



**I  
N  
A  
O  
E**

# **Análisis de la síntesis química y verde de nanopartículas de óxidos metálicos: ventajas y desventajas.**

Por:

**César de Jesús Alarcón Hernández.**

Tesis sometida como requisito parcial para obtener el grado de:

**Maestría en Ciencias en la Especialidad de  
Electrónica.**

en el

**Instituto Nacional de Astrofísica, Óptica y Electrónica  
(INAOE).**

Supervisada por:

**Dr. Carlos Zúñiga Islas**

Coordinación de Electrónica en el INAOE.

Agosto, 2022

Santa María de Tonantzintla, Puebla.

©INAOE 2022

Derechos Reservados

El autor otorga al INAOE el permiso de reproducir y distribuir copias de esta tesis en su totalidad o en partes mencionando la fuente.



## Resumen

En los últimos años, la síntesis verde de nanomateriales ha cobrado interés como método eficiente y respetuoso con el medio ambiente para la obtención de nanopartículas de óxidos metálicos (NP's). En esta tesis se reporta la síntesis química y verde de nanopartículas de dióxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ ), óxido de zinc (ZnO) y dióxido de estaño ( $\text{SnO}_2$ ) por el método sol-gel. El extracto de *Camellia sinensis* (té verde) se utilizó como agente reductor y estabilizador en la síntesis orgánica. Se analizaron las propiedades morfológicas, estructurales y ópticas de las nanoestructuras. El tamaño de partícula y la morfología de las nanopartículas se analizaron mediante microscopía electrónica de barrido (SEM). El análisis morfológico reveló nanopartículas cuasi-esféricas de  $\text{TiO}_2$  y  $\text{SnO}_2$  mientras que el ZnO presentó formas de moras, hexagonales, esféricas y rectangulares. Las propiedades estructurales de las NP's de  $\text{TiO}_2$ , ZnO y  $\text{SnO}_2$  obtenidas se estudiaron mediante difracción de rayos X (XRD) y espectroscopia Raman. Para las NP's de  $\text{TiO}_2$ , ZnO y  $\text{SnO}_2$  se evidenció la formación de fases cristalinas de anatasa, wurtzita y rutilo (casiterita), respectivamente. La banda prohibida óptica calculada para las NP's preparadas por síntesis verde fue mayor en comparación con las NP's preparadas por síntesis química. Los espectros de fotoluminiscencia indicaron la presencia de defectos predominantes como vacancias de oxígeno, debido al tamaño y morfología de las nanopartículas sintetizadas. La síntesis verde garantiza la obtención de nanopartículas de óxidos metálicos con mejores propiedades que la síntesis química.

## Abstract

In the last years, the green synthesis of nanomaterials has gained interest as an efficient and environmentally friendly method for obtaining metal oxide nanoparticles (NP's). In this thesis, the chemical and green synthesis of titanium dioxide (TiO<sub>2</sub>), zinc oxide (ZnO) and tin dioxide (SnO<sub>2</sub>) nanoparticles by the sol-gel method is reported. *Camellia sinensis* (green tea) extract was used as a reducing and stabilizing agent in the organic synthesis. The morphological, structural and optical properties of the nanostructures were analyzed. The particle size and morphology of the nanoparticles were analyzed by scanning electron microscopy (SEM). Morphological analysis revealed quasi-spherical TiO<sub>2</sub> and SnO<sub>2</sub> nanoparticles while ZnO presented blackberries, hexagonal, spherical and rectangular shapes. The structural properties of the obtained TiO<sub>2</sub>, ZnO and SnO<sub>2</sub> NPs were studied by X-ray diffraction (XRD) and Raman spectroscopy. For the NP's of TiO<sub>2</sub>, ZnO and SnO<sub>2</sub>, the formation of crystalline phases of anatase, wurtzite and rutile (cassiterite), respectively, was evidenced. The calculated band gap of the NP's prepared by green synthesis were greater compared to NP's prepared by chemical synthesis. The photoluminescence spectra indicated the presence of predominant defects such as oxygen vacancies, due to the size and morphology of the synthesized nanoparticles. Green synthesis guarantees obtaining metal oxide nanoparticles with better properties than chemical synthesis.

## **A Dios**

Por haberme dado la vida, la salud, la capacidad, fortaleza, sabiduría, conocimiento y entendimiento para llegar hasta este momento, y por todas las bendiciones que ha puesto en mi vida

### **A mi papá Julio César y a mi mamá Justina**

Por la motivación y la oportunidad que me brindaron de estudiar una carrera que, a su vez, me impulsó a continuar en el camino de la investigación culminando en mis estudios de Maestría. Por las lecciones que han enseñado durante toda mi formación, ya que en ellas se han forjado los valores, aptitudes y hábitos que hoy me describen. Por apoyar siempre mis inquietudes, aunque estas me lleven por caminos y situaciones difíciles, sé que siempre contaré con ustedes. Por todo su amor, cariño, tiempo, dedicación, apoyo, paciencia, consejos y un sin número de cosas que jamás podré terminar de mencionar y agradecer.

Los amo y les estaré eternamente agradecido.

## **A mi hermana Melina Abigail y a mi hermano Víctor Manuel**

Por su amor, cariño, ánimos, ayuda, consejos, apoyo emocional y moral. Por ser mis compañeros de juegos y travesuras.

## Agradecimientos

Este trabajo representa una de las culminaciones de mi vida académica, por lo que en este apartado quiero dedicar unas palabras de agradecimiento a todas las personas que de alguna manera han formado parte de esta de tesis de Maestría.

El más profundo agradecimiento a mi asesor el Dr. Carlos Zúñiga Islas, un excelente investigador, gran persona y gran amigo por su orientación científica, por su comprensión y su acertada opinión tanto en lo profesional como en lo personal quien me supo guiar en todo el proceso de realización de este trabajo y con quien espero contar siempre para poder seguir contribuyendo en las próximas investigaciones.

Agradezco a mis sinodales Dra. Alba Arenas Hernández, Dr. Wilfrido Calleja y Dr. Mario Moreno Moreno por su interés, tiempo, dedicación, sus acertados comentarios y sugerencias que siempre fueron de manera positiva, así como también por su disposición para participar en la evaluación de esta tesis.

Agradezco al Dr. Netzahualcóyotl Carlos por su ayuda y apoyo en las caracterizaciones de microscopia electrónica de barrido (SEM) y espectroscopía Raman.

Agradezco al estudiante de doctorado M.C. Juan Federico Ramírez por su apoyo y tiempo en las mediciones de espectroscopia UV- Vis y fotoluminiscencia. También agradezco al Dr. Alfredo por permitirme utilizar el espectrómetro Duetta.

Agradezco a una gran persona, profesional y amiga Zurisadai Martínez Corona, por su invaluable apoyo y facilidades brindadas en las mediciones de Difracción de Rayos X, del mismo modo al Laboratorio de Difracción de Rayos X de la Universidad Juárez Autónoma de Tabasco.

A los técnicos del Laboratorio de Microelectrónica les agradezco la asistencia que nos dan, facilitándonos el trabajo. A todos mis maestros que contribuyeron con sus conocimientos a mi formación en esta etapa mi reconocimiento y gratitud

A todos mis amigos y familiares que participaron directa o indirectamente en el desarrollo de este trabajo, por sus sugerencias, por sus consejos, por acompañarme en los momentos de tensión y también de calma, por su apoyo intelectual y/o humano, mis más sinceros y profundos agradecimientos.

Finalmente, agradezco tanto al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por ser una gran institución y por el apoyo económico que otorgó para mis estudios de Maestría, así como al Instituto Nacional de Astrofísica, Óptica y electrónica (INAOE) por la oportunidad de realizar este trabajo, por sus instalaciones y su apoyo reflejado en investigadores, técnicos, estudiantes y todo el personal en general.



ÍNDICE GENERAL	Pág.
Resumen .....	ii
Abstract .....	iii
Dedicatoria .....	iv
Agradecimientos .....	vii
Índice general .....	ix
Índice de figuras .....	xi
Índice de tablas .....	xiii
CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN .....	1
1.1 Planteamiento del problema .....	3
1.2 Estado del arte .....	5
1.3 Justificación .....	10
1.4 Objetivos .....	11
1.4.1 Objetivo general .....	11
1.4.2 Objetivos específicos .....	11
1.5 Organización de la Tesis .....	12
CAPITULO 2. MARCO TEÓRICO .....	13
2.1 Nanociencia, nanotecnología y nanomateriales .....	13
2.2 Nanopartículas de óxidos metálicos .....	15
2.2.1 Dióxido de titanio (TiO <sub>2</sub> ) .....	16
2.2.2 Oxido de zinc (ZnO) .....	17
2.2.3 Dióxido de estaño (SnO <sub>2</sub> ) .....	18
2.3 Síntesis de nanopartículas de óxidos metálicos .....	19
2.3.1 Método Sol-gel .....	21
2.4 Síntesis verde .....	23
2.4 <i>Camellia sinensis</i> (té verde) .....	25
2.5 Agentes estabilizantes .....	26
2.5.1 Polivinilpirrolidona (PVP) .....	27
2.6 Técnicas de caracterización .....	28
2.6.1 Microscopía electrónica de barrido (SEM) .....	28
2.6.2 Difracción de rayos X (DRX) .....	32
2.6.3 Espectroscopía Raman .....	34
2.6.4 Espectroscopía UV-Vis .....	36
2.6.5 Espectroscopía de Fotoluminiscencia .....	36
CAPÍTULO 3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL .....	39
3.1 Síntesis química de nanopartículas .....	39
3.1.1 NP's de TiO <sub>2</sub> .....	39
3.1.2 NP's de ZnO .....	39
3.1.3 NP's de SnO <sub>2</sub> .....	40
3.1.4 NP's de TiO <sub>2</sub> con PVP .....	40
3.1.5 NP's de ZnO con PVP .....	41
3.1.6 NP's de SnO <sub>2</sub> con PVP .....	41
3.2 Síntesis verde de nanopartículas .....	42
3.2.1 Preparacion del extracto .....	42
3.2.2 NP's de TiO <sub>2</sub> .....	43
3.2.3 NP's de ZnO .....	43
3.2.4 NP's de SnO <sub>2</sub> .....	44

3.1.4 NP's de TiO <sub>2</sub> con PVP .....	44
3.1.5 NP's de ZnO con PVP .....	45
3.1.6 NP's de SnO <sub>2</sub> con PVP .....	45
CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y ANÁLISIS .....	46
4.1 Caracterización morfológica de las nanopartículas .....	46
4.1.1 NP's de TiO <sub>2</sub> .....	46
4.1.2 NP's de ZnO .....	49
4.1.3 NP's de SnO <sub>2</sub> .....	51
4.2 Caracterización estructural de las nanopartículas .....	53
4.2.1 Difracción de rayos X (DRX) .....	53
4.2.1.1 NP's de TiO <sub>2</sub> .....	53
4.2.1.2 NP's de ZnO .....	55
4.2.1.3 NP's de SnO <sub>2</sub> .....	57
4.2.2 Espectroscopía Raman .....	59
4.2.2.1 NP's de TiO <sub>2</sub> .....	59
4.2.2.2 NP's de ZnO .....	60
4.2.2.3 NP's de SnO <sub>2</sub> .....	61
4.3 Caracterización óptica de las nanopartículas .....	63
4.3.1 Espectroscopía UV-Vis .....	63
4.3.1.1 NP's de TiO <sub>2</sub> .....	63
4.3.1.2 NP's de ZnO .....	64
4.3.1.3 NP's de SnO <sub>2</sub> .....	66
4.3.2 Espectroscopía de Fotoluminiscencia .....	67
4.3.2.1 NP's de TiO <sub>2</sub> .....	67
4.3.2.2 NP's de ZnO .....	68
4.3.2.3 NP's de SnO <sub>2</sub> .....	69
CAPÍTULO 5. CONCLUSIONES .....	71
REFERENCIAS .....	73

Índice de figuras	Pág.
<b>CAPÍTULO 2</b>	
Fig. 2.1 Ejemplos de tamaños de la escala nanométrica .....	14
Fig. 2.2 Estructura Cristalina del $\text{TiO}_2$ .....	16
Fig. 2.3 Modelos de estructura cristalina de ZnO: (a) sal de roca, (b) wurtzita y (c) zinc blenda .....	17
Fig. 2.4 Estructura cristalina del rutilo $\text{SnO}_2$ .....	18
Fig. 2.5 Síntesis de nanopartículas .....	19
Fig. 2.6 Mecanismo del proceso sol-gel .....	22
Fig. 2.7 Síntesis verde de nanopartículas .....	24
Fig. 2.8 Hojas de <i>Camellia sinensis</i> .....	25
Fig. 2.9 Planta de té verde utilizada en el extracto para la síntesis ecológica de NP's .....	26
Fig. 2.10 Estructura del PVP realizada por el software Chemskech .....	27
Fig. 2.11 Diferentes micrografías SEM de $\text{TiO}_2$ . a) NP's de $\text{TiO}_2$ ; b) NTC- $\text{TiO}_2$ ; c) y d) nanoflores de $\text{TiO}_2$ , e) NP's de $\text{TiO}_2$ , f) Análisis EDS de $\text{TiO}_2$ .....	29
Fig. 2.12 Diferentes micrografías SEM de ZnO .....	30
Fig. 2.13 Diferentes micrografías SEM de ZnO. a) Nanoflores de ZnO; b) Nanomoras de ZnO; y c) Nanomoños de ZnO .....	31
Fig. 2.14 Microscopio eléctrico de barrido de emisión de campo (FE-SEM) del laboratorio de microscopía electrónica del INAOE (LMEINAOE) .....	31
Fig. 2.15 Representación de un difractograma DRX. a) Espectro de Rayos X de las NP's de ZnO. b) Resultados del análisis DRX usando la ecuación Debye-Scherrer .....	33
Fig. 2.16 Equipo de difracción de rayos X .....	33
Fig. 2.17 Efecto Raman .....	35
Fig. 2.18 Equipo de espectroscopía Raman del laboratorio del LMEINAOE .....	35
Fig. 2.19 Descripción de procesos importantes en la espectroscopía de fotoluminiscencia .....	37
Fig. 2.20 Equipo de espectroscopía UV-Vis y PL del laboratorio de Microelectrónica del INAOE .....	38

## CAPÍTULO 3

Fig. 3.1 Síntesis química de NP's sin PVP.....	40
Fig. 3.2 Síntesis química de NP's con PVP.....	42
Fig. 3.5 Obtención del extracto de té verde .....	43
Fig. 3.1 Síntesis verde de NP's sin PVP.....	44
Fig. 3.2 Síntesis verde de NP's con PVP.....	45

## CAPÍTULO 4

Fig. 4.1 (a-d) Micrografías FE-SEM de NP's de TiO <sub>2</sub> por síntesis química sin PVP (TiO <sub>2</sub> -QSIN), síntesis química con PVP (TiO <sub>2</sub> -QCON), síntesis verde sin PVP (TiO <sub>2</sub> -VSIN) y síntesis verde con PVP (TiO <sub>2</sub> -VCON), respectivamente. (e-h) Histogramas del diámetro de nanopartículas de TiO <sub>2</sub> sintetizadas. (i-l) Análisis EDS de las NP's TiO <sub>2</sub> .....	48
Fig. 4.2 (a-d) Micrografías SEM de NP's de ZnO por síntesis química sin PVP (ZnO-QSIN), síntesis química con PVP (ZnO -QCON), síntesis verde sin PVP (ZnO -VSIN) y síntesis verde con PVP (ZnO -VCON), respectivamente. (e-h) Histogramas del diámetro de nanopartículas de ZnO sintetizadas. (i-l) Análisis EDS de las NP's ZnO .....	50
Fig. 4.3 (a-d) Micrografías FE-SEM de NP's de SnO <sub>2</sub> por síntesis química sin PVP (TiO <sub>2</sub> -QSIN), síntesis química con PVP (SnO <sub>2</sub> -QCON), síntesis verde sin PVP (SnO <sub>2</sub> -VSIN) y síntesis verde con PVP (SnO <sub>2</sub> -VCON), respectivamente. (e-h) Histogramas del diámetro de nanopartículas de SnO <sub>2</sub> sintetizadas. (i-l) Análisis EDS de las NP's SnO <sub>2</sub> .....	52
Fig. 4.4 Difractogramas de NP's de TiO <sub>2</sub> por síntesis química y verde .....	53
Fig. 4.5 Difractogramas de NP's de ZnO por síntesis química y verde .....	55
Fig. 4.6 Difractogramas de NP's de SnO <sub>2</sub> por síntesis química y verde .....	57
Fig. 4.7 Espectros Raman de las NP's de TiO <sub>2</sub> obtenidas por síntesis química y verde .....	59
Fig. 4.8 Espectros Raman de las NP's de ZnO obtenidas por síntesis química y verde .....	60
Fig. 4.9 Espectros Raman de las NP's de SnO <sub>2</sub> obtenidas por síntesis química y verde .....	62
Fig. 4.10 (a) Espectro de absorbancia UV-Vis y (b) gráfico de Tauc correspondiente a las NP's de TiO <sub>2</sub> .....	64
Fig. 4.11 (a) Espectro de absorbancia UV-Vis y (b) gráfico de Tauc correspondiente a las NP's de ZnO .....	65
Fig. 4.12 (a) Espectro de absorbancia UV-Vis y (b) gráfico de Tauc correspondiente a las NP's de SnO <sub>2</sub> .....	66
Fig. 4.13 (a) Espectros de fotoluminiscencia de las nanopartículas de TiO <sub>2</sub> obtenidas por síntesis por síntesis química y verde. (b) Representación esquemática del mecanismo de fotoluminiscencia .....	67

Fig. 4.14 (a) Espectros de fotoluminiscencia de las nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  obtenidas por síntesis por síntesis química y verde. (b) Representación esquemática del mecanismo de fotoluminiscencia .....69

Fig. 4.15 (a) Espectros de fotoluminiscencia de las nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  obtenidas por síntesis por síntesis química y verde. (b) Representación esquemática del mecanismo de fotoluminiscencia .....70

Índice de tablas Pág.

#### CAPÍTULO 2

Tabla 2.1 Clasificación de los nanomateriales según sus dimensiones .....15

Tabla 2.2. Métodos químicos en la síntesis de NP's .....20

Tabla 2.3. Factores para considerar en el método Sol-gel .....22

Tabla 2.4. Ventajas y desventajas de la síntesis verde .....23

Tabla 2.5. Compuestos fenólicos presentes en *Camellia sinensis* .....25

#### CAPÍTULO 4

Tabla 4. 1. Análisis DRX de las nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  .....54

Tabla 4. 2. Análisis DRX de las nanopartículas de  $\text{ZnO}$  .....56

Tabla 4. 3. Análisis DRX de las nanopartículas de  $\text{SnO}_2$  .....58

## CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN

Las nanopartículas (NP's) de óxidos metálicos han atraído un gran interés en la investigación por sus propiedades físicas y químicas, además de las prometedoras aplicaciones fotosensibles. Entre los principales óxidos metálicos más estudiados destaca el dióxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ ), dióxido de estaño ( $\text{SnO}_2$ ) y óxido de zinc ( $\text{ZnO}$ ). Estos materiales son reconocidos como importantes semiconductores eco-amigables con el medio ambiente debido a su carácter no tóxico y biocompatibles. El  $\text{TiO}_2$  es relativamente fácil de obtener con propiedades como: estabilidad química, resistencia térmica, resistencia a la corrosión y oxidación [1, 2]. El  $\text{TiO}_2$  se ha utilizado en numerosas aplicaciones, como fotocatalisis [3], celdas solares sensibilizadas con colorante [4], sensor de gas [5] y sensor UV [6]. El  $\text{SnO}_2$  presenta alta movilidad de electrones, debido a sus propiedades ópticas, electrónicas, electroquímicas y catalíticas, se han utilizado para ciertas aplicaciones en el campo de sensores de gas [7], baterías de iones de litio [8], celdas solares [9], conversión de energía [10], eliminación fotocatalítica de contaminantes [11], y dispositivos optoelectrónicos [12]. El  $\text{ZnO}$  presenta una conductividad eléctrica controlable, al igual que el  $\text{TiO}_2$  y  $\text{SnO}_2$ , el  $\text{ZnO}$  es un material de bajo costo. Sus propiedades tales como ópticas, eléctricas, biológicas y optoelectrónicas han sido ampliamente estudiadas. El  $\text{ZnO}$  tiene aplicaciones como material piezoeléctrico [13], actividades antibacterianas [14], celdas solares [15], sensores de gas [16], dispositivos optoelectrónicos [17]. Por lo tanto, la síntesis y caracterización de nanomateriales constituyen una importante área de investigación en la actualidad. Estas NP's se sintetizan mediante métodos físicos, químicos, por ejemplo: sputtering, ablación láser, litografía, coprecipitación, hidrotermal, sol-gel, etc., siendo el método sol-gel el más utilizado debido a que es sencillo de procesar, síntesis a temperatura ambiente, presión atmosférica, pureza, homogeneidad, bajo costo de equipo y ofrece la posibilidad de modelar las propiedades morfológicas, sin embargo,

estos procesos utilizan reductores químicos que son muy tóxicos para el medio ambiente, debido a esto y tomando conciencia de los problemas ambientales se están implementado síntesis verde, utilizando extractos de plantas. Las biomoléculas presentes en los extractos (antioxidantes, terpenoides, flavonoides, ácidos fenólicos, glucósidos, proteínas y vitaminas) actúan como agentes reductores y de protección y aumentan la estabilidad de las NP's resultantes. Esta síntesis es ambientalmente amigable, no tóxica y de bajo costo. Así mismo, ha resultado de gran interés sintetizar nanopartículas con polímeros como estabilizador, ya que sus propiedades pueden ser modificadas o mejoradas por la presencia de estos agentes estabilizantes, influyendo en el control del tamaño y la forma de los nanomateriales.

El presente trabajo tiene como objetivo principal la síntesis química y verde de nanopartículas de  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$  y  $\text{SnO}_2$  por medio del método sol-gel, así como su caracterización y análisis haciendo una comparación de las propiedades morfológicas, estructurales y ópticas de las nanopartículas sintetizadas y sus posibles aplicaciones.

## 1.1 Planteamiento del problema

Las NP's de óxidos metálicos como el  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$  y  $\text{ZnO}$  muestran excelentes características y propiedades mecánicas, eléctricas, ópticas, catalíticas, que son diferentes en comparación al material a escala macroscópica. Este cambio en las propiedades de los nanomateriales ha impulsado fuertemente su estudio. No obstante, es importante recalcar que su potencial aplicación depende de la morfología, el tamaño de partícula, estructura cristalina y la distribución de los nanomateriales, que varían según los métodos de síntesis empleados. Sin embargo, existe un fenómeno que disminuye la eficacia de estas propiedades, llamado aglomeración. Dicho fenómeno se presenta cuando partículas con tamaño nanométrico, se unen mediante fuerzas electrostáticas, reduciendo el área expuesta. Para evitar este fenómeno se debe proteger las nanopartículas usando agentes estabilizantes que cubran la superficie, obteniendo así materiales mejor distribuidos.

La síntesis de NP's de  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$  y  $\text{SnO}_2$  se realizan mediante varios métodos químicos, como la coprecipitación [18], el método sol-gel [19], los métodos hidrotermales [20], spray-pirolisis [21], microemulsiones [22], reducción química [23], métodos sonoquímicos [24] y electroquímicos [25], etc., sin embargo, estos métodos presentan algunas desventajas, requieren técnicas e instrumentación sofisticadas, además utilizan reductores tóxicos que pueden resultar peligrosos para la salud y el medio ambiente [26]. Debido a esto y a las exigencias actuales por contrarrestar los problemas ambientales, la comunidad científica ha mostrado un gran interés en sintetizar nuevos materiales por medios más ecológicos. La química ecológica o síntesis verde tiene como propósito obtener soluciones nuevas que sustituyan a las químicas y sean viables económicamente, que no generen subproductos tóxicos que dañen el medio ambiente [27]. También se caracterizan por ser más seguros, rápidos y económicos en comparación con los métodos tradicionales (métodos físicos y químicos), con una metodología simple



y no tóxica [28]. En la naturaleza se encuentran hojas, raíces, flores y microorganismos como bacterias, hongos, algas, etc, que pueden ser utilizados como sustitutos de reactivos químicos [29, 30].

Los extractos de plantas se han utilizado principalmente para la fabricación de NP's a gran escala debido a la presencia de diferentes biomoléculas que ayudan a reducir iones metálicos. Se han utilizado diferentes extractos de hojas para lograr la síntesis, entre estos se distinguen los extractos de *Annona squamosa* [31], los de *Catharanthus roseus* [32], el extracto de hoja de *Moringa oleifera* [33], extracto de hoja de *Hibiscus rosa sinensis* [34] y hojas de *Azadirachta* [35], así mismo se han sintetizado NP's derivadas del extracto de *Camellia sinensis* (té verde), esta última se ha usado ampliamente para la formación de NP's de óxidos metálicos como  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$  y  $\text{ZnO}$  la cual es una alternativa viable en sustitución de los métodos químicos [36, 37]. La presencia de diferentes biomoléculas o biocompuestos en el extracto de plantas como: antioxidantes, terpenoides, flavonoides, alcaloides, compuestos fenólicos, glucósidos, proteínas y vitaminas, etc., juegan un papel importante en los procesos de estabilización, control de tamaños, reducción de iones metálicos, evitando así el uso de reductores peligrosos [38]. En particular, hay una necesidad de sintetizar nanomateriales siendo amigables con el medio ambiente, económicos, eficientes en el tamaño y las formas deseadas.

Este trabajo de investigación se analizará la síntesis de nanopartículas de  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$  y  $\text{ZnO}$  utilizando métodos químicos y verdes para comparar las propiedades morfológicas, estructurales, ópticas y al mismo tiempo comprobar que puede ser un método eficaz minimizando la huella ecológica en la obtención de nanomateriales para aplicaciones fotosensibles.

## 1.2 Estado del arte

Existen numerosas publicaciones referentes a la síntesis química y verde de nanopartículas de óxidos metálicos. En esta sección se reportan algunos trabajos sobre estas síntesis usando el método sol-gel, así como la caracterización de las nanopartículas de  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$  y  $\text{ZnO}$  que sirvieron como base para nuestra investigación.

Por ejemplo: Saravanan y colaboradores [39], realizaron la síntesis y caracterización de NP's de  $\text{TiO}_2$  por el método de sol-gel, utilizando butóxido de titanio ( $\text{Ti}(\text{OBU})_4$ ) como precursor, ácido acético ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) como reductor y metanol ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ) como solvente, a temperatura ambiente. Las nanopartículas sintetizadas fueron estudiadas mediante microscopía electrónica de barrido (SEM), espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR), espectroscopia de fotoluminiscencia (FL) y espectroscopia ultravioleta-visible (UV-Vis). Se observó en el espectro de absorción UV-Vis un pico de absorbancia en la región ultravioleta aproximadamente a 380 nm y el espectro FTIR confirmó la presencia de anatasa- $\text{TiO}_2$  de 400 a  $1000\text{ cm}^{-1}$ . La micrografía SEM muestra que la aglomeración de nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  se debe a la adhesión de nanopartículas entre sí y presentan límites difusos. El tamaño de las nanopartículas se encontró en 131 nm. Por su parte Karkare [40] sintetizó NP's de  $\text{TiO}_2$  fase anatasa mediante el método sol-gel utilizando dos precursores diferentes, isopropóxido de titanio y butóxido de titanio. Las nanoestructuras se caracterizaron mediante SEM, difracción de rayos X (DRX), FTIR y espectroscopia UV-Vis. Los tamaños de las partículas sintetizadas estaban en el rango de 5 a 13 nm y con una forma regular. El tamaño de las nanopartículas no se vio afectado por la elección del precursor. Las muestras preparadas con isopropóxido de titanio mostró estructuras similares a películas, mientras que las muestras preparadas con butóxido de titanio mostraron gránulos esféricos. En este trabajo se usó ácido clorhídrico como reductor. Las NP's obtenidas se

secaron a 80 °C y se calcinaron a 450 °C durante 3 h. Por otro lado, Patel y colaboradores [41] sintetizaron NP's de SnO<sub>2</sub> mediante la técnica sol-gel. Las nanopartículas sintetizadas son estequiométricas y poseen estructura cristalina tetragonal. La caracterización por TEM mostró que las nanopartículas tenían forma esférica y policristalina. Se observó en el análisis óptico que las partículas poseían una banda prohibida óptica directa de 3.64 eV. Los análisis de fotoluminiscencia y Raman indicaron la presencia de defectos de vacancia de oxígeno. Así mismo Kumar y colaboradores [42] evaluaron la síntesis de NP's SnO<sub>2</sub> mediante la técnica sol-gel y su aplicación para la detección del nivel de humedad. Las micrografías SEM revelaron la formación de nanopartículas de SnO<sub>2</sub>. El tamaño cristalino promedio fue 9 nm calculado por la fórmula de Debye-Scherrer usando DRX, evidenciando una estructura cristalina tetragonal. La brecha de banda óptica fue calculada por el método de Tauc en 3.63 eV por espectros de absorción UV-Visible. La película fina preparada a base de SnO<sub>2</sub> con estructura similar a una hoja mejoró la detección de humedad. Por el contrario, Sheikhi y colaboradores [43], sintetizaron NP's de ZnO mediante el método sol-gel, analizaron el efecto de los parámetros de síntesis, incluido, así como el material precursor (nitrato de zinc y acetato de zinc), el pH de la solución y el tiempo de envejecimiento, en las propiedades estructurales, morfológicas y ópticas de las nanopartículas de ZnO. Los resultados revelaron que el uso de nitrato de zinc presenta a una distribución uniforme de las nanopartículas. Además, las dimensiones de las varillas de ZnO se ven significativamente afectadas por el material precursor y el pH de la solución. La caracterización estructural demostró en todas las muestras que se forman en fase hexagonal. Por lo tanto, el material precursor, el pH de la solución e incluso el tiempo de envejecimiento no influyen significativamente en la fase cristalina de las nanopartículas de ZnO. Sin embargo, si afectan el tamaño de los cristallitos. Los modos de vibración característicos del ZnO hexagonal se observan en los espectros Raman y FTIR de todas las muestras. La banda prohibida de las muestras no se ve significativamente afectada por los parámetros de síntesis. En

tanto que, Manikandan y colaboradores [44], realizaron la síntesis de NP's ZnO por el método sol-gel utilizando acetato de zinc como precursor. Los estudios de DRX indican que las nanopartículas de ZnO son monofásicas con estructura hexagonal de wurtzita. Los parámetros de la red se estimaron utilizando la fórmula de Scherrer. El espectro FTIR mostró el pico de absorción característico de ZnO a  $458.82\text{ cm}^{-1}$  y autentifica la presencia de nanopartículas de ZnO. La caracterización FE-SEM muestra una morfología de escamas y la presencia de una composición de elementos químicos se identifica en el análisis espectroscopia de rayos X de energía dispersiva (EDAX). Se encontró que el ancho de banda óptica era de 3.1 eV. La presencia del modo de estiramiento Zn-O se confirmó a partir del espectro Raman. Las propiedades eléctricas, como la constante dieléctrica, la pérdida dieléctrica y la conductividad de CA, se analizaron a partir de los datos de impedancia. Las nanopartículas de ZnO preparadas muestran un buen comportamiento fotocatalítico para el colorante azul de metileno.

