homogéneas.

En el año 2019, se sintetizaron NPs de óxido de magnesio por coprecipitación utilizando extracto de *Sargassum wightii*, con la finalidad de analizar su actividad anticancerígena, antimicrobiana y fotocatalítica, utilizando como precursores nitrato de magnesio y extracto de *Sargassum wightii*. Las NPs obtenidas mostraron una rápida degradación del colorante orgánico azul de metileno al ser expuestas a luz ultravioleta y visible, al igual que una citotoxicidad significativa contra las líneas celulares de cáncer de pulmón A549 [34]. *Mahdavi et al.* sintetizaron NPs de óxido de titanio utilizando extracto del alga *Sargassum myriocystum*, obteniendo un tamaño promedio de 50-90 nm y estudiaron las propiedades antimicrobianas de estas NPs contra una variedad de bacterias incluyendo *Staphylococcus aureus*, *S. epidermidis*, *Escherichia coli*, *Proteus vulgaris*, *Pseudomonas aeruginosa*, y *Klebsiella pneumoniae*, además de la actividad fotocatalítica en azul de metilo y cristal violeta bajo irradiación solar [35].

En el presente trabajo se expone la síntesis de NPs de NiO por medio de precipitación química utilizando extracto de *Sargassum spp.* como agente estabilizante. Asimismo, se identificaron compuestos fitoquímicos tales como flavonoides, alcaloides, taninos, saponinas y fenoles presentes en el extracto de sargazo mediante ensayos químicos. Durante la síntesis del NiO, se exploró cómo el pH del medio de reacción y la presencia de este agente afectan las propiedades estructurales, ópticas y superficiales de las NPs resultantes. Para ello, se utilizaron diversas técnicas de caracterización, incluyendo difracción de rayos X (DRX), espectroscopia ultravioleta-visible por reflectancia difusa (UV-DRS), espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR), microscopía electrónica de barrido (SEM) y mediciones de potencial zeta. Estas técnicas permitieron un análisis completo de las propiedades de las NPs de NiO y su relación con las condiciones de síntesis. Se estudio la fotodegradación del colorante catiónico rodamina B (RB) donde se ajustó el pH de la solución del RB para determinar el pH óptimo para el proceso de fotocatalisis. Adicionalmente, se estudiaron las propiedades adsorbentes del NiO para un segundo colorante textil, naranja ácido 7 (de naturaleza aniónico, AO7 por sus siglas en inglés) en función de la concentración del colorante, pH de solución y dosis del catalizador para maximizar el proceso de adsorción.

Hipótesis

Se plantea que la síntesis de NPs de NiO mediante química verde, empleando extracto de *Sargassum spp.* como agente estabilizante, permitirá obtener nanoestructuras con propiedades ópticas, estructurales y superficiales deseadas para aplicaciones fotocatalíticas y de adsorción de colorantes. Se postula que la variación del pH durante la síntesis influirá significativamente en las características de las NPs, como su tamaño, morfología y propiedades de superficie, lo que a su vez afectará su eficacia en la degradación fotocatalítica y la capacidad de adsorción de los colorantes.

Objetivo general

- Sintetizar NPs de óxido de níquel (NiO) mediante química verde con el fin de utilizarlas como fotocatalizadores en la remoción de contaminantes emergentes en agua.

Objetivos particulares

- i. Preparar el extracto del sargazo para la síntesis verde de las NPs de NiO.
- ii. Determinar la presencia de posibles fitoquímicos en el extracto de sargazo.
- iii. Sintetizar NPs de NiO a través de precipitación química usando el extracto de sargazo y optimizar las condiciones de síntesis.
- iv. Estudiar el efecto del pH y tiempo de reacción sobre el tamaño y morfología de las NPs de NiO.
- v. Caracterizar las NPs de NiO para determinar la morfología, fase cristalina, propiedad óptica, composición y carga superficial de las partículas a través de técnicas de caracterización como microscopía electrónica de barrido (SEM), difracción de rayos-X, espectroscopia UV-Vis, espectroscopia de infrarrojo transformada de Fourier (FTIR) y potencial zeta. Asimismo, establecer la relación entre las condiciones de síntesis y propiedades físicas de las nanopartículas.
- vi. Evaluar propiedad fotocatalítica del NiO para degradación de un contaminante emergente.

Capítulo 1 : Marco teórico

1.1 Materiales nanoestructurados

La humanidad ha utilizado materiales nanoestructurados desde hace siglos. En China, hace más de mil años, se empleaban nanopartículas de oro y plata como colorantes en materiales cerámicos [42]. Asimismo, se utilizaban nanopartículas metálicas en artefactos antiguos, como la copa de Licurgo, vitrales de las iglesias y palacios para lograr colores brillantes. Sin embargo, la introducción de la nanociencia como disciplina científica se remonta directamente a la charla brindada por Richard Feynman en 1959 titulada: "There's Plenty of Room at the Bottom". Básicamente, él sugería que, si pudiéramos manipular átomos y moléculas individualmente, podríamos crear cualquier estructura o dispositivo que deseáramos, sin las restricciones impuestas por los límites de la física macroscópica. Los materiales nanoestructurados son todos aquellos donde una de sus tres dimensiones características cae en una escala comprendida entre 1 y 100 nm. La materia en la nanoescala se caracteriza por estar formada por estructuras que poseen al menos una dimensión en la escala nanométrica.

A escalas reducidas, la materia presenta un comportamiento diferente debido principalmente a dos factores: el incremento de su relación área superficial-volumen y la aparición de nuevos fenómenos asociados a los efectos cuánticos. Los materiales sólidos a la escala macroscópica (en bulto) cuentan con una mayor unión; al dividirse en fragmentos más pequeños, tiende a volverse más reactivo debido a la reducción de su unión manifestando cambios notorios en las propiedades ópticas, electrónicas y magnéticas.

1.1.1 Clasificación de nanoestructuras

A medida que las dimensiones de los materiales alcanzan la escala nanométrica, uno de los efectos más notorios es el confinamiento del movimiento de los portadores de carga. Las dimensiones fundamentales de las nanoestructuras en el espacio (x , y , z), se pueden clasificar en 0D (cero dimensiones), 1D (unidimensional) y 2D (bidimensional) [42].

- Las nanoestructuras 0D están compuestas por puntos o nanopartículas cuánticas. El movimiento de los portadores está confinado en las tres direcciones.
- Las nanoestructuras 1D son nanorodillos, nanoalambres, nanocinturones, nanotubos, etcétera. El movimiento de los portadores está limitado a dos dimensiones, pero se propagan libremente en la tercera dimensión.

- Las nanoestructuras bidimensionales (2D) se refieren a nanoláminas, nanorejillas y nanoplacas. Los portadores están confinados en una sola dirección, dejando el movimiento libre de los portadores en otras dos direcciones perpendiculares al potencial de confinamiento.

Los efectos cuánticos dominan la mayoría de las propiedades de los nanomateriales. Existe una gran diferencia entre la densidad de estados de los nanomateriales y los de los materiales en bulto. En la Figura 1.1 se muestra la densidad de estados que describen los estados electrónicos frente a la energía en el diagrama de bandas de los materiales 0D, 1D, 2D y en bulto.

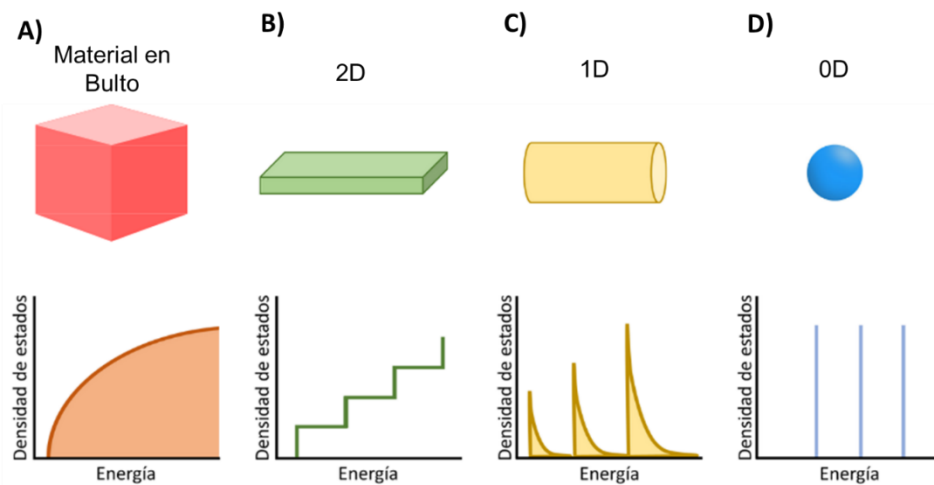


Fig. 1.1 Representación esquemática de la densidad de estados en función de la energía en materiales en bulto, en 2D, 1D y 0D [159].

1.1.2 Nanoestructuras semiconductoras

Los materiales semiconductores son parte de la sociedad moderna, utilizados en un sinnúmero de aplicaciones como emisores de luz, transistores, sensores, catalizadores, celdas solares, etcétera. Los semiconductores tienen una brecha de energía entre el máximo de la banda de valencia y el mínimo de la banda de conducción. Generalmente, esta brecha de energía varía desde 0.4 eV a 3.5 eV. El ancho de la banda prohibida juega un papel importante en el diseño de la funcionalidad de los dispositivos optoelectrónicos basados en semiconductores. La conductividad de los materiales semiconductores se encuentra en el rango de $10^4 < \sigma < 10^{-8} (\Omega\text{-cm})^{-1}$.

En los materiales conductores, las bandas de valencia y de conducción están superpuestas, eliminando la brecha prohibida. Esto resulta en un aumento en el número de electrones en la banda de conducción, permitiendo así la conducción eléctrica sin necesidad de un estímulo externo. En contraste, como se muestra en la Fig. 1.2 en los materiales aislantes, la distancia entre ambas bandas es muy grande, lo que impide que los electrones localizados en la banda de valencia puedan acceder a la banda de

conducción, resultando en la ausencia de conducción eléctrica. Los materiales semiconductores son un punto medio entre los metales y aislantes debido a que esta separación en las bandas no es tan grande causando, que un incremento pequeño de energía les permita a los electrones alcanzar la banda de conducción [36].

La energía Fermi es la máxima energía ocupada por un electrón a 0 K. La ubicación del nivel de Fermi en relación con la banda de conducción es un factor crucial para determinar las propiedades eléctricas de un material.

Los semiconductores pueden clasificarse en dos tipos: de banda indirecta y de banda directa. En un semiconductor de banda indirecta, el estado de máxima energía de la banda de valencia no coincide con el mínimo de energía de la banda de conducción en el mismo punto del espacio recíproco. Esto significa que para que un electrón transicione de la banda de valencia a la de conducción, es necesario un cambio en el momento cristalino, lo que generalmente requiere la interacción con un fonón. Algunos ejemplos de semiconductores de banda indirecta son: el silicio y el germanio [37]. Por otro lado, en un semiconductor de banda directa, el estado de máxima energía de la banda de valencia se alinea con el estado de mínima energía de la banda de conducción. Ejemplos de semiconductores de banda directa como lo es el ZnO o NiO [38].

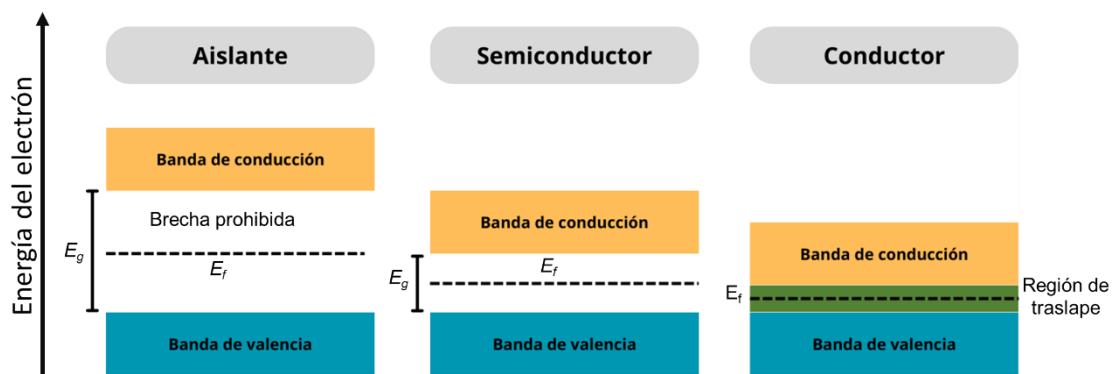


Fig. 1.2 Representación de la diferencia de energía entre la banda de conducción (BC) y la banda de valencia (BV) para materiales aislantes, semiconductores y conductores [160].

Asimismo, los materiales semiconductores se pueden clasificar en tipo p y n. El tipo n se refiere a cuando la concentración de electrones es mayor que la concentración de huecos (cargas positivas). En tipo p, existe una mayor concentración de huecos que la concentración de electrones [39].

1.2 Óxidos metálicos.

Los óxidos metálicos (OM) desempeñan un papel trascendental en campos como la química, la física y la ciencia de materiales. Estos OM pueden adoptar varias geometrías estructurales y exhibir características electrónicas que varían desde metálicas, semiconductoras o aislantes. En aplicaciones

tecnológicas, los óxidos se utilizan en la fabricación de circuitos microelectrónicos, sensores, pilas de combustible, dispositivos piezoeléctricos, celdas solares y recubrimientos antiabrasivos. Además, actúan como catalizadores, siendo parte esencial en casi todos los procesos industriales que implican un óxido como fase activa o material de soporte.

Las NPs de OM pueden presentar propiedades físicas y químicas únicas debido a su tamaño limitado, geometría, composición, área superficial, porosidad y una alta densidad de sitios superficiales. La capacidad de controlar con precisión el tamaño y la forma de óxidos metálicos se ha convertido en un área de gran interés, ya que muchas de sus propiedades dependen en gran medida de la morfología. A escala nanométrica, estos óxidos metálicos (OM) poseen características y propiedades únicas debido a sus estructuras cristalinas, en las que los enlaces metal-oxígeno son de naturaleza covalente o iónica [40]. Por ello, recientemente se ha realizado un enorme esfuerzo para intentar controlar estas nuevas propiedades mediante la manipulación del tamaño, la forma, la estructura y la composición.

Se han reportado nanopartículas de Fe_2O_3 con diferentes morfologías (Fig. 1.3), las cuales afectan directamente sus propiedades, ampliando así sus posibles aplicaciones en diversas áreas. Estas morfologías incluyen estructuras esféricas, prismáticas y dendríticas, cada una de ellas con propiedades específicas que las hacen adecuadas para distintas aplicaciones. Por ejemplo, las nanopartículas esféricas de Fe_2O_3 pueden mejorar las propiedades magnéticas y catalíticas, mientras que las formas dendríticas son ideales para aplicaciones en sensores debido a su alta superficie específica [41].

Además, las nanopartículas de CuO con diferentes morfologías han mostrado un gran potencial en una variedad de campos. En el ámbito de los supercapacitores, se han utilizado formas como hojas, flores y estructuras globulares, cada una proporcionando ventajas únicas en términos de capacidad de almacenamiento y eficiencia energética. En sensores, las morfologías de nanoalambres y esferas han demostrado una alta sensibilidad y selectividad. Los arreglos de nanoalambres de CuO se utilizan en fotodetectores debido a su excelente capacidad de respuesta a la luz. En aplicaciones catalíticas, las formas de hojas, cilindros y cintas de CuO han mostrado una gran eficacia en la aceleración de reacciones químicas. Por último, en el campo de la fotocatalisis, las estructuras en forma de flores, platos y barras de CuO han demostrado ser efectivas en la degradación de contaminantes bajo irradiación luminosa [42].

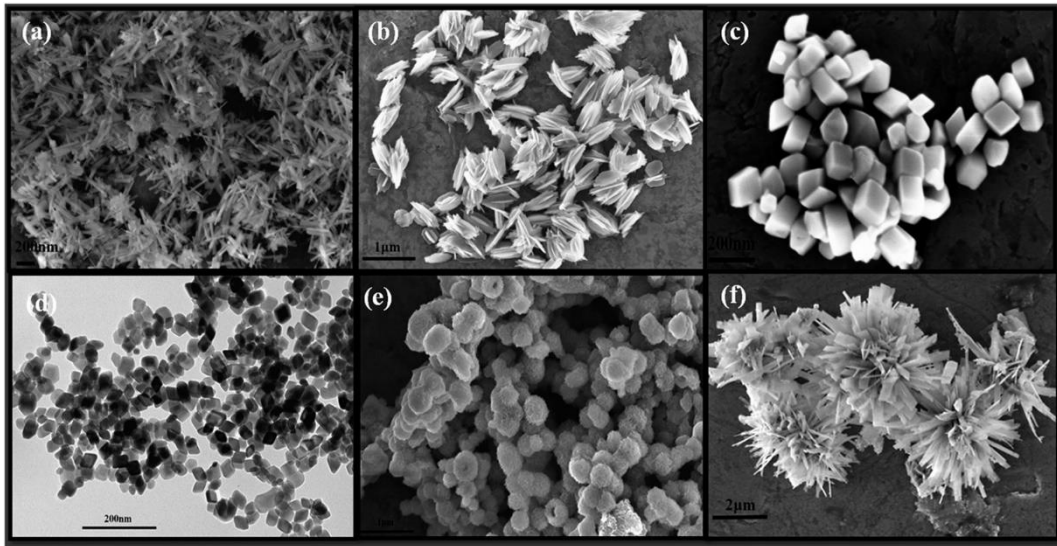


Fig. 1.3 Micrografías electrónicas de barrido de nanoestructuras [161]

1.2.1 Óxido de níquel

El óxido de níquel (NiO) es un óxido de metal de transición con la estructura cristalina cúbica centrada en las caras (FCC, por sus siglas en inglés). Es uno de los pocos OM semiconductores tipo p, en contraste con la gran mayoría de óxidos semiconductores, que son de tipo n debido a la presencia de vacantes de oxígeno. Tiene banda prohibida ancha de aproximadamente 3.54 - 4.0 eV, y ha sido estudiado ampliamente por sus propiedades eléctricas y magnéticas. En la estructura cristalina cada ion O^{2-} se encuentra enlazado con seis iones Ni^{2+} formando un octaedro (Fig. 1.4) [43].

En las últimas décadas, el NiO ha sido ampliamente explorado en investigaciones que incluyen dispositivos electrocrómicos, magnéticos y de almacenamiento de energía, como las baterías de ion-litio o los supercapacitores. Su notable estabilidad química y térmica, sumado a su bajo costo de producción y su baja toxicidad, lo convierte en un candidato ideal para su uso como fotocatalizador. Hasta ahora se ha fabricado NiO con diversas morfologías, como nanopartículas, nanotubos, nanoláminas, estructuras en forma de flores [44], nanobarras [45], nanocables [46], esferas huecas y microsferas basadas en nanohojas [47]. Similarmente Yang *et al.* obtuvieron nanopartículas de óxido níquel con una estructura tipo flor tridimensional las cuales exhibieron un rendimiento de capacitancia excepcional y buena estabilidad cíclica [48]. El control preciso de los parámetros experimentales permite ajustar las dimensiones y morfologías del NiO, reduciendo su tamaño y ampliando así su potencial de aplicación en diversas áreas.

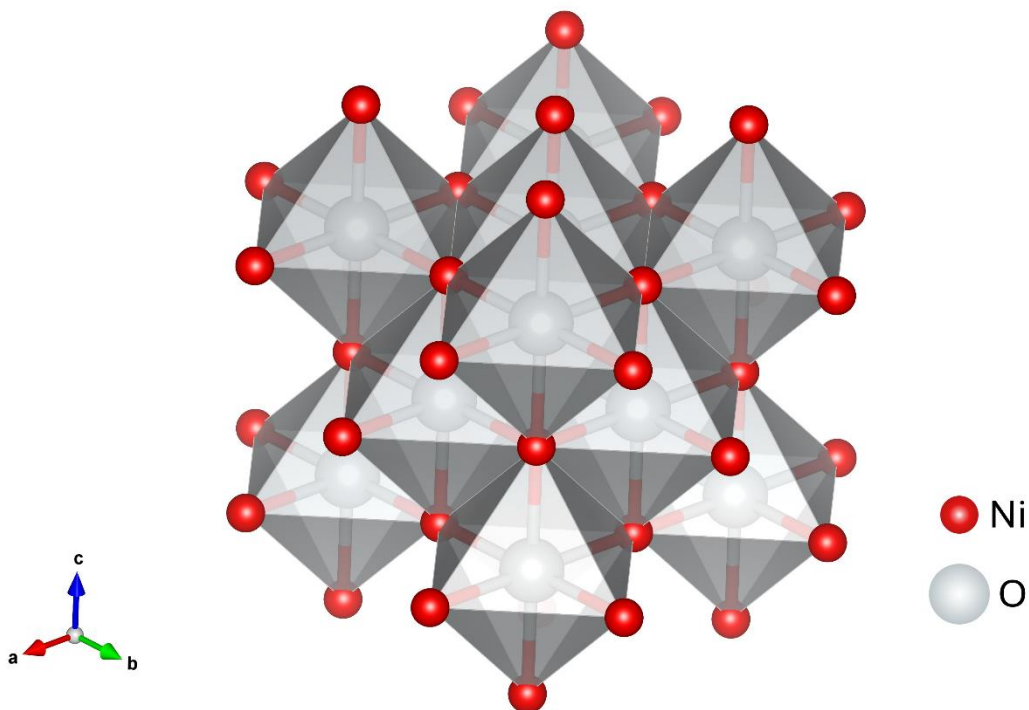


Fig. 1.4 Representación de la estructura del NiO [162].

1.3 Métodos de síntesis de nanopartículas

Con el auge de la nanotecnología, la búsqueda de procesos para sintetizar NPs ha crecido significativamente en los últimos años. Las continuas mejoras en las diversas tecnologías de fabricación han llevado a la realización de dispositivos basados en nanoestructuras de alta sensibilidad. El crecimiento controlado de estas pequeñas estructuras confiere propiedades únicas, por lo que el desarrollo de nuevos métodos de crecimiento es primordial para lograr la aplicación de las nanopartículas en un amplio espectro de áreas [49].

La fabricación de nanoestructuras se lleva a cabo utilizando principalmente enfoques de arriba hacia abajo o de abajo hacia arriba. El enfoque de arriba hacia abajo implica reducir el tamaño de una estructura mayor hasta alcanzar el tamaño deseado, mientras que el enfoque de abajo hacia arriba comienza con átomos o moléculas que se ensamblan para formar estructuras más grandes, como se ilustra en la Figura 1.5 [50]. Este trabajo se centra en un método de síntesis de abajo hacia arriba es por esta razón que nos centraremos en estos métodos.

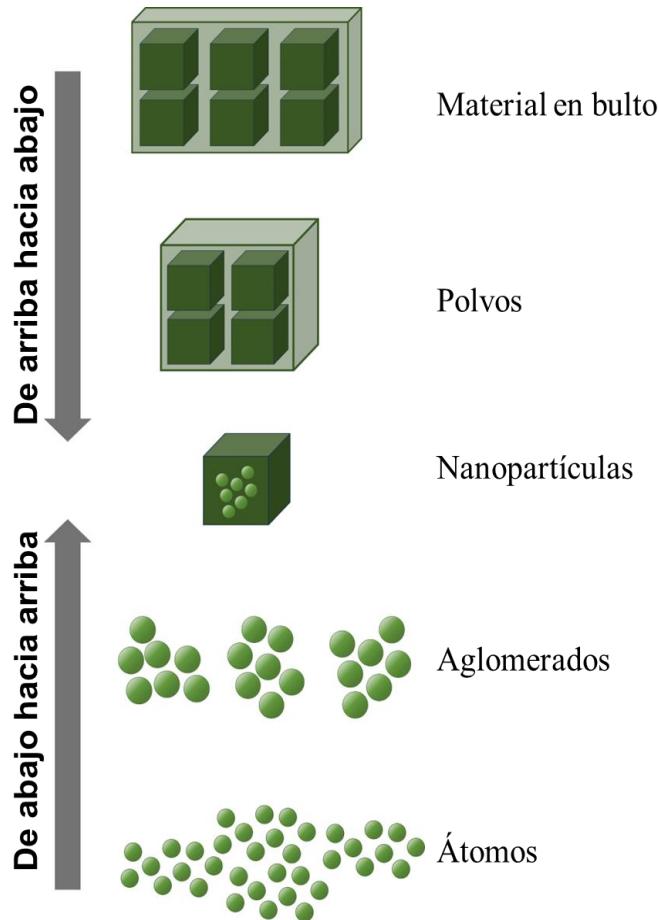


Fig. 1.5 Ilustración representativa de las técnicas para la creación de nanoestructuras [163].

1.3.1 Métodos de síntesis ascendentes (*de abajo hacia arriba*)

En el enfoque de “abajo hacia arriba”, las nanoestructuras se fabrican a partir de átomos o moléculas individuales. En este método, se produce una segregación controlada de átomos o moléculas a medida que se ensamblan en las nanoestructuras deseadas. Estos métodos, conocidos como autoensamblaje, son altamente efectivos y ampliamente utilizados. Involucran la formación de nanopartículas a partir de unidades pequeñas, como iones, átomos y partículas diminutas [51]. Se obtienen principalmente mediante métodos químicos y biológicos.

En general, existen dos métodos básicos que utilizan el enfoque ascendente; (i) síntesis en fase gaseosa y (ii) síntesis en fase líquida. Entre los métodos utilizados en este enfoque incluyen el arco de plasma, el proceso de deposición química de vapor, la descomposición organometálica, pirólisis láser, epitaxia de haz molecular. Mientras las síntesis en fase líquida incluyen: método sol-gel, síntesis húmeda, hidrotermal o solvotermal, precipitación química, reducción química y el método de microemulsión. Estos métodos son relativamente simples y económicos en comparación con muchas técnicas físicas [52]. Permiten la obtención de nanopartículas con una morfología específica, un

excelente control de tamaño y estequiometría, y una reducción de impurezas durante el proceso de síntesis.

Entre los métodos químicos, el método de *precipitación química* es ampliamente empleado para obtener nanopartículas de óxidos metálicos.

1.3.2 Precipitación química

La precipitación química (Fig. 1.6) consiste en la conversión de los iones metálicos en una forma insoluble, generalmente partículas, mediante la reacción entre los compuestos metálicos solubles y un reactivo precipitante. Las partículas resultantes se separan de la solución a través de sedimentación y/o filtración. La eficacia del proceso de precipitación química depende de varios factores, incluidos el tipo de sal precursora de metal (p. ej. sal de cloruro, nitrato, sulfato, acetato, etc.), su concentración en la solución, el precipitante empleado, las condiciones de reacción (particularmente el pH de la solución) y la presencia de otros componentes que puedan inhibir la reacción.

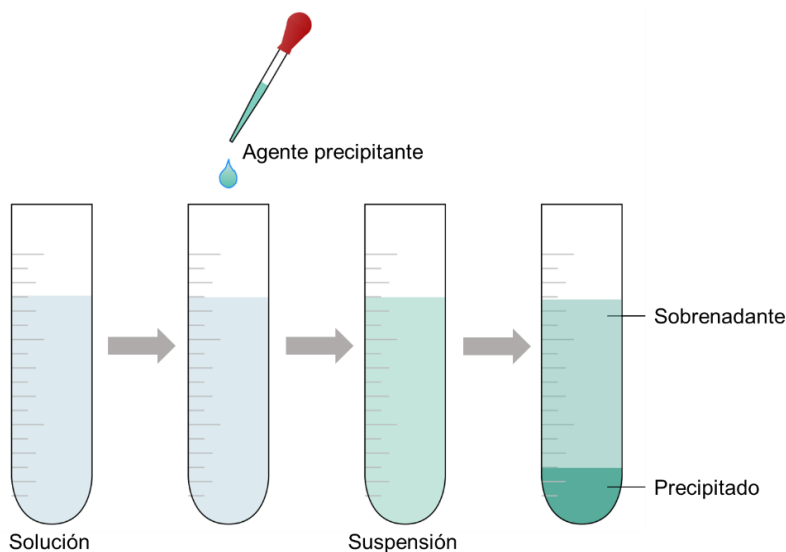


Fig. 1.6 Esquema del método de precipitación química [164].

Uno de los métodos de precipitación química más comunes es la precipitación con hidróxidos, en la que se generan hidróxidos metálicos mediante el uso de hidróxido de sodio o hidróxido de amonio como agentes precipitantes. Para lograr la síntesis del material con tamaño y forma deseada es necesario utilizar un solvente adecuado. Además, la adición de surfactantes o agentes estabilizadores es crucial para evitar la agregación y asegurar la dispersión de las nanopartículas en la solución [53], [54]

La formación de NPs comprende dos etapas fundamentales: nucleación y crecimiento. La nucleación ocurre cuando una nueva fase se forma a partir de la fase precursora, y este proceso se desencadena

cuando la energía libre de la solución inicial es mayor que la energía libre de la solución final. Aunque las nuevas fases generadas tienen una vida media corta, debido a la gran cantidad que se forman, algunas logran crecer por acumulación de material [55].

El crecimiento de las nanopartículas implica que el flujo de moléculas que se adhieren a las semillas de las nanopartículas es mayor que el flujo de moléculas que se desprenden de ellas. Este fenómeno está influenciado principalmente por el pH del medio y las energías de enlace entre las semillas de las nanopartículas y las moléculas circundantes [56]. La estabilidad y la morfología de las nanopartículas pueden ser controladas y modificadas mediante la manipulación de estos parámetros durante el proceso de síntesis.

1.4 Síntesis verde

El desafío actual es desarrollar métodos de síntesis verde eficientes, ecológicos y confiables para la síntesis de nanomateriales estables dada su amplia aplicación en diferentes campos de ciencia y tecnológica. Mirando a la abundante disponibilidad de flora y fauna, los investigadores han estado sondeando continuamente los candidatos adecuados para la biosíntesis de nanomateriales. El enfoque biogénico de “abajo hacia arriba” ha ganado atención debido a su bajo costo, menor complejidad y naturaleza amigable con el medio ambiente. Numerosos organismos como plantas, hongos, algas, bacterias, etc. han sido utilizados por diferentes investigadores alrededor del mundo para la síntesis de NP de metales y OM.

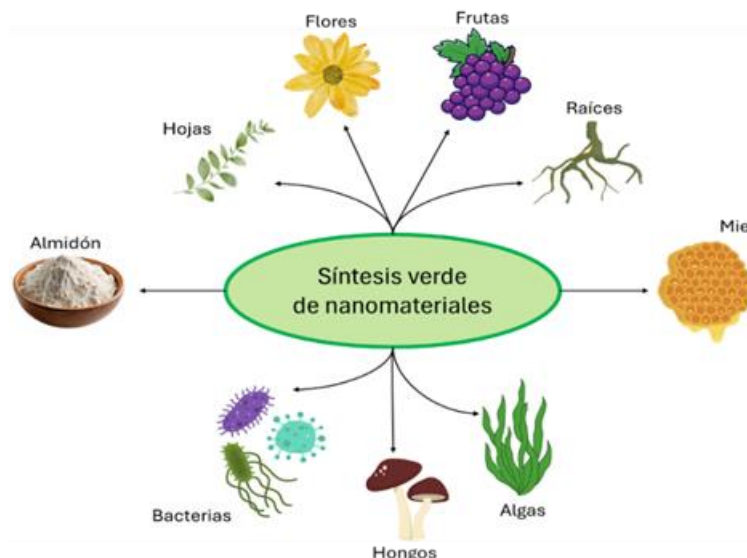


Fig. 1.7 Diferentes tipos de recursos biológicos utilizados para síntesis de nanopartículas mediante la química verde [165].

