

SÍNTESIS POR QUÍMICA VERDE DE ZNO MEDIANTE CEMPASÚCHIL (*Tagetes Erecta*) Y EVALUACIÓN DE SU EFECTO EN LAS PROPIEDADES ÓPTICAS Y ESTRUCTURALES

Data de aceite: 01/12/2023

A. M. López-Martínez

Posgrado en Energías Renovables,
Departamento de Energía, Universidad
Politécnica de Chiapas, Suchiapa,
Chiapas, México.

M. Gamboa

Posgrado en Energías Renovables,
Departamento de Energía, Universidad
Politécnica de Chiapas, Suchiapa,
Chiapas, México.

S. A. Gamboa

Instituto de Energías Renovables,
Universidad Nacional Autónoma de
México, Privada Xochicalco S/N. Centro,
C.P. 62580, Temixco, Morelos, Mexico.

Laura A. Paniagua

Benemérita Universidad Autónoma de
Puebla, Facultad de Ciencias de la
Electrónica, Boulevard Valsequillo S/N,
C.P 72000, Puebla, México, Puebla

Nallely Tellez

Benemérita Universidad Autónoma de
Puebla, Facultad de Ciencias de la
Electrónica, Boulevard Valsequillo S/N,
C.P 72000, Puebla, México, Puebla

la síntesis de nanopartículas de ZnO (ZnO NPs) siguiendo los lineamientos de química verde, utilizando el potencial reductor y estabilizador del extracto de la flor *Tagetes Erecta* (evaluando las diferencias al sintetizar con flores secas en polvo obtenida de forma comercial y flores frescas, así como las conservación de su estabilidad con respecto al tiempo de elaboración del mismo). El material sintetizado se caracterizó mediante Difracción de Rayos X (DRX) y UV-Vis. El patrón de difracción mostró la formación de ZnO en su forma cristalina Wurzita Hexagonal según la comparación con el espectro estándar, y se obtuvieron valores de ancho de banda prohibida de 3.21 eV con ambos extractos.

PALABRAS CLAVE : Química verde, ZnO, extracto de flor de *Tagetes Erecta*, nanopartículas.

1 | INTRODUCCIÓN

El ZnO es un compuesto óxido y natural que procede del mineral zincita, la cual cristaliza en una estructura hexagonal tipo wurzita [1]. El ZnO se caracteriza por intercambiar electrones de las bandas de valencia completas de un compuesto,

RESUMEN: En el presente trabajo se realizó

cuando se le suministra suficiente energía, por ejemplo, mediante el calentamiento. Como consecuencia de esta transferencia electrónica, el semiconductor se transforma en un conductor [2]. El ZnO posee una brecha de energía de banda prohibida de 3.4 a 4 eV y una conductividad tipo-n [3]. Para lograr el máximo aprovechamiento de estas propiedades es de suma importancia el poder controlar desde la síntesis la forma y tamaño de dichas partículas esto debido a que de ello dependen las propiedades finales.

Actualmente una de las principales fuentes de investigación alrededor de este material, está enfocado a la síntesis de nanopartículas de ZnO, esto debido a que las partículas generadas a nanoescala tienen diversas propiedades únicas (ópticas, magnéticas, eléctricas, etc.) debido a su área superficial específica muy grande, alta energía superficial y confinamiento cuántico [4].

Las nanopartículas de óxido de zinc se consideran un material prometedor y versátil, debido a sus características únicas como; propiedades piezoeléctricas, semiconductoras, magnéticas y ópticas además de ser químicamente estable bajo condiciones extremas [5]. En el campo de la nanotecnología diversas investigaciones se han realizado para la síntesis de este material obteniendo resultados óptimos para diversas aplicaciones como fotodiodo [6], en dispositivos optoelectrónicos [3], supercapacitor [7], aplicaciones biomédicas [5, 8], fungicida [9], antimicrobiano [10], por mencionar solo algunos.