Ahora bien, Rajendhiran y colaboradores [45], se centraron en la síntesis de NP's de  $\text{TiO}_2$  a partir de extractos de plantas de *Terminalia Catappa* y *Carissa Carandas* utilizando el método de síntesis verde. En el patrón DRX indica la formación de la fase anatasa de  $\text{TiO}_2$  con estructura cristalina tetragonal y con tamaño promedio del cristal aproximadamente entre 10 y 21 nm. En la micrografía SEM se observa que las nanopartículas se distribuyen homogéneamente con morfología de forma esférica sin presencia de aglomeraciones. Por otra parte, Nabi y colaboradores [46], analizaron la síntesis de NP's de  $\text{TiO}_2$  utilizando extracto de *Citrus Limetta*. El presente en el extracto actuó como agente reductor y protector de las nanopartículas, lo que dio como resultado NP's con un tamaño aproximado de 80 a 100 nm, morfología esférica y la distribución de las NP's fue casi uniforme en toda la muestra. El ancho de banda reportada de las nanopartículas fue de 3.22 eV, lo que confirmó la formación de NP's de  $\text{TiO}_2$ . Se examinó la actividad fotocatalítica para rodamina B (RhB) degradando el 90 %

del tinte en 80 minutos, lo que demuestra su excelente eficiencia fotocatalítica. Mientras que Pushpamalini y colaboradores [47], evaluaron la síntesis verde de NP's de  $\text{TiO}_2$  utilizando cuatro extractos de hojas diferentes (*Piper betel*, *Ocimum tenuiflorum*, *Moringa oleifera*, *Coriandrum sativum*) que se utilizaron como agentes reductores para sintetizar  $\text{TiO}_2$  a partir de tetraisopropóxido de titanio. En las micrografías de TEM y SEM se observó que la dimensión de la nanopartícula fue entre 6.7 y 8.3 nm para todas las NP's sintetizadas, con morfología redondeada y formando racimos. El patrón de DRX confirmó la presencia de la fase anatasa y con tamaño del cristal de 24.0, 6.4, 7.0, 6.6 y 6.8 nm, respectivamente. Las NP's de  $\text{TiO}_2$  sintetizadas con el extracto de hojas de *Moringa oleifera* presentaron una mayor eficiencia de degradación del colorante verde malaquita en comparación con otros tres extractos de hojas. Mientras tanto Selvakumari y colaboradores [48], sintetizaron NP's de  $\text{SnO}_2$  utilizando extracto de té verde (*Camellia sinensis*) a través de un método de síntesis verde. Las propiedades estructurales de las nanopartículas fueron obtenidas mediante difracción de rayos X, lo que indicó que el tamaño de los cristallitos era inferior a 20 nm. El análisis morfológico reveló nanopartículas esféricas aglomeradas con tamaños que varían de 5 a 30 nm. Se encontró que la banda prohibida disminuía al aumentar la temperatura de recocido. El aumento en el tamaño de los cristallitos, la disminución de la brecha de banda y las intensidades crecientes de los picos de emisión visible y UV indicaron que el  $\text{SnO}_2$  puede desempeñar funciones importantes en el futuro en la catálisis y los dispositivos optoelectrónicos. No obstante Luque y colaboradores [49], reportaron NP's de  $\text{SnO}_2$  mediante síntesis verde, utilizando *Citrus x paradisi*. Las concentraciones de extracto utilizadas fueron 1, 2 y 4% con relación a la solución acuosa. Presentaron morfología cuasi-esférica, tamaños de partícula entre 4 y 8 nm, con estructura cristalina en fase rutilo, y con gap prohibido de 2.69 a 3.28 eV. Las NP's tuvieron excelentes propiedades fotocatalíticas bajo radiación UV, degradando el 100% de azul de metileno (MB) en 180 min. Por lo tanto, demostraron que la síntesis verde es un medio factible para la formación de NP's

de SnO<sub>2</sub> con buenas propiedades fotocatalíticas. En otro artículo de Luque y colaboradores [50], reportaron la síntesis de NP's de SnO<sub>2</sub> por vía verde utilizando diferentes concentraciones (1, 2 y 4%) de *Camellia sinensis*. Las NP's de SnO<sub>2</sub> alcanzaron tamaños promedio de 6.91, 5.2 y 4.7 nm, con una forma casi esférica. Las NP's presentaron una estructura hexagonal en fase rutilo, y una distancia interplanar de 0.33 nm. Los intervalos de banda se calcularon a 4.02, 3.95 y 3.79 eV utilizando el modelo Tauc. La evaluación de la actividad fotocatalítica resultó en altos porcentajes de degradación: 100 % de MB, bajo radiación UV. Por otro lado, Jayappa y colaboradores [51], reportaron la síntesis de NP's de ZnO utilizando los extractos acuosos de hojas y tallos de *Mussaenda frondosa*. Se observaron en los espectros UV-visible de las ZnO-NP picos de absorción a 370, 376 y 373 nm correspondiente a la energía de banda prohibida de 3,33, 3,27 y 3,30 eV. El análisis DRX confirmó la formación de estructuras hexagonales de wurtzita con un tamaño de grano medio de entre 5 y 20 nm de diámetro. Los espectros FTIR revelaron la presencia de vibraciones de estiramiento de los grupos -O-H, C-H, C-N, C=O involucrados en la reducción y estabilización de nanopartículas. En las imágenes SEM se observaron la presencia de nanopartículas aglomeradas esféricas y porosas. El análisis DLS y los valores de potencial zeta validaron la estabilidad de las NP's de ZnO. En la publicación de Rao y colaboradores [52], analizaron la síntesis verde de NP's de ZnO a partir del extracto de la planta de *Camellia sinensis*. El análisis DRX valida que las NP de ZnO tienen una estructura de wurtzita hexagonal, sin la formación de ninguna otra impureza y fases secundarias. Las imágenes FE-SEM revelan que la síntesis de óxido de zinc incluye varillas esféricas de NP's de ZnO con rangos de tamaños de 10 a 20 nm. La actividad fotocatalítica de las NP's de ZnO sintetizadas las evaluaron mediante la degradación del colorante naranja de metilo (MO) obteniendo 80 % de degradación con 0.5 g de NP de ZnO durante un tiempo de irradiación de 180 min.

### 1.3 Justificación

México es un país rico en biodiversidad, posee una gran variedad de plantas, las cuales la mayoría de ellas se consideran endémicas [53]. México ocupa el cuarto lugar entre los países considerados como megadiversos, y posee alrededor del 10% del total de las especies conocidas. Con respecto al número de especies de plantas en el ámbito mundial México ocupa el quinto lugar, se estima cerca de 7,000 especies con algún tipo de uso. Los conocimientos sobre herbolaria se han transmitido a la población de generación en generación. Sin embargo, solo se han estudiado unas 500 especies de plantas [54]. Es por eso que en los últimos años ha crecido el interés por esta área importante. De la herbolaria mexicana se pueden utilizar tanto las hojas como los tallos, corteza, raíces, etc., la forma más común que se emplea con más frecuencia es a través de extractos, los cuales tienen un alto contenido de biocompuestos que actúan como reductores y agentes estabilizantes [55, 56].

Algunas plantas se pueden usar en nanociencia para la síntesis verde de nanopartículas. La síntesis de nanopartículas de óxidos metálicos a partir de una planta se ha convertido en un área de investigación muy importante en el campo de la nanotecnología. Ya que se necesitan desarrollar procedimientos limpios, simples, económicos, no tóxicos y que sean ecológicos para el medio ambiente. En este trabajo de investigación se presenta la síntesis de nanopartículas de  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$  y  $\text{ZnO}$  mediante el método químico y verde usando el extracto de la planta *camellia sinensis*. Esta es una planta endémica de México. En cuanto a las propiedades de las nanopartículas se ha demostrado que empleando este método se ha logrado obtener resultados similares a las obtenidas por métodos químicos. También, se confirmó un menor tamaño de partícula y formas deseadas con prometedoras aplicaciones tecnológicas.

## 1.4 Objetivos

### 1.4.1 Objetivo General:

Sintetizar química y ecológicamente nanopartículas de  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$  y  $\text{ZnO}$  por el método sol-gel para análisis, caracterización y comparación de las propiedades morfológicas, estructurales y ópticas con el fin de disminuir el daño al medio ambiente.

### 1.4.2 Objetivos específicos:

- Realizar una búsqueda del estado de arte sobre la síntesis química y verde de NP's de  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$  y  $\text{SnO}_2$ .
- Elegir las metodologías adecuadas para la obtención de NP's de  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$  y  $\text{SnO}_2$ .
- Obtener el extracto de las hojas té verde para la síntesis verde de las NP's de óxidos metálicos.
- Sintetizar las NP's de  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$  y  $\text{SnO}_2$  mediante el método sol-gel a través de la ruta química y verde.
- Determinar la morfología, fases cristalinas y propiedades ópticas de las NP's obtenidas por los dos métodos de síntesis a través de técnicas de caracterización como microscopia electrónica de barrido por emisión de campo (FESEM), difracción de rayos X (DRX), espectroscopía Raman, espectroscopia UV-Vis, espectroscopia de Fotoluminiscencia (PL).
- Analizar los resultados de las caracterizaciones realizadas a las NP's de  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$  y  $\text{SnO}_2$  obtenidas por los dos métodos de síntesis, así como las respectivas conclusiones del presente trabajo.
- Confirmar que el método verde es confiable, simple y económico.



## 1.5 Organización de la Tesis

Los capítulos de la tesis se organizaron de la siguiente manera:

El primer capítulo contiene la introducción de este proyecto, así como también, planteamiento del problema, estado del arte, justificación y objetivos.

El segundo capítulo trata sobre el marco teórico que contiene definiciones de nanociencia y nanotecnología, características de las nanopartículas de óxidos metálicos haciendo principal énfasis a las NP's de  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$  y  $\text{SnO}_2$ , también se describen los métodos de síntesis, agentes estabilizantes y fotocatalisis heterogénea, así como las técnicas más comunes de caracterización, tales como, microscopia electrónica de barrido (SEM), difracción de rayos X (DRX), espectroscopia Raman, de absorbancia y de fotoluminiscencia.

El tercer capítulo contiene la metodología de síntesis química y verde de las NP's de  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$  y  $\text{SnO}_2$ , así como la obtención del extracto de té verde.

En el cuarto capítulo se analizan y discuten los resultados obtenidos en la caracterización morfológica, estructural y óptica de las NP's de  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$  y  $\text{SnO}_2$ .

Finalmente, en el quinto capítulo se plantean las conclusiones obtenidas de este trabajo de investigación.

## CAPÍTULO 2. MARCO TEÓRICO

### 2.1 Nanociencia, nanotecnología y nanomateriales.

En los últimos años la comunidad científica ha centrado su atención en el campo de la nanociencia y la nanotecnología debido a que sus aplicaciones están teniendo un fuerte impacto en las diferentes áreas de investigación, por ejemplo: medicamentos, descontaminación del agua, sensores de gas, etc., además de mejorar técnicas y procesos de producción siendo muy importantes en el desarrollo científico y tecnológico. La nanociencia y nanotecnología se consideran interdisciplinarias y han impulsado la colaboración entre investigadores de diferentes áreas para compartir sus conocimientos, técnicas, habilidades y herramientas debido a que involucran conceptos de más de una disciplina como: química, física, ciencia de los materiales, biología, bioquímica etc., abarcando una variedad de enfoques [57].

Por lo tanto, es indispensable definir estas dos ciencias, la nanociencia es el estudio de los fenómenos y la manipulación de materiales en la escala de nanómetros ( $10^{-9}$ ), donde sus propiedades ópticas, mecánicas, eléctricas, etc., son muy diferentes a las de una escala mayor [58]. La aplicación de la nanociencia en dispositivos prácticos se denomina nanotecnología. Por lo tanto, la nanotecnología es un campo de las ciencias aplicadas que se basa en el diseño, caracterización, fabricación de y aplicación de materiales, dispositivos y sistemas mediante el control de la forma y tamaño de las nanoestructuras. Estos materiales a menudo se denominan nanomateriales [59].

El prefijo “nano” deriva de la palabra griega que significa enano. Un nanómetro (nm) es igual a la millonésima parte de un metro ( $1 \times 10^{-9}$  m). La Fig. 2.1 ilustra los rangos de tamaño para los diferentes objetos en la nanoescala y la microescala.

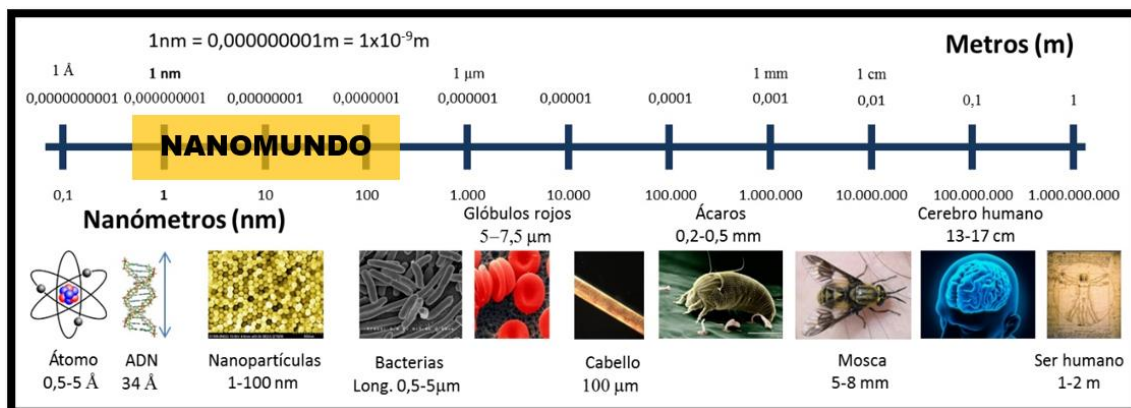


Fig. 2.1. Ejemplos de tamaños de la escala nanométrica [60].

Los nanomateriales o materiales nanoestructurados son aquellos que tiene al menos una dimensión en el rango de la nanoescala (~1-100 nm). Estos materiales pueden exhibir propiedades ópticas, eléctricas, magnéticas muy diferentes a las de los materiales a granel. Los nanomateriales se clasifican según sus dimensiones [61], como se muestra Tabla 2.1.

Por lo tanto, los nanomateriales son la base de la nanociencia y estos pueden ser manipulados física y químicamente para diversas aplicaciones en diferentes áreas de la ciencia y la tecnología. Actualmente han atraído un gran interés en el campo de la electrónica, como catalizadores, recubrimientos protectores, biosensores, biomateriales, etc., las cuales están directamente relacionadas con el tamaño, la morfología y la dimensionalidad de estas mismas.

Tabla 2.1 Clasificación de los nanomateriales según sus dimensiones

Dimensión del nanomaterial	Definición	Nanomaterial	Ejemplo
<b>Dimensión cero (0-D)</b>	Las tres dimensiones son menores a 100 nm	Fullerenos, puntos cuánticos, nanopartículas, nanoclústers	
<b>Dimensión uno (1-D)</b>	Dos de sus dimensiones son menores a 100 nm	Nanotubos, nanofibras, nanohilos	
<b>Dimensión dos (2-D)</b>	Una de sus dimensiones es inferior a 100 nm	Películas delgadas y placas	
<b>Dimensión tres (3-D)</b>	Ninguna dimensión es menor a 100 nm	Policristales	

## 2.2 Nanopartículas de óxidos metálicos

Las nanopartículas (NP's) de óxidos metálicos que están hechas de precursores metálicos, son las más conocidas y estudiadas. Estas nanopartículas debido a su tamaño nanométrico, composición química, pureza, cristalinidad y a su una gran relación área/volumen, presentan propiedades fisicoquímicas nuevas o mejoradas en comparación con partículas macroscópicas del mismo material. Estas NP's se presentan en diversas morfologías, incluyendo esféricas, triangulares, cúbicas, hexagonales, etc. Se han investigado ampliamente diferentes NP's de óxidos metálicos y se ha informado que las NP's de dióxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ ), óxido de zinc ( $\text{ZnO}$ ) y dióxido de estaño ( $\text{SnO}_2$ ) exhiben propiedades únicas (magnéticas, ópticas, químicas y mecánicas), que son prometedoras aplicaciones en varias áreas científicas, como la electrónica, óptica, catálisis, sensores, en la medicina, biomedicina, agricultura, medio ambiente, etc.

### 2.2.1 TiO<sub>2</sub>

El dióxido de titanio es un material semiconductor tipo-n que ha sido estudiado por décadas debido a que es inofensivo para el medio ambiente y los humanos [62], por su precio accesible y por su alta estabilidad fotocatalítica. Es un material que está compuesto de titanio y oxígeno, el titanio tiene la siguiente configuración electrónica  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^2$  y la configuración electrónica del oxígeno es  $1s^2 2s^2 2p^4$  presentando una energía de banda prohibida óptica alrededor de 3.2 eV, un alto índice de refracción y buenas propiedades dieléctricas.

El TiO<sub>2</sub> presenta varios polimorfismos, la anatasa, rutilo y brookita son las fases que crecen naturalmente (ver Fig. 2.2). La fase anatasa y rutilo tienen estructura cristalina tetragonal, mientras que la brookita pertenece a la estructura cristalina ortorrómbica. Entre estos polimorfismos, la fase anatasa ha llamado más la atención en la comunidad científica debido a que presenta mayor actividad en catálisis y fotocatalisis [63], mostrando una energía de banda prohibida óptica de 3.2 y 3.0 eV. Los parámetros de red de la anatasa son  $a=b=3.73 \text{ \AA}$  y  $c= 9.37 \text{ \AA}$ .

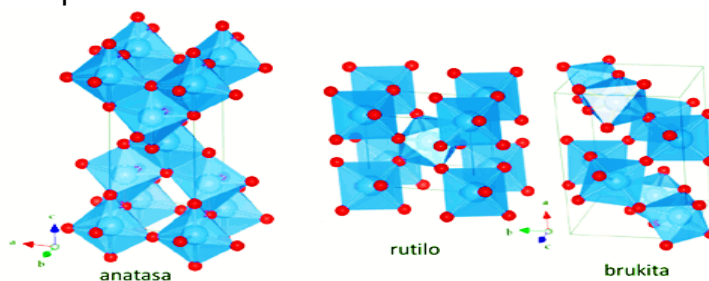


Fig. 2. 2. Estructura cristalina del TiO<sub>2</sub> [64].

Las nanopartículas de TiO<sub>2</sub> son de gran interés debido a sus propiedades ópticas, alta estabilidad química, gran área superficial, cristalinidad, pureza, y a sus diferentes morfologías (esféricas o cuasiesféricas) que varían dependiendo del método utilizado para la síntesis. Tienen aplicaciones en diversas áreas, como industria farmacéutica [65], cosméticos [66], industria de la pintura [67], celdas solares [68], detectores UV [69] etc. Una de las ventajas de las nanopartículas de TiO<sub>2</sub> además de ser de bajo costo en comparación con otros nanomateriales, es que presentan una vida útil limitada siendo con esto inalterables en el proceso de degradación de compuestos orgánicos y químicos [70].

### 2.2.2 ZnO

El óxido de zinc es uno de los óxidos metálicos más notables hoy en día, es un material que se caracteriza por ser de color blanco y se encuentra en la naturaleza en forma de mineral llamado Zincita. Es un material semiconductor tipo n, perteneciente a la familia II-VI. El zinc presenta una configuración electrónica:  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10}$ . Estas nanopartículas poseen una energía de banda prohibida óptica de 3.37 eV, debido a esto exhiben altas propiedades semiconductoras es utilizado mayormente en el área de nanoelectrónica.

El ZnO se cristaliza en tres estructuras diferentes (ver Fig. 2.3) que son blenda de zinc, wurtzita y la sal de roca, bajo condiciones de crecimiento diferentes. La estructura menos común es la sal de roca, ya que solo se pueden obtener con presiones muy altas (10 Gpa) [71]. La estructura cristalina más común del óxido de zinc y la más estudiada es la wurtzita, que presenta una estructura hexagonal. Los parámetros de red de esta estructura son  $a=b= 3.253 \text{ \AA}$  y  $c= 5.213 \text{ \AA}$ . Esta fase es la más estable termodinámicamente en condiciones ambientales [72].

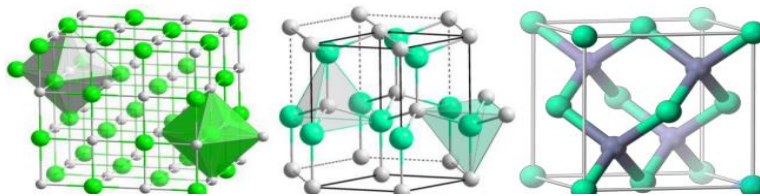


Fig. 2.3. Modelos de estructura cristalina de ZnO: (a) sal de roca, (b) wurtzita y (c) zinc blenda [73].

Las NP's de ZnO presentan diferentes morfologías (hexagonales, nanomoras, varillas, elipsoidales, nanogalletas, nanoflores, etc.) que varían dependiendo del método de síntesis empleado, son de gran interés debido a que son fáciles de sintetizar, poseen métodos de síntesis económicos y son seguros con el medio ambiente. Las aplicaciones de estas nanopartículas dependen del control en sus propiedades físicas, químicas, y mecánicas que dependen de su tamaño, estructura cristalina, así como de su forma [74] son utilizadas ampliamente en electrónica [75], materiales ópticos [76], celdas solares [77], detectores UV [78], en fotocatalisis [79], biosensores [80], sensores de gas [81], pigmentos [82], etc.

### 2.2.3 SnO<sub>2</sub>

El dióxido de estaño es un material semiconductor tipo-n importante que presenta excelentes propiedades físicas y químicas. La configuración electrónica para el estaño es:  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^2$ , al igual que TiO<sub>2</sub> y ZnO presenta una energía de banda prohibida óptica, cuyo valor es de 3.6 eV. El SnO<sub>2</sub> se extrae del mineral casiterita que cristaliza en una sola fase llamada rutilo (ver Fig. 2.4) con una simetría tetragonal y tiene parámetros de red  $a=b=4.738 \text{ \AA}$  y  $c=3.187 \text{ \AA}$ . La estructura cristalina del rutilo se observa que un átomo central de Sn está rodeado por un octaedro ligeramente distorsionado de átomos de O en cada uno de sus vértices [83].

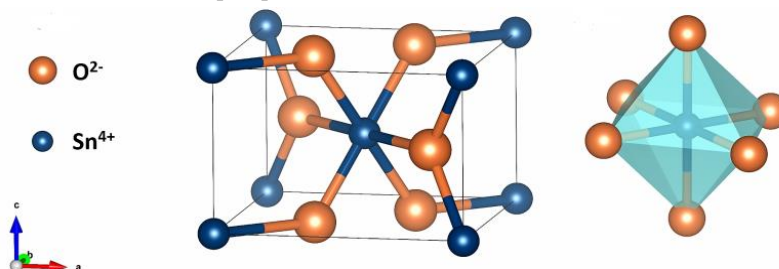


Fig. 2.4. Estructura cristalina del rutilo SnO<sub>2</sub> [83].

Estas NP's de SnO<sub>2</sub> además de su bajo costo y que no son tóxicas, presentan una buena estabilidad química y mecánica, una elevada transparencia dentro del rango visible y una elevada conductividad eléctrica la cual es debida a la alta presencia de vacantes de oxígeno. Debido a estas buenas características, estudios científicos se han centrado en sintetizar NP's de SnO<sub>2</sub> con variedad de morfologías como nanolaminas, nanotubos, nanocables y nanoesferas. Las NP's de SnO<sub>2</sub> tienen excelentes propiedades ópticas, químicas, electrónicas, etc., que dependen del tamaño y de la forma a partir del método de síntesis utilizado. Gracias a estas propiedades únicas las NP's de SnO<sub>2</sub> encuentran aplicación en diversas áreas de la ciencia, como fotocatalisis [84], biosensores [85], dispositivos optoelectrónicos [86], sensores de gas [87], catálisis [88], baterías de litio [89], celdas solares [90], etc.

## 2.3 Síntesis de nanopartículas de óxidos metálicos

En los últimos años investigadores han desarrollado numerosos procedimientos para obtener nanomateriales con tamaños, formas y composición deseables. Dos métodos son utilizados principalmente para la síntesis de nanopartículas, es decir, métodos Top-down (de arriba hacia abajo) y Bottom-up (de abajo hacia arriba) como se ilustra en la Fig. 2.5.

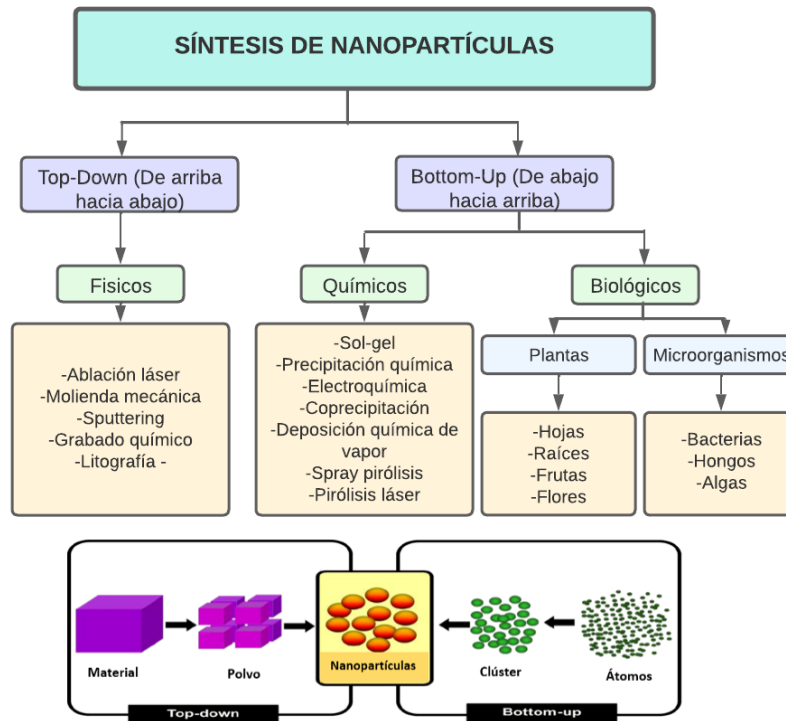


Fig. 2.5. Síntesis de nanopartículas.

En el método Top-down, las nanopartículas se forman a través de métodos físicos como ablación láser, molienda mecánica, sputtering, grabado químico, litografía, etc., en el cual el material sólido es reducido a pequeñas partículas hasta alcanzar tamaños nanométricos. Con este método se logra obtener variedades de NP's, además de que son seguros y confiables, pero una de sus desventajas es que requieren usar grandes cantidades de energía, son costosos, así como se tienen poco control en la morfología y tamaño de las nanopartículas [91]. Los métodos Bottom-up conocidos como autoensamblaje, son los más aceptados y



efectivos, consisten en la generación de nanopartículas a partir de unidades pequeñas como átomos, moléculas y partículas más pequeñas [92], se obtienen principalmente mediante el uso de métodos químicos y biológicos. Los métodos químicos emplean un agente precursor metálico, un agente reductor y un agente estabilizante para la obtención de nanopartículas [93], entre los métodos químicos la ruta sol-gel es la más empleada. Son métodos simples y económicos en comparación con muchos métodos físicos. Gracias a estos métodos se pueden obtener nanopartículas con una morfología determinada, buen control de tamaño y un mínimo de impurezas durante el proceso de síntesis. Como se mencionó anteriormente los métodos químicos son los más empleados para la síntesis de nanopartículas, en la siguiente Tabla 2.2 se menciona algunos de ellos:

*Tabla 2.2. Métodos químicos en la síntesis de NP's*

MÉTODO	CARACTERÍSTICAS	REF.
<b>Electroquímico</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Utilizada para generar variedad de fases de NP's de óxidos metálicos.</li> <li>Variando parámetros como polaridad del solvente, potencial de voltaje, densidad de corriente, temperatura, puede controlarse el tamaño de partícula.</li> </ul>	[94]
<b>Precipitación química</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Método empleado para varios tipos de síntesis de NP's con diferentes cargas y complejidades.</li> <li>En este método hay tres etapas muy importantes, la reducción de sales metálicas mediante agentes reductores, la estabilización y el control del tamaño de las NP's mediante agentes de protección.</li> </ul>	[95]
<b>Coprecipitación</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>En este método hay que controlar parámetros de concentración, temperatura, pH, y velocidad de mezclado para obtener NP's de óxidos metálicos con las características deseables.</li> </ul>	[96]
<b>Spray-pirólisis</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Técnica que produce NP's adherentes de gran superficie. Las propiedades de las NP's se controlan variando parámetros como la temperatura del sustrato, presión del flujo de aire, así como la molaridad del agente precursor.</li> </ul>	[97]
<b>Deposición química de vapor (CVD)</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Técnica que se usa en procesos continuos para obtener NP's semiconductoras. Este método se usa en áreas superficiales grandes en tiempos cortos.</li> </ul>	[98]
<b>Hidrotermal/ Solvothermal</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Se emplean agua o disolventes orgánicos como principales mineralizadores.</li> </ul>	[99]

	<ul style="list-style-type: none"> <li>Métodos capaces de convertir óxidos metálicos en nanopartículas semiconductoras deseadas.</li> </ul>	
<b>Sonoquímico</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Método utilizado para sintetizar NP's de óxidos metálicos con propiedades únicas y diferentes morfologías variando parámetros como la temperatura y sonido. Pero no es eficiente en producciones grandes.</li> </ul>	[100]
<b>Sol - gel</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Método simple y eficiente que permite obtener una gran variedad de composiciones y formulaciones químicas que da lugar a nanomateriales de propiedades muy diversas.</li> </ul>	[101]

### 2.3.1 Método Sol-gel

El método sol-gel consiste en la preparación de una solución precursora (sol), gelificación y eliminación de solventes hasta obtener nanopartículas de óxidos metálicos con alta homogeneidad, alta pureza un mejor control en el tamaño de las NP's y morfologías deseadas sin limitaciones, además de que presenta un ahorro energético durante el proceso. Se llama sol a la dispersión de partículas coloidales que están en una fase líquida. El sol evoluciona por medio de reacciones químicas a un sólido altamente viscoso llamado gel, el cual está comprendido entre las fases sólido y líquido. Este método consta de las siguientes etapas y se ilustran en la Fig. 2.6:

- Preparación de la solución inicial se basa en la disolución de los precursores en solventes.
- Hidrólisis de la solución homogénea inicial mediante la adición de agua, en condiciones ácidas, neutras o básicas para proporcionar un sol.
- Conversión del sol cambiando factores como la concentración o el pH del sol en un gel. El gel que se produce a partir de estos procesos es un material nanoestructurado.
- En la etapa de envejecimiento se eliminan los disolventes del gel, este proceso puede durar desde pocas horas hasta días. Aquí se puede controlar el tamaño de las NP's.
- La etapa del secado involucra dos métodos para eliminar el disolvente, secado del gel por condiciones ambientales y secado del gel por

condiciones hipercríticas. En la primera el material resultante se llama xerogel y tiene baja porosidad, en el segundo se llama aerogel y esta tiene una porosidad alta.

