



UNIVERSIDAD JUÁREZ AUTÓNOMA DE TABASCO  
DIVISIÓN ACADÉMICA DE INGENIERÍA Y ARQUITECTURA



**EVALUACIÓN FOTOCATALÍTICA DE NANOMATERIALES DE ZnO  
SINTETIZADOS EN AUSENCIA Y PRESENCIA DE EXTRACTO DE LIRIO  
ACUÁTICO (*Eichhornia crassipes*) PARA LA DEGRADACIÓN DE  
COMPUESTOS ORGÁNICOS CONTAMINANTES PRESENTES EN AGUA.**

TESIS PARA OBTENER EL GRADO DE:  
LICENCIATURA EN INGENIERÍA QUÍMICA

PRESENTA:

KEVIN DAVID REYES LOPEZ

BAJO LA DIRECCIÓN DE:

DRA. MAYRA ANGÉLICA ÁLVAREZ LEMUS

BAJO LA CODIRECCIÓN DE:

DRA. VIRIDIANA WENDY VELÁZQUEZ VÁZQUEZ

CUNDUACÁN, TABASCO, JUNIO DE 2025

### Declaración de Autoría y Originalidad

En la Ciudad de Cunduacán , el día 9 del mes junio del año 2025, el que suscribe Kevin David Reyes López alumno del Programa de licenciatura en ingeniería química con número de matrícula 192D22043, adscrito a la División Académica de Ingeniería y Arquitectura, de la Universidad Juárez Autónoma de Tabasco, como autor de la Tesis presentada para la obtención del grado en licenciatura en Ingeniería Química y titulada **“Evaluación fotocatalítica de nanomateriales de ZnO sintetizados en ausencia y presencia de extracto de lirio acuático (*Eichhornia crassipes*) para la degradación de compuestos orgánicos contaminantes presentes en agua”**, dirigida por la Dra. Mayra Angélica Álvarez Lemus y codirigida por la Dra. Viridiana Wendy Velázquez Vázquez.

#### DECLARO QUE:

La Tesis es una obra original que no infringe los derechos de propiedad intelectual ni los derechos de propiedad industrial u otros, de acuerdo con el ordenamiento jurídico vigente, en particular, la LEY FEDERAL DEL DERECHO DE AUTOR (Decreto por el que se reforman y adicionan diversas disposiciones de la Ley Federal del Derecho de Autor del 01 de Julio de 2020 regularizando y aclarando y armonizando las disposiciones legales vigentes sobre la materia), en particular, las disposiciones referidas al derecho de cita.

Del mismo modo, asumo frente a la Universidad cualquier responsabilidad que pudiera derivarse de la autoría o falta de originalidad o contenido de la Tesis presentada de conformidad con el ordenamiento jurídico vigente

Cunduacán, Tabasco a 9 de junio de 2025.



Nombre y Firma

Kevin David Reyes López

# EVALUACIÓN FOTOCATALÍTICA DE NANOMATERIALES DE ZnO SINTETIZADOS EN AUSENCIA Y PRESENCIA DE EXTRACTO DE LIRIO ACUÁTICO (*Eichhornia crassipes*) PARA LA DEGRADACIÓN DE COMPUESTOS ORGÁNICOS CONTAMINANTES PRESENTES EN AGUA.

ORIGINALITY REPORT

# 13%

SIMILARITY INDEX

## PRIMARY SOURCES

1	hdl.handle.net Internet	251 words — 1%
2	eprints.uanl.mx Internet	222 words — 1%
3	mundonano.unam.mx Internet	212 words — 1%
4	repositorio.uas.edu.mx Internet	114 words — 1%
5	cio.repositorioinstitucional.mx Internet	109 words — 1%
6	burjcdigital.urjc.es Internet	87 words — < 1%
7	rua.ua.es Internet	60 words — < 1%
8	doi.org Internet	58 words — < 1%



COORDINACIÓN  
DE ESTUDIOS  
TERMINALES



UNIVERSIDAD JUÁREZ  
AUTÓNOMA DE TABASCO

"ESTUDIO EN LA DUDA. ACCIÓN EN LA FE"



División  
Académica  
de Ingeniería  
y Arquitectura



2025  
AÑO  
DE LA  
Mujer  
Indígena

## DIRECCIÓN

**OFICIO:** DAIA/DIR/CD/0108/2025  
**FECHA:** 24 de enero de 2025.  
**ASUNTO:** Autorización de Impresión Definitiva.

**C. KEVIN DAVID REYES LÓPEZ**  
PASANTE DE LA LICENCIATURA EN  
INGENIERÍA QUÍMICA  
P R E S E N T E.

En virtud de haber elaborado el trabajo recepcional para obtener el Título de Licenciatura en INGENIERÍA QUÍMICA, bajo la modalidad de "Tesis", el cual ha sido dirigido por la DRA. MAYRA ANGÉLICA ÁLVAREZ LEMUS y la DRA. VIRIDIANA WENDY VELÁZQUEZ VÁZQUEZ, titulado:

**"Evaluación fotocatalítica de nanomateriales de ZnO sintetizados en ausencia y presencia de extracto de lirio acuático (Eichhornia Crassipes) para la degradación de compuestos orgánicos contaminantes presentes en agua".**

Tengo a bien autorizarle la **IMPRESIÓN DEFINITIVA** de dicho trabajo, continuando con los trámites correspondientes para su examen profesional.

Asimismo, le informo que en el artículo 113, del Capítulo IV, de nuestro Reglamento de Titulación vigente, a la letra dice:

*"Una vez emitido el oficio de autorización de impresión del Trabajo Recepcional por la Dirección de la División Académica correspondiente, el egresado tendrá un plazo máximo de seis meses para efectos de presentar el Examen Profesional. En caso contrario, podrá optar por la misma u otra modalidad que señale el presente Reglamento, llevando a cabo los trámites correspondientes".*

Sin otro particular por el momento, me despido deseándole éxito en su carrera profesional.

**ATENTAMENTE**

**DRA. DORA MARÍA FRÍAS MÁRQUEZ**  
DIRECTORA



**DIRECCIÓN**

C.c.p. Archivo-INGENIERÍA QUÍMICA-361  
DRA' DMFM/M' LHC



**UNIVERSIDAD JUÁREZ  
AUTÓNOMA DE TABASCO**

"ESTUDIO EN LA DUDA. ACCIÓN EN LA FE"



**División  
Académica  
de Ingeniería  
y Arquitectura**



**2024  
Felipe Carrillo  
PUERTO**  
PROFESOR DE INVESTIGACIÓN  
INSTITUTO TECNOLÓGICO Y DE INVESTIGACIONES  
EN CIENCIAS Y TECNOLOGÍAS  
UNIVERSIDAD JUÁREZ  
AUTÓNOMA DE TABASCO

**DIRECCIÓN**

**MEMORANDO**

**PARA: DRA. DORA MARÍA FRÍAS MÁRQUEZ**  
DIRECTORA DE LA DAIA.  
**DE: COMISIÓN REVISORA DE TRABAJO RECEPCIONAL**  
**FECHA: 13 DE DICIEMBRE DE 2024**  
**ASUNTO: ACEPTACIÓN DE IMPRESIÓN DEFINITIVA DE TRABAJO RECEPCIONAL**  
**CCP: ARCHIVO.**  
**MEM/CET/361/ID361/2024**

PRESENTE.

En cumplimiento a lo estipulado en el Art. 112 del Reglamento de Titulación aplicable, y después de revisar el Trabajo Recepcional denominado:

**"Evaluación fotocatalítica de nanomateriales de ZnO sintetizados en ausencia y presencia de extracto de lirio acuático (Eichhornia Crassipes) para la degradación de compuestos orgánicos contaminantes presentes en agua"**

Desarrollado por el C. KEVIN DAVID REYES LÓPEZ de la Licenciatura en INGENIERÍA QUÍMICA bajo la modalidad de "Tesis", le comunicamos que aceptamos la impresión final de dicho trabajo, ya que el mismo ha cumplido con los requisitos necesarios.

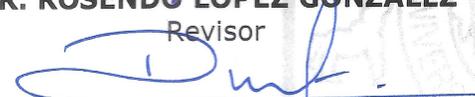
COMISIÓN REVISORA

  
**DR. ROSENDO LÓPEZ GONZÁLEZ**

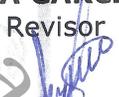
Revisor

  
**DRA. CINTHIA GARCÍA MENDOZA**

Revisor

  
**DRA. DORA MARÍA FRÍAS  
MÁRQUEZ**

Revisor

  
**DRA. RUTH LEZAMA GARCÍA**

Revisor

  
**DR. JOSÉ DE LOS SANTOS LÓPEZ  
LÁZARO**

Revisor

  
**DRA. MAYRA ANGÉLICA ÁLVAREZ LEMUS**  
Director de Trabajo Recepcional

  
**DRA. VIRIDIANA WENDY VELÁZQUEZ  
VÁZQUEZ**

Co-Director de Trabajo Recepcional

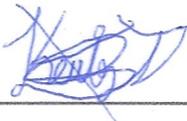
## Carta de Cesión de Derechos

Cunduacán, Tabasco a 2025.

Por medio de la presente manifestamos haber colaborado como autores en la producción, creación y/o realización de la obra denominada **“Evaluación fotocatalítica de nanomateriales de ZnO sintetizados en ausencia y presencia de extracto de lirio acuático (*Eichhornia crassipes*) para la degradación de compuestos orgánicos contaminantes presentes en agua.”**

Con fundamento en el artículo 83 de la Ley Federal del Derecho de Autor y toda vez que, la creación y/o realización de la obra antes mencionada se realizó bajo la comisión de la Universidad Juárez Autónoma de Tabasco; entendemos y aceptamos el alcance del artículo en mención, de que tenemos el derecho al reconocimiento como autores de la obra, y la Universidad Juárez Autónoma de Tabasco mantendrá en un 100% la titularidad de los derechos patrimoniales por un período de 20 años sobre la obra en la que colaboramos, por lo anterior, cedemos el derecho patrimonial exclusivo en favor de la Universidad.

### COLABORADORES



Kevin David Reyes López

Egresado

### TESTIGOS



Dra. Mayra Angélica Álvarez Lemus



Dra. Viridiana Wendy Velázquez Vázquez

## **Dedicatoria**

Agradecer primeramente a Dios por brindarme la oportunidad de realizar el trabajo, aprender de ello, crecer y guiarme para cada vez ser mejor que ayer, además, de darme fortaleza, persistencia y paciencia a mí mismo durante el proceso.

A mis padres por brindarme un apoyo incondicional desde que nací, por animarme y guiarme hacia el camino en donde me encuentro, y ser el pilar del porque sigo adelante, por nunca abandonarme y enseñarme a que con esfuerzo se consigue las cosas y de no ser el caso, intentarlo mejor que la última hasta conseguirlo.

A mis hermanos, los cuales, aprecio y quiero mucho, y fueron parte de mi crecimiento y desarrollo como persona.

A mí familia en general por brindarme diferentes consejos y ejemplo que empleo día con día, para tratar de dar una mejor persona, además, de brindarme maravillosos recuerdos.

A los doctores que me apoyaron y guiaron durante el proceso, por su paciencia y enseñanza en ilustrarme a mejorar como profesional y persona.

A mí mismo porque a pesar de diferentes adversidades mostré constancia y paciencia, no me rendí y conseguí salir adelante.

## Agradecimientos

El trabajo realizado fue gracias al Laboratorio de Nanotecnología con sede en el Centro de Investigación de Ciencia y Tecnología Aplicada del Estado de Tabasco (CICTAT) en la División Académica de Ingeniería y Arquitectura, el cual, me otorgó los materiales necesarios para la experimentación, asimismo los equipos y reactivos que se hicieron uso, además, del espacio para poder laborar y realizar lo necesario para efectuar el proyecto.

Al Consejo de Ciencia y Tecnología del Estado de Tabasco por la beca otorgada a través del proyecto PRODECTI-2023-01/95 "Tratamiento de aguas superficiales basado en nanopartículas con propiedades duales fotocatalíticas-antibacterianas".

Agradezco completamente a mi directora a la doctora Mayra por apoyarme en todo momento aclarando dudas y mostrando maneras de realizar las cosas que con la experiencia únicamente se adquiere, además, de la paciencia y consejos que no solamente me servirán en este proceso, sino para un futuro muy cercano, también de brindarme su amistad, cariño y aprecio, será mi doctora favorita.

De misma manera agradezco a mi codirectora a la doctora Viridiana por la paciencia e ilustrarme cada día ser un mejor profesional mediante consejos valiosos, ayudarme a mejorar mi desempeño cada día, que algún día darán resultados el esfuerzo, ya que salgo con una nueva perspectiva como profesional y personal.

Agradezco al doctor Rosendo por su paciencia y aceptarme ser parte del laboratorio de nanotecnología.

De misma manera agradezco a la doctora Cinthia por la confianza que me brindó y me ayudó en mi crecimiento.

Agradezco al doctor Getsemaní con su aporte en conocimiento y ayudarme a comprender lo que estoy realizando.

Agradezco a mis compañeros del laboratorio por brindarme su amistad, apoyo y aprecio, los estimo mucho y gracias por su compañía durante el desarrollo del proyecto.

## Índice de contenido

<b>Capítulo 1. Generalidades</b> .....	1
<b>1.1</b> <b>Introducción</b> .....	2
<b>1.2</b> <b>Justificación</b> .....	3
<b>1.3</b> <b>Pregunta de investigación</b> .....	4
<b>1.4</b> <b>Hipótesis</b> .....	4
<b>1.5</b> <b>Objetivo general</b> .....	5
<b>1.5.1</b> <b>Objetivos específicos</b> .....	5
<b>Capítulo 2. Marco teórico</b> .....	6
<b>2.1</b> <b>Aguas residuales y sus tratamientos.</b> .....	7
<b>2.2</b> <b>Contaminantes resistentes en agua.</b> .....	7
<b>2.3</b> <b>Fenol como compuesto contaminante</b> .....	8
<b>2.4</b> <b>Proceso de oxidación avanzada</b> .....	9
<b>2.5</b> <b>Fotocatálisis heterogénea</b> .....	10
<b>2.6</b> <b>Semiconductores</b> .....	13
<b>2.6.1</b> <b>Semiconductores como fotocatalizadores</b> .....	14
<b>2.7</b> <b>Propiedades del ZnO</b> .....	15
<b>2.8</b> <b>Síntesis bioasistida de nanopartículas</b> .....	17
<b>Capítulo 3. Metodología</b> .....	21
<b>3.1</b> <b>Síntesis de ZnO utilizando nitrato de zinc como precursor</b> .....	22
<b>3.2</b> <b>Biosíntesis de ZnO con extracto de lirio acuático</b> .....	22
<b>3.3</b> <b>Síntesis de ZnO como precursor el acetato en ausencia de lirio.</b> .....	23
<b>3.4</b> <b>Biosíntesis de ZnO como precursor el acetato en presencia de lirio.</b> .....	23
<b>3.5</b> <b>Capacidad de adsorción y actividad fotocatalítica</b> .....	24
<b>3.6</b> <b>Determinación de generación radicales hidroxilo por espectroscopía de fluorescencia</b> .....	25
<b>3.7</b> <b>Técnicas de caracterización</b> .....	25
<b>3.7.1</b> <b>Difracción de rayos X</b> .....	25
<b>3.7.2</b> <b>Espectroscopía UV-Vis por reflectancia difusa</b> .....	26
<b>3.7.3</b> <b>Espectroscopía infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR)</b> .....	27

3.7.4	<b>Fisisorción de N<sub>2</sub></b> .....	28
3.7.5	<b>Dispersión de la luz dinámica (DLS)</b> .....	28
3.7.6	<b>Espectroscopía fotoelectrónica de Rayos-X</b> .....	28
3.7.7	<b>Microscopía Electrónica de Barrido</b> .....	29
<b>Capítulo 4. Resultados y discusiones</b> .....		30
4.1	<b>Caracterización de nanopartículas</b> .....	31
4.1.1	<b>Difracción de rayos X</b> .....	31
4.1.2	<b>Espectroscopía UV-Vis por reflectancia difusa</b> .....	36
4.1.3	<b>Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR)</b> .....	38
4.1.4	<b>Espectroscopía de fotoelectrones de rayos X</b> .....	40
4.1.5	<b>Microscopía electrónica de barrido (MEB)</b> .....	47
4.1.6	<b>Fisisorción de N<sub>2</sub></b> .....	51
4.1.7	<b>Dispersión de la luz dinámica (DLS)</b> .....	54
4.2	<b>Evaluación fotocatalítica de los catalizadores</b> .....	57
4.2.1	<b>Curva de calibración</b> .....	57
4.2.2	<b>Proceso de equilibrio adsorción-desorción</b> .....	58
4.2.3	<b>Espectro de absorbancia de las pruebas fotocatalíticas</b> .....	60
4.2.4	<b>Mecanismo de reacción en ausencia del extracto de lirio</b> .....	62
4.2.5	<b>Mecanismo de reacción en presencia de extracto de lirio acuático</b> .....	64
4.2.6	<b>Degradación fotocatalítica</b> .....	64
4.2.7	<b>Orden de reacción</b> .....	65
4.2.8	<b>Efecto en la producción de radicales hidroxilos del ZnO con y sin extracto de lirio</b> . 67	
4.2.9	<b>Identificación de los grupos funciones provenientes de los residuos del fenol</b> 69	
<b>Capítulo 5. Conclusiones y perspectiva</b> .....		72
<b>Conclusiones y recomendaciones</b> .....		73
<b>Conclusiones</b> .....		73
<b>Perspectivas</b> .....		74
<b>Referencias</b> .....		75

## Índice de tablas

Tabla 1. Propiedades físicas y químicas del fenol.....	9
Tabla 2. Tamaño cristalito (1 0 1) para el material ZnO-NO <sub>3</sub> .....	32
Tabla 3. Tamaño cristalito (1 0 1) para el material ZnO-NO <sub>3</sub> -L.....	32
Tabla 4. Tamaño de cristalito (1 0 1) para el fotocatalizador ZnO-Ac.....	35
Tabla 5. Tamaño de cristalito (1 0 1) para el fotocatalizador ZnO-Ac-L.....	35
Tabla 6. Área de los picos del espectro del oxígeno 1s de cada material. ....	45
Tabla 7. Área del carbono en los materiales y su porcentaje atómico en la superficie. ....	47
Tabla 8. Volumen máximo adsorbido de cada material en el parámetro de 0.9 a 1.0 de presión relativa. ....	52
Tabla 9. Propiedades que presenta los materiales provenientes del proceso adsorción-desorción. ....	53
Tabla 10. Propiedades de tamaño de partículas y agregación de los fotocatalizadores. ....	56
Tabla 11. Porcentaje de degradación del fenol con los distintos fotocatalizadores. ....	65
Tabla 12. Parámetros cinéticos de los fotocatalizadores.....	66

## Índice de figuras

Figura 1. Esquema del mecanismo de reacción del proceso fotocatalítico .....	12
Figura 2. Estructura hexagonal wurtzita del óxido de zinc.....	16
Figura 3. Difractograma de ZnO teniendo el nitrato de zinc como precursor. a) sin extracto de lirio acuático, y b) con extracto de lirio acuático. ....	31
Figura 4. Comparación de la intensidad del pico de mayor intensidad para los materiales como precursor el nitrato de zinc.....	33
Figura 5. Difractogramas de ZnO con acetato como precursor a) sin extracto y b) con extracto de hojas de lirio acuático. ....	34
Figura 6. Comparación del pico de mayor intensidad obtenidas de los fotocatalizadores ZnO-Ac y ZnO-Ac-L.....	36

Figura 7. Gráficas de Tauc y la determinación de la banda prohibida por el método Kubelka-Munk para los fotocatalizadores con nitrato como precursor. a) en ausencia de extracto de lirio y b) en presencia de extracto de lirio. ....	37
Figura 8. Gráficas de tauc y determinación de la banda prohibida por el método Kubelka-Munk para los fotocatalizadores con acetato como precursor. a) en ausencia de extracto de lirio y b) en presencia de extracto de lirio. ....	38
Figura 9. Espectro infrarrojo de los fotocatalizadores de ZnO utilizando como precursor nitrato de zinc, en presencia y ausencia de extracto de lirio. ....	39
Figura 10. Espectro infrarrojo de fotocatalizadores de ZnO utilizando como precursor acetato de zinc, en presencia y ausencia de extracto de lirio. ....	40
Figura 11. Espectro de barrido amplio para todos los materiales y su respectiva identificación de los elementos presentes en los fotocatalizadores: a) ZnO-NO <sub>3</sub> , b) ZnO-NO <sub>3</sub> -L, c) ZnO-Ac y d) ZnO-Ac-L. ....	41
Figura 12. Espectro de alta resolución de la región 2P del elemento zinc para los materiales a) ZnO-NO <sub>3</sub> , b) ZnO-NO <sub>3</sub> -L, c) ZnO-Ac y d) ZnO-Ac-L. ....	42
Figura 13. Espectro de alta resolución de la región 1s del elemento oxígeno para todos los materiales: a) ZnO-NO <sub>3</sub> , b) ZnO-NO <sub>3</sub> -L, c) ZnO-Ac y d) ZnO-Ac-L. ....	44
Figura 14. Espectro de alta resolución de la región 1s del elemento carbono para todos los materiales: a) ZnO-NO <sub>3</sub> , b) ZnO-NO <sub>3</sub> -L, c) ZnO-Ac y d) ZnO-Ac-L. ....	46
Figura 15. Micrografía SEM para el fotocatalizador ZnO con precursor el nitrato de zinc. ...	48
Figura 16. Micrografía SEM para el fotocatalizador ZnO con precursor el nitrato de zinc en presencia de extracto de lirio. ....	49
Figura 17. Micrografía SEM para el fotocatalizador ZnO con precursor el acetato de zinc. .	50
Figura 18. Micrografía SEM para el fotocatalizador ZnO con precursor el acetato de zinc en presencia de extracto de lirio. ....	51
Figura 19. Isotermas de adsorción-desorción de los materiales con presencia y ausencia de extracto de lirio acuático. ....	52
Figura 20. Distribución de los tamaños de poros de los fotocatalizadores con presencia y ausencia de extracto de lirio. ....	53
Figura 21. Diámetro hidrodinámico de los fotocatalizadores con precursor el nitrato de zinc. ....	55
Figura 22. Relación entre los valores absolutos del potencial zeta y la estabilidad de una suspensión. ....	57

Figura 23. Proceso de adsorción-desorción de los reactantes sobre los fotocatalizadores, siendo: a) ZnO-NO <sub>3</sub> , b) ZnO-NO <sub>3</sub> -L, c) ZnO-Ac y ZnO-Ac-L. ....	59
Figura 24. Espectros de absorción de la reacción fotocatalítica de fenol a) ZnO-NO <sub>3</sub> , b) ZnO-NO <sub>3</sub> -L, c) ZnO-Ac y d) ZnO-Ac-L. ....	61
Figura 25. Mecanismo de reacción de las moléculas adsorbidas con el par electrón-hueco generado tras la irradiación de luz en el fotocatalizador .....	63
Figura 26. Mecanismo de reacción de la mineralización del fenol debido a las especies reactivas de oxígeno. ....	63
Figura 27. Representación gráfica de la degradación fotocatalítica del fenol empleando fotocatalizadores de ZnO con respecto al tiempo, irradiados con luz UV-A. ....	65
Figura 28. Cinética de reacción de los fotocatalizadores de orden cero. ....	66
Figura 29. Espectros de fluorescencia de los fotocatalizadores con mayor degradación. Siendo: a) ZnO-NO <sub>3</sub> , b) ZnO-NO <sub>3</sub> -L y c) La comparativa de estos dos fotocatalizadores con respecto al tiempo. ....	68
Figura 30. Espectro infrarrojo del fenol. ....	69
Figura 31. Espectro infrarrojo de los fotocatalizadores presencia y ausencia de extracto de lirio posterior al primer ciclo de uso. ....	70

Universidad Autónoma de Tabasco.

## **Evaluación fotocatalítica de nanomateriales de ZnO sintetizados en ausencia y presencia de extracto de lirio acuático (*Eichhornia crassipes*) para la degradación de compuestos orgánicos contaminantes presentes en agua.**

### Resumen

Se obtuvieron materiales de óxido de zinc empleando el método bio-asistido con extracto de hojas de lirio acuático (*Eichhornia crassipes*) para evaluar su efecto en la cinética de degradación de fenol en agua. Se comparó el efecto del precursor empleando acetato de zinc dihidratado y nitrato de zinc por lo que se obtuvieron cuatro diferentes nanomateriales ZnO-Ac, ZnO-Ac-L, ZnO-NO<sub>3</sub> y ZnO-NO<sub>3</sub>-L los cuales fueron tratados a 500°C durante 4h. Los resultados de la caracterización espectroscópica mostraron que el extracto tiene efecto en la composición superficial del material como lo demostraron las bandas de vibración en el infrarrojo asociadas a grupos funcionales C-H y C-C, provenientes de residuos orgánicos de los fitocompuestos de extracto, sin ejercer un efecto importante en el valor de la energía de banda de los materiales la cual se estimó en ~3.2 eV. El precursor de acetato de zinc promovió la obtención de partículas menos aglomeradas de tamaños menores a 200 nm, así como de tamaño de cristalito más pequeño en comparación con el precursor de nitrato de zinc. La espectroscopía fotoelectrónica de Rayos-X, mostró pequeñas diferencias en cuanto a las especies de carbono presentes en las muestras preparadas con el extracto de lirio. Las áreas específicas BET de los materiales fueron menores a 20 m<sup>2</sup>/g sin observarse una tendencia asociada ni al precursor ni al extracto de las hojas de lirio. El mayor efecto del extracto en cuanto al potencial zeta de los materiales se observó para el precursor de nitrato ya que pasó de un valor electropositivo (24.1 mV) a uno electronegativo (-5.81 mV). El material con extracto más activo en la degradación de fenol usando luz UV-A fue el ZnO-NO<sub>3</sub>-L alcanzando cerca del 60% de degradación.

Palabras clave: ZnO, degradación fotocatalítica, fenol, Luz UV-A, *Eichhornia crassipes*

## Abstract

Zinc oxide materials were obtained using the bio-assisted method using water lily leaf extract (*Eichhornia crassipes*) to evaluate its effect on phenol degradation in water. The effect of the precursor was compared using zinc acetate dihydrate and zinc nitrate, thus four different nanomaterials were obtained: ZnO-Ac, ZnO-Ac-L, ZnO-NO<sub>3</sub> y ZnO-NO<sub>3</sub>-L, which were treated at 500°C for 4h. The results of the spectroscopic characterization showed that the extract influences the surface composition of the material as demonstrated by the infrared vibration bands associated with functional groups C-H and C-C, from organic residues of the extract phytochemicals, without exerting an important effect on the value of the band energy of the materials which was estimated at ~3.2 eV. The zinc acetate precursor promoted the obtaining of less agglomerated particles of sizes less than 200 nm, as well as smaller crystallite size compared to the zinc nitrate precursor. X-ray photoelectron spectroscopy showed slight differences in the carbon species present in the samples prepared with the lily extract. The specific BET areas of the materials were lower than 20 m<sup>2</sup>/g with no clear tendency associated with either the precursor or the extract of the lily leaves. The greatest effect of the extract in terms of the zeta potential of the materials was observed for the nitrate precursor since it went from an electropositive value (24.1 mV) to an electronegative one (-5.81 mV). The most active extract-based material in phenol degradation using UV-A light was ZnO-NO<sub>3</sub>-L, reaching about 60% degradation.

Keywords: ZnO, photocatalytic degradation, phenol, UV-A light, *Eichhornia crassipes*

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco.  
México.

## **Capítulo 1. Generalidades**

## 1.1 Introducción

El agua es uno de los recursos más importantes para el ser humano el cual, y a pesar de que su presencia en el planeta es abundante, la porción de este recurso disponible para consumo humano es cada vez menor porque se encuentra en constante exposición a diferentes contaminantes químicos y biológicos que pueden llegar a ser perjudiciales para la salud de la población. La acumulación de dichos contaminantes disminuye su calidad y limita su disponibilidad generando mayor demanda por lo que es necesario seguir buscando estrategias que permitan disminuir los efectos de la contaminación del recurso, sobre todo de aquellos contaminantes que se acumulan ya que su degradación y/o eliminación es difícil por los métodos tradicionales y que sean más amigables con el ambiente.

Los procesos que se realizan para la obtención de agua segura para el consumo humano pueden clasificarse en procesos físicos, químicos, biológicos, los cuales generalmente constituyen las etapas de tratamiento de agua en las plantas potabilizadoras. Sin embargo, algunos de estos métodos no son suficientes para lograr la remoción o degradación de los llamados contaminantes refractarios (resistentes a los métodos convencionales) y una estrategia que ha demostrado tener resultados prometedores son los llamados Procesos de Oxidación Avanzada (POA), dentro de los cuales la fotocatalisis heterogénea promete ser no solo eficiente sino también puede ser sustentable al utilizar energía solar o UV de baja energía. El proceso además de poder usar energía renovable abre la posibilidad de emplear catalizadores verdes o más amigables con el medioambiente.