Se han reportado síntesis de nanopartículas de ZnO por diferentes métodos como el de pirólisis por pulverización [11], precipitación [12], hidrotermal [13], deposición electroquímica [14] entre otros, sin embargo estos métodos generan subproductos que requieren disposición especial por su alta toxicidad [3]. La síntesis por química verde implica el uso de diferentes sistemas biológicos como extractos de plantas y microorganismos como agentes reductores de iones metálicos en su forma elemental en el rango de tamaño de 1-100nm [4, 15], por este método se ha hecho uso de diferentes extractos como; *Azadirachta indica* (L.) [10], *Stevia rebaudiana* [8], *Camellia sinensis* (té verde) [7], *Aloe barbadensis miller* [16], obteniendo buenas propiedades de acuerdo a las caracterizaciones realizadas.

Este proceso es más eficiente, simple y económico que los métodos convencionales, y se ha comprobado que permite la incorporación de impurificantes a la red cristalina de la nanopartícula lo que mejora sus propiedades, como ejemplo se ha logrado la síntesis de óxido de zinc impurificado con magnesio obteniendo una disminución significativa de su brecha de energía de banda prohibida (3.12 eV) [3].

En este trabajo se realizó la síntesis por química verde de ZnO usando extracto de flor de Cempasúchil (*tagetes erecta*), para su posterior caracterización morfológica a través de la técnica de difracción de rayos X (DRX) y UV-vis evaluando la efectividad de la planta en dos presentaciones (fresca y deshidratada), así como la estabilidad de sus propiedades reductoras a través del tiempo.

2 I PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

2.1 Método de síntesis

El procedimiento para la síntesis se realizó en 2 partes: la preparación del extracto y la biosíntesis de nanopartículas de ZnO.

Procedimiento para la preparación del extracto: Lavado de la planta con agua corriente y jabón líquido posteriormente se realiza un doble lavado con agua desionizada y jabón especial de laboratorio. Se pesan 20 g de la planta (si se usa la planta fresca) o 10 g (si se usa la planta seca) y se agregan a 100 ml de agua desionizada y se calienta a 60°C durante 1 h con agitación constante a 350 rpm. Posterior a esto se filtra el extracto con una bomba al vacío y se coloca en un recipiente con tapa, dejándose en refrigeración para su conservación hasta su uso.

Procedimiento para la síntesis de ZnO: Se toman 20 ml del extracto elaborado (agente reductor) en el paso anterior y se calienta a 60°C, una vez alcanzada esta temperatura se añade 2 gr de $Zn(NO)_3$ (precursor de la reacción) y se deja reaccionar por 2 h con agitación constante a 350 rpm. Al finalizar el procedimiento anterior se procede a secar el material obtenido a 60°C durante 12 h aproximadamente o hasta la completa evaporación de la parte líquida. Al final de proceso se obtiene un material amarillento en polvo el cual se somete a tratamiento térmico a 400°C por 2 h.

Se realizaron 2 síntesis con extracto de flor fresca de cempasúchil una el mismo día de preparación del extracto identificada en este documento como $ZnO_{(CF)}$, el cual se conservó en refrigeración y se utilizó para una síntesis posterior identificada como $ZnO_{(CFR)}$ a fin de comprobar la estabilidad de sus propiedades. La síntesis realizada con cempasúchil en polvo se identifica como $ZnO_{(CP)}$. Cada muestra se realizó por triplicado para comprobar la repetitividad del método.