- Por último, sigue el tratamiento térmico, aquí se mejora la estabilidad estructural y propiedades de los productos finales [101].

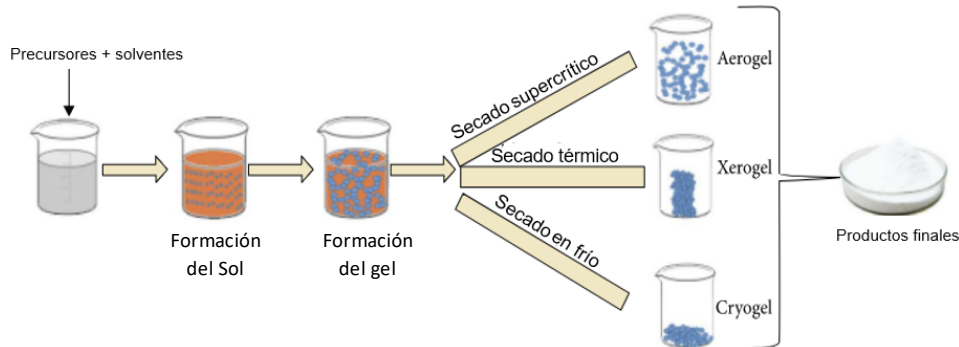


Fig. 2.6. Mecanismo del proceso sol-gel [102].

En este método hay varios factores que influyen en el resultado final (ver Tabla 2.3):

Tabla 2.3. Factores para considerar en el método Sol-gel.

Materiales	Características
<b>Precursor</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Es importante elegir bien el precursor para llevar a cabo la reacción. Los precursores más utilizados para este método son los alcóxidos metálicos.</li> </ul>
<b>Solvente</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Se utiliza con más frecuencia solventes como alcohol, metanol, etanol o propanol.</li> </ul>
<b>Reductores</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Los reductores más comunes son ácidos (ácido clorhídrico, fluorhídrico) y/o bases fuertes como: hidróxido de potasio, hidróxido de sodio, hidróxido de amoníaco, que son fundamentales en las etapas de hidrolisis y condensación.</li> </ul>
<b>Estabilidad</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Estabilizadores son añadidos a la solución con el objetivo de que la etapa de gelificación suceda lenta.</li> </ul>

El método de síntesis empleado para la obtención de las nanopartículas de óxidos metálicos en la presente tesis fue por sol-gel. Se eligió este método debido a que se obtienen materiales con morfologías y tamaños nanométricos, con alta pureza y es sencillo de aplicar.

## 2.4 Síntesis verde

En la actualidad la síntesis verde ha generado interés en la investigación y el desarrollo científico-tecnológico de nanomateriales, este método verde sigue el procedimiento de abajo hacia arriba (bottom-up). Los métodos químicos usan solventes y sustancias químicas que son tóxicos y dañinos para el medio ambiente y para la salud, en cambio, la síntesis verde reemplaza ácidos (por ejemplo, el ácido clorhídrico) que son tóxicos, por seguros, rentables y ecológicos para la producción de NP's de óxidos metálicos [103]. Se han reportado una amplia gama de materias primas renovables, como plantas, productos vegetales, algas, hongos, levaduras, virus y bacterias para la síntesis de óxidos metálicos. Sin embargo, las NP's obtenidas a partir de extractos de plantas están recibiendo un interés significativo para diversas aplicaciones. En la Tabla 2.4 se muestran principales ventajas y desventajas de la síntesis verde [104].

*Tabla 2.4. Ventajas y desventajas de la síntesis verde.*

VENTAJAS	DESVENTAJAS
✓ Son fáciles de preparar y bajo costo	✓ Las NP's debido a su tamaño pequeño pueden causar problemas de inhalación y muchas enfermedades graves.
✓ Procesos eficientes y ecológicos	✓ En comparación con las NP's sintetizadas químicamente, la síntesis verde aún no se usa en áreas industriales.
✓ Uso de solventes amigables con el medio ambiente	✓ Existen pocos estudios sobre la toxicidad de las NP's en el medio ambiente.
✓ Las NP's obtenidas a través de este enfoque son bien definidas con tamaños y morfologías deseadas.	
✓ Ayuda a la prevención de residuos	
✓ No requieren altas temperaturas	
✓ Emplean uso de materias primas renovables y accesibles.	
✓ Producción de NP's a gran escala	

La síntesis de nanopartículas a partir de plantas utiliza partes específicas como hojas, tallos, flores, cortezas, semillas, frutos, cáscaras, y pulpas por lo que brinda más posibilidades de aprovechar este recurso natural [105]. Las plantas contienen diferentes compuestos bioactivos como flavonoides, alcaloides terpenoides, fenoles, taninos, cetonas, vitaminas, proteínas, etc., estos componentes actúan como agentes reductores en la síntesis de nanopartículas a gran escala [106]. De acuerdo con lo anterior, estos metabolitos secundarios actúan también como agentes estabilizadores, previniendo la aglomeración de las nanopartículas siendo así estables y homogéneas [107]. Estos extractos de plantas aportan mayores beneficios en comparación con los microorganismos para la síntesis de NP's verdes, ya que son procesos rentables, de un solo paso, ayudan a la eliminación de productos tóxicos y son no patógenos (ver Fig. 2.7) [108].

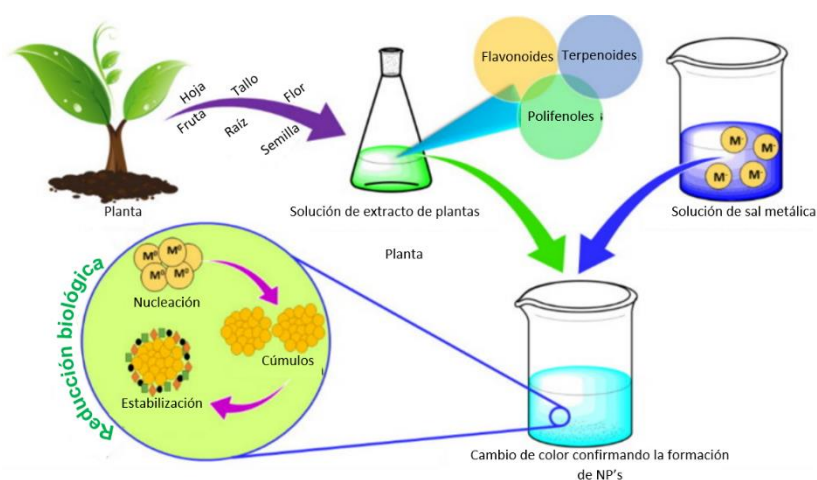


Fig. 2.7. Síntesis verde de nanopartículas.

Se saben también que este método verde depende de varios parámetros de reacción, como la temperatura, el pH, la concentración del extracto y la cantidad de la sal metálica (precursor), afectan fuertemente la estabilidad, tamaño y la morfología de las nanopartículas. Diversos estudios se han centrado en la síntesis verde de NP's de óxidos metálicos como  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$  y  $\text{ZnO}$  a través del extracto de la hoja de té verde para explorar a mayor profundidad sus aplicaciones en varios campos de investigación.

### 2.4.1 *Camellia sinensis* (té verde)

La *Camellia sinensis* también conocido como té verde pertenece al reino: Plantae, del Orden: Ericales, Familia: *Theaceae*, Género: *Camellia*, Especie: *C. Sinensis*, Nombre binomial: *Camellia sinensis* [109]. Esta planta crece en más de 45 países, principalmente en zonas tropicales y subtropicales como México. La planta del té verde se caracteriza por crecer en forma de un arbusto que logra medir hasta 10 m de altura, pero generalmente se limitan a menos altura para facilitar su cosecha. Las hojas de esta planta son de color verde oscuro brillante con forma ovaladas pecioladas de 5 a 10 cm de largo y 2 a 4 cm de ancho (Fig. 2.8) [110].



Fig. 2.8. Hojas de *Camellia sinensis* [111].

El té verde tiene muchos componentes, donde el 50% son polifenoles, flavonoides y terpenoides. Los polifenoles junto con las catequinas constituyen aproximadamente el 90% de esta planta, estos biocomponentes contribuyen a los procesos de reducción de iones metálicos, así como un control en el tamaño y brindan estabilidad a las NP's sustituyendo el uso de reductores tóxicos. En la Tabla 2.5 se observan los principales polifenoles que contiene el té verde [112].

Tabla 2.5. Compuestos fenólicos presentes en *Camellia sinensis*.

Polifenoles	Concentración (mg/1g de extracto)
Epicatequina	10.87 ± 0.44
Ácido Cafeico	8.30. ± 0.18
Ácido Benzoico	3.20 ± 0.11
Ácido Siringico	0.76 ± 0.03
Ácido Vinílico	0.61 ± 0.04
Ácido Protocatequico	0.23 ± 0.01
Catequina	0.18 ± 0.01

En la Fig. 2.9 se muestra una planta joven de té verde que se utilizó para obtener el extracto para la síntesis verde de NP's de  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$  y  $\text{SnO}_2$ . Cabe señalar que esta planta fue cultivada en Sta. María Tonantzintla, San Andrés Cholula, Puebla. Así mismo es importante mencionar que la concentración de biocompuestos presentes en una planta adulta comparados con una joven es mucho mayor, por lo tanto, se decidió utilizar una concentración de 10 gr para obtener concentraciones similares a las de la Tabla 2.5.



*Fig. 2.9. Planta de té verde utilizada en el extracto para la síntesis ecológica de NP's.*

## 2.5 Agentes estabilizantes

Como se ha mencionado antes las NP's tienden a aglomerarse debido a la reducción de su energía superficial presentando una distribución desorganizada [113], estas situaciones conllevan a la pérdida de sus propiedades. El principal desafío de la comunidad científica es contrarrestar esta tendencia de aglomerados al momento de realizar la síntesis de NP's, usando agentes estabilizantes (también llamados surfactantes). Los surfactantes son agentes químicos, entre sus principales funciones están emulsificar, humedecer, solubilizar o dispersar. En el caso de la síntesis asistida por un agente estabilizante se consigue una reducción de la energía libre que limita el crecimiento de cristales. La estabilidad de las nanopartículas implica dos aspectos: el primero es la estabilidad cinética que es la permanencia de su estado

de dispersión y segundo la estabilidad termodinámica que incluye la permanencia de su estado de división que es la estabilidad termodinámica. La estabilidad cinética es producto de la barrera de energías resultante de un equilibrio entre las fuerzas de Van der Waals (que son fuerzas de atracción) y fuerzas electrostáticas (que son fuerzas de repulsión) entre las superficies de los nanomateriales [114].

Estudios demuestran que compuestos poliméricos tales como poliacrilatos, polivinilalcohol (PVA), polivinilpirrolidona (PVP), poliacrilonitrilo, poliacrilamida o poli(etilenglicol), son los agentes estabilizantes más eficaces para estabilizar nanopartículas. El polímero polivinilpirrolidona (PVP) es uno de los más usados debido a los buenos resultados obtenidos en la síntesis de nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  [115],  $\text{SnO}_2$  [116] y  $\text{ZnO}$  [117].

### 2.5.1 Polivinilpirrolidona (PVP)

El PVP también llamado polividona, es un polímero voluminoso, no tóxico y actúa como surfactante no iónico con poca interacción electrostática [118]. Es un polímero lineal, cuya fórmula molecular es  $(\text{C}_6\text{H}_9\text{NO})_n$ , tiene una masa molecular de 112.889 g/mol, es soluble en agua y en otros disolventes como etanol, metanol, isopropanol, etilenglicol y glicerina. La molécula del PVP (ver Fig. 2.10), contiene un componente hidrofílico (pirrolidona) y un grupo hidrófobo (grupo alquilo). Por lo que el agua y algunos solventes polares son buenos disolventes del PVP [119].

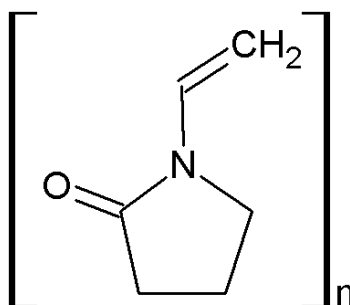


Fig. 2.10. Estructura del PVP realizada por el software Chems sketch.

El PVP se usa como estabilizador en la síntesis de NP's que evita la agregación de NP's por medio de fuerzas de repulsión que surgen de sus cadenas de



carbono (grupo alquilo) impidiendo la aglomeración de partículas, mientras que el resto de la pirrolidina forma micelas. También es considerado como un agente de control de forma, ya que promueve el crecimiento de ciertas caras del cristal y obstaculiza el crecimiento de otras [120].

## 2.6 Técnicas de caracterización

La caracterización de materiales nos permite conocer las distintas propiedades morfológicas, estructurales, ópticas y químicas de los nanomateriales sintetizados, a continuación, se describen brevemente algunos ejemplos de cada técnica de caracterización para su mejor entendimiento.

### 2.6.1 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

El microscopio electrónico de barrido (SEM, por sus siglas en inglés, Scanning Electron Microscopy) es un instrumento que nos permite examinar por medio de imágenes con alta resolución la información fisicoquímica de las superficies de las muestras, para analizar su morfología y su composición química [121]. La formación de imágenes también llamadas micrografías se forman por medio de la interacción inelástica de un haz de electrones de alta energía proveniente del cátodo que recorre la superficie de la muestra analizada, produciendo electrones secundarios que son detectados y traducidos en señales. Generalmente el SEM está equipado varios detectores, detector de electrones secundarios, detector de electrones retrodispersados y un detector de energía dispersiva EDS que permite identificar la composición elemental de la muestra.

Esta técnica es empleada para estudiar con precisión las propiedades morfológicas de los nanomateriales de óxidos metálicos gracias a que el SEM proporciona una alta resolución ( $\sim 100 \text{ \AA}$ ) en sus micrografías con una gran profundidad de campo, dando una apariencia tridimensional, así como la sencilla preparación de las muestras a analizar.

En la Fig. 2.11 (a-e) se observan algunas micrográficas de las morfologías del  $\text{TiO}_2$  que fueron caracterizadas por SEM. En la Fig. 2.11a se observan NP's de  $\text{TiO}_2$  fase anatasa, estas NP's revelaron morfologías esféricas con tamaños entre 80 y 250 nm de diámetro [122]. Por su parte, en la Fig. 2.11b, Hamza y colaboradores [123], sintetizaron nanotubos (NTC) de  $\text{TiO}_2$ , las cuales presentaron una buena homogeneidad, así como también una mejor dispersión de partículas, de igual forma se observa que los NTC están bien insertados en la capa porosa del  $\text{TiO}_2$  y sus superficies están cubiertas por partículas de  $\text{TiO}_2$ . En las Fig. 2.11 (c y d) se observan algunas micrográficas de alta resolución de nanoflores de  $\text{TiO}_2$  con vista superior y vista lateral respectivamente que fueron reportadas por Hitesh y colaboradores [124]. Estas vistas confirmaron la formación de flores definidas, las cuales revelaron pétalos con formas cónicas. El diámetro de las puntas de los pétalos es  $\sim 30$  nm con una altura  $\sim 2$   $\mu\text{m}$ . Por último, en un estudio Jagannath [125], reportó NP's de  $\text{TiO}_2$  por síntesis verde (Fig. 2.11e), se observa que estas partículas son cuasiesféricas sin aglomeraciones, debido a los compuestos del extracto que actuaron como agentes protectores; así mismo, el espectro EDS (Fig. 2.11f) reveló elementos esperados de titanio (Ti) y oxígeno (O) en las NP's en un porcentaje del 34% y 24% respectivamente.

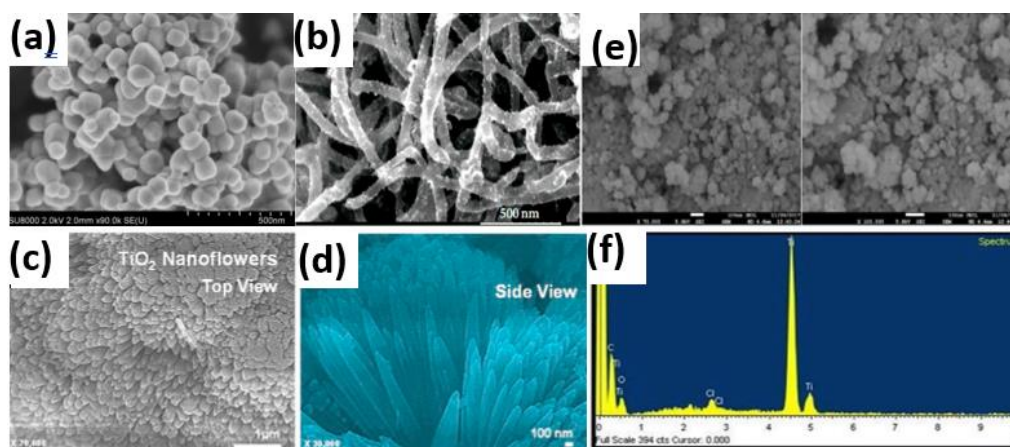
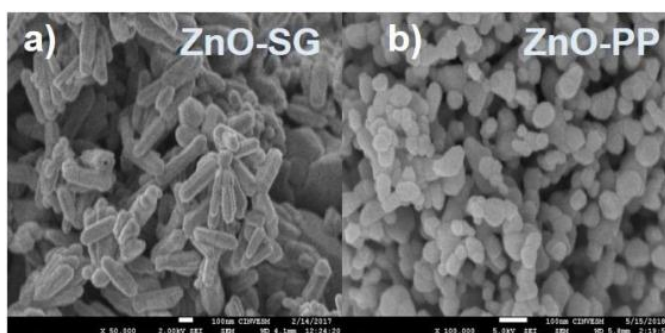


Fig. 2.11. Diferentes micrográficas SEM de  $\text{TiO}_2$ . a) NP's de  $\text{TiO}_2$ ; b) NTC- $\text{TiO}_2$ ; c) y d) nanoflores de  $\text{TiO}_2$ , e) NP's de  $\text{TiO}_2$ , f) Análisis EDS de  $\text{TiO}_2$ .

Mediante esta técnica, también se han observado una gran variedad nanoestructuras del ZnO con propiedades morfológicas que pueden tener aplicaciones en diferentes áreas de investigación. Se puede observar en la Fig. 2.12 a y b diferentes nanoestructuras de ZnO que fueron sintetizadas por dos métodos (sol-gel (SG) y precipitación (PP)). Las muestras ZnO-PP presentaron morfologías casi-esféricas y hexagonales con tamaños menores a 100 nm; mientras que las de ZnO-SG presentaron formas de varillas con longitudes y diámetros ~800 y 50 nm, respectivamente [126].



*Fig. 2.12. Diferentes micrografías SEM de ZnO.*

Así mismo, Luis Esquivel y colaboradores [127], emplearon la técnica de caracterización SEM para estudiar las propiedades morfológicas de diferentes nanoestructuras para el ZnO, la Fig. 2.13a, se observan nanoestructuras autoensambladas en forma de nanoflores las cuales están constituidas por partículas individuales con tamaños ~10nm. La Fig. 2.13b presenta NP's de ZnO con formas de nanomoras con un tamaño ~10 -15 nm. Estas NP's presentaron una estructura cristalina cubica perdiendo la tendencia al crecimiento anisotrópico. Por último, la Fig. 2.13c, muestra una micrografía SEM, se puede observar trozos de láminas o discos autoensambladas adquiriendo una morfología semejante a la de unos moños, el tamaño de estas nanoestructuras va desde los 150 nm por encima de los 600 nm de largo y de ancho entre ~100 y 200 nm.

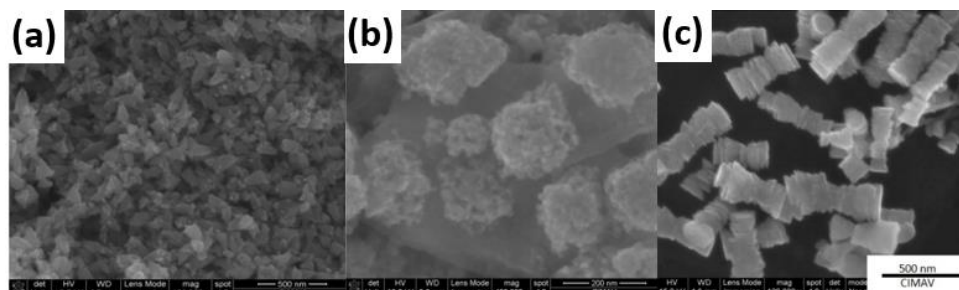


Fig. 2.13. Diferentes micrografías SEM de ZnO. a) Nanoflores de ZnO; b) Nanomoras de ZnO; y c) Nanomoños de ZnO.

La caracterización morfológica se realizó en el laboratorio de Microscopía Electrónica del INAOE. Se utilizó el FE-SEM marca FEI, modelo SCIOS DualBeam (ver Fig. 2.14) para la caracterización superficial por detectores secundarios y retrodispersados. La composición elemental de las nanopartículas de  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$  y  $\text{ZnO}$  se determinó utilizando un análisis de rayos X con dispersión de energía (EDX, EDS), que se integra en el equipo FE-SEM. Para determinar el tamaño de partícula y graficar los histogramas, se usó el software OriginPro 2018. Así mismo, las muestras de las NP's de  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$  y  $\text{SnO}_2$  fueron depositadas sobre una cinta doble cara de carbono que sirve como porta muestra y se recubrieron con una capa de 10 nm de oro (Au) para apreciar de mejor manera la morfología de los nanomateriales.



Fig. 2.14. Microscopio eléctrico de barrido de emisión de campo (FE-SEM) del laboratorio de microscopía electrónica del INAOE (LMEINAOE).

### 2.6.2 Difracción de rayos X (DRX)

La difracción de rayos X (DRX, por sus siglas en inglés X-ray diffractometry), es una técnica de caracterización no destructiva que se utiliza para examinar las estructuras cristalinas de los nanomateriales, el tamaño promedio del cristal, así como también identificar los planos cristalinos y los índices de Miller de las muestras analizadas.

Los espectros o también llamados difractogramas se producen cuando un haz de rayos X que atraviesa una rendija interacciona con la superficie del material cristalino, estos rayos X difractados son captados por un detector que traducirá la información en difractogramas, donde cada pico o máximos de difracción corresponde a planos atómicos de las fases cristalinas de la muestra, la cual es única para cada material. La información que nos brinda estos difractogramas nos permite identificar el sistema cristalino del material, también por medio de la intensidad de las reflexiones se puede obtener con precisión un análisis estructural completo, ya que se puede determinar la distribución de los átomos dentro de la celda. De mismo modo, gracias a estas reflexiones del difractograma es posible utilizarlo para calcular el tamaño de los cristallitos empleando la ecuación de Scherrer.

Ashwini y colaboradores [128] sintetizaron NP's de ZnO por el método verde. Las NP's fueron caracterizadas por DRX. El difractograma (Fig.2.15 a) muestra la intensidad de los rayos difractados vs con los ángulos de difracción. Los espectros mostraron picos con valores de  $2\theta$  de  $31.57^\circ$ ,  $34.24^\circ$ ,  $36.07^\circ$ ,  $47.36^\circ$ ,  $56.42^\circ$ ,  $62.69^\circ$ ,  $67.77^\circ$ ,  $68.91^\circ$  en correspondencia con los planos de red (100), (002), (101), (102), (110), (103), (112) y (201), respectivamente. Estos picos coinciden con el número de tarjeta 079-0207, que confirmaron que las NP's de ZnO tienen una estructura hexagonal. El tamaño promedio de las NP's de calculó usando la fórmula de Debye-Scherrer y se encontró que era 52.24 nm. En la Fig. 2.15 b se muestra los resultados del análisis DRX.

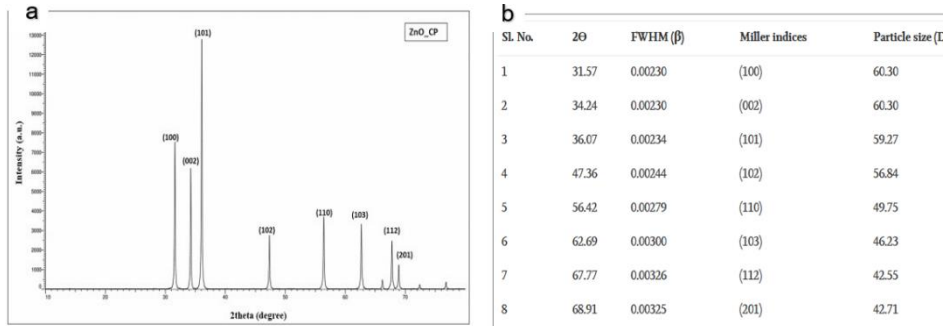


Fig. 2 15. Representación de un difractograma DRX. a) Espectro de Rayos X de las NP's de ZnO. b) Resultados del análisis DRX usando la ecuación Debye-Scherrer.

Esta técnica es fundamental para ciencia de los materiales debido a que por medio de los difractogramas obtenidos de las muestras obtenidas nos permite analizar sus propiedades estructurales para la fabricación de nuevos nanomateriales que pueden ser aplicados en diversas áreas.

Para identificar la estructura sólida de las muestras se empleó un difractómetro de rayos X marca D2 PHASER 2nd. Generation con un detector único LYNXEYE (ver Fig. 2.18). Se utilizó en un rango de  $2\theta$  de  $10^\circ$  a  $180^\circ$  con un paso de  $0.02^\circ$  y un tiempo de paso de 0.3 segundos. El equipo fue operado con radiación  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda = 0.15418 \text{ nm}$ ) a 30 kV.

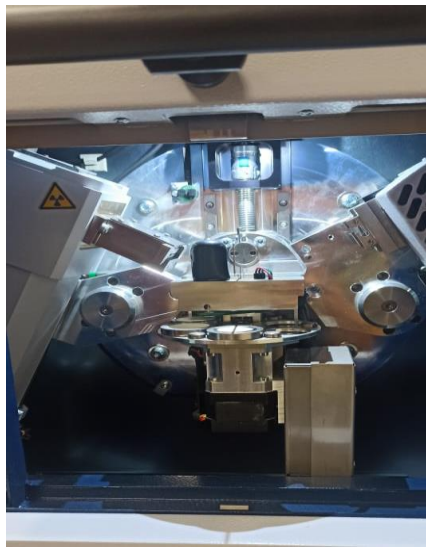


Fig. 2. 16. Equipo de difracción de rayos X.

### 2.6.3 Espectroscopia Raman

La espectroscopia Raman es una técnica de caracterización muy versátil que se utiliza para estudiar la información estructural, composicional, así como la detección de los modos vibracionales moleculares en las nanoestructuras [129]. Es una técnica de carácter superficial y no destructiva, donde la muestra no sufre alteración alguna. Los espectros obtenidos son tomados en tiempo real en periodos de tiempo cortos para su análisis.

El efecto Raman (ver Figura 2.17) ocurre cuando se hace incidir un haz de luz monocromática con cierta frecuencia sobre la muestra que se desea analizar sus características moleculares, las cuales tienen una mayor diferencia de energía que los estados vibracionales de dicha molécula, por lo tanto, la mayor parte la atraviesan y solo una pequeña parte es dispersada. La dispersión de un fotón incidente lleva a la molécula a un nivel de energía vibracional mayor. Entonces, la molécula reacciona emitiendo un fotón para saltar rápidamente a uno de los niveles de energía permitidos, por lo tanto, la frecuencia del fotón liberado corresponde al salto de energía realizado para que la molécula permanezca en los niveles energéticos permitidos. Pueden distinguirse tres casos en el efecto Raman, los cuales se describirán [130].

1.- Si el fotón dispersado tiene una frecuencia menor a la de la luz incidente, entonces la transferencia de energía hace que la molécula después de que brinca al nivel de energía no permitido, vuelva a un nivel energético permitido mayor que tenía inicialmente, donde el fotón es dispersado con frecuencia  $\nu_0 - \nu_r$ , a esto se le atribuye como dispersión Raman Stokes.