En este sentido, los métodos bioasistidos han ganado interés entre la comunidad científica debido a que emplean sustancias de origen natural, como por ejemplo de extractos de plantas, lo que ayuda a disminuir el uso de agentes químicos contaminantes, permitiendo además controlar las propiedades finales del fotocatalizador. Se han reportado investigaciones sobre el uso de fotocatalizadores de ZnO obtenidos mediante síntesis bioasistidas, con potencial antibacteriano y/o fotocatalítico para la remoción de colorantes. Sin embargo, poco se ha estudiado su potencial en la degradación de otro tipo de contaminantes orgánicos como los derivados fenólicos.

En este proyecto se evaluó el efecto que genera la presencia de extracto de lirio acuático (*Eichhornia crassipes*) al incluirlo en la síntesis de ZnO a partir de dos precursores de zinc diferentes (acetato de zinc dihidratado y nitrato de zinc) para evaluar su desempeño en la fotodegradación de contaminantes orgánicos de difícil remoción, así como el estudio cinético de las reacciones de fotooxidación de dichos contaminantes.

## 1.2 Justificación

Las industrias de refinado de petróleo, petroquímica, farmacéutica, coquización, fabricación de resinas, plásticos, pinturas, pasta de papel y productos de madera alteran la composición y rutas de los efluentes de agua por el alto consumo de este recurso (Villegas et al., 2016). Derivado de ello, grandes cantidades de agua son contaminadas por diferentes componentes orgánicos ya que alrededor de 300-400 megatonnes de compuestos sintéticos se descargan anualmente en aguas superficiales en todo el mundo (Aguilar-Aguilar et al., 2023). Uno de estos compuestos es el fenol, compuesto aromático que se cataloga entre los más persistentes y que frecuentemente se detecta en aguas residuales industriales, representando un problema grave para el medio ambiente (Mesa et al., 2020). La exposición prolongada a estas sustancias puede tener graves repercusiones en la salud pública. Se ha demostrado que afectan el tracto respiratorio, y su acumulación en el organismo puede ocasionar daños en órganos vitales como los riñones, el hígado y el corazón. Además, interfieren con los nervios del sistema periférico, lo que puede derivar en consecuencias severas, incluyendo efectos fatales cuando se encuentran en dosis elevadas. Es esencial mitigar la exposición para prevenir estos riesgos sanitarios (Villegas et al., 2016).

Las propiedades ópticas del ZnO nanométrico permiten su uso como fotocatalizador y se ha usado con éxito en la degradación de fenol. Sin embargo, su escalamiento no es aún opción conveniente debido a que existen algunas desventajas como el uso de energía UV-A para su activación y que los catalizadores que normalmente muestran altas eficiencias requieren generalmente compuesto de alta pureza y/o reactivos poco amigables con el ambiente. La literatura muestra que los precursores de mayor uso para la síntesis de nanopartículas (NP) de ZnO, son sales inorgánicas como nitrato de zinc

además del acetato de zinc, por ello, emplear agente biológico puede ser una estrategia adecuada y sustentable, ya que al emplearlo contrarresta el impacto ecológico en la obtención de ZnO. Asimismo, este proyecto contribuye al aprovechamiento de plantas invasoras que causan un efecto negativo en el ambiente, tal es el caso del lirio acuático (*Eichhornia crassipes*), del cual, hay pocos estudios para la aplicación en fotocátalisis. Por lo anterior en este proyecto se propone el fenol como molécula de interés para degradar, a través de fotocátalisis con materiales de ZnO obtenidos mediante síntesis bioasistida con extracto de hojas de lirio acuático y empleando dos precursores de zinc para determinar su efecto en la eficiencia catalítica de nanomateriales de ZnO.

### **1.3 Pregunta de investigación**

¿Existe un efecto sinérgico entre el precursor de zinc y el extracto acuoso de lirio acuático que incrementará la fotoactividad de catalizadores de óxido de zinc para la degradación de fenol en agua?

### **1.4 Hipótesis**

El extracto de lirio en combinación con diferentes precursores de zinc favorecerá la obtención de nanomateriales de óxido de zinc con alta eficiencia en la degradación de fenol en agua bajo irradiación de luz visible.

## 1.5 Objetivo general

Evaluar el efecto del extracto acuoso de lirio acuático (*Eichhornia crassipes*) en la fotoactividad de catalizadores de óxido de zinc (ZnO) obtenidos a partir de nitrato y acetato de zinc para la degradación fotocatalítica de fenol en agua.

### 1.5.1 Objetivos específicos

- Determinar el efecto de los precursores de la síntesis de nanomateriales de ZnO en la degradación fotocatalítica de fenol en agua mediante el estudio de las propiedades texturales, estructurales, espectroscópicas y morfológicas del ZnO.
- Evaluar la generación de radicales hidroxilos para determinar la ruta de oxidación del contaminante empleando el fotocatalizador de mejor desempeño fotocatalítico.
- Determinar los parámetros cinéticos de las reacciones de oxidación fotocatalítica de los nanomateriales obtenidos a través del ajuste a cinéticas de orden cero y pseudo-primer orden.

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco.  
México.

## **Capítulo 2. Marco teórico.**

## **2.1 Aguas residuales y sus tratamientos.**

Las aguas residuales se pueden definir como cualquier agua que contenga impurezas o sustancias tóxicas en forma sólida, líquida o gaseosa, o sus combinaciones, en una concentración tal que resulte perjudicial si se deposita en la vivienda (Karia et al., 2023). La producción de residuos de las actividades humanas es inevitable y una parte significativa de estos residuos terminará contribuyendo a la formación de aguas residuales. En los hogares, la mayor parte de los residuos acabará en forma de residuos sólidos y líquidos, y existen importantes posibilidades de modificar las cantidades y la composición de los dos flujos de residuos generados. Para la industria se aplican consideraciones similares (Henze & Comeau, 2008).

Se reconocen dos categorías generales de aguas residuales, no totalmente separables: domésticas e industriales. El tratamiento de aguas residuales es un proceso en el que los sólidos de las aguas residuales se eliminan parcialmente y se transforman parcialmente por descomposición de sólidos orgánicos putrescibles y muy complejos en sólidos orgánicos minerales o relativamente estables. Los tratamientos avanzados de aguas residuales se han convertido en un área de interés mundial, ya que los individuos, las comunidades, las industrias y las naciones se esfuerzan por encontrar formas de mantener los recursos esenciales disponibles y adecuados para su uso. La tecnología avanzada de tratamiento de aguas residuales, junto con las iniciativas de reducción y reciclado de aguas residuales, ofrecen la esperanza de ralentizar, y tal vez detener, la inevitable pérdida de agua utilizable (Sonune & Ghate, 2004).

## **2.2 Contaminantes resistentes en agua.**

Como se ha mencionado, a pesar de que el volumen de agua en el planeta es superior a la porción de tierra, el alto contenido de sales en el agua de mar, la hace no disponible para consumo humano, y debido a que la desalinización requiere de un alto consumo energético, el agua disponible para la humanidad se reduce a solo el 1% del total de agua en el mundo. A pesar de que, por el ciclo natural de este fluido, teóricamente la cantidad de agua no debiera disminuir, la acumulación de contaminantes ha deteriorado su calidad, si a ello se le suma la presencia de contaminantes persistente esto hace que cada vez sea menor la cantidad de agua disponible y/o que se requiera de mejores

estrategias para la descontaminación y purificación del vital líquido. Los contaminantes refractarios o persistentes son compuestos químicos que se caracterizan por su resistencia a la degradación ambiental e incluso a los métodos convencionales que se emplean en las plantas de tratamiento, lo que les permite persistir en el medio ambiente durante largos períodos de tiempo y al mismo tiempo ir incrementando su concentración generando acumulaciones que afectan flora y fauna. Entre los compuestos refractarios contaminantes del agua se incluyen los pesticidas, productos químicos industriales y subproductos, colorantes, así como contaminantes resultantes de actividades como la quema de combustibles fósiles y la generación de desechos (Castro López & Castillo Rodríguez, 2024).

### **2.3 Fenol como compuesto contaminante**

Los fenoles se definen como compuestos con un grupo hidroxilo unido directamente al anillo bencénico. Por lo tanto, fenol es generalmente un nombre específico del hidroxilbenceno y el nombre genérico de la familia del compuesto que se deriva del hidroxilbenceno (Arfin & Tarannum, 2019). La fórmula química es  $C_6H_5OH$  y esta molécula está formada por un grupo fenilo ( $-C_6H_5$ ) unido a grupos hidroxilo ( $OH^-$ ). El fenol, también conocido como ácido carbólico y ácido fénico, es un compuesto orgánico que posee un olor acre específico, desagradablemente dulce, medicinal o parecido al alquitrán, es un sólido a temperatura ambiente, se encuentra en estado blanco cristalino, sus propiedades físicas y químicas se muestran en la Tabla 1 (Mohd, 2022; A. S. Khan et al., 2021a).

El fenol, incluso en bajas concentraciones, es un contaminante tóxico con efectos perjudiciales tanto para la salud humana como para el medio ambiente. De acuerdo con la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (USEPA), se encuentra en el puesto 11 de los 126 contaminantes químicos prioritarios (Grace et al., 2023).

La exposición directa al fenol puede causar en los seres humanos excreción de orina oscura, dolor de garganta, disminución de la visión y puede irritar los ojos y la piel, además de algunos efectos secundarios crónicos, como anorexia, pérdida de peso, diarrea, vértigo, retraso del crecimiento e inflamación de los tejidos gastrointestinal, hepático, renal, del sistema nervioso central y cardiovascular (Khan et al., 2021b).

El fenol es soluble en agua, lo que facilita su incorporación en los mantos acuíferos. Debido a que puede provenir de diferentes fuentes como la descomposición de materia orgánica, filtración por pesticidas, así como de diversas industrias es un contaminante comúnmente encontrado en los cuerpos de agua. Las concentraciones máximas permitidas por la normatividad mexicana son de 0.5 µg/mL para agua potable, por lo que es relevante contribuir a disminuir la acumulación de este contaminante considerado persistente.

Tabla 1. Propiedades físicas y químicas del fenol (Khan et al., 2021b).

Propiedades	Valores
Formula química	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> OH
Peso molecular	94.11 g mol <sup>-1</sup>
Punto de ebullición	181.75 °C
Punto de fusión	40.9°C
Punto térmico	122.2 J g <sup>-1</sup>
Densidad a 40°C	1.0545 g mL <sup>-1</sup>
Densidad a 60°C	1.0413 g mL <sup>-1</sup>
Solubilidad en agua	9.3 g L <sup>-1</sup>
Presión de vapor a 25°C	0.35 mmHg
Color	Blanco cristalino
pK <sub>a</sub>	9.89
Longitud de onda con mayor absorbancia (λ <sub>max</sub> )	270 nm
Contante de la ley de Henry	9.934 m <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup>

#### 2.4 Proceso de oxidación avanzada

Se definen como aquellos procesos o técnicas de tratamiento que, bajo ciertas condiciones, siguen una ruta de oxidación y se emplean particularmente para degradar químicos biológicos tóxicos y no degradables (Vargas Solla & Palacios González, 2017).

Este proceso hace uso de la generación de productos altamente oxidantes, de las cuales los radicales hidroxilo son los de mayor facilidad para obtener y son responsables del proceso de oxidación, aunque también se hace uso de otras especies reactivas como el radical anión superóxido ( $\bullet O_2^-$ ), el radical peróxilo ( $\bullet RO_2$ ), el radical hidroxilo ( $\bullet OH$ ), el ion peróxido ( $O_2^{2-}$ ), el oxígeno singlete, el ion hidróxido ( $OH^-$ ), el radical sulfato ( $\bullet SO_4^-$ ) y el radical carbonato ( $\bullet CO_3^-$ ) (P. Kumari & Kumar, 2023).

Dicho de otra manera, los procesos de oxidación avanzada se basan en procesos fisicoquímicos capaces de producir cambios en la estructura química de los contaminantes, involucrando la generación y uso de especies transitorias de gran poder oxidante, principalmente el radical hidroxilo, el cual puede ser generado por medios fotoquímicos o por otras formas de energía y posee alta efectividad para la oxidación de materia orgánica (López Ramírez et al., 2021). Los procesos de oxidación avanzada se pueden clasificar de acuerdo, a las fases que se encuentra, es decir, en un proceso heterogéneos o procesos homogéneos.

En los procesos heterogéneos se encuentra la fotocatalisis heterogénea, el cual es un proceso fotoquímico que ha ganado mucha popularidad actualmente.

## **2.5 Fotocatálisis heterogénea**

La fotocatalisis se puede clasificar en fotocatalisis homogénea y heterogénea dependiendo de la fase en la que se encuentre el catalizador. Así, en fotocatalisis homogénea los reactivos y el fotocatalizador existen en la misma fase.

La fotocatalisis heterogénea es un subtipo de catálisis que se refiere a los procesos químicos catalizados por un sólido semiconductor en condiciones de iluminación adecuadas (Muñoz-Batista & Luque, 2021). Además, es un método avanzado y respetuoso con el medio ambiente para purificar una amplia gama de contaminantes gaseosos y refractarios en sistemas medioambientales tanto de aire como de agua, cuenta también de uso de recursos renovables siendo la luz solar el utilizado en este proceso, la luz solar representa una ventaja debido a que es una energía directa, primaria, abundante y barata que en muchos casos es absorbida por compuestos químicos para producir procesos fotolíticos (Younis & Kim, 2020; Garcés Giraldo et al., 2004).

La catálisis homogénea, en comparación con la heterogénea, suele caracterizarse por una mayor actividad y selectividad. Los catalizadores heterogéneos, por el contrario, pueden separarse y reciclarse fácilmente (Gisbertz & Pieber, 2020).

### 2.5.1 Mecanismo de reacción de la fotocatalisis

Generalmente el mecanismo implica una serie de reacciones de oxidación y reducción con las moléculas adsorbidas en la superficie de un semiconductor. Como se muestra en la figura 1, la degradación del contaminante orgánico sigue una serie de pasos enlistado de la siguiente manera:

1. Las reacciones fotocatalíticas comienzan con la adsorción del sustrato objetivo del entorno circundante en la superficie del fotocatalizador.
2. Absorción de luz con una energía de fotones mayor que la energía de la brecha de banda (BG) del fotocatalizador y producción de pares electrón ( $e^-$ )-hueco ( $h^+$ ) fotogenerados en la fase masiva.
3. Migración de los electrones ( $e^-$ ) y huecos ( $h^+$ ) a la superficie del fotocatalizador para participar en la reacción redox y, simultáneamente, recombinación de algunos portadores fotogenerados de la superficie y el interior del fotocatalizador.
4. Oxidación y reducción de moléculas de  $H_2O$  y  $O_2$  adsorbidas en la superficie del fotocatalizador a radicales hidroxilos ( $\bullet OH$ ) y radicales superóxidos ( $\bullet O_2^-$ ) por  $h^+$  (huecos) en la banda de valencia (VB) y  $e^-$  en la banda de conducción (CB), respectivamente. Simultáneamente, los contaminantes pueden degradarse a pequeñas moléculas (por ejemplo,  $H_2O$  y  $CO_2$ ).
5. Las pequeñas moléculas degradadas se desorben de la interfase a la solución a granel, y la fotorreacción continúa (Mishra & Parida, 2021).

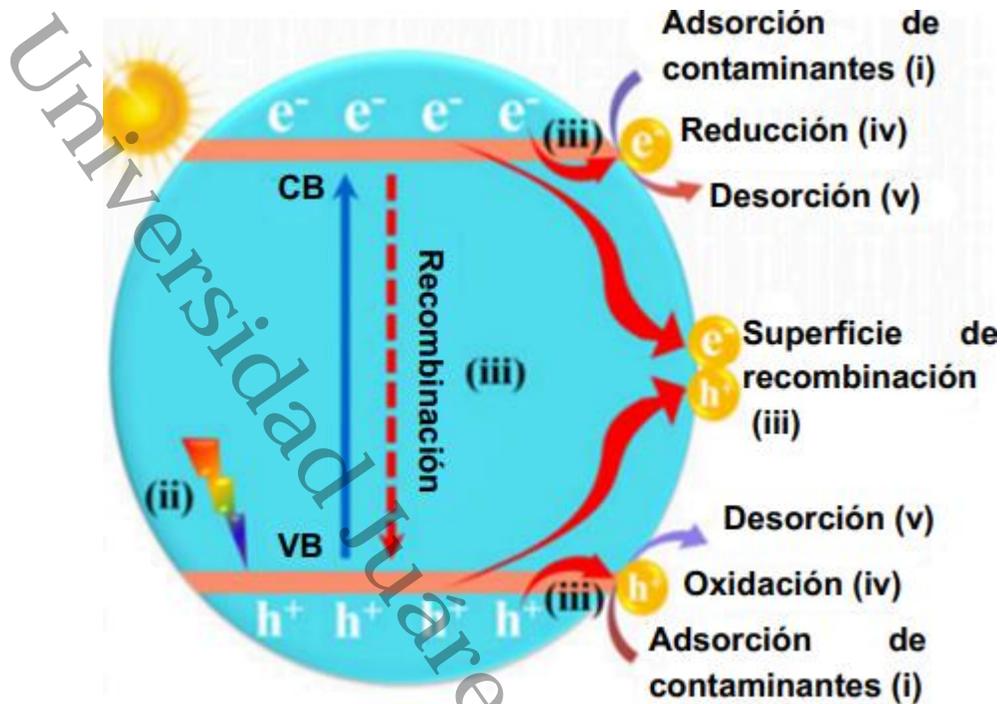
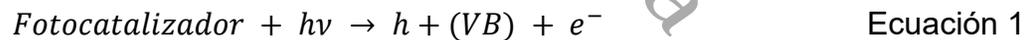


Figura 1. Esquema del mecanismo de reacción del proceso fotocatalítico (Low et al., 2017).

De una manera simplificada, se explica la ruta de reacción que da paso a la generación de radicales altamente oxidativas, la cuales comienza con la irradiación de fotones al fotocatalizador como se muestra en la ecuación 1.



Los huecos generados fotoquímicamente en la superficie del semiconductor poseen una carga positiva y son capaces de oxidar moléculas de agua u otros compuestos adsorbidos en el catalizador, dando lugar a la formación de especies altamente oxidantes (Durán-Álvarez et al., 2015).



Los electrones promovidos hacia la banda de conducción del semiconductor reaccionan en un proceso de reducción con las moléculas de oxígeno adsorbidas para producir el radical superóxido ( $\bullet O_2^-$ ). Estos radicales son rápidamente convertidos en peróxido de hidrógeno y, posteriormente, en radicales hidroxilos activados (Durán-Álvarez et al., 2015).



El  $h^+$  es un agente oxidante muy poderoso, así como el  $e^-$  es un agente reductor muy fuerte. La reacción de oxidación se realiza gracias a la participación del hueco generado, lo que da lugar a reacciones con compuestos orgánicos representada en la ecuación 7. Por otra parte, los radicales hidroxilos generados poseen una capacidad muy oxidante, lo que permite la fotodegradación de los compuestos orgánicos que se expresa en la ecuación 8 (Hernández Pérez et al., 2023).



## 2.6 Semiconductores

Un semiconductor suele definirse de forma bastante general como un material cuya brecha energética para las excitaciones electrónicas se sitúa entre cero y aproximadamente 4 electronvoltios (eV), son sólidos cuya composición les confiere propiedades ópticas y electrónicas específicas para exhibir un comportamiento

intermedio entre un metal y un aislante. Actualmente, la industria de los semiconductores tiene una gran demanda en la industria energética como componentes de paneles solares, así como también en la industria electrónica y en la catálisis. Con el avance en el conocimiento y mejoras en sus propiedades, los semiconductores pueden fabricarse a escala nanométrica ya que se ha visto que sus propiedades pueden mejorar significativamente dependiendo de su tamaño. Con unas dimensiones típicas del orden de 1-100 nm, los nanocristales de los semiconductores tienden un puente entre las moléculas pequeñas y los cristales grandes (Yu & Cardona, 2005; Smith & Nie, 2010), favoreciendo la transferencia electrónica.

La mayoría de los semiconductores utilizados en fotocatalisis son óxidos metálicos, debido a que los átomos forman una red tridimensional sólida.

### **2.6.1 Semiconductores como fotocatalizadores**

Los fotocatalizadores, dependiendo del estado de agregación en el que se encuentren con respecto a los reactivos, pueden clasificarse como homogéneos y heterogéneos. De manera general, los catalizadores homogéneos, al encontrarse en la misma fase que los reactivos son difíciles de separar de la mezcla y, por lo tanto, normalmente no se reutilizan. Los ejemplos más comunes son las sales metálicas y los complejos organometálicos. Por otro lado, los fotocatalizadores heterogéneos son sólidos insolubles, esta característica facilita su separación de la mezcla y por lo tanto posibilita su recuperación para utilizarlos en otros ciclos. Los ejemplos más comunes de fotocatalizadores heterogéneos son los siguientes semiconductores: el óxido de cerio (II) ( $\text{CeO}_2$ ), el óxido de aluminio (III) ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) y el óxido de titanio (IV) ( $\text{TiO}_2$ ).

Estos fotocatalizadores heterogéneos se pueden sintetizar para obtenerse en un tamaño nanométrico, lo cual les proporcionará alta actividad y estabilidad, mayor área específica y mayor cantidad de sitios activos disponibles. Lo anterior derivará en que facilitará el contacto entre los reactivos, haciendo más eficiente el proceso de catálisis (Durán-Álvarez et al., 2015).

Las propiedades fisicoquímicas de los óxidos metálicos favorecen la formación de especies reactivas luego de ser excitados con energía apropiada, dependiendo del valor

de su energía de banda prohibida ( $E_g$ ), también llamada energía de brecha, la cual está relacionada con la energía de la posición de sus bandas electrónicas.

Para que un material pueda funcionar como un fotocatalizador, es necesario que la energía que se suministre supere su  $E_g$ . La  $E_g$  corresponde a la diferencia de energía que existe entre la banda de valencia y la banda de conducción del material. Dichas bandas se originan cuando los orbitales atómicos del semiconductor se traslapan ocasionando que los electrones se sitúen en diferentes niveles de energía (Aguirre Cedillo F. J., 2019).

Con base en lo anterior se puede explicar que, cuando el valor de la  $E_g$  es pequeño, se pueda establecer una corriente eléctrica en un semiconductor por acción de la temperatura; es decir que, al incrementar la temperatura, los electrones aumenten su energía y sean capaces de saltar de la banda de valencia a la banda de conducción, generando esa corriente eléctrica y actuando como un material conductor. (Beléndez, 2010)

## **2.7 Propiedades del ZnO**

Encontrado en la corteza terrestre como el mineral zincita, el ZnO aparece como un polvo blanco y es casi insoluble en agua. El óxido de zinc es el segundo óxido metálico más abundante después del de hierro. Es barato y seguro, y se puede preparar fácilmente (Raha & Ahmaruzzaman, 2022). El ZnO es un semiconductor directo de banda  $E_g = 3.37$  eV, transparente en el rango de longitud de onda visible y adecuado para aplicaciones optoelectrónicas de longitud de onda UV y azul con una gran energía de unión a excitones de 60 meV permitiendo una emisión excitónica eficiente a temperatura ambiente, así también como un índice de refracción bajo de 2.05 permite una extracción de luz más fácil desde un dispositivo óptico (Borysiewicz, 2019).

Las estructuras cristalinas del ZnO son la forma hexagonal (wurtzita), cúbica (rocksalt) y blenda de zinc (cúbica). A temperatura y parámetros de presión moderados la estructura wurtzita (hexagonal) es la termodinámicamente estable y su arreglo se muestra en la figura 2 (D. K. Sharma et al., 2020). De las dos estructuras cúbicas del ZnO, la estructura cristalina de tipo blenda es estable principalmente por crecimiento en estructuras cúbicas, mientras que el tipo sal de roca es estable a presiones altas (alrededor de 10 GPa) y no

puede ser estabilizada epitaxialmente. La estructura cristalina del ZnO, al igual que de otros óxidos semiconductores, ha demostrado tener un efecto importante en las propiedades ópticas del ZnO.

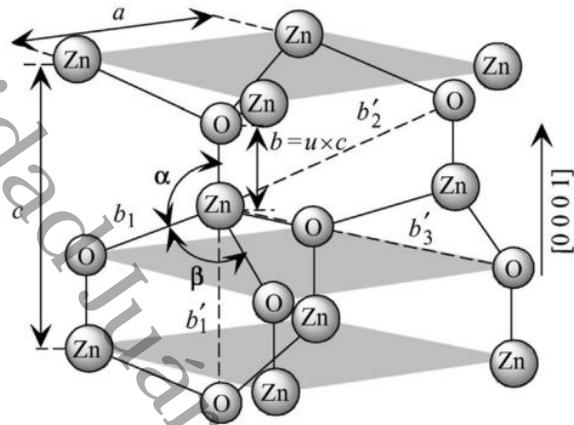


Figura 2. Estructura hexagonal wurtzita del óxido de zinc (D. K. Sharma et al., 2020).

La estructura cristalina tipo wurtzita es una red hexagonal en la que cada átomo tetraédrico de Zn está unido a cuatro átomos de oxígeno y esta coordinación tetraédrica induce simetría polar a lo largo del eje  $c$ . Está formada por el grupo espacial  $P63mc$ . Los parámetros de la celda unitaria hexagonal son  $a = 3.2495 \text{ \AA}$  y  $c = 5.2069 \text{ \AA}$ , mientras que la densidad es de  $5.605 \text{ g cm}^{-3}$ .

El ZnO presenta una excelente estabilidad química y térmica como material semiconductor de tipo  $n$ , con amplias aplicaciones como material luminiscente, células solares, baterías, supercondensadores, fotocatalisis, biomedicina, biosensores, piezoeléctricos y optoelectrónicos en forma de cristales, películas finas y gránulos. La creciente tecnología ha dado nuevas perspectivas a las micro y nanoestructuras de ZnO para ampliar sus aplicaciones. Por ejemplo, el diseño de ZnO nanoestructurado con tamaño, estructura, porosidad y características morfológicas prescritas ha supuesto un avance extraordinario en la mejora de sus actividades para diferentes aplicaciones (Theerthagiri et al., 2019)

## 2.8 Síntesis bioasistida de nanopartículas

Con la finalidad de obtener nanomateriales a través de medios más amigables con el ambiente, la síntesis verde de materiales ha atraído atención buscando eliminar el consumo excesivo de reactivos contaminantes y eliminar la generación de desechos. Si bien, actualmente pocos procesos pueden lograr el 100% los criterios de la síntesis verde se han incrementado las alternativas que al menos reducen de manera importante el uso de reactivos contaminantes y de emisiones además de darle un valor agregado a productos biológicos.

Los métodos de síntesis alternativos considerados como amigables con el medioambiente, incluyen dos estrategias: i) el uso de microorganismos como bacterias y hongos y ii) el uso de plantas y frutos. Las plantas son la biomasa más utilizada en la síntesis de nanopartículas porque pueden producirse a gran escala y se generan nanopartículas estables, variadas en forma y tamaño. En sus inicios, la síntesis mediante extractos de plantas fue empleada para la obtención de nanopartículas metálicas, reduciendo sales de metales como plata y oro. Esto es posible debido a fitoquímicos como polisacáridos, compuestos polifenólicos, vitaminas, aminoácidos, alcaloides, terpenoides presentes en las plantas, los cuales pueden extraerse con diferentes solventes (agua, alcoholes, acetona, etc.) (Rodríguez Ortiz et al., 2021).

Entre las ventajas de la síntesis bioasistida por plantas, es la versatilidad que tiene tanto por la selección del solvente, lo que evidentemente determinará el grupo de fitocompuestos a obtener, así como de la parte de la planta de la cual se obtenga el extracto (hoja, tallo, raíces, flores o fruto).

En la literatura se puede encontrar una gran variedad de plantas para la síntesis de nanopartículas, sin embargo, se debe considerar que el uso de dichas plantas no comprometa su persistencia, por lo que es altamente deseable que se empleen plantas de desecho o sin interés comercial. El lirio acuático (*Eichhornia crassipes*), comúnmente conocido como jacinto de agua, es una planta acuática monocotiledónea de flotación libre perteneciente a la familia *Pontederiaceae* (Ben Bakrim et al., 2022). La planta completamente cultivada comprende raíces largas y colgantes, rizomas, estolones, hojas, inflorescencias y frutos. La presencia de sacos llenos de aire en las hojas y tallos les permite flotar en la superficie del agua (Ayanda et al., 2020), su fácil reproducción ha

generado que proliferen en los cuerpos de agua por lo que se le ha llegado a catalogar como una plaga, ya que al obstruir el paso de la luz y consumir nutrientes del agua, afecta a la fauna ya que, entre otras cosas, disminuye también el oxígeno disuelto limitando la vida de los organismos acuáticos.