Los subproductos metabólicos de los organismos actúan como reductores y agentes complejantes para mejorar la estabilidad y la biocompatibilidad [57]. Fig. 1.7 ilustra la formación de nanopartículas u

óxidos metálicos a partir de extractos de una variedad de recursos biológicos. El enfoque actual de la síntesis verde ha ganado prominencia como una alternativa para procesos de síntesis mucho más ecológicos y respetuosos con el medio ambiente. Este enfoque ha tenido un gran auge debido a los problemas actuales de contaminación ambiental [58]. Dichos procesos se pueden escalar y proveer una gran viabilidad económica en comparación de los métodos tradicionales, ya que el uso de productos químicos es perjudicial para la salud y el medio ambiente de igual forma la utilización de estas sustancias en la síntesis puede provocar una reacción tóxica en el producto final provocando efectos adversos en la salud [59].

En el año 1998, Anastas and Warner en su libro “Green synthesis” desarrollaron y plasmaron las bases de la síntesis verde en 12 principios fundamentales [60]:

- 1- Prevención – Es mejor la prevención de la producción de desechos en vez de limpiarlos una vez generados.
- 2- Eficiencia atómica – La mayoría de los átomos de los precursores deben de incorporarse al producto final.
- 3- Síntesis química menos peligrosas – Los métodos menos peligrosos se deben de priorizar para utilizar y generar sustancias que tengan poca o nula toxicidad.
- 4- Diseñar químicos más verdes – Deben diseñarse productos químicos mucho más seguros y menos tóxicos.
- 5- Solventes más seguros – El uso de sustancias auxiliares a los solventes o eliminar el uso de solventes.
- 6- Diseño para la eficiencia energética – Limitar el uso de energía para la síntesis, los métodos de síntesis deben realizarse a presión y temperatura ambiente.
- 7- Uso de materias primas renovables – Una materia prima debe ser renovable en lugar de agotarse.
- 8- Reducir los derivados – Se deben de evitar el uso de derivados (grupos bloqueantes, protección y modificación temporal físicos/químicos) ya que la utilización de estos requiere reactivos adicionales
- 9- Catálisis – Los reactivos catalíticos (lo más selectivos posible) son superiores a los reactivos estequiométricos.
- 10- Diseño para la degradación – Los productos se deben desarrollar con el objetivo que al final de su vida útil se descompongan en productos inocuos.
- 11- Análisis en tiempo real para la prevención de la contaminación – Es necesario el desarrollar técnicas de monitoreo en tiempo real para la prevención de sustancias tóxicas.

12- Química inherentemente más segura para la prevención de accidentes – Las sustancias utilizadas en un proceso químico deben elegirse para minimizar el riesgo de accidentes químicos.

1.4.1 Sargazo: un recurso natural para emplear en síntesis verde

Más del 70% de nuestro planeta está cubierto por agua, por lo tanto, un gran número de organismos dependen directa e indirectamente de este ecosistema, entre ellos están las algas marinas. Las algas marinas se dividen en dos grandes grupos: microalgas y macroalgas. Las primeras obtienen su nombre debido a que dichas algas crecen en colonias de células pequeñas o incluso unicelulares, conocidas por su capacidad de realizar fotosíntesis, la mayoría de estas algas son fitoplancton las cuales son organismos planctónicos que flotan en el agua y sirven como base de la cadena alimentaria acuática [61], [62]. Las macroalgas son organismos grandes y complejos, crecen en grandes colonias, pueden alcanzar grandes tamaños, desde centímetros hasta llegar a algunos cuantos metros, con una estructura establecida con tallos, vesículas y hojas, aunque se suelen encontrar en agua salada también es posible su existencia en agua dulce [63]. Taxonómicamente las macroalgas están clasificadas en tres clases según su color de tallo: *Chlorophyta* (algas verdes), *Rhodophyta* (algas rojas) y *Ochrophyta – Phaeophyceae* (algas pardas) [64].

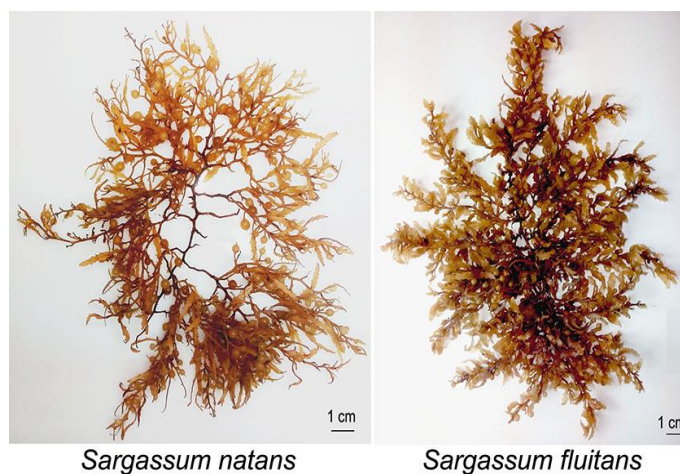


Fig. 1.8 *Sargassum natans* (izquierda) y *Sargassum fluitans* (derecha).

Dentro de esta clasificación las algas pardas juegan un papel importante en este trabajo ya que el sargazo utilizado en esta síntesis se encuentra en esta clasificación taxonómica [65]. Actualmente se conocen cerca de 350 especies de sargazo, distribuidas en todo el globo terráqueo centralizadas principalmente en regiones subtropicales, tropicales y templadas. En el mar de los sargazos, una región del océano atlántico, el 99% de dicha biomasa está formada por dos especies *Sargassum fluitans* y *Sargassum natans* (Fig. 1.8), dichas algas tienen un círculo vital flotando en el mar, se

reproducen asexualmente mediante fragmentación vegetativa [66]. El Mar de los Sargazos y el Gran Cinturón de Sargazo del Atlántico (GASB, por sus siglas en inglés) brindan un hogar a un sinnúmero de especies y desempeñan diferentes roles en los ecosistemas marinos, las tortugas encuentran alimento y refugio en estos mantos de sargazo flotante, para las *Anguilla rosata* y europeas es un sitio de desove, tanto peces, atunes, ballenas y aves migran al mar de los sargazos para obtener alimento. Además, más de 145 especies de invertebrados y 127 especies de peces se han asociado a estas acumulaciones de *Sargassum* [67].

Tabla 1.1 Análisis fitoquímico de una mezcla de en polvo de *Sargassum fluitans* y *natans*. [68]

Compuesto bioactivo	mg/100 g
Flavonoides	775,0 ± 7,07
Saponinas	525.01 ± 0.0
Taninos	122.5 ± 3.53
Fenólicos	80.0 ± 0.0
Alcaloides	77.5 ± 3.50
Terpenoides	66.5 ± 2.12
Glucósidos cardiacos	16.5 ± 2.12

El *S. natans* se caracteriza por tallos largos y hojas delgadas, mientras que el *S. fluitans*, presenta tallos más cortos y hojas anchas (Fig. 1.8). Ambas especies poseen vesículas llenas de aire, lo que le permite flotar en el agua, las cuales para *Sargassum natans* terminan en pico y para el *Sargassum fluitans* son bastante esféricas [69]. Diversos estudios recientes han identificado la presencia de fitoquímicos en estas especies de algas (Tabla 1.1), los cuales aportan propiedades beneficiosas para diversos fines [68]. En el campo de la nanotecnología dichos fitoquímicos han sido utilizados para la estabilización y reducción de nanopartículas de óxidos metálicos [70], metales como oro [71], plata [72] y nanocelulosa [73], con aplicaciones en diversos propósitos, como bactericida [74], medicina [75], degradación fotocatalítica [76] entre muchas más. Estas especies de algas han demostrado la capacidad de absorber metales, [77] incluyendo metales tóxicos en grandes cantidades [78], todas estas investigaciones abren nuevas puertas en el ámbito de la nanotecnología donde la utilización de estas algas provee aplicaciones revolucionarias e innovadoras.

En México en el año 2023 se estima que arribaron a las costas de Quintana Roo cerca de 20 millones de toneladas de sargazo, los cuales tienen un costo de limpieza por año de un millón y medio de dólares por kilómetro de litoral, además que la recolecta del alga en descomposición libera gases y

sustancias dañinas para las personas que se encargan de la limpieza [79]. Aunque se han puesto sobre la mesa propuestas para el uso de esta alga para un uso terapéutico [80], farmacéutico [81], fertilizante [82], construcción [83] entre muchas otras aun es un problema nacional. En este trabajo la masa total de sargazo necesaria para lograr los objetivos es poca, pero plantea otra alternativa de uso.

1.5 Fotocatálisis

La fotocatálisis es un término utilizado para un proceso químico en el cual la luz se utiliza para activar un catalizador y acelerar una reacción química. El término “foto” proviene de la palabra griega “phos” que significa luz y “catálisis” de “katalyo”, que significa separar o descomponer. Esta reacción ocurre principalmente en un material semiconductor como catalizador [84].

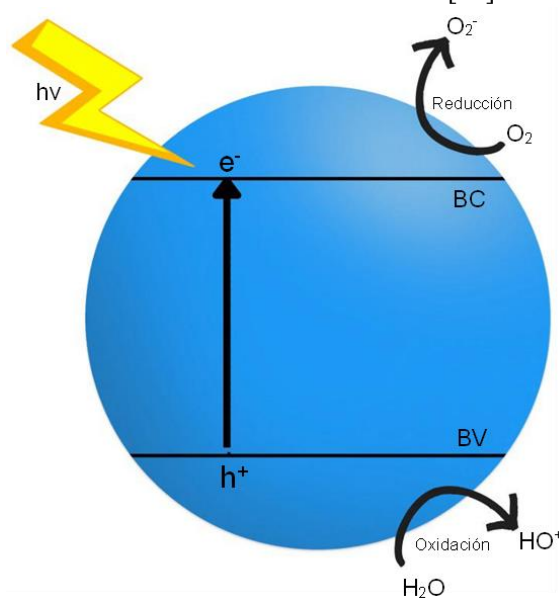


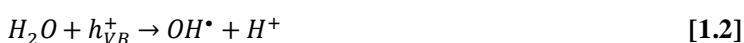
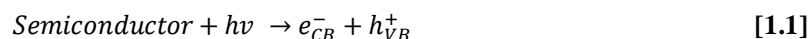
Fig. 1.9 Esquema del proceso fotocatalítico [166].

Existen dos tipos de fotocatálisis [85]:

- Fotocatálisis homogénea: Se le llaman así cuando el catalizador y el reactante están en la misma fase.
- Fotocatálisis heterogénea: llamado así en el caso que el catalizador y el reactante se encuentran en diferente fase entre ellos.

Las reacciones fotocatalíticas empiezan cuando la luz incide sobre el catalizador (en este caso, un material semiconductor), si la longitud de onda de la radiación incidente tiene la energía suficiente, la energía será absorbida por el catalizador promoviendo el electrón (e^-) a la banda de conducción y en este proceso se creará un hueco (h^+) en la banda de valencia (Fig. 1.9). Los huecos en la banda

de valencia (BV) reaccionan con el agua para formar radicales de hidroxilo (OH^\bullet) (Ec. 1.1), y los electrones de la banda de conducción reaccionan con el oxígeno del medio de reacción produciendo radicales superóxidos ($\text{O}_2^{\bullet -}$) (ec. 1.3). Estos radicales superóxidos más adelante se reaccionan con protones (H^+) produciendo radicales hidropéroxidos (HO_2^\bullet) (Ec. 1.4) que se disocian finalmente en radiales hidroxilos (OH^\bullet). Las especies activas o radicales reaccionan con moléculas contaminantes y producen subproductos mediante reacciones de oxidación o reducción [86].



Los óxidos metálicos en los últimos años han desempeñado un papel importante en procesos fotocatalíticos debido a sus propiedades eléctricas y ópticas. Entre los óxidos metálicos utilizados en fotocatalisis están el óxido de titanio (TiO_2) [87], óxido de zinc (ZnO) [88] y el óxido de hierro (Fe_3O_4) [89] los cuales han demostrado una notable eficiencia en la degradación de colorantes y contaminantes orgánicos. Sadiq *et al* sintetizaron en el año 2021 nanopartículas de ZnO , mediante síntesis verde utilizando extracto de *Syzygium Cumini*, realizaron un estudio de degradación de azul de metileno, dando una cinética de reacción de pseudo primer orden, obteniendo una eficiencia de eliminación del 91.4% en 180 minutos [90]. Balaraman y colaboradores reportaron nanopartículas de TiO_2 utilizando extracto de *Sargassum myriocystum* durante la síntesis, obteniendo morfologías cúbicas, cuadradas y esféricas con un tamaño de 50 a 90 nm, estudiaron su actividad fotocatalítica en azul de metileno y cristal violeta con un porcentaje de degradación del 93% en 45 minutos para el azul de metileno [91].

1.5.1 Colorantes

En las últimas décadas, el uso de colorantes ha aumentado considerablemente en una variedad de industrias, la mayoría de estos colorantes contienen anillos aromáticos en su estructura molecular, lo que los hace cancerígenos, altamente tóxicos y mutagénicos para muchas especies. Además de los problemas asociados con la salud, los colorantes previenen la irradiación solar y retardan la fotosíntesis en los cuerpos de agua, por ello, es muy importante buscar soluciones para remover o eliminar esos colorantes [92].

Los pigmentos y colorantes son sustancias utilizadas para dar color a objetos. Desde los primeros años de la humanidad los colorantes han formado parte de la historia. La principal diferencia entre los pigmentos y colorantes es que los primeros presentan una baja solubilidad en agua, lo cual hace que se dispersen como partículas, en cambio los colorantes son solubles hasta un nivel molecular [93].

Las moléculas de los colorantes presentan 3 grupos funcionales principales: el grupo cromóforo que es covalentemente insaturado responsable de la absorción de la luz en longitudes de onda UV o visible, lo que genera el color percibido. La combinación de un cromóforo con un anillo aromático forma un cromógeno, que, en realidad es el que proporciona el color en las sustancias con colorantes. Por último, el auxocromo el cual tiene la propiedad de aumentar la acción del cromóforo, modificando e influyendo en su color [94]. En general, este conjunto de grupos y estructuras conjugadas hace que los tintes obtengan las propiedades y colores únicos. Con el aumento del número de anillos aromáticos, la conjugación de enlaces dobles también incrementa, lo que provoca una disminución de energía de los enlaces π . Esto produce un desplazamiento hacia longitudes de onda más largas. Por ejemplo, al añadir a un sistema aromático conjugado, un grupo auxocromo donador de electrones (-OH, -OR, etc. donde R representa grupo alquilo), el grupo se unirá al sistema π , lo que, debido a la posibilidad de un solapamiento, la molécula absorbería en longitudes de onda más largas [95].

1.5.1.1 Rodamina B

La rodamina B (Figura 1.10) es un colorante orgánico catiónico, perteneciente a la familia de las rodaminas de tipo xanteno (estructura basada en un hidrocarburo policíclico aromático y su derivado más simple es la xantona) [96]. Su característica principal es el color rosa mexicano brillante, utilizado principalmente en tintas, colorantes de plástico y pieles [97], debido a su fluorescencia se ha utilizado como marcador en áreas biológicas [98].

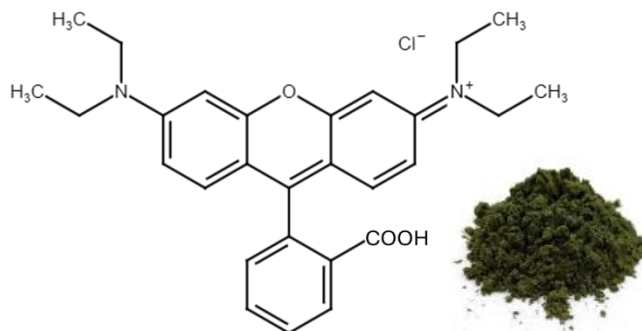


Fig. 1.10 Estructura molecular de la rodamina B.

Los efectos de la rodamina B hacia la salud son enormemente graves, si es consumido por los seres humanos y animales, puede provocar irritación en la piel, ojos y tracto digestivo. [99] Además, se ha comprobado la carcinogenicidad, neurotoxicidad y la toxicidad reproductiva hacia seres humanos y animales. Una exposición prolongada a este contaminante causa daño en el hígado y tiroides. [100]

1.5.1.2 Naranja ácido 7

El naranja ácido 7 (AO7) es un colorante ampliamente utilizado en la industria textil, alimenticia, cosmética e industrial. Clasificado dentro de la familia de colorantes azoicos, como su nombre lo indica, la principal característica de estos colorantes es el enlace -azo (-N=N-) en su estructura molecular, donde al menos uno de estos nitrógenos está enlazado a un anillo aromático (Fig. 1.11). [101]

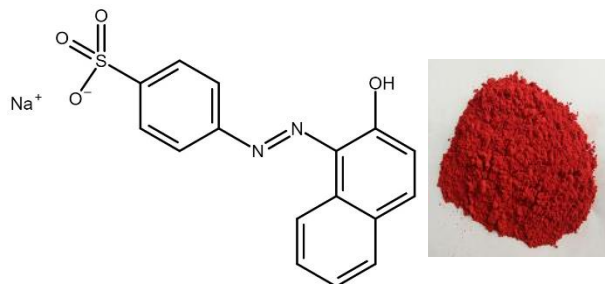


Fig. 1.11 Estructura molecular del naranja ácido 7.

El término "ácido" en los colorantes se refiere a moléculas solubles en agua que contienen grupos aniónicos. Estos grupos permiten interacciones electrostáticas con sustratos como textiles o fibras. Para lograr la adherencia del colorante, es necesario ionizarlo, proceso que se logra agregando cualquier ácido orgánico y ajustando el pH del colorante entre 2 y 6. Todo esto plantea un desafío significativo en términos de tratamiento debido a que los tintes aniónicos son más difíciles y costosos de eliminar en comparación con los catiónicos [102].

El AO7 presenta cuatro bandas principales en absorción de UV-Vis, dos en la región visible y otras dos en ultravioleta. Las que se encuentran dentro de la región visible, la principal se localiza en 484 nm y 430 nm las cuales se asocian a las transiciones π - π^* y a la forma azo del naranja ácido 7,

respectivamente. Las bandas que se encuentran en la región del ultravioleta para ser más específicos en 230 y 310 nm se atribuyen al anillo de benceno y naftaleno respectivamente [103], [104]. Este colorante como la mayoría de los colorante -azo son desechos liberados a las aguas principalmente por las industrias y tienen efectos adversos para la salud [105]. Es altamente tóxico, su ingesta puede provocar irritación en ojos, piel, membrana mucosa y vías respiratorias superiores, así como dolores de cabeza, náuseas y pérdida de medula ósea. Al ser ingerido el naranja ácido 7 es considerado genotóxico, pero además de esto si contiene trazas de aminas aromáticas puede tener actividades mutagénicas [106].

Además, al igual que otros colorantes azo, el AO7 se caracteriza por su baja biodegradabilidad y resistencia a los ataques microbianos, lo que contribuye a su persistencia en el medio ambiente, generando preocupación. En los campos de cultivo, su presencia puede reducir las tasas de germinación y deteriorar la calidad del suelo [107].

Capítulo 2 : Metodología experimental

En este capítulo se describirá el procedimiento para obtener nanopartículas de óxido de níquel en diferentes tamaños y formas mediante química verde, utilizando el extracto de sargazo como agente estabilizante e hidróxido de amonio como agente precipitante. Asimismo, se detallan los equipos instrumentales empleados para evaluar las propiedades estructurales, ópticas, morfológicas y cargas superficiales de los materiales sintetizados. Finalmente, se presentan los experimentos de fotocatalisis realizados con las muestras sintetizadas en este trabajo, incluyendo la degradación del colorante rodamina B bajo radiación UV y la adsorción naranja ácido 7.

2.1 Síntesis de nanopartículas de NiO

2.1.1 Reactivos

- Nitrato de níquel $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Sigma-Aldrich, pureza 97%.
- Hidróxido de amonio NH_4OH , J.T. Baker, solución acuosa al 28-30%.
- Extracto de sargazo (ES).
- Rodamina B $\text{C}_{28}\text{H}_{31}\text{ClN}_2\text{O}_3$, Sigma-Aldrich, pureza $\geq 97.0\%$.
- Naranja ácido 7 $\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{N}_2\text{NaO}_4\text{S}$, Sigma-Aldrich, pureza $>85\%$.
- Agua desionizada con una resistividad de $18.2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$

2.1.2 Metodología para la obtención de extracto de sargazo

Para obtener el polvo de sargazo, se parte de sargazo recolectado en las costas de Puerto Morelos, Quintana Roo. Este se seca y se tamiza con un tamiz #40 para obtener un tamaño de partícula de 0.420 mm.

Se dispersaron 2.5 g de sargazo en 50 mL de agua desionizada y se colocaron en baño térmico a 80 °C por 15 minutos. Una vez que el recipiente alcanzó la temperatura ambiente, se centrifugó durante 15 minutos a 10,000 rpm con la finalidad de recuperar el sobrenadante, denominado extracto de sargazo (ES), descartando la biomasa precipitada en fondo del tubo de centrifugación. El ES se resguardó en un vial de vidrio a una temperatura de 4°C para su posterior uso.

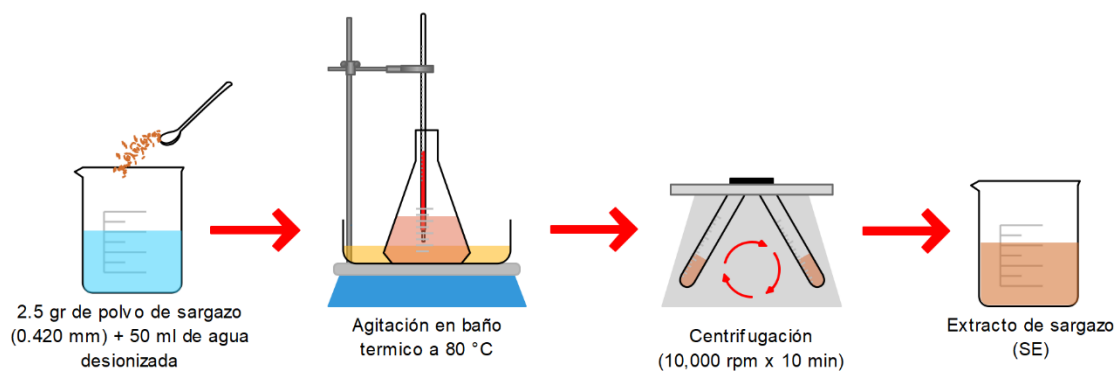


Fig. 2.1 Diagrama para la obtención del extracto de sargazo.

Con la finalidad de identificar diferentes fitoquímicos en el ES, se preparó un extracto acuoso. La preparación del extracto ya se describió previamente, pero en esta ocasión se aplicó una modificación: después de someter en baño térmico a 80 °C, se dejó reposar toda la noche. Esto permitió extraer una mayor cantidad de fitoquímicos en el solvente de extracción, lo cual facilitará su identificación [108]. Posteriormente, se centrifugó a 10,000 rpm durante 15 minutos, recuperando el sobrenadante y almacenándolo para su análisis.

2.1.3 Metodología para la obtención de NPs de NiO

Las NPs de NiO se sintetizaron mediante precipitación química, utilizando el ES acuoso como agente estabilizador, y NH₄OH como agente precipitante. Se preparó una disolución de 100 ml al 0.05M de Ni(NO₃)₂·6H₂O en un matraz Erlenmeyer, al cual se le añadieron 10 mL de extracto de sargazo. La mezcla se agitó durante 15 minutos a temperatura ambiente, permitiendo que los iones de Ni²⁺ se acomplejaran con los fitoquímicos presentes en el ES. Se ha documentado que existen diferentes fitoquímicos en el sargazo siendo los más abundantes en las especies del sargazo *S. fluitans* y *S. natans* los flavonoides, saponinas, taninos, compuestos fenólicos y alcaloides [68].

Después de este tiempo, se ajustó el pH de la solución a diferentes valores (pH 8, pH 9 y pH 10) utilizando una solución de NH₄OH a 3 M. Una vez alcanzado el pH, el matraz con su contenido fue colocado en baño térmico a 60°C por el tiempo determinado, con una agitación constante y moderada durante todo este tiempo. Finalizado este tiempo, se dejó enfriar a temperatura ambiente para ser resguardado a 4°C durante toda la noche, y así realizar los lavados y la separación al día siguiente. Se preparó una muestra del NiO al pH 8 sin agregar el ES manteniendo fijo el resto de los parámetros.

Posteriormente, las nanopartículas fueron recuperadas mediante centrifugación y lavadas varias veces con agua y etanol a 15,000 rpm por 15 minutos. Las muestras fueron denominadas como NiO-8, NiO-9 y NiO-10, según el valor de pH de la síntesis. La muestra obtenida sin ES se etiquetó como NiO-8A.

El precipitado de color verde turquesa se secó, se sometió a tratamiento térmico en un horno gravimétrico a 400 °C durante 4 horas para promover su cristalinidad.

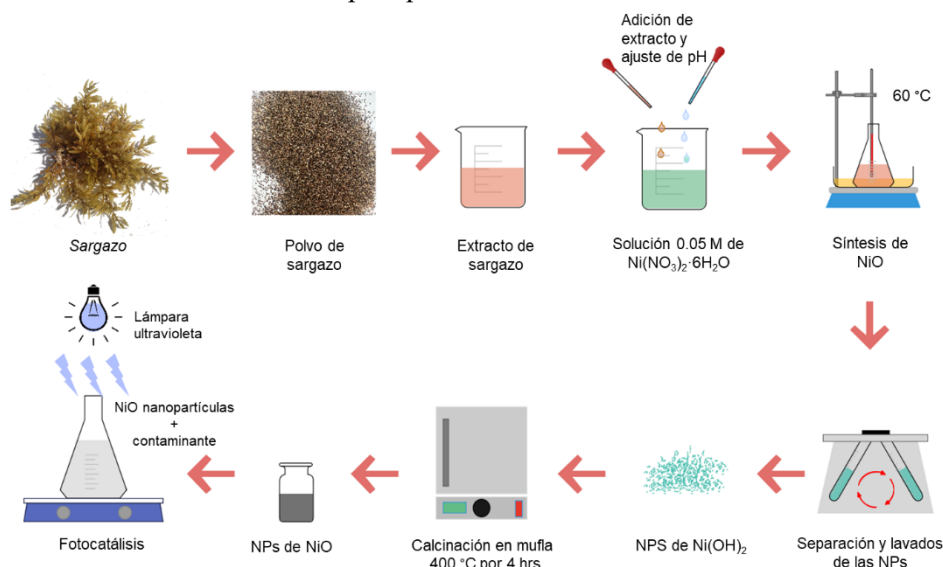


Fig. 2.2 Diagrama de la síntesis de las NPs de NiO.

En la figura 2.3 se muestra la reacción química para la obtención del NiO. Al inicio de la ecuación química 2.a se representa una molécula de flavonoide (representando a los compuestos activos presentes en el extracto de *Sargassum spp.*). Los flavonoides son compuestos fenólicos con varios grupos hidroxilo (-OH), los cuales proporcionan los sitios activos para la interacción con el ion Ni^{2+} . Esta interacción da lugar a la acomplejación del ion Ni^{2+} con los grupos funcionales del flavonoide, formando un complejo de coordinación. Este proceso es fundamental para la síntesis verde de nanopartículas de NiO, ya que los flavonoides estabilizan al ion metálico antes de la formación de las nanopartículas.

La ecuación química 2.b (Fig. 2.3) muestra la reacción en la cual, mediante la adición de hidróxido de amonio (NH_4OH), este libera iones OH^- en la solución. Estos iones reaccionan con el complejo de coordinación entre el ion Ni^{2+} y el flavonoide, formando un precipitado de hidróxido de níquel acomplejado con el flavonoide. Este precipitado estabilizado con el flavonoide evita la aglomeración de las nanopartículas.

Finalmente, en la ecuación química 2.c (Fig. 2.3), el precipitado obtenido se trata térmicamente, resultando en la formación de NiO con la liberación de agua (gas) durante el proceso.

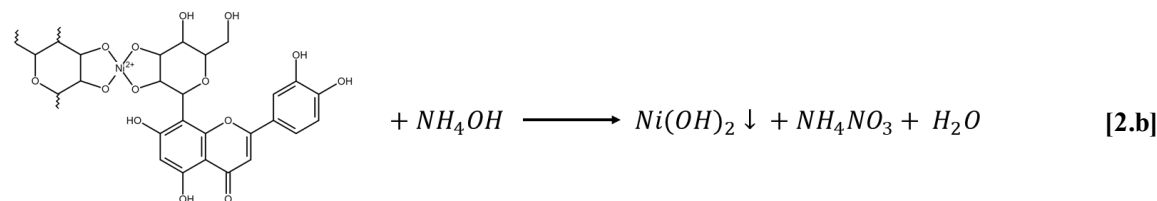
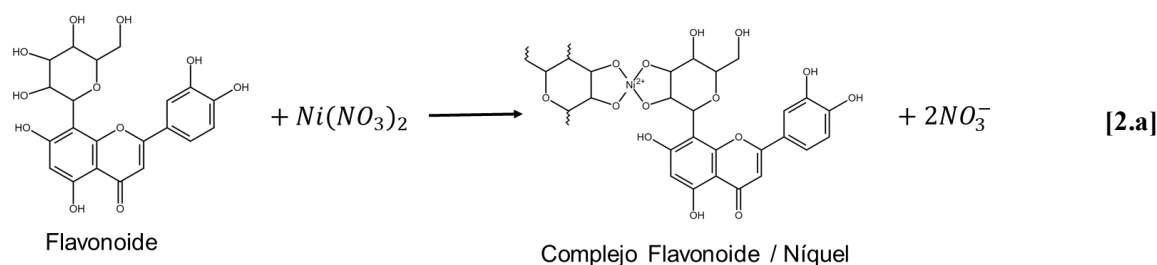


Fig. 2.3 Reacción química para la obtención de NiO.

2.2 Análisis cualitativo de fitoquímicos del extracto de *Sargassum spp.*

2.2.1 Reactivos

- Extracto de sargazo (SE)
- Cloruro férrico $FeCl_3 \cdot 6H_2O$, Karal, pureza 97%.
- Viruta de magnesio Mg, Karal, pureza 99%.
- Reactivo de Mayer, Meyer.
- Hidróxido de sodio NaOH, Sigma-Aldrich, pureza 98%.
- Ácido clorhídrico HCl, J.T. Baker, solución acuosa al 36-38%.

2.2.2 Prueba alcalina para flavonoides

1 mL del ES fue tratado con 1 mL de NaOH (Sigma-Aldrich) al 40% en peso. Posteriormente se agregó 1 mL de HCl diluido (al 10%), y se anotó el cambio de color.