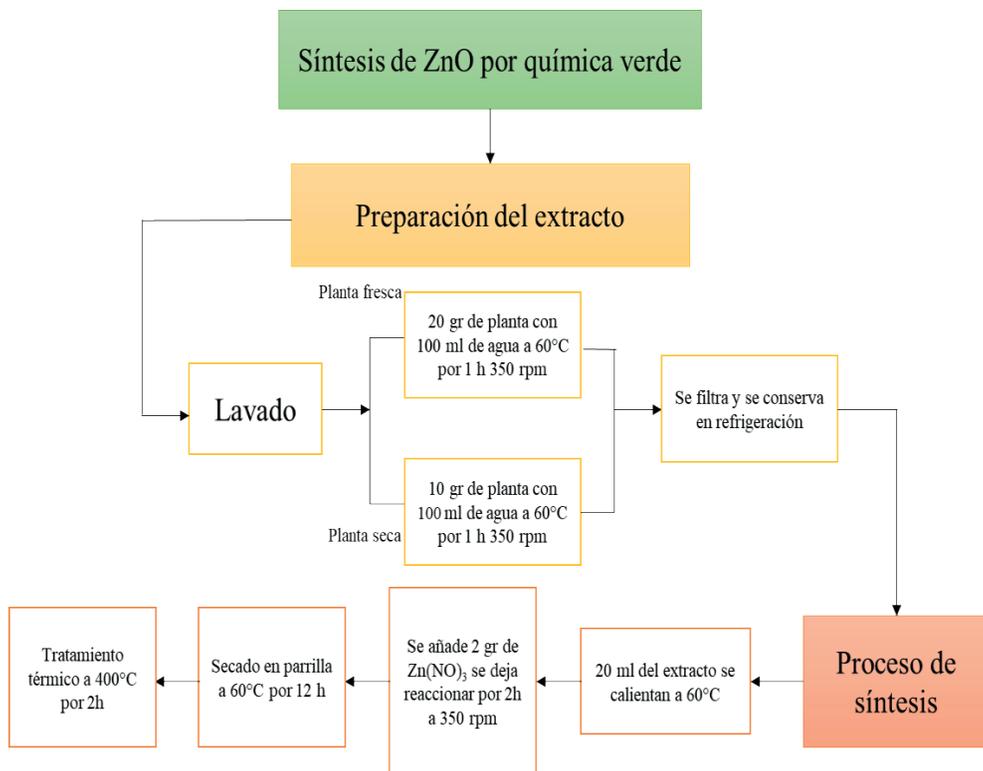


Figura 1. Proceso de síntesis de ZnO por química verde.

2.2 Caracterización

La identificación de la fase cristalina del polvo obtenido con un difractor de rayos X (DRX) marca SmartLab operando a 40kV y 44 mA con 2θ en un rango de 20 a 80°. Se realizó la caracterización UV-Vis con un espectrofotómetro UV-3600 Shimadzu para la determinación de la brecha de banda prohibida del material sintetizado.

3 | RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Caracterización estructural por DRX

En la Fig. 2 se muestran los espectros de difracción de rayos X de $\text{ZnO}_{(CF)}$, $\text{ZnO}_{(CFR)}$ y $\text{ZnO}_{(CP)}$. En todas las muestras obtenidas se identificaron los 11 planos de difracción característicos del ZnO según la tarjeta PDF#36-1451 (carta cristalográfica de referencia) los cuales son: (1 0 0), (0 0 2), (1 0 1), (1 0 2), (1 1 0), (1 0 3), (2 0 0), (1 1 2), (2 0 1), (0 0 4), (2 0 0), mismos que son característicos de la fase Wurzita hexagonal que es la fase más estable para este material. Puede comprobarse la conservación de las propiedades del extracto en el transcurso del tiempo puesto que tanto en $\text{ZnO}_{(CF)}$ como en $\text{ZnO}_{(CFR)}$ se observó el mismo espectro de absorción. En cuanto al ZnO obtenido con extracto en

polvo ZnO_(CP) se observa un pico adicional antes del plano (100), lo que podría deberse a la adición de impurezas.

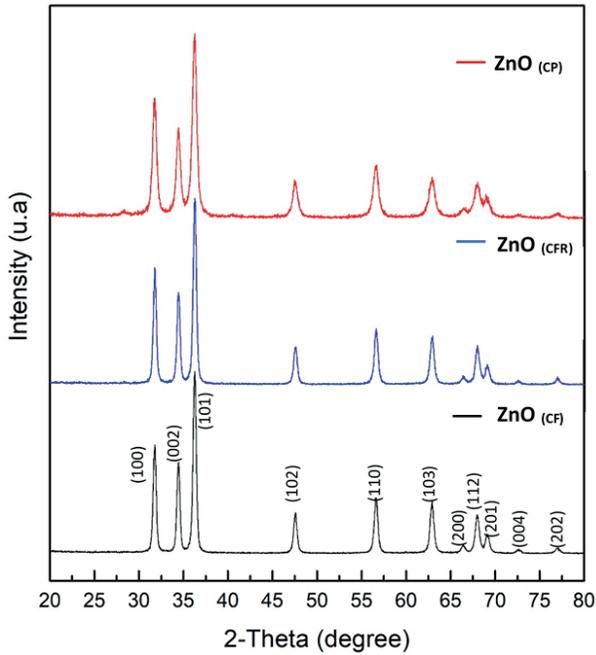


Figura 2.- Espectro de difracción de de ZnO_(CF), ZnO_(CFR) y ZnO_(CP).