Tradicionalmente, la planta se utiliza para tratar trastornos gastrointestinales, como diarrea, lombrices intestinales, trastornos digestivos y flatulencias. Además, los granos se aprovechaban para el buen funcionamiento del bazo (A. K. Sharma et al., 2020). En las últimas dos décadas se ha explorado el uso de esta planta como una auxiliar en el tratamiento de aguas, debido a su capacidad para absorber a través de sus raíces ciertos contaminantes que se acumulan en sus tallos y hojas removiendo de esta manera metales pesados (Amalina et al., 2022; Madikizela, 2021).

Debido a que también contiene cantidades importantes de polifenoles y flavonoides, útiles en la síntesis de nanopartículas, los extractos de lirio acuático se han empleado en la síntesis de NP metálicas (Martínez-espínosa et al., 2022; Velázquez-Hernández et al., 2019),  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (Senthilkumar et al., 2019) y recientemente de ZnO (Vargas Hernández et al., 2024). En el caso de nanopartículas de óxidos metálicos, se ha observado que la presencia de fitocompuestos puede conferir un recubrimiento superficial cuando se sintetizan a temperaturas bajas o bien, proveer de grupos funcionales orgánicos cuando se emplean temperaturas superiores a  $200^\circ\text{C}$ .

Hay que destacar que cuando se utilizan extractos vegetales para la producción de fotocatalizadores, la luz solar puede considerarse el núcleo central de la metodología, siendo la fuente de energía utilizada para la producción de los fitoquímicos (a través de la fotosíntesis) y la activación del fotocatalizador producido (Zuliani & Cova, 2021).

Previas investigaciones se han realizado en el estudio de la fotocatálisis heterogénea, explorando diferentes semiconductores que logren el objetivo de la degradación de diferentes compuestos orgánicos potencialmente contaminantes, estos fotocatalizadores van desde compuestos orgánicos como inorgánicos. En el ámbito de los fotocatalizadores inorgánicos existe un vasto tipo de elementos que componen a este, siendo entre ellos los más estudiados el  $\text{TiO}_2$  y ZnO, esto debido a ciertas características atractivas propio a los compuestos. El fenol es un compuesto orgánico contaminante encontrado en aguas

residuales, debido a ello se ha realizado investigaciones con el compuesto en cuestión, el cual, es degradado por el proceso de reducción-oxidación generado por la irradiación de luz UV en ZnO, el desempeño de esta degradación depende de diferentes parámetros, siendo en un estudio realizado por González et al., (2023), que estudia el efecto de la concentración del fenol en 100 mL de solución acuosa variando de 5 a 50 ppm. Empleando una relación de 100:100 (mL de solución y mg de catalizador), obtuvo resultados que en cuestión de dos horas las concentraciones menores de 30 ppm presentan disminución en la concentración de fenol teniendo porcentaje de degradación superiores del 90% con excepción de la concentración de 5 ppm que presentó el 100%, demostrando que el fotocatalizador de ZnO es una excelente opción cuando se trata de fotocátalisis heterogénea con fenol a baja concentración. Otro parámetro para tomar en cuenta es el tamaño de los fotocatalizadores, el estudio realizado por Kusiak-Nejman et al., (2021) obtienen diferentes tamaños de ZnO mediante el ajuste del porcentaje en peso de agua presenta en el precursor y con ello obtener las partículas mediante el método solvotérmica por microondas. El desempeño de estas nanopartículas muestra que el catalizador con tamaño de 71 nm bajo irradiación de luz visible degrada en menos de 120 minutos la totalidad de una solución de fenol de 10 ppm generando así una degradación óptima.

Últimamente se ha vuelto atractivo la síntesis verde al emplear extracto de alguna hoja u otro componente biológico para la síntesis de material, obteniendo la estabilidad que puede ayudar en las actividades fotocatalíticas, ya que en un estudio realizado por Osuntokun et al., (2019) utilizaron una solución de extracto de brócoli (*Brassica oleracea L. var. italica*) para la biosíntesis del ZnO por el método de precipitación, obteniendo el ZnO, el cual, se empleó para la degradación de azul de metilo (MB) y fenol rojo (PR) en una solución acuosa de 25 mL a una concentración de  $5 \times 10^{-5} M$  respectiva para cada contaminante, estas soluciones puestas bajo irradiación de luz UV demuestra una degradación cercana al 80% para el MB y para PR presenta una degradación cercana del 70%. Realizando un enfoque con el ZnO y el TiO<sub>2</sub> un estudio realizado por Nawaz et al., (2023) realizaron pruebas con extracto de *Persicaria minor* (*Polygonum minus*) para la síntesis de ZnO, mientras que el TiO<sub>2</sub> fue en ausencia de este. Las pruebas realizadas determinaron como modelos de compuestos contaminantes al fenol y el azul de metileno

(MB), los cuales, se encontraban como una solución de 40 ppm. En un tiempo de degradación de 60 minutos bajo irradiación de luz visible, el ZnO degradó el 97.50% de la solución de fenol, en otra mano el fenol fue el compuesto que menor se degradó para el catalizador, teniendo el 82.50% de contaminante degradado. Mientras para el TiO<sub>2</sub> logró degradar el 90.0% del MB en el mismo tiempo, de misma manera, el fenol presentó un menor porcentaje de degradación, teniendo así el 65%.

El trabajo realizado por Kumari et al., (2020) tiene un enfoque en la degradación del colorante rodamina B, siendo que este es uno de los contaminantes que frecuentemente produce la industria, por ello, se realizaron pruebas para la degradación del colorante, el cual, se presenta en una solución acuosa de 150 mL a 15 ppm, en la respectiva solución se empleó un fotocatalizador híbrido de ZnO/CuO con una morfología irregular debido a la presencia del CuO. Las pruebas realizadas bajo irradiación de luz UV reportan que la relación molar de Zn-Cu (8:2) obtenido por metodología hidrotérmica a baja temperatura es el fotocatalizador que muestra la degradación completa del colorante en una solución acuosa transcurrido los 100 minutos, además, el estudio realizó una comparativa de fotocatalizadores de ZnO y CuO por separado a las mismas condiciones, estas pruebas obtuvieron resultados de degradación menores a comparación del fotocatalizador híbrido. Otra prueba de fotocatalizadores híbridos realizada fue por el estudio realizado por Mesa et al., (2020) siendo el fenol como el contaminante a estudiar para su respectiva degradación por el empleo del ZnO adicionado con oro (Au) obtenido por el método de fotodeposición. La prueba consistió en colocar una solución acuosa de fenol a 25 ppm bajo radiación de luz UV-Vis en presencia del catalizador, obteniendo una degradación del 100% a los 60 minutos transcurridos de la irradiación de luz UV-Vis para fotocatalizadores con un porcentaje en peso de 0.5% y 2% de Au; por otro lado, se obtuvo la degradación del 100% del fenol transcurridos 120 minutos de irradiación para el ZnO sin adición de Au, mostrando así una óptima degradación del semiconductor ZnO/Au en comparación del material sin adición del Au.

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco.  
México.

## **Capítulo 3. Metodología**

### 3.1 Síntesis de ZnO utilizando nitrato de zinc como precursor

Para la obtención de óxido de zinc se siguió la metodología con algunas modificaciones de González et al., (2023), el cual, se utilizó nitrato de zinc hexahidratado ( $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , Sigma Aldrich, 98%) como precursor y carbonato de sodio anhidro ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , Sigma Aldrich, 99%) como agente precipitante. La síntesis se realizó mediante el método de precipitación, pesando 7.59 g de nitrato de zinc hexahidratado y 2.67 g de carbonato de sodio y disolviéndolos de manera independiente en 100 mL de agua desionizada, obteniendo así dos soluciones acuosas. Cada solución se agitó a 350 rpm durante 10 min; posteriormente, la solución de carbonato de sodio se vertió por goteo en la solución de nitrato de zinc; al término del goteo, la mezcla se mantuvo en agitación a temperatura ambiente a 700 rpm durante 2 h. Al término de este tiempo, la suspensión se filtró al vacío y se lavó con agua desionizada. El precipitado se secó en un horno (ECOSHEL 9023A) durante 70 °C por 18 h. El material seco se pulverizó en un mortero de ágata con pistilo y se sometió a tratamiento térmico (500°C por 4 h, 2°C/min) en una mufla (TERLAB TEM12DR), el polvo fue etiquetado como ZnO-NO<sub>3</sub>.

### 3.2 Biosíntesis de ZnO con extracto de lirio acuático

Para realizar esta síntesis se siguió la metodología de Vargas Hernández et al., (2024), en la cual, se preparó previamente el extracto de lirio acuático. Para ello, se pesaron 5 g de hojas de lirio acuático base seca y se añadieron a 100 mL de agua desionizada. Cuidando que todas las hojas de lirio estuvieran sumergidas en el agua, la mezcla se calentó hasta ebullición y se mantuvo durante 10 minutos. Posteriormente se retiró del calentamiento y se filtró para obtener el extracto de lirio. El extracto obtenido corresponde a la solución concentrada. Partiendo de esa solución, se prepararon 100 mL de una solución diluida de extracto de lirio (25% (v/v)), la cual se utilizó para realizar la síntesis de ZnO.

La síntesis de ZnO utilizando extracto de lirio diluido se realizó siguiendo el procedimiento descrito en la sección anterior, sustituyendo el agua desionizada empleada para la solución de nitrato de zinc, por 100mL de la solución de extracto de lirio (25% v/v), que

se agitará por 5 minutos a 350 rpm después de agregar el nitrato a la disolución. La solución de carbonato de sodio se vertió gota a gota a la solución de nitrato de zinc con el extracto y se mantuvo 2 h con agitación constante a 700 rpm a temperatura ambiente. El precipitado se filtró al vacío, se lavó con agua desionizada y se secó a 70°C durante 2 h en un horno de secado (ECOSHEL 9023A). Después de su pulverización en el mortero de ágata se calcinó a 500°C durante 4h, utilizando una rampa de calentamiento de 2°C/min en una mufla (TERLAB TEM12DR). Esta muestra se etiquetó como ZnO-NO<sub>3</sub>-L para su posterior caracterización.

### **3.3 Síntesis de ZnO como precursor el acetato en ausencia de lirio.**

Para la obtención de nanopartículas de ZnO se usó el método de precipitación utilizado por Samzadeh-Kermani et al., (2016), utilizando el acetato de zinc (ZnC<sub>4</sub>H<sub>6</sub>O<sub>4</sub>, Sigma Aldrich, 98%) como el precursor de zinc. Se pesaron 2.82 g, y se disolvieron en 647 mL de agua desionizada (DI). Posteriormente se mezclaron con una solución de 1.59 g de hidróxido de sodio (NaOH, Meyer, 97%), disueltos en 200 mL de agua DI.

Ambos vasos de precipitado se agitaron a 700 rpm por 5 minutos a temperatura ambiente, seguido de ello, se vertió lentamente la solución de NaOH en la solución de acetato de zinc, finalizado el procedimiento previo, se deja en agitación a 700 rpm a temperatura ambiente durante dos horas.

Finalizado la agitación, la solución se dejó sedimentando por 17 horas, y posteriormente el sobrenadante se decantó cuidadosamente dejando solamente el precipitado, que se lavó con agua desionizada empleando centrifugación. Se secó a 70 °C durante 18 horas en un horno de secado (ECOSHEL 9023A). El material seco se pulverizó y se calcinó a 500°C durante 4 horas con una rampa de 2°C/min en una mufla (TERLAB TEM12DR). El material fue etiquetado como ZnO-Ac para su posterior caracterización.

### **3.4 Biosíntesis de ZnO como precursor el acetato en presencia de lirio.**

Para la obtención de estas nanopartículas se realizó la misma metodología descrita en la sección 3.3, con algunas modificaciones. La solución de acetato de zinc se combinó con

25 mL de una solución diluida de extracto de lirio a 25%(V/V) en un vaso de 1,000 mL. La mezcla se mantuvo bajo agitación constante a 700 rpm durante 2 horas. El precipitado resultante, obtenido mediante el mismo procedimiento descrito en la sección anterior, fue sometido a un tratamiento térmico a 500 °C durante 4 horas, utilizando una rampa de calentamiento de 2 °C/min. El material producido se etiquetó como ZnO-Ac-L para su posterior caracterización.

### 3.5 Capacidad de adsorción y actividad fotocatalítica

Para determinar la capacidad de adsorción del catalizador se tomaron alícuotas de la suspensión de la solución a intervalos determinados utilizando un filtro de nylon de 0.45 µm para posteriormente analizar las muestras por espectroscopía UV-Visible en un equipo Shimadzu UV-2600 en el rango de 200 a 600 nm. La capacidad de adsorción (Q) del catalizador se estimó con la ecuación 9:

$$Q = \frac{C_0 - C}{m} \quad \text{Ecuación 9}$$

Donde Q es la cantidad adsorbida de fenol (mg Fenol/g ZnO),  $C_0$  es la concentración inicial (mg/L), C es la concentración de fenol respecto al tiempo t (mg/L) y m es la concentración del catalizador (g/L) (De Gisi et al., 2016).

La evaluación fotocatalítica del material se realizó mediante la reacción con fenol (25 ppm) para lo cual se colocaron 100 mL de la solución con 100 mg del fotocatalizador en un cristizador de vidrio PYREX de 400 mL. La suspensión se mantuvo en agitación constante (500 rpm) y con burbujeo de aire (230 mL/min) durante 20 min previo a la irradiación. Una vez transcurridos los 20 min para alcanzar el equilibrio adsorción-desorción, se inició la irradiación de la suspensión con una lámpara UV-Visible marca OSRAM Ultra-Vitalux de 300 W, procurando que la lámpara se ajustara en el centro de la suspensión a 15 cm de altura con respecto a la suspensión. Se monitoreó la temperatura de la suspensión la cual se mantuvo por debajo de 34°C. A intervalos definidos de tiempo,

se tomaron alícuotas las cuales se filtraron (filtro de nylon, 0.45  $\mu\text{m}$ ) para su análisis por espectroscopía UV-Vis, siguiendo la desaparición de la banda a  $\lambda=269$  nm.

### **3.6 Determinación de generación radicales hidroxilo por espectroscopía de fluorescencia**

Para la medición de radicales hidroxilos generados por los catalizadores, se procedió con las pruebas de fluorescencia utilizando la metodología descrita por (Ishibashi et al., 2000). Se empleó una solución  $4 \times 10^{-4}$  M de ácido tereftálico, ya que en presencia de radicales hidroxilos forma el ácido 2-hidroxitereftálico, molécula que posee fluorescencia y cuya intensidad puede relacionarse con la cantidad de radicales OH generados. La reacción se realizó empleando las mismas condiciones que para la reacción fotocatalítica sustituyendo la solución del contaminante por la del ácido tereftálico. Durante el proceso de la prueba de fluorescencia se tomaron alícuotas el mismo tiempo determinado que para la reacción fotocatalítica con fenol las cuales se filtraron y analizaron en un espectrómetro Flame-S-XR1-E1, Ocean Optics.

### **3.7 Técnicas de caracterización**

#### **3.7.1 Difracción de rayos X.**

La función de la herramienta XRD es identificar y analizar la fase de un material, en forma de polvo o sólido a partir de muestras inorgánicas, en forma de policristalino y amorfo (Fatimah et al., 2021).

La difracción de rayos X se basa en la interferencia constructiva de rayos X monocromáticos y una muestra cristalina (Bunaciu et al., 2015).

Los fotocatalizadores se analizaron en un equipo D8 Advance marca Bruker axs con radiación  $\text{CuK}\alpha = 1.5406$  Å, que cuenta con un detector ojo de lince y rango de escaneo

$2\theta$  de  $20-70^\circ$  con un paso de 0.020 y un tiempo de 0.4 segundos. Se determinó el tamaño de cristalito empleando la ecuación de Scherrer (ecuación 10).

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta} \quad \text{Ecuación 10}$$

Donde  $D$  es el tamaño de cristalito en nm,  $k$  es la constante del factor de forma y se considera para este trabajo un valor de 0.9,  $\lambda$  es la longitud de onda de los rayos X (1.5406 nm),  $\beta$  es la anchura del pico más intenso a altura media (FWHM) correspondiente a la reflexión de los picos de mayor intensidad y  $\theta$  es el ángulo de difracción en radianes.

### 3.7.2 Espectroscopía UV-Vis por reflectancia difusa

La espectroscopia de reflectancia difusa (DRS por sus siglas en inglés) con un espectrofotómetro UV-visible es una técnica empleada frecuentemente para estudiar las propiedades ópticas de los sólidos (Landi et al., 2022).

La teoría de Kubelka-Munk representa la aproximación más simple para describir las propiedades ópticas de materiales, en los cuales el fenómeno de dispersión de la luz resulta predominante frente al fenómeno de absorción.

La propiedad óptica de interés en el análisis del fotocatalizador es el valor de la banda prohibida ( $E_g$ ), para ello, se utiliza la función de Kubelka-Munk que proporciona una correlación entre la absorción y dispersión (ecuación 11).

$$F(R) = \frac{(1 - R)^2}{2R} = \frac{K}{S}$$

Ecuación 11.

Siendo  $F(R)$  la relación K-M que corresponde a la absorbancia,  $R$  la reflectancia,  $K$  y  $S$  los coeficientes de absorción y dispersión.

Los espectros de reflectancia se recolectaron en un espectrómetro UV-Vis Shimadzu Uv-Vis 2600 con esfera de integración usando como referencia BaSO<sub>4</sub> (98% reflectancia), en un rango de 200 a 800 nm. Los valores de la energía de banda prohibida (E<sub>g</sub>) se estimaron a partir de los espectros de reflectancia empleando el método Kubelka-Munk modificado combinado con la relación Tauc que involucra el coeficiente *n* asociado a las transiciones electrónicas del material semiconductor:

$$(F(R) * hv)^{1/n}$$

Ecuación 12.

Donde, *n* = 2 para transiciones indirectas permitidas; *n* = 3 para transiciones indirectas prohibidas; *n* = 1/2 para transiciones directas permitidas y *n* = 3/2 para transiciones directas prohibidas (López & Gómez, 2012).

Graficando la ecuación 12 como función de la energía del fotón en eV, el valor de la E<sub>g</sub> se obtiene por extrapolación directa con el eje x de la sección lineal del espectro. En el presente trabajo se consideró *n* = 1/2 ya que se sabe que el ZnO tiene transiciones directas permitidas (Bedia et al., 2015).

### 3.7.3 Espectroscopía infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR)

La espectroscopía infrarroja (IR) o infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) tiene un amplio campo de aplicación, desde el análisis de pequeñas moléculas o complejos moleculares hasta el análisis de células o tejidos. La espectroscopía infrarroja se basa en las vibraciones moleculares.

Las muestras obtenidas se analizaron por espectroscopía de infrarrojo por Transformada de Fourier en un espectrofotómetro Nicolet IS50 Thermo Scientific empleando el accesorio de modulo reflectancia total atenuada (ATR) con detector de diamante de 4000 a 400 cm<sup>-1</sup>, usando 64 barridos y una resolución de 8. Los espectros se procesaron empleando el software OMNIC v.9.7.46 y posteriormente en Origin 2021.

#### 3.7.4 Fisisorción de N<sub>2</sub>

La adsorción de gases es de gran importancia para la caracterización de una amplia gama de materiales porosos. De todos los gases y vapores disponibles que pueden utilizarse como adsorbentes, el nitrógeno es el más utilizado.

Se utilizó el equipo Quantachrome Autosorb 3B, el cual, se operó con isothermas de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> a 77 K, con desgasificación de 300°C y finalmente los datos se procesaron en el software AsiQwin.

#### 3.7.5 Dispersión de la luz dinámica (DLS)

Se empleó la dispersión dinámica de luz para medir el tamaño hidrodinámico de las partículas de ZnO en agua preparando dispersiones acuosas (~ 0.1 mg/mL) con agua pura previamente sonicadas por 30 min (sonicador ultrasonic cleaner del modelo KS-8893) usando una celda DTS1060C. Los valores de potencial zeta se determinaron para las mismas suspensiones, empleando dispersión de luz electroforética usando una celda tipo DTS10012. Ambas mediciones se llevaron a cabo en equipo ZetaSizer NS Nanoseries (Malvern instruments), equipado con un detector a 173° y láser de 632.89 nm.

#### 3.7.6 Espectroscopía fotoelectrónica de Rayos-X

La espectroscopía fotoelectrónica de Rayos-X, es una técnica de análisis superficial que proporciona información sobre la composición elemental de las muestras analizadas. Los espectros XPS se obtienen al irradiar una superficie sólida con un haz de rayos X con la energía suficiente para expulsar un electrón de los orbitales atómicos de un elemento y midiendo la energía cinética de dichos electrones. La capacidad de análisis de esta técnica es de unas cuantas capas desde la superficie, aproximadamente 1-10 nm de penetración. Un espectro de fotoelectrones se registra contando los electrones expulsados en un rango de energías cinéticas. Las energías e intensidades de los picos de fotoelectrones permiten la identificación y cuantificación de todos los elementos de la superficie (excepto el hidrógeno).

Los espectros de las muestras erosionadas con un haz de iones de argón acelerados a 3kV, con potencia de 30W se obtuvieron en un equipo modelo K-Alpha, (Thermo Fisher Scientific), equipado con un analizador hemisférico a 180° con una presión de base de  $2 \times 10^{-9}$  mbar. El espectro de amplio barrido se obtuvo con 1 eV/paso, 100 eV de energía.

### 3.7.7 Microscopía Electrónica de Barrido

La microscopía electrónica de barrido es una técnica que permite estudiar morfología y tamaño de las partículas de los materiales. Se fundamenta en el uso de electrones acelerados que viajan a través de un cañón y bombardean la muestra, los electrones secundarios que regresan de la muestra proporcionan información de la topografía del espécimen de análisis.

Por disponibilidad los análisis de las muestras se realizaron en dos equipos diferentes. Las muestras sintetizadas con el extracto de lirio fueron analizadas en un equipo modelo CIQTEK SEM 3200, mientras que las muestras sin extracto se estudiaron en un equipo SEM modelo Phenom XL de la marca Thermo Scientific.

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco.  
México.

## **Capítulo 4. Resultados y discusiones.**

## 4.1 Caracterización de nanopartículas.

### 4.1.1 Difracción de rayos X

Los cristalitas determinan tanto la estructura como el tamaño del material, la influencia del extracto podría ser capaz de alterar alguna característica del cristalito. Para identificarlos, las figuras 3(a) y 3(b) presentan los difractogramas de los materiales ZnO-NO<sub>3</sub> y ZnO-NO<sub>3</sub>-L. En las gráficas, se observan picos de intensidad en los ángulos 31.7°, 34.4°, 36.2°, 47.53°, 56.6°, 62.8°, 66.3°, 67.9° y 69° en un ángulo (2θ), los cuales coinciden con los planos cristalinos reportados en la tarjeta JCPDS No. 36-1451, correspondientes a la estructura cristalina hexagonal tipo wurtzita del ZnO (Durmuş et al., 2019). Estos ángulos representan los planos de difracción de hkl, que son: (1 0 0), (0 0 2), (1 0 1), (1 0 2), (1 1 0), (1 0 3), (2 0 0), (1 1 2) y (2 0 1). Esto indica que los materiales sintetizados contienen cristalitas de ZnO con una morfología wurtzita. Además, se observa que la adición del extracto de lirio acuático no altera la fase wurtzita del material evidenciado que los fitocompuestos del extracto no modifican la fase del ZnO, sin embargo, la intensidad de los picos en los difractogramas sugiere una posible alteración en el tamaño de los cristalitas, el cual se calculó utilizando la ecuación de Scherrer.

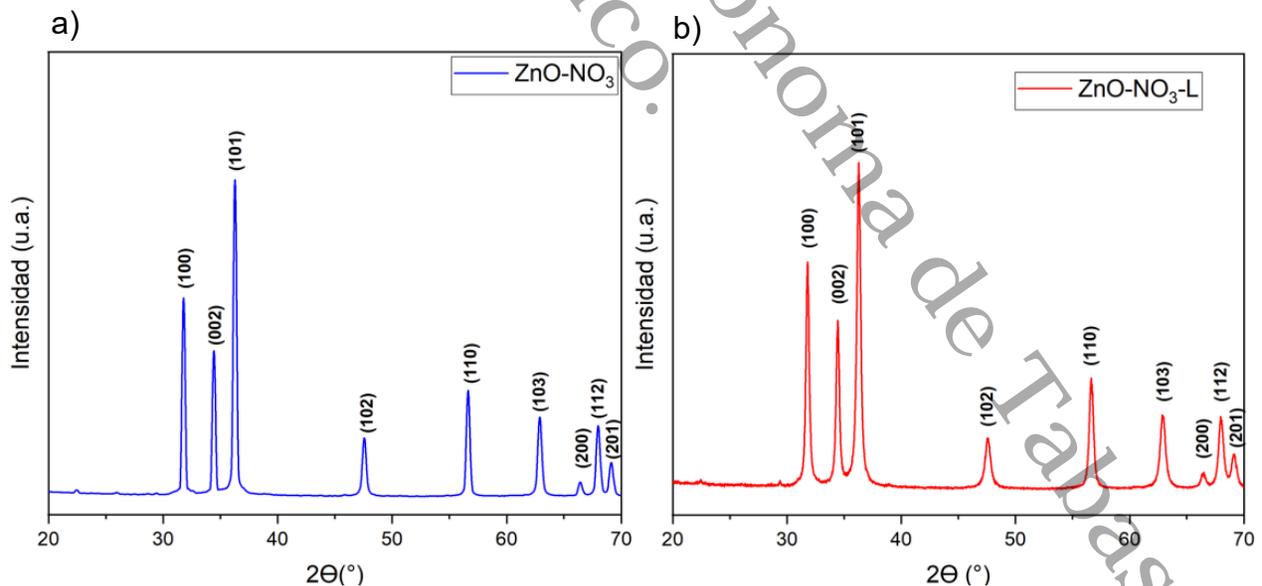


Figura 3. Difractograma de ZnO teniendo el nitrato de zinc como precursor. a) sin extracto de lirio acuático, y b) con extracto de lirio acuático.

Para poder complementar lo dicho anteriormente, se toma el plano de reflexión (1 0 1) por ser el de mayor pico de reflexión en las muestras obtenidas. En las Tablas 2 y 3, se presentan los valores resultantes para ZnO-NO<sub>3</sub> y ZnO-NO<sub>3</sub>-L a partir de la ecuación de Scherrer.

Tabla 2. Tamaño cristalito (1 0 1) para el material ZnO-NO<sub>3</sub>.

<b>2θ</b>	<b>FWHM</b>	<b>Tamaño de cristalito (nm)</b>
36.2650	0.2352	32.0841

Tabla 3. Tamaño cristalito (1 0 1) para el material ZnO-NO<sub>3</sub>-L

<b>2θ</b>	<b>FWHM</b>	<b>Tamaño de cristalito (nm)</b>
36.2650	0.3856	19.5717

Efectivamente la presencia de extracto de lirio en el fotocatalizador altera el tamaño de los cristalitos como se había comentado anteriormente en las intensidades de los picos, la disminución de 32.0841 nm a 19.5717 nm podría deberse a una modificación al momento de la formación de los cristalitos durante la síntesis debido al empleo de los agentes reductores y de recubrimiento proveniente del extracto de lirio acuático, los cuales, lograron el suprimir el crecimiento de estos cristalitos, de igual forma la sustitución de los átomos de Zn y/o O en la estructura cristalina del ZnO, generando así una segregación debido a la presencia de átomos de carbono dopante en el límite de los granos actuando como barrera evitando así al contacto entre estos granos y con ello su crecimiento (Yashni et al., 2019).

Para profundizar más sobre el impacto que tiene el extracto sobre el material, se observa en la figura 4 un difractograma comparativo ampliado en la región de 35-37° ( $2\theta$ ) de ambos materiales, esta comparativa demuestra el efecto que tiene el extracto en las intensidades de los picos, que como se observa en las tablas anteriores hay una disminución de los tamaños por lo que se presenta un ensanchamiento de los picos para el material, tal y como se ha discutido con anterioridad en la literatura (Mulyatun et al., 2021). Por ello, los resultados obtenidos en este trabajo difieren ligeramente de otros métodos como el químico, donde se ha reportado valores promedio de 41.3 nm considerando los planos (1 0 0) y (0 0 2) para el ZnO sin presencia de extracto (Perillo et al., 2018a), pero cuando se trata de ZnO con presencia de extracto como *Hagenia abyssinica*, el cual, obtuvo un tamaño de 27 nm teniendo como plano de referencia el pico (1 0 1), que bien, presenta tamaño de cristalito mayor que el obtenido en este proyecto con extracto de lirio acuático (*Eichhornia crassipes*). (Zewde & Geremew, 2022a).