2.2.3 Prueba para alcaloides

A 1 mL de ES se le agregaron 3 gotas de reactivo Mayer y se anotó el cambio de color.

2.2.4 Prueba para saponinas

A 1 mL de ES se añadieron 20 ml de agua desionizada, posteriormente se colocó en agitación vigorizante utilizando vortex por 15 minutos, se dejó reposar por 15 minutos. La altura de la espuma se evaluó para determinar la presencia de saponinas: si la altura es menor a 5 mm indica que la prueba

es negativa (-), si está entre 5 y 10 mm (+), el contenido es moderado; y una altura >15 mm (+++) indica un alto contenido de saponinas.

2.2.5 Prueba para taninos y fenoles

A 1 mL de ES se añadieron 4 gotas de FeCl₃ al 12.5% en peso. Se anotó el cambio de color.

2.3 Técnicas de caracterización

2.3.1 Difracción de rayos X (DRX)

Para obtener los patrones de difracción de rayos X se utilizó un difractómetro Panalytical - Empyrean con un tubo de rayos X de radiación monocromática de Cu K_α ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$). Los parámetros utilizados para la medición fueron de 10° a 90° en 2 θ , con un tamaño de paso: 0.017°, con una velocidad de barrido de 0.02°/seg. Los espectros fueron comparados con la ficha JCPDS #47-1049 del NiO en fase cubica.

2.3.2 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

En este trabajo se utilizó un microscopio electrónico de barrido de emisión de campo JEOL JSM-7800F para obtener imágenes SEM, las muestras se prepararon colocando 15 mg de muestra en 5 ml de etanol, dispersando por 15 minutos en baño ultrasónico para posteriormente colocar una gota en un sustrato de silicio y evaporarlo. La caracterización SEM se llevó a cabo utilizando un voltaje de aceleración de 15 kV con un filamento de tungsteno.

2.3.3 Espectroscopia de absorción UV-Vis

Las propiedades ópticas de las muestras fueron determinadas mediante espectroscopia de absorción UV-Vis en un equipo Varian - Agilent - Cary 5000, utilizando el modo óptico de reflectancia difusa con una esfera integradora (DRA-CA-301) acoplada en el espectrofotómetro. Las mediciones se realizaron en un rango de 200 a 800 nm con un tamaño de paso de 1 nm y un tiempo de integración de 0.1 segundos. Para obtener una línea base se utilizó una base de teflón como blanco estándar.

2.3.4 Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)

El análisis por espectroscopia FTIR fue realizado en el intervalo de 4000-400 cm⁻¹ por muestra, utilizando un espectrómetro FTIR Bruker Alpha II platinum en el modo de Reflectancia Total Atenuada (ATR). El instrumento cuenta con una resolución espectral fija de 4 cm⁻¹.

2.3.5 Potencial Z

La carga superficial de las nanopartículas de NiO fue determinada mediante la medición del potencial Z, utilizando un equipo Malvern, Zetasizer Nano Series ZS90. Se dispersó la misma cantidad (15 mg) de cada una de las muestras en 5 mL de agua y se sometió a un baño ultrasónico para dispersarla.

Posteriormente, se transfirió cada muestra a la celda de medición y se aplicó un potencial a temperatura ambiente para realizar la medición.

2.4 Diseño experimental para la degradación fotocatalítica de los colorantes: Rodamina B (RB) y naranja ácido (AO7)

Con la finalidad de evaluar la actividad fotocatalítica de las NPs de NiO en la degradación de los colorantes, se utilizó una lámpara UV de 10W con una exposición radiante de emisión de 30 mJ/cm² y una longitud de onda predominante de 254 nm.

Se llevó a cabo el experimento de fotocatálisis (Fig. 2.4) en 4 pasos que consisten en lo siguiente: (i) la curva de calibración, (ii) fotólisis, (iii) adsorción-desorción del colorante y iv) finalmente, la fotocatálisis. A continuación, se describe cada uno de ellos.

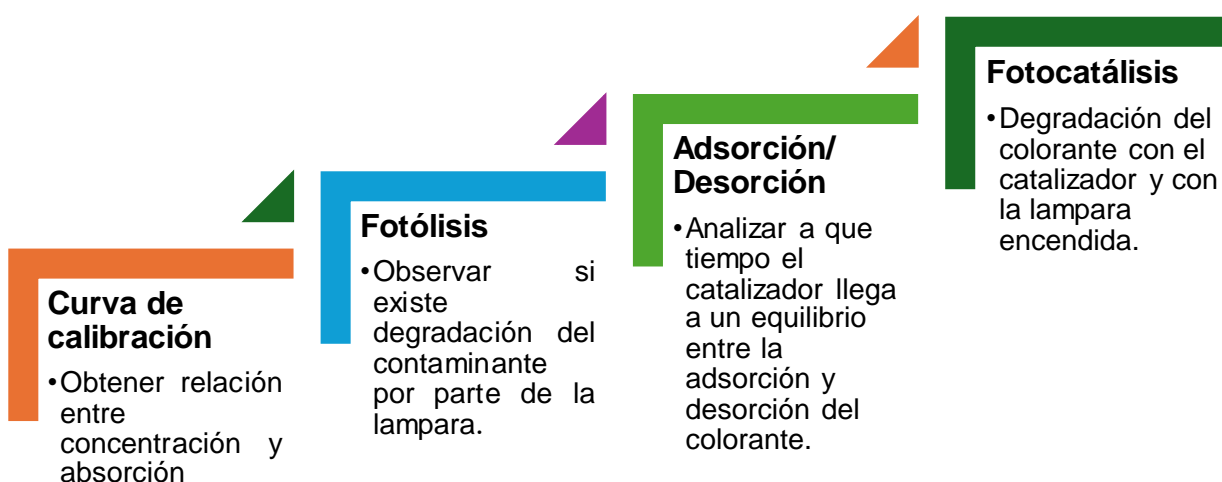


Fig. 2.4 Esquema de los pasos de un experimento de fotocatálisis.

2.4.1 Curva de calibración

Para conocer la relación entre la concentración y la absorbancia de cada colorante fue necesario realizar una curva de calibración. Se partió de una solución madre 10 ppm de rodamina B (RB; colorante catiónico). A partir de esta solución, se prepararon diferentes soluciones con concentraciones de 1, 3, 5, 7, 9 y 10 ppm. Posteriormente, se obtuvo el espectro de absorción de cada una de estas disoluciones mediante un espectrofotómetro de UV-Vis y utilizando el valor de absorción más alto localizado en 554 nm para la RB se graficó en función de la concentración, finalmente utilizando la ecuación de la recta se obtuvo una relación lineal entre la concentración y la absorción de la RB (figura 2.5). La función obtenida (Ec. 2.1) nos permite conocer la concentración de la solución conociendo solamente el valor de absorción, esta relación es de suma importancia en los procesos posteriores.

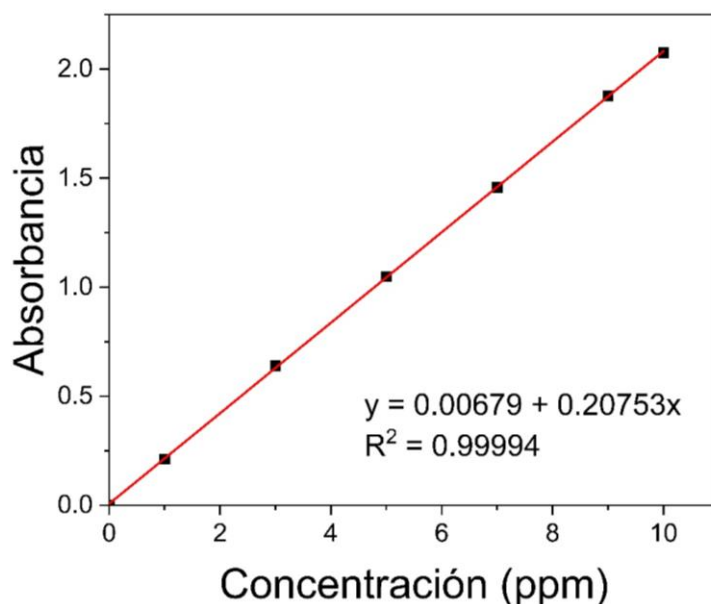


Fig. 2.5 Curva de calibración Rodamina B.

$$\text{Absorbancia} = (0.20753)(C) + 0.00679 \quad [2.1]$$

Donde la C es la concentración de la solución en ppm y Absorbancia es el valor del espectro de absorción localizado en 554 nm.

Para realizar la curva de calibración del naranja ácido 7 (AO7), se utilizó una solución madre a 50 ppm. A partir de esta solución, se prepararon disoluciones con concentraciones de 3, 5, 10, 25, 30, 40 y 50 ppm. Se obtuvo el espectro de absorción para cada disolución y utilizando el valor de absorbancia en el pico máximo de 484 nm, se graficó la concentración contra la absorbancia (Fig. 2.6). Finalmente utilizando la ecuación de la recta se obtuvo la función que relaciona la concentración de naranja ácido 7 (Ec. 2.2) con la absorbancia.

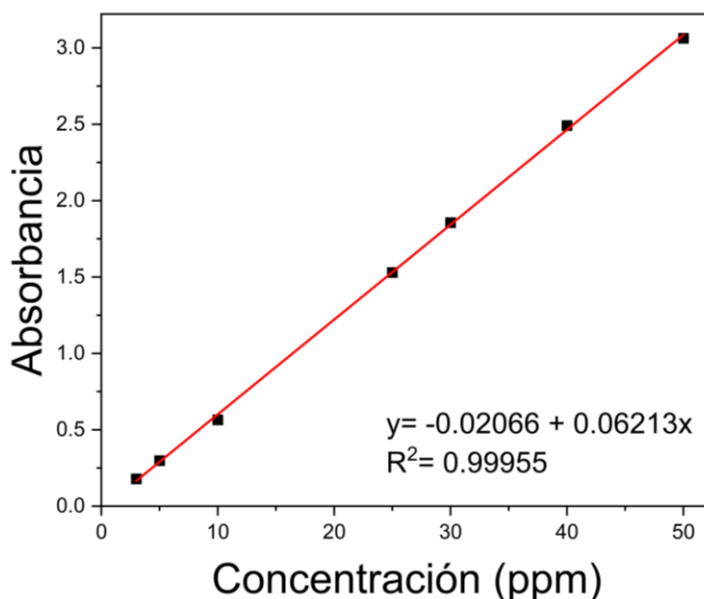


Fig. 2.6 Curva de calibración Naranja Acido 7.

$$\text{Absorbancia} = (0.06213)(C) - 0.02066 \quad [2.2]$$

Donde la C es la concentración de la solución en ppm y Absorbancia es el valor del espectro de absorción localizado en 484 nm.

2.4.2 Proceso de fotólisis

Para determinar si existe una degradación del colorante por la radiación UV ($\lambda_{exc} = 254 \text{ nm}$) sin la adición de catalizador, se realizó la prueba de fotólisis. Esta prueba nos permite verificar que la actividad fotocatalítica del catalizador es el único responsable para la mineralización o degradación de los colorantes. Para realizar esta prueba se preparó 100 mL de una solución de rodamina B con una concentración de 5 ppm, que se colocó en el fotoreactor con flujo constante de aire, circulación del agua y agitación magnética, además de mantener la lámpara UV encendida. El flujo de aire es esencial ya que el oxígeno del aire ayuda a formar radicales libres al reaccionar con los electrones fotogenerados. La circulación de agua ayuda a mantener la temperatura constante de la reacción fotocatalítica a pesar de que la lámpara ultravioleta está encendida. Se tomaron alícuotas a los 0, 15,

30, 45, 60, 90, 120, 150 y 180 min con el propósito de monitorear la fotólisis. Para cada alícuota se obtuvo un espectro de absorción UV-Vis y utilizando el valor de absorción localizado en 554 nm se obtuvo la concentración de RB para cada tiempo (Figura 2.7).

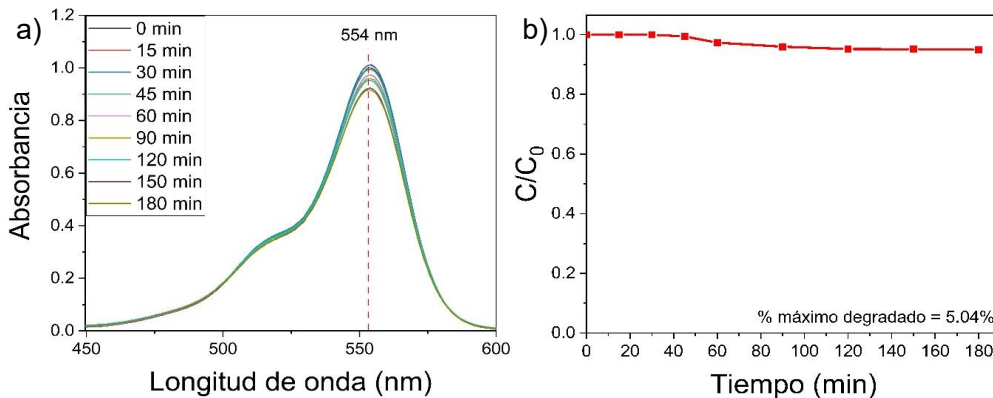


Fig. 2.7 a) Espectro de absorción de la prueba de fotólisis para la RB y b) gráfica de concentración relativa (C/C_0) de RB para la prueba de fotólisis.

Con el propósito de determinar el grado de degradación del colorante AO7 por la radiación UV, se preparó un volumen de 100 mL al 10 ppm. Al igual que para la rodamina B, la solución se colocó dentro de un fotoreactor bajo agitación magnética, con la lámpara UV encendida, circulación de agua y flujo de aire. Se tomaron alícuotas cada 0, 15, 30, 45, 60, 75, 90, 120, 150 y 180 minutos. Cada muestra se analizó mediante su espectro de absorción, siguiendo el pico característico de absorción en 484 nm, para determinar la degradación del Naranja Ácido 7 causada por la irradiación UV (Fig. 2.8).

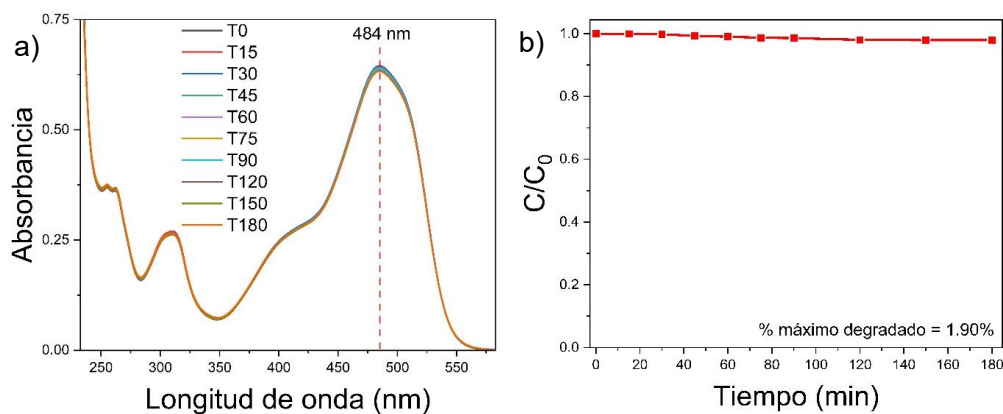


Fig. 2.8 a) Espectro de absorción de la prueba de fotólisis para el AO7, b) gráfica de concentración relativa para la prueba de fotólisis del AO7.

2.4.3 Cinética de adsorción - desorción de los colorantes a diferentes pH

2.4.3.1 Colorante RB

Antes de realizar la fotocatalisis, se mezcla el colorante con el catalizador para asegurar un equilibrio de adsorción-desorción del colorante en contacto con el catalizador. Para evaluar la cinética de adsorción-desorción y cuantificar la cantidad del RB adsorbida en la superficie del catalizador a diferentes pH, se preparó en el fotoreactor una solución de 100 ml de rodamina B con una concentración de 5 ppm. Esta solución se colocó en el fotoreactor, y se ajustó el pH al valor deseado (pH 3, sin ajuste de pH alrededor de 7, y pH 10) utilizando una disolución ácida de HNO₃ (0.01 M) o una disolución alcalina de NaOH (0.01 M). Una vez ajustado el pH se añadieron 100 mg de NiO NPs, similarmente se mantuvo constante el flujo de aire y la circulación de agua en el fotoreactor pero en ningún momento se encendió la lampara.

La cinética de adsorción-desorción se monitoreo obteniendo alícuotas a diferentes tiempos: 0, 15, 30, 45, 60, 75, 90, 120, 150 y 180 min. Cada alícuota fue centrifugada a 10,000 rpm durante 10 minutos para separar el catalizador, y posteriormente la alícuota fue analizada por espectroscopia UV-Vis para determinar la concentración del RB que fue adsorbido por el catalizador. De esta manera, se determinó el tiempo necesario para alcanzar el equilibrio de adsorción y desorción en diferentes pH ya que posterior a esta etapa se inicia la fotocatalisis asistida por iluminación.

Para estimar la concentración de rodamina B en cada alícuota se hizo uso de la siguiente ecuación:

$$C_t = \frac{(Abs - 0.00679)}{0.20753} \quad [2.3]$$

Dónde: C_t es la concentración de la solución al tiempo t y Abs es el valor de absorbancia en una longitud de onda de 554 nm.

2.4.3.2 Colorante AO7

Para determinar la cinética de adsorción y desorción, se hicieron pruebas a diferentes concentraciones de colorante AO7, se varió la cantidad o dosis de catalizador y el pH de la solución del AO7.

- *Efecto del pH*

Para estudiar el efecto de pH en la cinética de adsorción desorción de AO7 sobre las nanopartículas de NiO, se llevaron a cabo pruebas variando el pH, utilizando una solución ácida de HNO₃ (0.01M) o alcalina de NaOH (0.01 M) para alcanzar el pH deseado. Se realizaron pruebas a pH 3, sin ajustar pH (6.9) y a pH 10. Una vez establecido el pH ideal se procedió a estudiar el efecto de la cantidad de catalizador y concentración del colorante.

- *Efecto de cantidad de catalizador*

Se colocó en el fotoreactor 100 mL de naranja ácido 7 con una concentración de 10 ppm para posteriormente ajustar el pH a 3 haciendo uso de una disolución ácida de HNO₃, se le agregaron 25 mg de catalizador (NiO-8), se obtuvieron alícuotas a los 0 (tiempo inicial), 3, 6, 9, 12, 15, 30 y 45 minutos, cada alícuota se centrifugo a 10,000 rpm por 10 minutos para separar el catalizador y para cada alícuota se obtuvo su espectro de absorción UV-Vis. Este proceso se repitió con 50 y 100 mg del mismo catalizador.

- *Efecto de concentración del AO7*

Una vez determinada la cantidad óptima de catalizador, se procedió a variar la concentración de la solución de naranja ácido 7, manteniendo constante la cantidad de catalizador. Se realizaron soluciones con diferentes concentraciones: 10, 25 y 50 ppm agregando 25 mg de catalizador (NiO-8), se obtuvieron alícuotas a los 0, 3, 6, 9, 12, 15, 30 y 45 minutos, cada alícuota se centrifugo a 10,000 rpm por 10 minutos para separar el catalizador y para cada alícuota se obtuvo su espectro de absorción UV-Vis.

- *Efecto de la variación de pH de síntesis de las NiO NPs*

Una vez identificados los valores óptimos del pH del colorante, tiempo de equilibrio para el proceso de adsorción-desorción, cantidad de catalizador y concentración del colorante, se iniciaron las pruebas de adsorción del AO7 utilizando NPs de NiO (NiO-8, NiO-8A, NiO-9 y NiO-10).

Para estimar la concentración de AO7 en cada alícuota se hizo uso de la siguiente ecuación:

$$C_t = \frac{(Abs + 0.02066)}{0.06213} \quad [2.4]$$

Dónde: C_t es la concentración de la solución al tiempo t y Abs es el valor de absorbancia en 484 nm.

Para calcular la cantidad de colorante adsorbido en las NPs se utilizó la siguiente ecuación:

$$q = \frac{(C_0 - C_t) \cdot V}{m_{catalizador}} \quad [2.5]$$

Donde: q es la cantidad de colorante adsorbido en mg/g, C_0 es la concentración de colorante inicial, C_t es la concentración de colorante en un tiempo t , V es el volumen de la solución y m es la masa de catalizador utilizada en gramos.

2.4.4 Proceso de fotocatalisis

Con la finalidad de analizar la actividad fotocatalítica de las NPs de NiO para el colorante rodamina B, se vertió en el fotoreactor, 100 ml de una solución 5 ppm de rodamina B. Usando una solución 0.01M de NaOH se ajustó el pH hasta 10, ya que este valor resultó en la mayor adsorción del colorante. Posteriormente se le agregaron 100 mg de catalizador, manteniendo la lampara apagada, bajo agitación y flujo constante de aire y agua. La reacción en oscuridad se mantuvo durante 150 minutos, conforme a lo establecido en la prueba de adsorción-desorción, para asegurar que se alcanzará el punto de equilibrio entre el catalizador y las moléculas del colorante.

Durante este periodo se tomaron alícuotas en diferentes tiempos, (30, 50, 70 y 150 min) con el objetivo de monitorear el proceso de adsorción por parte del catalizador. Una vez concluido este proceso, se encendió la lampara UV, ya que la energía de brecha prohibida del material corresponde a la longitud de onda del ultravioleta. Se tomaron alícuotas para monitorear la degradación a diferentes tiempos: 0, 15, 30, 45, 60, 75, 90, 120, 150 y 180 min. Al finalizar, todas las alícuotas se centrifugaron a 10,000 rpm durante 10 minutos para separar las NPs de NiO. Finalmente, cada alícuota sin catalizador fue analizada por espectroscopia UV-Vis para determinar la concentración final de la rodamina B.

Se determinó el porcentaje de degradación por medio de la siguiente formula:

$$\frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100 \quad [2.6]$$

Donde C_0 es la concentración registrada en tiempo inicial y C_t es la concentración del colorante en un tiempo t para un ensayo en específico.

Para determinar la concentración relativa a un tiempo t , se hizo uso de la siguiente ecuación:

$$\text{Concentración relativa} = \frac{C_t}{C_0} \quad [2.7]$$

Donde C_0 es la concentración inicial y C_t es la concentración a un tiempo t .

La constante de velocidad k' fue determinada mediante la ecuación 2.8 para un modelo cinético de reacción de primer orden.

$$\ln\left(\frac{C_0}{C_t}\right) = k' t \quad [2.8]$$

Donde C_t y C_0 son la concentración a tiempo t e inicial, t es el tiempo de irradiación de luz UV y k' es la constante de velocidad de la reacción fotocatalítica (min^{-1}), la cual se determina por la pendiente de la gráfica de $\ln(C_0/C)$ contra el tiempo de irradiación [109].

Capítulo 3 : Resultados y discusiones

3.1 Caracterización de NiO

3.1.1 Difracción de rayos X (DRX)

El análisis de las muestras de NiO en polvos aplicando la técnica de DRX facilitó la evaluación de las estructuras cristalinas, la determinación del tamaño promedio de los cristalitas y la identificación de los planos cristalinos. La figura 3.1 muestra el patrón de difracción de las muestras de NiO por el método de precipitación química, con variación de pH de la solución durante la síntesis. Se incluyó la tarjeta JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards, por sus siglas en inglés) del óxido de níquel en fase cubica FCC para poder compararlas con los patrones de DRX de las muestras preparadas.

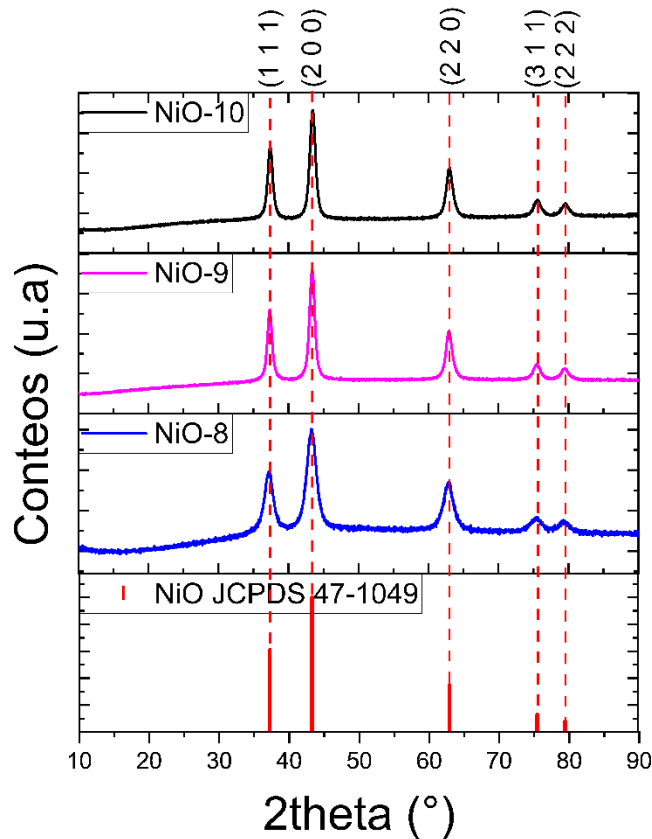


Fig. 3.1 Patrones de difracción para las muestras sintetizadas a diferentes pH.

Como se puede observar en la figura 3.1, todas las muestras exhiben los picos característicos para el NiO en fase cubica, localizados con valores de $2\theta = 37.28^\circ$, 43.24° , 62.87° , 75.41° y 79.40° los cuales corresponden a los planos de (111), (200), (220), (311) y (222), respectivamente. Estos picos coinciden con el número de tarjeta JCPDS #47-1049, confirmando que las NPs de NiO presentan una estructura cubica. Es importante resaltar que no se encontraron fases secundarias del óxido de níquel en ninguna de las muestras. Sin embargo, al aumentar el pH, se observa que el pico de difracción se vuelve más estrecho, lo cual se atribuye a un mayor tamaño del cristal.

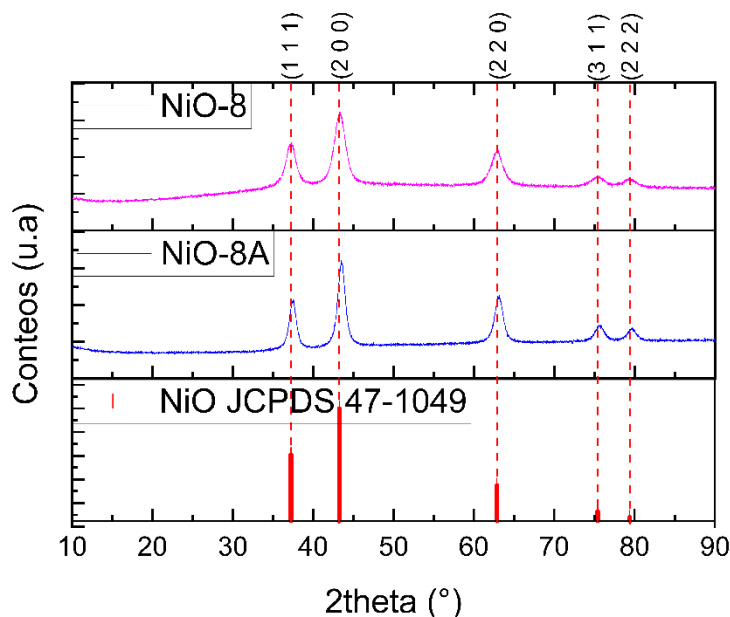


Fig. 3.2 Patrón de difracción para las muestras obtenidas a pH 8 con SE y en ausencia del extracto durante la síntesis (NiO-8A).

Para observar el efecto del extracto de sargazo, se compararon los patrones de difracción de las muestras obtenidas a pH 8 sin ES (NiO-8A) y con uso de este (NiO-8) (Fig. 3.2). Es evidente que los picos de difracción de la muestra obtenida con extracto del sargazo son más anchos que los de la muestra sintetizada sin sargazo. El ensanchamiento de los picos sugiere una reducción del tamaño de cristal (Tabla 3.1), lo cual puede atribuirse al efecto estabilizante de los fitoquímicos presentes en el extracto. La razón de la reducción del tamaño de cristalito radica en la capacidad de los fitoquímicos para formar complejos de coordinación con iones metálicos, lo que disminuye la cantidad de iones libres en solución y controla de manera más uniforme la cinética de la reacción. Por ello, se prevé que los fitoquímicos intervengan en los procesos que conducen a la formación de nanopartículas, como la nucleación, crecimiento y estabilización, lo que finalmente resulta en la disminución en el tamaño del cristalito [110], [111].

En la Figura 3.3 se presentan los patrones de difracción de las muestras sintetizadas a pH 8 y con extracto de sargazo, pero en diferentes tiempos de reacción (30 min y 3 h). Al comparar los dos difractogramas, no se observa grandes diferencias entre las muestras obtenidas después de 30 minutos de reacción y aquellas obtenidas tras 3 horas de reacción. Sin embargo, el rendimiento de la síntesis es considerablemente bajo en 30 minutos, obteniéndose solo 0.108 gr en comparación con los 0.45 gr en 3 horas. Eso indica que, para el tiempo de reacción de 30 min, no se logró completar la síntesis, lo que resulto en un bajo rendimiento. Por tal motivo, la reacción de síntesis se decidió llevarse a cabo por 3h.

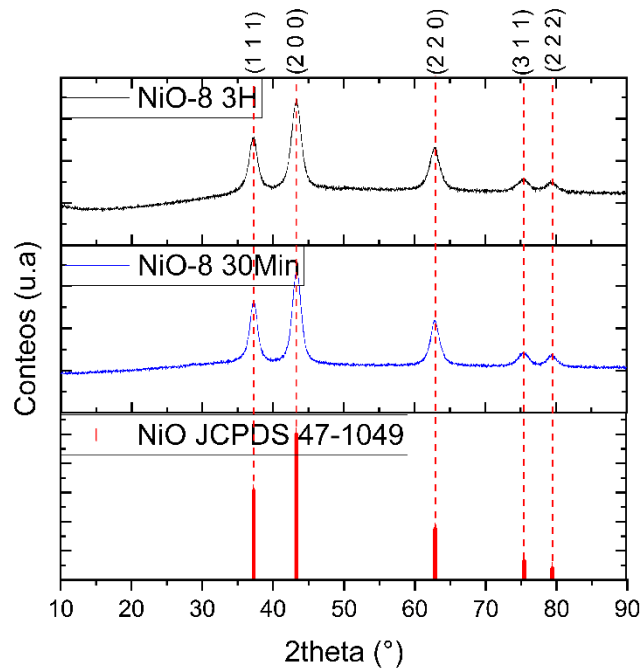


Fig. 3.3 Patrones de difracción obtenidos para las muestras con una duración de síntesis de 30 minutos y de 3 horas.