Con la información obtenida de la caracterización por difracción de rayos, se obtuvieron los tamaños promedio de cristal por el método Scherrer (Ecuación 01) y el método Williamson-Hall (Ecuación 02) de las cuales se describen las ecuaciones a continuación.

Scherrer:

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (01)$$

Donde D es el tamaño del cristal en nm, K equivale a 0.9 (constante de Scherrer), λ es 0.15406 nm (longitud de onda de la fuente de rayos X), β equivale a FWHM por sus siglas en inglés es el ancho del cristal a la altura media (en radianes) y θ posición de los picos principales (en radianes).

Williamson-Hall:

Este método implica un comportamiento de tipo lineal cuando se representa gráficamente β cos θ frente a sin θ, donde la pendiente proporciona el factor de deformación del cristal y el corte con el eje “y” proporciona el tamaño de cristal [17] mediante la relación siguiente:

$$\text{intercepcion en } Y = \frac{K\lambda}{D} \quad (02)$$

Donde D es el tamaño del cristal en nm , K equivale a 0.9 (constante de Scherrer) y λ es 0.15406 nm (longitud de onda de la fuente de rayos X),

Los resultados obtenidos por ambos métodos se resumen en la Tabla 1, donde se puede observar que en todas las muestras se obtuvieron tamaños que recaen dentro del rango de nanomateriales (1-100 nm). Se han realizado investigaciones en donde se comparan los resultados de tamaño de cristal obtenidos por los métodos antes descritos y los tamaños de partícula obtenidos por microscopía electrónica de transmisión (TEM), demostrando que estos métodos si representan una aproximación al tamaño real de partícula [18] pudiendo concluir que el material obtenido puede ser considerado como un nanomaterial.

| <i>Tamaño promedio de cristal (nm)</i> | | Williamson-Hall | Scherrer |
|--|--|------------------------|-----------------|
| <i>Extracto</i> | | | |
| | <i>Cempasúchil fresco (CF)</i> | 25.24 | 18.46 |
| | <i>Cempasúchil fresco repetición a 3 meses (CFR)</i> | 24.75 | 19.57 |
| | <i>Cempasúchil en polvo (CP)</i> | 19.21 | 16.69 |

Tabla 1.- Tamaño promedio de cristal de ZnO sintetizado mediante extracto vegetal.

Los resultados obtenidos de tamaño de cristal, se analizaron estadísticamente por el método ANOVA de un solo factor, en el que se hizo una comparación general donde el factor de importancia fue el tipo de extracto utilizado durante la síntesis en la Tabla 2 se muestra el ANOVA obtenido para el caso del método Scherrer utilizando un nivel de significancia de 0.05.

| ANÁLISIS DE VARIANZA | | | | | | |
|----------------------------------|--------------------------|---------------------------|----------------------------------|----------|---------------------|-----------------------------|
| <i>Origen de las variaciones</i> | <i>Suma de cuadrados</i> | <i>Grados de libertad</i> | <i>Promedio de los cuadrados</i> | <i>F</i> | <i>Probabilidad</i> | <i>Valor crítico para F</i> |
| Entre grupos | 12.6594 | 2 | 6.33 | 6.54 | 0.03 | 5.14 |
| Dentro de los grupos | 5.8082 | 6 | 0.97 | | | |
| Total | 18.4676 | 8 | | | | |

Tabla 2.- Análisis de varianza de los tamaños de cristal de ZnO obtenidos por el método Scherrer

Con base en los resultados obtenidos en la prueba ANOVA donde la F calculada en 6.54 resulto ser mayor que el valor crítico obtenido en tablas y el valor de la probabilidad (0.03) resulto menor que el nivel de significancia usado para el analisis se concluye que al menos una de las medias es distinta por lo que se procedió a realizar una pureba Tukey de comparación de medias para deermnar cuales eran las medias diferentes.