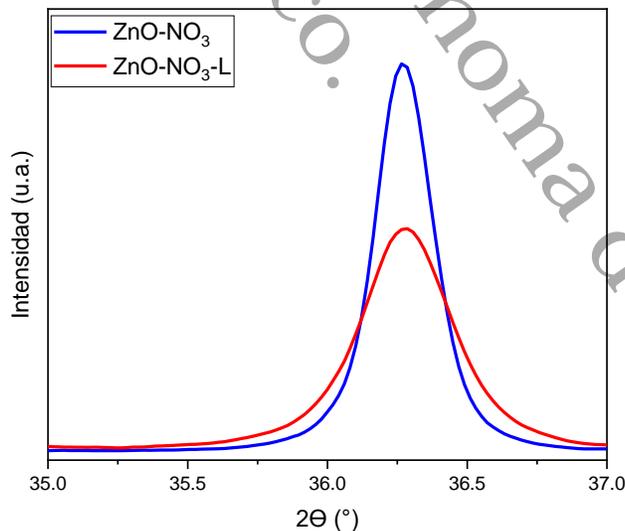


Figura 4. Comparación de la intensidad del pico de mayor intensidad para los materiales como precursor el nitrato de zinc.

En las figuras 5(a) y 5(b) se presentan los difractogramas de los fotocatalizadores de ZnO sintetizados con acetato de zinc como agente precursor también en ausencia y presencia de extracto de lirio acuático. En los difractogramas mencionados anteriormente se determinó que el material posee una estructura hexagonal wurzita, ya que los picos localizados en los ángulos  $31.7^\circ$ ,  $34.4^\circ$ ,  $36.2^\circ$ ,  $47.53^\circ$ ,  $56.6^\circ$ ,  $62.8^\circ$ ,  $66.3^\circ$ ,  $67.9^\circ$  y  $69^\circ$  en el ángulo ( $2\theta$ ) coinciden con lo reportado por la tarjeta JCPDS No. 36-1451, se observa nuevamente que el extracto de lirio no influye en la fase del fotocatalizador porque coinciden con los índices de Miller (1 0 0), (0 0 2), (1 0 1), (1 0 2), (1 1 0), (1 0 3), (2 0 0), (1 1 2) y (2 0 1) y no se observa desplazamiento ni presencia de algún otro pico. Sin embargo, se observa un ligero ensanchamiento de los picos de difracción, por ello se realizará la determinación de tamaño de cristalito nuevamente con la ecuación de Scherrer, el cual para el tamaño promedio de cristalito se consideró nuevamente el pico de mayor intensidad (1 0 1) los cuales se muestran en las tablas 4 y 5.

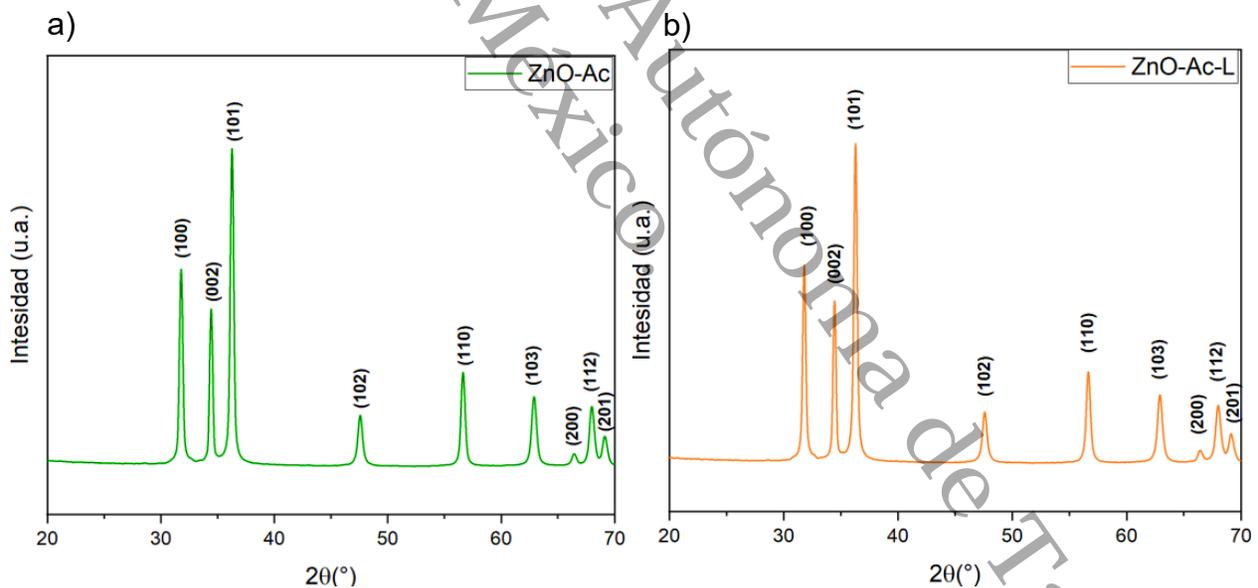


Figura 5. Difractogramas de ZnO con acetato como precursor a) sin extracto y b) con extracto de hojas de lirio acuático.

Acorde a los resultados obtenidos (Tablas 4 y 5) se puede observar que el extracto de lirio influye en el tamaño de los cristalitas de los materiales generando en estas una reducción en sus tamaños que es atractivo para el empleo en la fotocatalisis ya que

emplea un aumento en el área superficial-volumen que esto se puede traducir en mayor presencia de área activas (Solis-Casados et al., 2022).

Tabla 4. Tamaño de cristalito (1 0 1) para el fotocatalizador ZnO-Ac.

$2\theta$	FWHM	Tamaño de cristalito (nm)
36.2650	0.3392	22.2483

Tabla 5. Tamaño de cristalito (1 0 1) para el fotocatalizador ZnO-Ac-L.

$2\theta$	FWHM	Tamaño de cristalito (nm)
36.2855	0.3028	22.0082

En la literatura se ha abordado este tema y se han determinado tamaños de cristalito por vía de diferentes métodos de síntesis como es el método químico para la obtención de ZnO utilizando el acetato como agente precursor, el cual, obtuvo tamaño de cristalito promedio de 46 nm y en otro estudio utilizando el método de sol-gel obtuvieron tamaño de cristalito de 31.3 nm, teniendo que el método de precipitación es la metodología que brinda tamaño de cristalito menor (Perillo et al., 2018b; Limón-rocha et al., 2022).

En la literatura también aborda estudios del material con presencia de algún extracto, tal es el caso del uso de hojas de betel (*Piper betle*) utilizado para la obtención de ZnO, reportando un tamaño de cristalito promedio de 50 nm o el caso del uso de hoja de *C. sativum* obteniendo ZnO con tamaño de cristalito de 55.13 nm cuando el material fue tratado térmicamente hasta 500 °C, teniendo valores cercanos con las hojas de betel (Rajesh et al., 2016; Yashni et al., 2019).

Para un mayor análisis del efecto del extracto en las intensidades de difracción en la figura 6 se realiza la comparación de los picos de mayor intensidad de las muestras, es decir, el plano (1 0 1) de ZnO-Ac y ZnO-Ac-L, en la cual no se observa el ensanchamiento visto en el material utilizando nitrato como precursor, pero se nota el encogimiento de sus

picos, esto sugiere que la cantidad de extracto utilizado durante la síntesis no contaba con la concentración suficiente para lograr tal efecto.

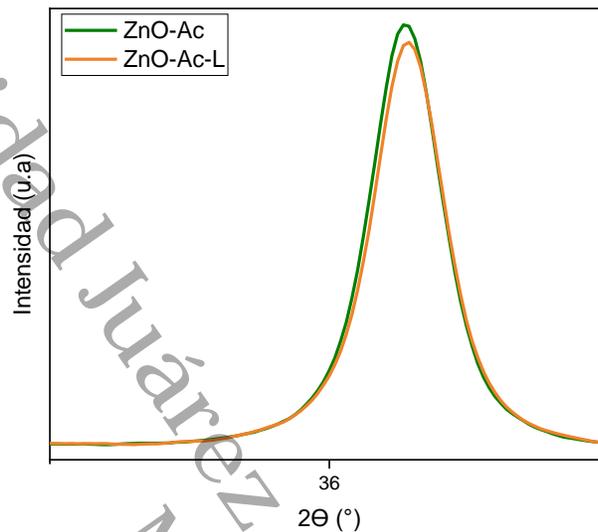


Figura 6. Comparación del pico de mayor intensidad obtenidas de los fotocatalizadores ZnO-Ac y ZnO-Ac-L.

#### 4.1.2 Espectroscopía UV-Vis por reflectancia difusa

Los espectros UV-Vis del ZnO obtenido a partir de nitrato se presenta en la figura 7. En ellos se observa un borde, característico del semiconductor, el cual está relacionado con el valor de la energía necesaria para que el electrón perteneciente a la banda de valencia al ser excitado salte hacia la banda de conducción. A partir de los espectros de reflectancia difusa, se estimó la  $E_g$  de los materiales mediante la ecuación Tauc, el cual, mediante la extrapolación de la línea sobre el borde se determina el valor de la banda prohibida (band gap), el valor obtenido en ambos casos fue de 3.27 eV.

Este valor, presenta ligeras diferencias con respecto a los valores de otras rutas de obtención de las nanopartículas, empleando la misma metodología, aunque se encuentra en el rango de valores reportados para el ZnO (Daou et al., 2017).

Estas diferencias también se ven en los fotocatalizadores obtenidos con otros extractos, tal es el caso del extracto de *Corymbia citriodora*, el cual, es utilizado para la degradación

de tintes, donde se ha reportado un valor de banda prohibida de alrededor de 3.07 eV, que es menor en comparación del material sintetizado en este trabajo (Zheng et al., 2015).

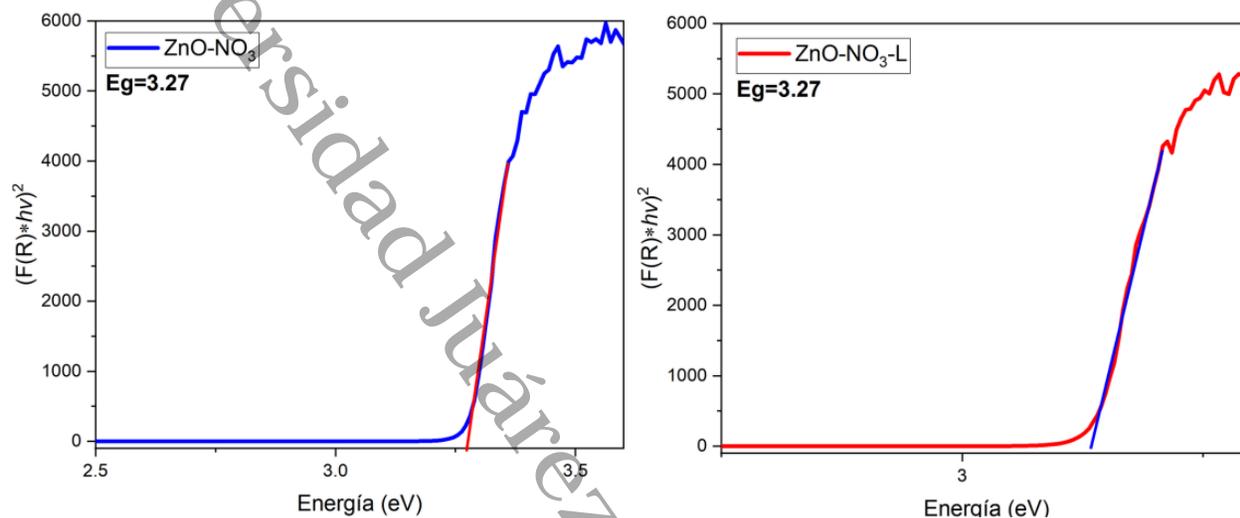


Figura 7. Gráficas de Tauc y la determinación de la banda prohibida por el método Kubelka-Munk para los fotocatalizadores con nitrato como precursor. a) en ausencia de extracto de lirio y b) en presencia de extracto de lirio.

En la figura 8 se muestran las gráficas de Tauc para los catalizadores ZnO-Ac y ZnO-Ac-L, los cuales presentan valores semejantes en la banda prohibida que se reportaba anteriormente en los catalizadores con nitrato de zinc como precursor, es decir, poseen valores de 3.276 y 3.274 eV respectivamente. Nuevamente se confirma que la presencia de extracto de lirio no afecta las propiedades ópticas de los catalizadores sintetizados. Se ha reportado que esta propiedad óptica puede o no verse afectada con la presencia de extractos, ya que se ha reportado con las nanopartículas de ZnO con acetato como precursor y utilizando el método de precipitación, obtiene valores de 3.30 eV, los cuales, no difiere en gran medida con lo obtenido por el mismo método, sin embargo, para extractos como *Cyanometra ramiflora*, puede llegar afectar el valor de la banda prohibida, teniendo un valor de 3.44 eV, al realizarlo por el mismo método que el aquí reportado (Daou et al., 2017) (Varadavenkatesan et al., 2019).

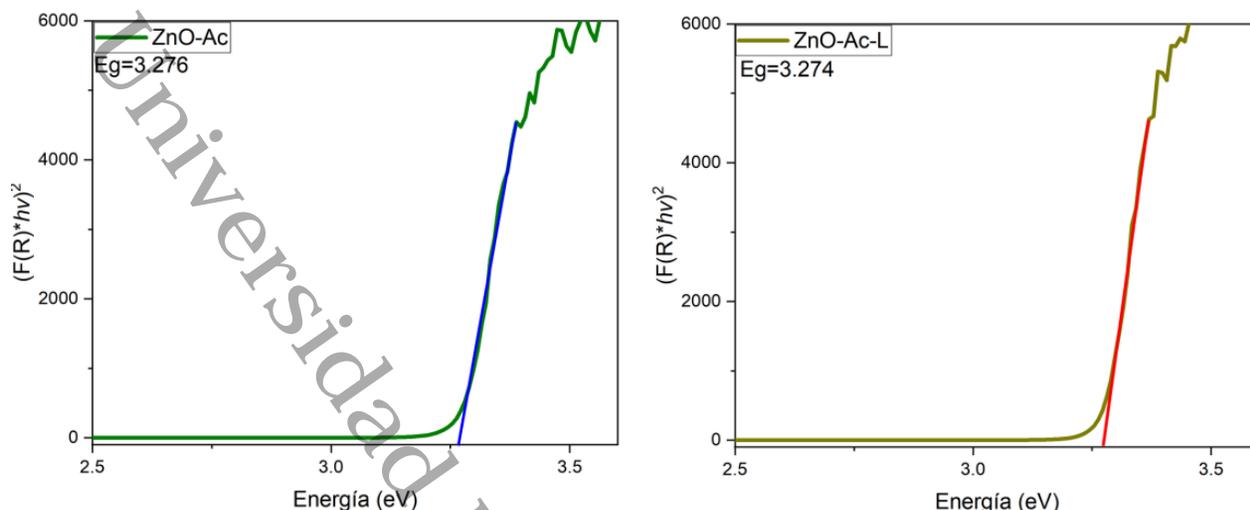


Figura 8. Gráficas de tauc y determinación de la banda prohibida por el método Kubelka-Munk para los fotocatalizadores con acetato como precursor. a) en ausencia de extracto de lirio y b) en presencia de extracto de lirio.

#### 4.1.3 Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR)

Los espectros obtenidos para las muestras ZnO-NO<sub>3</sub> y ZnO-NO<sub>3</sub>-L se muestran en la figura 9, en donde se observan bandas localizadas a 3422 cm<sup>-1</sup> en ambos fotocatalizadores, las cuales se atribuyen a la presencia de enlaces OH que se puede deber a la presencia de agua fisisorbida en la superficie del catalizador (Manohar et al., 2021). Además, para el ZnO-NO<sub>3</sub> se observa en 1470 cm<sup>-1</sup> una banda adicional que puede deberse a la presencia de carbonato, posiblemente de restos de la reacción (An et al., 2012; Nagaraju et al., 2017). Las bandas centradas en 853 y 698 cm<sup>-1</sup> se deben a la presencia de enlaces Zn-OH y Zn-O, respectivamente (Manohar et al., 2021; Kaur et al., 2022). Finalmente, a 507 cm<sup>-1</sup> y 464 cm<sup>-1</sup> se observan bandas vibracionales, que nuevamente se debe a la presencia de enlaces de zinc y oxígeno (Getie et al., 2017).

Los grupos funcionales presentes en las nanopartículas de ZnO-NO<sub>3</sub>-L muestran que no todos los compuestos provenientes del extracto de lirio se desprendieron del catalizador posterior al tratamiento térmico, además, esto puede explicar el porqué, los tamaños de cristalitos se ven afectados.

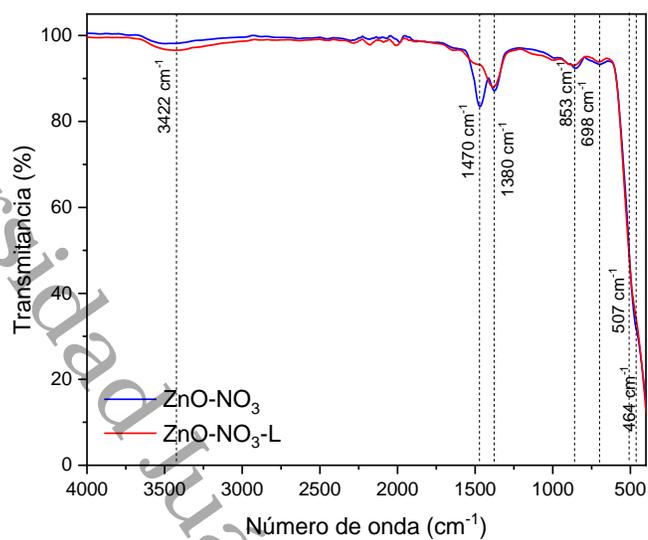


Figura 9. Espectro infrarrojo de los fotocatalizadores de ZnO utilizando como precursor nitrato de zinc, en presencia y ausencia de extracto de lirio.

Para un posterior ciclo de fotoactividad, los catalizadores tienden a adsorber moléculas que participan en la degradación del compuesto contaminante, y es de especial interés conocer estas moléculas para la confirmación el proceso de la fisisorción en la superficie de las moléculas.

Para los fotocatalizadores de ZnO obtenidos a partir de acetato de zinc se presentan diferentes bandas de vibraciones en el espectro infrarrojo mostrado en la figura 10. Se aprecia una banda de vibración situada en la longitud de onda de  $3450\text{ cm}^{-1}$  atribuible a la presencia de enlaces O-H, que se puede explicar debido a la presencia de humedad o agua en la superficie del fotocatalizador. Posterior a ese enlace, centrada en  $1520\text{ cm}^{-1}$  se tiene una señal que se puede atribuir a la presencia de enlaces -COOH (Davar et al., 2015), que pueden provenir de interacciones entre los fitocompuestos y el ion acetato, que posteriormente con el calentamiento se condensan disminuyendo sus cadenas alifáticas. Además, se observa una banda en números de onda de  $1320\text{ cm}^{-1}$ , atribuida también a las trazas del extracto (Uyen Doan Thi et al., 2020). Finalmente, las bandas localizadas a  $860\text{ cm}^{-1}$ ,  $556\text{ cm}^{-1}$  y  $458\text{ cm}^{-1}$ , indican la presencia de enlaces de Zn-OH

y ZnO, respectivamente, confirmando así que se trata del material esperado (Fakhari et al., 2019; López-López et al., 2022; Zewde & Geremew, 2022b).

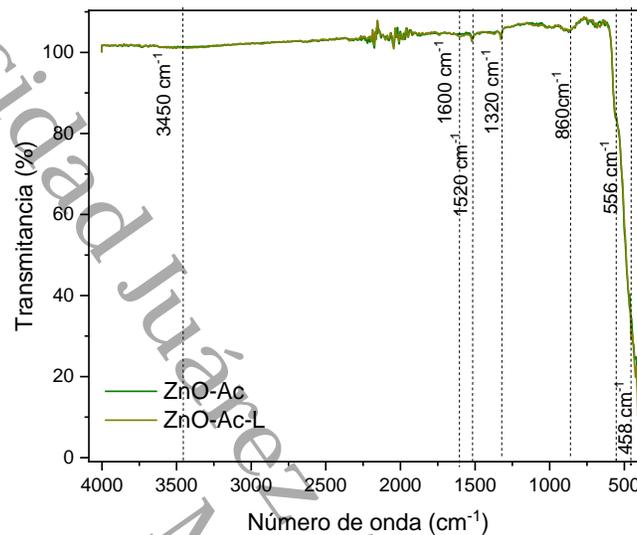


Figura 10. Espectro infrarrojo de fotocatalizadores de ZnO utilizando como precursor acetato de zinc, en presencia y ausencia de extracto de lirio.

#### 4.1.4 Espectroscopía de fotoelectrones de rayos X

La técnica XPS se realizó con el fin de determinar los elementos presentes en la superficie de los fotocatalizadores, así como su estado de oxidación, el cual, es importante para determinar la influencia del extracto en la estructura del ZnO, así como para determinar alteraciones en los materiales por las trazas de los compuestos provenientes del extracto. En la figura 11 se presentan los espectros de barrido elemental (*the elemental survey scan spectrum*) para los materiales tanto en presencia como en ausencia de extracto de lirio. Para el material ZnO con precursor de nitrato de zinc se puede apreciar la presencia de sodio (Na) propio al precursor y sus posibles trazas en el material.

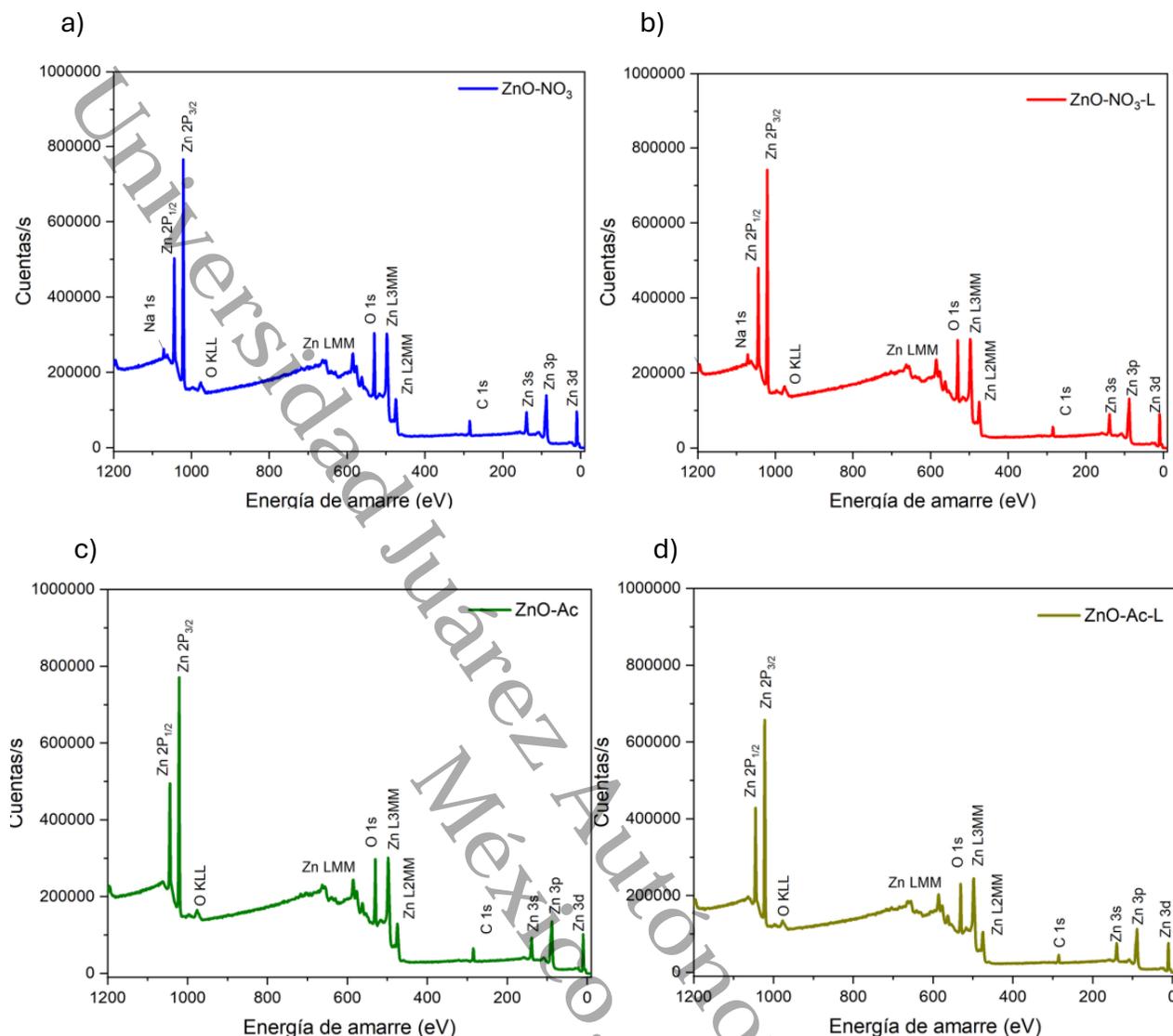


Figura 11. Espectro de barrido amplio para todos los materiales y su respectiva identificación de los elementos presentes en los fotocatalizadores: a) ZnO-NO<sub>3</sub>, b) ZnO-NO<sub>3</sub>-L, c) ZnO-Ac y d) ZnO-Ac-L.

La figura 12 muestra el espectro de alta resolución del orbital 2p del zinc, el cual permite determinar el estado de oxidación en el que se encuentra este elemento en el material. Para el fotocatalizador ZnO-NO<sub>3</sub> se observan dos picos pronunciados (figura 12(a)), los cuales, poseen valores de energía de amarre (BE) de 1021.15 eV y 1044.24 eV, que coinciden con las energías de los orbitales 2p<sub>1/2</sub> y 2p<sub>3/2</sub> del zinc confirmando que el material contiene especies Zn<sup>2+</sup>. En el caso del material ZnO-NO<sub>3</sub>-L en su respectivo espectro (figura 12(b)) los picos se localizan a 1021.18 y 1044.27 eV, indicando también la presencia de Zn<sup>2+</sup> asociado al ZnO. El espectro del material ZnO-Ac (figura 12(c))

exhibe señales en valores de energías de amarre (BE, *Binding Energy*) de 1021.45 y 1044.54 eV, observándose ligero desplazamiento con respecto al de los materiales de nitrato. Mientras que para el ZnO-Ac-L (figura 12(d)) las señales se localizan centradas en 1021.39 eV y 1044.4. Las diferencias entre estas señales, para los cuatro materiales sintetizados son cercanos a 23 eV, coincidente con valores reportados para zinc en forma de ZnO (Biesinger et al., 2010; Yang et al., 2017; H. Zhou & Li, 2005).

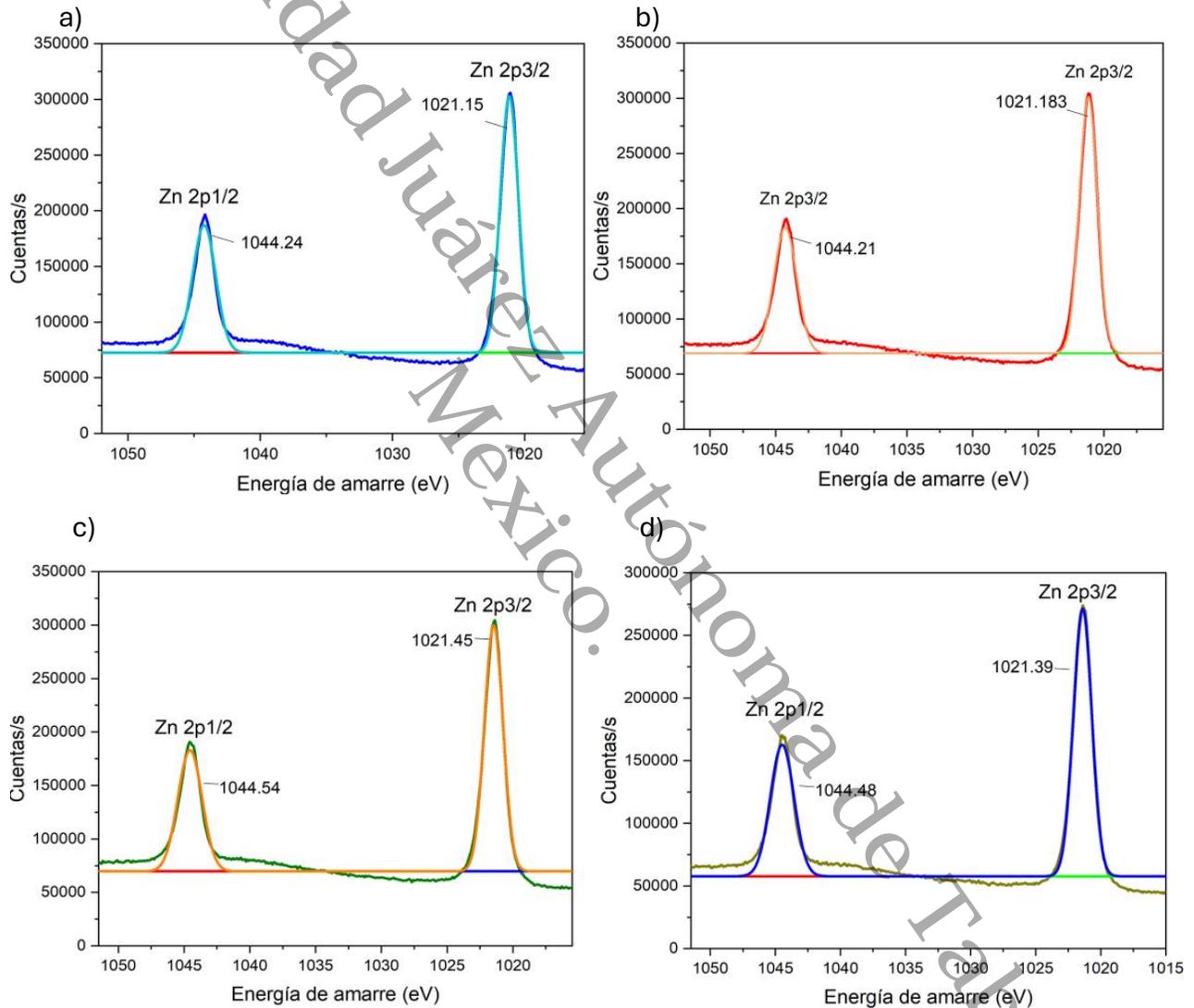


Figura 12. Espectro de alta resolución de la región 2P del elemento zinc para los materiales a) ZnO-NO<sub>3</sub>, b) ZnO-NO<sub>3</sub>-L, c) ZnO-Ac y d) ZnO-Ac-L

El espectro del orbital 1s del oxígeno permite identificar las diferentes especies de oxígeno que hay en el material. Para el ZnO-NO<sub>3</sub> (figura 13(a)) se observa la banda a 529.85 que exhibe un hombro a 531.33 eV, estos valores sugieren la presencia iones O<sup>-2</sup> perteneciente al óxido de zinc. Dicho elemento es identificado como Zn (II) propios de la estructura wurzita, la otra señal sugiere la presencia de oxígeno como carbonato (C=O) o vacancia de oxígeno. Para el material con presencia de extracto de lirio, es decir, ZnO-NO<sub>3</sub>-L (figura 13(b)) las señales se observan a valores de energía de amarre de 529.87 y 531.14 eV, estos valores sugieren nuevamente la presencia de enlaces Zn-O y carbonatos en el material, aunque pequeñas variaciones en la intensidad y ancho pueden sugerir también la presencia de enlaces C-O de los residuos orgánicos o vacancia de oxígenos.