Para reafirmar estas observaciones se calcularon algunos parámetros microestructurales como; tamaño de cristal, parámetro de red, tensión de red teórica y la densidad de dislocación. El tamaño de cristal se obtuvo mediante la ecuación de Debye-Scherrer:

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos(\theta)} \quad [3.1]$$

Donde, β es la anchura a media altura del pico a analizar, K es el factor de forma ($K=0.9$ para partículas de forma esférica), D es el tamaño del cristal, λ es la longitud de onda incidente de los rayos X ($\lambda=1.5406 \text{ \AA}$) y θ es el ángulo de Bragg en radianes. Se utilizaron los 3 picos con mayor intensidad relacionados a los planos (111), (200) y (220) para obtener el tamaño de cristal y los demás valores.

Se calculó el parámetro de red para una celda cúbica mediante la siguiente ecuación:

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2} \quad [3.2]$$

Donde d es la distancia interplanar, h , k y l son los índices de Miller de los planos que producen cada difracción y a es el parámetro de red.

La tensión de la red teórica se obtuvo mediante la siguiente ecuación:

$$\varepsilon = \frac{\beta_{hkl}}{4 \cos \theta} \quad [3.3]$$

Donde ε es la tensión de la red, β es la anchura a media altura de la reflexión a analizar y θ es el ángulo de Bragg en radianes.

Por último, la densidad de dislocación es una medida del número de dislocaciones en una unidad de área, se calculó este valor mediante la siguiente ecuación:

$$\delta = \frac{1}{D^2} \quad [3.4]$$

Donde δ es la densidad de dislocaciones y D es el tamaño de cristal.

En la tabla 3.1 se presentan las propiedades microestructurales calculadas para cada una de las muestras, tanto con diferentes pH, así como tiempos de reacción y en ausencia de sargazo.

Se observa una diferencia significativa en el tamaño de cristal entre la muestra sintetizada a pH 8 con sargazo (NiO-8) de 5.38 nm, en contraste con los 7.16 nm correspondientes a la muestra sin sargazo (NiO-8A). Esto sugiere que los compuestos activos en el sargazo proveen un efecto estabilizante en las nanopartículas [112].

Cabe destacar que la muestra NiO-9 presentó un mayor tamaño de cristal (7.81 nm), así como el menor valor en la tensión de la red (0.011). Esta relación se debe a que al aumentar el tamaño de cristal la energía superficial de la partícula disminuye [113].

Tabla 3.1 Propiedades microestructurales calculadas para cada una de las muestras.

	NiO-8	NiO-8 (30min)	NiO-9	NiO-10	NiO-8A (pH 8)
Tamaño de cristal [nm]	5.38±0.092	5.74±0.063	7.81±0.075	7.28±0.054	7.16±0.15
Parámetro de red [Å]	4.18	4.17	4.17	4.17	4.16
Tensión de la red (ε)	0.017	0.016	0.011	0.012	0.012
Densidad de dislocación [nm⁻²]	0.035	0.030	0.016	0.018	0.019

JCPDS #47-1049 parámetro de red = 4.1769 Å

Todas las muestras presentan parámetros de red similares los cuales concuerdan con la ficha JCPDS correspondiente al NiO en fase cubica (#47-1049) con valor de parámetro de red de 4.1769 Å.

Al comparar las muestras obtenidas a pH con diferentes tiempos de reacción, se observan ligeras diferencias en las propiedades microestructurales. En particular, el tamaño de cristal es sutilmente menor para la muestra sintetizada por 3 horas (5.38 nm) en comparación con la muestra sintetizada durante 30 minutos (5.74 nm). Ambas muestras tienen valores de tensión de la red bastante cercanas: 0.017 para la muestra NiO-8 y 0.016 para la muestra NiO-8 (30 minutos). Un mismo escenario similar ocurre para la densidad de dislocación, con 0.035 nm⁻² para la muestra sintetizada en 3 horas y 0.030 para NiO-8 (30 minutos). Estas discrepancias sugieren que el tiempo de síntesis puede influir en la estructura cristalina resultante [114]. Sin embargo, como se mencionó anteriormente, el rendimiento de la reacción es bajo en una síntesis de 30 minutos.

En el año 2021 Shwetha *et al.* obtuvieron las nanopartículas de NiO en estructura cubica mediante el método de combustión de soluciones utilizando un extracto de hojas de *Areca catechu*. El tamaño promedio de los cristales era de 5.63 nm, un resultado bastante similar a las muestras del presente trabajo [115]. De igual manera Thema y sus colaboradores obtuvieron nanopartículas de NiO en fase bunsenita, utilizando extracto de la planta *Agathosma betulina* mediante precipitación química obteniendo un tamaño de cristal de 23.13 nm y un parámetro de red de 4.174 Å [116].

3.1.2 Evaluación por espectroscopia FT-IR

La espectroscopia FT-IR se utilizó para identificar los grupos funcionales presentes en la superficie de las nanopartículas de NiO. Se analizaron muestras sintetizadas con ES a diferentes pH, así como la muestra NiO-8A obtenida sin el extracto de sargazo. Además, se incluyó una muestra obtenida a pH 10 sin tratamiento térmico, con el fin de evaluar la posible pérdida de compuestos durante el proceso. En la figura 3.4 presentan los espectros de las diferentes muestras (NiO-8, NiO-9 y NiO-10) en un rango de 400 a 4000 cm^{-1} , mientras que en la Tabla 3.2 se muestran las posiciones de las bandas con sus correspondientes modos vibracionales.

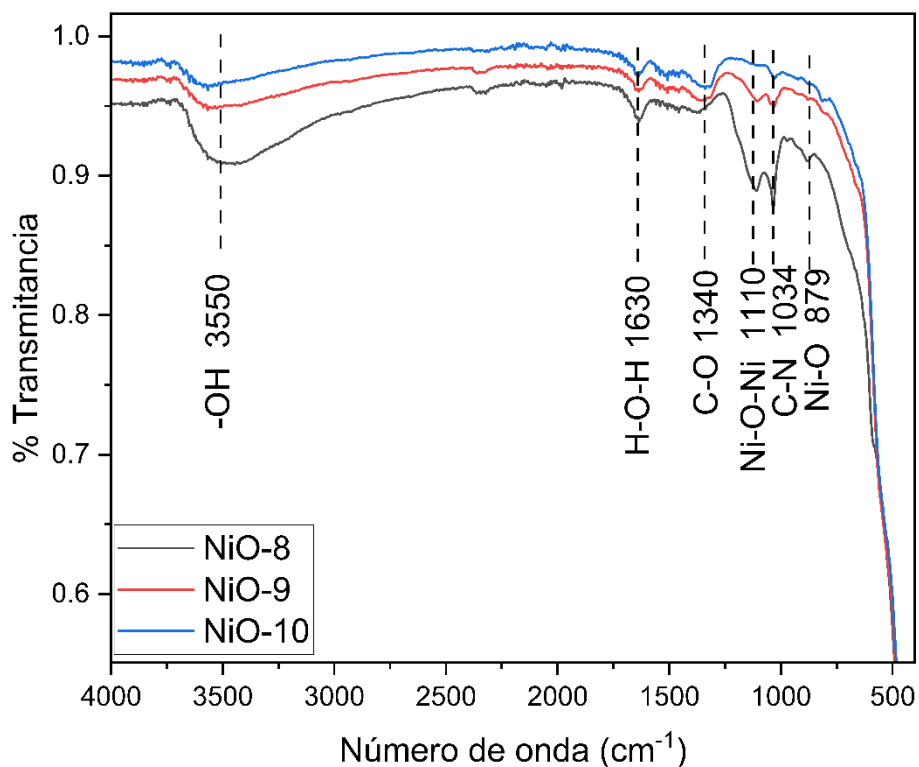


Fig. 3.4 Espectros FT-IR de NiO NPs sintetizadas a pH de 8, 9 y 10.

Como se muestra en la figura 3.4, la caída que presentan todas las muestras cerca de 500 cm^{-1} está asociada al modo de flexión del enlace Ni-O, al igual que el pico encontrado en 1110 cm^{-1} , que está asociado con la vibración del enlace Ni-O-Ni [117]. Debido a que las nanopartículas fueron sintetizadas utilizando extracto de sargazo, se encontraron modos vibraciones de estiramiento y flexión provenientes de las moléculas orgánicas en el rango de 1500 a 2000 cm^{-1} , así como agua adsorbida centrada alrededor de 3550 cm^{-1} tal como se señalan en la Tabla 3.2. El pico localizado en 2360 cm^{-1} que se observa en todas las muestras está asociado al modo de flexión de dióxido de carbono [118]. En 1034 cm^{-1} se encuentra el pico asociado al modo de flexión del enlace C-N. Este y otros picos con componentes orgánicos podrían atribuirse a la presencia de algunos fitoquímicos

provenientes del extracto, los cuales se encuentran anclados en la superficie de las nanopartículas, contribuyendo a su estabilización y dispersión.

Tabla 3.2 Posición de las bandas y sus correspondientes modos de vibración de las muestras de NiO-8, NiO-9 y NiO-10 tratados térmicamente determinados por los espectros FT-IR.

Muestra	Posiciones de las señales (cm⁻¹)	Modo vibracional
NiO-8	3550	ν_s O-H [119]
	2070	ν_s C-H [120]
	1630	ν_{as} H-O-H [119]
	1457	δ C-H [121]
	1342	ν C-H [122]
	1110	ν Ni-O-Ni [117]
	1035	ν C-N [123]
	967	ν Ni-O [124]
NiO-9	3550	ν_s O-H [119]
	1630	ν_{as} H-O-H [119]
	1457	δ C-H [121]
	1342	ν C-H [122]
	1110	ν Ni-O-Ni [117]
	1035	ν C-N [123]
	919	ν Ni-O [124]
NiO-10	3550	ν_s O-H [119]
	2130	ν_s -C-C- [125]
	2045	ν C=C [121]
	1630	ν_{as} H-O-H [119]
	1457	δ C-H [121]
	1342	ν C-H [122]
	1110	ν Ni-O-Ni [117]
	1035	ν C-N [123]
919	ν Ni-O [124]	

Con el propósito de comprender los cambios que ocurren en el material durante el tratamiento térmico, se llevaron a cabo mediciones de FTIR de la muestra NiO-10 antes del tratamiento térmico y se compararon con su contraparte tratada térmicamente. Los resultados de dichas mediciones se muestran en la figura 3.5 y se detallan en la Tabla 3.3, donde se muestra la posición de todas las señales registradas en ambas muestras, así como los modos vibracionales a los que están asociados.

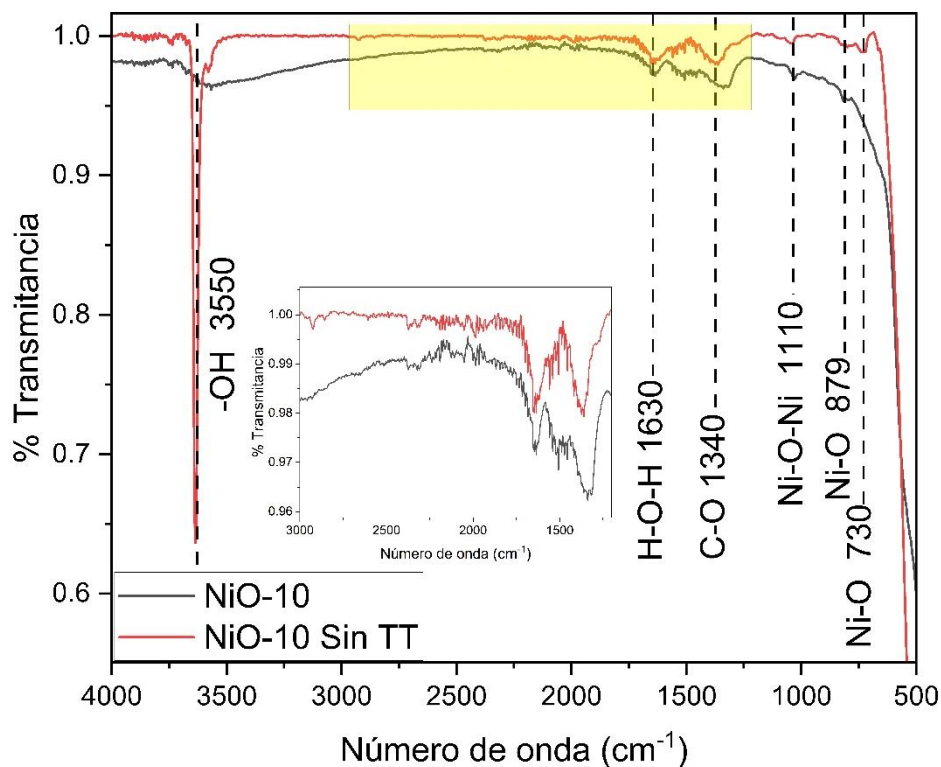


Fig. 3.5 Espectros FT-IR de NiO NPs sintetizadas a pH 10 antes y después de tratamiento térmico.

Al comparar la banda de IR a 3550 cm^{-1} para muestras con y sin tratamiento térmico se observa un cambio notable en la forma del pico a pesar de que la posición coincide; este pico es más angosto e intenso para la muestra sin tratamiento térmico corresponde a la vibración del enlace -OH del Ni(OH)_2 , confirmando la formación del NiO mediante el intermediario del Ni(OH)_2 . El mismo pico, pero más ancho, existe para la muestra con tratamiento térmico, pero en este caso se debe a la molécula del agua adsorbida en la superficie de las nanopartículas debido al tiempo que se almacenaron para poder realizar las mediciones [123]. Al igual que en las muestras sintetizadas a diferentes pH, se observan señales asociadas a los enlaces orgánicos como C=C y C-H ubicados en 2045 cm^{-1} y 1457 cm^{-1} , respectivamente, que pueden atribuirse a los compuestos orgánicos procedentes del extracto de sargazo. Aunque se esperaba que el tratamiento térmico eliminara las moléculas orgánicas presentes en el NiO, es necesario aplicar una temperatura más alta, entre $500\text{-}600^\circ\text{C}$, con flujo de oxígeno o aire para asegurar su eliminación completa [114], [126].

Tabla 3.3 Posición de las bandas y sus correspondientes modos de vibración de las muestras de NiO-10 y NiO-10 sin tratamiento térmico determinados por los espectros FT-IR.

Muestra	Posiciones de las señales (cm^{-1})	Modo vibracional
NiO-10	3518	ν_s O-H [119]
	2310	ν C-O [127]

	2130	ν_s -C-C- [125]
	2045	ν C=C [121]
	1630	ν_{as} H-O-H [119]
	1457	δ C-H [121]
	1342	ν C-H [122]
	1110	ν Ni-O-Ni [117]
	1035	ν C-N [123]
	919	ν Ni-O [124]
NiO-10 sin tratamiento térmico	3550	ν_s O-H [119]
	2932	ν C-H [128]
	2310	ν C-O [127]
	2048	ν C=C [121]
	1644	ν_{as} H-O-H [119]
	1347	ν_{as} C-O [124]
	1110	ν Ni-O-Ni [117]
	1043	ν C-N [123]
	807	ν C-S-O [129]
	734	ν Ni-O [124]

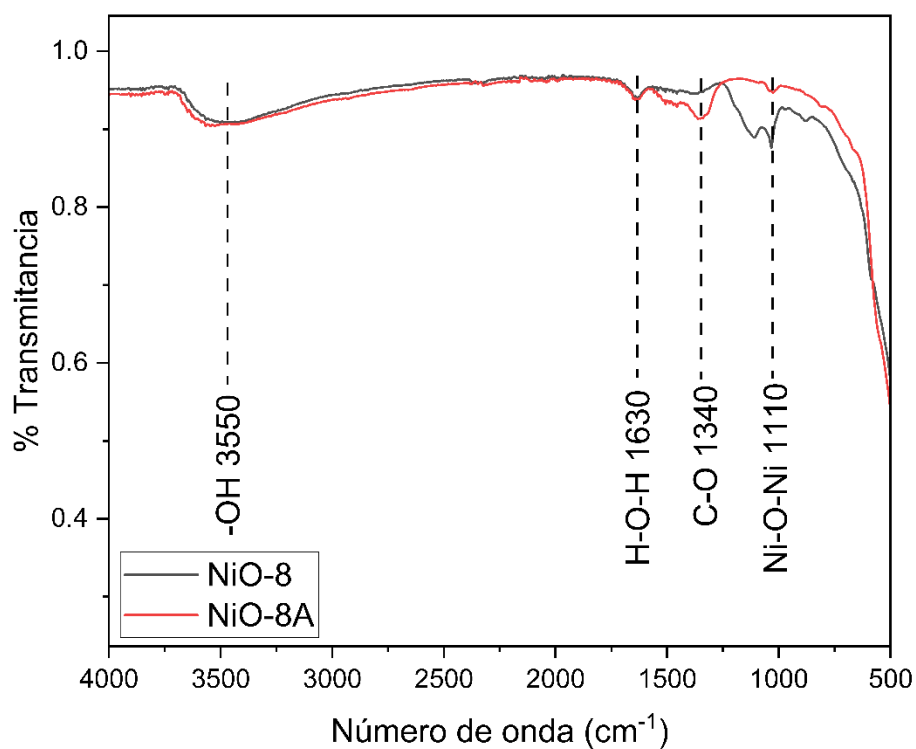


Fig. 3.6 Espectros FT-IR de NiO NPs sintetizadas a pH 8 con (NiO-8) y sin extracto de sargazo (NiO-8A).

Se realizó un estudio para conocer las diferencias de composición entre el NiO obtenido utilizando extracto de sargazo y omitiéndolo durante el proceso de síntesis. En la figura 3.6 se muestran los espectros del FTIR de ambas muestras. En la tabla 3.4, se señala la posición de las bandas que corresponden a los modos vibracionales.

Tabla 3.4 Posición de las bandas y sus correspondientes modos de vibración de las muestras de NiO-8 y NiO-8A.

Muestra	Posiciones de las señales (cm ⁻¹)	Modo vibracional
NiO-8	3550	ν_s O-H [119]
	2070	ν_s C-H [120]
	1630	ν_{as} H-O-H [119]
	1457	δ C-H [121]
	1340	ν C-H [122]
	1110	ν Ni-O-Ni [117]
	1035	ν C-N [123]
	967	ν Ni-O [124]
NiO-8A	3550	ν_s O-H [119]
	2048	ν C=C [121]
	1630	ν_{as} H-O-H [119]
	1340	ν C-H [122]
	1110	ν Ni-O-Ni [117]

En todas las muestras, se pueden identificar los modos de vibración ν_{as} H-O-H, ν_{as} C-O y ν Ni-O-Ni localizados en 1630, 1340, y 1110 cm⁻¹, respectivamente. Sin embargo, en la muestra preparada con el extracto de sargazo, se observan picos que no se observan en la muestra obtenida sin el extracto (NiO-8A). Estos picos se encuentran en 2070, 1457 y 1035 cm⁻¹, y están asociados a las vibraciones de estiramiento de los enlaces C-H, C-N y a la vibración de deformación o flexión del C-H, respectivamente. Estas moléculas orgánicas evidencian la contribución del extracto de sargazo como agentes estabilizantes en la superficie de las nanopartículas.

3.1.3 Microscopía electrónica de barrido

La figura 3.7 muestra las imágenes de las NPs de NiO mediante microscopía electrónica de barrido (SEM, por sus siglas en inglés) en diferentes aumentos. En las imágenes a 20,000x de amplificación (figura 3.7 a, c, e, g) se observa un cambio notable en la morfología de las NPs conforme aumenta el pH, así como en la ausencia del SE en la síntesis. A pH 8, se forman estructuras aglomeradas con apariencia de coliflor. En la muestra NiO-8A se distinguen dos tipos de morfologías: partículas redondas aglomeradas y una baja densidad de placas. A pH 9, las esferas dejan de observarse y son sustituidas por placas con forma de hojuelas. Al incrementar el pH a 10, se observan tanto placas como algunos aglomerados con formas irregulares.

Para un análisis más detallado, se obtuvieron imágenes de SEM a 100,000 aumentos, las cuales se presentan en la Fig. 3.7 (b, d, f, h). A pH 8, se observa una morfología filamentososa, con hilos que se aglomeran de forma aleatoria. Las NPs de NiO sintetizadas sin el extracto de sargazo presentan principalmente una forma esférica, con un tamaño promedio alrededor de ~13 nm, junto con algunas estructuras en forma de placas (se añade una imagen a 150,000x para observar con mayor detalle las nanopartículas primarias). Las muestras preparadas a pH 9 y 10 (Fig. 3.7.f y 3.7.h) muestran una morfología claramente distinta. Las hojuelas, con un ancho promedio de ~21 nm, se transforman en placas con un ancho promedio de ~26 nm, formadas por nanopartículas alargadas en forma de arroz. El valor del pH en el método de precipitación química es un factor crucial que afecta tanto la estructura cristalina como en la morfología del NiO. El NiO se forma a través la descomposición térmica del $\text{Ni}(\text{OH})_2$ en aire a temperaturas $\geq 400^\circ\text{C}$ [130]. Durante la precipitación de hidróxido de níquel ($\text{Ni}(\text{OH})_2$) inducida por hidróxido de amonio, se genera una fase amorfa de $\text{Ni}(\text{OH})_2$. La influencia del pH sobre la morfología se atribuye a la concentración de iones OH^- , que altera principalmente la sobresaturación iónica, lo que a su vez afecta la morfología. Durante la etapa de crecimiento de los núcleos, tanto el tamaño como la morfología de estos están controlados por el medio de reacción que los rodea (tipo de iones, composición de la solución, etc.). A un pH elevado, con una mayor concentración de iones OH^- , las diferencias en la repulsión electrostática entre distintos planos cristalinos provocan un crecimiento anisotrópico del $\text{Ni}(\text{OH})_2$ [131].

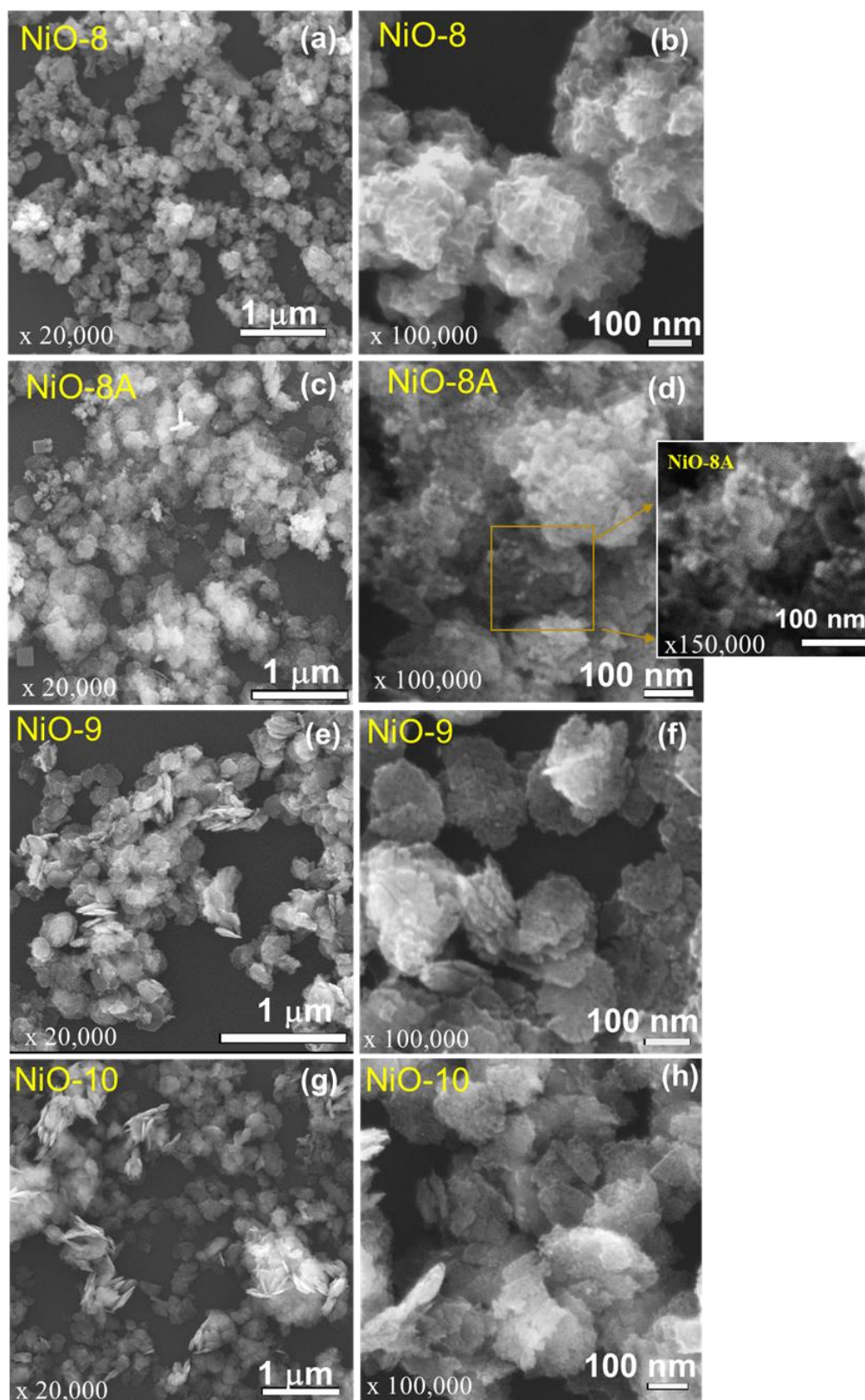


Fig. 3.7 Imágenes SEM de las NPs de NiO obtenidos a diferentes pH de síntesis.

3.1.4 Caracterización óptica de las nanopartículas del NiO

En la figura 3.8 se muestran los espectros de reflectancia difusa del NiO obtenidos en diferentes condiciones de síntesis. Como se observa en la figura 3.8, el borde de absorción de las muestras se encuentra dentro del rango ultravioleta y se corre a mayores longitudes de onda conforme aumenta el pH de la síntesis.

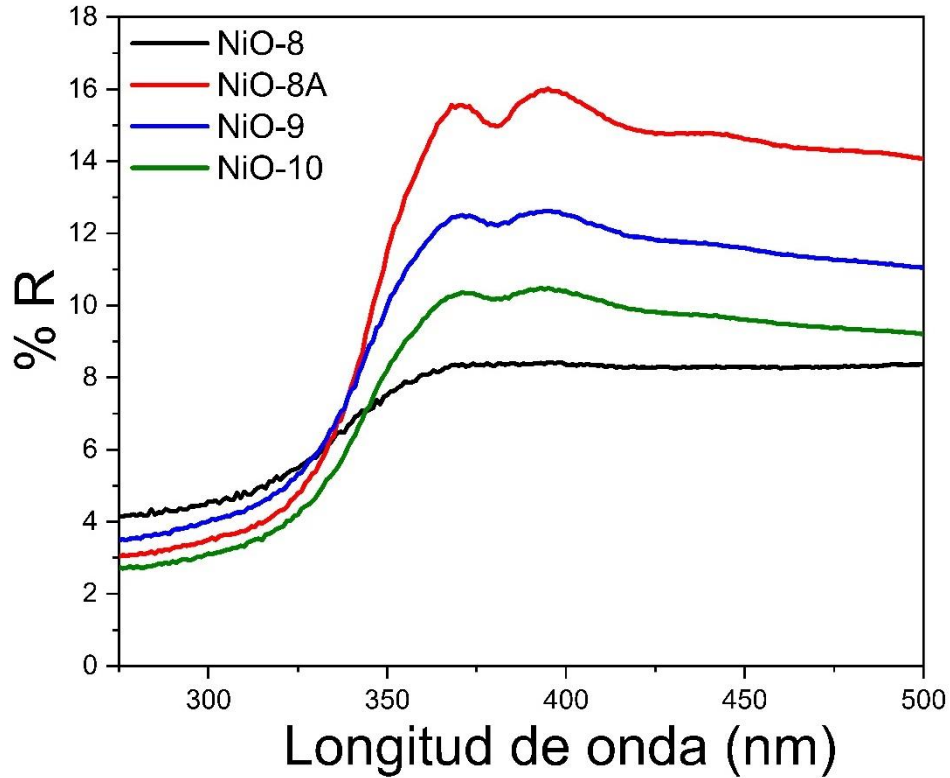


Fig. 3.8 Espectro de reflectancia para cada una de las muestras.

Para una muestra infinitamente gruesa, los datos de reflectancia pueden convertirse en función de Kubelka-Munk ($F(R_\infty)$) haciendo el uso de la Ec. 3.5. [132]

$$F(R_\infty) = \frac{(1-R_\infty)^2}{2R_\infty} \quad [3.5]$$

Debido a que no es práctico medir la reflectancia absoluta, se suele medir la reflectancia relativa de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$R_\infty = \frac{R_{muestra}}{R_{estandar}} \quad [3.6]$$

$F(R_\infty)$ se puede aproximar al coeficiente de absorción (α). En la estructura de banda parabólica, la banda prohibida E_g , y el coeficiente de absorción α de un semiconductor de banda prohibida directa están relacionados a través de la conocida ecuación de Tauc:

$$(\alpha \cdot hv)^2 = B(hv - E_g) \quad [3.7]$$

Donde: α es el coeficiente de absorción, h es la constante de Planck, v es la frecuencia del fotón, E_g es la energía de brecha prohibida y B es una constante.

Ahora, sustituyendo la función de Kubelka-Munk en la ecuación 3.7:

$$[F(R_\infty)hv]^2 = B(hv - E_g) \quad [3.8]$$

En la figura 3.9 se muestran las gráficas de $[F(R_\infty)hv]^2$ vs hv para las NPs NiO, tomando en cuenta que la banda prohibida de este material está asociada con transición directa [133]. La intersección entre el ajuste lineal y el eje de energía del fotón a $F(R_\alpha) = 0$ da el valor de E_g . Por este método los valores de banda prohibida fueron estimados con valores de 3.55 eV, 3.56 eV y 3.58 eV para las muestras del NiO sintetizados en valores del pH 8, 9 y 10, respectivamente. La muestra de NiO sintetizado en ausencia del extracto (NiO-8A) exhibe un valor de 3.60 eV, el cual es ligeramente mayor que el valor de energía de brecha prohibida obtenida para las muestras con sargazo.