La prueba de Tukey, es una prueba estadística utilizada general y conjuntamente con ANOVA, en la aplicación de esta prueba se calcula un valor w llamado el comparador de Tukey cuya definición es como sigue la Ecuación 02:

$$w = q \sqrt{\frac{MSE}{r}} \quad (02)$$

Donde el factor q se obtiene de una tabla (Tabla de Tukey), que consta de filas de valores q para diferente número de tratamientos o experimentos. Las columnas indican el valor de factor q para diferentes grados de libertad. Normalmente las tablas disponibles tienen significancias relativas de 0.05 y 0.01. Para este análisis de uso el valor 0.05.

En esta fórmula, dentro de la raíz cuadrada aparece el factor MSE (Cuadrado Medio del Error) dividido entre r , que indica el número de repeticiones. El MSE es un número que se obtiene normalmente a partir de un análisis de varianzas (ANOVA).

Cuando la diferencia entre dos valores medios sobrepasa al valor w (comparador de Tukey), entonces se concluye que se trata de promedios diferentes, pero si la diferencia es menor que el número de Tukey, entonces se trata de dos muestras con valor promedio estadísticamente idéntico [19].

El comparador de Tukey calculado fue de 1.74 y en la Tabla 03 se muestran los resultados de las restas de las medias comparadas con este parametro (se toma el valor absoluto).

| <i>Diferencia entre las medias comparadas</i> | |
|---|--------------|
| CF-CFR | -1.11 |
| CF-CP | 1.77 |
| CFR-CP | 2.88 |

Table 03.- Diferencias de medias comparadas

La diferencia de medias entre el extracto con cempasúchil fresco y extracto de cempasúchil en polvo resulto mayor que el comparador Tukey obtenido y se comprobó también que estadísticamente no existe ninguna diferencia entre las medias de las muestras sintetizadas con cempasúchil fresco.

Este mismo analisis se repitió para el caso de los tamaños obtenidos por el método Williamson-Hall, obteniendo las mismas conclusiones que por el método anterior (observar las Tablas 4 y 5).

ANÁLISIS DE VARIANZA

| Origen de las variaciones | Suma de cuadrados | Grados de libertad | Promedio de los cuadrados | F | Probabilidad | Valor crítico para F |
|---------------------------|-------------------|--------------------|---------------------------|------|--------------|----------------------|
| Entre grupos | 67.14 | 2.00 | 33.57 | 5.70 | 0.04 | 5.14 |
| Dentro de los grupos | 35.31 | 6.00 | 5.89 | | | |
| Total | 102.45 | 8.00 | | | | |

El comparador de Tukey calculado fué de 4.30.

Tabla 4.- Análisis de varianza de los tamaños de cristal de ZnO obtenidos por el método Williamson-Hall.

| Diferencia entre las medias comparadas | |
|--|------|
| CF-CFR | 0.49 |
| CF-CP | 6.02 |
| CFR-CP | 5.53 |

Tabla 5.- Diferencia de las medias método Williamson-Hall

3.2 Caracterización UV-Vis

Posterior a la caracterización estructural se realizó una caracterización por reflectancia difusa con la ayuda de un espectrofotómetro UV-Vis obteniendo los valores de absorbancia y reflectancia del material para determinar el ancho de banda prohibida usando la Ecuación de Kubelka-Munk (03).

$$\alpha_b = \frac{B(h\nu - E_g)^n}{h\nu} \quad (03)$$

Donde α_b es el Coeficiente de absorción, $h\nu$ es la Energía absorbida, B es la Constante de absorción, E_g = Energía de brecha de banda prohibida (Band Gap), $n = \frac{1}{2}$ (transición directa) o 2 (transición indirecta).

Cuando el valor α , que es el coeficiente de absorción toma como valor cero, aplicando la ecuación, se puede saber que a ese valor cero del valor α la energía absorbida es igual a la energía del Band Gap (Ec. 04).

$$\alpha_R = -\ln R \quad (04)$$

Representando $(\alpha_b h\nu)^{\frac{1}{n}}$ frente a $h\nu$ se obtiene una recta en el borde de absorción, tangente a la curva representada, si tomamos esta línea base como cero de absorción podemos tomar como valor de la energía del band gap, el punto de corte de dicha recta con la línea base.