El espectro del oxígeno para el ZnO-Ac (figura 13(c)) presenta una banda con forma similar a los anteriores, centradas en 530.11 y 531.21 eV, dichos valores representan enlaces de Zn-O y la presencia de enlace hidroxilo superficiales o vacancias. En el espectro del material con extracto de lirio ZnO-Ac-L (figura 13(d)) se observa nuevamente el pico con forma asimétrica identificándose bandas en 530.05 y 531.49 eV (Al-Gaashani et al., 2013; Beamson & Briggs, 1992; Primo et al., 2020).

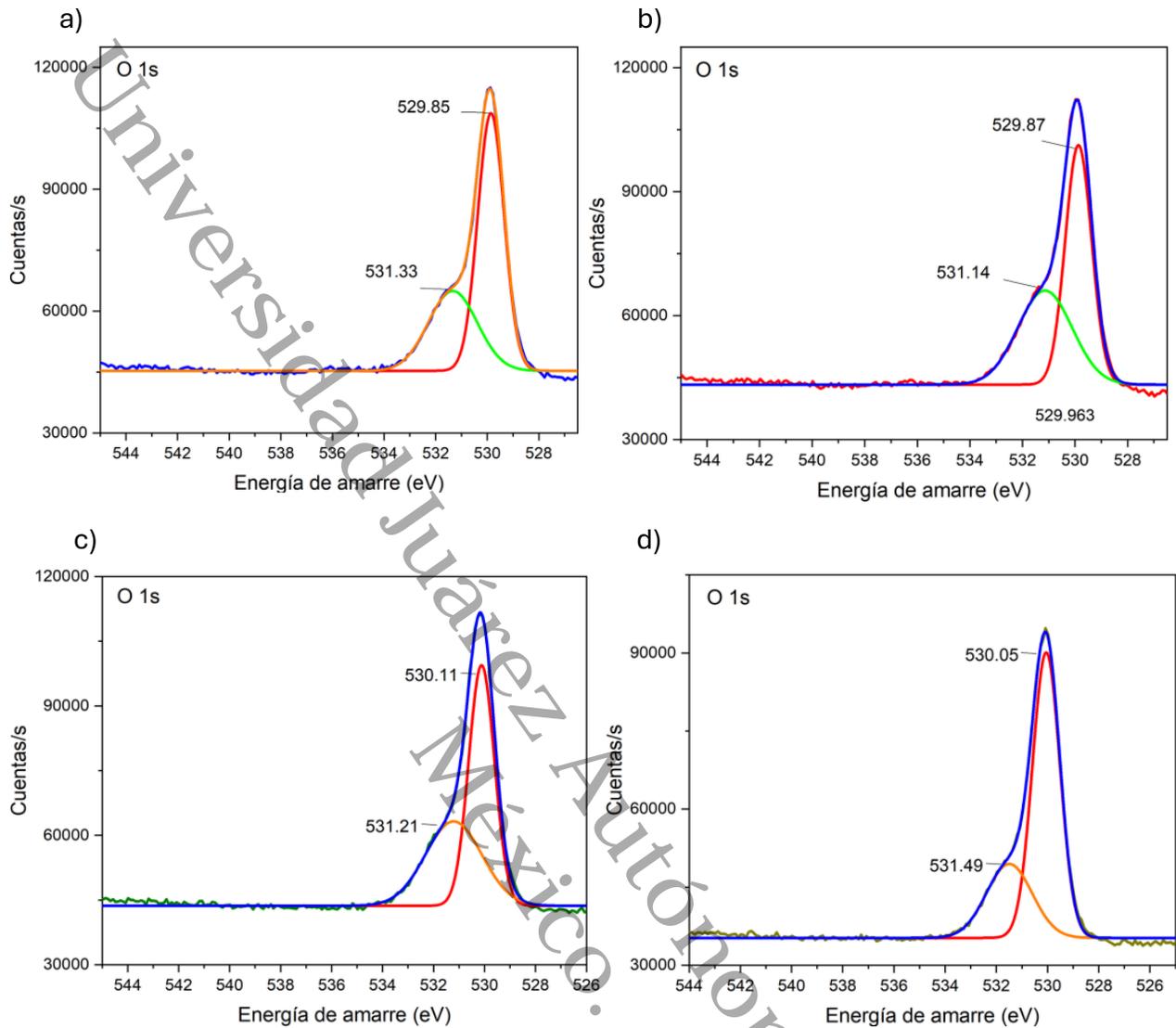


Figura 13. Espectro de alta resolución de la región 1s del elemento oxígeno para todos los materiales: a) ZnO-NO<sub>3</sub>, b) ZnO-NO<sub>3</sub>-L, c) ZnO-Ac y d) ZnO-Ac-L.

Las propiedades del ZnO se pueden ver afectadas en la composición de sus redes, ya que existen defectos o impurezas que le puede otorgar propiedades que se puede utilizar de manera favorable. Una de esta impureza que es útil en la fotocatalisis son los vacantes de oxígeno, el cual, ayuda en la absorción de luz visible.

En un análisis cuantitativo, en la tabla 6, se observa las áreas positivas que presenta el oxígeno en la superficie del fotocatalizador, donde se observa que el área

correspondiente al pico del oxígeno en el catalizador de ZnO-NO<sub>3</sub> es menor que el ZnO-NO<sub>3</sub>-L, esto nos puede ayudar a identificar que el material en ausencia de extracto de lirio es el que presenta mayores vacancias de oxígeno, de la misma manera se concluye que los fitocompuestos puede otorgar átomos de oxígeno de alguna molécula de cadena corta que puede generar un enlace los suficiente fuerte para evitar su desprendimiento en el tratamiento térmico, además, esto también explicaría la poca degradación del fenol, debido a que la presencia de ciertos componentes provenientes de la condensación de los compuestos orgánicos inactiva la superficie del ZnO e incluso puede influir en absorción de luz visible o bien en la recombinación del para electrón-hueco (Nevárez-Martínez et al., 2017; Hailili et al., 2018).

Tabla 6. Área de los picos del espectro del oxígeno 1s de cada material.

Material	Área (P)
ZnO-NO <sub>3</sub>	132,102.14
ZnO-NO <sub>3</sub> -L	136,831.68
ZnO-Ac	108,914.19
ZnO-Ac-L	128,917.69

La región 1s del carbono puede determinar la presencia de carbón perteneciente en la superficie del material y con ello evaluar la posible alteración en la composición química del material cuando este se encuentra en presencia de extracto de lirio. Para el fotocatalizador ZnO-NO<sub>3</sub> (figura 14(a)) se observan un pico compuesto por señales identificables en 284.81, 286.64 y 289.00 eV, los cuales se atribuyen a los enlaces C-C del carbono espurio, C-O y C=O del carbonato.

Para el material ZnO-NO<sub>3</sub>-L el espectro respectivo (figura 14(b)) presenta picos con valores de energía de amarre muy próximos a los reportado por el material sin extracto, a 284.77, 286.38 y 288.97 eV.

El mismo comportamiento se observa para los fotocatalizadores que cuentan con el acetato como precursor, en el cual, el material ZnO-Ac se observa en el espectro (figura 14(c)) un pico pronunciado y bandas cercanas ubicados en 284.82, 286.61 y 288.79 eV

sugiriendo residuos del acetato. Para el ZnO-Ac-L la intensidad que presenta el pico y las bandas en su espectro (figura 14(d)) cuyos valores de BE son respectivamente 284.76, 286.54 y 287.14 eV, lo cual, se puede sugerir la presencia de carbón residual propio del extracto de lirio (Barr & Seal, 1995; Miller et al., 2002; Saif et al., 2019).

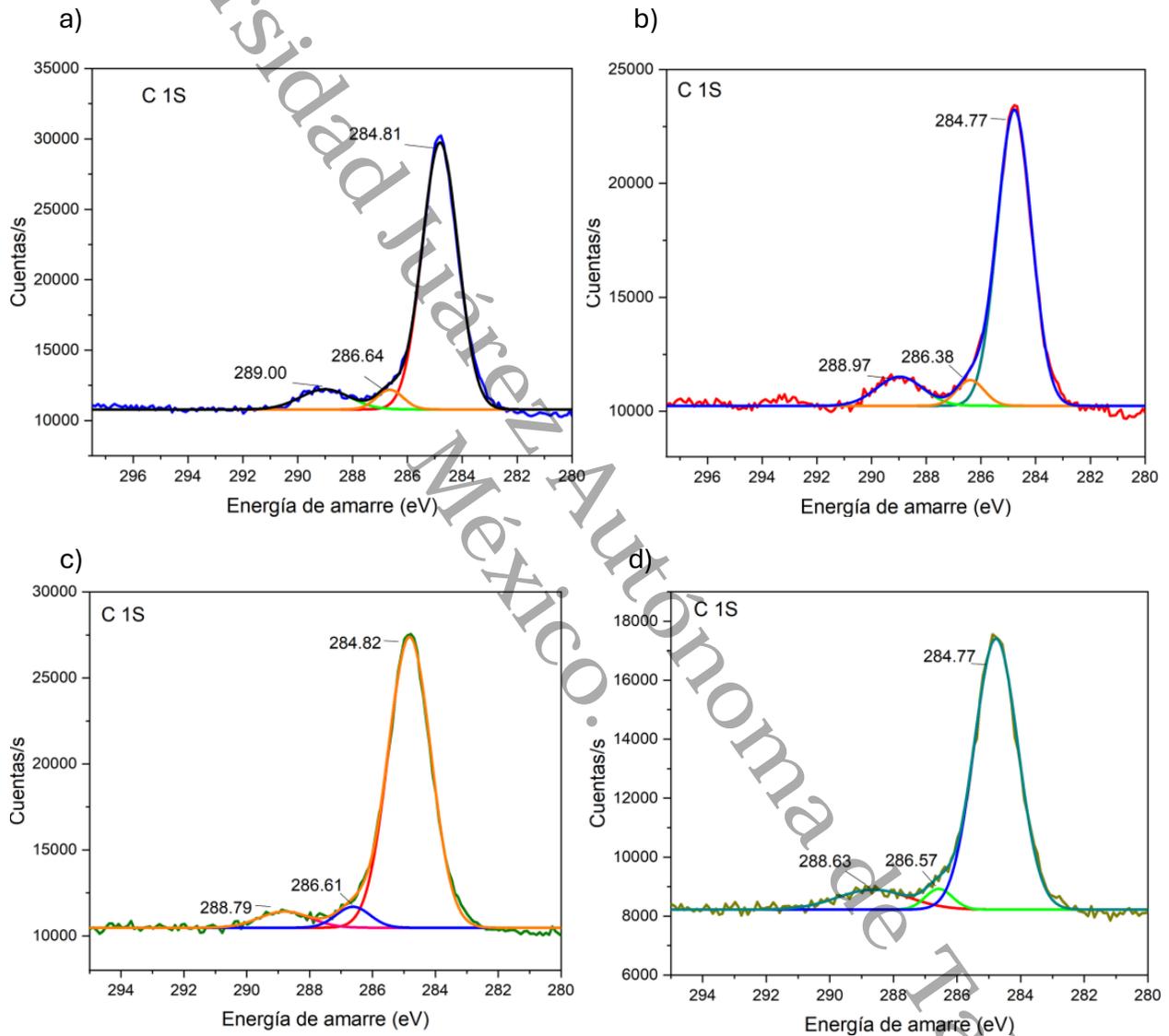


Figura 14. Espectro de alta resolución de la región 1s del elemento carbono para todos los materiales: a) ZnO-NO<sub>3</sub>, b) ZnO-NO<sub>3</sub>-L, c) ZnO-Ac y d) ZnO-Ac-L.

En la tabla 7 se muestran los valores relativos de área bajo la curva al integrar el pico del espectro. Se observa que los materiales preparados con el extracto de lirio muestran una intensidad ligeramente menor en comparación del material sin extracto, debido a posiblemente algunas trazas de los fitocompuestos o polifenoles pertenecientes al extracto que quedan en la superficie no se encuentran tan fuertemente enlazadas y se remueven al erosionar la muestra antes del análisis.

Tabla 7. Área del carbono en los materiales y su porcentaje atómico en la superficie.

Material	Área (CPS*eV)	% atómico
ZnO-NO <sub>3</sub>	36,247.82	27.84
ZnO-NO <sub>3</sub> -L	25,324.72	20.81
ZnO-Ac	32,704.7	25.75
ZnO-Ac-L	18,413.86	18.20

#### 4.1.5 Microscopía electrónica de barrido (MEB)

La técnica empleada permite la determinación y análisis de la morfología de los materiales. Adicionalmente, facilita la caracterización del tamaño de las partículas de cada uno de ellos, así como la evaluación del impacto del extracto de lirio sobre dichos materiales. En la figura 15 se pueden observar partículas agregadas entre sí, la razón de ello se puede deber a las condiciones de las partículas para reducir la energía de la superficie y aumentar la estabilidad a través de un proceso termodinámico, lo que provoca una gran formación de agregados. Además, las partículas poseen una gran superficie, lo que genera un aumento en la frecuencia de colisión, en consecuencia, hay una mayor agregación, lo cual impide determinar la morfología correspondiente a las partículas más pequeñas que están en el material, sin embargo, se puede ver que tales partículas poseen valores de tamaño nanométrico (D. Zhou & Keller, 2010).

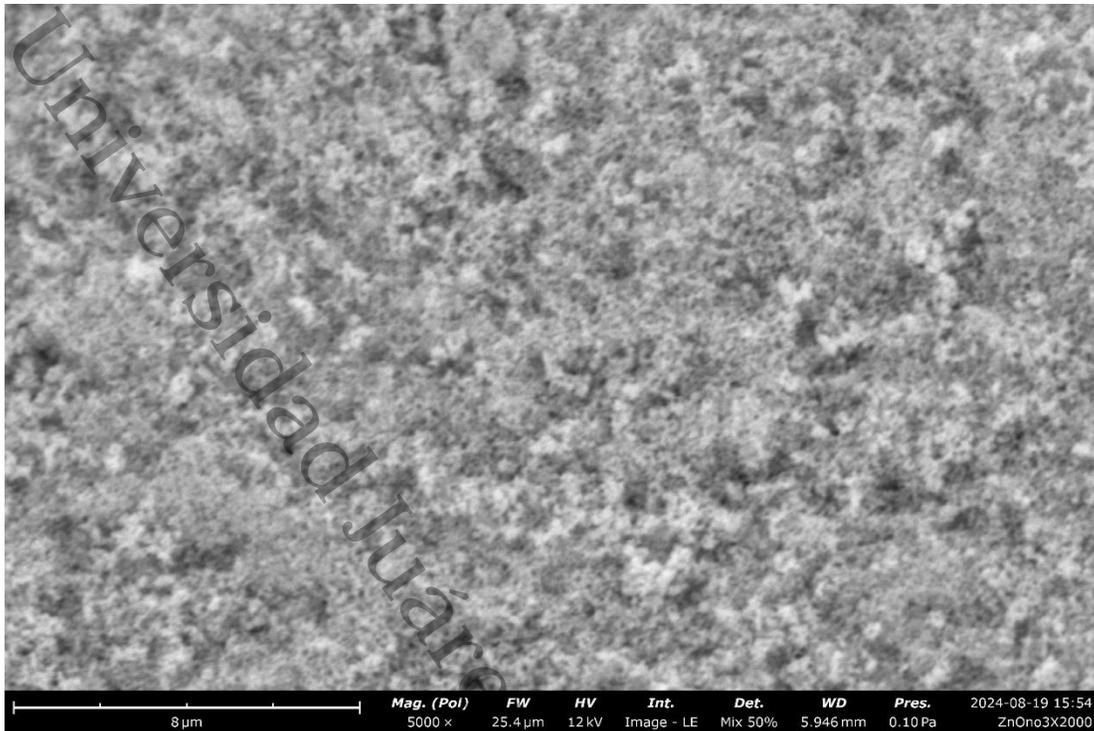


Figura 15. Micrografía SEM para el fotocatalizador ZnO con precursor el nitrato de zinc.

La figura 16 corresponde a la micrografía realizada por el equipo de microscopio de barrido modelo CIQTEK SEM 3200 para el material ZnO-NO<sub>3</sub>-L, en ella se aprecian partículas con tamaño promedio de 44.24 micrómetros cuya morfología es indefinida debido a la aglomeración de pequeñas partículas que es típico de las biosíntesis de las nanopartículas. Esto se atribuye al hecho de que las nanopartículas obtenidas por biosíntesis poseen una mayor área superficial, además de afinidad duradera entre estas partículas, lo que causa agregación o aglomeración (Sundrarajan et al., 2015).

En la literatura, se ha reportado dicho comportamiento en la síntesis nanopartículas mediante co-precipitación, utilizando extracto de las hojas *Laurus nobilis*, donde las partículas del extracto tienden a aglomerarse en forma de flor (Fakhari et al., 2019).

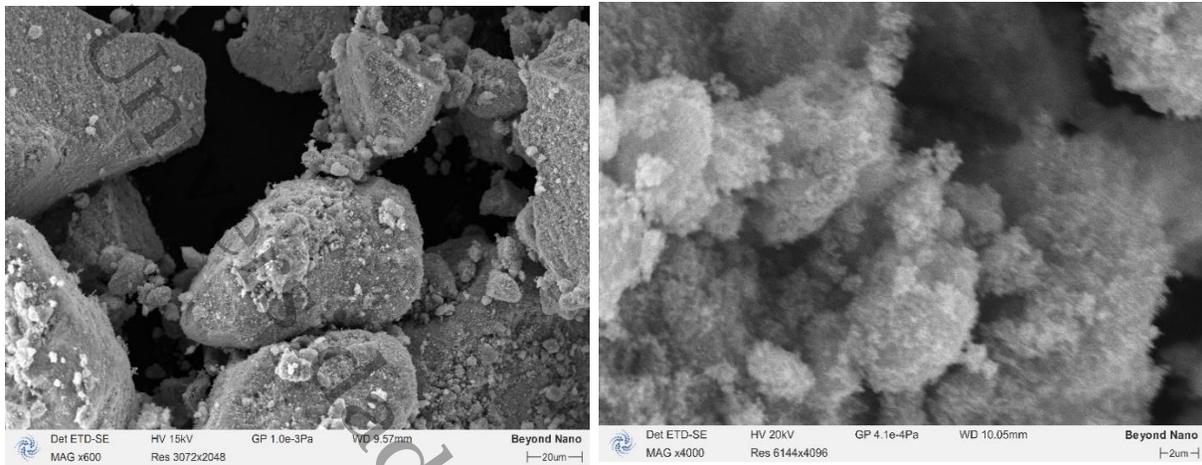


Figura 16. Micrografía SEM para el fotocatalizador ZnO con precursor el nitrato de zinc en presencia de extracto de lirio.

En la figura 17 se presenta la micrografía realizada por el equipo de microscopio de barrido modelo Phenom XL (de la marca Thermo Scientific) del material de ZnO-Ac en ella se identifica partículas con morfología indefinida que poseen tamaños variados perteneciente a la escala micrométrica debido nuevamente a la agregación de las nanopartículas las cuales se deduce que poseen tamaños promedio del orden nanométrico; además, las partículas presentan poros superficiales.

En la literatura se encuentran resultados que difieren a los obtenidos debido a las diferentes metodologías empleadas, ya que por ejemplo realizando el método de precipitación las partículas obtenidas poseen un tamaño estrecho con un tamaño medio de 25 nm y predominando la morfología de prisma cónico (>60%) utilizando como precursor acetato de zinc (Pourrahimi et al., 2014).

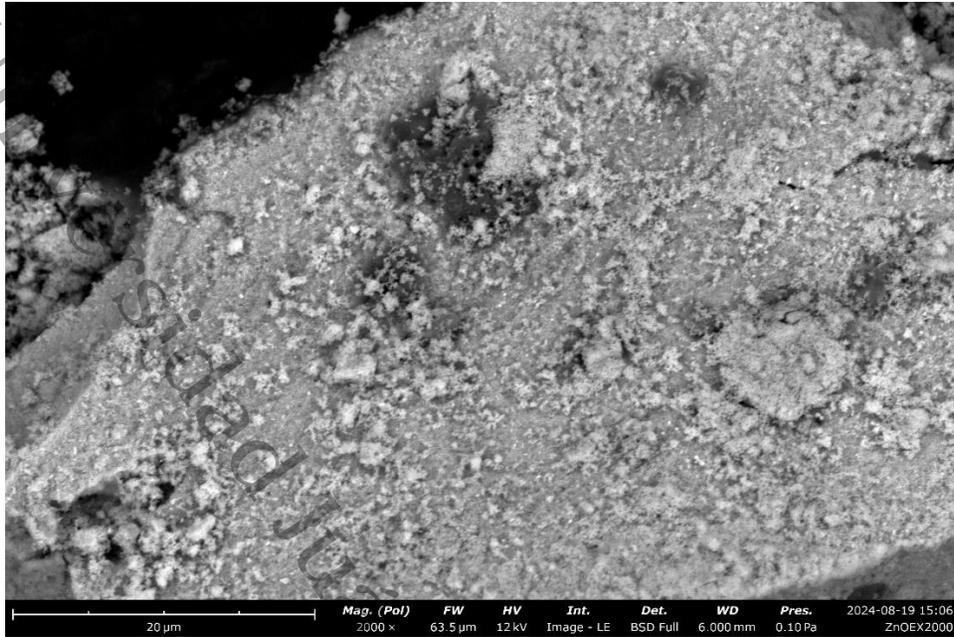


Figura 17. Micrografía SEM para el fotocatalizador ZnO con precursor el acetato de zinc.

La figura 18(a), muestra la micrografía tomada con un microscopio de barrido modelo CIQTEK SEM 3200 del material ZnO-Ac-L donde se identifican aglomerados micrométricos.

En la figura 18(b) se puede observar más detallado la morfología y tamaño de las nanopartículas perteneciente a las partículas aglomeradas, ya que estas poseen tamaño de escala nanométrico, es decir, de 100 a 1 nm; sin embargo, este posee un tamaño promedio de 77.47 nm y dichas nanopartículas se deduce que posee estructura hexagonal. El precursor ha sido utilizado en la biosíntesis de diferentes extractos siendo el extracto de la hoja de *Coriandrum sativum*, el cual actúa agente de recubrimiento debido a que presenta aglomeración en sus nanopartículas con morfología hexagonal previo a un tratamiento térmico de 550°C (Yashni et al., 2019).

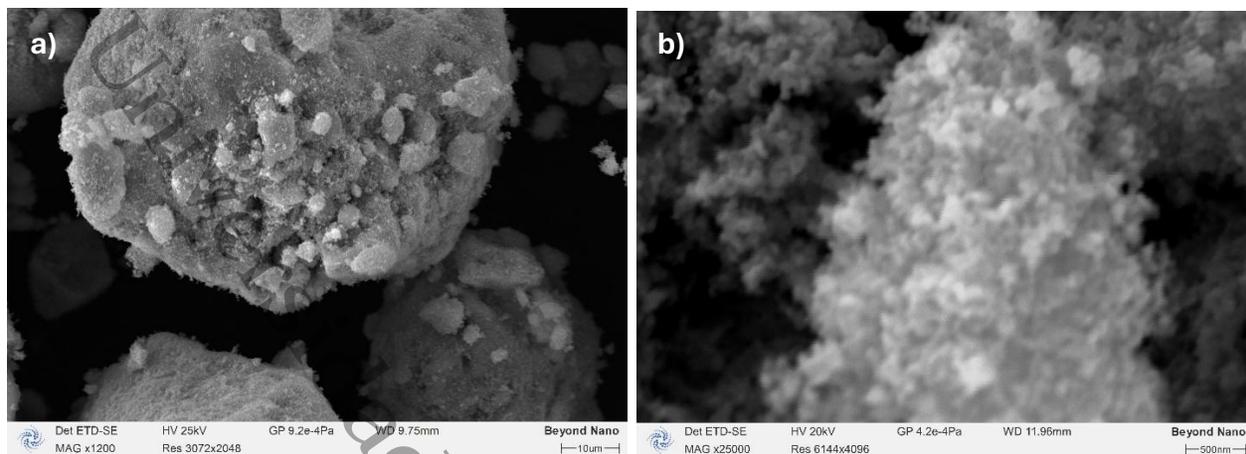


Figura 18. Micrografía SEM para el fotocatalizador ZnO con precursor el acetato de zinc en presencia de extracto de lirio.

#### 4.1.6 Fisisorción de $N_2$ .

En la figura 19, se presentan las isothermas de adsorción-desorción para los fotocatalizadores. En general, los cuatro materiales de ZnO exhiben una isoterma del tipo II de acuerdo con la nomenclatura de la IUPAC, los cuales, presentan un comportamiento de aumento en la presión relativa cercana al 0.9 a 1 que puede ser propio de macroporos o mesoporos debido a la cantidad elevada para el llenado de estos poros. Se aprecia en las isothermas un posible lazo de histéresis derivada a las mediciones representada por los puntos, sin embargo, estos puntos no son lo suficiente para determinar con certeza si el comportamiento de la isoterma logra formar un lazo de histéresis, por ende, se descarta la posibilidad de afirmar la presencia de histéresis en las isothermas de los materiales. (Storck et al., 1998; Sotomayor et al., 2018).

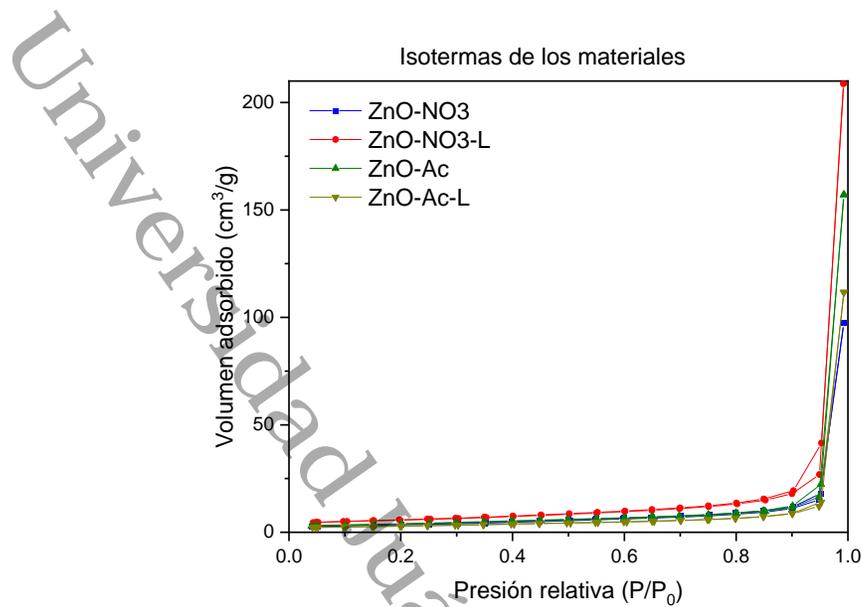


Figura 19. Isotermas de adsorción-desorción de los materiales con presencia y ausencia de extracto de lirio acuático.