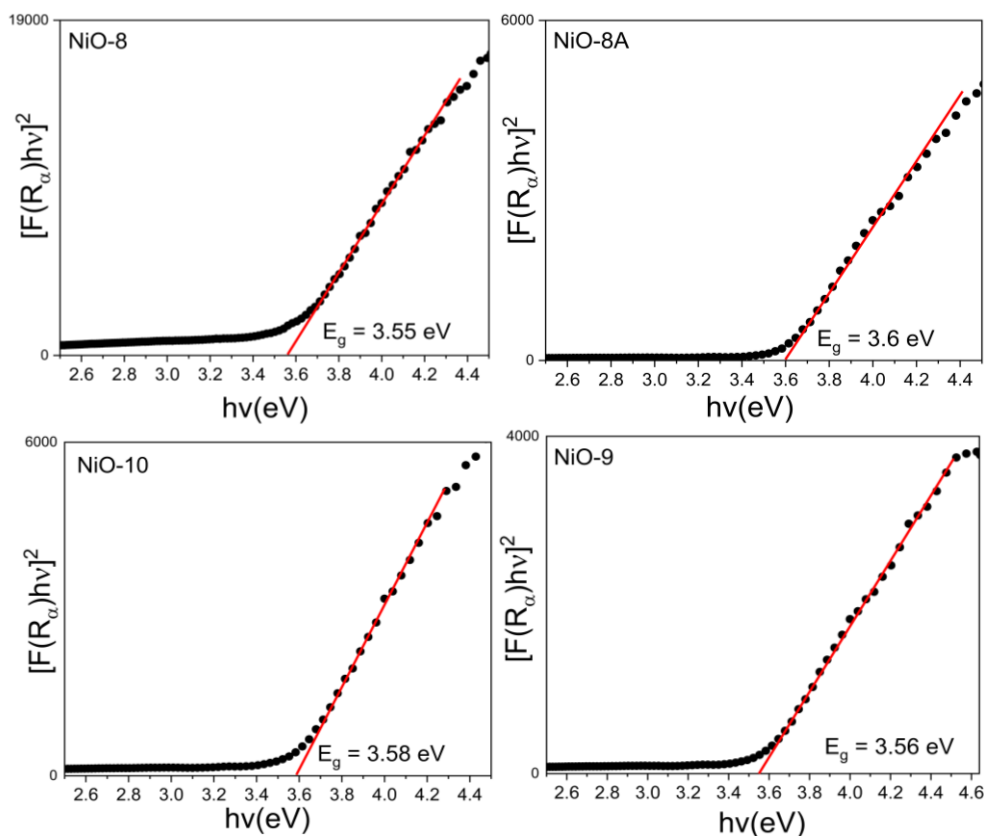


Fig. 3.9 Gráficas de Tauc para estimar la brecha de banda prohibida para cada muestra.

Se observó que los valores de energía de banda prohibida para las muestras obtenidas varían entre 3.55 y 3.60, los cuales están dentro de los valores reportados para nanopartículas de óxido de níquel

(3.5-4 eV) [134], [135], [136]. Kumar *et al.* obtuvo nanopartículas de NiO, utilizando extracto de *Punica granatum* como agente estabilizante, encontrando valores de 3.63 eV, con un tamaño de cristal de 37.6 nm [137]. Nanopartículas de óxido de níquel sintetizadas por Mallick *et al.* mediante el método sol-gel, utilizando etanol como solvente fueron caracterizadas mediante espectroscopia UV-Vis, obteniendo un valor de brecha prohibida de 3.54 eV [138].

3.1.4.1 Energía Urbach

Para conocer si existe un efecto del pH en la formación de estados de defectos (niveles interbanda) en la banda prohibida del material, se procedió a calcular la energía de Urbach (E_u). Estos estados cerca de la banda de conducción (BC) o banda de valencia (BV) pueden manifestarse como un crecimiento exponencial con la energía fotónica en la región del borde de absorción por debajo de la banda prohibida. Este fenómeno, conocido como colas de Urbach, se debe al desorden o defectos de la red cristalina.

La energía de Urbach se puede expresar mediante la ecuación empírica [139]:

$$\alpha = \alpha_0 \exp\left(\frac{hv}{E_u}\right) \quad [3.10]$$

Donde: α_0 es una constante, α es el coeficiente de absorción, hv es la energía del fotón y E_u es la energía de Urbach, la cual es débilmente dependiente de la temperatura y se puede interpretar como la anchura de la cola de estados localizados dentro de la brecha energética del semiconductor. La ecuación 3.10 puede ser expresada de la siguiente manera:

$$\ln(\alpha) = \ln(\alpha_0) + \frac{hv}{E_u} \quad [3.11]$$

La energía de Urbach se obtiene como el recíproco de la pendiente de la región lineal por debajo del intervalo de la brecha prohibida, al graficar $\ln(\alpha)$ contra la energía del fotón incidente hv .

En la Figura 3.10 se muestra la variación de $\ln(\alpha)$ en función de energía del fotón para diferentes NPs de NiO. Con el recíproco de las pendientes de las rectas obtuvimos el valor de E_u para cada muestra tal como se observa en la tabla 3.5.

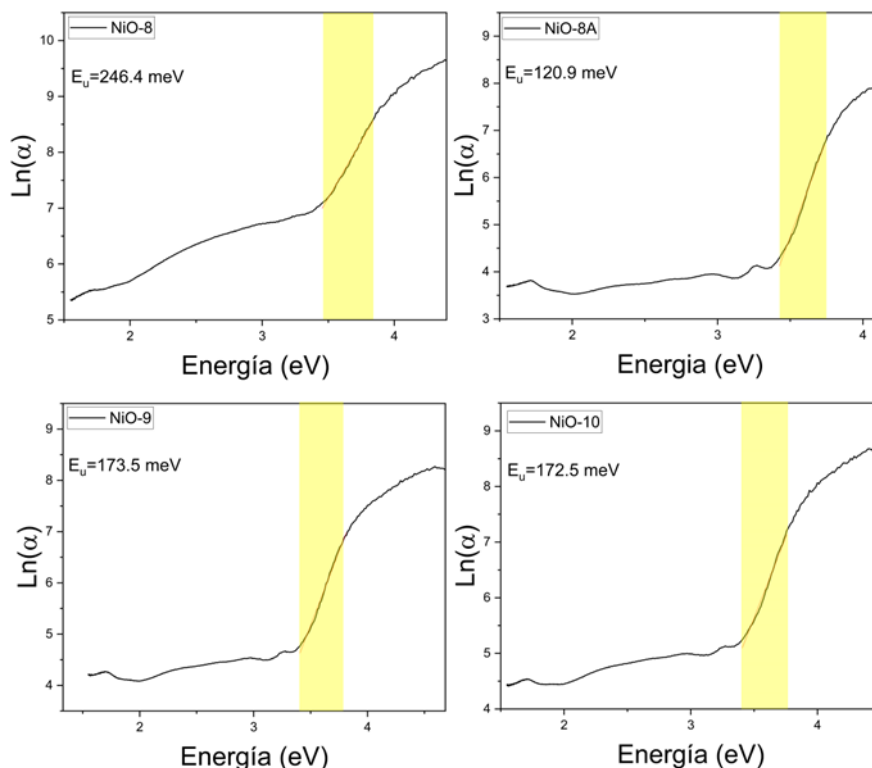


Fig. 3.10 Gráficas de $\ln(\alpha)$ contra energía para la estimación de energía de Urbach para las muestras de NiO NPs.

A partir de los valores obtenidos, se observa que la muestra NiO-8 presenta el valor máximo de E_u en comparación con las demás muestras, mientras que la muestra NiO-8A presenta el mínimo valor de E_u . Esto puede explicarse de la siguiente manera: en las muestras sintetizadas con extracto, es evidente que hay una menor concentración de iones libres del Ni^{2+} en solución, ya que están rodeados por los grupos funcionales de los fitoquímicos presentes en el sargazo. A pH 8, la concentración de iones hidróxido es significativamente menor en comparación con las muestras de pH 9 y pH 10, lo que probablemente limita la formación del hidróxido de níquel y favorece la formación de NiO con una estequiometría no ideal. Esto podría resultar en un aumento de los niveles interbanda o energía de Urbach. En cuanto a la muestra de NiO-8A, al ausentar el extracto en la síntesis, la concentración de iones libres del Ni^{2+} aumenta precipitándose de forma rápida como hidróxido con una estequiometría más cercana a lo ideal y teniendo un menor desorden estructural en comparación con su contraparte NiO-8. Además, este resultado concuerda con la densidad de dislocación calculada

para ambas muestras, siendo mayor para el NiO-8 (0.035 nm^{-2}) que para la muestra NiO-8A (0.019 nm^{-2}).

Tabla 3.5 Comparación de energía de brecha prohibida y energía de Urbach

Muestra	Energía de brecha prohibida (eV)	E_u (meV)
NiO-8	3.55	246.4
NiO-8A	3.60	120.9
NiO-9	3.56	173.5
NiO-10	3.58	172.5

3.1.5 Potencial Z

Como sabemos el potencial Z es una medida del potencial eléctrico efectivo en la superficie de las nanopartículas dispersas en un medio acuoso [140]. Para la medición, se dispersaron 5 mg de la muestra en 10 mL de agua empleando baño ultrasónico para lograr una dispersión óptima de las NPs en el medio.

En la tabla 3.6, se muestran los valores de potencial Z para las muestras sintetizadas a valores del pH de síntesis: 8, 9, 10 y la muestra NiO-8A.

Tabla 3.6 Valores de potencial Z para las muestras sintetizadas a diferentes pH suspendidas en agua, así como su valor de pH.

Muestra	pH sin ajustar	Potencial Z (mV)
NiO-8A	7.40	-13.44
NiO-8	6.80	+10.91
NiO-9	7.16	+17.9
NiO-10	7.78	+26.16

Se observa que la muestra sintetizada sin el extracto del sargazo presenta una carga superficial negativa mientras que las muestras obtenidas con el extracto poseen cargas superficiales positivas. A medida que aumenta el pH de la síntesis, los valores positivos del potencial Z aumentan en magnitud indicando la mayor estabilidad de partículas. La magnitud de potencial zeta varía entre las muestras siendo la muestra de NiO-10 que tiene potencial Z de +26.16 mV mucho mayor en comparación con las demás muestras NiO-9 (+17.9), NiO-8 (+10.91), NiO-8A (-13.44). Un valor de potencial Z superior a 30 mV indica una estabilidad alta de la dispersión coloidal, de 10 a 30 mV una estabilidad incipiente y de 0 a 5 la coagulación o floculación del sistema [141], por lo tanto, la dispersión de NiO-10 muestra una mayor estabilidad.

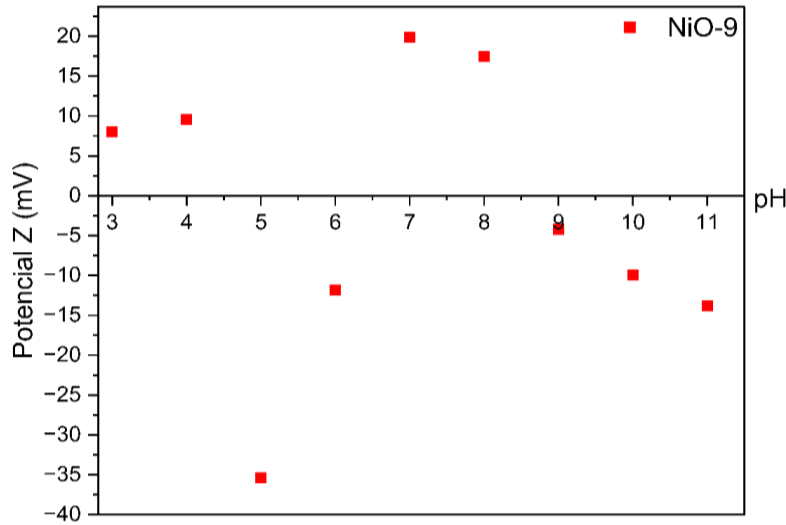


Fig. 3.11 Resultados de potencial Z para la muestra de NiO-9 ajustando la suspensión acuosa en un rango del pH de 3 a 11.

Para conocer el punto de cero cargas se prepararon la dispersión acuosa de las muestras ajustando el pH en un rango de 3 a 11 utilizando el ácido HCl diluido o NaOH. En la figura 3.11, se muestran los resultados de potencial Z en función del pH para la muestra de NiO-9. Al variar el pH, el valor de potencial Z sufre cambios significativos, pasando de valores positivos a negativos. Esto se debe a la modificación del plano de corrimiento, ilustrado en Fig. 3.12, plano que separa la fase de cargas móviles con la estacionaria en un fluido tangencial. Esta modificación afecta la estabilidad de la dispersión de las nanopartículas, ya que la cantidad de cargas adheridas a las nanopartículas cambia. Cerca de pH 9 se obtiene el valor de potencial Z (-4.21 mV) más cercano a 0 donde la carga de las nanopartículas es neutra [142]. Resultados similares se han reportado para NPs de NiO utilizando *Gymnema sylvestre* como agente estabilizador y dichas nanopartículas mostraron valores negativos de potencial Z (-6.05 mV) [143].

Comparando esos resultados con los obtenidos en este trabajo, se puede afirmar que el uso de SE durante la síntesis afecta significativamente las cargas superficiales de las nanopartículas. Este cambio no solo modifica el pH al cual las nanopartículas alcanzan su mayor estabilidad, sino que

también resulta en la aparición de valores positivos y negativos de potencial zeta en diferentes pH ajustados.

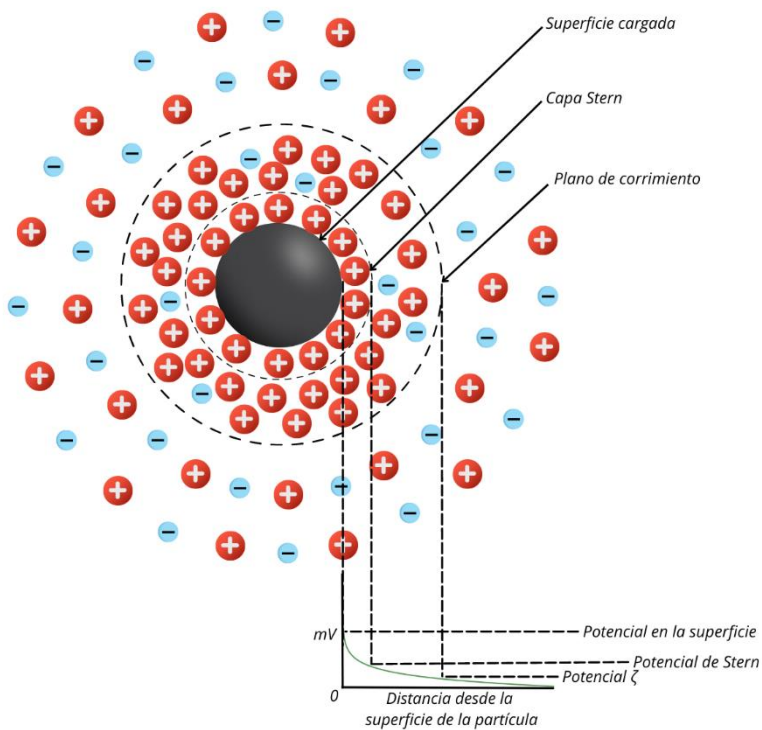


Fig. 3.12 Esquema de la concentración iónica en relación con la distancia desde la superficie de las nanopartículas en dispersión [167].

3.2 Identificación de fitoquímicos en el extracto de sargazo

3.2.1 Extracto de sargazo acuoso.

Como se mencionó anteriormente, el extracto a base de agua se preparó dejando reposar 24 horas para posteriormente separar el sargazo por medio de centrifugación. Se realizaron ensayos químicos para la identificación de flavonoides, alcaloides, saponinas, taninos y fenoles, que son los compuestos activos principales en el sargazo [144]. Se reafirmó la presencia de flavonoides (Fig. 3.13) al agregar 1 mL de NaOH (40% en peso) a 1 mL de ES en un tubo de ensayo y observando un cambio a tonalidades amarillas (positivo a flavonoides). A esta disolución se le añadieron 10 gotas de HCl (al 10%) tornando a color transparente; el ensayo se consideró positivo para flavonoides [145].

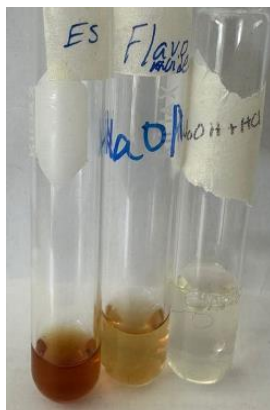


Fig. 3.13 Identificación de flavonoides en el extracto de sargazo a base de agua; el primer tubo (izquierda a derecha) es ES, el segundo contiene 1 mL de NaOH observando una tonalidad amarilla, el último tubo se le agregaron 10 gotas de HCl tornándose incoloro.



Fig. 3.14 Identificación de taninos y fenoles en el extracto de sargazo a base de agua, a la izquierda el extracto de sargazo y a la derecha los resultados de la prueba.

Además, se confirmó la presencia de taninos y fenóles en el extracto de sargazo al agregar 2-3 gotas de FeCl_3 al 12.5% a 1mL ES, mostrando un cambio de coloración a tonalidades azul oscuro (Fig. 3.14). [146]

Para la identificación de saponinas (Fig. 3.15), se agregó 1mL de extracto de sargazo acuoso diluido en 20 mL de H_2O . La mezcla se agitó en vortex durante 30 s y luego se dejó reposar durante 15 min. Una altura de espuma menor a 5 mm indica una prueba negativa (-); una altura de 5 y 10 mm (+) señala un contenido moderado; una altura mayor a 15 mm (+++) indica un alto contenido de saponinas [145].



Fig. 3.15 Prueba para la identificación de saponinas en el extracto acuoso de sargazo.

Los resultados de la identificación de fitoquímicos en el extracto se muestran en la tabla 3.7.

Tabla 3.7 Resultados de la identificación de fitoquímicos en el extracto de sargazo a base de agua. (-) no detectable; (+) escaso; (++) moderado; (+++) abundante.

Fitoquímicos presentes	Extracto de sargazo (acuoso)
Flavonoides	+++
Alcaloides	-
Saponinas	+
Fenoles y taninos	++

3.3 Resultados de la actividad fotocatalítica de las NiO NPs en la degradación de RB.

Para evaluar la cinética de adsorción-desorción y actividad fotocatalítica de las nanopartículas de NiO, las muestras fueron analizadas en la fotodegradación de rodamina B bajo luz UV. Para realizar esta prueba, se inició con 100 mL de solución acuosa a 5 ppm, manteniendo el pH sin ajustar (~7) y ajustando a valores de pH 3 y pH 10. En cada experimento se añadieron 100 mg de catalizador a la solución. La irradiación se realizó con una lámpara ultravioleta con una longitud de onda centrada en 254 nm, potencia de 10 W y una exposición radiante de 30 mJ/cm². La fig. 3.16 presenta los espectros UV-Vis del proceso de adsorción y desorción utilizando la muestra NiO-8 a diferentes pH de la solución.

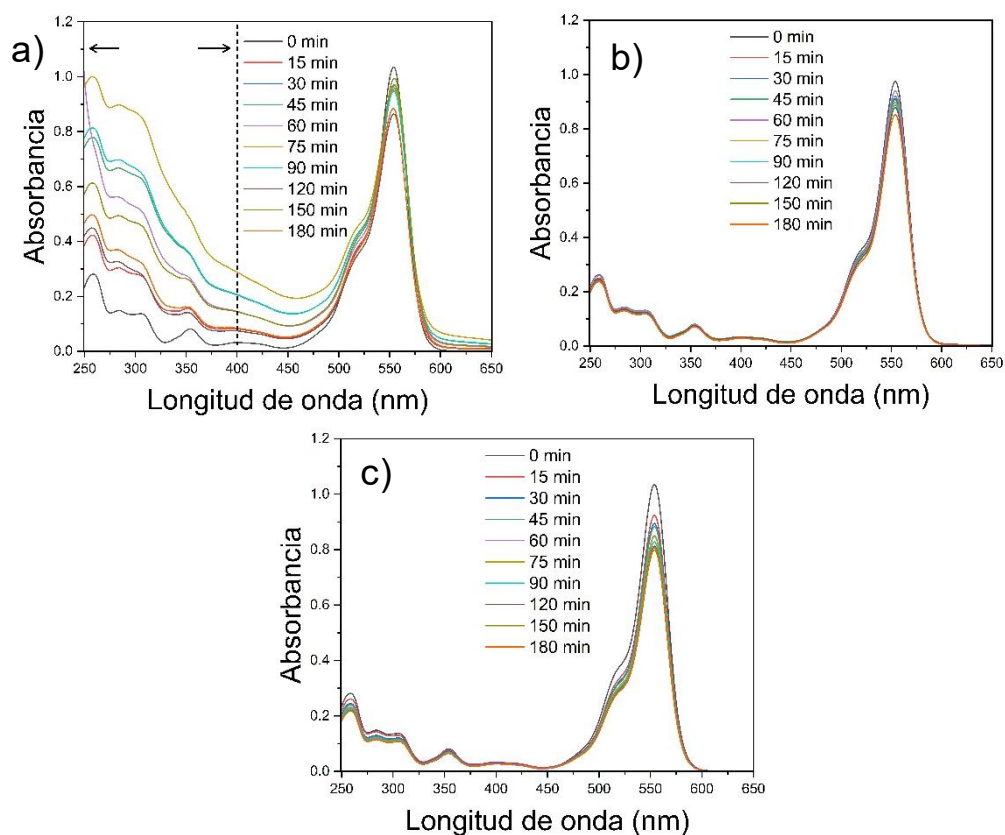


Fig. 3.16 Espectros de absorción UV-Vis en función del tiempo con 100 mg de catalizador y una solución 5 ppm de RB: a) pH inicial 3, b) sin ajuste de pH (6.94) y c) pH inicial de 10.

El máximo de la banda de absorción de la RB localizado en 554 nm es atribuido a la forma zwitteriónica de la molécula, una estructura en la cual una parte de la molécula tiene carga positiva y otra parte tiene carga negativa, lo que resulta en una carga neta de cero [147], [148]. Este pico se utilizará para comparar y analizar las capacidades de adsorción y degradación del colorante en función de tiempo. Además de esta banda de máxima intensidad en 554 nm, aparecen otras bandas débiles en

260 y 354 nm, que corresponde a las transiciones de $\pi - \pi^*$ de los cromóforos aromáticos del colorante [149], [150].

Se observa que, en el caso de pH 3, hay una fluctuación en la intensidad de estas bandas (por debajo de 400 nm) las cuales no se presentan en los experimentos realizados a pH 7 y 10. A pH 3, el exceso de protones (H^+), interactúa con la rodamina B, causando el rompimiento de la forma catiónica y liberando así cromóforos (monómeros), que tienen bandas de absorción en el UV, con picos localizados en 260 y 354 nm debido al anillo aromático en su estructura química [151]. La adsorción de estos compuestos por parte de NiO produce que las bandas no presenten una disminución sistemática.

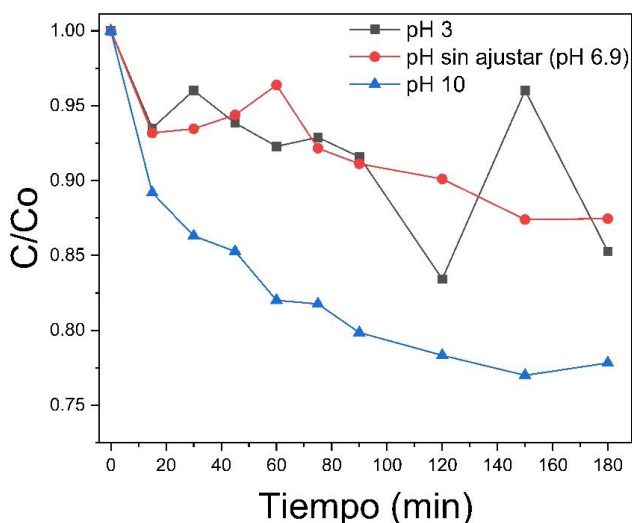


Fig. 3.17 Gráfica de la concentración relativa en el tiempo para diferentes ajustes de pH en el colorante.

En la figura 3.17 se muestran las curvas de concentración relativas (C/C_0) de la RB en función del tiempo para las pruebas de adsorción-desorción a diferentes pH iniciales. Como se observa, se obtiene una mejor cinética de adsorción sin fluctuaciones en C/C_0 cuando el pH inicial se ajustó a 10. Este resultado se debe a que, en condiciones alcalinas, con un exceso de iones OH^- , las nanopartículas adquieren una carga superficial negativa. Dado que el RB es un colorante catiónico, se produce una fuerte interacción electrostática entre NiO y el colorante, lo que conduce a una mayor adsorción en la superficie del catalizador.

En el caso donde no se ajustó el pH (~ 6.9) (Fig. 3.17), se espera que la carga superficial del catalizador sea positiva, dado que el pzc del NiO se encuentra entre pH 8 y 9, en base a los resultados. Se sabe que, en el pzc, la carga superficial neta de las NPs es cero. A un pH menor que el pzc, las partículas presentan una carga superficial positiva, mientras que, a un pH mayor al pzc, las partículas

tienen una carga de superficie negativa. Esto implica que a pH 7, hay una ligera repulsión entre el catalizador con carga superficial positiva y la RB, que es un colorante catiónico.

Para el pH 3, se observa una fluctuación más pronunciada en la concentración relativa del colorante, particularmente en 30 min y 150 min. Esto se atribuye a la carga superficial positiva de las NPs a ese pH, la cual es similar a la carga del colorante catiónico, causando una repulsión significativa entre ellos.

Utilizando la ecuación 2.7, se determinó la concentración relativa de colorante adsorbida a diferentes valores de pH sobre las NPs, siendo estos 17.27%, 14.35% y 28.49% para pH 3, 7 y 10, respectivamente (después de 3 horas). Además, mediante la ecuación 2.5 se calculó la cantidad máxima de colorante adsorbido para cada una de las muestras, resultando en 0.728 mg/g, 0.585 mg/g y 1.098 mg/g, respectivamente a los valores del pH 3, 7 y 10, respectivamente. Estos hallazgos sugieren que el pH óptimo es 10. Por lo tanto, los experimentos de fotocatalisis se llevaron a cabo ajustando el pH inicial de la solución de RB a 10.

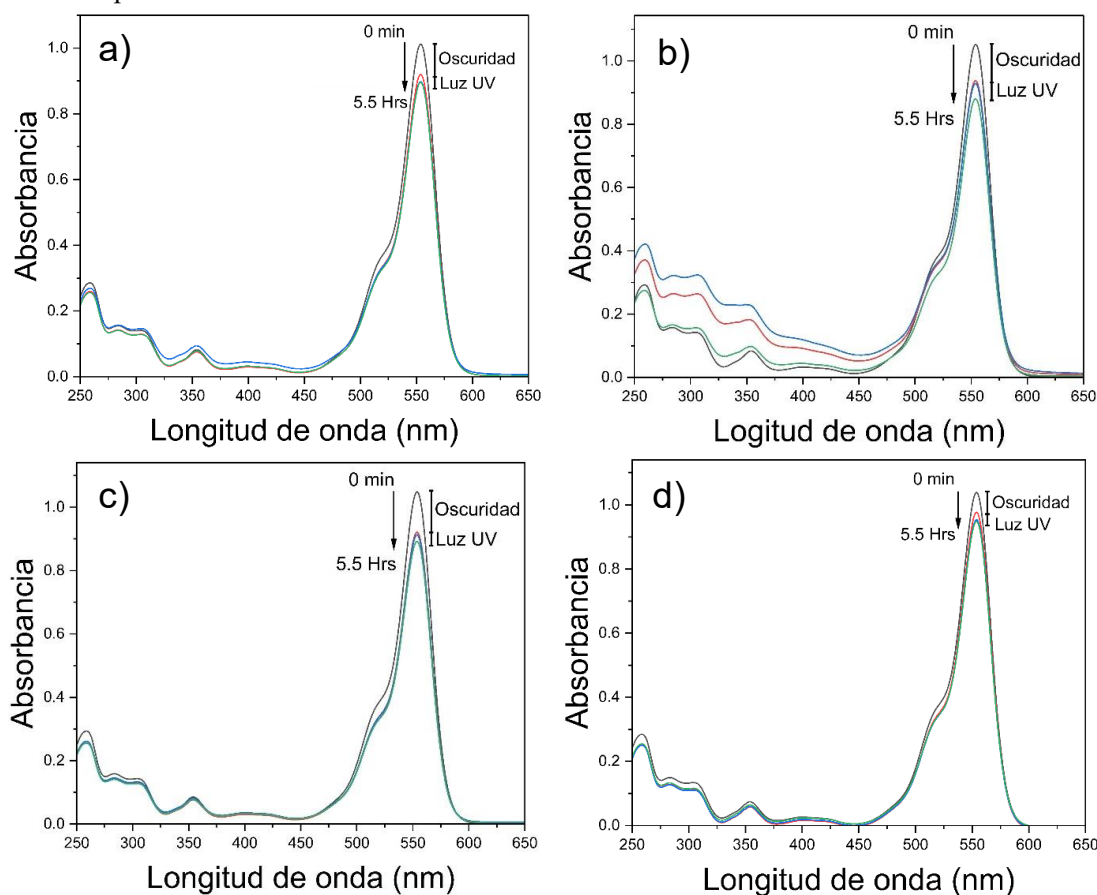


Fig. 3.18 Espectros UV-Vis de la RB para los experimentos de fotocatalisis utilizando NiO como fotocatalizador: a) NiO-8, b) NiO-9, c) NiO-10 y d) NiO-8A.

La figura 3.18 muestra los espectros UV-Vis para los experimentos de fotocatalisis realizados con cada muestra (NiO-8, NiO-9, NiO-8A y NiO-10), manteniendo una concentración de 5 ppm de RB, 100 mg de catalizador y una irradiación de luz UV durante 3 horas, después de un período de adsorción de 2 horas y 30 minutos.

Para el experimento realizado con la muestra NiO-8 (Fig. 3.18(a)), se observa una caída significativa en la absorción durante el tiempo en oscuridad, seguida de una disminución mínima al ser irradiado con luz UV. Las bandas secundarias de la RB también muestran una caída homogénea durante este tiempo. En el experimento realizado con el catalizador NiO-9 y presentado en la Fig. 3.18(b), se observa un comportamiento similar a la muestra NiO-8, donde la banda principal sufre una caída considerable durante el tiempo en oscuridad y posteriormente vuelve a disminuir su intensidad durante la fotocatalisis. Sin embargo, las bandas secundarias no caen sistemáticamente, lo que indica una degradación incompleta del colorante.

La figura 3.18(c y d) revelan la evolución del espectro de absorción de RB para las muestras de NiO-10 y NiO-8-A. Al igual que en los experimentos con las demás muestras, la caída de la banda principal es mayor durante el tiempo en oscuridad en comparación con la irradiación con luz UV.

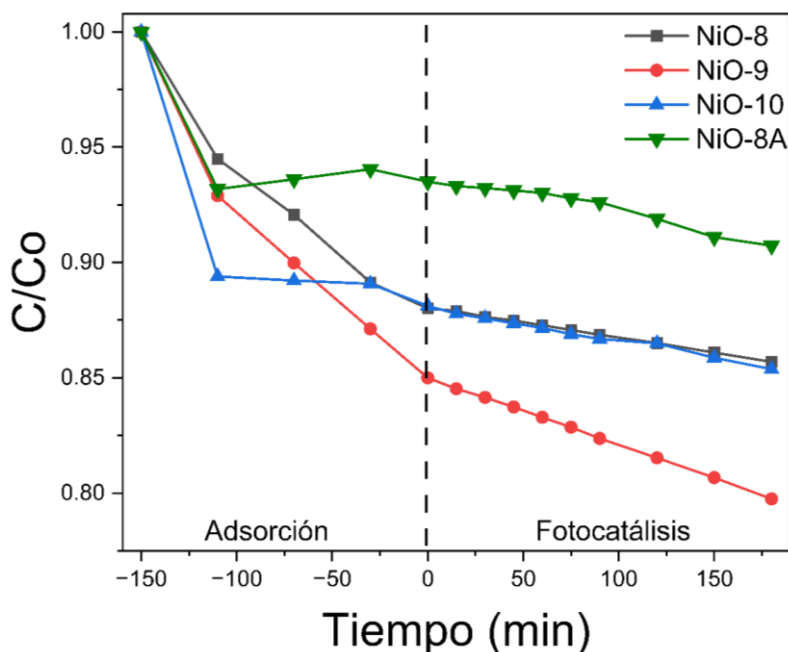


Fig. 3.19 Concentración relativa (C/C_0) a través del tiempo para las pruebas de fotocatalisis para cada muestra a un pH 10. (oscuridad y luz).