2.- En cambio, si el fotón dispersado tiene una frecuencia mayor a la de la luz incidente, entonces se produce una transferencia de energía donde la molécula que anteriormente se encontraba en un estado vibracional de mayor energía que el de su estado fundamental, al momento de interactuar con un fotón en un choque inelástico, ésta vuelve a su estado fundamental; de esta manera el fotón dispersado tiene una frecuencia  $\nu_0 + \nu_r$ , a esto se le conoce como Raman anti-Stokes.

3.- Por último, se conoce como dispersión Rayleigh cuando el fotón ni la molécula sufren alteraciones en su estado energético, en otras palabras, la molécula como el fotón tienen la misma frecuencia  $\nu_0$ .

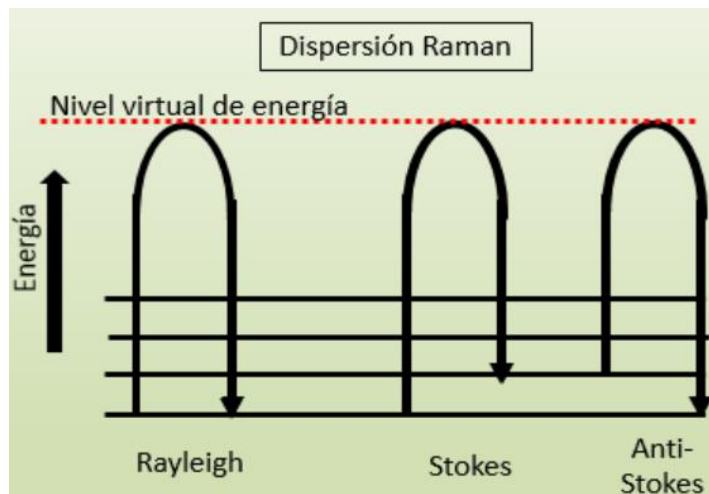


Fig. 2.17. Efecto Raman.

El equipo empleado en este trabajo de tesis para la caracterización Raman de las NP's fue un microscopio Confocal Raman marca Witec, modelo Alpha 300R (ver Fig. 2.18), para la medición de las NP's de óxidos metálicos se usó un láser de 532 nm con una energía de 30 mW.

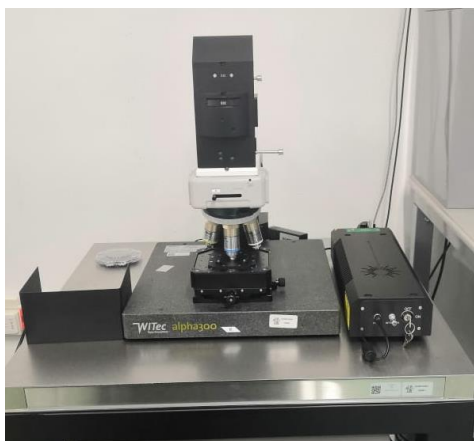


Fig. 2.18. Equipo de espectroscopía Raman del laboratorio del LMEINAOE.



#### 2.6.4 Espectroscopía UV-Vis

Para conocer las propiedades ópticas de los nanomateriales se emplean habitualmente las técnicas de espectroscopía UV-vis y Fotoluminiscencia (PL).

La espectroscopía Ultravioleta Visible (UV-Vis), es una técnica de caracterización no destructiva, en la cuales podemos estudiar propiedades ópticas de los materiales como la absorbancia, transmitancia y reflectancia. Esta técnica también nos permite medir las energías de banda prohibida ( $E_g$ ) de distintas muestras semiconductoras calculadas por el método Tauc, mediante las cuales se determina la longitud de onda a la cual el material trabaja.

En esta técnica se hace incidir fotones con energías que van desde el rango ultravioleta hasta el infrarrojo (~190 nm a 800 nm) sobre una muestra y mediante un monocromador se barre la muestra en este rango a cada longitud de onda ( $\lambda$ ). Mientras que del otro lado de la muestra un detector de luz convierte las señales luminosas en señales eléctricas y finalmente, mediante un registrador se observan los espectros de absorción de la muestra analizada.

La información generada por esta técnica es presentada en forma de un espectro, la cual muestra la absorbancia (la cual tiene una relación logarítmica inversa a la transmitancia) vs la longitud de onda. Cada espectro de UV-Vis muestran picos que pueden estar relacionados con la distribución del tamaño de las muestras, la cual se deduce que, si se observan picos estrechos, la distribución de tamaños de las partículas serán más estrechas, por su parte, los picos prominentes de máxima absorción están relacionados con el tamaño de la partícula [131,132].

#### 2.6.5 Espectroscopía de Fotoluminiscencia (PL)

La espectroscopia Fotoluminiscente (PL por sus siglas en ingles Photoluminescence) es una técnica de caracterización no destructiva al igual que la microscopía UV-Vis. El PL nos permite estudiar las propiedades luminiscentes de los materiales, además de que permite la identificación de transiciones electrónicas tras la interacción del material con radiación electromagnética y

podemos determinar la presencia de impurezas, defectos estructurales, entre otros aspectos [133].

La principal ventaja del PL y UV-Vis es que podemos seleccionar la longitud de onda de excitación para determinar el origen de dichas propiedades.

La espectroscopia de PL utiliza una fuente de luz la cual su energía de emisión debe ser mayor a la energía prohibida del material semiconductor. Al interactuar el haz de electrones con la muestra, se generan pares de electrón-hueco, estos cuando se recombinan producen una emisión óptica en longitudes de onda de menor energía. Hay tres procesos importantes en esta técnica que se ilustran en la Fig. 2.19:

- 1). El material gana energía al absorber fotones con cierta longitud de onda conllevando a un electrón de un estado basal a otro con mayor energía desde la BV a la BC.
- 2) Cuando el material se excita, se presenta una relajación no radiativa, donde hay pérdidas por modos vibracionales.
- 3) Después de cierto tiempo en el estado excitado, el electrón vuelve a su estado basal.

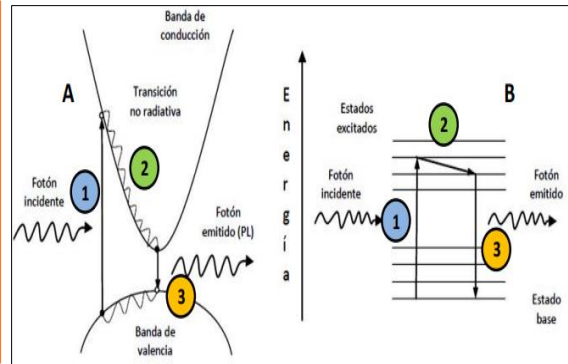


Fig. 2.19. Descripción de procesos importantes en la espectroscopia de fotoluminiscencia.

La información que se obtiene de esta técnica es presentada en forma de espectros, donde se grafica la intensidad vs longitud de onda. Mediante estos espectros es posible estudiar características de los picos principales:

- La posición del pico se relaciona con la energía de la transición de los fotones que son detectados a las  $\lambda$ .
- El desplazamiento de los picos se atribuye a las impurezas o defectos de los materiales.
- Por último, el ancho de pico está relacionada con los acoplamientos vibratorios, así como también, con el tamaño de las NP's.

Las mediciones UV-Vis y de Fotoluminiscencia de las NP's de óxidos metálicos se realizaron con el mismo equipo Duetta HORIBA (Fig. 2.20). El espectro UV-

Vis fue registrado en un rango de 300 a 800 nm con un incremento de paso de 2 nm y un tiempo de integración de 0.05 s. En cambio, para los espectros PL de las muestras sintetizadas se llevaron a cabo en un rango de emisión de 350 a 800 nm, con una longitud de onda de excitación de 250 nm para propiedades de luminiscencia. Todas las muestras de las NP's fueron medidas a temperatura ambiente.



*Fig. 2.20. Equipo de espectroscopía UV-Vis y PL del laboratorio de Microelectrónica del INAOE.*

## Capítulo 3. Metodología experimental

En esta sección se detalla la metodología empleada para la síntesis de nanopartículas de dióxido de titanio (NP's  $\text{TiO}_2$ ), óxido de zinc (NP's de  $\text{ZnO}$ ) y dióxido de estaño (NP's  $\text{SnO}_2$ ) utilizando el método sol-gel para la síntesis química y verde.

### 3.1 Síntesis química de nanopartículas

#### 3.1.1 NP's de $\text{TiO}_2$

Para sintetizar NP's de  $\text{TiO}_2$  se prepararon dos soluciones, en un vaso de precipitado se midieron 20 mL de metanol ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ) y se le añadieron 10 mL de butóxido de titanio (precursor) manteniéndose en agitación constante (solución 1). Al mismo tiempo, en otro vaso de precipitado se agregaron 10 mL de metanol, 10 mL de agua deionizada ( $\text{H}_2\text{O DI}$ ) y 5 mL de hidróxido de amonio ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ) con agitación constante (solución 2). Después, se vierte la solución 2 en la solución 1 gota por gota. La solución se agitó continuamente durante 90 min. Posteriormente, se dejaron precipitar las NP's y se realizaron dos lavados con agua DI y uno más con metanol. Después, la solución se dejó secando en la mufla a  $120^\circ\text{C}$  por 18 horas. Luego, se procedió a moler el sólido en un mortero de ágata hasta obtener un polvo fino. Finalmente, se sometieron a un tratamiento térmico a  $450^\circ\text{C}$  durante 2.5 horas, para obtener así las nanopartículas de NP's  $\text{TiO}_2$  (ver Fig. 3.1)

#### 3.1.2 NP's de $\text{ZnO}$

La síntesis de nanopartículas de óxido de zinc se inició disolviendo 3.45 gr de nitrato de zinc hexahidratado (precursor) en 40 mL de metanol en un vaso de precipitado, bajo agitación magnética, a temperatura ambiente. Después, 5 mL

de hidróxido de amonio se adicionaron gota a gota bajo agitación por 90 min. A partir de este punto se realiza la precipitación, enjuague, secado y tratamiento térmico; como se menciona en la sección 3.1.1 (ver Fig. 3.1).

### 3.1.3 NP's de SnO<sub>2</sub>

La obtención de nanopartículas SnO<sub>2</sub> se inició agregando en un vaso de precipitado 3.5 gr de cloruro de estaño dihidratado (precursor) en 100 mL de metanol, con agitación magnética a temperatura ambiente. A continuación, se le añade 5 mL de hidróxido de amonio gota a gota bajo agitación constante por 90 min. A partir de este punto se realiza la precipitación, enjuague, secado y tratamiento térmico; como se menciona en la sección 3.1.1 (ver Fig. 3.1).

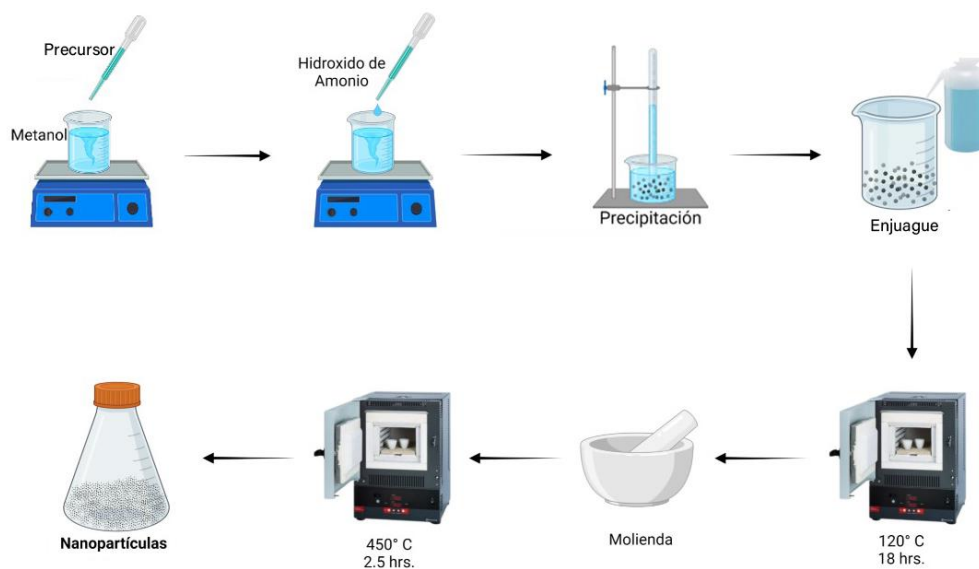


Fig. 3.1. Síntesis química de nanopartículas sin PVP.

### 3.1.4 NP's de TiO<sub>2</sub> con PVP

La obtención de las NP's de TiO<sub>2</sub> con PVP se inicia disolviendo 0.5 g de polivinilpirrolidona (PVP) en 40 mL de metanol en agitación constante por 30 min. A continuación, se agregaron lentamente los 10 mL de butóxido de titanio (precursor) manteniéndose en agitación constante durante 30 min.

Seguidamente preparamos una segunda solución de 10 mL de metanol, 10 mL de agua DI y 5 mL de hidróxido de amonio con agitación constante (solución 2). Después, se vierte la solución 2 en la solución 1 gota por gota. La solución se agitó continuamente durante 90 min. Posteriormente, se dejaron precipitar las NP's y se realizaron dos enjuagues con agua DI y uno más con metanol. Después, la solución se dejó secando en la mufla a 120 °C por 18 horas. Luego, se procedió a moler el sólido en un mortero de ágata hasta obtener un polvo fino. Finalmente, se sometieron a un tratamiento térmico a 450°C durante 2.5 horas, para obtener así las nanopartículas de NP's TiO<sub>2</sub> con PVP (ver Fig. 3.2).

### 3.1.5 NP's de ZnO con PVP

Par la síntesis de las nanopartículas de óxido de zinc con el agente estabilizante se comenzó disolvieron 0.5 gr de PVP en 40 mL de metanol, la solución se agitó continuamente durante 30 min. Trascurrido este tiempo, se le adicionan lentamente 3.45 g de nitrato de zinc hexahidratado (precursor) manteniéndose en agitación durante 30 min. Posteriormente se le adicionó gota a gota 5 mL de hidróxido de amonio en agitación constante por 90 min. A partir de este punto se realiza la precipitación, enjuague, secado y tratamiento térmico; como se menciona en la sección 3.1.4 (ver Fig. 3.2).

### 3.1.6 NP's de SnO<sub>2</sub> con PVP

Las nanopartículas de SnO<sub>2</sub> con el agente estabilizante se sintetizaron disolviendo 0.5 gr de PVP en 40 mL de metanol, la solución se colocó en agitación constante durante 30 min. Después se añadieron lentamente 3.5 gr de cloruro de estaño dihidratado (precursor) manteniéndose en agitación por 30 min. Luego, 5 mL de hidróxido de amonio se vertieron gota a gota bajo agitación constante por 90 min. A partir de este punto se realiza la precipitación, enjuague, secado y tratamiento térmico; como se menciona en la sección 3.1.4 (ver Fig. 3.2).

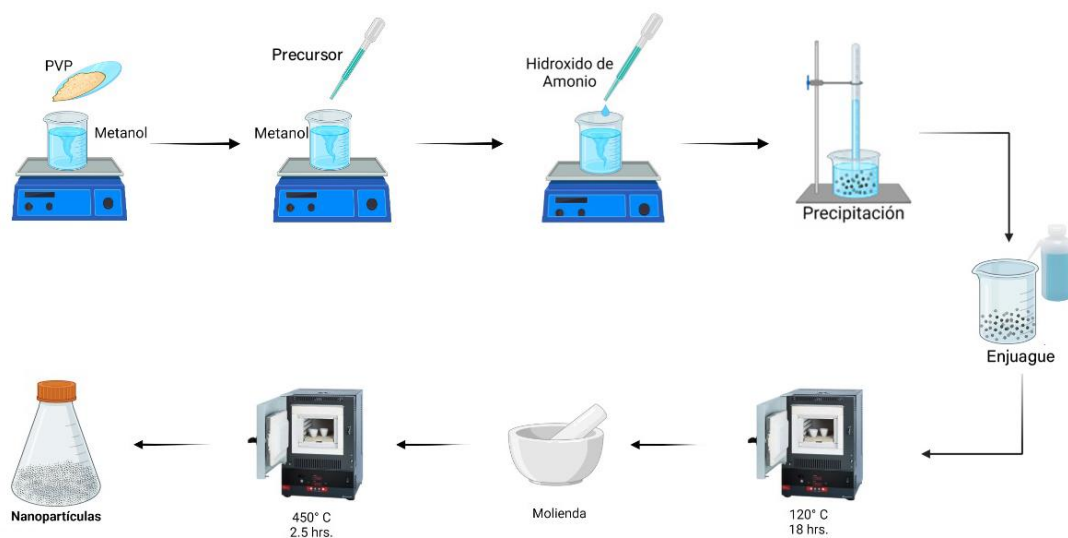


Fig. 3.2. Síntesis química de nanopartículas con PVP.

## 3.2 Síntesis verde de nanopartículas

### 3.2.1 Preparación del extracto

Para la síntesis verde de NP's de  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$  y  $\text{ZnO}$ , se utiliza el extracto de té verde. El proceso inicia recolectando las hojas de té verde hasta completar 10 g, las cuales se lavaron para eliminar el polvo u otras partículas, luego se dejaron escurrir y se cortaron en trozos pequeños para facilitar su uso. A continuación, en un vaso de precipitado se añadieron los trozos de té verde en 225 mL de metanol, la solución se mantuvo en agitación constante por 2 h. Después, la solución se colocó a 60°C durante 1 h. Posteriormente, para separar la materia orgánica de la solución se filtró con papel filtro Whatman #4 para obtener así el extracto de té verde. Finalmente, se guarda la solución en un frasco ámbar. La Fig. 3.3 ilustra el procedimiento.

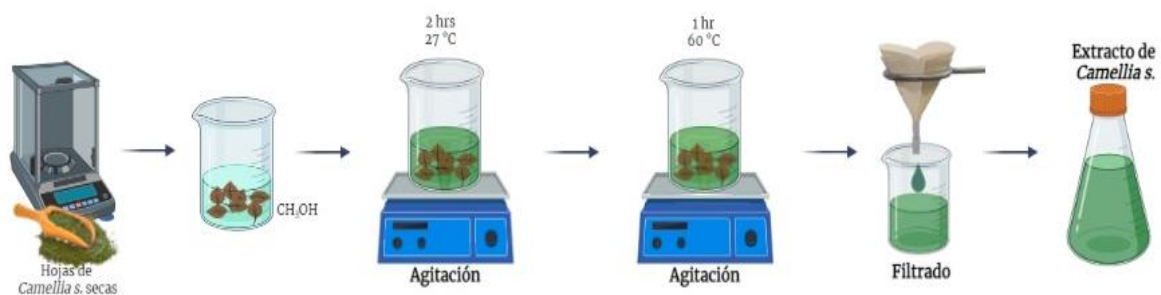


Fig. 3.3 Obtención del extracto de té verde.

### 3.2.2 NP's de TiO<sub>2</sub>

Para preparar NP's de TiO<sub>2</sub> por síntesis verde, se añadieron 20 mL de metanol y 10 mL butóxido de titanio (precursor) en un vaso de precipitado con agitación magnética constante. Posteriormente, el extracto fue vertido gota a gota a la solución anterior manteniendo la agitación, a temperatura ambiente. Después de la precipitación se realizaron dos enjuagues con agua DI y una con metanol. Después la solución se dejó secando en la mufla a 120 °C por 18 horas. Posteriormente, se procedió a moler el material en un mortero de ágata hasta obtener un polvo fino. Finalmente, se sometieron a un tratamiento térmico a 450°C durante 2.5 horas, para obtener así las nanopartículas de NP's TiO<sub>2</sub> sin PVP. La Fig. 3.4 muestra la síntesis verde de NP's de TiO<sub>2</sub>.

### 3.2.3 NP's de ZnO

La síntesis verde de nanopartículas de ZnO se inició pesando 3.45 g de nitrato de zinc hexahidratado (precursor) que se disolvieron a un vaso de precipitado con 40 mL de metanol, en agitación constante. Después, se le añadieron 20 mL de extracto gota a gota, manteniéndose en agitación constante durante 90 min. A partir de este punto se realiza la precipitación, enjuague, secado y tratamiento térmico; como se menciona en la sección 3.2.2 (ver Fig. 3.4).



### 3.2.4 NP's de SnO<sub>2</sub>

La síntesis verde de nanopartículas de SnO<sub>2</sub> se inició disolviendo 3.5 gr de cloruro de estaño dihidratado (precursor) en un vaso de precipitado 40 mL de CH<sub>3</sub>OH con agitación constante. A continuación, se añade gota a gota 20 mL de extracto manteniéndose en agitación continua durante 90 min. A partir de este punto se realiza la precipitación, enjuague, secado y tratamiento térmico; como se menciona en la sección 3.2.2 (ver Fig. 3.4).

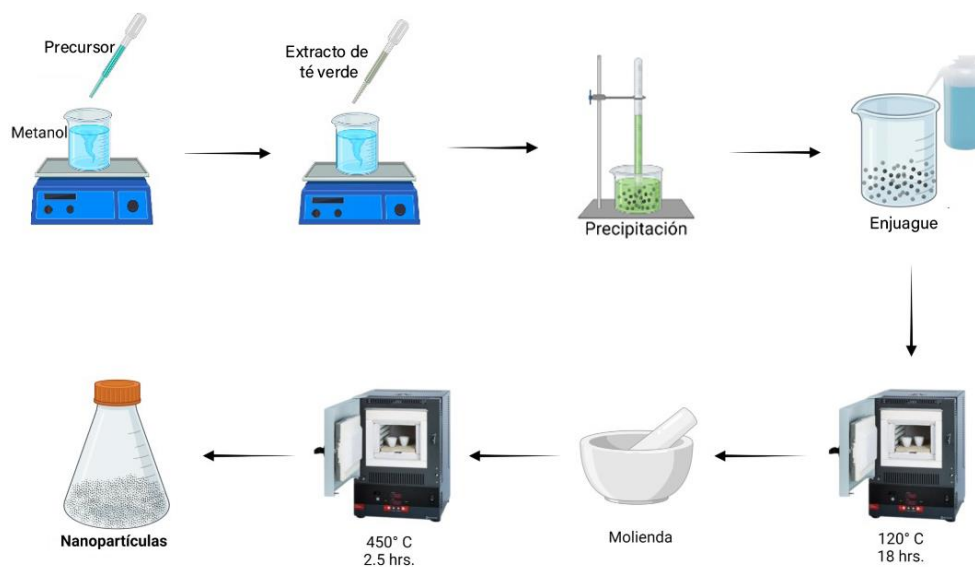


Fig. 3.4. Síntesis verde de nanopartículas sin PVP.

### 3.2.5 NP's de TiO<sub>2</sub> con PVP

La síntesis de NP's de TiO<sub>2</sub> con el agente estabilizante comenzó agregando 0.5 g de PVP en 40 mL de metanol en agitación constante por 30 min. Seguidamente se adicionaron 10 mL de butóxido de titanio (precursor) gota a gota manteniéndose en agitación constante por 30 min. Después se añadieron 20 mL de extracto gota a gota bajo agitación durante 90 min. Posteriormente las NP's se dejan precipitar y se realizan dos enjuagues con agua DI y una con metanol. Después la solución se dejó secando en la mufla a 120 °C por 18 horas. Posteriormente, se procedió a moler el material en un mortero de ágata hasta obtener un polvo fino. Finalmente, se sometieron a un tratamiento térmico a

450°C durante 2.5 horas, para obtener así las nanopartículas de NP's  $\text{TiO}_2$  con PVP. La Fig. 3.5 muestra la síntesis verde de NP's de  $\text{TiO}_2$ .

### 3.2.6 NP's de ZnO con PVP

La síntesis de NP's de ZnO con PVP comienza añadiendo 0.5 g de PVP en 40 mL de metanol en agitación constante por 30 min. Después se disolvieron lentamente 3.45 g de nitrato de zinc hexahidratado (precursor), manteniéndose en agitación durante 30 min. A continuación, se agregan 20 mL de extracto gota a gota bajo agitación durante 90 min. A partir de este punto se continúan con los pasos mencionados en la sección 3.2.5 como se observa en la Fig. 3.5.

### 3.2.6 NP's de $\text{SnO}_2$ con PVP

La síntesis de las nanopartículas de  $\text{SnO}_2$  con PVP se inicia disolviendo 0.5 g de PVP en 40 mL de metanol manteniéndose en agitación durante 30 min. A continuación, se adicionaron poco a poco 3.5 g de cloruro de estaño dihidratado (precursor), bajo agitación por 30 min. Posteriormente, se añadieron 20 mL de extracto gota a gota bajo en agitación durante 90 min. A partir de este punto se continúan con los pasos mencionados en la sección 3.2.5 como se observa en la Fig. 3.5.

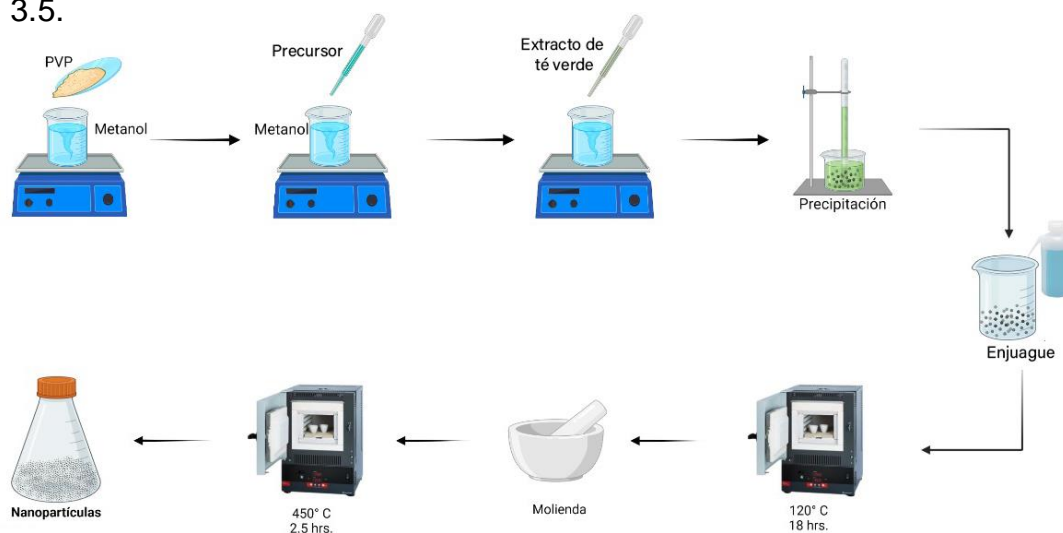


Fig. 3.5. Síntesis verde de nanopartículas con PVP.

## Capítulo 4. Resultados y Análisis

Con el fin de analizar la morfología, tamaño del grano y del cristalito, estructura y fase cristalina, energía del gap óptico y defectos superficiales de las NP's de  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$  y  $\text{SnO}_2$  sintetizadas por el método sol-gel, se realizaron caracterizaciones mediante microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FE-SEM), difracción de Rayos X (DRX), espectroscopia Raman, absorbancia UV-VIS y fotoluminiscencia.

### 4.1 Caracterización morfológica de las nanopartículas

#### 4.1.1 NP's de $\text{TiO}_2$

En la Fig. 4.1 (a-d) se observan las micrografías de las nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  por síntesis química sin PVP ( $\text{TiO}_2$ -QSIN), síntesis química con PVP ( $\text{TiO}_2$ -QCON), síntesis verde sin PVP ( $\text{TiO}_2$ -VSIN) y síntesis verde con PVP ( $\text{TiO}_2$ -VCON), respectivamente. Se puede observar en la Fig. 4.1a para las NP's  $\text{TiO}_2$ -QSIN la formación de nanopartículas cuasiesféricas, con tendencia a formar aglomeraciones. Mientras que las NP's  $\text{TiO}_2$ -QCON presentan morfologías cuasiesféricas más definidas y menos aglomeraciones (ver Fig. 4.1b), con esta concentración de agente estabilizante (PVP) se nota una mejor distribución de las nanopartículas, y una disminución en la aglomeración; el PVP usado en esta síntesis provoca una fuerza de repulsión entre las partículas debido a sus cadenas de carbono, grupo alquilo, y a los componentes hidrofílicos formando micelas que provocaron dispersión entre las NP's, así como también haciendo que las muestras tengan un tamaño de partícula más pequeña. En contraste, por síntesis verde, la Fig. 4.1 (c y d) representan las micrografías FE-SEM. En la Fig. 4.1c se observa la presencia de partículas con morfologías esféricas más definidas y presentan una distribución más homogénea en comparación con las

sintetizadas químicamente, esto puede deberse al efecto del extracto de té verde, el cual contiene compuestos fenólicos (como flavonoides, catequinas, entre otros) y terpenoides entre sus principales biocomponentes, dichos compuestos contribuyen a los procesos de reducción de iones metálicos, también pueden controlar el tamaño y la estabilidad de las nanoestructuras formadas. En la Fig. 4.1d se puede observar que las NP's  $\text{TiO}_2$ -VCON tienen una morfología similar a las NP's  $\text{TiO}_2$ -VSIN. El tamaño de las nanopartículas de las muestras en los histogramas de la Fig. 4.1 (e-h). Se encontró que el promedio para NP's  $\text{TiO}_2$ -QSIN,  $\text{TiO}_2$ -QCON,  $\text{TiO}_2$ -VSIN y  $\text{TiO}_2$ -VCON fue de  $11 \pm 7$ ,  $7 \pm 3$ ,  $6 \pm 4$  y  $6 \pm 3$  nm, respectivamente. Cabe señalar que en la síntesis verde se aprecia una disminución en el tamaño de partícula en comparación con las sintetizadas químicamente atribuido a los biocompuestos del té verde. Por otra parte, La espectroscopía de rayos X de dispersión de energía (EDS) muestra la composición elemental de las nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  en la Fig. 4.1 (i-l). El EDS confirma la presencia de titanio y oxígeno en una relación molar 1:2 de Ti:O en todas las muestras sintetizadas. También, se observa un pico mínimo de carbono que puede ser una contribución de la cinta de carbono utilizada como sustrato para fijar el polvo.