La tabla 8 muestra el volumen máximo adsorbido de cada material siendo que al estar la presión relativa cercana a uno muestra que el ZnO-NO<sub>3</sub>-L el material con mayor volumen adsorbido, con ello podemos determinar que el óxido de zinc con nitrato como precursor y con adición del extracto muestra una mayor área superficial, sin embargo, el fotocatalizador de óxido de zinc con precursor el acetato de zinc muestra lo contrario, ya que este muestra una menor área superficial del fotocatalizador con presencia de extracto de lirio que el fotocatalizador en ausencia del extracto.

Tabla 8. Volumen máximo adsorbido de cada material en el parámetro de 0.9 a 1.0 de presión relativa.

Material	Volumen máximo adsorbido (cm <sup>3</sup> /g)
ZnO-NO <sub>3</sub>	97.7
ZnO-NO <sub>3</sub> -L	208.3
ZnO-Ac	156.8
ZnO-Ac-L	111.2

La estimación de la distribución del tamaño de poro que presenta el material se realiza mediante el método de Barrett-Joyner-Halenda (BJH), el cual, se puede apreciar en la figura 20 que determina tamaños de poros superiores a 50 nm, lo cual, confirma que en los materiales utilizados poseen macroporos o bien, de acuerdo con las observaciones hechas mediante la técnica MEB, puede deberse a la baja porosidad del ZnO y que lo que se observa como poros sea en realidad debido a los espacios entre las pequeñas partículas.

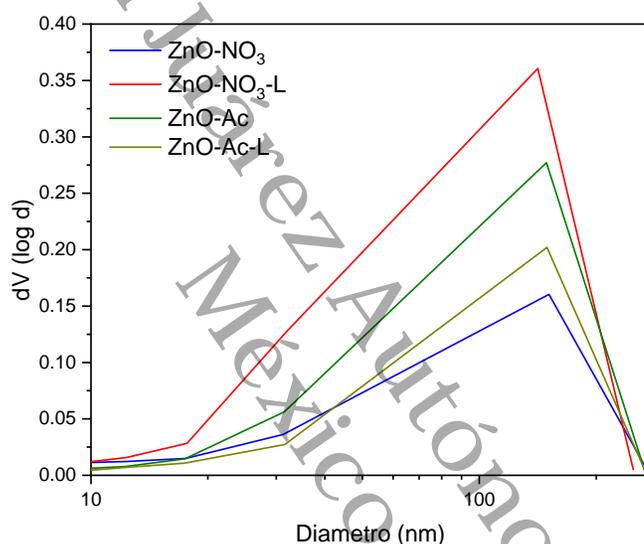


Figura 20. Distribución de los tamaños de poros de los fotocatalizadores con presencia y ausencia de extracto de lirio.

El tamaño de la superficie que presentan los materiales se puede determinar con el método de BET (Brunauer-Emmet-Teller), estos valores se expresan en la Tabla 9, en donde, se observa que no hay una tendencia en cuanto al uso de extracto al comparar ambos precursores, obteniéndose el mayor valor para el material obtenido con nitrato y extracto.

Tabla 9. Propiedades que presenta los materiales provenientes del proceso adsorción-desorción.

Material	Área específica (m <sup>2</sup> /g)	C <sub>BET</sub>	Coefficiente de correlación (R <sup>2</sup> )
ZnO-NO <sub>3</sub>	12.6	162.701	0.99994
ZnO-NO <sub>3</sub> -L	20.2	314.674	0.99999
ZnO-Ac	13.5	206.016	0.99996
ZnO-Ac-L	10.1	191.829	0.99998

Los valores de la constante de la ecuación de BET se pueden utilizar como una estimación de las interacciones adsorbente-adsorbato. Se puede observar de los valores calculados (Tabla 9), que el material con mayor área específica exhibe un valor mayor de la constante y que en este caso sí existe una relación entre el área específica y el valor de la constante de BET. Estas diferencias, podrían proporcionar un indicio sobre el comportamiento en la adsorción de moléculas sobre la superficie del ZnO.

#### 4.1.7 Dispersión de la luz dinámica (DLS)

El análisis del tamaño promedio de las partículas y la distribución de los tamaños que presentan las partículas en la solución, en el cual, el tamaño de la partícula es determinada por la ecuación de la correlación Stokes-Einstein, en donde, se obtiene el término del diámetro hidrodinámico (Pecora, 2000).

La figura 21 presenta las distribuciones por intensidad del tamaño hidrodinámico para los catalizadores ZnO-NO<sub>3</sub> y ZnO-NO<sub>3</sub>-L, el ZnO-NO<sub>3</sub> es el que presenta una distribución amplia. Sin embargo, para el caso de ZnO-NO<sub>3</sub>-L presenta distribución de tamaño más estrecha y definida, pero del orden de micrómetros.

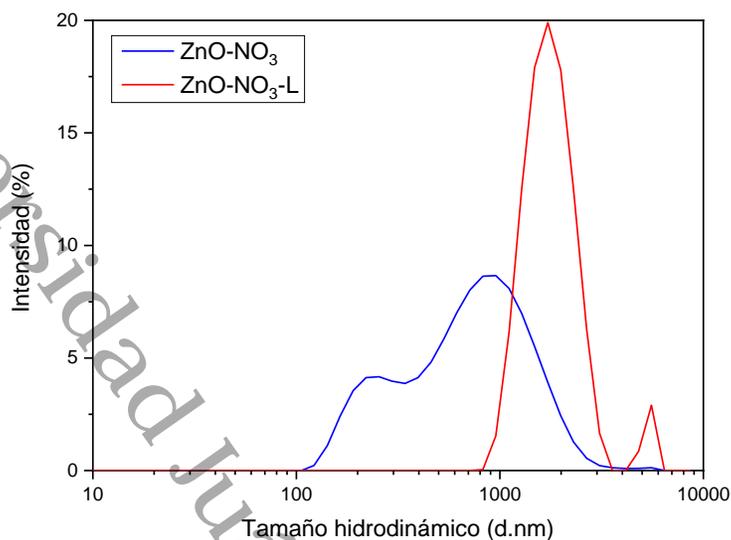


Figura 21. Diámetro hidrodinámico de los fotocatalizadores con precursor el nitrato de zinc.

Los valores de Z average al igual que los índices de polidispersidad se encuentran en la Tabla 10. Los valores en ambos materiales son cercanos a 0.3 y basándonos con lo reportado en la literatura, indica que valores cercanos a 0 poseen una distribución de tamaño a uno solo, por ende, se obtiene un sistema cercano a monodisperso pero con una ligera variación de tamaños. (Mahbubul, 2018).

González Fernández et al., (2022), realizaron nanopartículas ZnO con precursor el nitrato en presencia de extracto de *Moringa oleifera*, el cual, presenta valores de tamaño hidrodinámico de 50 nm mientras que Ghorbani et al., (2015), obtuvieron valores de tamaño de partícula de 30 nm.

Tabla 10. Propiedades de tamaño de partículas y agregación de los fotocatalizadores.

Muestra	Z average (d.nm)	PDI	Potencial Z (mV)
ZnO-NO <sub>3</sub>	551.2	0.304	24.1
ZnO-NO <sub>3</sub> -L	2268	0.352	-10.3
ZnO-Ac	1973	0.493	-21.1
ZnO-Ac-L	1578	0.345	-22.3

Las nanopartículas presentan cargas en su superficie, estas cargas de las superficies fueron determinados por ELS, en el cual, mide la potencial zeta de los fotocatalizadores. Dicho potencial nos permite conocer si la muestra tendrá la estabilidad en la suspensión en una solución acuosa. Lo reportado en la literatura indica un rango de estabilidad de una suspensión determinando el 60 mV como una estabilidad excelente, sin embargo, el potencial zeta de los fotocatalizadores poseen valores menores a este, de manera descendente el ZnO-NO<sub>3</sub> pertenece en una estabilidad limitada, ya que, posee un valor mayor de 20 mV, de misma manera para los fotocatalizadores de ZnO-Ac y ZnO-Ac-L, pertenece en la estabilidad limitada, ya que, por el absoluto de su potencial zeta da pie a pertenecer a ese rango, finalmente, el semiconductor verde ZnO-NO<sub>3</sub>-L es el que está cercano a una fuerte aglomeración, siendo totalmente lo contrario a lo que se esperaba con los agentes *capping* que evitaría la aglomeración y daría mayor estabilidad. (Mahbubul, 2018)

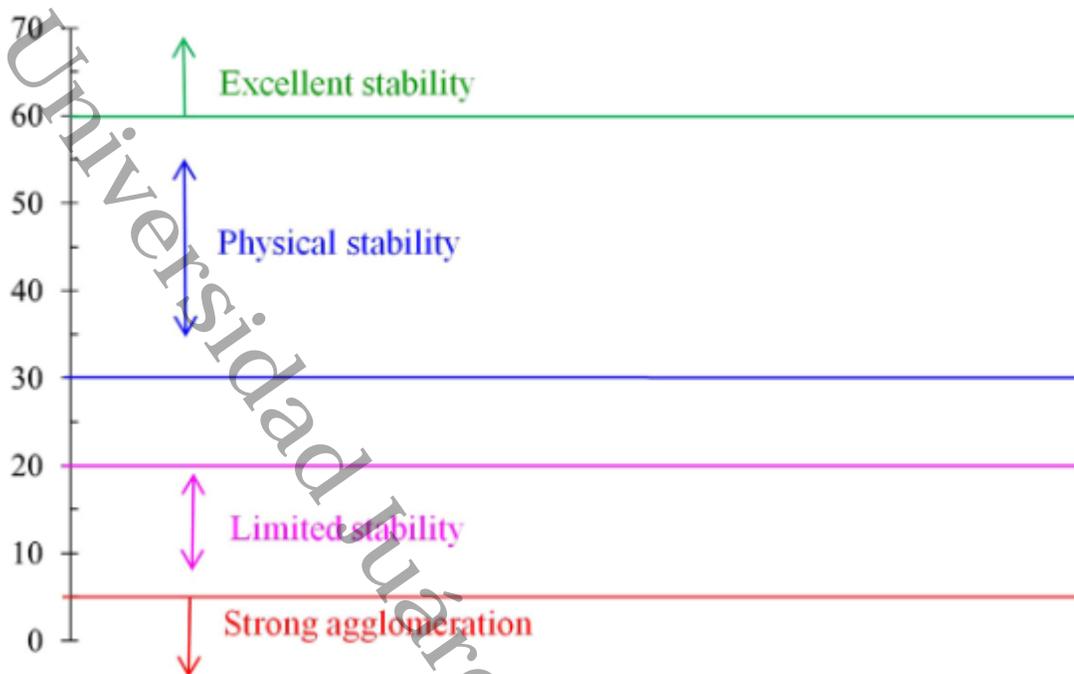


Figura 22. Relación entre los valores absolutos del potencial zeta y la estabilidad de una suspensión (Mahbubul, 2018).

## 4.2 Evaluación fotocatalítica de los catalizadores.

### 4.2.1 Curva de calibración.

Para las mediciones de concentración, la curva de calibración es una herramienta útil para el análisis de las actividades fotocatalíticas utiliza propiedades cuantitativas, los cuales son la concentración y el nivel de absorbancia. Esta curva de calibración utiliza una ecuación linealizada, la cual, se expresa de la siguiente manera:

$$y = mx + b$$

Ecuación 13.

Donde:

$y$ : absorbancia

$x$ : concentración

$m$ : la pendiente

$b$ : ordenada al origen

Con ello se puede despejar para conocer la concentración, es decir, la ecuación 14:

$$x = \frac{y - b}{m}$$

Ecuación 14.

Partiendo de ello, la curva de calibración del fenol generada obtuvo un coeficiente de correlación de 0.999 en la banda de absorción de 269 nm, el cual, se realizó una gráfica con las muestras realizadas, dicho gráfico se encuentra en el apartado de los anexos.

#### **4.2.2 Proceso de equilibrio adsorción-desorción.**

La adsorción de los reactantes en el catalizador representa un factor importante en el proceso de la fotocatalisis, debido a que se hace uso de los sitios activos presente en el catalizador con el fin de establecer una monocapa de estos reactantes y con ello, un equilibrio. Los espectros que se observan en la figura 23, demuestran que los catalizadores usados no adsorben gran cantidad del fenol, lo que coincide con los valores bajos de área específica estimados con la técnica de fisorción.

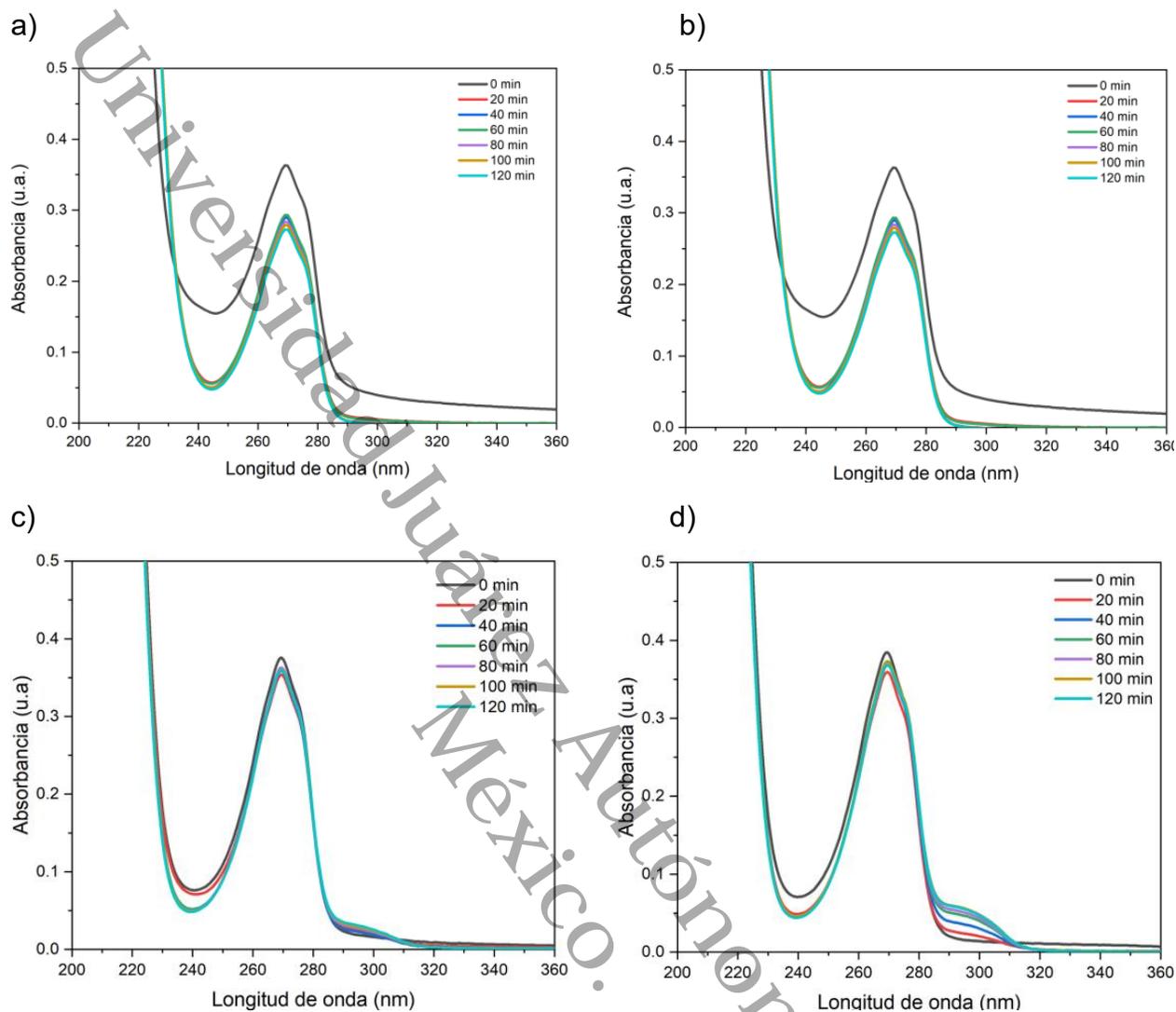


Figura 23. Proceso de adsorción-desorción de los reactantes sobre los fotocatalizadores, siendo: a) ZnO-NO<sub>3</sub>, b) ZnO-NO<sub>3</sub>-L, c) ZnO-Ac y ZnO-Ac-L.

El catalizador ZnO-NO<sub>3</sub> presenta en los primeros 20 minutos la adsorción máxima del fenol siendo un 20% de adsorción, sin embargo, en los tiempos posteriores se nota la estabilidad en la adsorción de los adsorbatos, teniendo el equilibrio que se esperaba siendo de 17%.

El catalizador ZnO-NO<sub>3</sub>-L muestra adsorción del fenol mayor, siendo que en los primeros minutos hasta 60 minutos presentación una adsorción del 20%, posterior a ello se observa una disminución del porcentaje con respecto al tiempo.

El fotocatalizador ZnO-Ac, no presenta un porcentaje de adsorción del fenol, ya que este solamente logra adsorber 6 %, mientras que el ZnO-Ac-L adsorbe 7%.

#### **4.2.3 Espectro de absorbancia de las pruebas fotocatalíticas.**

El análisis de las muestras tomadas cada 20 minutos en las pruebas fotocatalíticas de cada fotocatalizador ha generado espectros de absorbancia.

En los espectros (figura 24) se observan ciertas bandas de absorción en longitudes de ondas específicas, la longitud de onda 269 nm el decrecimiento en la intensidad de esta banda en el transcurso del tiempo bajo la acción del fotocatalizador y la luz, se debe al proceso de degradación generando así la descomposición del contaminante (Janitabar Darzi & Movahedi, 2014).

La banda de fenol presenta una relación con dos bandas que se van formando a medida que la banda de fenol va disminuyendo, estas bandas son evidencia de la generación de intermediarios los cuales tienen origen de la disgregación del fenol (Feng et al., 2020a). Dichos intermediarios se logran identificar debido a la banda de absorción que presentan, siendo en la longitud de onda de 288 nm, una curva de absorción definida, el cual, indica la presencia de hidroquinona como producto de la degradación del fenol, además se observa el aumento de una onda de absorción a partir de la longitud onda de 255 nm, evidenciando la presencia de la benzoquinona, sin embargo, este presenta una tendencia a la formación de la hidroquinona debido a que el proceso es reversible, ya que, la participación del radical anión superóxido ( $\bullet O_2^-$ ) genera la recombinación de la p-benzoquinona a hidroquinona (Svetlichnyi et al., 2001; Zhu et al., 2020a).

Estas bandas poseen diferentes comportamientos siendo específicos para cada fotocatalizador, en el caso del ZnO-NO<sub>3</sub>, el tiempo que llega la mayor generación de hidroquinona fue de 40 minutos, mientras que la benzoquinona llega a los 20 minutos. Para ZnO-NO<sub>3</sub>-L el extracto influye en la generación de los intermediarios ya que la hidroquinona toma un tiempo de 100 minutos para llegar a la generación máxima, en el caso de la benzoquinona fue de 60 minutos evidenciando que el extracto retrasa la formación de estos compuestos a comparación del fotocatalizador ausente del extracto de lirio.

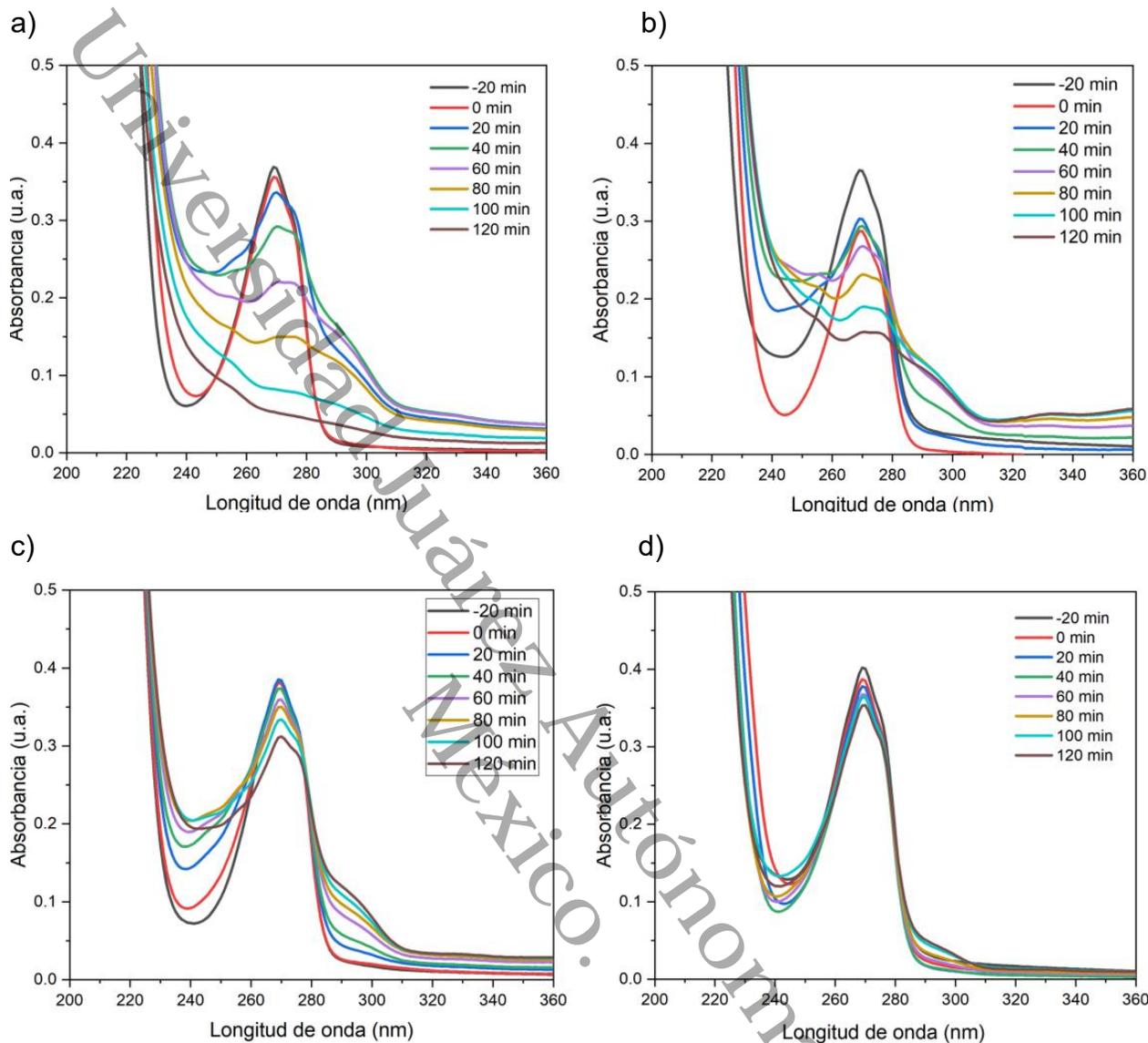


Figura 24. Espectros de absorción de la reacción fotocatalítica de fenol a)  $\text{ZnO-NO}_3$ , b)  $\text{ZnO-NO}_3\text{-L}$ , c)  $\text{ZnO-Ac}$  y d)  $\text{ZnO-Ac-L}$ .

Para los fotocatalizadores que emplean el precursor acetato, los intermediarios formados son el mismo que los precursores de nitrato, es decir, presentan benzoquinona e hidroquinona (Kusiak-Nejman et al., 2021). Para  $\text{ZnO-Ac}$  se presenta una banda de benzoquinona a 255 nm, el cual, presenta su mayor pico a los 80 minutos de encendido de lámpara, mientras que la banda de hidroquinona se aprecia en la longitud de onda de 288 nm teniendo un pico máximo a los 120 minutos de irradiación.

En todos los casos, el conocimiento de la cantidad de radicales generados en determinadas circunstancias es crucial para la elucidación del mecanismo del proceso de degradación, así como para la evaluación de la actividad fotocatalítica. La detección directa de estas especies activas es bastante difícil, debido a su reactividad extremadamente alta y a su corta vida útil.

#### 4.2.4 Mecanismo de reacción en ausencia del extracto de lirio.

La degradación del contaminante se debe en cierta parte a las especies reactivas de oxígeno (ROS) generadas a partir de las moléculas reactantes adsorbidas por el fotocatalizador y la excitación de los electrones por parte del semiconductor generando así el par electrón-hueco. Uno de los principales ROS es el radical hidroxilo, el cual, en un proceso de oxidación logra la pérdida de la identidad química del fenol, con ello generando intermediarios con respecto al tiempo, de estos intermediarios principalmente se identificaron la benzoquinona y la hidroquinona. Como posible ruta de reacción que presenta la degradación del fenol se toma la propuesta de diferentes autores, las figuras 25 y 26, muestran la posible ruta de reacción del fotocatalizador al ser irradiado por acción de energía proveniente de la luz, el cual, genera que un electrón perteneciente a la banda de valencia (VB) se encuentre en un estado de excitación, y sea promovido hacia la banda de conducción (CB) generando así el par de electrón-hueco, es decir, un electrón se encuentra en la banda de conducción mientras la banda de valencia posea un hueco por la ausencia del electrón.

El electrón que orbita en la (CB) reaccionará con el oxígeno disuelto ( $O_2$ ) generando entonces radicales superóxidos ( $O_2^{\bullet-}$ ), por parte del hueco oxidará las moléculas de agua adsorbidas en la superficie de las nanopartículas, generando así radicales hidroxilos ( $\bullet OH$ ) e iones de hidrógeno ( $H^+$ ). La formación de los radicales hidropéroxilo ( $\bullet OOH$ ) es propiciada por la reacción entre ( $O_2^{\bullet-}$ ) y ( $H^+$ ), el producto de este producirá peróxido de hidrógeno ( $H_2O_2$ ). Los radicales  $\bullet OH$  proviene también de la autodescomposición del  $H_2O_2$ , además, de la interacción del  $H_2O_2$  con el  $O_2$  y el electrón fotoexcitado.

Todas estas especies reactivas de oxígeno como se mencionó anteriormente oxidarán al fenol, el cual, generará intermediarios (figura 25), donde se toma en cuenta la reacción reversible de la benzoquinona hacia hidroquinona debido a la participación del ( $O_2^{\bullet-}$ ),

posterior a ello llegarán a la mineralización debido a las especies reactivas de oxígeno obteniendo así algunos ácidos carboxílicos, dióxido de carbono y agua. (Feng et al., 2020b; Chan et al., 2021; Tao et al., 2013; Zhu et al., 2020b)

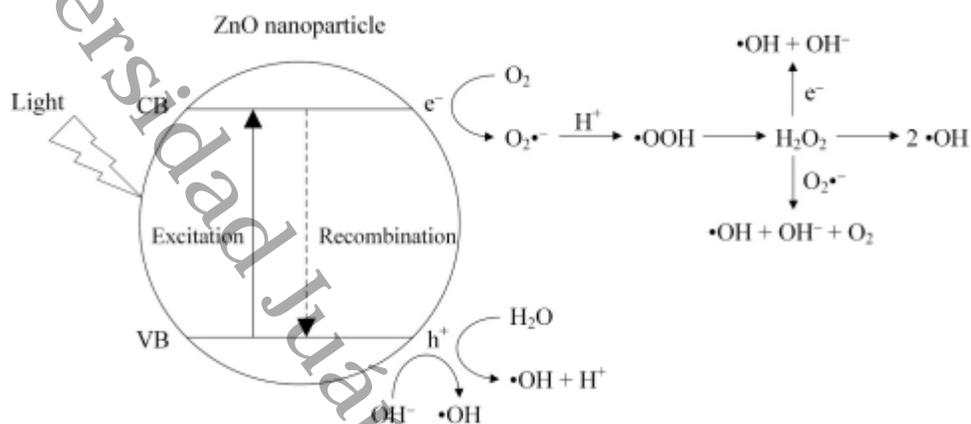


Figura 25. Mecanismo de reacción de las moléculas adsorbidas con el par electrón-hueco generado tras la irradiación de luz en el fotocatalizador (Chan et al., 2021).

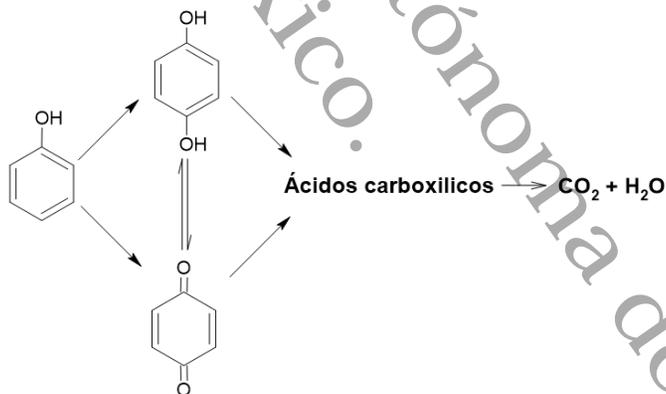


Figura 26. Mecanismo de reacción de la mineralización del fenol debido a las especies reactivas de oxígeno.