La Fig. 3.19 muestra el cambio en la concentración relativa (C/C_0) de RB a través del tiempo. Después de un periodo de 2.5 horas de adsorción del colorante por parte del catalizador, se inició la irradiación con luz UV durante 3 h. Como se observa en la figura, hay una disminución gradual de la

concentración relativa del colorante en función del tiempo, con el mayor porcentaje de fotodegradación alcanzado para la muestra NiO-9.

Utilizando la ec. 2.6, se determinaron los porcentajes de fotodegradación para cada muestra alcanzando una degradación del 11.58% para la muestra de NiO-8, y del 16.73%, 15.00% y 8.78% para las muestras de NiO-9, NiO-10 y NiO-8A. Estos resultados indican una baja actividad fotocatalítica en general.

La muestra NiO-8 mostró una mayor actividad fotocatalítica en comparación con la muestra en la que no se agregó extracto de sargazo durante la síntesis (NiO-8A). Este resultado se puede asociar a las diferencias en la morfología, así como a los de valores de energía de Urbach. En particular, la muestra NiO-8 presentó una mayor energía de Urbach que para su contraparte sin sargazo. Este incremento en la energía de Urbach afecta positivamente la actividad fotocatalítica, ya que los estados de defectos sirven como trampas para capturar electrones (e^-) y huecos (h^+) fotogenerados, aumentando así su tiempo de vida [86]. Esto permite que estos portadores lleguen a la superficie antes de recombinarse, facilitando la formación de radicales libres, que son esenciales para el proceso fotocatalítico.

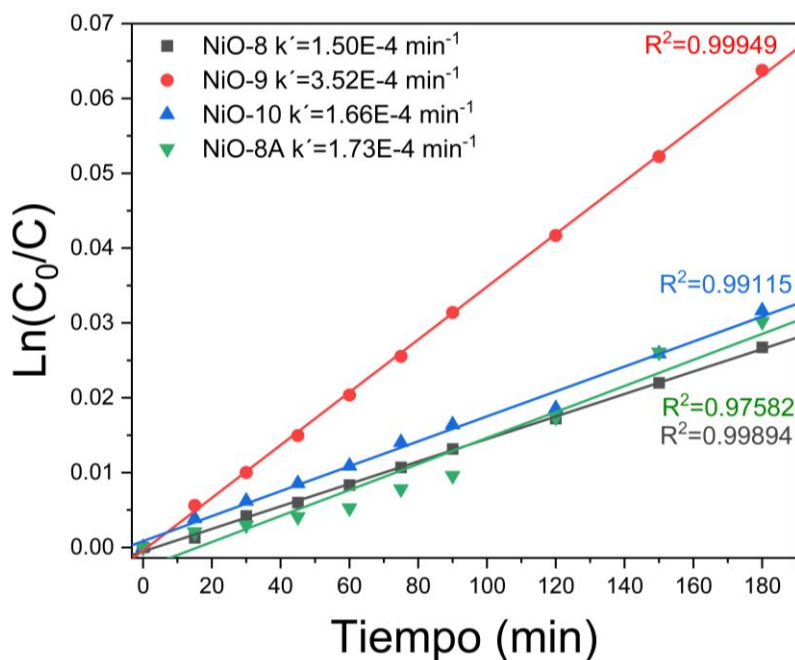


Fig. 3.20 Cinética de pseudo primer orden para la degradación fotocatalítica de rodamina B para cada muestra: NiO-8, NiO-8A, NiO-9 y NiO-10.

Los datos cinéticos de la reacción fueron ajustados de acuerdo con una reacción de primer orden (ec. 2.8). La gráfica del $\ln(C_0/C)$ frente al tiempo, como se muestra en la Fig. 3.20, resulta en una línea recta cuya pendiente corresponde a la constante de velocidad de la reacción fotocatalítica. El ajuste

lineal entre $\ln(C_0/C)$ y el tiempo de irradiación, con un factor de regresión (R^2) muy próximo a uno, coincide bien con la cinética del primer orden.

La constante de velocidad para NiO-9 fue la mayor con $3.52 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$, seguida de la muestra NiO-8-A con una constante de velocidad de $1.73 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$. A continuación, se encuentra la muestra de NiO-10 con $1.66 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$, y finalmente, la muestra NiO-8, con una velocidad de reacción de $1.50 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$.

Aunque se observan variaciones en la constante de velocidad, entre las muestras, los valores de k' son relativamente bajos, lo cual no es ideal para aplicaciones de fotocatalisis. Este comportamiento puede atribuirse a que las nanopartículas de NiO son de tipo p, lo que significa que los portadores mayoritarios son huecos. Como se ha reportado, los huecos tienen una movilidad menor en comparación con los electrones [152]. En consecuencia, la recombinación entre los electrones y los huecos puede ocurrir antes de que los huecos logren llegar a la superficie, impidiendo una interacción entre el hueco o los radicales generados a partir de los huecos y el colorante adsorbido en la superficie.

3.4 Resultados de la capacidad adsorbente de las NPs de NiO en el colorante AO7.

Para evaluar la capacidad de las NPs de NiO en la adsorción del colorante AO7, se realizaron experimentos de adsorción y desorción variando la concentración del colorante, la cantidad de catalizador y el pH (3, sin ajustar, y 10). Todas las optimizaciones se realizaron con la muestra NiO-8. La figura 3.21 muestra los espectros UV-Vis del AO7 (25 ppm) con variación de pH de la solución en presencia del catalizador (25 mg). La banda de absorción localizada en 484 nm se atribuye a la forma de hidrazona (una clase de compuesto orgánico con la estructura $R_2C=NNR_2$) del AO7 y, esta banda presenta un hombro en 430nm asociado a la forma azo en la molécula del colorante. Las bandas de absorción localizadas en la región UV se encuentran en 230 y 260 nm asociado a los anillos benceno y la banda localizada en 310 corresponden al naftaleno del AO7, respectivamente.

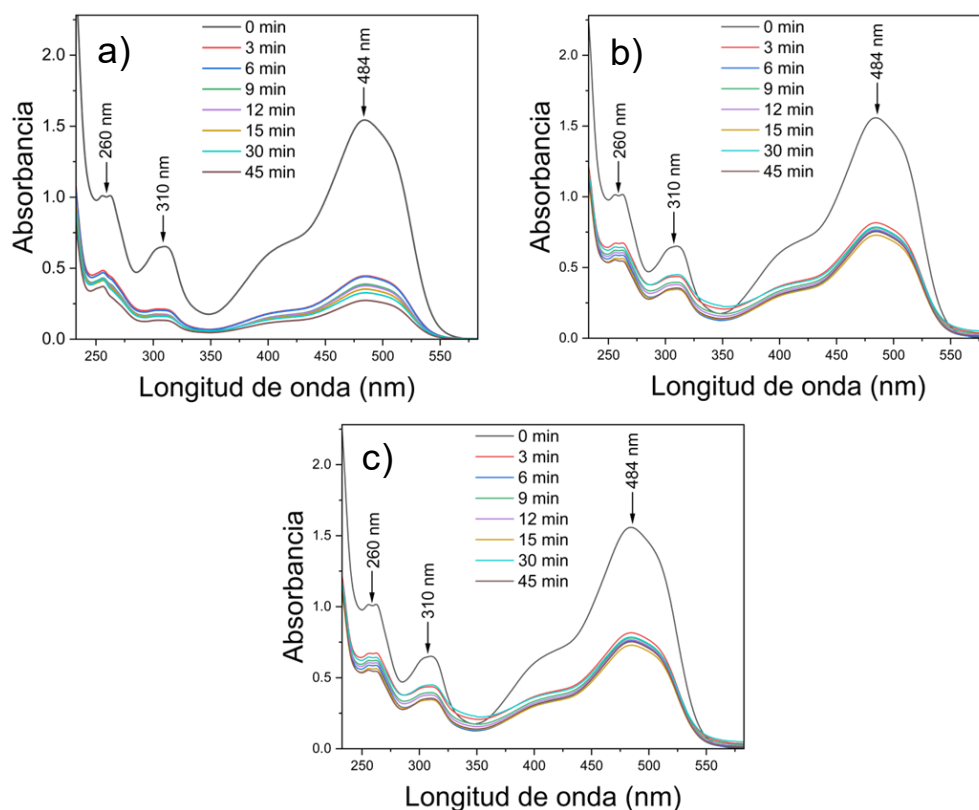


Fig. 3.21 Espectro de absorción para el colorante AO7 en presencia del catalizador (NiO-8) a diferentes pH a) 3, b) sin ajustar y c) 10.

Como se ilustra en la Fig. 3.21, el experimento realizado con un pH inicial de 3 muestra una disminución considerable en la banda de absorción ubicada en 484 nm, en comparación con las pruebas realizadas sin ajuste de pH y a pH 10. Esto sugiere que el pH inicial del colorante ejerce una gran influencia sobre la interacción entre las NPs y el AO7. La figura 3.22 presenta las curvas de concentración relativa del AO7 en función del tiempo, donde C es la concentración en un tiempo determinado y C_0 es la concentración inicial. Los resultados revelan una rapidez de adsorción notable, donde el pH inicial 3 obtuvo un 70.17% del colorante adsorbido en solamente 3 minutos (y el 81.24% del colorante en 45 minutos), mientras que los experimentos llevados a cabo sin ajustar pH y pH 10 alcanzaron máximo de adsorción del 51% y 50.9%, respectivamente, después de 45 minutos. Este resultado podría estar relacionado con la fuerza de Van der Waals que existe entre el AO7 (neutralizado a pH 3, considerando que el pKa es de 8.26 y 11.4, lo que indica que la molécula será neutra [153]) y la superficie protonada que posee una carga neta positiva de las NPs de NiO a ese pH. Basado en estos resultados, se seleccionó un pH de 3 como óptimo para los siguientes experimentos de adsorción.

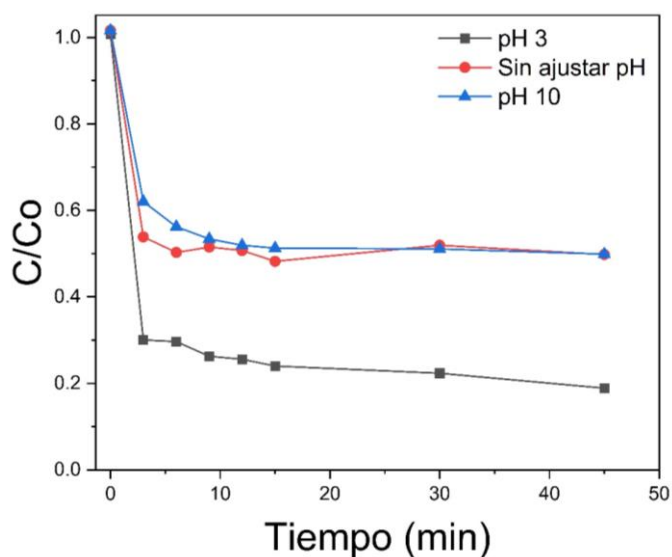


Fig. 3.22 Curvas de concentración relativa (C/C_0) del AO7 en función del tiempo para diferente pH inicial.

En la Fig. 3.23 espectros de UV-Vis del AO7 (10 ppm) con diferentes cantidades de catalizador (25 mg, 50 mg y 100 mg). En todos los experimentos se observa una caída importante del pico principal del AO7; sin embargo, las bandas de absorción localizadas en 230 y 310 nm no muestran una caída similar. Independientemente de la dosis de catalizador, se observa una fluctuación en estas bandas. Este fenómeno podría relacionarse con que, a pH 3, los excesos de protones (H^+) podrían interactuar con los nitrógenos del doble enlace azo, provocando su protonación. Esto podría generar una fuerza repulsiva entre los compuestos resultantes del AO7 protonado y las NiO NPs, lo que disminuye la adsorción de las especies del colorante y aumentar la intensidad de las bandas asociadas a los anillos de benceno y naftaleno del AO7 [154], [155], [156].

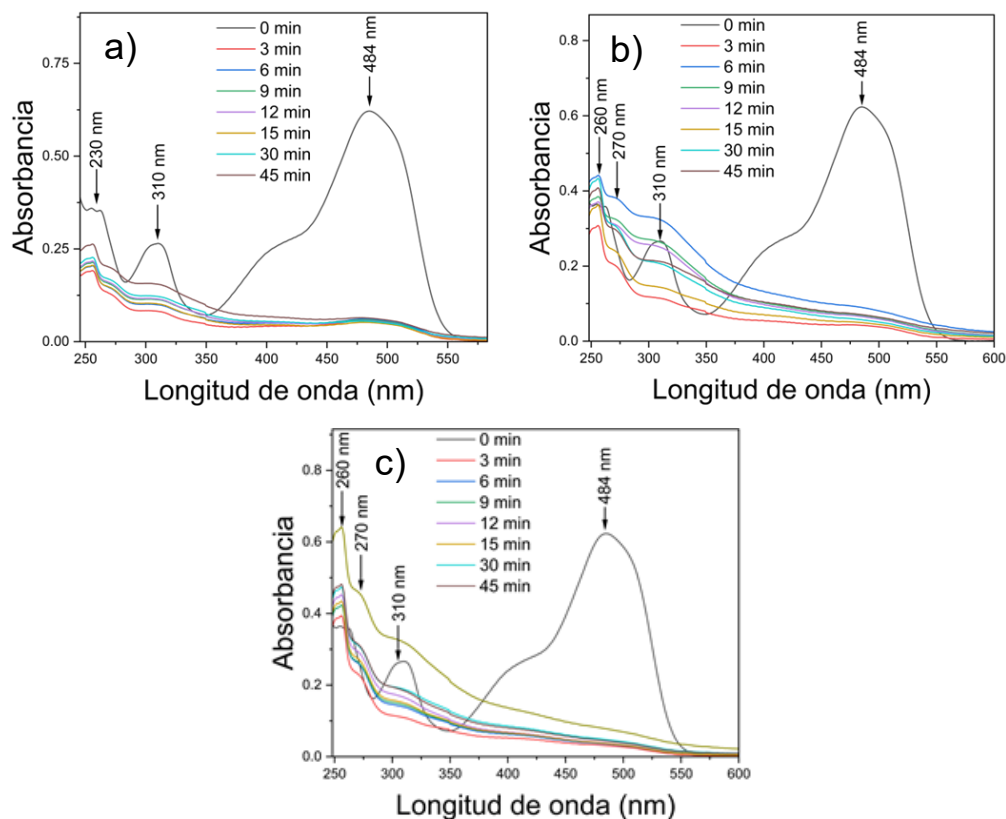


Fig. 3.23 Espectros de absorción UV-Vis dependiente del tiempo del AO7 con pH inicial de 3 a diferentes cantidades de catalizador (NiO-8) a) 25 mg, b) 50 mg y c) 100 mg.

De manera similar, en la prueba con 50 mg de catalizador (Fig. 3.23 b) se observa una mayor fluctuación con intensidades superiores a las observadas en la prueba con 25 mg de catalizador. Además, se detecta una banda localizada en 270 nm [157] que podría estar asociada al intermediario 1,2-naftalenodiol (Fig. 3.24.c) en la protonación del AO7, posiblemente relacionada con la oxidación del 1-amino-2-naftol (Fig. 3.24.b) [158]. Esta misma banda, junto con las localizadas en 260 y 310 nm, muestran una mayor intensidad en la prueba realizada con 100 mg de catalizador.

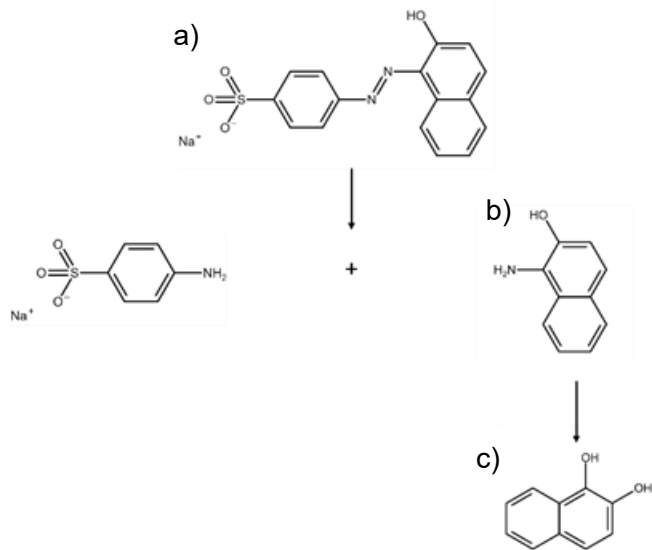


Fig. 3.24 Ruta propuesta para el rompimiento del enlace azo y aparición del 1,2-naftalenodiol.

En la figura 3.25 se muestran las curvas de cambio de concentración C/C_0 de AO7 a lo largo del tiempo manteniendo el pH inicial en 3 y variando la cantidad de catalizador. Se observa que todas las pruebas realizadas presentan una concentración final relativa bastante similar: 88.56%, 87.43% y 91.61% para 25 mg, 50 mg y 100 mg de NiO-8 respectivamente. Los datos indican que las variaciones

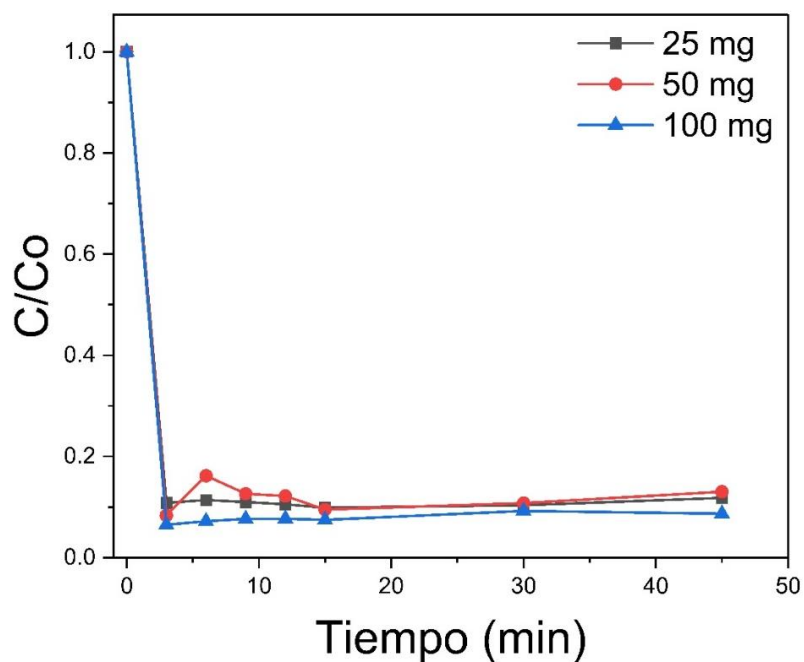


Fig. 3.25 Curvas del cambio de concentración a través del tiempo, variando la cantidad de catalizador (NiO-8) manteniendo el pH inicial 3 para una concentración de 10 ppm de AO7.

en la cantidad de catalizador no afectan significativamente la adsorción final del AO7 en estas condiciones.

La Fig. 3.26 muestra la cantidad adsorbida (q) con respecto a tiempo utilizando diferentes cantidades de catalizador para una concentración de 10 ppm de AO7 utilizando la ec. 2.5. Se observa una adsorción muy significativa de colorante en los primeros minutos del experimento, alcanzando un equilibrio a los 15 minutos. El uso de 25 mg de catalizador resulta ser el óptimo, obteniéndose 36 mg/g de colorante adsorbido. Este resultado se debe a la baja cantidad de catalizador utilizado en comparación a 100 mg, donde la relación de colorante adsorbido respecto a la masa utilizada es baja, obteniendo un resultado de 9.48 mg/g.

Basándose en estos resultados se concluyó que la dosis óptima del adsorbente es 25 mg. Considerando las condiciones óptimas del pH y dosis de catalizador se estudió el efecto de la concentración del AO7 en el proceso de adsorción.

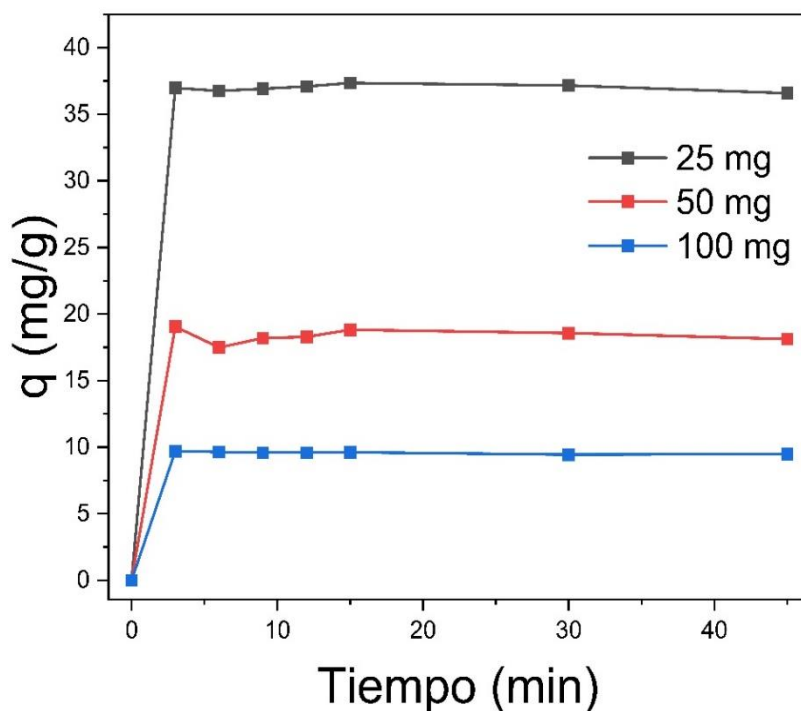


Fig. 3.26 Efecto de la cantidad de catalizador en una concentración de 10 ppm de AO7.

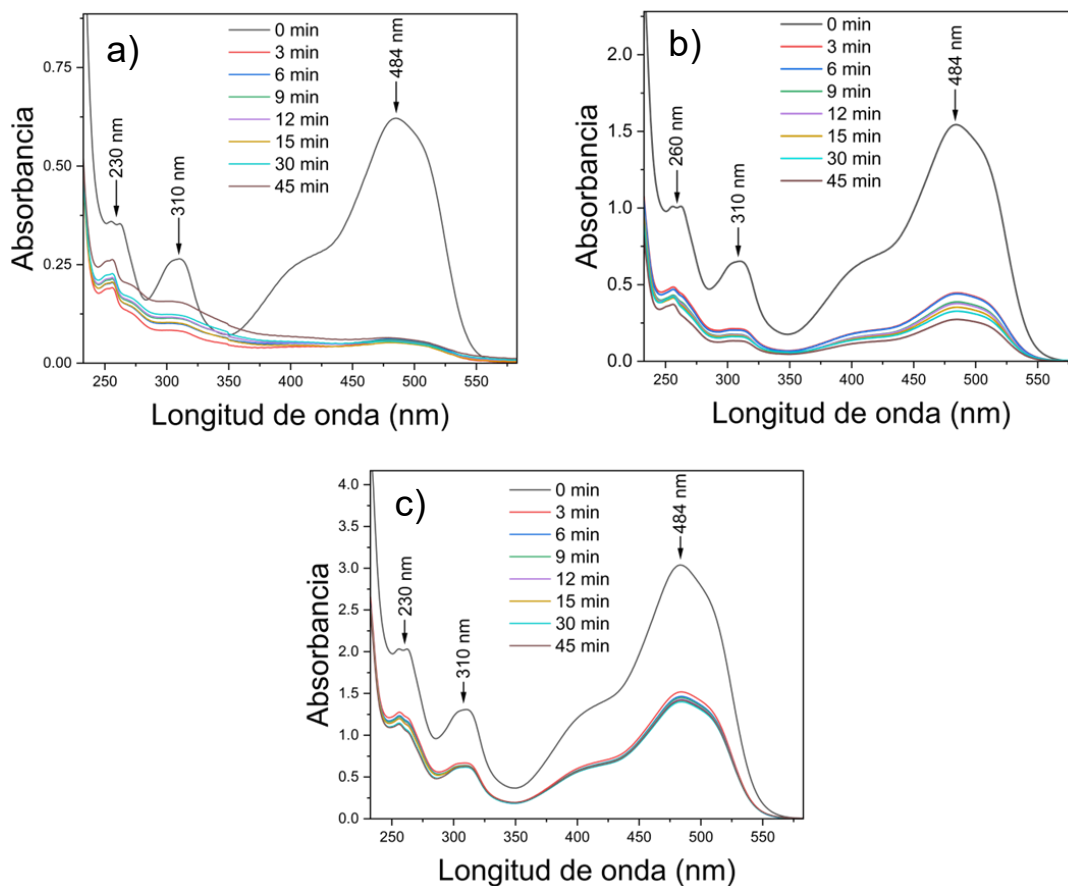


Fig. 3.27 Espectros UV-Vis durante el tiempo para el experimento con 25 mg de catalizador y variación de concentración del AO7: a) 10 ppm, b) 25 ppm y c) 50 ppm.

En la figura 3.27 se presentan los espectros de absorción UV para la variación de concentración del colorante: 10, 25 y 50 ppm. Como se muestra en la figura, para todas las muestras se observa una caída significativa de la banda principal del AO7 (484 nm). Después de 45 min, se obtiene una disminución del 88.56%, 81.24% y 52.92% para 10, 25 y 50 ppm respectivamente. Se observa que cuanto mayor es la concentración del colorante, menor es el porcentaje adsorbido. Esto se debe a la saturación de la superficie de las NPs por parte del AO7. Las bandas secundarias del colorante disminuyen de manera más homogénea para 25 y 50 ppm, lo cual no ocurre para una concentración de 10 ppm.

En la Fig. 3.28 se muestra la concentración relativa contra el tiempo para cada uno de los espectros presentados en la Fig. 3.27, proporcionando una representación clara de la dinámica de adsorción del AO7 bajo las diferentes condiciones experimentales.

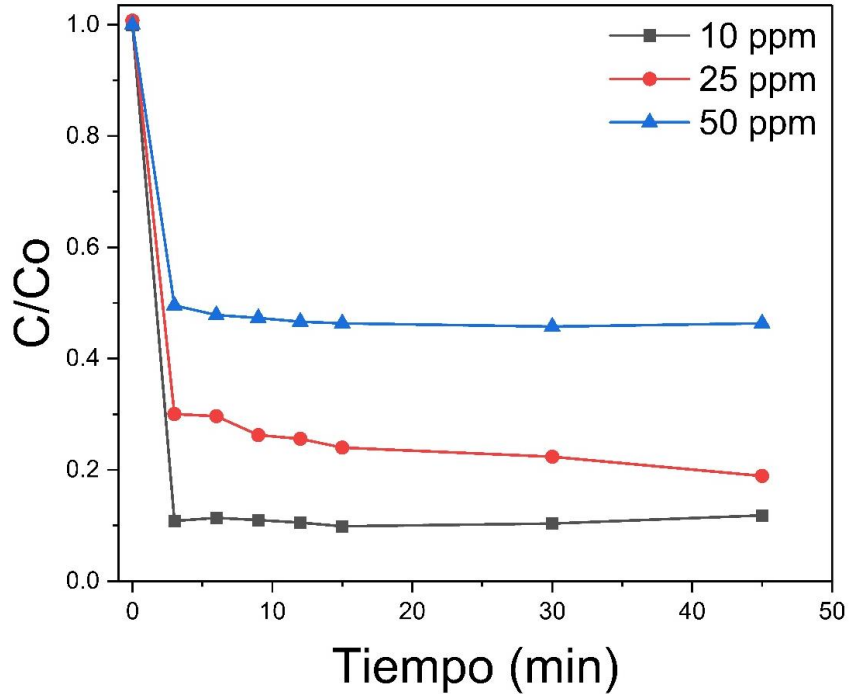


Fig. 3.28 Gráficas de concentración relativa (C/C_0) del AO7 (10, 25 y 50 ppm) con 25 mg de catalizador (NiO-8).

Para todas las muestras presentadas en la figura 3.28, se observa una caída significativa en la concentración de AO7 durante los primeros minutos del experimento, alcanzando un equilibrio aproximadamente a los 15 minutos. Se evidencia una mayor eficiencia de remoción (C/C_0) del colorante para una concentración de 10 ppm seguido por 25 ppm y por último de 50 ppm.

Utilizando los espectros UV-Vis mostrados en la Fig. 3.27 y aplicando la Ec. 2.5, se calculó la cantidad adsorbida (q) con respecto al tiempo para diferentes concentraciones de AO7 (Fig. 3.29). Se observa que, para todas las muestras, en los primeros 3 minutos del experimento se llega a un equilibrio. En experimento realizado con una concentración de 50 ppm de AO7 fue donde se obtuvo la mayor cantidad de colorante adsorbido, alcanzando un máximo de 105.34 mg/g de colorante a los 30 minutos de experimento. Esta cantidad es superior a la obtenida para las concentraciones de 25 y 10 ppm, con máximos de 37.35 mg/g y 81.83 mg/g, respectivamente.

Una vez encontrados los valores óptimos del pH, cantidad de NiO y concentración de colorante, se procedió a estudiar el proceso de adsorción con las demás muestras (NiO-8A, NiO-9 y NiO-10) utilizando 25 mg de catalizador, 10 ppm de AO7 y pH 3.

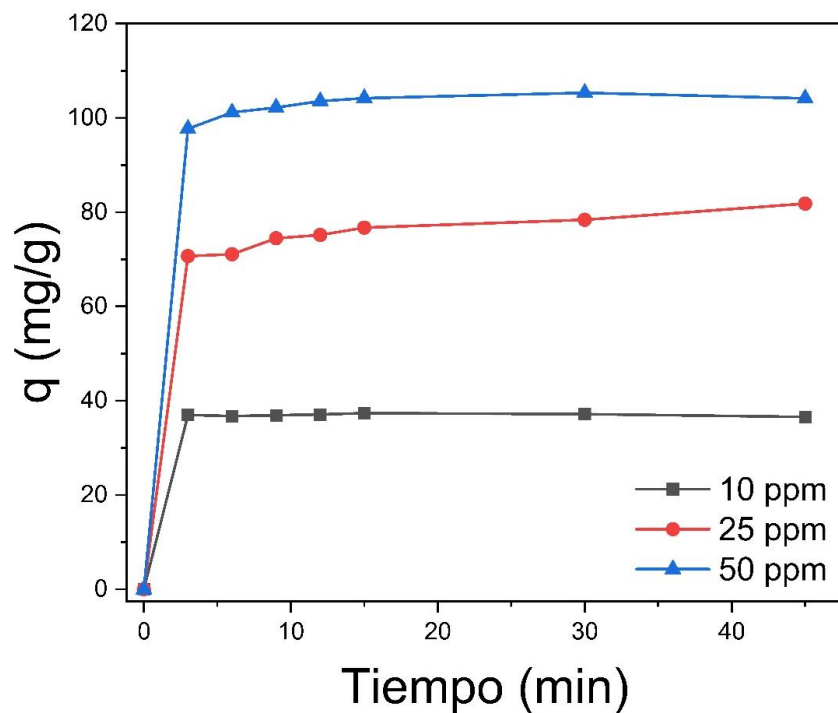


Fig. 3.29 Efecto de la concentración de AO7 (10, 25 y 50 ppm) con 25 mg de catalizador (NiO-8).