En la Figura 3 se muestra la gráfica de reflectancia difusa con los valores de banda prohibida obtenidos para los 3 materiales.

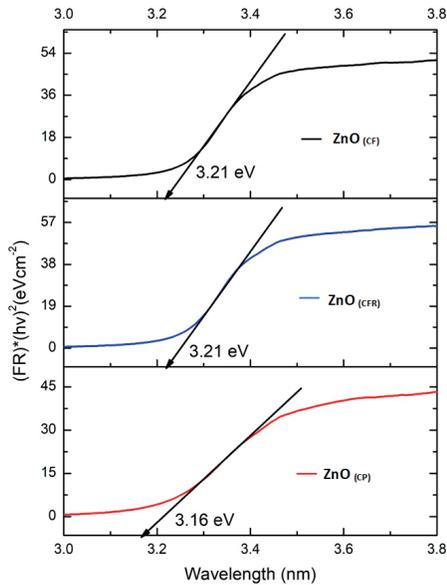


Figura 3.- Cálculo de banda prohibida de ZnO sintetizado.

Como podemos observar en la figura anterior los resultados obtenidos concuerdan con lo visto en el análisis de XRD donde no se observan diferencias entre los resultados obtenidos entre los materiales sintetizados con cempasúchil fresco, pero si se observa una ligera disminución en la brecha de banda prohibida de ZnO sintetizado con cempasúchil en polvo con un valor de 3.16 eV.

4 | CONCLUSIONES

Con base en los resultados obtenidos tanto en la caracterización óptica como estructural y del análisis estadístico realizado, podemos concluir que el tipo de presentación de la planta (fresca o en polvo) para hacer el extracto con el que se realiza la síntesis por química verde si tiene efecto significativo en los tamaños de partícula obtenidos. Para efectos de este trabajo con el extracto de cempasúchil en polvo se obtuvieron los tamaños de cristal menores con valores de 19.21 y 16.69 nm calculados con los métodos de Williamson-Hall y Scherrer respectivamente. Estos resultados también se vieron reflejados en los valores de brecha de banda prohibida donde el ZnO sintetizado con extracto de cempasúchil en polvo obtuvo el valor de brecha menor con 3.16 eV. Se comprobó la conservación de las propiedades del extracto en relación al tiempo por lo que es factible su preservación para síntesis posteriores a su elaboración.

AGRADECIMIENTOS

Al Proyecto Interno del IER: Presupuesto de Grupo 413 “Combustibles Limpios y Eficiencia Energética”, por el apoyo económico para la adquisición de reactivos químicos y el uso de equipos de laboratorio. A la maestra Edith Ponce Recinos por su apoyo para la caracterización estructural por XRD. A la Universidad de Ciencias y Artes de Chiapas por prestar sus instalaciones y equipo para realizar la caracterización de reflectancia difusa. Un agradecimiento especial al CONACYT por financiar mis estudios de Maestría en Energías Renovables. Agradecemos al apoyo interno de proyectos VIEP- BUAP CA-379 proyecto 119 “PROPUESTA DE IMPLEMENTACIÓN DE UN PROTOTIPO DE HUMEDAL PROFUNDO PARA EL TRATAMIENTO DE AGUAS RESIDUALES EN ZONAS RURALES”. por el financiamiento para la publicación de este capítulo de libro.