#### **4.2.5 Mecanismo de reacción en presencia de extracto de lirio acuático**

El extracto de lirio acuático utilizado durante la síntesis de los fotocatalizadores posee algunos fitocompuestos, dichos fitocompuestos actúan como agente de recubrimiento que le otorga cierta estabilidad a los fotocatalizadores, sin embargo, posterior a la calcinación, las trazas de algunos de estos fitocompuestos permanecen en la superficie del fotocatalizador limitando así la interacción de los sitios activos que presentan los fotocatalizadores, además, que los fotocatalizadores presenta un menor tamaño en el cristalito, no obstante, a pesar de lo mencionado anteriormente los intermediarios formados a partir de la degradación del fenol se obtiene la benzoquinona e hidroquinona, para el caso del material ZnO-NO<sub>3</sub>-L.

#### **4.2.6 Degradación fotocatalítica**

La degradación del contaminante se determinó a partir de una misma concentración, de 25 ppm en las soluciones puestas a pruebas, utilizando 100 mg de fotocatalizador. Los catalizadores empleados para las pruebas fotocatalíticas, como era de esperarse, muestran una disminución en la concentración del fenol en la solución en un transcurso de dos horas de irradiación de lámpara, tal degradación se puede observar en la figura 27, dicho gráfico presenta una concentración normalizada partiendo de uno siendo la concentración inicial hasta aproximarse a cero, sin embargo, para cada fotocatalizador presenta una degradación distinta (Tabla 11). En el caso de ZnO-NO<sub>3</sub>, es el fotocatalizador que presenta la mayor degradación, siendo que en 120 minutos presenta una degradación del 84%. Para el caso del fotocatalizador ZnO-NO<sub>3</sub>-L, es el que presenta la segunda mejor degradación, llegando a degradar la mitad del fenol concentrado en la solución, además, se observa que es el fotocatalizador que presenta una mayor adsorción del contaminante que los demás fotocatalizadores. Finalmente, los fotocatalizadores con precursor el acetato de zinc, es decir, ZnO-Ac y ZnO-Ac-L, son los que presentan una menor degradación del contaminante, sin embargo, presentan una mayor degradación que la fotólisis.

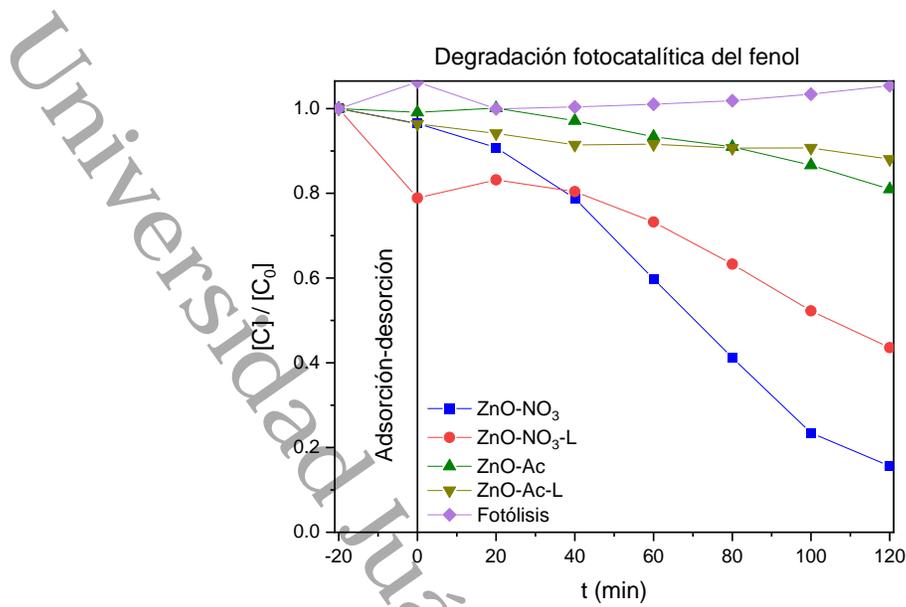


Figura 27. Representación gráfica de la degradación fotocatalítica del fenol empleando fotocatalizadores de ZnO con respecto al tiempo, irradiados con luz UV-A.

Tabla 11. Porcentaje de degradación del fenol con los distintos fotocatalizadores.

Catalizador	% de degradación
ZnO-NO <sub>3</sub>	84.4
ZnO-NO <sub>3</sub> -L	56.42
ZnO-Ac	19.0
ZnO-Ac-L	11.95

#### 4.2.7 Orden de reacción.

En la figura 28 se representa la velocidad de reacción que presentan las pruebas realizadas, se puede explicar con el modelo cinético Langmuir-Hinshelwood, ya que, este establece el procedimiento de la adsorción y el aprovechamiento de los sitios activos que presenta el catalizador, el cual, establece los órdenes de reacción teniendo el orden cero el cual se adaptan mejor a la mayoría de los catalizadores, teniendo coeficiente de correlación de 0.9814, 0.9781 y 0.8720, respectivamente a ZnO-NO<sub>3</sub>, ZnO-NO<sub>3</sub>-L y ZnO-Ac, sin embargo, el ZnO-Ac-L se adaptó de mejor manera en el pseudo-primer orden,

debido a la lenta velocidad de reacción que este presentaba, teniendo así un coeficiente de correlación de 0.8843.

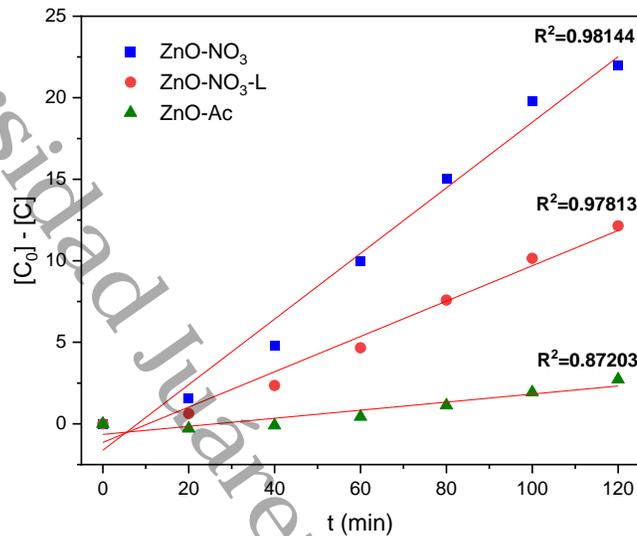


Figura 28. Cinética de reacción de los fotocatalizadores de orden cero.

Los parámetros cinéticos obtenidos de los fotocatalizadores están representados en la tabla 12, los fotocatalizadores mostraron un orden de reacción de cero debido a los factores que condicionan la superficie de los fotocatalizadores siendo la saturación de reactantes en los sitios activos presente en los fotocatalizadores o la capacidad de fotoabsorción de estos. El fotocatalizador ZnO-NO<sub>3</sub> presenta una constante de velocidad ( $k$ ) mayor a comparación de los demás y con ello un menor tiempo de vida media, siendo coherente con la degradación del fenol. (Ollis, 2018)

Tabla 12. Parámetros cinéticos de los fotocatalizadores.

Fotocatalizador	Orden de reacción	$k \left( \frac{\text{mol}}{\text{L}\cdot\text{s}} \right)$	$t_{1/2}$
ZnO-NO <sub>3</sub>	0	2.47198E-6	65.11761
ZnO-NO <sub>3</sub> -L	0	1.33153E-6	119.85336
ZnO-Ac	0	3.04129E-7	543.63798

#### 4.2.8 Efecto en la producción de radicales hidroxilos del ZnO con y sin extracto de lirio.

La medición de los radicales hidroxilos generados por los semiconductores se representa en la figura 29(a) y 29(b) que, como aclaración, para una lectura adecuada de la obtención de los radicales hidroxilos ( $\bullet\text{OH}$ ), se realizó la respectiva medición en los fotocatalizadores  $\text{ZnO-NO}_3$  y  $\text{ZnO-NO}_3\text{-L}$  ya que estos obtuvieron una mayor degradación que se puede intuir en la obtención de una gran cantidad de radiales OH, además, se realiza una segunda aclaración acerca de la línea recta que se observa cercanamente por la longitud de onda de 525 nm, el cual, solamente es un defecto causado por el equipo.

La cantidad de 2-hidroxitereftálico leído que presenta una banda de excitación por la longitud de onda de 425 nm y representado en las gráficas nos determina la cantidad de radicales hidroxilos generados por la superficie de los materiales en un punto de referencia temporal, el cual la gráfica 29(a) representa la intensidad de fluorescencia que presentó el  $\text{ZnO-NO}_3$ , teniendo una intensidad máxima de 33,229 y por parte de  $\text{ZnO-NO}_3\text{-L}$  obtuvo una intensidad máxima de 31,340 determinando que este último es ineficiente en la generación de las especies reactivas que el material en ausencia de extracto. (Sin et al., 2013)

Bajo el propósito de comprender el comportamiento del material con su generación, para el fotocatalizador  $\text{ZnO-NO}_3$  observado en la gráfica 29(c) nos habla de un comportamiento de generación directa, ya que el tiempo que necesita para alcanzar el pico de generación de radicales es de solamente 40 minutos que logra explicar la degradación ágil del fenol obteniendo también una caída repentina de radicales hidroxilos que también podría explicar porque en los minutos finales la degradación es menor que en un principio, en otra mano se tiene el comportamiento del  $\text{ZnO-NO}_3\text{-L}$  que, determina un tipo de comportamiento más prolongada, ya que su pico de intensidad ronda por los 80 minutos siendo el doble de tiempo que el material sin presencia de extracto, esto mismo explica porque toma un tiempo más prolongado de degradación del fenol, sin embargo, la decaída de la intensidad de radicales OH es más lenta que lo obtenido por el  $\text{ZnO-NO}_3$ , esto sugiere que las trazas del extracto posterior al calcinado ha podido alojarse en la superficie del material, ya que algunos flavonoides y polifenoles pueden

resistir su degradación térmica completa mayor de los 500 °C, además, puede dejar solamente enlaces químicos más fuertes, los cuales, podría bloquear los sitios activos que posee los fotocatalizadores, además que pueden actuar como barreras que ralentizan el transporte de electrones provenientes del fotocatalizador al medio en el que ocurre la degradación generando una generación de especies reactivas de oxígeno (ROS) más lento y reduciendo su actividad generando así una degradación más tardía. (Tsiopsias et al., 2022; Vek et al., 2022).

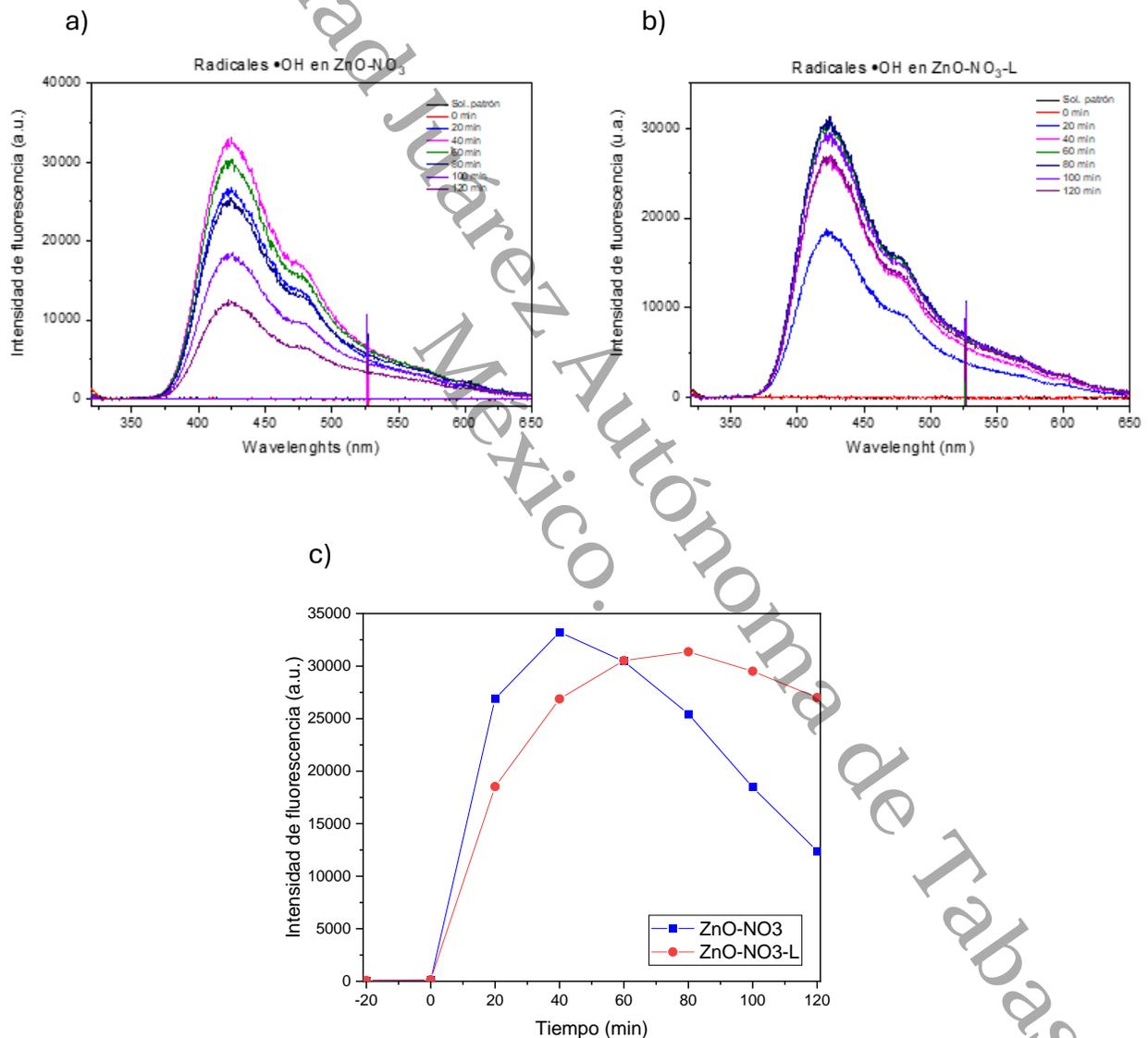


Figura 29. Espectros de fluorescencia de los fotocatalizadores con mayor degradación. Siendo: a) ZnO-NO<sub>3</sub>, b) ZnO-NO<sub>3</sub>-L y c) La comparativa de estos dos fotocatalizadores con respecto al tiempo.

#### 4.2.9 Identificación de los grupos funciones provenientes de los residuos del fenol

El espectro infrarrojo presentado en la figura 30 permite identificar los grupos funcionales del fenol. Este espectro muestra bandas de vibración específicas asociadas a los fotocatalizadores después de su actividad fotocatalítica. Los picos principales se encuentran en  $1600\text{ cm}^{-1}$ ,  $1222\text{ cm}^{-1}$  y  $1151\text{ cm}^{-1}$ , lo que indica la presencia de vibraciones características de los grupos funcionales del compuesto.

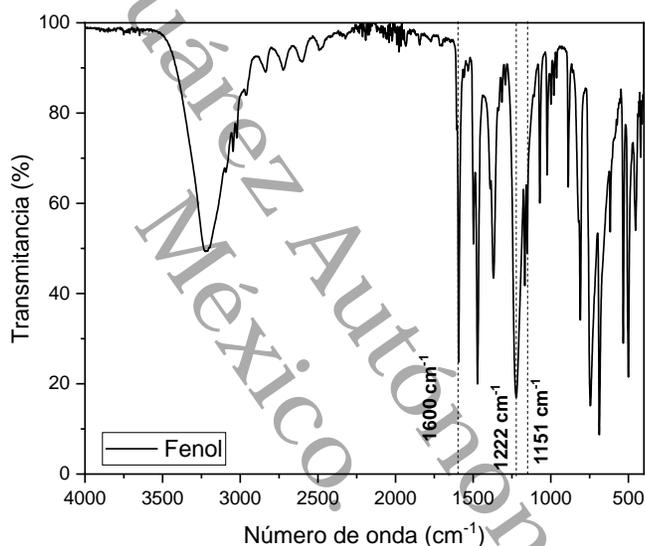


Figura 30. Espectro infrarrojo del fenol.

La figura 31 muestra un pico débil en la banda de  $3410\text{ cm}^{-1}$ , atribuido a la presencia de enlaces O-H en la superficie de los fotocatalizadores. Asimismo, se observan picos en  $1600\text{ cm}^{-1}$ , relacionados con los enlaces O-H, debido a los radicales hidroxilos generados durante la reacción. Por otro lado, los picos en  $1222\text{ cm}^{-1}$  y  $1151\text{ cm}^{-1}$  indican la presencia de fenol adherido a la superficie del catalizador, lo que confirma la participación exitosa del contaminante en su degradación. En la banda de  $890\text{ cm}^{-1}$  se detecta un pico característico de los enlaces C-H, asociado a algún intermediario generado durante la

degradación del fenol. Finalmente, en  $486\text{ cm}^{-1}$  se identifica un pico correspondiente a los enlaces Zn-O, característicos del semiconductor utilizado en el experimento.

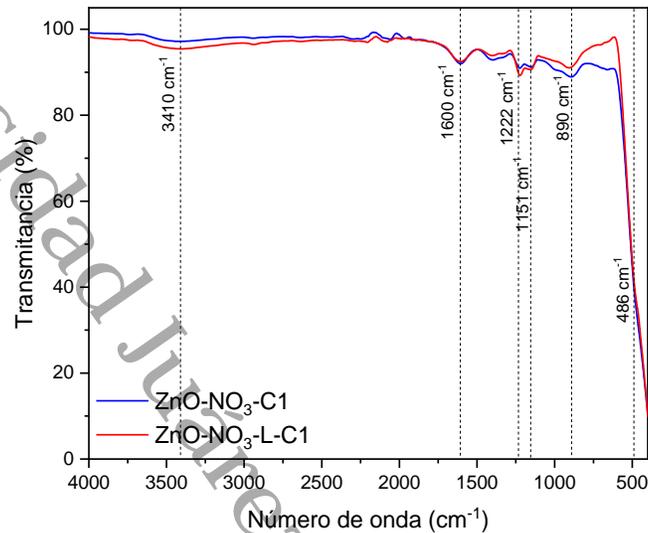


Figura 31. Espectro infrarrojo de los fotocatalizadores presencia y ausencia de extracto de lirio posterior al primer ciclo de uso.

La influencia del extracto de lirio en la síntesis de ZnO fue muy notorio, esto porque logró algunas modificaciones esperadas en las propiedades como fue una formación de tamaño de cristalito controlada y menor que los que no presentaron extracto en su síntesis, además de la modificación de su óptica con la reducción de su banda prohibida, pero la disminución es muy menor que apenas y se nota, de igual manera el extracto de lirio le otorga un recubrimiento de residuos orgánicos a los materiales, que por análisis de XPS se observa la disminución de un área en los carbonos que se debe a la interacción con la humedad del ambiente que logra formar una erosión química. Sin embargo, el extracto de lirio se tornó contraproducente cuando se trata de la eficiencia fotocatalítica debido a que su adición inhibió la degradación del fenol en ambos materiales, lo cual, no cumplió con el propósito esperado, ya que también se observó al momento de la su dispersión una agregación, que bajo los resultados del DLS otorgó cierta estabilidad pero no fue lo suficiente para evitar el crecimiento de las partículas hasta formar partículas que superan los tamaños nanométricos que por medio de MEB se confirma la formación de

estos aglomerados que inhiben la eficiencia fotocatalítica y los sitios activos, con ello, reduciendo el área específica que presenta el material, que si bien, influye también el precursor empleado cuando se trata de tamaño de partículas y áreas específicas de los materiales, ya que el acetato de zinc presenta una mayor estabilidad, no obstante, el nitrato de zinc posee mayor área específica y un volumen mayor absorbido, el cual, es notorio con las pruebas de adsorción-desorción realizados a los materiales, cuyo material que presentó mayor adsorción el ZnO como agente precursor el nitrato con extracto, todo esto nos indica que el extracto y el precursor dictaminan las propiedades y el comportamiento de los fotocatalizadores y claro está que las condiciones y concentración de las soluciones para su obtención.

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco.  
México.

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco.  
México.

## **Capítulo 5. Conclusiones y perspectiva.**

## Conclusiones y recomendaciones

### Conclusiones

El efecto del precursor en las propiedades fisicoquímicas del ZnO reflejó mayor impacto a nivel estructural y morfológico, siendo el nitrato de zinc el que genera mayor tamaño de cristalito y partículas de tamaños más dispersos. La presencia del extracto de hojas de lirio acuático confiere grupos funcionales derivados de la degradación térmica de los fitocompuestos que permanecen enlazados en la superficie de las partículas del ZnO, lo que promueve la aglomeración en medio acuoso.

La fotodegradación del fenol debido al empleo de fotocatalizadores de ZnO con diferentes precursores evidencia que cumple con el objetivo deseado, sin embargo, el desempeño que cada fotocatalizador presenta variaciones con respecto a cada uno de ellos, teniendo como evidencia que el óxido de zinc como precursor el nitrato de zinc en ausencia de extracto presentó mejor eficiencia en la degradación del fenol, ya que, el extracto de lirio acuático (*Eichhornia crassipes*) posiblemente este actúa adicionando grupos funcionales superficiales lo que tiende a agregar con mayor facilidad los materiales usados, que a pesar de generar un material con mayor área específica disminuye la velocidad con la que se generan las especies reactivas de oxígeno, necesarias para la degradación del contaminante.

El acetato de zinc es un precursor que genera un material de baja eficiencia fotocatalítica bajo las condiciones de síntesis aquí reportadas, pero que promueve un mecanismo diferente de degradación en comparación con su contraparte obtenida con extracto de lirio.

## Perspectivas

- La cinética de degradación del fenol con el material ZnO-NO<sub>3</sub>-L puede monitorearse a un tiempo de reacción superior al estudiado, para confirmar si la generación de radicales hidroxilos se mantiene en el tiempo.
- Se debe evaluar el efecto del pH en la reacción para determinar condiciones óptimas.
- Se debe evaluar el efecto del agente de precipitación en la síntesis con extracto de lirio del ZnO-NO<sub>3</sub>.

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco.  
México.

## Referencias

- Aguilar-Aguilar, A., de León-Martínez, L. D., Forgianny, A., Acelas Soto, N. Y., Mendoza, S. R., & Zárate-Guzmán, A. I. (2023). A systematic review on the current situation of emerging pollutants in Mexico: A perspective on policies, regulation, detection, and elimination in water and wastewater. *Science of the Total Environment*, 905. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2023.167426>
- Aguirre Cedillo F. J. (2019). *Estudio de fotocatalizadores nanoestructurados [SrAl2O4:LnxYTiO2] para la posible eliminación de Cr6+ en efluentes de tenería.*
- Al-Gaashani, R., Radiman, S., Daud, A. R., Tabet, N., & Al-Douri, Y. (2013). XPS and optical studies of different morphologies of ZnO nanostructures prepared by microwave methods. *Ceramics International*, 39(3), 2283–2292. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2012.08.075>
- Amalina, F., Razak, A. S. A., Krishnan, S., Zularisam, A. W., & Nasrullah, M. (2022). Water hyacinth (*Eichhornia crassipes*) for organic contaminants removal in water – A review. *Journal of Hazardous Materials Advances*, 7, 100092. <https://doi.org/10.1016/J.HAZADV.2022.100092>
- An, L., Wang, J., Zhang, T., Yang, H., & Sun, Z. (2012). Synthesis of ZnO nanoparticles by direct precipitation method. *Advanced Materials Research*, 380, 335–338. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.380.335>
- Arfin, T., & Sonawane ;Arshiya Tarannum, K. (2019). Review on Detection of Phenol in Water . *Advanced Materials Letters*, 10(11), 753–785. <https://doi.org/10.5185/amlett.2019.0036>
- Ayanda, O. I., Ajayi, T., & Asuwaju, F. P. (2020). *Eichhornia crassipes* (Mart.) Solms: Uses, Challenges, Threats, and Prospects. *The Scientific World Journal*, 2020(1), 3452172. <https://doi.org/10.1155/2020/3452172>
- Barr, T. L., & Seal, S. (1995). Nature of the use of adventitious carbon as a binding energy standard. *Journal of Vacuum Science & Technology A*, 13(3), 1239–1246. <https://doi.org/10.1116/1.579868>
- Beamson, G., & Briggs, D. (1992). High Resolution XPS of Organic Polymers: The Scienta ESCA300 Database. *Journal of Chemical Education*, 70(1), A25. <https://doi.org/10.1021/ED070PA25.5>
- Bedia, A., Bedia, F. Z., Aillerie, M., Maloufi, N., & Benyoucef, B. (2015). Morphological and Optical Properties of ZnO Thin Films Prepared by Spray Pyrolysis on Glass Substrates

- at Various Temperatures for Integration in Solar Cell. *Energy Procedia*, 74, 529–538.  
<https://doi.org/10.1016/j.egypro.2015.07.740>
- Beléndez, A. (2010). *Tema 8. Principios físicos de los semiconductores (Guía del tema)*.  
<http://rua.ua.es/dspace/handle/10045/15593>
- Ben Bakrim, W., Ezzariai, A., Karouach, F., Sobeh, M., Kibret, M., Hafidi, M., Kouisni, L., & Yasri, A. (2022). Eichhornia crassipes (Mart.) Solms: A Comprehensive Review of Its Chemical Composition, Traditional Use, and Value-Added Products. *Frontiers in Pharmacology*, 13. <https://doi.org/10.3389/FPHAR.2022.842511>
- Biesinger, M. C., Lau, L. W. M., Gerson, A. R., & Smart, R. S. C. (2010). Resolving surface chemical states in XPS analysis of first row transition metals, oxides and hydroxides: Sc, Ti, V, Cu and Zn. *Applied Surface Science*, 257(3), 887–898.  
<https://doi.org/10.1016/J.APSUSC.2010.07.086>
- Bunaciu, A. A., Udriștioiu, E. gabriela, & Aboul-Enein, H. Y. (2015). X-Ray Diffraction: Instrumentation and Applications. In *Critical Reviews in Analytical Chemistry* (Vol. 45, Issue 4, pp. 289–299). Taylor and Francis Ltd.  
<https://doi.org/10.1080/10408347.2014.949616>
- Castro López, C. R., & Castillo Rodriguez, L. M. (2024). Contaminantes orgánicos persistentes: Impactos y medidas de control. *Manglar*, 21(1), 135–148.  
<https://doi.org/10.57188/manglar.2024.014>
- Chan, Y. Y., Pang, Y. L., Lim, S., & Chong, W. C. (2021). Facile green synthesis of ZnO nanoparticles using natural-based materials: Properties, mechanism, surface modification and application. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9(4).  
<https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.105417>
- Daou, I., Zegaoui, O., & Elghazouani, A. (2017). Physicochemical and photocatalytic properties of the ZnO particles synthesized by two different methods using three different precursors. *Comptes Rendus Chimie*, 20(1), 47–54.  
<https://doi.org/10.1016/j.crci.2016.04.003>
- Davar, F., Majedi, A., & Mirzaei, A. (2015). Green synthesis of ZnO nanoparticles and its application in the degradation of some dyes. *Journal of the American Ceramic Society*, 98(6), 1739–1746. <https://doi.org/10.1111/jace.13467>
- De Gisi, S., Lofrano, G., Grassi, M., & Notarnicola, M. (2016). Characteristics and adsorption capacities of low-cost sorbents for wastewater treatment: A review. In *Sustainable Materials and Technologies* (Vol. 9, pp. 10–40). Elsevier B.V.  
<https://doi.org/10.1016/j.susmat.2016.06.002>