En la fig. 3.30 se presentan los espectros de absorción UV-Vis para cada catalizador. Se observa una marcada disminución en el pico principal del AO7 en 484 nm para todas las muestras. En el caso de la muestra de NiO-8, se evidencia una fluctuación en la caída de las bandas secundarias, lo cual sugiere una variabilidad en la adsorción del colorante por parte del material. En contraste, para las muestras de NiO-8A, NiO-9 y NiO-10, se observa una mayor degradación y, por ende, una disminución uniforme en todas las bandas asociadas al colorante, siendo más pronunciada en el caso de la muestra de NiO-10. Esto se explica por los resultados de potencial Z, donde esta demostró una mayor estabilidad coloidal. Además, estas muestras exhiben una morfología bastante similar, caracterizada por placas y una escasa presencia de material orgánico residual en su superficie, lo que garantiza una mejor adsorción del colorante.

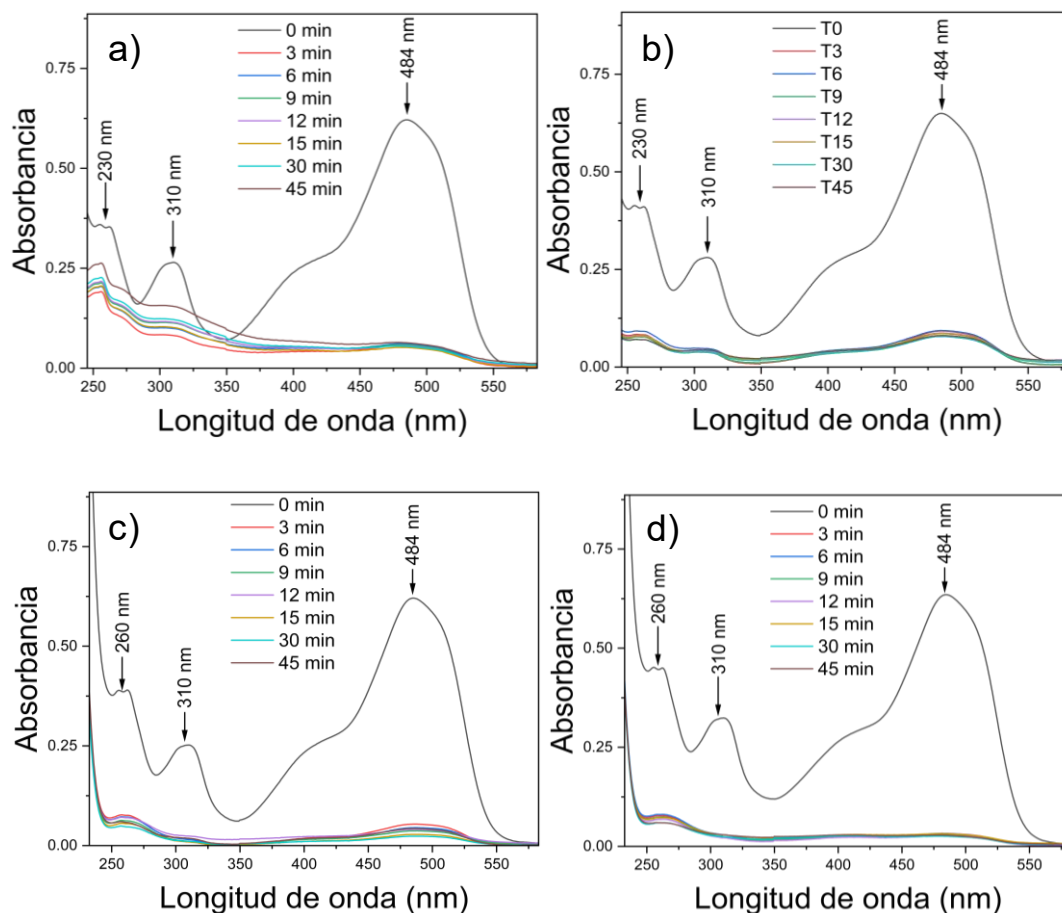


Fig. 3.30 Espectros de absorción UV-Vis del colorante AO7 (10 ppm) con diferentes muestras a) NiO-8, b) NiO-8A, c) NiO-9 y d) NiO-10.

Utilizando los espectros de absorción UV-Vis se obtuvieron valores de concentración relativa de AO7 para cada catalizador (NiO-8, NiO 8A, NiO-9 y NiO-10), los resultados se muestran en la fig. 3.31. Como se mencionó anteriormente, la muestra NiO-10 registró una mejor eficiencia para la remoción de colorante tras 45 minutos de experimento con un 92.57% de colorante adsorbido, seguida por la muestra sintetizada a pH 9 con un 90.14%, a continuación, la muestra NiO-8A con el 88.57% y, finalmente, NiO-8 con un 86.46%. La Fig. 3.32 ilustra la variación de cantidad del colorante adsorbido por gramo de catalizador (q) contra tiempo. Todas las muestras logran el equilibrio tras 3 minutos de experimento. Coherente con los resultados de concentración relativa, la máxima cantidad de colorante adsorbido fue obtenida por la muestra de NiO-10, con un máximo de 39.06 mg/g de colorante, las muestras NiO-8, NiO-8A y NiO-9 con 37.19 mg/g, 37.31mg/g y 36.58 mg/g, respectivamente.

La optimización de dosis, concentración y muestra de NiO, mostró resultados favorecedores para el uso de 25mg de la muestra NiO-10 en una solución de 10 ppm de AO7 a pH 3.

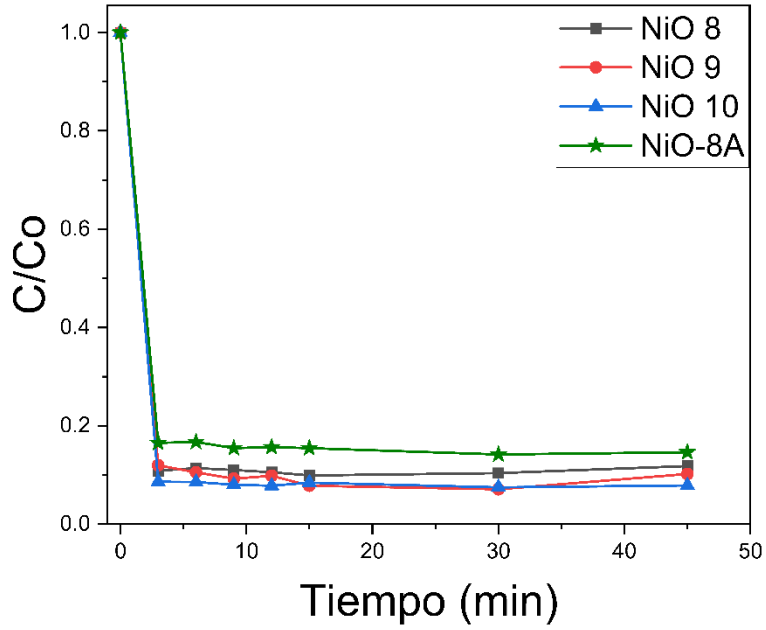


Fig. 3.31 Gráficas de concentración relativa (C/C0) en 10 ppm de AO7 con 25 mg de catalizador NiO-8, NiO-8A, NiO-9 y NiO-10.

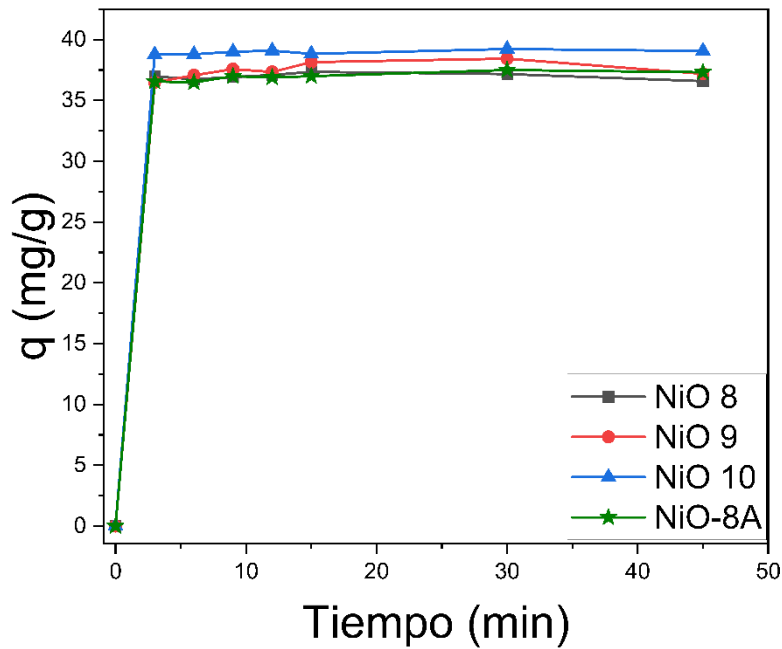


Fig. 3.32 Efecto de la concentración de 10 ppm de AO7 con 25 mg de catalizador (NiO-8, NiO-8A, NiO-9 y NiO-10).

Conclusiones

- Se desarrolló un método de síntesis amigable con el medio ambiente para obtener nanopartículas de NiO basado en la precipitación química utilizando extracto de *Sargassum spp.*, variando el pH de síntesis 8, 9 y 10. Para estudiar el efecto que tiene el sargazo sobre la estabilidad y propiedades físicas de las nanopartículas, se sintetizó una muestra a pH 8 sin añadir extracto.
- Se confirmó la existencia de la fase cúbica (bunsenita) del NiO en cada una de las muestras mediante difracción de rayos X. Con el incremento del pH de la síntesis, el tamaño del cristal aumentó. El uso del extracto durante la síntesis ayuda a reducir el tamaño del cristal debido al efecto estabilizante de los fitoquímicos presentes en el sargazo.
- Mediante los ensayos químicos se comprobó cualitativamente la presencia de flavonoides, saponinas, fenoles y taninos.
- El pH de la síntesis tiene un impacto significativo en la morfología de las partículas. Conforme aumenta el pH, las partículas cambian de forma, pasando de una morfología filamentosa a hojuelas hasta formar placas largas a un pH 10. En contraste, la muestra sin sargazo mostró tanto estructuras esféricas como placas.
- En cuanto a propiedades ópticas, el valor de banda prohibida del NiO mostró valores de 3.55 eV hasta 3.60 eV. La muestra sin uso de sargazo presentó un valor máximo de E_g en comparación con las muestras con ES. Asimismo, se calcularon los valores de energía de Urbach para cada muestra, obteniendo resultados que varían entre 120.9 meV y 246.4 meV.
- La existencia de grupos funcionales en la superficie de las nanopartículas se confirmó mediante espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR). Se observaron señales relacionadas a moléculas orgánicas en la superficie para las muestras obtenidas con extracto de sargazo, las cuales no se detectaron en la muestra sintetizada sin extracto.
- Las nanopartículas de NiO presentaron una carga superficial positiva y la estabilidad de las muestras aumentó con el incremento del pH durante la síntesis. El punto de cero cargas de las nanopartículas se encontró cercano a pH 9.
- El óxido de níquel presentó actividad fotocatalítica sobre la rodamina B bajo la radiación ultravioleta. Se observó que tanto el pH como el uso de sargazo durante la síntesis afectan significativamente la velocidad de fotodegradación de la rodamina B.
- El NiO sintetizado en este trabajo posee una excelente eficiencia de adsorción para naranja ácido 7. Se observó que parámetros como el pH, cantidad de catalizador, concentración del

colorante y el uso de sargazo en la síntesis tienen efectos considerables en la cinética del proceso de adsorción.

Referencias

- [1] M. Sarno, “Nanotechnology in energy storage: the supercapacitors,” *Stud Surf Sci Catal*, vol. 179, pp. 431–458, Jan. 2020, doi: 10.1016/B978-0-444-64337-7.00022-7.
- [2] S. Mobasser and A. A. Firoozi, “Review of nanotechnology applications in science and engineering,” *J Civil Eng Urban*, vol. 6, no. 4, pp. 84–93, 2016.
- [3] U. Dash, S. Sahoo, P. Chaudhuri, S. K. S. Parashar, and K. Parashar, “Electrical properties of bulk and nano Li₂TiO₃ ceramics: A comparative study,” *Journal of Advanced Ceramics*, vol. 3, no. 2, pp. 89–97, 2014, doi: 10.1007/s40145-014-0094-0.
- [4] S. A. Saafan, S. T. Assar, B. M. Moharram, and M. K. El Nimr, “Comparison study of some structural and magnetic properties of nano-structured and bulk Li–Ni–Zn ferrite samples,” *J Magn Magn Mater*, vol. 322, no. 6, pp. 628–632, 2010, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2009.10.027>.
- [5] A. Mehdi, C. Reye, and R. Corriu, “From molecular chemistry to hybrid nanomaterials. Design and functionalization,” *Chem. Soc. Rev.*, vol. 40, no. 2, pp. 563–574, 2011, doi: 10.1039/B920516K.
- [6] L. Dai, “Chapter 1 - From conventional technology to carbon nanotechnology: The fourth industrial revolution and the discoveries of C₆₀, carbon nanotube and nanodiamond,” in *Carbon Nanotechnology*, L. Dai, Ed., Amsterdam: Elsevier, 2006, pp. 3–11. doi: <https://doi.org/10.1016/B978-044451855-2/50004-8>.
- [7] A. P. Alivisatos, “Semiconductor Clusters, Nanocrystals, and Quantum Dots,” *Science (1979)*, vol. 271, no. 5251, pp. 933–937, 1996, doi: 10.1126/science.271.5251.933.
- [8] R. Zanella, “Metodologías para la síntesis de nanopartículas: controlando forma y tamaño,” 2012. [Online]. Available: www.mundonano.unam.mx
- [9] M. Taño, D. Maestre, and A. Cremades, “An approach to emerging optical and optoelectronic applications based on NiO micro- and nanostructures,” *Nanophotonics*, vol. 10, no. 7, p. 41, May 2021, doi: 10.1515/nanoph-2021-0041.
- [10] P. G. Jamkhande, N. W. Ghule, A. H. Bamer, and M. G. Kalaskar, “Metal nanoparticles synthesis: An overview on methods of preparation, advantages and disadvantages, and applications,” *J Drug Deliv Sci Technol*, vol. 53, p. 101174, 2019, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jddst.2019.101174>.
- [11] A. V Samrot, C. S. Sahithya, S. K. Purayil, and A. S. Matharu, “Current Research in Green and Sustainable Chemistry,” 2021.
- [12] S. G. Danjumma, Y. Abubakar, and S. Suleiman, “Nickel oxide (NiO) devices and applications: a review,” *J. Eng. Res. Technol*, vol. 8, pp. 12–21, 2019.
- [13] S. Spormann *et al.*, “Ascorbate Supplementation: A Blessing in Disguise for Tomato Seedlings Exposed to NiO Nanoparticles,” *Agriculture (Switzerland)*, vol. 12, no. 10, Oct. 2022, doi: 10.3390/agriculture12101546.

- [14] M. Shi *et al.*, “Temperature-controlled crystal size of wide band gap nickel oxide and its application in electrochromism,” *Micromachines (Basel)*, vol. 12, no. 1, pp. 1–11, Jan. 2021, doi: 10.3390/mi12010080.
- [15] W. Ahmad, S. Chandra Bhatt, M. Verma, V. Kumar, and H. Kim, “A review on current trends in the green synthesis of nickel oxide nanoparticles, characterizations, and their applications,” Dec. 01, 2022, *Elsevier B.V.* doi: 10.1016/j.enmm.2022.100674.
- [16] R. W. Cairns and E. Ott, “X-Ray Studies of the System Nickel—Oxygen—Water. I. Nickelous Oxide and Hydroxide1,” *J Am Chem Soc*, vol. 55, no. 2, pp. 527–533, Feb. 1933, doi: 10.1021/ja01329a013.
- [17] N. N. Khoi, W. W. Smeltzer, and J. D. Embury, “Growth and Structure of Nickel Oxide on Nickel Crystal Faces.”
- [18] E. R. Beach, K. Shqau, S. E. Brown, S. J. Rozeveld, and P. A. Morris, “Solvochemical synthesis of crystalline nickel oxide nanoparticles,” *Mater Chem Phys*, vol. 115, no. 1, pp. 371–377, 2009, doi: <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2008.12.018>.
- [19] A. Allafchian and S. S. Hosseini, “Antibacterial magnetic nanoparticles for therapeutics: a review,” *IET Nanobiotechnol*, vol. 13, no. 8, pp. 786–799, 2019, doi: <https://doi.org/10.1049/iet-nbt.2019.0146>.
- [20] Y. Bahari Molla Mahaleh, S. K. Sadrnezhad, and D. Hosseini, “NiO Nanoparticles Synthesis by Chemical Precipitation and Effect of Applied Surfactant on Distribution of Particle Size,” *J Nanomater*, vol. 2008, p. 470595, 2008, doi: 10.1155/2008/470595.
- [21] N. N. M. Zorkipli, N. H. M. Kaus, and A. A. Mohamad, “Synthesis of NiO Nanoparticles through Sol-gel Method,” *Procedia Chem*, vol. 19, pp. 626–631, 2016, doi: <https://doi.org/10.1016/j.proche.2016.03.062>.
- [22] Y. Bahari Molla Mahaleh, S. K. Sadrnezhad, and D. Hosseini, “NiO nanoparticles synthesis by chemical precipitation and effect of applied surfactant on distribution of particle size,” *J Nanomater*, vol. 2008, no. 1, 2008, doi: 10.1155/2008/470595.
- [23] S. A. Dahoumane *et al.*, “Algae-mediated biosynthesis of inorganic nanomaterials as a promising route in nanobiotechnology – a review,” *Green Chem.*, vol. 19, no. 3, pp. 552–587, 2017, doi: 10.1039/C6GC02346K.
- [24] D. ROBLED0, “Sargazo, conociendo al ‘Enemigo,’” *Revista Alcance y Perspectiva*, vol. 5, no. 3, Nov. 2019, [Online]. Available: <https://avanceyperspectiva.cinvestav.mx/sargazo-conociendo-al-enemigo/>
- [25] R. Rodríguez-Martínez, B. Tussenbroek, and E. Jordán-Dahlgren, “Afluencia masiva de sargazo pelágico a la costa del Caribe mexicano (2014-2015),” 2016, pp. 352–365.
- [26] S. S. Shitole, A. K. Balange, and S. S. Gangan, “Use of Seaweed (*Sargassum tenerrimum*) extract as gel enhancer for lesser sardine (*Sardinella brachiosoma*) surimi,” *Int Aquat Res*, vol. 6, no. 1, p. 55, 2014, doi: 10.1007/s40071-014-0055-9.
- [27] D. A. Devault, R. Pierre, H. Marfaing, F. Dolique, and P.-J. Lopez, “Sargassum contamination and consequences for downstream uses: a review,” *J Appl Phycol*, vol. 33, pp. 567–602, 2021.

- [28] A. Angel Ezhilarasi, J. Judith Vijaya, K. Kaviyarasu, L. John Kennedy, R. J. Ramalingam, and H. A. Al-Lohedan, “Green synthesis of NiO nanoparticles using *Aegle marmelos* leaf extract for the evaluation of in-vitro cytotoxicity, antibacterial and photocatalytic properties,” *J Photochem Photobiol B*, vol. 180, pp. 39–50, 2018, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jphotobiol.2018.01.023>.
- [29] Z. Sabouri, A. Akbari, H. A. Hosseini, M. Khatami, and M. Darroudi, “Egg white-mediated green synthesis of NiO nanoparticles and study of their cytotoxicity and photocatalytic activity,” *Polyhedron*, vol. 178, p. 114351, 2020.
- [30] V. R. K. Karthik M. Shashank and T. Tatarchuk, “Facile microwave-assisted green synthesis of NiO nanoparticles from *Andrographis paniculata* leaf extract and evaluation of their photocatalytic and anticancer activities,” *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, vol. 673, no. 1, pp. 70–80, 2018, doi: 10.1080/15421406.2019.1578495.
- [31] S. Uddin *et al.*, “Green synthesis of nickel oxide nanoparticles from *berberis balochistanica* stem for investigating bioactivities,” *Molecules*, vol. 26, no. 6, Mar. 2021, doi: 10.3390/molecules26061548.
- [32] E. Vázquez-Delfín, Y. Freile-Pelegrín, A. Salazar-Garibay, E. Serviere-Zaragoza, L. C. Méndez-Rodríguez, and D. Robledo, “Species composition and chemical characterization of *Sargassum* influx at six different locations along the Mexican Caribbean coast,” *Science of The Total Environment*, vol. 795, p. 148852, 2021, doi: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.148852>.
- [33] R. P. Bagwe, L. R. Hilliard, and W. Tan, “Surface Modification of Silica Nanoparticles to Reduce Aggregation and Nonspecific Binding,” *Langmuir*, vol. 22, no. 9, pp. 4357–4362, Apr. 2006, doi: 10.1021/la052797j.
- [34] A. Pugazhendhi, R. Prabhu, K. Muruganatham, R. Shanmuganathan, and S. Natarajan, “Anticancer, antimicrobial and photocatalytic activities of green synthesized magnesium oxide nanoparticles (MgONPs) using aqueous extract of *Sargassum wightii*,” *J Photochem Photobiol B*, vol. 190, pp. 86–97, Jan. 2019, doi: 10.1016/J.JPHOTOBIO.2018.11.014.
- [35] P. Balaraman *et al.*, “*Sargassum myriocystum*-mediated TiO₂-nanoparticles and their antimicrobial, larvicidal activities and enhanced photocatalytic degradation of various dyes,” *Environ Res*, vol. 204, p. 112278, 2022, doi: <https://doi.org/10.1016/j.envres.2021.112278>.
- [36] F. Gebhard, “Metal—Insulator Transitions,” in *The Mott Metal-Insulator Transition: Models and Methods*, Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 1997, pp. 1–48. doi: 10.1007/3-540-14858-2_1.
- [37] Y. Kanemitsu, “Silicon and germanium nanoparticles,” in *Semiconductors and Semimetals*, vol. 49, Elsevier, 1997, pp. 157–204.
- [38] P. K. Das, R. Biswal, R. J. Choudhary, V. Ganesan, and P. Mallick, “Evolution of surface topography and optical band gap of ZnO film deposited on NiO/Si (100),” *Surface and Interface Analysis*, vol. 50, no. 2, pp. 240–245, 2018.
- [39] Y. Singh, *Semiconductor devices*. IK International Pvt Ltd, 2013.

- [40] M. Niederberger and N. Pinna, *Metal Oxide Nanoparticles in Organic Solvents: Synthesis, Formation, Assembly and Application*. in Engineering Materials and Processes. Springer London, 2009. [Online]. Available: <https://books.google.com.mx/books?id=QLoNAKP3Eb4C>
- [41] F. N. Sayed and V. Polshettiwar, “Facile and Sustainable Synthesis of Shaped Iron Oxide Nanoparticles: Effect of Iron Precursor Salts on the Shapes of Iron Oxides,” *Sci Rep*, vol. 5, no. 1, p. 9733, 2015, doi: 10.1038/srep09733.
- [42] Q. Zhang *et al.*, “CuO nanostructures: Synthesis, characterization, growth mechanisms, fundamental properties, and applications,” *Prog Mater Sci*, vol. 60, pp. 208–337, 2014, doi: <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2013.09.003>.
- [43] “Materials data on NIO by Materials Project.” doi: 10.17188/1193796.
- [44] M. Bonomo, “Synthesis and characterization of NiO nanostructures: a review,” *Journal of Nanoparticle Research*, vol. 20, no. 8, p. 222, 2018.
- [45] J. Li, F. Luo, Q. Zhao, Z. Li, H. Yuan, and D. Xiao, “Coprecipitation fabrication and electrochemical performances of coral-like mesoporous NiO nanobars,” *J. Mater. Chem. A*, vol. 2, no. 13, pp. 4690–4697, 2014, doi: 10.1039/C3TA14694D.
- [46] J. Wang, J. Zhao, L. Qin, B. Zhao, and Z. Jiang, “Synthesis of ordered Ni/NiO nanocables for electrochemical capacitor application,” *Journal of Nanoparticle Research*, vol. 20, pp. 1–8, 2018.
- [47] H. Sun *et al.*, “Three-dimensional hierarchical flower-like Mg–Al-layered double hydroxides: Fabrication, characterization and enhanced sensing properties to NO_x at room temperature,” *J Alloys Compd*, vol. 658, pp. 561–568, 2016, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.10.237>.
- [48] Y. Yang, Y. Liang, Z. Zhang, Y. Zhang, H. Wu, and Z. Hu, “Morphology well-controlled synthesis of NiO by solvothermal reaction time and their morphology-dependent pseudocapacitive performances,” *J Alloys Compd*, vol. 658, pp. 621–628, 2016.
- [49] S. A. M. Ealia and M. P. Saravanakumar, “A review on the classification, characterisation, synthesis of nanoparticles and their application,” in *IOP conference series: materials science and engineering*, IOP Publishing, 2017, p. 032019.
- [50] N. Rajput, “Methods of preparation of nanoparticles-a review,” *Int J Adv Eng Technol*, vol. 7, no. 6, p. 1806, 2015.
- [51] P. Iqbal, J. A. Preece, and P. M. Mendes, “Nanotechnology: the ‘top-down’ and ‘bottom-up’ approaches,” *Supramolecular chemistry: from molecules to nanomaterials*, 2012.
- [52] V. M. Arole and S. V Munde, “Fabrication of nanomaterials by top-down and bottom-up approaches-an overview,” *J. Mater. Sci*, vol. 1, pp. 89–93, 2014.
- [53] S. Arshad, A. Naseer, and M. Sharif, “NANOPARTICLES; A Review,” *INDO AMERICAN JOURNAL OF PHARMACEUTICAL SCIENCES*, vol. 2016, pp. 1389–1395, Feb. 2016, doi: 10.5281/zenodo.208175.

- [54] N. Rajput, "Methods of preparation of nanoparticles-a review," *Int J Adv Eng Technol*, vol. 7, no. 6, p. 1806, 2015.
- [55] R. Zhang, A. Khalizov, L. Wang, M. Hu, and W. Xu, "Nucleation and Growth of Nanoparticles in the Atmosphere," *Chem Rev*, vol. 112, no. 3, pp. 1957–2011, Mar. 2012, doi: 10.1021/cr2001756.
- [56] J. J. De Yoreo and P. G. Vekilov, "Principles of crystal nucleation and growth," *Rev Mineral Geochem*, vol. 54, no. 1, pp. 57–93, 2003.
- [57] K. B. Narayanan and N. Sakthivel, "Green synthesis of biogenic metal nanoparticles by terrestrial and aquatic phototrophic and heterotrophic eukaryotes and biocompatible agents," *Adv Colloid Interface Sci*, vol. 169, no. 2, pp. 59–79, 2011, doi: <https://doi.org/10.1016/j.cis.2011.08.004>.
- [58] C. P. Devatha and A. K. Thalla, "Chapter 7 - Green Synthesis of Nanomaterials," in *Synthesis of Inorganic Nanomaterials*, S. Mohan Bhagyaraj, O. S. Oluwafemi, N. Kalarikkal, and S. Thomas, Eds., in *Micro and Nano Technologies*, Woodhead Publishing, 2018, pp. 169–184. doi: <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-101975-7.00007-5>.
- [59] A. Gour and N. K. Jain, "Advances in green synthesis of nanoparticles," *Artif Cells Nanomed Biotechnol*, vol. 47, no. 1, pp. 844–851, 2019, doi: 10.1080/21691401.2019.1577878.
- [60] B. Marco, B. Rechelo, E. Tótolí, A. Kogawa, and H. Salgado, "Evolution Of Green Chemistry And Its Multidimensional Impacts: A Review," *Saudi Pharmaceutical Journal*, vol. 27, Feb. 2018, doi: 10.1016/j.jsps.2018.07.011.
- [61] P. S. Rao, C. Periyasamy, K. S. Kumar, A. S. Rao, and P. Anantharaman, "Seaweeds: distribution, production and uses," *Bioprospecting of algae. Society for Plant Research*, pp. 59–78, 2018.
- [62] S. S. Oncel, "Microalgae for a macroenergy world," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 26, pp. 241–264, 2013, doi: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2013.05.059>.
- [63] S. Kraan, "Mass-cultivation of carbohydrate rich macroalgae, a possible solution for sustainable biofuel production," *Mitig Adapt Strateg Glob Chang*, vol. 18, no. 1, pp. 27–46, 2013, doi: 10.1007/s11027-010-9275-5.
- [64] A. Leandro, L. Pereira, and A. M. M. Gonçalves, "Diverse Applications of Marine Macroalgae," *Mar Drugs*, vol. 18, 2019, [Online]. Available: <https://api.semanticscholar.org/CorpusID:209489804>
- [65] S. R. Yende, U. N. Harle, and B. B. Chaugule, "Therapeutic potential and health benefits of Sargassum species," *Pharmacogn Rev*, vol. 8, no. 15, p. 1, 2014.
- [66] F. Amador-Castro, T. García-Cayuela, H. S. Alper, V. Rodríguez-Martínez, and D. Carrillo-Nieves, "Valorization of pelagic sargassum biomass into sustainable applications: Current trends and challenges," *J Environ Manage*, vol. 283, p. 112013, 2021, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2021.112013>.
- [67] D. Freestone *et al.*, "Chapter: Sargasso Sea," 2016, pp. 1–7.