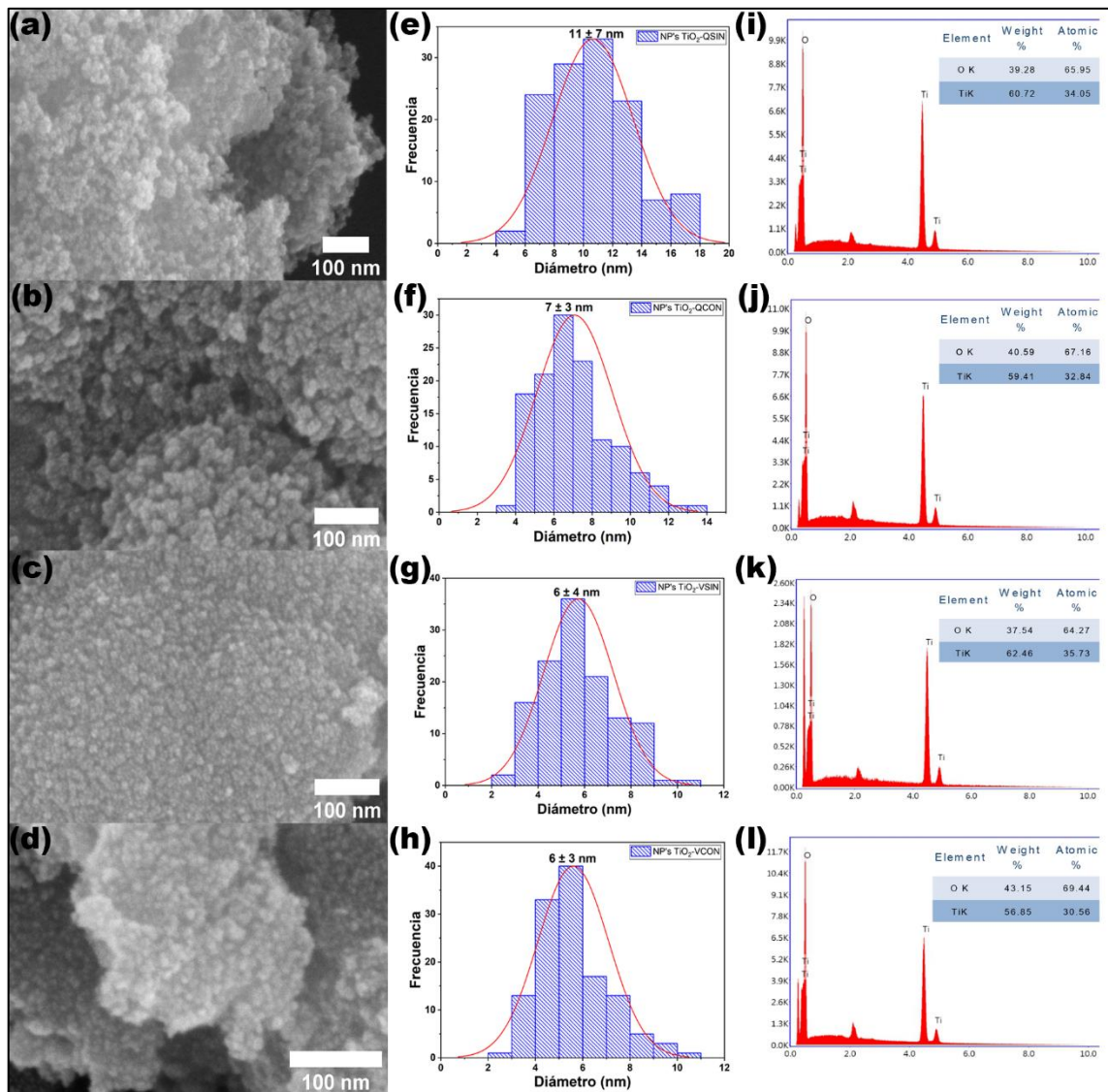


Fig. 4. 1. (a-d) Micrograffas FE-SEM de NP's de TiO<sub>2</sub> por síntesis química sin PVP (TiO<sub>2</sub>-QSIN), síntesis química con PVP (TiO<sub>2</sub>-QCON), síntesis verde sin PVP (TiO<sub>2</sub>-VSIN) y síntesis verde con PVP (TiO<sub>2</sub>-VCON), respectivamente. (e-h) Histogramas del diámetro de nanopartículas de TiO<sub>2</sub> sintetizadas. (i-l) Análisis EDS de las NP's TiO<sub>2</sub>.

#### 4.1.2 NP's de ZnO

En la Fig. 4.2 se presentan las micrografías de FE-SEM, las nanopartículas de ZnO son sintetizadas química y ecológicamente. La Fig. 4.2a muestra las NP's ZnO-QSIN, están compuestas por partículas con diferentes tamaños y morfologías, entre ellas, hexagonales, esféricas y rectangulares. En la Fig. 4.2b se observan las NP's ZnO-QCON, las cuales presentaron pequeñas aglomeraciones, con morfologías hexagonales y nanopartículas de forma globular que se autoensamblan en forma de moras, las cuales están presentes en una proporción predominante y mejor definidas en comparación con las NP's ZnO-QSIN. Por otra parte, en la Fig. 4.2c se observan NP's de ZnO-VSIN casi esféricas, pero altamente aglomeradas en comparación con las sintetizadas químicamente. La Fig. 4.2d muestra morfologías hexagonales y esféricas para las NP's de ZnO-VCON más definidas, presentando una disminución de tamaños y aglomeraciones. La Fig. 4.2 (e -h) muestra que los diámetros para NP's ZnO-QSIN, ZnO-QCON, ZnO-VSIN y ZnO-VCON fueron de  $70 \pm 30$ ,  $30 \pm 20$ ,  $20 \pm 15$  y  $40 \pm 30$  nm, respectivamente. Se aprecia una disminución de tamaños de las NP's de ZnO sintetizadas por método verde, esto puede ser atribuido a la adición de los biocompuestos del extracto los cuales influyen notablemente en las nanoestructuras. El análisis EDS de las NP's de ZnO se presentan en la Fig. 4.2 (i-l) se puede observar la presencia de O y Zn, lo que confirma la presencia de zinc en forma de óxido con una relación molar 1:1 de Zn:O.

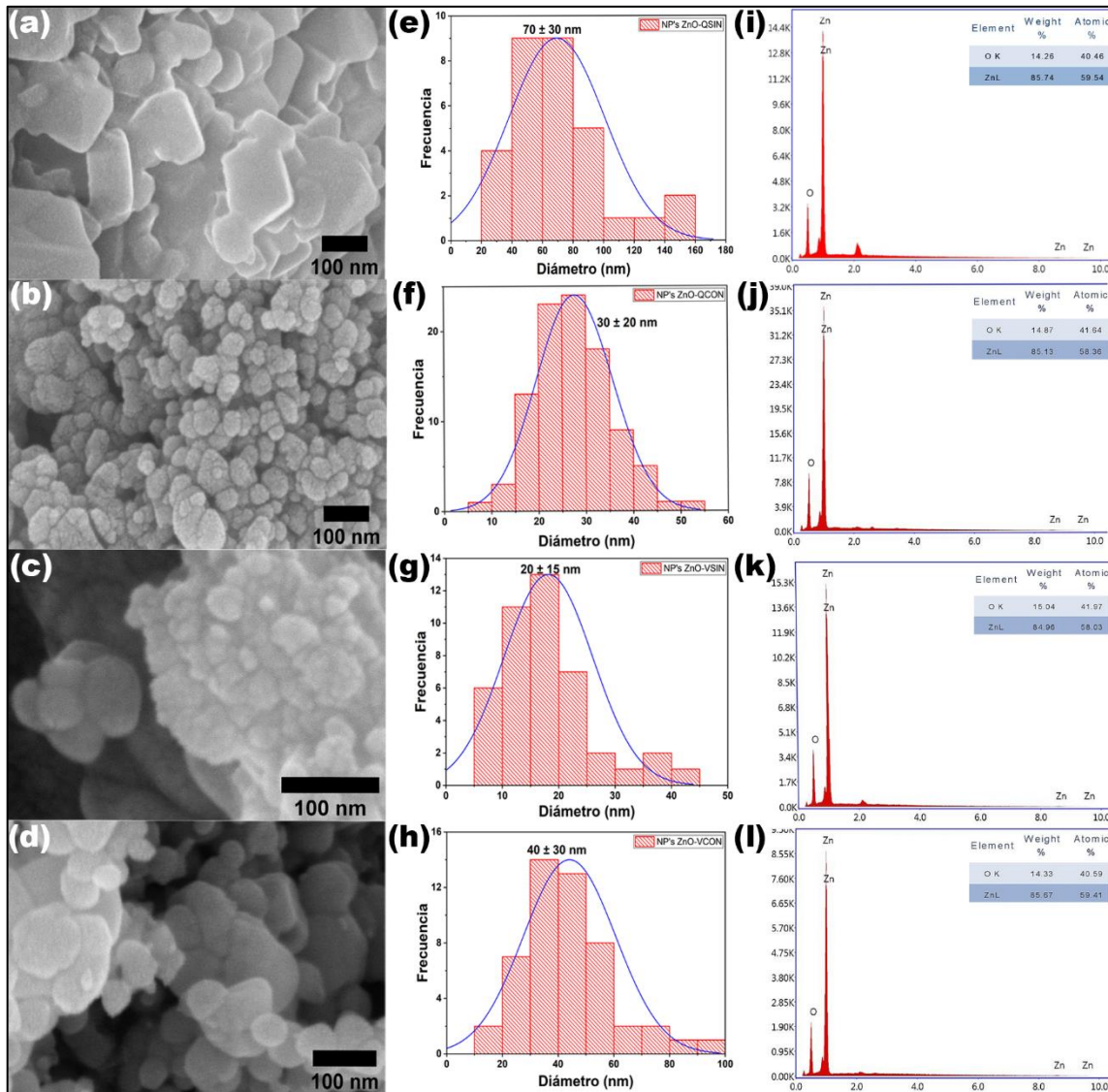


Fig. 4. 2. (a-d) Micrografías SEM de NP's de ZnO por síntesis química sin PVP (ZnO-QSIN), síntesis química con PVP (ZnO-QCON), síntesis verde sin PVP (ZnO-VSIN) y síntesis verde con PVP (ZnO-VCON), respectivamente. (e-h) Histogramas del diámetro de nanopartículas de ZnO sintetizadas. (i-l) Análisis EDS de las NP's ZnO.

### 4.1.3 NP's de SnO<sub>2</sub>

En la Fig. 4.3 (a-d) se observan las micrografías FE-SEM de nanopartículas de SnO<sub>2</sub> por síntesis química y verde. La micrografía de la Fig. 4.3a muestra las NP's SnO<sub>2</sub>-QSIN, las cuales presentan estructuras aglomeradas conformadas por partículas más pequeñas con morfología cuasi-esférica. A diferencia de la Fig. 4.3b se puede observar que los tamaños de grano de las NP's SnO<sub>2</sub>-QCON son más pequeños, se encuentran distribuidos uniformemente y con morfologías esféricas bien definidas esto se atribuye a las fuerzas de repulsión y la formación de micelas originadas por el surfactante provocando que las NP's se dispersaran reduciendo las aglomeraciones. Por otro lado, en la Fig. 4.3c se aprecian las NP's SnO<sub>2</sub>-VSIN con presencia de aglomeraciones en forma de racimos conformadas por granos pequeños y morfologías cuasi-esféricas. Así mismo, en la Fig. 4.3d se observa que las NP's SnO<sub>2</sub>-VCON presentaron aglomeraciones en forma de películas o capas conformadas por partículas con morfologías cuasi-esféricas. La Fig. 4.3 (e-h) presenta los histogramas del diámetro promedio de las NP's de SnO<sub>2</sub>-QSIN, SnO<sub>2</sub>-QCON, SnO<sub>2</sub>-VSIN y SnO<sub>2</sub>-VCON, los cuales fueron de  $10 \pm 6$ ,  $5 \pm 3$ ,  $9 \pm 5$  y  $6 \pm 3$  nm, respectivamente, se observa que las NP's SnO<sub>2</sub>-QCON y SnO<sub>2</sub>-VCON presentaron una disminución mayor en el tamaño de grano en comparación con las otras, esto debido al uso del agente estabilizante empleado en la síntesis de estas dos NP's. Por otra parte, en la Fig. 4.3 (i-l) se muestra el análisis EDS que confirma la presencia de oxígeno y estaño en una relación molar 1:2 de Sn:O en todas las muestras obtenidas



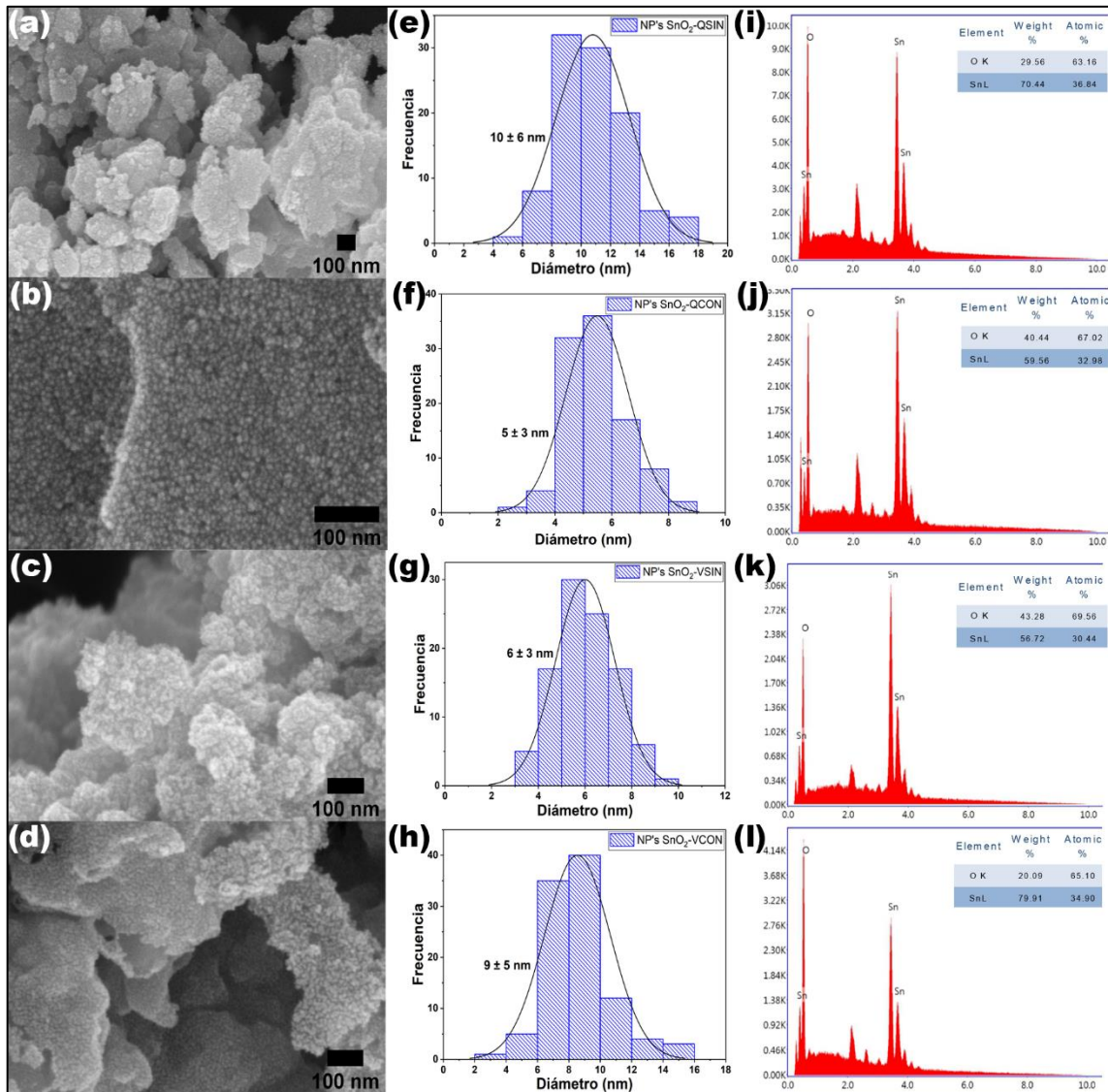


Fig. 4. 3. (a-d) Micrografías FE-SEM de NP's de SnO<sub>2</sub> por síntesis química sin PVP (SnO<sub>2</sub>-QSIN), síntesis química con PVP (SnO<sub>2</sub> -QCON), síntesis verde sin PVP (SnO<sub>2</sub> -VSIN) y síntesis verde con PVP (SnO<sub>2</sub> -VCON), respectivamente. (e-h) Histogramas del diámetro de nanopartículas de SnO<sub>2</sub> sintetizadas. (i-l) Análisis EDS de las NP's SnO<sub>2</sub>.

## 4.2 Caracterización estructural de las nanopartículas

### 4.2.1 Difracción de Rayos X (DRX)

#### 4.2.1.1 NP's de TiO<sub>2</sub>

La Fig. 4.4 muestra el patrón de DRX de las NP's de TiO<sub>2</sub> por síntesis química y verde. Los valores de  $2\theta$  se registraron en el rango de  $20^\circ - 80^\circ$  utilizando radiación de Cu-K $\alpha$  de longitud de onda de 1.54060 Å. Los picos de difracción observados se ubicaron en  $25.42^\circ$ ,  $38.05^\circ$ ,  $48.03^\circ$ ,  $53.82^\circ$ ,  $55.13^\circ$ ,  $62.84^\circ$ ,  $68.84^\circ$ ,  $70.47^\circ$  y  $75.12^\circ$ , que corresponden a los planos (1 0 1), (0 0 4), (2 0 0), (1 0 5), (2 1 1), (2 0 4), (1 1 6), (2 2 0) y (2 1 5), respectivamente, que confirman la estructura tetragonal y la fase cristalina de anatasa pura para todas las muestras de acuerdo con el archivo JCPDS no. 96-900-9087 [134]. Se aprecia una mayor nitidez en el difractograma de las NP's TiO<sub>2</sub>-VSIN, debido a la dispersión y homogeneidad de las NP's lo que resultó en un menor tamaño de grano. Es importante señalar que no se presentaron fases secundarias, material amorfo o impurezas en las muestras obtenidas.

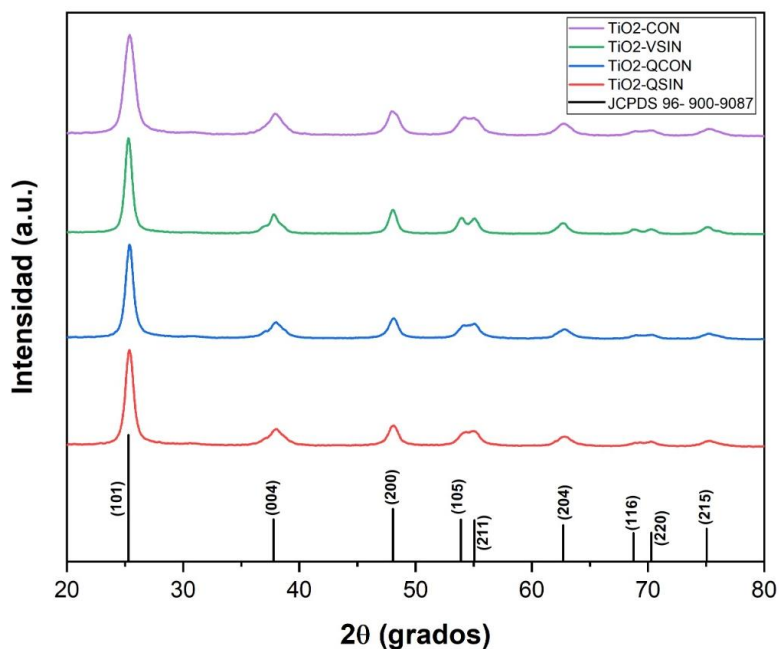


Fig. 4.4. Difractogramas de NP's de TiO<sub>2</sub> por síntesis química y verde.

El tamaño de cristalito se calculó mediante la fórmula de Debye-Scherrer (Ec. 1) [135].

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \quad \text{Ec. 1}$$

donde D es el tamaño del cristalito,  $\lambda$  la longitud de onda de la radiación de rayos X ( $\lambda=0.15406$  nm) para  $\text{CuK}\alpha$ ,  $K$  la constante de Scherrer ( $K=0.9$ ),  $\beta$  el ancho completo en la mitad del plano máximo (FWHM) para los picos más intensos y  $\theta$  es el ángulo de Bragg en radianes [135]. Los tres picos característicos de anatasa (1 0 1), (0 0 4) y (2 0 0), se utilizaron para estimar los tamaños promedio del cristalito de las muestras. En la Tabla 4.1 se presentan los resultados del análisis del DRX calculados a partir de los espectros de las NP's  $\text{TiO}_2$ -QSIN,  $\text{TiO}_2$ -QCON,  $\text{TiO}_2$ -VSIN y  $\text{TiO}_2$ -VCON los cuales fueron 8.61, 7.48, 7.21 y 6.28 nm, respectivamente. Estos valores confirman lo descrito en las micrografías FE-SEM.

Tabla 4.1. Análisis DRX de las nanopartículas de  $\text{TiO}_2$

Muestra	$2\theta$	FWHM	Tamaño cristalito (nm)	Tamaño promedio (nm)
$\text{TiO}_2$ -QSIN	25.35	0.81423	9.99	8.61
	38.03	1.4365	5.84	
	48.03	0.86948	10.00	
$\text{TiO}_2$ -QCON	25.32	0.90527	8.99	7.48
	38.00	1.64982	5.09	
	48.12	1.03826	8.37	
$\text{TiO}_2$ -VSIN	25.32	0.93184	8.73	7.21
	37.89	1.72303	4.87	
	48.01	1.0815	8.04	
$\text{TiO}_2$ -VCON	25.43	1.17783	6.91	6.28
	38.00	1.6832	4.99	
	48.01	1.25165	6.94	

#### 4.2.1.2 NP's de ZnO

La Fig. 4.5 muestra los patrones DRX de las nanopartículas de ZnO por síntesis química y verde obtenidas mediante el método sol-gel. Los picos se localizan a  $2\theta = 31.78^\circ, 34.45^\circ, 36.27^\circ, 47.57^\circ, 56.62^\circ, 62.90^\circ, 66.40^\circ, 67.99^\circ, 69.12^\circ, 72.63^\circ$  y  $77.00^\circ$ , que corresponden a los planos (1 0 0), (0 0 2), (1 0 1), (1 0 2), (1 1 0), (1 0 3), (2 0 0), (1 1 2), (2 0 1), (0 0 4) y (2 0 2), respectivamente, que confirma la fase wurtzita y estructura cristalina hexagonal de acuerdo con archivo JPCDS No. 900-4182 [136].

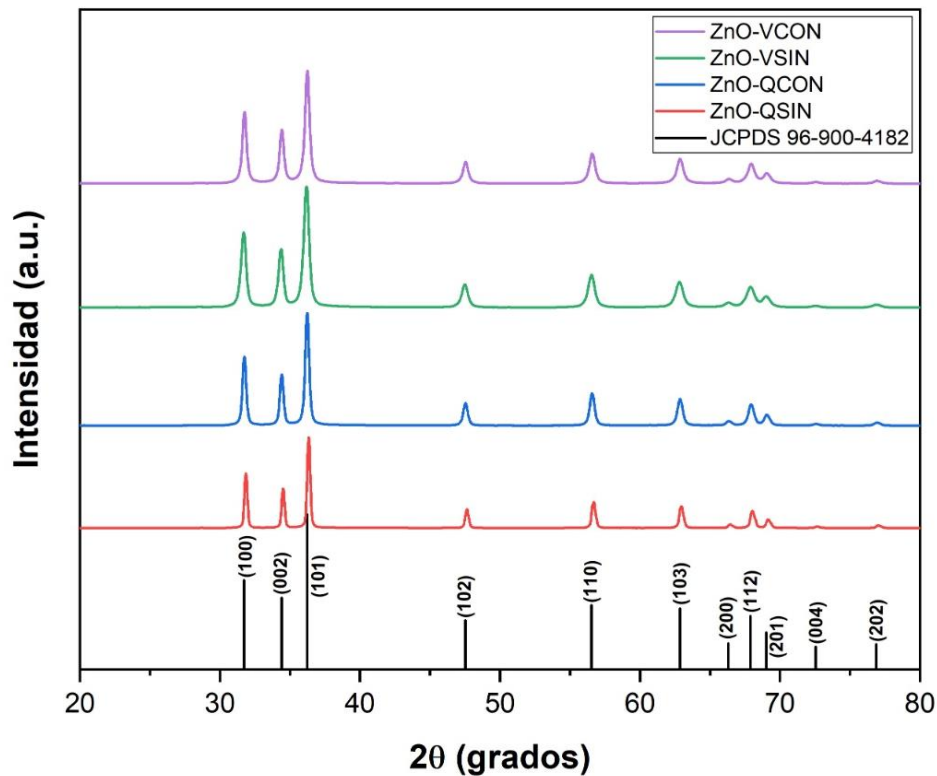


Fig. 4.5. Difractogramas de NP's de ZnO por síntesis química y verde.

Se calculó el tamaño del cristal de los tres picos principales característicos de la wurtzita (1 0 0), (0 0 2), (1 0 1) empleando la ecuación de Debye-Scherrer (Ec.1). La tabla 4.2 se muestran que los tamaños promedio de los cristallitos obtenidos

fueron 54.90, 24.15, 17.29 y 31.69 nm, para las NP's ZnO-QSIN, ZnO-QCON, ZnO-VSIN y ZnO-VCON respectivamente, lo cual coincide al tamaño obtenido en FE-SEM.

*Tabla 4.2. Análisis DRX de las nanopartículas de ZnO.*

Muestra	$2\theta$	FWHM	Tamaño cristalito (nm)	Tamaño promedio (nm)
<b>ZnO-QSIN</b>	31.83	0.1509	54.74	54.90
	34.51	0.14659	56.74	
	36.37	0.157046	53.24	
<b>ZnO-QCON</b>	31.79	0.3362	24.56	24.15
	34.42	0.33721	24.66	
	36.27	0.35977	23.23	
<b>ZnO-VSIN</b>	31.74	0.47477	17.39	17.29
	34.34	0.4657	17.85	
	36.146	0.50222	16.63	
<b>ZnO-VCON</b>	31.74	0.28517	28.96	31.69
	34.439	0.25377	32.77	
	36.35	0.25069	33.35	

### 4.2.1.3 NP's de SnO<sub>2</sub>

Los análisis DRX de las NP's de SnO<sub>2</sub> obtenidas por síntesis química y síntesis verde, se presentan en la Fig. 4.6. Se pueden observar picos de difracción definidos en  $2\theta = 26.62^\circ, 33.92^\circ, 37.49^\circ, 51.84^\circ, 54.82^\circ, 57.92^\circ, 61.93^\circ, 64.93^\circ, 65.96^\circ, 71.38^\circ, 78.82^\circ$ , que corresponden a los planos cristalinos (110), (101), (200), (211) (220), (002), (310), (112), (301), (202), (3215), respectivamente. Estos valores coincidieron con la tarjeta JCPDS número 96-500-0225 [137], atribuidos a la fase cristalina casiterita en su estructura rutilo tetragonal del SnO<sub>2</sub>. De acuerdo con el espectro DRX, es claramente posible observar que las NP's SnO<sub>2</sub>-QCON y SnO<sub>2</sub>-VCON mostraron picos de difracción más definidos, debido a que presentan tamaños de cristalito similares por efecto del agente estabilizante. Así mismo, se observaron únicamente picos característicos del SnO<sub>2</sub> y se descarta la presencia de compuestos secundarios o impurezas.

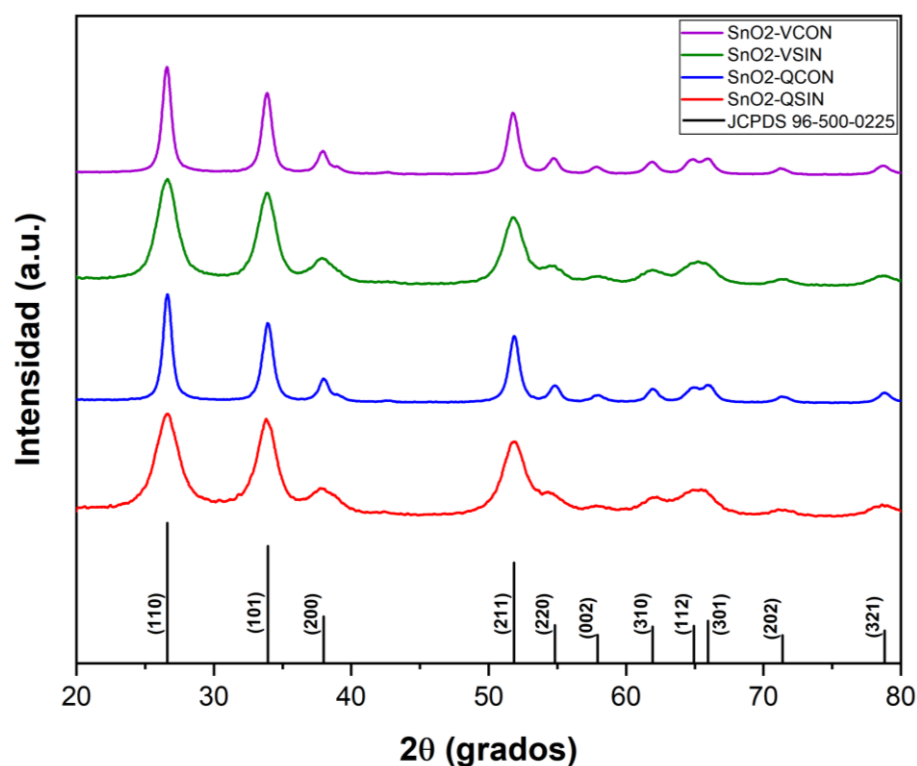


Fig. 4.6. Difractogramas de NP's de SnO<sub>2</sub> por síntesis química y verde.