REFERENCIAS

- [1] A. Ashrafi, C. Jagadish, «Review of zincblende ZnO: Stability of metastable ZnO Phases,» *Journal of Applied Physics*, p. 102, 2007.
- [2] V. A. Coleman, C. Jagadish, ZnOBulk, thin films and nanostructures processing properties and applications, Australia : Department of Electronic Materials Engineering. Research School of Physical Sciences and Engineering., 2006.
- [3] Zagal-Padilla, C.K.; Gamboa, S.A., «Optoelectronic characterization of ZnO obtained by green synthesis of Zn-salt precursor in parsley extract,» *Journal of Alloys and Compounds*, pp. 932-937, 2018.
- [4] G. Pal, P. Rai, A. Pandey, Green Synthesis of nanoparticles: a greener approach for a cleaner future, 2019.
- [5] Rajeswari M, Pushpa Agrawal, Roopa G S, Akshay Jain A and Praveen Kumar Gupta, «Green Synthesis and Characterization of Multifunctional Zinc Oxide Nanomaterials using,» *Materials Today: Proceedings 5*, p. 20996–21002, 2016.
- [6] M. A. G. Angulo, *Síntesis de películas delgadas y nanohilos de ZnO para la fabricación de un fotodiodo. Tesis Maestría*, Ensenada, Baja California : Centro de Investigación Científica y de Educación Superior de Ensenada, Baja California, 2015.
- [7] A. Clara Dhanemozhi, V. Rajeswari, S. Sathyajothi, «Green Synthesis of Zinc Oxide Nanoparticle Using Green Tea Leaf Extract for Supercapacitor Application,» *Materials Today: Proceedings*, vol. 4, pp. 660-667, 2017 .
- [8] Mehrdad Khatami, Hajar Q. Alijani, Hossein Heli, Iraj Sharifi, «Rectangular shaped zinc oxide nanoparticles: Green synthesis by Stevia and its biomedical efficiency,» *Ceramics International* , vol. 44, pp. 15596-15602, 2018.
- [9] Pragati Jamdagni, Poonam Khatri, J.S. Rana, «Green synthesis of zinc oxide nanoparticles using flower extract of *Nycanthus Rbor-tristis* and their antifungal activity,» *Journal of King Saud University-science*, vol. 30, pp. 168-175, 2018.

- [10] K. Elumalai, S. Velmurugan, «Green synthesis, characterization and antimicrobial activities of zinc oxide nanoparticles from the leaf extract of *azadirachta indica*,» *Applied Surface Science*, n° 345, pp. 329-336, 2015.
- [11] T. Dedova, I. Oja Acik, M. Krunks, V. Mikli, O. Volobujeva, A. Mere,, «Effect of substrate morphology on the nucleation and growth of ZnO nanorods prepared by spray Pyrolysis,» *Thin Solid films*, vol. 14, pp. 4650-4653, 2012.
- [12] C. Buzea, I.I. Pacheco, K. Robbie, «Nanomaterial and nanoparticles: Sources and toxicity”,» *Biointerphases*, vol. 2, p. 17, 2007.
- [13] «Surfactant and Catalyst Free Facile Synthesis of Al-doped ZnO Nanorods- An Approach towards Fabrication of Single Nanorod Electrical Devices,» *Appl. Surf. Sci.*, p. 145732, 2020.
- [14] Nelly Maria Rosas-Laverde, Alina Pruna, Jesus cembrero, Javier Orozco-Messana, Francisco Javier Manjón, «Performance of graphene oxide-modified electrodeposited znO/Cu2O Heterojunction solar cells,» *Cerámica y vidrio* , 2019.
- [15] S. Azizi, F. Namvar, R. Mohamad, P. Md Tahir, M. Mahdavi, «Facile biosynthesis and characterization of palm pollen stabilized ZnO nanoparticles,» *Materials letters*, vol. 148, pp. 106-109, 2015.
- [16] Gunalan Sangeetha, Sivaraj Rajeshwari, Rajendran Venkatesh, «Green synthesis of zinc oxide nanoparticles by aloe barbadensis miller leaf extract: Structure and optical properties,» *Material Research Bulletin* , vol. 46, pp. 2560-2566, 2011.
- [17] SURYANARAYANA, M. GRANT NORTON, X-Ray Diffraction A Practical Approach, New York, 1998.
- [18] L. M. Goyeneche, *Determinación de tamaño de partícula mediante difracción de rayos x/ Trabajo de fin de grado.*, Cantabria: Universidad de Cantabria. Facultad de ciencias., 2018.
- [19] Ronald E. Walpole, Raymond H. Myers, Sharon L. Myers, Keying Ye, Probabilidad y estadística para ingeniería y ciencias, México: PEARSON EDUCACIÓN, 2012.