- [68] O. O. Oyesiku and A. Egunyomi, "Identification and chemical studies of pelagic masses of *Sargassum natans* (Linnaeus) Gaillon and *S. fluitans* (Borgessen) Borgesen (brown algae), found offshore in Ondo State, Nigeria," *Afr J Biotechnol*, vol. 13, no. 10, 2014.
- [69] "What is the Sargasso Sea?" [Online]. Available: <https://oceanservice.noaa.gov/facts/sargassosea.html>
- [70] S. Azizi, M. B. Ahmad, F. Namvar, and R. Mohamad, "Green biosynthesis and characterization of zinc oxide nanoparticles using brown marine macroalga *Sargassum muticum* aqueous extract," *Mater Lett*, vol. 116, pp. 275–277, 2014.
- [71] T. S. Dhas, V. G. Kumar, V. Karthick, K. Vasanth, G. Singaravelu, and K. Govindaraju, "Effect of biosynthesized gold nanoparticles by *Sargassum swartzii* in alloxan induced diabetic rats," *Enzyme Microb Technol*, vol. 95, pp. 100–106, 2016.
- [72] S. Azizi, F. Namvar, M. Mahdavi, M. Bin Ahmad, and R. Mohamad, "Biosynthesis of silver nanoparticles using brown marine macroalga, *Sargassum muticum* aqueous extract," *Materials*, vol. 6, no. 12, pp. 5942–5950, 2013.
- [73] A. Elizalde-Mata *et al.*, "Assessment of Caribbean *Sargassum* species for nanocellulose foams production: An effective and environmentally friendly material to water-emerging pollutants removal," *Sep Purif Technol*, p. 126627, 2024.
- [74] J. L. López-Miranda *et al.*, "Sargassum influx on the Mexican Coast: A source for synthesizing silver nanoparticles with catalytic and antibacterial properties," *Applied Sciences*, vol. 11, no. 10, p. 4638, 2021.
- [75] T. S. Dhas, V. G. Kumar, V. Karthick, K. Vasanth, G. Singaravelu, and K. Govindaraju, "Effect of biosynthesized gold nanoparticles by *Sargassum swartzii* in alloxan induced diabetic rats," *Enzyme Microb Technol*, vol. 95, pp. 100–106, 2016.
- [76] T. A. Devi *et al.*, "Green synthesis of plasmonic nanoparticles using *Sargassum ilicifolium* and application in photocatalytic degradation of cationic dyes," *Environ Res*, vol. 208, p. 112642, 2022, doi: <https://doi.org/10.1016/j.envres.2021.112642>.
- [77] A. Fernandez, A. Singh, and R. Jaffe, "A literature review on trace metals and organic compounds of anthropogenic origin in the Wider Caribbean Region," *Mar Pollut Bull*, vol. 54, pp. 1681–1691, Feb. 2007, doi: [10.1016/j.marpolbul.2007.08.007](https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2007.08.007).
- [78] T. A. Davis, B. Volesky, and R. H. S. F. Vieira, "Sargassum seaweed as biosorbent for heavy metals," *Water Res*, vol. 34, no. 17, pp. 4270–4278, 2000, doi: [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(00\)00177-9](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(00)00177-9).
- [79] B. Torres, "En 2023, el sargazo llegará antes y en mayor volumen a México - UNAM Global," Feb. 2023. [Online]. Available: https://unamglobal.unam.mx/global_tv/en-2023-el-sargazo-llegara-antes-y-en-mayor-volumen-a-mexico/
- [80] N. M. Liyanage, H.-G. Lee, D. P. Nagahawatta, H. H. A. C. K. Jayawardhana, B. Ryu, and Y.-J. Jeon, "Characterization and therapeutic effect of *Sargassum coreanum* fucoidan that inhibits lipopolysaccharide-induced inflammation in RAW 264.7 macrophages by blocking NF- κ B signaling," *Int J Biol Macromol*, vol. 223, pp. 500–510, 2022, doi: <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2022.11.047>.

- [81] M. I. Rushdi *et al.*, “Pharmacological and natural products diversity of the brown algae genus *Sargassum*,” *RSC Adv.*, vol. 10, no. 42, pp. 24951–24972, 2020, doi: 10.1039/D0RA03576A.
- [82] T. M. Thompson, B. R. Young, and S. Baroutian, “Pelagic *Sargassum* for energy and fertiliser production in the Caribbean: A case study on Barbados,” *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 118, p. 109564, 2020, doi: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2019.109564>.
- [83] J. A. Rossignolo, A. J. Felicio Peres Duran, C. Bueno, J. E. Martinelli Filho, H. Savastano Junior, and F. G. Tonin, “Algae application in civil construction: A review with focus on the potential uses of the pelagic *Sargassum* spp. biomass,” *J Environ Manage*, vol. 303, p. 114258, 2022, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2021.114258>.
- [84] F. Sadeghfar, Z. Zalipour, M. Taghizadeh, A. Taghizadeh, and M. Ghaedi, “Chapter 2 - Photodegradation processes,” in *Photocatalysis: Fundamental Processes and Applications*, vol. 32, M. Ghaedi, Ed., in *Interface Science and Technology*, vol. 32., Elsevier, 2021, pp. 55–124. doi: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-818806-4.00013-9>.
- [85] X. Yang and D. Wang, “Photocatalysis: From Fundamental Principles to Materials and Applications,” *ACS Appl Energy Mater*, vol. 1, no. 12, pp. 6657–6693, 2018, doi: 10.1021/acsam.8b01345.
- [86] A. Guzmán-Cruz, Ma. Lourdes Ruiz-Peralta, U. Pal, F. Paraguay-Delgado, and M. Pal, “Green Synthesis of TiO₂ Nanoparticles in a Deep Eutectic Solvent for High-Performance Photocatalysis: The Role of the Cosolvent,” *ChemistrySelect*, vol. 8, no. 13, p. e202300185, 2023, doi: <https://doi.org/10.1002/slct.202300185>.
- [87] M. Hussain, R. Ceccarelli, D. L. Marchisio, D. Fino, N. Russo, and F. Geobaldo, “Synthesis, characterization, and photocatalytic application of novel TiO₂ nanoparticles,” *Chemical Engineering Journal*, vol. 157, no. 1, pp. 45–51, 2010, doi: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2009.10.043>.
- [88] C. B. Ong, L. Y. Ng, and A. W. Mohammad, “A review of ZnO nanoparticles as solar photocatalysts: Synthesis, mechanisms and applications,” *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 81, pp. 536–551, 2018, doi: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.08.020>.
- [89] B. Kumar, K. Smita, L. Cumbal, A. Debut, S. Galeas, and V. H. Guerrero, “Phytosynthesis and photocatalytic activity of magnetite (Fe₃O₄) nanoparticles using the Andean blackberry leaf,” *Mater Chem Phys*, vol. 179, pp. 310–315, 2016, doi: <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2016.05.045>.
- [90] H. Sadiq *et al.*, “Green synthesis of ZnO nanoparticles from *Syzygium Cumini* leaves extract with robust photocatalysis applications,” *J Mol Liq*, vol. 335, p. 116567, 2021, doi: <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.116567>.
- [91] P. Balaraman *et al.*, “*Sargassum myriocystum*-mediated TiO₂-nanoparticles and their antimicrobial, larvicidal activities and enhanced photocatalytic degradation of various dyes,” *Environ Res*, vol. 204, p. 112278, 2022, doi: <https://doi.org/10.1016/j.envres.2021.112278>.
- [92] Z. Cai, Y. Sun, W. Liu, F. Pan, P. Sun, and J. Fu, “An overview of nanomaterials applied for removing dyes from wastewater,” *Environmental Science and Pollution Research*, vol. 24, no. 19, pp. 15882–15904, 2017, doi: 10.1007/s11356-017-9003-8.

- [93] R. Clarke E. A. and Anliker, "Organic Dyes and Pigments," in *Anthropogenic Compounds*, Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 1980, pp. 181–215. doi: 10.1007/978-3-540-38522-6_7.
- [94] S. M. Burkinshaw, *Physico-chemical aspects of textile coloration*. John Wiley & Sons, 2016.
- [95] L. Zhenwang, C. ZhenLu, and L. Jianyan, "The PT dye molecular structure and its chromophoric luminescences mechanism," in *15th World Conference on Non-Destructive Testing*, 2000, pp. 15–21.
- [96] U. Ashraf, O. A. Chat, and A. A. Dar, "An inhibitory effect of self-assembled soft systems on Fenton driven degradation of xanthene dye Rhodamine B," *Chemosphere*, vol. 99, pp. 199–206, 2014.
- [97] Q. I. Rahman, M. Ahmad, S. K. Misra, and M. Lohani, "Effective photocatalytic degradation of rhodamine B dye by ZnO nanoparticles," *Mater Lett*, vol. 91, pp. 170–174, 2013, doi: <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2012.09.044>.
- [98] J. Beasley, S. C. Webster, O. E. Rhodes JR., and F. L. Cunningham, "Evaluation of Rhodamine B as a biomarker for assessing bait acceptance in wild pigs," *Wildl Soc Bull*, vol. 39, no. 1, pp. 188–192, 2015, doi: <https://doi.org/10.1002/wsb.510>.
- [99] O. Hamdaoui, "Intensification of the sorption of Rhodamine B from aqueous phase by loquat seeds using ultrasound," *Desalination*, vol. 271, no. 1–3, pp. 279–286, 2011.
- [100] P. Fisher, "Review of using Rhodamine B as a marker for wildlife studies," *Wildl Soc Bull*, pp. 318–329, 1999.
- [101] R. K. Sonwani *et al.*, "Construction of integrated system for the treatment of Acid orange 7 dye from wastewater: Optimization and growth kinetic study," *Bioresour Technol*, vol. 337, p. 125478, 2021.
- [102] J. A. Laszlo, "Removing acid dyes from textile wastewater using biomass for decolorization," *American Dyestuff Reporter*, vol. 83, no. 8, p. 5, 1994.
- [103] G. Li *et al.*, "Degradation of acid orange 7 using magnetic AgBr under visible light: the roles of oxidizing species," *Chemosphere*, vol. 76, no. 9, pp. 1185–1191, 2009.
- [104] J. Wu, H. Zhang, and J. Qiu, "Degradation of Acid Orange 7 in aqueous solution by a novel electro/Fe²⁺/peroxydisulfate process," *J Hazard Mater*, vol. 215, pp. 138–145, 2012.
- [105] I. M. Banat, P. Nigam, D. Singh, and R. Marchant, "Microbial decolorization of textile-dyecontaining effluents: A review," *Bioresour Technol*, vol. 58, no. 3, pp. 217–227, 1996, doi: [https://doi.org/10.1016/S0960-8524\(96\)00113-7](https://doi.org/10.1016/S0960-8524(96)00113-7).
- [106] H.-J. Knackmuss, "Basic knowledge and perspectives of bioelimination of xenobiotic compounds," *J Biotechnol*, vol. 51, no. 3, pp. 287–295, 1996.
- [107] A. O. Sojobi and T. Zayed, "Impact of sewer overflow on public health: A comprehensive scientometric analysis and systematic review," *Environ Res*, vol. 203, p. 111609, 2022, doi: <https://doi.org/10.1016/j.envres.2021.111609>.

- [108] R. U. García-Granados, F. Cruz-Sosa, F. J. Alarcón-Aguilar, A. Nieto-Trujillo, and M. E. Gallegos-Martínez, “Análisis fitoquímico cualitativo de los extractos acuosos de *Thalassia testudinum banks ex köning et sims* de la localidad de Champotón, Campeche, México, durante el ciclo anual 2016-2017,” *Polibotanica*, no. 48, pp. 151–168, 2019.
- [109] O. J. A. Olugbenga Solomon Bello Bukola Morenike Lasisi and V. Ephraim, “Scavenging Rhodamine B dye using moringa oleifera seed pod,” *Chemical Speciation & Bioavailability*, vol. 29, no. 1, pp. 120–134, 2017, doi: 10.1080/09542299.2017.1356694.
- [110] F. N. Alharbi, Z. M. Abaker, and S. Z. A. Makawi, “Phytochemical substances—mediated synthesis of zinc oxide nanoparticles (ZnO NPS),” *Inorganics (Basel)*, vol. 11, no. 8, p. 328, 2023.
- [111] J. Jeevanandam, Y. S. Chan, and M. K. Danquah, “Biosynthesis of metal and metal oxide nanoparticles,” *ChemBioEng Reviews*, vol. 3, no. 2, pp. 55–67, 2016, doi: 10.1002/cben.201500018.
- [112] C. A. Soto-Robles *et al.*, “Study on the effect of the concentration of Hibiscus sabdariffa extract on the green synthesis of ZnO nanoparticles,” *Results Phys*, vol. 15, p. 102807, 2019, doi: <https://doi.org/10.1016/j.rinp.2019.102807>.
- [113] A. Guzmán-Cruz, Ma. Lourdes Ruiz-Peralta, U. Pal, F. Paraguay-Delgado, and M. Pal, “Green Synthesis of TiO₂ Nanoparticles in a Deep Eutectic Solvent for High-Performance Photocatalysis: The Role of the Cosolvent,” *ChemistrySelect*, vol. 8, no. 13, p. e202300185, 2023, doi: <https://doi.org/10.1002/slct.202300185>.
- [114] H. S. Wasly, M. S. A. El-Sadek, and M. Henini, “Influence of reaction time and synthesis temperature on the physical properties of ZnO nanoparticles synthesized by the hydrothermal method,” *Applied Physics A*, vol. 124, pp. 1–12, 2018.
- [115] S. UR *et al.*, “Biogenic synthesis of NiO nanoparticles using areca catechu leaf extract and their antidiabetic and cytotoxic effects,” *Molecules*, vol. 26, no. 9, p. 2448, 2021.
- [116] F. T. Thema, E. Manikandan, A. Gurib-Fakim, and M. Maaza, “Single phase Bunsenite NiO nanoparticles green synthesis by *Agathosma betulina* natural extract,” *J Alloys Compd*, vol. 657, pp. 655–661, 2016, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.09.227>.
- [117] D. S. Kumar *et al.*, “Synthesis Of NiO Doped ZnO/MWCNT Nanocomposite And Its Charecterization For Photocatalytic & Antimicrobial Applications,” *IOSR Journal of Applied Physics*, vol. 10, Mar. 2018, doi: 10.9790/486.
- [118] J. L. López-Miranda *et al.*, “Sargassum Influx on the Mexican Coast: A Source for Synthesizing Silver Nanoparticles with Catalytic and Antibacterial Properties,” *Applied Sciences*, vol. 11, no. 10, 2021, doi: 10.3390/app11104638.
- [119] Z. Sabouri, A. Akbari, H. A. Hosseini, and M. Darroudi, “Facile green synthesis of NiO nanoparticles and investigation of dye degradation and cytotoxicity effects,” *J Mol Struct*, vol. 1173, pp. 931–936, 2018.
- [120] A. Noorjahan, B. Aiyamperumal, and P. Anantharaman, “Characterization and Biochemical properties of Brown seaweed *Sargassum tenerrimum* (J. Aardh),” *Int J Pharm Biol Sci*, vol. 9, no. 2, pp. 350–357, 2019.

- [121] V. V. Gawade, N. L. Gavade, H. M. Shinde, S. B. Babar, A. N. Kadam, and K. M. Garadkar, "Green synthesis of ZnO nanoparticles by using *Calotropis procera* leaves for the photodegradation of methyl orange," *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, vol. 28, pp. 14033–14039, 2017.
- [122] N. Krithiga, A. Rajalakshmi, and A. Jayachitra, "Green synthesis of silver nanoparticles using leaf extracts of *Clitoria ternatea* and *Solanum nigrum* and study of its antibacterial effect against common nosocomial pathogens," *Journal of Nanoscience*, vol. 2015, pp. 1–8, 2015.
- [123] F. Motahari, M. R. Mozdianfard, and M. Salavati-Niasari, "Synthesis and adsorption studies of NiO nanoparticles in the presence of H2acacen ligand, for removing Rhodamine B in wastewater treatment," *Process Safety and Environmental Protection*, vol. 93, pp. 282–292, 2015, doi: <https://doi.org/10.1016/j.psep.2014.06.006>.
- [124] A. K. H. Bashir *et al.*, "Biosynthesis of NiO nanoparticles for photodegradation of free cyanide solutions under ultraviolet light," *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 134, pp. 133–140, 2019.
- [125] A. A. Olajire and A. A. Mohammed, "Green synthesis of nickel oxide nanoparticles and studies of their photocatalytic activity in degradation of polyethylene films," *Advanced Powder Technology*, vol. 31, no. 1, pp. 211–218, 2020.
- [126] J. A. A. Abdullah, M. Jiménez-Rosado, A. Guerrero, and A. Romero, "Effect of calcination temperature and time on the synthesis of iron oxide nanoparticles: Green vs. chemical method," *Materials*, vol. 16, no. 5, p. 1798, 2023.
- [127] Y. A. Selim, M. A. Azb, I. Ragab, and M. HM Abd El-Azim, "Green synthesis of zinc oxide nanoparticles using aqueous extract of *Deverra tortuosa* and their cytotoxic activities," *Sci Rep*, vol. 10, no. 1, p. 3445, 2020.
- [128] R. Rajeswari and K. Jeyaprakash, "Bioactive potential analysis of brown seaweed *Sargassum wightii* using UV-VIS and FT-IR," *Journal of Drug Delivery and Therapeutics*, vol. 9, no. 1, pp. 150–153, 2019.
- [129] P. Vijayabaskar, N. Vaseela, and G. Thirumaran, "Potential antibacterial and antioxidant properties of a sulfated polysaccharide from the brown marine algae *Sargassum swartzii*," *Chin J Nat Med*, vol. 10, no. 6, pp. 421–428, 2012, doi: [https://doi.org/10.1016/S1875-5364\(12\)60082-X](https://doi.org/10.1016/S1875-5364(12)60082-X).
- [130] H. B. Kim, H. Kim, H. S. Sohn, I. Son, and H. S. Lee, "Effect of pH on the morphological evolution of NiO thin film synthesized on ZnO nanorod arrays by electrodeposition and post-annealing," *Mater Lett*, vol. 101, pp. 65–68, 2013.
- [131] Y. Khan, S. K. Durrani, M. Mehmood, A. Jan, and M. A. Abbasi, "pH-dependant structural and morphology evolution of Ni (OH) 2 nanostructures and their morphology retention upon thermal annealing to NiO," *Mater Chem Phys*, vol. 130, no. 3, pp. 1169–1174, 2011.
- [132] J. P. Blitz, "Diffuse reflectance spectroscopy," 1998, *John Wiley & Sons New York*.
- [133] S. Landi Jr, I. R. Segundo, E. Freitas, M. Vasilevskiy, J. Carneiro, and C. J. Tavares, "Use and misuse of the Kubelka-Munk function to obtain the band gap energy from diffuse reflectance measurements," *Solid State Commun*, vol. 341, p. 114573, 2022.

- [134] H. Yang, Q. Tao, X. Zhang, A. Tang, and J. Ouyang, "Solid-state synthesis and electrochemical property of SnO₂/NiO nanomaterials," *J Alloys Compd*, vol. 459, no. 1–2, pp. 98–102, 2008.
- [135] bK Anandan and V. Rajendran, "Morphological and size effects of NiO nanoparticles via solvothermal process and their optical properties," *Mater Sci Semicond Process*, vol. 14, no. 1, pp. 43–47, 2011.
- [136] A. K. Ramasami, M. V Reddy, and G. R. Balakrishna, "Combustion synthesis and characterization of NiO nanoparticles," *Mater Sci Semicond Process*, vol. 40, pp. 194–202, 2015, doi: <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2015.06.017>.
- [137] B. K. Mandal *et al.*, "Green synthesis of NiO nanoparticle using Punica granatum peel extract and its characterization for methyl orange degradation," *Mater Today Commun*, vol. 34, p. 105302, 2023.
- [138] P. Mallick, C. S. Sahoo, and N. C. Mishra, "Structural and optical characterization of NiO nanoparticles synthesized by sol-gel route," in *AIP Conference Proceedings*, American Institute of Physics, 2012, pp. 229–232.
- [139] Y. Natsume, H. Sakata, and T. Hirayama, "Low-temperature electrical conductivity and optical absorption edge of ZnO films prepared by chemical vapour deposition," *physica status solidi (a)*, vol. 148, no. 2, pp. 485–495, 1995.
- [140] V. Selvamani, "Chapter 15 - Stability Studies on Nanomaterials Used in Drugs," in *Characterization and Biology of Nanomaterials for Drug Delivery*, S. S. Mohapatra, S. Ranjan, N. Dasgupta, R. K. Mishra, and S. Thomas, Eds., in *Micro and Nano Technologies*, Elsevier, 2019, pp. 425–444. doi: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-814031-4.00015-5>.
- [141] A. Kumar and C. K. Dixit, "3 - Methods for characterization of nanoparticles," in *Advances in Nanomedicine for the Delivery of Therapeutic Nucleic Acids*, S. Nimesh, R. Chandra, and N. Gupta, Eds., Woodhead Publishing, 2017, pp. 43–58. doi: <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100557-6.00003-1>.
- [142] I. Fernández, J. L. González-Mora, P. Lorenzo-Luis, R. Villalonga, and P. A. Salazar-Carballo, "Nickel oxide nanoparticles-modified glassy carbon electrodes for non-enzymatic determination of total sugars in commercial beverages," *Microchemical Journal*, vol. 159, p. 105538, 2020.
- [143] P. Vijaya Kumar, A. Jafar Ahamed, and M. Karthikeyan, "Synthesis and characterization of NiO nanoparticles by chemical as well as green routes and their comparisons with respect to cytotoxic effect and toxicity studies in microbial and MCF-7 cancer cell models," *SN Appl Sci*, vol. 1, no. 9, p. 1083, 2019, doi: [10.1007/s42452-019-1113-0](https://doi.org/10.1007/s42452-019-1113-0).
- [144] O. O. Oyesiku and A. Egunyomi, "Identification and chemical studies of pelagic masses of *Sargassum natans* (Linnaeus) Gaillon and *S. fluitans* (Borgessen) Borgesen (brown algae), found offshore in Ondo State, Nigeria," *Afr J Biotechnol*, vol. 13, no. 10, 2014.
- [145] R. U. García-Granados, F. Cruz-Sosa, F. J. Alarcón-Aguilar, A. Nieto-Trujillo, and M. E. Gallegos-Martínez, "Análisis fitoquímico cualitativo de los extractos acuosos de *Thalassia testudinum banks ex köning et sims* de la localidad de Champotón, Campeche, México, durante el ciclo anual 2016-2017," *Polibotanica*, no. 48, pp. 151–168, 2019.

- [146] S. G. Firisa, G. G. Muleta, and A. A. Yimer, "Synthesis of nickel oxide nanoparticles and copper-doped nickel oxide nanocomposites using phytolacca dodecandra l'herit leaf extract and evaluation of its antioxidant and photocatalytic activities," *ACS Omega*, vol. 7, no. 49, pp. 44720–44732, 2022.
- [147] V. Kumar, M. Singh, K. Behera, and S. Pandey, "Ionic liquid induced removal of Rhodamine B from water," *J Mol Liq*, vol. 319, p. 114195, 2020.
- [148] P. Skurski, M. Gutowski, R. Barrios, and J. Simons, "Non-ionic and zwitterionic forms of neutral arginine – an ab initio study," *Chem Phys Lett*, vol. 337, no. 1, pp. 143–150, 2001, doi: [https://doi.org/10.1016/S0009-2614\(01\)00166-X](https://doi.org/10.1016/S0009-2614(01)00166-X).
- [149] T. M. Elmorsi, Y. M. Riyad, Z. H. Mohamed, and H. M. H. Abd El Bary, "Decolorization of Mordant red 73 azo dye in water using H₂O₂/UV and photo-Fenton treatment," *J Hazard Mater*, vol. 174, no. 1–3, pp. 352–358, 2010.
- [150] Z. M. Abou-Gamra and M. A. Ahmed, "Synthesis of mesoporous TiO₂–curcumin nanoparticles for photocatalytic degradation of methylene blue dye," *J Photochem Photobiol B*, vol. 160, pp. 134–141, 2016.
- [151] M. A. Hamza, S. A. Abd El-Rahman, S. K. Ramadan, E.-E. M. Ezz-Elregal, S. A. Rizk, and Z. M. Abou-Gamra, "The enhanced visible-light-driven photocatalytic performance of nanocrystalline TiO₂ decorated by quinazolinone-photosensitizer toward photocatalytic treatment of simulated wastewater," *J Photochem Photobiol A Chem*, p. 115599, 2024.
- [152] F. J. Morin, "Electrical properties of NiO," *Physical Review*, vol. 93, no. 6, p. 1199, 1954.
- [153] Y. Sang *et al.*, "The activation of peroxymonosulfate via oxygen/cobalt-modified carbon nitride for decomposition of acid orange 7: role of high-value cobalt and superoxide radical," *Research on Chemical Intermediates*, vol. 50, no. 9, pp. 4155–4174, 2024, doi: [10.1007/s11164-024-05364-9](https://doi.org/10.1007/s11164-024-05364-9).
- [154] M. N. Zafar, Q. Dar, F. Nawaz, M. N. Zafar, M. Iqbal, and M. F. Nazar, "Effective adsorptive removal of azo dyes over spherical ZnO nanoparticles," *Journal of Materials Research and Technology*, vol. 8, no. 1, pp. 713–725, 2019.
- [155] V. N. Kowshalya and P. N. Palanisamy, "Synthesis and Study of Zinc Oxide Nanorods as an Adsorbent Material for the Removal of Carcinogenic Dye and Anticancer Activities," *Arab J Sci Eng*, vol. 47, no. 6, pp. 7183–7195, 2022.
- [156] S.-W. Bian, I. A. Mudunkotuwa, T. Rupasinghe, and V. H. Grassian, "Aggregation and Dissolution of 4 nm ZnO Nanoparticles in Aqueous Environments: Influence of pH, Ionic Strength, Size, and Adsorption of Humic Acid," *Langmuir*, vol. 27, no. 10, pp. 6059–6068, 2011, doi: [10.1021/la200570n](https://doi.org/10.1021/la200570n).
- [157] O. Thomas and M. Brogat, "Chapter 4 - Organic constituents," in *UV-Visible Spectrophotometry of Waters and Soils (Third Edition)*, Third Edition., O. Thomas and C. Burgess, Eds., Elsevier, 2022, pp. 95–160. doi: <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-90994-5.00006-X>.
- [158] J. Wu, H. Zhang, and J. Qiu, "Degradation of Acid Orange 7 in aqueous solution by a novel electro/Fe²⁺/peroxydisulfate process," *J Hazard Mater*, vol. 215, pp. 138–145, 2012.

- [159] S. K. Kailasa, K.-H. Cheng, and H.-F. Wu, "Semiconductor Nanomaterials-Based Fluorescence Spectroscopic and Matrix-Assisted Laser Desorption/Ionization (MALDI) Mass Spectrometric Approaches to Proteome Analysis," *Materials*, vol. 6, no. 12, pp. 5763–5795, 2013, doi: 10.3390/ma6125763.
- [160] P. Ahuja, S. Ujjain, R. Kanojia, and P. Attri, "Transition Metal Oxides and Their Composites for Photocatalytic Dye Degradation," *Journal of Composites Science*, vol. 5, p. 82, Sep. 2021, doi: 10.3390/jcs5030082.
- [161] F. N. Sayed and V. Polshettiwar, "Facile and Sustainable Synthesis of Shaped Iron Oxide Nanoparticles: Effect of Iron Precursor Salts on the Shapes of Iron Oxides," *Sci Rep*, vol. 5, no. 1, p. 9733, 2015, doi: 10.1038/srep09733.
- [162] A. Jain *et al.*, "Commentary: The Materials Project: A materials genome approach to accelerating materials innovation," *APL Mater*, vol. 1, no. 1, p. 011002, Jul. 2013, doi: 10.1063/1.4812323.
- [163] N. Abid *et al.*, "Synthesis of nanomaterials using various top-down and bottom-up approaches, influencing factors, advantages, and disadvantages: A review," *Adv Colloid Interface Sci*, vol. 300, p. 102597, 2022, doi: <https://doi.org/10.1016/j.cis.2021.102597>.
- [164] A. Limited, "Precipitation chemical reaction hi-res stock photography and images - Alamy." [Online]. Available: <https://www.alamy.com/stock-photo/precipitation-chemical-reaction.html?sortBy=relevant>
- [165] H. Kumar *et al.*, "Flower-based green synthesis of metallic nanoparticles: Applications beyond fragrance," *Nanomaterials*, vol. 10, no. 4, p. 766, 2020.
- [166] H. Zhang, J. Liu, T. Xu, W. Ji, and X. Zong, "Recent Advances on Small Band Gap Semiconductor Materials (≤ 2.1 eV) for Solar Water Splitting," *Catalysts*, vol. 13, no. 4, 2023, doi: 10.3390/catal13040728.
- [167] K. Pate and P. Safier, "12 - Chemical metrology methods for CMP quality," in *Advances in Chemical Mechanical Planarization (CMP)*, S. Babu, Ed., Woodhead Publishing, 2016, pp. 299–325. doi: <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100165-3.00012-7>.

Participación en congresos

- Este trabajo de tesis fue presentado en formato póster en el XXXII Congreso Internacional en Investigación de Materiales, realizado en Cancún, Quintana Roo, en agosto de 2024.





Oficio No. IF-SACAD225/2024

Asunto: Carta Aval

MTRO. ALFREDO AVENDAÑO ARENAZA
DIRECTOR GENERAL DE BIBLIOTECAS
BENEMÉRITA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE PUEBLA
PRESENTE

Por este medio, me permito hacer de su conocimiento que el alumno:

LUIS JORGE BARRIOS ARELLANO Matrícula: 222470399

Sustentante del programa de: **MAESTRÍA EN CIENCIAS (EN LA ESPECIALIDAD DE CIENCIA DE MATERIALES)**, presentará **EXAMEN DE GRADO** el día: **19/11/2024** a las **10:00 horas** en el auditorio del IFUAP.

Título de tesis: **"DESARROLLO DE NANOESTRUCTURAS DEL ÓXIDO DE NÍQUEL POR QUÍMICA VERDE PARA LA FOTODEGRADACIÓN DE CONTAMINANTES"**, la cual ha sido *revisada y aprobada para su impresión* por el siguiente Comité:

Dr. Sylvain Jean Bernès	Presidente
Dra. Minerva González Melchor	Secretaria
Dr. Francisco Javier Flores Ruiz	Vocal
Dra. Mou Pal	Vocal

Sin otro asunto que el particular, reciba mi más alto reconocimiento.

ATENTAMENTE

"Pensar Bien, Para Vivir Mejor"

Puebla, Pue., a 22 de octubre de 2024

DR. FELIPE PÉREZ RODRÍGUEZ
DIRECTOR



DR*FPR/DRA*MECRA/Mtra*mhr



Oficio No. IF-SACAD224/2024

**OFICIO DE MODALIDAD DE TITULACIÓN POR
EXAMEN PROFESIONAL POR TESIS**

MTRO. RICARDO VALDERRAMA VALDEZ

Director de Administración Escolar
Benemérita Universidad Autónoma de Puebla
Presente

At'n: Psic. Marcela Juárez Zenteno
Jefa del Departamento de Titulación

Por este medio, me permito hacer de su conocimiento que el alumno:

LUIS JORGE BARRIOS ARELLANO Matrícula: 222470399

Sustentante del programa de: **MAESTRÍA EN CIENCIAS (EN LA ESPECIALIDAD DE CIENCIA DE MATERIALES)**, presentará **EXAMEN DE GRADO: 19/11/2024** a las **10:00 horas** en el auditorio del IFUAP.

Se informa que los miembros del sínodo evaluador, está integrado por los siguientes profesores:

Dr. Sylvain Jean Bernès	Presidente
Dra. Minerva González Melchor	Secretaria
Dr. Francisco Javier Flores Ruiz	Vocal
Dra. Mou Pal	Vocal

Nota: Este documento tiene vigencia por 6 meses a partir de la fecha de su expedición.

Sin otro asunto que el particular, aprovecho la ocasión para enviarle un cordial saludo.

ATENTAMENTE

"Pensar Bien, Para Vivir Mejor"

Puebla, Pue., a 22 de octubre de 2024

DR. FELIPE PÉREZ RODRIGUEZ
DIRECTOR

DR*FPR/DRA*Minerva*mlhr