El tamaño de los cristalitas de las NP's de SnO<sub>2</sub> se calculó utilizando los primeros tres picos de mayor intensidad de los patrones de DRX (110), (101), (200) siguiendo la fórmula de Deybe-Scherrer (Ec.1). Los tamaños promedio de cristalitas para las NP's de SnO<sub>2</sub>-QSIN, SnO<sub>2</sub>-QCON, SnO<sub>2</sub>-VSIN y SnO<sub>2</sub>-VCON fueron 8.30, 3.53, 8.40, y 4.05 nm, respectivamente. Estos valores corroboran lo mencionado en FE-SEM. Los datos del DRX calculados a partir de los espectros de las NP's, se muestran en la Tabla 4.3.

*Tabla 4.3. Análisis DRX de las nanopartículas de SnO<sub>2</sub>.*

Muestra	2θ	FWHM	Tamaño cristalito (nm)	Tamaño promedio (nm)
SnO <sub>2</sub> -QSIN	26.62	0.86472	9.44	8.30
	33.93	1.03989	7.98	
	38.04	1.11994	7.50	
SnO <sub>2</sub> -QCON	26.61	2.44097	3.34	3.53
	33.81	2.05025	4.04	
	37.816	2.60273	3.22	
SnO <sub>2</sub> -VSIN	26.58	0.88404	9.23	8.40
	33.87	0.966	8.59	
	37.95	1.13938	7.37	
SnO <sub>2</sub> -VCON	26.6	1.99302	4.09	4.05
	33.85	1.79202	4.63	
	37.85	2.43651	3.44	

## 4.2.2 Espectroscopia Raman

### 4.2.2.1 NP's de TiO<sub>2</sub>

Se realizó espectroscopía Raman para detectar los modos vibracionales de la red cristalina asignados a frecuencias características de cada material, permitiendo obtener composición de fases cristalinas y defectos estructurales como vacancias o intersticios. La Fig. 4.7 muestra los espectros Raman de NP's de TiO<sub>2</sub> preparados por síntesis química y verde, donde se pueden observar cuatro picos característicos en: 141, 390, 510 y 631 cm<sup>-1</sup>, que corresponden a los modos vibracionales: E<sub>1g</sub>, B<sub>1g</sub>, A<sub>1g</sub> + B<sub>2g</sub> y E<sub>3g</sub>, respectivamente, siendo bandas características de la fase anatasa del TiO<sub>2</sub> presentes en todas las muestras. Donde los picos ubicados en 141 y 390 cm<sup>-1</sup> corresponden a la vibración del Ti, en tanto que los picos ubicados en 510 y 631 cm<sup>-1</sup> provienen de la vibración del O. El desplazamiento y ensanchamientos de los picos indican la presencia de defectos estructurales en el TiO<sub>2</sub> como vacancias de oxígeno y titanio intersticial [138]. Estos resultados confirman lo observado en DRX respecto a la fase dominante anatasa.

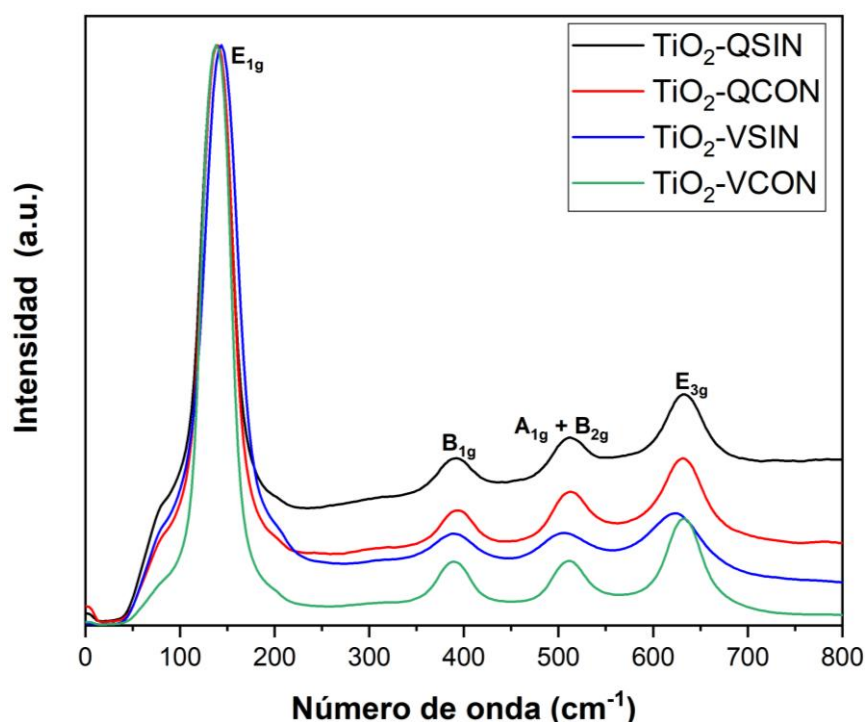


Fig. 4.7. Espectros Raman de las NP's de TiO<sub>2</sub> obtenidas por síntesis química y verde.



#### 4.2.2.2 NP's de ZnO

En la Fig. 4.8 se observan los espectros Raman de las NP's de ZnO obtenidas mediante síntesis química y verde. Se pueden apreciar ocho picos ubicados aproximadamente en: 90, 177, 305, 380, 435, 500, 565 y 610  $\text{cm}^{-1}$ , mismos que corresponden a las bandas:  $E_{2L}$ ,  $E_{2(2da)}$ ,  $E_{2H}-E_{2L}$ ,  $A_1(\text{TO})$ ,  $E_{2H}$ ,  $B_1(L)$ ,  $A_1(L)$  y  $E_1(\text{LO})$ , respectivamente, los cuales son característicos de la fase cristalina wurtzita, confirmando lo descrito en DRX.

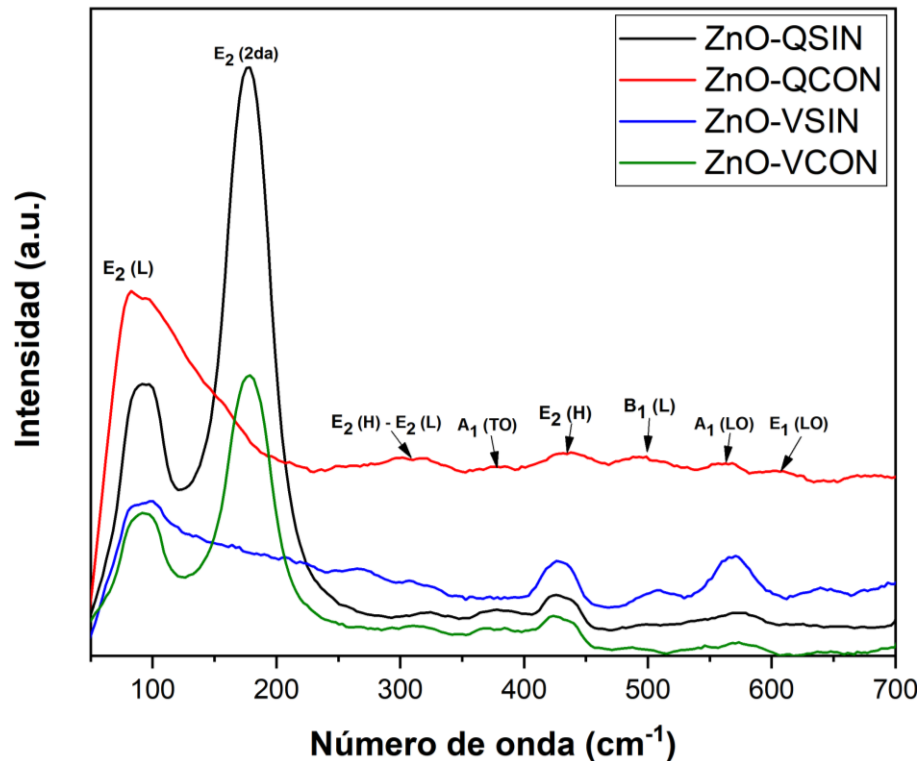


Fig. 4.8. Espectros Raman de las NP's de ZnO obtenidas por síntesis química y verde.

Los modos  $A_1$  y  $E_1$  son polares donde los átomos se mueven paralelos y perpendiculares al eje C, respectivamente, y donde ambos se desplazan de un modo óptico transversal (TO) y un modo óptico longitudinal (LO). Los modos polares  $E_{2L}$  (bajo) y H (alto) están asociados a la vibración del zinc y del oxígeno, respectivamente. El modo  $B_1$  generalmente está inactivo en los espectros Raman y se denomina modo silencioso [139, 140]. También se presenta un modo

fonónico de segundo asignada a  $E_{2(da)}$  localizada en  $177\text{ cm}^{-1}$  ( $E_{2(2da)}$ ). Se puede notar que las muestras ZnO-QSIN Y ZnO-VCON presentan el mismo comportamiento esto se debe principalmente al tamaño de partícula ya que de acuerdo con lo descrito en SEM poseen tamaños similares. Cabe señalar que cuando el tamaño de partícula se incrementa o decrece algunos de los fonones o modos vibracionales pueden estar restringidos. Esto también puede expresarse de manera diferente: vibraciones que se desplazan a diferentes energías, cambios en la simetría de los picos de vibración y picos que pueden extinguirse, o bien, incrementarse, como sucede en específico con estas muestras [141].

#### 4.2.2.3 NP's de $\text{SnO}_2$

Los espectros Raman de las NP's de  $\text{SnO}_2$  sintetizadas por el método químico y verde se presentan en la Fig. 4.9 donde se pueden observar ocho picos ubicados aproximadamente en: 80, 250, 300, 400, 450, 550, 600 y  $750\text{ cm}^{-1}$ , que son atribuidos a los modos vibracionales:  $B_{1g}$ ,  $E_u$  TO,  $E_u$  LO,  $A_{2g}$ ,  $E_g$ ,  $B_{1u}$ ,  $A_{1g}$  y  $B_{2g}$ , respectivamente, los cuales son bandas representativas de la fase cristalina de la casiterita [142], confirmando lo descrito en DRX.

De estas ocho bandas, cuatro son modos activos de Raman de los cuales tres modos son no degenerados ( $A_{1g}$ ,  $B_{1g}$ ,  $B_{2g}$ ), y uno doblemente degenerado ( $E_g$ ), también dos son activos en infrarrojo ( $E_u$  triplemente degenerado) considerados como modos acústicos y dos son silenciosos ( $A_{2g}$ , y  $B_{1u}$ ) [143, 144]. En los modos activos de Raman, los átomos de oxígeno vibran mientras que los átomos de Sn están en reposo; en el modo no degenerado,  $A_{1g}$ ,  $B_{1g}$ ,  $B_{2g}$ , vibra en el plano perpendicular al eje c mientras que el modo  $E_g$  (doblemente degenerado) vibra en la dirección del eje c. El modo  $B_{1g}$  consiste en la rotación de los átomos de oxígeno alrededor del eje c, con los seis átomos de oxígeno del octaedro participando en la vibración. En el modo activo infrarrojo  $A_{2g}$ , los átomos de Sn y oxígeno vibran en la dirección del eje c, y en el modo  $E_u$ , los átomos de Sn y O vibran en el plano perpendicular al eje c.

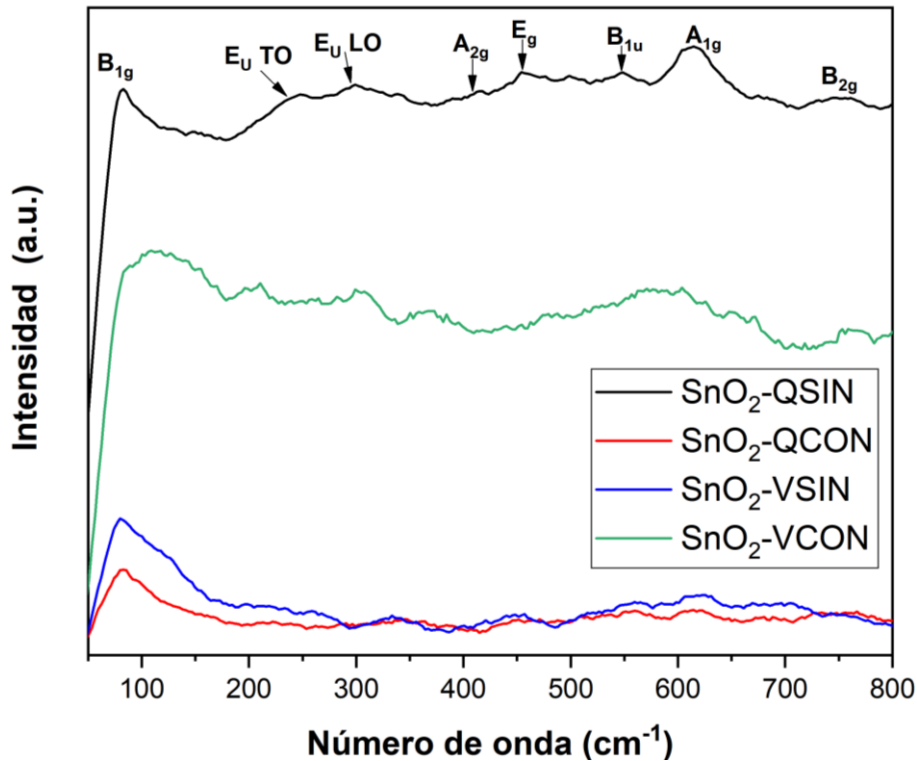


Fig. 4. 9. Espectros Raman de las NP's de SnO<sub>2</sub> obtenidas por síntesis química y verde.

Los modos silenciosos corresponden a vibraciones de los átomos de Sn y O en la dirección del eje c ( $B_{1u}$ ) o en el plano perpendicular a esta dirección ( $A_{2g}$ ) [145]. También se aprecia que existen diferentes corrimientos e intensidades de picos, por ejemplo: los modos  $A_{1g}$  y  $B_{2g}$  se desplazan hacia números de ondas más bajos, mientras que el modo  $E_g$  se desplaza hacia números de onda más altos debido a la disminución del tamaño de las NP's [146]. Se observa que las intensidades de las NP's SnO<sub>2</sub>-QCON y SnO<sub>2</sub>-VSIN son menores en comparación con las otras muestras, debido al tamaño del grano donde resultó complicado obtener señales Raman por fenómenos de confinamiento cuántico.

## 4.3 Caracterización óptica de las nanopartículas

### 4.3.1 Absorbancia

#### 4.3.1.1 NP's de TiO<sub>2</sub>

La absorbancia es una propiedad óptica que se evalúa mediante espectroscopía UV-Visible. La Fig. 4.10 muestra los espectros de absorción de las nanopartículas de TiO<sub>2</sub> por síntesis química y verde. Los espectros de absorción UV-Vis de las nanopartículas de TiO<sub>2</sub> se analizaron en el rango de 250 a 600 nm. Se pueden observar picos máximos de absorción en 322 nm para las NP's TiO<sub>2</sub>-QCON y 320 nm para las NP's TiO<sub>2</sub>-QSIN, NP's TiO<sub>2</sub>-VSIN y TiO<sub>2</sub>-VCON que son bandas características de absorción del TiO<sub>2</sub> de la estructura tetragonal tipo anatasa. Se puede observar que la muestra de TiO<sub>2</sub>-QCON presentó un pico más definido en comparación con las demás muestras, dicho fenómeno se debe a efectos del confinamiento cuántico, como consecuencia de la reducción del tamaño del grano [147], atribuidos al agente estabilizante. De igual manera se presenta un ensanchamiento del pico en la muestra TiO<sub>2</sub>-VSIN, este comportamiento puede deberse al tamaño y morfología de la NP, lo cual puede estar relacionada con los compuestos del extracto del té verde, ya que los compuestos del extracto del té verde aparte de actuar como agentes reductores, estabilizan la síntesis de NP's reduciendo las aglomeraciones, de esta manera se obtienen NP's dispersas y de menor tamaño.

Las transiciones ópticas en las nanopartículas pueden ser entendidas determinando la energía del gap óptico mediante el grafico Tauc, utilizando la siguiente ecuación [148].

$$(\alpha h\nu)^n = K(h\nu - E_g) \quad \text{Ec.2}$$

donde  $\alpha$  es el coeficiente de absorción,  $h\nu$  es la energía incidente del fotón, siendo  $K$  una constante independiente de la energía.  $E_g$  es el valor de la energía del gap óptico de la NP, y  $n$  ( $n = 1/2, 2, 3/2$  y  $3$ ), es un valor que depende de la naturaleza de la transición óptica del semiconductor correspondientes a la

transición directa permitida, indirecta permitida, directa prohibida e indirecta prohibida, respectivamente, para este caso  $n=1/2$ .

La Fig. 4.10b muestra la relación entre  $(\alpha h\nu)^2$  vs la energía del fotón y extrapolando la parte lineal del gráfico para interceptar el eje x, se encontró que los valores de la energía de banda prohibida óptica calculadas para las NP's de  $\text{TiO}_2$ -QSIN,  $\text{TiO}_2$ -QCON,  $\text{TiO}_2$ -VSIN y  $\text{TiO}_2$ -VCON fueron de 3.26, 3.42, 3.52 y 3.48 eV, respectivamente. Estos resultados muestran que la energía óptica prohibida aumenta para las NP's obtenidas por síntesis verde, esto se debe a la reducción del tamaño de las nanopartículas de  $\text{TiO}_2$ .

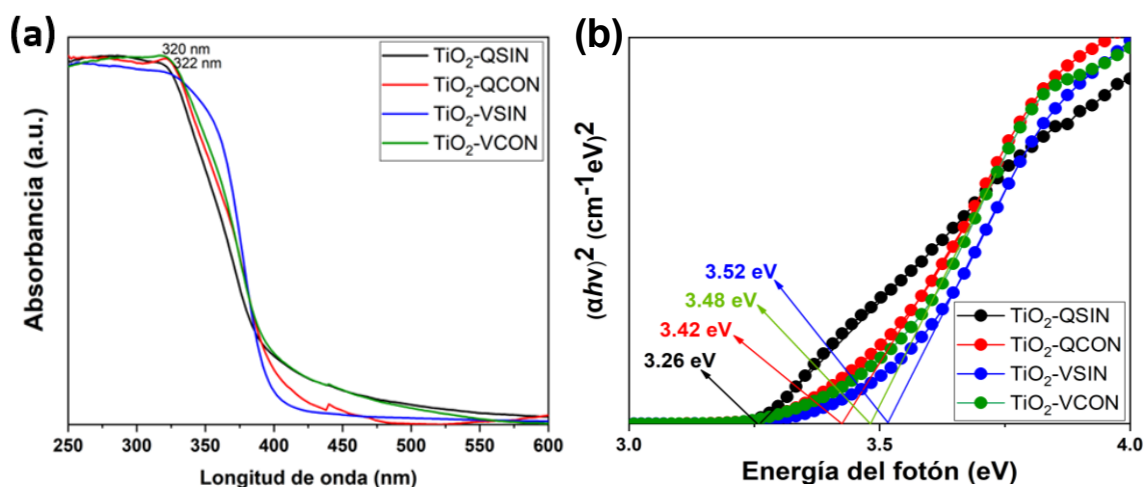


Fig. 4. 10. (a) Espectro de absorción UV-Vis y (b) gráfico de Tauc correspondiente a las NP's de  $\text{TiO}_2$ .

#### 4.3.1.2 NP's de ZnO

La Fig. 4.11a presenta el espectro de absorción UV-Vis de las nanopartículas de ZnO por síntesis química y verde. Se puede observar diferentes picos de absorción en 320, 322, 367 y 371 nm, originados por la resonancia que se atribuye a la transición de electrones de la valencia a la banda de conducción del ZnO [149]. Estas bandas de absorción del ZnO son características de la estructura hexagonal tipo wurtzita [150]. Por otra parte, podemos observar que hay un desplazamiento hacia el visible para el caso de las NP's ZnO-QSIN esto

se debe a que se obtienen partículas de mayor tamaño mientras que para las NP's de ZnO-QCON se le atribuye a la morfología obtenida [151]. Lo que concuerda con los resultados FE-SEM y DRX. De igual manera, la ausencia de otro pico de absorción a lo largo del espectro indicó la ausencia de impurezas en las muestras sintetizadas.

A partir del espectro de absorción UV-visible, se estimó la energía de la banda prohibida óptica de las muestras sintetizadas mediante el método de Tauc, utilizando la ec. 2. Para este análisis,  $n$  tomó el valor de  $\frac{1}{2}$ , ya que en el ZnO ocurren transiciones directas entre las bandas de energía. Empleando el gráfico de Tauc de  $(\alpha h\nu)^2$  vs energía del fotón (Fig. 4.11b) y extrapolando la parte lineal del espectro en cruce con la abscisa dará el valor de la energía de gap óptico del material el cual fue calculado en 3.06, 3.1, 3.3 y 3.4 eV para las NP's de ZnO-QSIN, ZnO-QCON, ZnO-VSIN y ZnO-VCON, respectivamente. Como se observó en SEM las NP's de ZnO sintetizadas ecológicamente mostraron una reducción del tamaño de partícula por tanto se tiene que al disminuir el tamaño de la partícula la energía de la banda prohibida óptica aumenta.

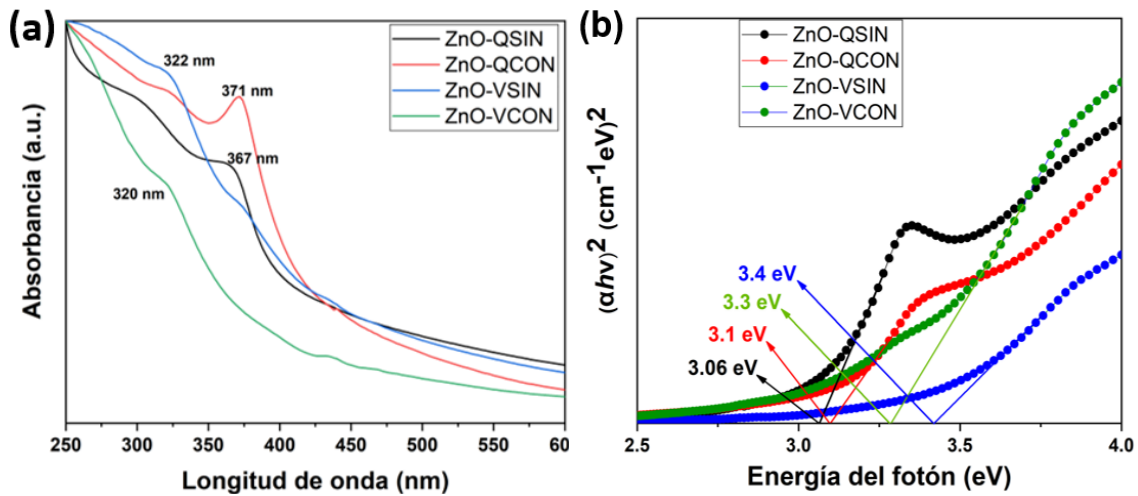


Fig. 4. 11. (a) Espectro de absorción UV-Vis y (b) gráfico de Tauc correspondiente a las NP's de ZnO.

### 4.3.1.3 NP's de SnO<sub>2</sub>

Los espectros de absorción de las NP's SnO<sub>2</sub> obtenidas por síntesis química y verde se muestra en la Fig. 4.12a. Se puede observar un pico ubicado aproximadamente a 295 nm para las muestras SnO<sub>2</sub>-QCON y SnO<sub>2</sub>-VCON. Mientras que SnO<sub>2</sub>-QSIN y SnO<sub>2</sub>-VSIN se aprecian picos de absorción alrededor de 320 y 434 nm evidenciando desplazamientos hacia el visible esto debido al aumento del tamaño y la morfología de la partícula [152-153]. A partir de los espectros de absorción, la energía de la banda prohibida óptica fue calculada de la ec.2. Para las NP's de SnO<sub>2</sub>-QSIN, SnO<sub>2</sub>-QCON, SnO<sub>2</sub>-VSIN y SnO<sub>2</sub>-VCON se obtuvieron los siguientes valores de energía 3.57, 4.01, 3.82 y 3.85 eV, respectivamente (ver Fig. 4.12b). Como se puede observar las NP's de SnO<sub>2</sub>-QCON y SnO<sub>2</sub>-VCON mostraron energías más altas para la banda prohibida óptica, esto se debe a la disminución del tamaño y a la distribución uniforme de las partículas [154-155], lo que concuerda con los resultados obtenidos de SEM y DRX, presentados anteriormente.

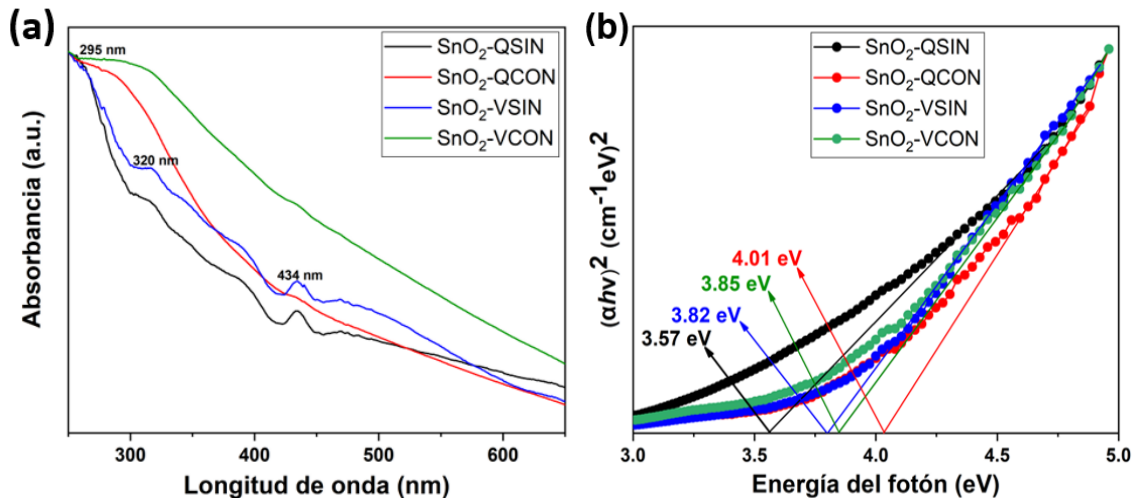


Fig. 4. 12. (a) Espectro de absorción UV-Vis y (b) gráfico de Tauc correspondiente a las NP's de SnO<sub>2</sub>.

### 4.3.2 Fotoluminiscencia

#### 4.3.2.1 NP's de $\text{TiO}_2$

En la Fig. 4.13a se pueden observar los espectros PL de las muestras de NP's de  $\text{TiO}_2$  por síntesis química sin PVP ( $\text{TiO}_2$ -QSIN), síntesis química con PVP ( $\text{TiO}_2$ -QCON), síntesis verde sin PVP ( $\text{TiO}_2$ -VSIN) y síntesis verde con PVP ( $\text{TiO}_2$ -VCON).

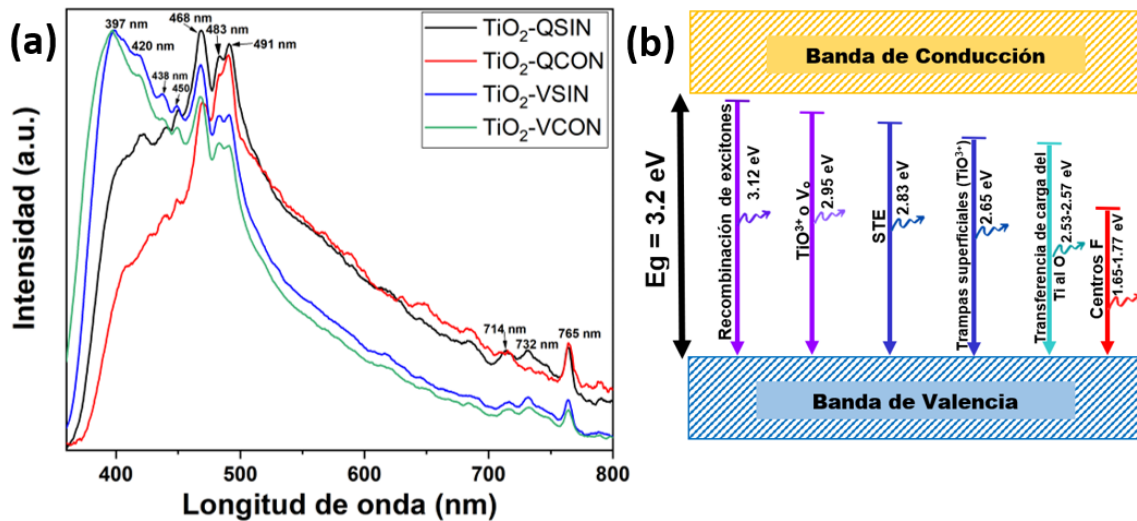


Fig. 4. 13. (a) Espectros de fotoluminiscencia de las nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  obtenidas por síntesis por síntesis química y verde, (b) Representación esquemática del mecanismo de fotoluminiscencia.

La Fig. 4.13b muestra la representación esquemática del mecanismo de fotoluminiscencia, en el cual se pueden observar un pico en 397 nm (3.12 eV) que se origina a partir de la recombinación de pares electrón-huecos fotogenerados liberando valores de energía cercanos a la banda prohibida del  $\text{TiO}_2$  (3.2 eV). Mientras que el pico de emisión violeta ubicado en 420 nm (2.95 eV) se debe a electrones atrapados en estados  $\text{Ti}^{3+}$  o vacantes de oxígeno. También se observan dos picos de emisión azul el primero en 438 nm (2.83 eV) que se les atribuye a excitones autoatrapados (self-trapped exciton, en inglés, STE) debido a la captura de huecos por electrones localizados en la red de  $\text{TiO}_2$ . La segunda emisión se ubica a 468 nm (2.65 eV) que está relacionado con los



estados de trampa superficial ( $Ti^{3+}$ ), debido a la pasivación superficial incompleta. Así mismo, se aprecian dos emisiones verde-azulado ubicados a 483 y 491 nm (2.57 y 2.53 eV, respectivamente) que pueden ser atribuidos a la transición de transferencia de carga de  $Ti^{3+}$  del orbital 3d del titanio al orbital 2p del anión del oxígeno. De la misma manera se muestran picos de emisión en el infrarrojo ubicados entre 700-765 nm (1.77-1.65 eV) relacionados con las colas de banda y las diferentes vacantes de oxígeno superficial que dan lugar a centros F (vacante de oxígeno con dos electrones atrapados), centro  $F^+$  (vacante de oxígeno con un electrón atrapado), y centro  $F^{2+}$  (vacante de oxígeno sin electrones atrapados) [156, 158]. No obstante, cabe señalar que las NP's obtenidas por síntesis verde muestran una mayor presencia de vacancias de oxígeno y recombinaciones de pares electrón-huecos, esto debido a la disminución del tamaño de la partícula.