- Durán-Álvarez, J. C., Avella, E., & Zanella, R. (2015). Descontaminación de agua utilizando nanomateriales y procesos fotocatalíticos. *Mundo Nano. Revista Interdisciplinaria En Nanociencias y Nanotecnología*, 8(14).  
<https://doi.org/10.22201/ceiich.24485691e.2015.14.52510>
- Durmuş, A., Çolak, H., & Karaköse, E. (2019). Production and examination of ZnO thin film for first time using green synthesized method from aqueous Citrus reticulata peel extract. *Journal of Alloys and Compounds*, 809.  
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.151813>
- Fakhari, S., Jamzad, M., & Kabiri Fard, H. (2019). Green synthesis of zinc oxide nanoparticles: a comparison. In *Green Chemistry Letters and Reviews* (Vol. 12, Issue 1, pp. 19–24). Taylor and Francis Ltd. <https://doi.org/10.1080/17518253.2018.1547925>
- Fatimah, S., Ragadhita, R., Fitria, D., Husaeni, A., Bayu, A., & Nandiyanto, D. (2021). *How to Calculate Crystallite Size from X-Ray Diffraction (XRD) using Scherrer Method*.  
<https://doi.org/10.17509/ijost.v6ix>
- Feng, C., Chen, Z., Jing, J., & Hou, J. (2020a). The photocatalytic phenol degradation mechanism of Ag-modified ZnO nanorods. *Journal of Materials Chemistry C*, 8(9), 3000–3009. <https://doi.org/10.1039/c9tc05010h>
- Feng, C., Chen, Z., Jing, J., & Hou, J. (2020b). The photocatalytic phenol degradation mechanism of Ag-modified ZnO nanorods. *Journal of Materials Chemistry C*, 8(9), 3000–3009. <https://doi.org/10.1039/c9tc05010h>
- Garcés Giraldo, C., Fernando, L., Franco, M., Alejandro, E., Arango, S., & Julián, J. (2004). La fotocatalisis como alternativa para el tratamiento de aguas residuales. *Revista Lasallista de Investigación*, 1, 83–92. <http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=69511013>
- Geraldine Hernández Pérez, S., Iván Rodríguez Hernández, A., Guadalupe Carranco Florencio, R., Cristina Rivera Mendoza, M., Lucia Flores Servín, K., Xóchitl Hernández Rangel, M., Martínez Gómez, C., & Alta, N. (2023). *Fotodegradación catalítica de Fenol con materiales de TiO<sub>2</sub>-ZnO*. <http://repositorio.ugto.mx/handle/20.500.12059/9548>
- Ghorbani, H. R., Mehr, F. P., Pazoki, H., & Rahmani, B. M. (2015). Synthesis of ZnO nanoparticles by precipitation method. *Oriental Journal of Chemistry*, 31(2), 1219–1221. <https://doi.org/10.13005/ojc/310281>
- Gisbertz, S., & Pieber, B. (2020). Heterogeneous Photocatalysis in Organic Synthesis. In *ChemPhotoChem* (Vol. 4, Issue 7). <https://doi.org/10.1002/cptc.202000137>

- González Fernández, J. V., Pinzón Moreno, D. D., Neciosup Puican, A. A., & Carranza Oropeza, M. V. (2022). Green Method, Optical and Structural Characterization of ZnO Nanoparticles Synthesized Using Leaves Extract of *M. oleifera*. *Journal of Renewable Materials*, 10(3), 833–847. <https://doi.org/10.32604/jrm.2021.017377>
- González, R. L., de la Fuente, O., García, R. L., del Carmen Uribe López, M., Owen, P. Q., López, M. C. H., & Lemus, M. A. A. (2023). Effect of phenol concentration on the photocatalytic performance of ZnO nanoparticles. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 98(8), 1826–1836. <https://doi.org/10.1002/JCTB.7334>
- Grace Pavithra, K., Sundar Rajan, P., Arun, J., Brindhadevi, K., Hoang Le, Q., & Pugazhendhi, A. (2023). A review on recent advancements in extraction, removal and recovery of phenols from phenolic wastewater: Challenges and future outlook. In *Environmental Research* (Vol. 237). <https://doi.org/10.1016/j.envres.2023.117005>
- Hailili, R., Wang, Z. Q., Li, Y., Wang, Y., Sharma, V. K., Gong, X. Q., & Wang, C. (2018). Oxygen vacancies induced visible-light photocatalytic activities of CaCu<sub>3</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>12</sub> with controllable morphologies for antibiotic degradation. *Applied Catalysis B: Environmental*, 221. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.09.026>
- Henze, M., & Comeau, Y. (2008). Wastewater Characterisation. *Biological Wastewater Treatment: Principles, Modelling and Design*, 7.
- Ishibashi, K. I., Fujishima, A., Watanabe, T., & Hashimoto, K. (2000). Detection of active oxidative species in TiO<sub>2</sub> photocatalysis using the fluorescence technique. *Electrochemistry Communications*, 2(3), 207–210. [https://doi.org/10.1016/S1388-2481\(00\)00006-0](https://doi.org/10.1016/S1388-2481(00)00006-0)
- Janitabar Darzi, S., & Movahedi, M. (2014). Visible light photodegradation of phenol using nanoscale TiO<sub>2</sub> and ZnO impregnated with merbromin dye: A mechanistic investigation. *Iranian Journal of Chemistry and Chemical Engineering*, 33(2).
- Karia, G. L., Christian, R. A., & Jariwala, N. D. (2023). *wastewater treatment: concepts and design approach, third edition*. <https://books.google.es/books?id=plzjEAAAQBAJ>
- Kaur, M., Kumar, V., Kaur, P., & Sharma, R. (2022). Effect of synthesis methods on dielectric performance of ZnO nanoparticles. *Materials Technology*, 37(9), 1156–1167. <https://doi.org/10.1080/10667857.2021.1926777>
- Khan, A. S., Ibrahim, T. H., Jabbar, N. A., Khamis, M. I., Nancarrow, P., & Mjalli, F. S. (2021a). Ionic liquids and deep eutectic solvents for the recovery of phenolic compounds: effect of ionic liquids structure and process parameters. In *RSC Advances* (Vol. 11, Issue 20). <https://doi.org/10.1039/d0ra10560k>

- Khan, A. S., Ibrahim, T. H., Jabbar, N. A., Khamis, M. I., Nancarrow, P., & Mjalli, F. S. (2021b). Ionic liquids and deep eutectic solvents for the recovery of phenolic compounds: effect of ionic liquids structure and process parameters. In *RSC Advances* (Vol. 11, Issue 20, pp. 12398–12422). Royal Society of Chemistry. <https://doi.org/10.1039/d0ra10560k>
- Kumari, P., & Kumar, A. (2023). ADVANCED OXIDATION PROCESS: A remediation technique for organic and non-biodegradable pollutant. In *Results in Surfaces and Interfaces* (Vol. 11). Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/j.rsurfi.2023.100122>
- Kumari, V., Yadav, S., Jindal, J., Sharma, S., Kumari, K., & Kumar, N. (2020). Synthesis and characterization of heterogeneous ZnO/CuO hierarchical nanostructures for photocatalytic degradation of organic pollutant. *Advanced Powder Technology*, 31(7), 2658–2668. <https://doi.org/10.1016/j.appt.2020.04.033>
- Kusiak-Nejman, E., Wojnarowicz, J., Morawski, A. W., Narkiewicz, U., Sobczak, K., Gierlotka, S., & Lojkowski, W. (2021). Size-dependent effects of ZnO nanoparticles on the photocatalytic degradation of phenol in a water solution. *Applied Surface Science*, 541. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.148416>
- Landi, S., Segundo, I. R., Freitas, E., Vasilevskiy, M., Carneiro, J., & Tavares, C. J. (2022). Use and misuse of the Kubelka-Munk function to obtain the band gap energy from diffuse reflectance measurements. *Solid State Communications*, 341. <https://doi.org/10.1016/j.ssc.2021.114573>
- Limón-rocha, I., Guzmán-gonzález, C. A., Anaya-esparza, L. M., Romero-toledo, R., Rico, J. L., González-vargas, O. A., & Pérez-larios, A. (2022). Effect of the Precursor on the Synthesis of ZnO and Its Photocatalytic Activity. *Inorganics*, 10(2). <https://doi.org/10.3390/inorganics10020016>
- López, R., & Gómez, R. (2012). Band-gap energy estimation from diffuse reflectance measurements on sol-gel and commercial TiO<sub>2</sub>: A comparative study. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 61(1), 1–7. <https://doi.org/10.1007/s10971-011-2582-9>
- López Ramírez, M. A., Castellanos Onorio, O. P., Lango Reynoso, F., Castañeda Chávez, M. del R., Montoya Mendoza, J., Sosa Villalobos, C. A., & Ortiz Muñoz, B. (2021). Oxidación avanzada como tratamiento alternativo para las aguas residuales. Una revisión. *Enfoque UTE*, 12(4), 76–87. <https://doi.org/10.29019/enfoqueute.769>
- López-López, J., Tejeda-Ochoa, A., López-Beltrán, A., Herrera-Ramírez, J., & Méndez-Herrera, P. (2022). Sunlight photocatalytic performance of zno nanoparticles

- synthesized by green chemistry using different botanical extracts and zinc acetate as a precursor. *Molecules*, 27(1). <https://doi.org/10.3390/molecules27010006>
- Low, J., Yu, J., Jaroniec, M., Wageh, S., & Al-Ghamdi, A. A. (2017). Heterojunction Photocatalysts. *Advanced Materials*, 29(20), 1601694. <https://doi.org/10.1002/ADMA.201601694>
- Madikizela, L. M. (2021). Removal of organic pollutants in water using water hyacinth (*Eichhornia crassipes*). *Journal of Environmental Management*, 295, 113153. <https://doi.org/10.1016/J.JENVMAN.2021.113153>
- Mahbubul, I. M. (2018). Preparation, characterization, properties and application of nanofluid. In *Preparation, Characterization, Properties, and Application of Nanofluid*. <https://doi.org/10.1016/C2016-0-04294-8>
- Manohar, A., Park, J., Geleta, D. D., Krishnamoorthi, C., Thangam, R., Kang, H., & Lee, J. (2021). Synthesis and characterization of ZnO nanoparticles for photocatalysis, antibacterial and cytotoxicity in kidney cancer (A498) cell lines. *Journal of Alloys and Compounds*, 874. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.159868>
- Martínez-espinosa, J. C., Ramírez-morales, M. A., & Carrera-cerritos, R. (2022). Silver Nanoparticles Synthesized Using *Eichhornia crassipes* Extract from Yuriria Lagoon, and the Perspective for Application as Antimicrobial Agent. *Crystals 2022*, Vol. 12, Page 814, 12(6), 814. <https://doi.org/10.3390/CRYST12060814>
- Mesa, J. J. M., Arias, J. A. G., Rojas, H. A., & Espinosa, O. E. C. (2020). Photocatalytic degradation of Phenol, Catechol and Hydroquinone over Au-ZnO nanomaterials. *Revista Facultad de Ingeniería*, 94. <https://doi.org/10.17533/udea.redin.20190513>
- Miller, D. J., Biesinger, M. C., & McIntyre, N. S. (2002). Interactions of CO<sub>2</sub> and CO at fractional atmosphere pressures with iron and iron oxide surfaces: One possible mechanism for surface contamination? *Surface and Interface Analysis*, 33(4), 299–305. <https://doi.org/10.1002/SIA.1188>
- Mishra, B. P., & Parida, K. (2021). Orienting Z scheme charge transfer in graphitic carbon nitride-based systems for photocatalytic energy and environmental applications. In *Journal of Materials Chemistry A* (Vol. 9, Issue 16). <https://doi.org/10.1039/d1ta00704a>
- Mohd, A. (2022). Presence of phenol in wastewater effluent and its removal: an overview. In *International Journal of Environmental Analytical Chemistry* (Vol. 102, Issue 6, pp. 1362–1384). Taylor and Francis Ltd. <https://doi.org/10.1080/03067319.2020.1738412>

- Mulyatun, M., Udaibah, W., Hafidzotur, S., & Kusuma, H. H. (2021). *Synthesis of ZnO/ECB (Eichhornia crassipes Biochar) as a Sustainable Efficient Photocatalyst for Photodegradation of Reactive Black-5*.
- Muñoz-Batista, M. J., & Luque, R. (2021). Heterogeneous photocatalysis. In *ChemEngineering* (Vol. 5, Issue 2). MDPI AG.  
<https://doi.org/10.3390/chemengineering5020026>
- Nagaraju, G., Shivaraju, G. C., Banuprakash, G., & Rangappa, D. (2017). Photocatalytic Activity of ZnO Nanoparticles: Synthesis via Solution Combustion Method. In *Materials Today: Proceedings* (Vol. 4).  
[www.sciencedirect.com/www.materialstoday.com/proceedings2214-7853](http://www.sciencedirect.com/www.materialstoday.com/proceedings2214-7853)
- Nawaz, R., Ullah, H., Ghanim, A. A. J., Irfan, M., Anjum, M., Rahman, S., Ullah, S., Abdel Baki, Z., & Kumar Oad, V. (2023). Green Synthesis of ZnO and Black TiO<sub>2</sub> Materials and Their Application in Photodegradation of Organic Pollutants. *ACS Omega*, 8(39), 36076–36087. <https://doi.org/10.1021/acsomega.3c04229>
- Nevárez-Martínez, M. C., Espinoza-Montero, P. J., Quiroz-Chávez, F. J., & Ohtani, B. (2017). Photocatalysis: Beginning, present and trends through TiO<sub>2</sub>. *Avances En Química*, 12(2–3).
- Ollis, D. F. (2018). Kinetics of photocatalyzed reactions: Five lessons learned. *Frontiers in Chemistry*, 6(AUG). <https://doi.org/10.3389/fchem.2018.00378>
- Osuntokun, J., Onwudiwe, D. C., & Ebenso, E. E. (2019). Green synthesis of ZnO nanoparticles using aqueous Brassica oleracea L. var. italica and the photocatalytic activity. In *Green Chemistry Letters and Reviews* (Vol. 12, Issue 4).  
<https://doi.org/10.1080/17518253.2019.1687761>
- Pecora, R. (2000). Dynamic light scattering measurement of nanometer particles in liquids. In *Journal of Nanoparticle Research* (Vol. 2).
- Perillo, P. M., Atia, M. N., & Rodríguez, D. F. (2018a). Studies on the growth control of ZnO nanostructures synthesized by the chemical method. *Revista Materia*, 23(2).  
<https://doi.org/10.1590/S1517-707620180002.0467>
- Perillo, P. M., Atia, M. N., & Rodríguez, D. F. (2018b). Studies on the growth control of ZnO nanostructures synthesized by the chemical method. *Revista Materia*, 23(2).  
<https://doi.org/10.1590/S1517-707620180002.0467>
- Pourrahimi, A. M., Liu, D., Pallon, L. K. H., Andersson, R. L., Martínez Abad, A., Lagarón, J. M., Hedenqvist, M. S., Ström, V., Gedde, U. W., & Olsson, R. T. (2014). Water-based

synthesis and cleaning methods for high purity ZnO nanoparticles-comparing acetate, chloride, sulphate and nitrate zinc salt precursors. *RSC Advances*, 4(67), 35568–35577. <https://doi.org/10.1039/c4ra06651k>

- Primo, J. de O., Bittencourt, C., Acosta, S., Sierra-Castillo, A., Colomer, J. F., Jaeger, S., Teixeira, V. C., & Anaissi, F. J. (2020). Synthesis of Zinc Oxide Nanoparticles by Ecofriendly Routes: Adsorbent for Copper Removal From Wastewater. *Frontiers in Chemistry*, 8. <https://doi.org/10.3389/fchem.2020.571790>
- Rajesh, S., Yadav, R., & Thayagrajan, L. S. (2016). Pstructural, Optical, Thermal and Photocatalytic Properties of ZnO Nanoparticles of Betel Leave by Using Green Synthesis Method. *J Nanostruct*, 6(3), 250–255. <https://doi.org/10.7508/JNS.2016.03.010>
- Rodríguez Ortíz, M. de J., Hoffmann Valencia, R., Amaya Parra, G., & Luque Morales, P. A. (2021). Síntesis verde de materiales nanoestructurados de ZnO en la degradación de contaminantes orgánicos por medio de la fotocatalisis heterogénea. *REVISTA DE CIENCIAS TECNOLÓGICAS*, 4(4), 299–313. <https://doi.org/10.37636/recit.v44299313>
- S, G., Belay, A., Reddy AR, C., & Z, B. (2017). Synthesis and Characterizations of Zinc Oxide Nanoparticles for Antibacterial Applications. *Journal of Nanomedicine & Nanotechnology*, s8. <https://doi.org/10.4172/2157-7439.s8-004>
- Saif, S., Tahir, A., Asim, T., Chen, Y., Khan, M., & Adil, S. F. (2019). Green synthesis of ZnO hierarchical microstructures by *Cordia myxa* and their antibacterial activity. *Saudi Journal of Biological Sciences*, 26(7), 1364–1371. <https://doi.org/10.1016/J.SJBS.2019.01.004>
- Samzadeh-Kermani, A., Izadpanah, F., & Mirzaee, M. (2016). The improvements in the size distribution of zinc oxide nanoparticles by the addition of a plant extract to the synthesis. *Cogent Chemistry*, 2(1), 1150389. <https://doi.org/10.1080/23312009.2016.1150389>
- Senthilkumar, P., Surendran, L., Sudhagar, B., Ranjith Santhosh Kumar, D. S., & Bupesh, G. (2019). Hydrothermal assisted *Eichhornia crassipes* mediated synthesis of magnetite nanoparticles (E-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) and its antibiofilm activity. *Materials Research Express*, 6(9), 095405. <https://doi.org/10.1088/2053-1591/AB2DAC>
- Sharma, A. K., Sharma, V., Sharma, V., Sharma, J. K., & Singh, R. (2020). Review Article *MULTIFACETED POTENTIAL OF EICHHORNIA CRASSIPES (WATER HYACINTH) LADENED WITH NUMEROUS VALUE AIDED AND THERAPEUTIC PROPERTIES* (Vol. 20, Issue 2).

- Sharma, D. K., Shukla, S., Sharma, K. K., & Kumar, V. (2020). A review on ZnO: Fundamental properties and applications. *Materials Today: Proceedings*, 49, 3028–3035. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.10.238>
- Sin, J. C., Lam, S. M., Lee, K. T., & Mohamed, A. R. (2013). Photocatalytic performance of novel samarium-doped spherical-like ZnO hierarchical nanostructures under visible light irradiation for 2,4-dichlorophenol degradation. *Journal of Colloid and Interface Science*, 401. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2013.03.043>
- Smith, A. M., & Nie, S. (2010). Semiconductor nanocrystals: Structure, properties, and band gap engineering. *Accounts of Chemical Research*, 43(2), 190–200. <https://doi.org/10.1021/ar9001069>
- solis-casados, D. A., Rodriguez-Nava, C. E., Escobar-Alarcón, L., & Klimova, T. (2022). Nanomateriales con aplicaciones en fotocatalisis. *Materiales Avanzados y Nanomateriales: Aprovechamiento de Fuentes Naturales y Sus Beneficios al Medio Ambiente*. <https://doi.org/10.3926/OMS.409>
- Sonune, A., & Ghate, R. (2004). Developments in wastewater treatment methods. *Desalination*, 167(1–3). <https://doi.org/10.1016/j.desal.2004.06.113>
- Sotomayor, F. J., Cychosz, K. A., & Thommes, M. (2018). Characterization of Micro/Mesoporous Materials by Physisorption: Concepts and Case Studies. In *Acc. Mater. Surf. Res* (Vol. 3, Issue 2).
- Storck, S., Bretinger, H., & Maier, W. F. (1998). *Characterization of micro-and mesoporous solids by physisorption methods and pore-size analysis*.
- Sundrarajan, M., Ambika, S., & Bharathi, K. (2015). Plant-extract mediated synthesis of ZnO nanoparticles using *Pongamia pinnata* and their activity against pathogenic bacteria. *Advanced Powder Technology*, 26(5), 1294–1299. <https://doi.org/10.1016/J.APT.2015.07.001>
- Svetlichnyi, V. A., Chaikovskaya, O. N., Bazyl', O. K., Kuznetsova, R. T., Sokolova, I. V., Kopylova, T. N., & Meshalkin, Y. P. (2001). Photolysis of Phenol and para-Chlorophenol by UV Laser Excitation LASER CHEMISTRY. In *Translated from Khimiya Vysokikh Energii* (Vol. 35, Issue 4).
- Tao, Y., Cheng, Z. L., Ting, K. E., & Yin, X. J. (2013). Photocatalytic Degradation of Phenol Using a Nanocatalyst: The Mechanism and Kinetics. *Journal of Catalysts*, 2013, 1–6. <https://doi.org/10.1155/2013/364275>

- Theerthagiri, J., Salla, S., Senthil, R. A., Nithyadharseni, P., Madankumar, A., Arunachalam, P., Maíyalagan, T., & Kim, H. S. (2019). A review on ZnO nanostructured materials: energy, environmental and biological applications. *Nanotechnology*, 30(39), 392001. <https://doi.org/10.1088/1361-6528/AB268A>
- Tsiopstias, C., Spartali, C., Marras, S. I., Ntampou, X., Tsvintzelis, I., & Panayiotou, C. (2022). Thermochemical Transition in Low Molecular Weight Substances: The Example of the Silybin Flavonoid. *Molecules*, 27(19). <https://doi.org/10.3390/molecules27196345>
- Uyen Doan Thi, T., Trung Thoai Nguyen, ab, Dang Thi, ab Y., Hanh Ta Thi, K., Bach Thang Phan bc, ab, & Ngoc Pham, K. (2020). *Green synthesis of ZnO nanoparticles using orange fruit peel extract for antibacterial activities*. <https://doi.org/10.1039/d0ra04926c>
- Varadavenkatesan, T., Lyubchik, E., Pai, S., Pugazhendhi, A., Vinayagam, R., & Selvaraj, R. (2019). Photocatalytic degradation of Rhodamine B by zinc oxide nanoparticles synthesized using the leaf extract of *Cyanometra ramiflora*. *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*, 199. <https://doi.org/10.1016/j.jphotobiol.2019.111621>
- Vargas Hernández, R., Alvarez Lemus, M. A., De la Rosa García, S., López González, R., Quintana, P., García Zaleta, D., Velázquez Vázquez, V., & Gómez Cornelio, S. (2024). Antifungal Activity of ZnO Nanoparticles Synthesized from *Eichhornia crassipes* Extract for Construction Applications. *Nanomaterials*, 14(12), 1007. <https://doi.org/10.3390/NANO14121007/S1>
- Vargas Solla, M. A., & Palacios González, J. R. (2017). PROPUESTA DE CLASIFICACIÓN DE LOS PROCESOS DE OXIDACIÓN AVANZADA (POA). *Revista Ambiental Agua, Aire y Suelo*, 1, 1–18.
- Vek, V., Poljanšek, I., Cerc Korošec, R., Humar, M., & Oven, P. (2022). Impact of steam-sterilization and oven drying on the thermal stability of phenolic extractives from pine and black locust wood. *Journal of Wood Chemistry and Technology*, 42(6). <https://doi.org/10.1080/02773813.2022.2123520>
- Velázquez-Hernández, M., Schabes-Retchkiman, P., Illescas, J., Macedo, M. G., González-Juárez, J. C., & Martínez-Gallegos, S. (2019). Ag, Zn and Cu nanoparticles synthesized from *Eichhornia crassipes* leaf extracts and their application in phenol photocatalytic degradation. *MRS Advances*, 4(59–60), 3251–3258. <https://doi.org/10.1557/ADV.2019.411/METRICS>

- Villegas, L. G. C., Mashhadi, N., Chen, M., Mukherjee, D., Taylor, K. E., & Biswas, N. (2016). A Short Review of Techniques for Phenol Removal from Wastewater. In *Current Pollution Reports* (Vol. 2, Issue 3). <https://doi.org/10.1007/s40726-016-0035-3>
- Yang, X., Xue, H., Yang, Q., Yuan, R., Kang, W., & Lee, C. S. (2017). Preparation of porous ZnO/ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> composite from metal organic frameworks and its applications for lithium ion batteries. *Chemical Engineering Journal*, 308, 340–346. <https://doi.org/10.1016/J.CEJ.2016.09.071>
- Yashni, G., Al-Gheethi, A. A., Mohamed, R. M. S. R., & Amir Hashim, M. K. (2019). Green synthesis of ZnO nanoparticles by Coriandrum sativum leaf extract: structural and optical properties. *Desalination and Water Treatment*, 167, 245–257. <https://doi.org/10.5004/DWT.2019.24584>
- Younis, S. A., & Kim, K. H. (2020). Heterogeneous photocatalysis scalability for environmental remediation: Opportunities and challenges. *Catalysts*, 10(10), 1–8. <https://doi.org/10.3390/catal10101109>
- Yu, P. Y. ., & Cardona, Manuel. (2005). *Fundamentals of semiconductors : physics and materials properties*. Springer.
- Zewde, D., & Geremew, B. (2022a). Biosynthesis of ZnO nanoparticles using Hagenia abyssinica leaf extracts; their photocatalytic and antibacterial activities. *Environmental Pollutants and Bioavailability*, 34(1), 224–235. <https://doi.org/10.1080/26395940.2022.2081261>
- Zewde, D., & Geremew, B. (2022b). Biosynthesis of ZnO nanoparticles using Hagenia abyssinica leaf extracts; their photocatalytic and antibacterial activities. *Environmental Pollutants and Bioavailability*, 34(1), 224–235. <https://doi.org/10.1080/26395940.2022.2081261>
- Zheng, Y., Fu, L., Han, F., Wang, A., Cai, W., Yu, J., Yang, J., & Peng, F. (2015). Green biosynthesis and characterization of zinc oxide nanoparticles using Corymbia citriodora leaf extract and their photocatalytic activity. In *Green Chemistry Letters and Reviews* (Vol. 8, Issue 2, pp. 59–63). Taylor and Francis Ltd. <https://doi.org/10.1080/17518253.2015.1075069>
- Zhou, D., & Keller, A. A. (2010). Role of morphology in the aggregation kinetics of ZnO nanoparticles. *Water Research*, 44(9), 2948–2956. <https://doi.org/10.1016/J.WATRES.2010.02.025>
- Zhou, H., & Li, Z. (2005). Synthesis of nanowires, nanorods and nanoparticles of ZnO through modulating the ratio of water to methanol by using a mild and simple solution

method. *Materials Chemistry and Physics*, 89(2–3), 326–331.  
<https://doi.org/10.1016/J.MATCHEMPHYS.2004.09.006>

Zhu, M., Lu, J., Hu, Y., Liu, Y., Hu, S., & Zhu, C. (2020a). Photochemical reactions between 1,4-benzoquinone and  $O_2^{\bullet-}$ . *Environmental Science and Pollution Research*, 27(25), 31289–31299. <https://doi.org/10.1007/s11356-020-09422-8>

Zhu, M., Lu, J., Hu, Y., Liu, Y., Hu, S., & Zhu, C. (2020b). Photochemical reactions between 1,4-benzoquinone and  $O_2^{\bullet-}$ . *Environmental Science and Pollution Research*, 27(25), 31289–31299. <https://doi.org/10.1007/s11356-020-09422-8>

Zuliani, A., & Cova, C. M. (2021). Green Synthesis of Heterogeneous Visible-Light-Active Photocatalysts: Recent Advances. *Photochem*, 1(2), 147–166.  
<https://doi.org/10.3390/photochem1020009>

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco.  
México.

## Anexos

Alojamiento de la Tesis en el Repositorio Institucional	
Título de Tesis	Evaluación fotocatalítica de nanomateriales de ZnO sintetizados en ausencia y presencia de extracto de lirio acuático ( <i>Eichhornia crassipes</i> ) para la degradación de compuestos orgánicos contaminantes presentes en agua.
Autor	Kevin David Reyes López
ORCID	<a href="https://orcid.org/0009-0000-2279-7805">https://orcid.org/0009-0000-2279-7805</a>
Resumen de la Tesis	<p>Se obtuvieron materiales de óxido de zinc empleando el método bio-asistido con extracto de hojas de lirio acuático (<i>Eichhornia crassipes</i>) para evaluar su efecto en la cinética de degradación de fenol en agua. Se comparó el efecto del precursor empleando acetato de zinc dihidratado y nitrato de zinc por lo que se obtuvieron cuatro diferentes nanomateriales ZnO-Ac, ZnO-Ac-L, ZnO-NO<sub>3</sub> y ZnO-NO<sub>3</sub>-L los cuales fueron tratados a 500°C durante 4h. Los resultados de la caracterización espectroscópica mostraron que el extracto tiene efecto en la composición superficial del material como lo demostraron las bandas de vibración en el infrarrojo asociadas a grupos funcionales C-H y C-C, provenientes de residuos orgánicos de los fitocompuestos de extracto, sin ejercer un efecto importante en el valor de la energía de banda de los materiales la cual se estimó en ~3.2 eV. El precursor de acetato de zinc promovió la obtención de partículas menos aglomeradas de tamaños menores a 200 nm, así como de tamaño de cristalito más pequeño en comparación con el precursor de nitrato de zinc. La espectroscopía fotoelectrónica de Rayos-X, mostró pequeñas diferencias en cuanto a las especies de carbono presentes en las muestras preparadas con el extracto de lirio. Las áreas específicas BET de los materiales fueron menores a 20 m<sup>2</sup>/g sin observarse una tendencia asociada ni al precursor ni al extracto</p>

	<p>de las hojas de lirio. El mayor efecto del extracto en cuanto al potencial zeta de los materiales se observó para el precursor de nitrato ya que pasó de un valor electropositivo (24.1 mV) a uno electronegativo (-5.81 mV). El material con extracto más activo en la degradación de fenol usando luz UV-A fue el ZnO-NO<sub>3</sub>-L alcanzando cerca del 60% de degradación.</p>
Palabras claves	ZnO, degradación fotocatalítica, fenol, Luz UV-A, <i>Eichhornia crassipes</i>
Referencias citadas	<p><a href="https://referenciaskevin.wordpress.com/2025/05/30/referencias/">https://referenciaskevin.wordpress.com/2025/05/30/referencias/</a></p> 