#### 4.3.2.2 NP's de ZnO

En la Fig. 4.14a se muestran los espectros de PL de las nanopartículas de ZnO por síntesis química y verde. Se observa que las NP's ZnO presentaron una emisión violeta alrededor de 405 nm (3.1 eV) que puede ser asignada a la recombinación de excitones. Así mismo los picos ubicados en 420 y 438 nm (2.96 y 2.83 eV, respectivamente) corresponden la transición de un electrón desde un defecto intersticial de Zinc ( $Zn_i$ ) a la banda de valencia (BV). Mientras que la emisión azul alrededor de 450 nm (2.76 eV) se puede representar como la transición de energía de un electrón de  $Zn_i$  a sitios vacantes de Zinc ( $V_{Zn}$ ). Las emisiones verdes azulados en 468, 482 y 490 nm (2.65, 2.57 y 2.53 eV, respectivamente) se les atribuyen a vacancias de oxígeno ( $V_o$ ). De la misma manera se muestran picos de emisión en el infrarrojo ubicados entre 700-765 nm (1.77-1.65 eV) relacionados con centros emisores F (ver Fig. 4.14b) [159, 161]. Por otra parte, se puede observar que todas las muestras presentaron espectros similares y no hay desplazamientos de picos, sin embargo, la muestra de NP's

ZnO-QCON presenta un espectro con mayor intensidad en la región de vacancias de oxígeno  $V_O$ , debido a la morfología observada en FE-SEM.

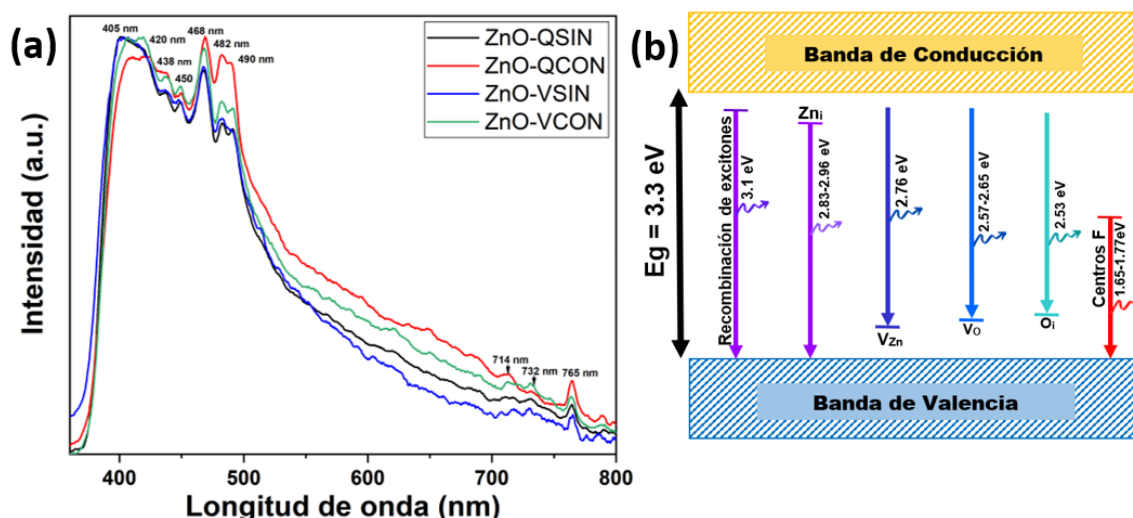


Fig. 4. 14. (a) Espectros de fotoluminiscencia de las nanopartículas de ZnO obtenidas por síntesis química y verde. (b) Representación esquemática del mecanismo de fotoluminiscencia.

#### 4.3.2.3 NP's de $SnO_2$

La Fig. 4.15a muestra el espectro de fotoluminiscencia de las NP's  $SnO_2$  sintetizadas químicamente y verde. Se puede observar que las muestras sintetizadas presentan un pico dominante en 395 nm (3.14 eV) asociados a vacantes de oxígeno ( $V_O$ ) que dentro de estas nanopartículas forman un número considerable de trampas dentro de la banda prohibida del  $SnO_2$ . La emisión violeta alrededor de 418 nm (2.96 eV) se atribuye a transiciones de electrones desde estados intersticiales de Sn ( $Sn_i$ ). Los picos de emisión azul y verde azulado ubicados en 450 y 469 nm (2.75 y 2.64 eV, respectivamente) se debieron a la transición de electrones, a través de niveles de defectos en la banda prohibida, como  $V_O$  y  $Sn_i$ . Mientras que los picos presentes en 483 y 490 nm (2.56 y 2.53 eV, respectivamente) podrían deberse a transiciones de electrones debido a intersticiales de oxígeno ( $O_i$ ). Así mismo se muestran picos de emisión en el

infrarrojo ubicados entre 700-765 nm (1.77-1.65 eV) que como se comentó en las anteriores muestras de  $\text{TiO}_2$  y  $\text{ZnO}$  están relacionados con centros emisores F (ver Fig. 4.15b) [162-168]. Cabe señalar que todas las muestras de NP's de  $\text{SnO}_2$  presentan espectros similares; los defectos que presentan más estas NP's son las vacancias de oxígeno, siendo las NP's  $\text{SnO}_2$ -QCON las que obtuvieron una mayor intensidad en esta región debido principalmente a que se encuentran distribuidas uniformemente con morfologías más definidas.

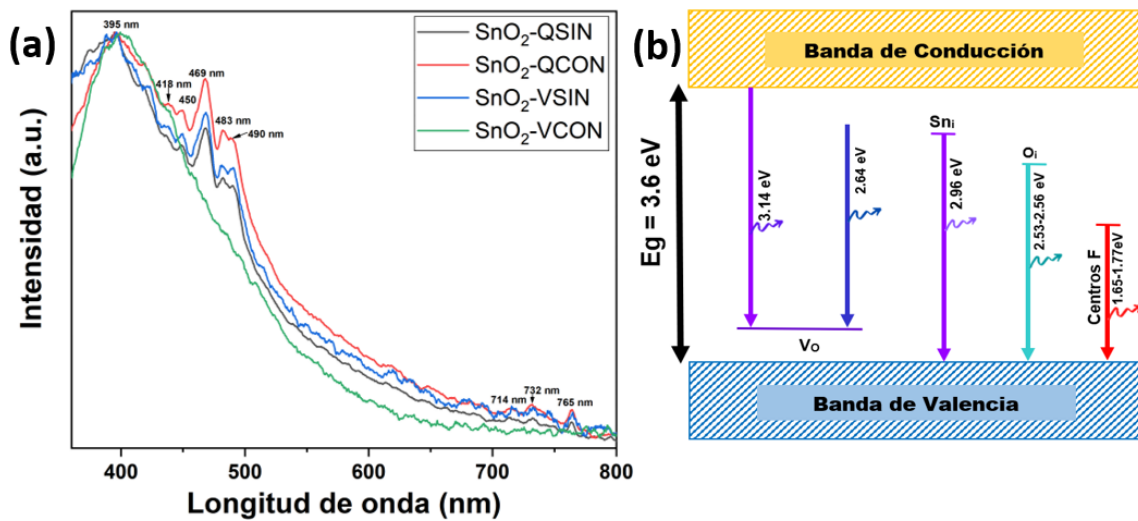


Fig. 4. 15. (a) Espectros de fotoluminiscencia de las nanopartículas de  $\text{SnO}_2$  obtenidas por síntesis por síntesis química y verde. (b) Representación esquemática del mecanismo de fotoluminiscencia.

## Conclusiones

Las NP's de  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$  y  $\text{SnO}_2$  se obtuvieron por síntesis química y verde, mediante el método de sol-gel. Se utilizaron diferentes técnicas espectroscópicas como FESEM, DRX, Raman, espectroscopía UV-Vis y Fotoluminiscencia para confirmar la formación NP's y estudiar propiedades morfológicas, estructural y propiedades ópticas.

Los resultados de la caracterización de SEM muestran que las NP's de  $\text{TiO}_2$  obtenidas por síntesis química son de forma cuasi-esférica las cuales forman aglomerados, mientras que las nanopartículas de síntesis verde tienen morfologías esféricas y dispersas, así mismo presentan una reducción del tamaño de partícula. Por otra parte, en la síntesis química de partículas de  $\text{ZnO}$  se obtienen morfologías hexagonales, esféricas, rectangulares y de moras, esta última atribuida al agente estabilizante. Las nanopartículas preparadas por síntesis verde presentan morfologías similares a las químicas, pero con una disminución del tamaño del grano. Por su parte, las NP's de  $\text{SnO}_2$  por síntesis química con surfactante presenta partículas esféricas bien definidas y distribuidas uniformemente, mientras que las obtenidas por síntesis verde presentaron aglomeraciones en forma de racimos y capas, los cuales estaban compuestas por granos pequeños ( $6 \pm 3$  nm).

El estudio de las propiedades estructurales de las NP's de  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$  y  $\text{SnO}_2$  mostraron estructuras cristalinas: tetragonal, hexagonal, tetragonal con fases cristalinas de anatasa, wurtzita y rutilo (casiterita), respectivamente. Sin fases secundarias para todas las muestras. El cálculo del promedio de cristalito corrobora lo descrito en FESEM.

Las propiedades ópticas de las nanopartículas de las NP's de  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$  y  $\text{SnO}_2$  se estudiaron mediante espectroscopía de absorción en el rango UV-Vis y fotoluminiscencia. En las mediciones de absorbancia se observaron que las NP's sintetizadas ecológicamente mostraron valores de energía prohibida óptica

mayores en comparación con las obtenidas por síntesis química, esto debido a la reducción del tamaño de partícula.

En los resultados de fotoluminiscencia de las nanopartículas se observaron que las vacancias de oxígeno fueron los defectos dominantes, esto debido al tamaño y a la morfología de las NP's.

Se concluye que las NP's sintetizadas por la ruta verde presentaron tamaños de partícula más pequeños, con morfologías definidas y distribuidas de manera uniforme, así como también buenas propiedades ópticas en comparación con las sintetizadas químicamente. Con estos resultados, podemos determinar que el agente reductor (Té verde) es un material orgánico novedoso para su uso en la síntesis verde de nanopartículas, además de que es amigable con el medio ambiente, de bajo costo, y no toxico, haciéndolas prometedoras para futuras aplicaciones en catálisis, biología, optoelectrónica, celdas solares y/o sensores. Así mismo, los objetivos planteados al inicio de este trabajo se cumplieron satisfactoriamente

## REFERENCIAS

- [1] H. Ogawa, T. Higuchi, A. Nakamura, S. Tokita, D. Miyazaki, T. Hattori, T. Tsukamoto J. Alloy. Compd., 449 (2008), pp. 375-378, 10.1016/j.jallcom.2006.02.103
- [2] M.L. Grilli, A. Sytchkova, M.R. Mancini, F. Zurlo, G. Hu, E. Di Bartolomeo, A. Piegari Optical and electrical properties of TiO<sub>2</sub> based transparent conductive films and multilayer systems fabricated by radio frequency sputtering and E-beam evaporation 18th Italian National Conference on Photonic Technologies (Fotonica 2016) (2016), pp. 1-4 10.1049/cp.2016.0955
- [3] J. Wang, P. Rao, W. An, J. Xu, Y. Men Boosting photocatalytic activity of Pd decorated TiO<sub>2</sub> nanocrystal with exposed (001) facets for selective alcohol oxidations Appl. Catal. B, 195 (2016), pp. 141-148, 10.1016/j.apcatb.2016.05.018
- [4] Y.L. Cheong, K.P. Beh, F.K. Yam, Z. Hassan Performance evaluation of titanium dioxide-based dye-sensitized solar cells under the influence of anodization steps, nanotube length and ionic liquid-free redox electrolyte solvents Superlattices Microstruct., 94 (2016), pp. 74-84, 10.1016/j.spmi.2016.04.006
- [5] B. Karunagaran, P. Uthirakumar, S. Chung, S. Velumani, E.-K. Suh TiO<sub>2</sub> thin film gas sensor for monitoring ammonia Mater. Charact., 58 (2007), pp. 680-684, 10.1016/j.matchar.2006.11.007
- [6] J. Zou, Q. Zhang, K. Huang, N. Marzari Ultraviolet photodetectors based on anodic TiO<sub>2</sub> nanotube arrays J. Phys. Chem. C, 114 (2010), pp. 10725-10729, 10.1021/jp1011236
- [7] L. Song, B. Zhao, X. Ju, L. Liu, Y. Gong, W. Chen, B. Lu. Comparative study of methanol gas sensing performance for SnO<sub>2</sub> nanostructures by changing their morphology. Mater. Sci. Semicond. Process., 111 (2020), Article 104986
- [8] J.S. Cheng, X. Wen Lou. SnO<sub>2</sub>-based nanomaterials: synthesis and application in lithium-ion batteries 9 (2013), pp. 1877-1893
- [9] Y. Chen, Q. Meng, L. Zhang, C. Han, H. Gao, Y. Zhang, H. Yan. SnO<sub>2</sub>-based electron transporting layer materials for perovskite solar cells: a review of recent progress, J. Energy Chem., 35 (2019), pp. 144-167
- [10] T.A. Shifa, A. Vomiero. Confined catalysis: progress and prospects in energy conversion. Adv. Energy Mater., 9 (2019), Article 1902307
- [11] Suresh Sagadevan, J. Anita Lett, Solhe F. Alshahateet, Is Fatimah, Getu Kassegn Weldegebrerial, Minh-Vien Le, Estelle Leonard, Suriati Paiman, Tetsuo Soga, Photocatalytic degradation of methylene blue dye under direct sunlight irradiation using SnO<sub>2</sub> nanoparticles, Inorganic Chemistry Communications, 2022, 109547, ISSN 1387-7003, doi.org/10.1016/j.inoche.2022.109547.
- [12] Garg, V., Kumari, R., Sharma, H., Rehani, D., Kumar, V., & Saxena, M. (2022). Enhanced optical and electrical properties of zinc: SnO<sub>2</sub> nanoparticles for optoelectronic applications. *Materials Today: Proceedings*, 49, 3430-3434.

- [13] Nanjing Hao, Zhe Xu, Yuan Nie, Congran Jin, Andrew B. Closson, Michael Zhang, John X.J. Zhang, Microfluidics-enabled rational design of ZnO micro-/nanoparticles with enhanced photocatalysis, cytotoxicity, and piezoelectric properties, *Chemical Engineering Journal*, Volume 378, 2019, 122222, ISSN 1385-8947, doi.org/10.1016/j.cej.2019.122222.
- [14] Kayani, Z. N., Anwar, M., Saddiqe, Z., Riaz, S. & Naseem, S. Biological and optical properties of sol-gel derived ZnO using different percentages of silver contents. *Colloids Surf. B* 171, 383–390 (2018).
- [15] Lee, D. et al. Transparent electrode with ZnO nanoparticles in tandem organic solar cells. *Solar Energy Mater. Solar Cells* 95(1), 365–368 (2011).
- [16] Huang, J. et al. Large-scale synthesis of flowerlike ZnO nanostructure by a simple chemical solution route and its gas-sensing property. *Sensors Actuators B Chem.* 146(1), 206– 212 (2010).
- [17] Wang, J. & Gao, L. Synthesis and characterization of ZnO nanoparticles assembled in one-dimensional order. *Inorg. Chem. Commun.* 6(7), 877–881 (2003).
- [18] O. Singh, N. Kohli, R.C. Singh Precursor controlled morphology of zinc oxide and its sensing behaviour *Sensor. Actuator. B Chem.*, 178 (2013), pp. 149-154
- [19] Castro-Beltrán, A.; Luque, P.A.; Garrafa-Gálvez, H.E.; Vargas-Ortiz, R.A.; HurtadoMacías, A.; Olivas, A.; Almaral-Sánchez, J.L.; Alvarado-Beltrán, C.G. (2017). Titanium butoxide molar ratio effect in the TiO<sub>2</sub> nanoparticles size and methylene blue degradation. *Optik - International Journal for Light and Electron Optics*, (), S0030402617316054– doi: 10.1016/j.ijleo.2017.11.185
- [20] Aboulouard, Abdelkhalik; Gultekin, Burak; Can, Mustafa; Erol, Mustafa; Jouaiti, Ahmed; Elhadadi, Benachir; Zafer, Ceylan; Demic, Serafettin (2019). Dye sensitized solar cells based on titanium dioxide nanoparticles synthesized by flame spray pyrolysis and hydrothermal sol-gel methods: a comparative study on photovoltaic performances. *Journal of Materials Research and Technology*, S2238785419304119. doi: 10.1016/j.jmrt.2019.11.083
- [21] Sang Duck Lee; Sang-Hun Nam; Myoung-Hwa Kim; Jin-Hyo Boo (2012). Synthesis and Photocatalytic Property of ZnO nanoparticles Prepared by Spray-Pyrolysis Method., 32(none), -. doi: 10.1016/j.phpro.2012.03.563
- [22] Długokęcka, Marta; Łuczak, Justyna; Polkowska, Żaneta; Zaleska-Medynska, Adriana (2017). The effect of microemulsion composition on the morphology of Pd nanoparticles deposited at the surface of TiO<sub>2</sub> and photoactivity of Pd-TiO<sub>2</sub>. *Applied Surface Science*, 405(), 220–230. doi: 10.1016/j.apsusc.2017.02.014
- [23] Alula, Melisew Tadele; Lemmens, ; Bo, Liu; Wulferding, Dirk; Yang, Jyisy; Spende, Hendrik (2019). Preparation of Silver Nanoparticles Coated ZnO/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Composites Using Chemical Reduction Method for Sensitive Detection of Uric Acid via Surface-enhanced Raman Spectroscopy. *Analytica Chimica Acta*, (), S0003267019305185. doi: 10.1016/j.aca.2019.04.061

- [24] Chatel, Gregory (2018). Sonochemistry in nanocatalysis: the use of ultrasound from the catalyst synthesis to the catalytic reaction. *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry*, (), S2452223618300610-. doi: 10.1016/j.cogsc.2018.07.004
- [25] P. Simon, Y. Gogotsi *Materials for electrochemical capacitors Nat. Mater.*, 7 (2008), pp. 845-854
- [26] S. Ambika, M. Sundrarajan Green biosynthesis of ZnO nanoparticles using *Vitex negundo* L. extract: Spectroscopic investigation of interaction between ZnO nanoparticles and human serum albumin *J. Photochem. Photobiol. B.*, 149 (2015), pp. 143-148, 10.1016/j.jphotobiol.2015.05.004
- [27] Iravani S (2011) "Green synthesis of metal nanoparticles using plants", *Green Chemistry* 13, p.2638–2650.
- [28] M. Behravan, A.H. Panahi, A. Naghizadeh, M. Ziaee, R. Mahdavi, A. Mirzapour Facile green synthesis of silver nanoparticles using *Berberis vulgaris* leaf and root aqueous extract and its antibacterial activity *Int. J. Biol. Macromol.*, 124 (2019), pp. 148-154, 10.1016/j.ijbiomac.2018.11.101
- [29] Maurya, Ishwar Chandra; Singh, Shalini; Senapati, Sudipta; Srivastava, Pankaj; Bahadur, Lal (2019). Green synthesis of TiO<sub>2</sub> nanoparticles using *Bixa orellana* seed extract and its application for solar cells. *Solar Energy*, 194(), 952-958. doi: 10.1016/j.solener.2019.10.090
- [30] L. Hernández-Morales, H. Espinoza-Gómez, L.Z. Flores-López, E.L. Sotelo-Barrera, A. Núñez-Rivera, R.D. Cadena-Nava, G. Alonso-Núñez, K.A. Espinoza Study of the green synthesis of silver nanoparticles using a natural extract of dark or white *Salvia hispanica* L. seeds and their antibacterial application *Appl. Surf. Sci.*, 489 (2019), pp. 952-961, 10.1016/j.apsusc.2019.06.031
- [31] S.M. Roopan, A. Bharathi, A. Prabhakarn, A. Abdul Rahuman, K. Velayutham, G. Rajakumar, R.D. Padmaja, M. Lekshmi, G. Madhumitha Efficient phyto-synthesis and structural characterization of rutile TiO<sub>2</sub> nanoparticles using *Annona squamosa* peel extract *Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc.*, 98 (2012), pp. 86-90
- [32] K. Velayutham, A.A. Rahuman, G. Rajakumar, T. Santhoshkumar, S. Marimuthu, C. Jayaseelan, A. Bagavan, A.V. Kirthi, C. Kamaraj, A.A. Zahir, G. Elango Evaluation of *Catharanthus roseus* leaf extract-mediated biosynthesis of titanium dioxide nanoparticles against *Hippobosca maculata* and *Bovicola ovis* *Parasitol. Res.*, 111 (6) (2012), pp. 2329-2337
- [33] V. Sivaranjani, P. Philominathan Synthesize of Titanium dioxide nanoparticles using *Moringa oleifera* leaves and evaluation of wound healing activity *Wound Med.*, 12 (2016), pp. 1-5
- [34] P.S.M. Kumar, A.P. Francis, T. Devasena Biosynthesized and chemically synthesized titania nanoparticles: comparative analysis of antibacterial activity *J. Environ. Nanotechnol.*, 3 (3) (2014), pp. 73-81



- [35] B.K. Thakur, A. Kumar, D. Kumar Green synthesis of titanium dioxide nanoparticles using *Azadirachta indica* leaf extract and evaluation of their antibacterial activity *S. Afr. J. Bot.*, 124 (2019), pp. 223-227
- [36] B. Hampel, G. Kovács, Z. Czekes, K. Hernádi, V. Danciu, O. Ersen, M. Girleanu, M. Focșan, L. Baia, Z. Pap Mapping the photocatalytic activity and ecotoxicology of Au, Pt/TiO<sub>2</sub> composite photocatalysts *ACS Sustain. Chem. Eng.*, 6 (2018), pp. 12993-13006,
- [37] M. Amiri, M. Salavati-Niasari, A. Akbari Magnetic nanocarriers: evolution of spinel ferrites for medical applications *Adv. Colloid Interface Sci.*, 265 (2019), pp. 29-44, 10.1016/j.cis.2019.01.003
- [38] R. Dobrucka Synthesis of titanium dioxide nanoparticles using *Echinacea purpurea* herba Iran. *J. Pharm. Res.: IJPR*, 16 (2) (2017), p. 756.
- [39] Saravanan, S., & Dubey, R. S. (2021). Optical and morphological studies of TiO<sub>2</sub> nanoparticles prepared by sol–gel method. *Materials Today: Proceedings*, 47, 1811-1814.
- [40] Karkare, M. M. (2014). Choice of precursor not affecting the size of anatase TiO<sub>2</sub> nanoparticles but affecting morphology under broader view. *International Nano Letters*, 4(3), 1-8.
- [41] Patel, G. H., Chaki, S. H., Kannaujiya, R. M., Parekh, Z. R., Hirpara, A. B., Khimani, A. J., & Deshpande, M. P. (2021). Sol-gel synthesis and thermal characterization of SnO<sub>2</sub> nanoparticles. *Physica B: Condensed Matter*, 613, 412987.
- [42] Kumar, P., Khadtare, S., Park, J., & Yadav, B. C. (2020). Fabrication of leaf shaped SnO<sub>2</sub> nanoparticles via sol–gel route and its application for the optoelectronic humidity sensor. *Materials Letters*, 278, 128451.
- [43] Sheikhi, S., Aliannezhadi, M., & Tehrani, F. S. (2022). Effect of precursor material, pH, and aging on ZnO nanoparticles synthesized by one-step sol–gel method for photodynamic and photocatalytic applications. *The European Physical Journal Plus*, 137(1), 60.
- [44] Manikandan, B., Endo, T., Kaneko, S., Murali, K. R., & John, R. (2018). Properties of sol gel synthesized ZnO nanoparticles. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 29(11), 9474-9485.
- [45] Rajendhiran, R., Deivasigamani, V., Palanisamy, J., Masan, S., & Pitchaiya, S. (2021). Terminalia catappa and carissa carandas assisted synthesis of Tio<sub>2</sub> nanoparticles–A green synthesis approach. *Materials Today: Proceedings*, 45, 2232-2238.
- [46] Nabi, G., Majid, A., Riaz, A., Alharbi, T., Kamran, M. A., & Al-Habardi, M. (2021). Green synthesis of spherical TiO<sub>2</sub> nanoparticles using Citrus Limetta extract: Excellent photocatalytic water decontamination agent for RhB dye. *Inorganic Chemistry Communications*, 129, 108618.

- [47] Pushpamalini, T., Keerthana, M., Sangavi, R., Nagaraj, A., & Kamaraj, P. (2021). Comparative analysis of green synthesis of TiO<sub>2</sub> nanoparticles using four different leaf extract. *Materials Today: Proceedings*, 40, S180-S184.
- [48] Selvakumari, J. C., Ahila, M., Malligavathy, M., & Padiyan, D. P. (2017). Structural, morphological, and optical properties of tin (IV) oxide nanoparticles synthesized using *Camellia sinensis* extract: a green approach. *International Journal of Minerals, Metallurgy, and Materials*, 24(9), 1043-1051
- [49] Luque, P. A., Garrafa-Gálvez, H. E., Nava, O., Olivas, A., Martínez-Rosas, M. E., Vilchis-Nestor, A. R., ... & Chinchillas-Chinchillas, M. J. (2021). Efficient sunlight and UV photocatalytic degradation of Methyl Orange, Methylene Blue and Rhodamine B, using *Citrus paradisi* synthesized SnO<sub>2</sub> semiconductor nanoparticles. *Ceramics International*, 47(17), 23861-23874.
- [50] Luque, P. A., Chinchillas-Chinchillas, M. J., Nava, O., Lugo-Medina, E., Martínez-Rosas, M. E., Carrillo-Castillo, A., ... & Garrafa-Gálvez, H. E. (2021). Green synthesis of tin dioxide nanoparticles using *Camellia sinensis* and its application in photocatalytic degradation of textile dyes. *Optik*, 229, 166259
- [51] Jayappa, M. D., Ramaiah, C. K., Kumar, M. A. P., Suresh, D., Prabhu, A., Devasya, R. P., & Sheikh, S. (2020). Green synthesis of zinc oxide nanoparticles from the leaf, stem and in vitro grown callus of *Mussaenda frondosa* L.: characterization and their applications. *Applied nanoscience*, 10(8), 3057-3074.
- [52] Rao, S. M., Kotteeswaran, S., & Visagamani, A. M. (2021). Green synthesis of zinc oxide nanoparticles from *camellia sinensis*: Organic dye degradation and antibacterial activity. *Inorganic Chemistry Communications*, 134, 108956.
- [53] Vani, Mamillapalli & Atmakuri, Amukta & Khantamneni, Padmalatha. (2020). Nanoparticles for Herbal Extracts.
- [54] Estrada, Y. G. Desarrollo de sistemas magnéticos nanoestructurados para la extracción de compuestos bioactivos e inhibidores de la acetilcolinesterasa a partir de plantas. 2020. Facultad De Ciencias Químicas.
- [55] Arulanandraj N, Dhivya S, Gopal V; A review on Herbal Nanoparticles; PharmaTutor; 2018; 6(5); 32-37; <http://dx.doi.org/10.29161/PT.v6.i5.2018.32>
- [56] Torres-Nagera, M. A., López-López, L. I., De La Cruz-Galicia, G., & Silva-Belmares, S. Y. (2013). Mexican Solanaceae: A Source of New Pharmacologic Agents Mexican Solanaceae. *Revista Científica*, 5(10).
- [57] Filipponi, L and Sutherland D. (2010). Introduction to nanoscience and nanotechnologies. Chapter 1. Fundamental concepts in nanoscience and nanotechnologies. Interdisciplinary Nanoscience Center (iNANO).
- [58] Nanoscience and nanotechnologies: opportunities and uncertainties, report by The Royal Society and The Royal Academy of Engineering 2004, <http://www.nanotec.org.uk/>

- [59] Mansoori, G Ali. (2017). An Introduction to Nanoscience & Nanotechnology. 10.1007/978-3-319-46835-8\_1.
- [60] Lopez, S. (2018). La nanotecnología en la medicina. Revista Digital. Escuela de Ingeniería en Ciencias y Sistemas. ECYS
- [61] Bansi Dhar, M., Md. Azahar A. (2018). Nanomaterials for Biosensors: Fundamentals and Applications. En Bansi Dhar Malhotra and Md. Azahar Ali. Chapter 1, Nanomaterials in Biosensors: Fundamentals and Applications (1-74). Amsterdam, Netherlands. Elsevier. <https://doi.org/10.1016/C2015-0-04697-4>
- [62] Askari, M. B., Banizi, Z. T., Seifi, M., Dehaghi, S.B., & Veisi, P. (2017). Synthesis of TiO<sub>2</sub> nanoparticles and decorated multi-wall carbon nanotube (MWCNT) with anatase TiO<sub>2</sub> nanoparticles and study of optical properties and structural characterization of TiO<sub>2</sub>/MWCNT nanocomposite. *Optik*, 149:447/454
- [63] A. Vittadini, M. Casarin, A. Selloni, Chemistry of and on TiO<sub>2</sub>-anatase surfaces by DFT calculations: a partial review, *Theoretical Chemistry Accounts* 117 (2007) 663-671.
- [64] Guerrero, L., S. (2017). Síntesis Y Caracterización De Materiales Base óxido De Zinc Óxido De Cobre /Dióxido de Titanio. INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL
- [65] Givelet, Lucas; Truffier-Boutry, Delphine; Noël, Laurent; Damlencourt, Jean-Francois; Jitaru, Petru; Guérin, Thierry (2020). Optimisation and application of an analytical approach for the characterisation of TiO<sub>2</sub> nanoparticles in food additives and pharmaceuticals by single particle inductively coupled plasma-mass spectrometry. *Talanta*, (), 121873–. doi:10.1016/j.talanta.2020.121873
- [66] Leda G.Bousiakou, Peter J.Dobson, TanjaJurkin, IvanMarić, OmarAldossary, Milelvanda. (2022). Optical, structural and semiconducting properties of Mn doped TiO<sub>2</sub> nanoparticles for cosmetic applications. doi.org/10.1016/j.jksus.2021.101818
- [67] Talita C. Rezende, Joana C.M., Silvestre, Patrícia V.Mendonca, Jorge Moniz, Arménio C.Serra, Jorge F.J.Coelho. (2022). Efficient dispersion of TiO<sub>2</sub> in water-based paint formulation using well-defined poly[oligo(ethylene oxide) methyl ether acrylate] synthesized by ICAR ATRP. doi.org/10.1016/j.porgcoat.2022.106734
- [68] P. Suriya, M. Prabhu, K. Jagannathan. (2022). Synthesis and structural, optical and photovoltaic characteristics of pure and Ag doped TiO<sub>2</sub> nanoparticles for dye sensitized solar cell application. doi.org/10.1016/j.matpr.2022.05.138
- [69] Hujun Zhang, Tursun Abdiryim, Ruxangul Jamal, Junxia Li, Haile Liu, AYGUL Kadir, Dongna Zou, Yuzhu Che, Nawrzhan Serkjan. (2022). Self-powered TiO<sub>2</sub> NRs UV photodetectors: Heterojunction with PTTh and enhanced responsivity by Au nanoparticles. doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.163279
- [70] J.-W. Liou, H.-H. Chang Bactericidal effects and mechanisms of visible light-responsive titanium dioxide Photocatalysts on pathogenic Bacteria *Arch. Immunol. Ther. Exp.*, 60 (4) (2012), pp. 267-275, 10.1007/s00005-012-0178-x

- [71] M. Norek, Approaches to enhance UV light emission in ZnO nanomaterials, *Curr. Appl. Phys.* 19 (2019) 867–883, <https://doi.org/10.1016/j.cap.2019.05.006>.
- [72] Madelung, O. (Ed.). (2012). *Semiconductors-basic data*. Springer Science & Business Media.
- [73] Enrique Dobbertin S. (2015). Efecto del contenido de Cobalto en la Absorbancia Óptica, Fotoluminiscencia y estructura cristalina del ZnO nanoestructurado. Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas.
- [74] Z.M. Khoshhesab, M. Sarfaraz, M.A. Asadabad, "Preparation of ZnO Nanostructures by Chemical Precipitation Method", *Synthesis and Reactivity in Inorganic, Metal-Organic, and Nano- Metal Chemistry*, vol. 41, pp. 814-819, August 2011
- [75] Rabie Amari, Elhadj Benrezgua, Bahri Deghfel, Zoukel Abdelhalim, Muhamad Kamil Yaakob, Wan Jeffrey Basirun, Ammar Boukhari, Soorathep Kheawhom, Ahmad Azmin Mohamad. (2022). Ni doping effect on the electronic, structural and optical properties of ZnO nanoparticles prepared by Co-precipitation route. [doi.org/10.1016/j.optmat.2022.112398](https://doi.org/10.1016/j.optmat.2022.112398)
- [76] Elena Adina Rogozea, Nicoleta Liliana Olteanu, Adina Roxana Petcu, Cosmina Andreea Lazar, Aurelia Meghea, Maria Mihaly. (2016). Extension of optical properties of ZnO/SiO<sub>2</sub> materials induced by incorporation of Au or NiO nanoparticles. [doi.org/10.1016/j.optmat.2015.12.020](https://doi.org/10.1016/j.optmat.2015.12.020)
- [77] Shelan M. Mustafa, Azeez A. Barzinjy, Abubaker H. Hamad, Samir M.Hamad. (2022). Green synthesis of Ni doped ZnO nanoparticles using dandelion leaf extract and its solar cell applications. [doi.org/10.1016/j.ceramint.2022.05.202](https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2022.05.202)
- [78] Sabah M. Mohammad, Suvindraj Rajamanickam, Z. Hassan, Mundzir Abdullah, A.R. Shafiq, Abdulsalam Abuelsamen. (2021). Self-powered UV photodetector performance optimization based on Ag nanoparticles-encapsulated-ZnO nanorods by photo-deposition method. [doi.org/10.1016/j.sna.2021.113032](https://doi.org/10.1016/j.sna.2021.113032)
- [79] Surisa Sa-nguanprang, Anukorn Phuruangrat, Titipun Thongtem, Somchai Thongtem. (2020). Characterization and photocatalysis of visible-light-driven Dy-doped ZnO nanoparticles synthesized by tartaric acid-assisted combustion method. [doi.org/10.1016/j.inoche.2020.107944](https://doi.org/10.1016/j.inoche.2020.107944)
- [80] Fengchun Huang, Ruya Guo, Li Xue, Gaozhe Cai, Siyuan Wang, Yanbin Li, Ming Liao, Maohua Wang, Jianhan Lin. (2020). An Acid-Responsive Microfluidic Salmonella Biosensor Using Curcumin as Signal Reporter and ZnO-Capped Mesoporous Silica Nanoparticles for Signal Amplification. [doi.org/10.1016/j.snb.2020.127958](https://doi.org/10.1016/j.snb.2020.127958)
- [81] Shu Xing Fan, Wei Tang. (2022). Synthesis, characterization and mechanism of electrospun carbon nanofibers decorated with ZnO nanoparticles for flexible ammonia gas sensors at room temperature. [doi.org/10.1016/j.snb.2022.131789](https://doi.org/10.1016/j.snb.2022.131789)
- [82] Venkata L. Reddy Pullagurala, Ishaq O. Adisa, Swati Rawat, Sudhakar Kalagara, Jose A. Hernandez-Viezcas, Jose R. Peralta-Videa, Jorge L. Gardea-Torresdey. (2018).

ZnO nanoparticles increase photosynthetic pigments and decrease lipid peroxidation in soil grown cilantro (*Coriandrum sativum*). doi.org/10.1016/j.plaphy.2018.08.037

[83] Prado F. Hurtado. (2019). Micro y nanoestructuras de óxido de estaño y sus nanocompuestos con óxido de grafeno: síntesis, luminiscencia y aplicaciones en energía. FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS.

[84] H. Mahmood, M. Khan, B. Mohuddin, T. Iqbal Solution-phase growth of tin oxide (SnO<sub>2</sub>) nanostructures: structural, optical and photocatalytic properties Mater. Sci. Eng. B, 258 (2020), Article 114568

[85] N. Lavanya, S. Radhakrishnan, C. Sekar. (2012). Fabrication of hydrogen peroxide biosensor based on Ni doped SnO<sub>2</sub> nanoparticles. doi.org/10.1016/j.bios.2012.03.035

[86] He JH, Wu TH, Hsin CL, Li KM, Chen LJ, Chueh YL, et al. Beaklike SnO<sub>2</sub> nanorods with strong photoluminescent and field-emission properties. Small. 2006;2(1):116–120. doi: 10.1002/smll.200500210.

[87] H. Lahlou, S. Claramunt, O. Monereo, D. Prades, J.M. Fernandez-Sanjuá, N. Bonet, F.M. Ramos, A. Cirera Preparation of palladium oxide nanoparticles supported on tin oxide nanofibers via modified electrospinning for ultra-low ppb NO<sub>2</sub> detection Mater. Today Proc., 36 (2020).

[88] Carreño NL, Fajardo HV, Maciel AP, Valentini A, Pontes FM, Probst LF, et al. Selective synthesis of vinyl ketone over SnO<sub>2</sub> nanoparticle catalysts doped with rare earths. J Mol Catal A Chem. 2004;207(2):91–96. doi: 10.1016/S1381-1169(03)00496-5

[89] Y. Han, X. Wu, Y. Ma, L. Gong, F. Qu, H. Fan Porous SnO<sub>2</sub> nanowire bundles for photocatalyst and Li ion battery applications CrystEngComm, 13 (2011).

[90] M. Saeidi, M. Abrari, M. Ahmadi Fabrication of dye-sensitized solar cell based on mixed tin and zinc oxide nanoparticles Appl. Phys. A, 125 (2019).

[91] Gómez Villarraga, F. (Julio de 2016). Nanopartículas metálicas y sus aplicaciones. Recuperado el 5 de abril de 2018, de Revista Innovación y Ciencia: <https://innovacionyciencia.com/>.

[92] R. Thiruvengadathan, V. Korampally, A. Ghosh, N. Chanda, K. Gangopadhyay, S. Gangopadhyay Nanomaterial processing using self-assembly-bottom-up chemical and biological approaches Rep. Prog. Phys., 76 (6) (2013), Article 066501

[93] I. Hussain, N.B. Singh, A. Singh, H. Singh, S.C. Singh Green synthesis of nanoparticles and its potential application Biotechnol. Lett., 38 (2016), pp. 545-560, 10.1007/s10529-015-2026-7

[94] C, Pascal, et al. Electrochemical synthesis for the control of gammaFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticle size. morphology, microstructure, and magnetic behavior. Chem. Mater. 11: pp. 141–147.

[95] Jayachandran Krishna, Ayyappasamy Sudalaiyadum, Perumal Imran Khan, Ramachandran Chelliah, Shuai Wei, Caroline Mercy Andrew Swamidoss, Deog-Hwan

Oh, & B. Bharathiraja. (2021). Synthesis of nanomaterials for biofuel and bioenergy applications. Chapter 6. Nanomaterials Application in Biofuels and Bioenergy Production Systems doi.org/10.1016/B978-0-12-822401-4.00031-3

[96] Shi-min Liu, Wan-yu Ding, Wei-ping Chai. (2011). Influence of Sb doping on crystal structure and electrical property of SnO<sub>2</sub> nanoparticles prepared by chemical coprecipitation. doi.org/10.1016/j.physb.2011.03.065

[97] Park, Sung-Ik; Quan, Ying-Jun; Kim, Se-Heon; Kim, Hyungsub; Kim, Sooyeun; Chun, Doo-Man; Lee, Caroline S.; Taya, Minoru; Chu, Won-Shik; Ahn, Sung-Hoon (2016). A review on fabrication processes for electrochromic devices. *International Journal of Precision Engineering and Manufacturing-Green Technology*, 3(4), 397–421. doi:10.1007/s40684-016-0049-8

[98] P.R. Jubu, F.K. Yam Pannan I. Kyesmen. (2021). Structural, optical and electrochemical transient photoresponse properties of ZnO/Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanocomposites prepared by two-step CVD method. doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.07.165

[99] Murukanahally Kempaiah Devaraju; Itaru Honma (2012). Hydrothermal and Solvothermal Process Towards Development of LiMPO<sub>4</sub> (M = Fe, Mn) Nanomaterials for Lithium-Ion Batteries. 2(3), 284–297. doi:10.1002/aenm.201100642

[100] Ramimoghdam, Donya; Bagheri, Samira; Hamid, Sharifah Bee Abd (2014). Progress in electrochemical synthesis of magnetic iron oxide nanoparticles. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 368(), 207–229. doi:10.1016/j.jmmm.2014.05.015

[101] Mohammad, R. & Aboualigaedari, N. (2021). A review on the synthesis of the TiO<sub>2</sub>-based photocatalyst for the environmental purification. Article in *Journal of Composites and Compounds* · February 2021 DOI: 10.52547/jcc.3.1.4

[102] Dmitry Bokov, Abduladheem Turki Jalil, Supat Chupradit, Wanich Suksatan, Mohammad Javed Ansari, Iman H. Shewael, Gabdrakhman H. Valiev, Ehsan Kianfar, "Nanomaterial by Sol-Gel Method: Synthesis and Application", *Advances in Materials Science and Engineering*, vol. 2021, Article ID 5102014, 21 pages, 2021. <https://doi.org/10.1155/2021/5102014>

[103] Hussain I, Singh NB, Singh A, Singh H, Singh SC (2016) Green synthesis of nanoparticles and its potential application Green synthesis of nanoparticles and its potential application. *Biotechnol Lett* 38:545–560

[104] G.A. Naikoo, M. Mustaqeem, I.U. Hassan, T. Awan, F. Arshad, H. Salim, A. Qurashi Bioinspired and green synthesis of nanoparticles from plant extracts with antiviral and antimicrobial properties: A critical review *J. Saudi Chem. Soc.*, 25 (2021), Article 101304.

[105] S.P. Goutam, G. Saxena, D. Roy, A.K. Yadav, R.N. Bharagava. Green synthesis of nanoparticles and their applications in water and wastewater treatment In *Bioremediation of Industrial Waste for Environmental Safety (Issue Dm)* (2020)

[106] Narayanan KB, Sakthivel N (2011) Green synthesis of biogenic metal nanoparticles by terrestrial and aquatic phototrophic and heterotrophic eukaryotes and biocompatible agents. *Adv Colloid Interface Sci* 169:59–79. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2011.08.004>

- [107] Nadeem, A., Naz, S., Sarfraz, J., Mannan, A., y Zia, M. (2019). Synthesis, characterization and biological activities of monometallic and bimetallic nanoparticles using *Mirabilis jalapa* leaf extract. *Biotechnology Reports*, 22, 1-9. <https://doi.org/10.1016/j.btre.2019.e00338>.
- [108] S. Mittal, A. Roy Fungus and plant-mediated synthesis of metallic nanoparticles and their application in degradation of dyes Photocatalytic Degradation of Dyes, Elsevier (2021), pp. 287-308
- [109] Cabrera, C., Artacho, R. y Giménez, R. (2006). Beneficial Effects of Green Tea: A Review. *Journal of the American College of Nutrition*, 25(2), 79-99
- [110] López L. M. El té verde: ELSEIVER. Vol. 21. Núm. 5. páginas (129-132).
- [111] Vázquez Chacón, José Yvanosky. (12 de diciembre de 2019). *Camellia sinensis*: características, hábitat, propiedades, cultivo. Lifeder. Recuperado de <https://www.lifeder.com/camellia-sinensis/>.
- [112] M. Guadalupe Cruz M. Síntesis y caracterización de nanopartículas de Au y Ag. Evaluación toxicológica en un modelo in vivo. Facultad De Química. pp.29.
- [113] Williard, M., L. Kurijara., E. Carpenter, S. Calvin y V. Harris. Chemical prepared magnetic nanoparticles. *International Materials Reviews* 49 (2004): 125-170
- [114] Eastoe Julian, 2003, "Advanced Surfactants and Interfaces". University BRISTOL, Chapter 1, 3-6, [http://www.chm.bris.ac.uk/eastoe/Surf\\_Chem/Surfactant.htm](http://www.chm.bris.ac.uk/eastoe/Surf_Chem/Surfactant.htm).
- [115] Mallakpour, S., Jarang, N. Production of bionanocomposites based on poly(vinyl pyrrolidone) using modified TiO<sub>2</sub> nanoparticles with citric acid and ascorbic acid and study of their physicochemical properties. *Polym. Bull.* 75, 1441–1456 (2018). <https://doi.org/10.1007/s00289-017-2100-5>
- [116] Dana Toloman, Ovidiu Pana, Maria Stefan, Adriana Popa, Cristian Leostean, Sergiu Macavei, Dan Silipas, Ioana Perhaita, Mihaela Diana Lazar, Lucian Barbu-Tudoran. (2019). Photocatalytic activity of SnO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> composite nanoparticles modified with PVP. [doi.org/10.1016/j.jcis.2019.02.026](https://doi.org/10.1016/j.jcis.2019.02.026)
- [117] Gutul, Tatyana; Rusu, Emil; Condur, Nadejda; Ursaki, Veaceslav; Goncarencu, Evgenii; Vlazan, Paulina (2014). Preparation of poly(*N*-vinylpyrrolidone)-stabilized ZnO colloid nanoparticles. *Beilstein Journal of Nanotechnology*, 5(), 402–406. [doi:10.3762/bjnano.5.47](https://doi.org/10.3762/bjnano.5.47)
- [118] Yunwei L., Chengcheng C., Mengying W., Weiqin L., Yijing W., Lifang J., Huatang Y., 2017. "Excellent sodium storage performance of carbon-coated TiO<sub>2</sub>: Assited with electrostatic interaction of surfactants", *Journal of Power Sources*, 361, 326-333
- [119] Koczur, K., S. Mourdikoudis, & L. Polavarapu. Polyvinylpyrrolidone (PVP) in nanoparticle synthesis. *Royal Society of Chemistry* 44, n°41 (2015):17883-17905.
- [120] Gharibshahi L, Saion E, Gharibshahi E, Shaari AH, Matori KA (2017) Influence of Poly(vinylpyrrolidone) concentration on properties of silver nanoparticles manufactured

- by modified thermal treatment method. PLoS ONE 12(10): e0186094. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0186094>.
- [121] FEI Company, An Introduction of Electron Microscopy, North America Nanoport (2010).
- [122] Rosales, M. R., (2020). Síntesis controlada de semiconductores metal-óxido nanoestructurados y su efecto en el tratamiento de aguas contaminadas por fotocatalisis heterogénea. pp.44
- [123] Hamza Belkhanchi;Younes Ziat;Maryama Hammi;Charaf Laghlimi;Abdelaziz Moutcine;Anas Benyounes;Fouzia Kzaiber; (2021). Nitrogen doped carbon nanotubes grafted TiO<sub>2</sub> rutile nanofilms: Promising material for dye sensitized solar cell application. Optik, (), -. doi:10.1016/j.ijleo.2020.166234
- [124] Hitesh Kumar Sharma;Sanjeev K. Sharma;Koteswararao Vemula;Agni Raj Koirala;Hemraj M. Yadav;Beer Pal Singh; (2021). CNT facilitated interfacial charge transfer of TiO<sub>2</sub> nanocomposite for controlling the electron-hole recombination. Solid State Sciences, (), -. doi:10.1016/j.solidstatesciences.2020.106492
- [125] Jagannath, Roy. (2022). The synthesis and applications of TiO<sub>2</sub> nanoparticles derived from phytochemical sources. doi.org/10.1016/j.jiec.2021.10.024
- [126] Uribe-López, M.C.; Hidalgo-López, M.C.; López-González, R.; Frías-Márquez, D.M.; Núñez-Nogueira, G.; Hernández-Castillo, D.; Alvarez-Lemus, M.A. (2021). Photocatalytic activity of ZnO nanoparticles and the role of the synthesis method on their physical and chemical properties. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 404(), 112866–. doi:10.1016/j.jphotochem.2020.112866
- [127] Luis Esquivel, R. & María Nieves, C. G. (2017). Estudio de las propiedades antimicrobianas de nanopartículas de ZnO y ZnO/Ag sintetizadas por el método de reacción en microemulsión. Centro de Investigación de materiales Avanzados
- [128] Ashwini Jayachandran;Aswathy T.R.;Achuthsankar S. Nair; (2021). Green synthesis and characterization of zinc oxide nanoparticles using Cayratia pedata leaf extract. Biochemistry and Biophysics Reports, (), -. doi:10.1016/j.bbrep.2021.100995.
- [129] Vanessa Gutierrez Cano, Javier Otero Marquez, Espectroscopía Raman: Fundamento y Aplicaciones, [https://www.researchgate.net/profile/Javier\\_Otero3/publication/280720782\\_Espectroscopia\\_Raman\\_Fundamento\\_y\\_aplicaciones/links/55c28a6108aeb975673e460b.pdf](https://www.researchgate.net/profile/Javier_Otero3/publication/280720782_Espectroscopia_Raman_Fundamento_y_aplicaciones/links/55c28a6108aeb975673e460b.pdf). Diciembre de 2014
- [130] José Luis Pérez, Rogelio Murillo y Raúl Gómez. Espectroscopías Infrarroja y Raman. <http://sistemas.fciencias.unam.mx/~fam/EsRaman.pdf>
- [131] E. Pretsch, P. Bühlmann, Structure Determination of Organic Compounds, Chapter 9 UV/Vis Spec.(Springer, Berlin, Alemania, 2009)
- [132] Skoog, D.A.; Leary J.J; Principios de Análisis Instrumental, 5° ed.; Ed. McGraw-Hill (1998)



- [133] Cristian Vásquez, V. (2015). Micro-y nanoestructuras de TiO<sub>2</sub> dopado con elementos de interés tecnológico: síntesis, caracterización y simulación de defectos. Facultad de Ciencias Físicas. pp 63
- [134] Dubey, R.S. (2018). Temperature-dependent phase transformation of TiO<sub>2</sub> nanoparticles synthesized by sol-gel method. *Materials Letters*, 215(), 312–317. doi:10.1016/j.matlet.2017.12.120
- [135] Patterson, A. (1939). The Scherrer Formula for X-Ray Particle Size Determination. *Physical Review*, 56(10), 978–982. doi:10.1103/physrev.56.978
- [136] Khan, Shanza Rauf; Abid, Sobia; Jamil, Saba; Aqib, Amjad Islam; Faisal, Muhammad Naeem; Ashraf Janjua, Muhammad Ramzan Saeed (2019). Layer by Layer Assembly of Zinc Oxide Nanotubes and Nanoflowers as Catalyst for Separate and Simultaneous Catalytic Degradation of Dyes and Fuel Additive. *ChemistrySelect*, 4(19), 5548–5559. doi:10.1002/slct.201900645
- [137] Khudair, D. Y. ., Al Ansari , R. A. ., Tameem, M. K., Mohammed, G. H., & Aadim, K. A. (2020). Impact of ZnO Atomic Ratio on Structural, Morphological and Some Optical Properties of (SnO<sub>2</sub>)<sub>1-x</sub> (ZnO)<sub>x</sub> Thin Films. *Iraqi Journal of Science*, 61(2), 333–340. <https://doi.org/10.24996/ij.s.2020.61.2.11>
- [138] Frank, O., Zukalova, M., Laskova, B., Kürti, J., Koltai, J., & Kavan, L. (2012). Raman spectra of titanium dioxide (anatase, rutile) with identified oxygen isotopes (16, 17, 18). *Physical Chemistry Chemical Physics*, 14(42), 14567-14572.
- [139] Silambarasan, M., Saravanan, S., & Soga, T. (2015). Raman and photoluminescence studies of Ag and Fe-doped ZnO nanoparticles. *International Journal of ChemTech Research*, 7(3), 1644-1650.
- [140] Musa, I., Qamhie, N., & Mahmoud, S. T. (2017). Synthesis and length dependent photoluminescence property of zinc oxide nanorods. *Results in physics*, 7, 3552-3556.
- [141] Sharma, A., Singh, B. P., Dhar, S., Gondorf, A., & Spasova, M. (2012). Effect of surface groups on the luminescence property of ZnO nanoparticles synthesized by sol-gel route. *Surface Science*, 606(3-4), L13-L17.
- [142] Katiyar, R. S., Dawson, P., Hargreave, M. M., & Wilkinson, G. R. (1971). Dynamics of the rutile structure. III. Lattice dynamics, infrared and Raman spectra of SnO<sub>2</sub>. *Journal of Physics C: Solid State Physics*, 4(15), 2421.
- [143] Beattie, I. R., & Gilson, T. R. (1969). Oxide phonon spectra. *Journal of the Chemical Society A: Inorganic, Physical, Theoretical*, 2322-2327.
- [144] Camacho-López, M. A., Galeana-Camacho, J. R., Esparza-García, A. L. E. J. A. N. D. R. O., Sánchez-Pérez, C., & Julien, C. M. (2013). Characterization of nanostructured SnO<sub>2</sub> films deposited by reactive DC-magnetron sputtering. *Superficies y vacío*, 26(3), 95-99.

- [145] Merle, P., Pascual, J., Camassel, J., & Mathieu, H. (1980). Uniaxial-stress dependence of the first-order Raman spectrum of rutile. I. Experiments. *Physical Review B*, 21(4), 1617.
- [146] Peercy, P. S., & Morosin, B. (1973). Pressure and temperature dependences of the Raman-active phonons in Sn O 2. *Physical Review B*, 7(6), 2779.
- [147] Raji, R., & Gopchandran, K. G. (2017). ZnO nanostructures with tunable visible luminescence: Effects of kinetics of chemical reduction and annealing. *Journal of Science: Advanced Materials and Devices*, 2(1), 51-58.
- [148] Ding, X., Lin, K., Li, Y., Dang, M., & Jiang, L. (2020). Synthesis of biocompatible zinc oxide (ZnO) nanoparticles and their neuroprotective effect of 6-OHDA induced neural damage in SH-SY 5Y cells. *Journal of Cluster Science*, 31(6), 1315-1328.
- [149] Singh, J., Rathi, A., Rawat, M., Kumar, V., & Kim, K. H. (2019). The effect of manganese doping on structural, optical, and photocatalytic activity of zinc oxide nanoparticles. *Composites Part B: Engineering*, 166, 361-370.
- [150] Pudukudy, M., & Yaakob, Z. (2015). Facile synthesis of quasi spherical ZnO nanoparticles with excellent photocatalytic activity. *Journal of Cluster Science*, 26(4), 1187-1201.
- [151] Ahammed, K. R., Ashaduzzaman, M., Paul, S. C., Nath, M. R., Bhowmik, S., Saha, O., ... & Aka, T. D. (2020). Microwave assisted synthesis of zinc oxide (ZnO) nanoparticles in a noble approach: utilization for antibacterial and photocatalytic activity. *SN Applied Sciences*, 2(5), 1-14.
- [152] Agrahari, V., Tripathi, A. K., Mathpal, M. C., Pandey, A. C., Mishra, S. K., Shukla, R. K., & Agarwal, A. (2015). Effect of Mn doping on structural, optical and magnetic properties of SnO<sub>2</sub> nanoparticles. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 26(12), 9571-9582.
- [153] Gnanam, S., & Rajendran, V. (2010). Preparation of Cd-doped SnO<sub>2</sub> nanoparticles by sol-gel route and their optical properties. *Journal of sol-gel science and technology*, 56(2), 128-133.
- [154] Dastan, D., Londhe, P. U., & Chaure, N. B. (2014). Characterization of TiO<sub>2</sub> nanoparticles prepared using different surfactants by sol-gel method. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 25(8), 3473-3479.
- [155] T. Suzuki, H. Watanabe, Y. Oaki, H. Imai, Tuning of photocatalytic reduction by conduction band engineering of semiconductor quantum dots with experimental evaluation of the band edge potential. *Chem. Commun.* 52, 6185–6188 (2016)
- [156] Sarkar, A., Karmakar, K., & Khan, G. G. (2017). Designing Co-Pi modified one-dimensional n-p TiO<sub>2</sub>/ZnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoheterostructure photoanode with reduced electron-hole pair recombination and excellent photoconversion efficiency (> 3%). *The Journal of Physical Chemistry C*, 121(46), 25705-25717.

- [157] Kuznetsov VN, Serpone N (2009) On the origin of spectral bands in the visible absorption spectra of visible light active TiO<sub>2</sub> specimens analysis and assignments. *J Phys Chem C* 113: 15110–15123
- [158] Choudhury B, Choudhury A (2013) Tailoring luminescence properties of TiO<sub>2</sub> nanoparticles by Mn doping. *J Lumin* 136:339–346 Colong G, Maicu M, Hidalgo MC, Navio JA (2006) Cu doped TiO<sub>2</sub> systems with improved photocatalytic activity. *Appl Catal B* 67:41–51.
- [159] Chanda, A., Gupta, S., Vasundhara, M., Joshi, S. R., Mutta, G. R., & Singh, J. (2017). Study of structural, optical and magnetic properties of cobalt doped ZnO nanorods. *RSC advances*, 7(80), 50527-50536.
- [160] Sharma, A., Singh, B. P., Dhar, S., Gondorf, A., & Spasova, M. (2012). Effect of surface groups on the luminescence property of ZnO nanoparticles synthesized by sol-gel route. *Surface Science*, 606(3-4), L13-L17.
- [161] Silambarasan, M., Saravanan, S., & Soga, T. (2015). Raman and photoluminescence studies of Ag and Fe-doped ZnO nanoparticles. *International Journal of ChemTech Research*, 7(3), 1644-1650.
- [162] Habte, A. G., Hone, F. G., & Dejene, F. B. (2019). Zn doping effect on the properties of SnO<sub>2</sub> nanostructure by co-precipitation technique. *Applied Physics A*, 125(6), 1-9.
- [163] Madhan, D., Sangeetha, M., & Rajkumar, P. (2017). Visible light photocatalytic activity of pure and palladium (Pd) doped SnO<sub>2</sub> nanoparticles by a one-step facile route. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 28(19), 14453-14459.
- [164] Mani, R., Vivekanandan, K., & Subiramaniyam, N. P. (2017). Photocatalytic activity of different organic dyes by using pure and Fe doped SnO<sub>2</sub> nanopowders catalyst under UV light irradiation. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 28(18), 13846-13852.
- [165] Dohčević-Mitrović, Z. D., Araújo, V. D., Radović, M., Aškračić, S., Costa, G. R., Bernardi, M. I. B., ... & Nikolić, M. G. (2020). Influence of oxygen vacancy defects and cobalt doping on optical, electronic and photocatalytic properties of ultrafine SnO<sub>2</sub>-δ nanocrystals. *Processing and Application of Ceramics*, 14(2), 102-112.
- [166] Kar, A., Kundu, S., & Patra, A. (2011). Surface defect-related luminescence properties of SnO<sub>2</sub> nanorods and nanoparticles. *The Journal of Physical Chemistry C*, 115(1), 118-124.
- [167] Gnanam, S., & Rajendran, V. (2010). Luminescence properties of EG-assisted SnO<sub>2</sub> nanoparticles by sol-gel process. *Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures*, 5(3), 699-704.
- [168] Bonu, V., Das, A., Amirthapandian, S., Dhara, S., & Tyagi, A. K. (2015). Photoluminescence of oxygen vacancies and hydroxyl group surface functionalized SnO<sub>2</sub> nanoparticles. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 17(15), 9794-9801.