Síntesis verde de materiales nanoestructurados de ZnO en la degradación de contaminantes orgánicos por medio de la fotocatálisis heterogénea

Green synthesis of materials nanoestructurados of ZnO in the degradation of organic polluting agents by means of the heterogenous photocatalysis

Manuel de Jesús Rodríguez Ortíz, Ricardo Hoffmann Valencia, Guillermo Amaya Parra, Priscy Alfredo Luque Morales

Facultad de Ingeniería, Arquitectura y Diseño, Universidad Autónoma de Baja California, Carretera Transpeninsular Ensenada-Tijuana No. 3917, Zona Playitas, CP. 22860 Ensenada, Baja California, México.

Autor de correspondencia: Guillermo Amaya Parra, Facultad de Ingeniería, Arquitectura y Diseño, Universidad Autónoma de Baja California, Carretera Transpeninsular Ensenada-Tijuana No. 3917, Zona Playitas, CP. 22860 Ensenada, Baja California, México. E-mail: amaya@uabc.edu.mx. ORCID: 0000-0001-5375-1092.

Recibido: 18 de Julio del 2021 Aceptado: 11 de Octubre del 2021 Publicado: 29 de Octubre del 2021

Resumen. - El óxido de zinc (ZnO) es un material con un amplio repertorio de propiedades ópticas, piezoeléctricas, actividad antimicrobiana, semiconductividad y fotocatalíticas que lo hacen útil en un gran número de aplicaciones. Sin embargo, el aumento de la preocupación por el impacto medio – ambiental ha llevado a desarrollar procesos ecológicos para su producción. En los últimos años, la síntesis verde de materiales nanoestructurados ha ganado atención por ser un método no complejo, económico y respetuoso con el medio ambiente en contraste con los métodos físicos y de síntesis química. Se han desarrollado diferentes nanomateriales empleando sustratos biológicos de entre los cuales los más estudiados son los extractos vegetales que fungen como una fuente de agentes reductores y / o estabilizadores. Por lo tanto, la presente revisión incluye un resumen de las diferentes fuentes de extractos vegetales y metodologías aplicadas a la síntesis verde de nanopartículas y películas delgadas de óxido de zinc y los avances en cuanto a la eficiencia de la actividad fotocatalítica de los materiales sintetizados. En este trabajo también presentamos un mapeo bibliométrico sobre el crecimiento de estudios en la materia en un periodo de 10 años comprendido entre el año 2011 y el 2020.

Palabras clave: Síntesis verde; Fotocatálisis; Nanomateriales.

Abstract. - Zinc oxide (ZnO) is a material with a broad repertoire of optical, piezoelectric, antimicrobial activity, semi – conductivity, and photocatalytic properties that make it useful for many applications. However, increasing concern about environmental impact has led to the development of green processes for its production. In recent years, the green - synthesis of nanostructured materials has drawn attention as a non-complex, cost-effective, and environmentally friendly method in contrast to physical and chemical synthesis methods. Different nanomaterials have been developed using biological substrates among which the most studied are plant extracts that serve as a source of reducing agents and/or stabilizers. Therefore, the present review includes a summary of the different sources of plant extracts and methodologies applied to the green synthesis of zinc oxide nanoparticles and thin films and the advances of the photocatalytic activity of synthesized materials in terms of efficiency. In this work, we also present a bibliometric mapping of the growth of studies in the field for 10 years from 2011 to 2020.

Keywords: Green synthesis; Photocatalysis; Nanomaterial



1. Introducción

La contaminación del agua afecta la salud pública, el ambiente y el bienestar económico de todas las naciones. Dado que los orígenes de la contaminación son diversos y su mitigación muy complicada, su política pública hace de este tema uno de los problemas ambientales más difíciles de manejar. A pesar del progreso observado en los últimos cuarenta años, la mala calidad del agua es uno de los problemas más serios a los que se enfrenta el planeta. Datos de la Organización Mundial de la Salud indican que más del 80 % del agua utilizada en el mundo no recibe ningún tratamiento. Existe entonces una gran necesidad de más y mejores regulaciones respecto a los límites máximos permisibles de contaminantes generados en descargas de industrias que producen sustancias tóxicas. Muchos autores reconocen que esta deficiencia en la regulación se debe a que los gobiernos tienen como prioridad un rápido desarrollo económico por encima de cualquier costo ambiental [1].

La presencia de colorantes en las aguas residuales supone una grave problemática desde el punto de vista medioambiental, no sólo por sus efectos tóxicos sino también estéticos. Se estima que existen más de 100000 colorantes comerciales disponibles y la producción total mundial alcanza más de 700000 toneladas al año. El color es fácilmente identificable en las aguas (menos de 1 ppm para algunos colorantes) y es el primer síntoma de contaminación en ser detectado. Las descargas de los colorantes en altas concentraciones a océanos y mantos acuíferos poseen una fuente importante de contaminación debido a naturaleza su recalcitrante, este dará el color indeseable a la masa de agua que reducirá la penetración de la luz solar, resistencia fotoquímica y ataques biológicos para la vida acuática [2].

1.1 Óxido de Cinc - ZnO

El ZnO es un material semiconductor, tipo n, de la familia II-VI, con masa molar de 81,406 g/mol, punto de fusión de 1974 ° C y densidad de 5,1 g/cm³ que en condiciones ambientales posee una estructura hexagonal tipo wurtzita, parámetros de red a = 0.325 nm y c = 0.5201 nm (figura 1a) y pertenece al grupo espacial P63mc. Ésta es la fase más estable, debido a que la diferencia de electronegatividades entre el zinc (1.65) y el oxígeno (3.44) produce un alto grado de ionicidad, lo que provoca una repulsión considerable en sus nubes de carga. Así, cada ion de Zn²⁺ está ligado a un tetraedro de cuatro iones O²-, representando una estructura que puede ser descrita como una serie de planos alternados de iones de zinc y oxígeno apilados a lo largo del eje c. El ZnO también puede presentarse en la estructura de blenda de zinc (Figura 1 b), la cual puede obtenerse creciendo el ZnO sobre sustratos con estructura cristalina cúbica, y la estructura de sal de roca (NaCl) (Figura 1 c) puede obtenerse a presiones relativamente altas. Con respecto a la estructura que más común que se presenta en el ZnO (hexagonal tipo wurtzita) se tienen los planos polares (001) y (00⁻1) determinadas en Zn y O respectivamente (orientadas hacia el eje c) y las caras no polares (110) y (100), orientadas hacia el eje a, que contienen igual número de átomos de Zn y O (Figura 2) [3].

El ZnO es un semiconductor que en los últimos años en la ciencia de materiales ha despertado gran interés debido a que posee cualidades que lo hacen superior con respecto a sus propiedades. Exhibe un alto coeficiente piezoeléctrico (1.2 cm²), una conductividad térmica mayor que otros materiales de su tipo (unos 0.05 WK¹¹ cm²¹ más que el GaAs) y la mayor energía de enlace de excitón (60 meV) de todos los semiconductores II-VI y III-V; además, su valor de energía de banda prohibida es de 3.2 eV., esto lo hace tener diversas aplicaciones tecnológicas, como son sensores de gas, láser ultravioleta y visible, como



componente en la celdas solares y celdas fotocatalíticas, en catalizadores fotocatalíticos, entre otras aplicaciones. [4] [5]

El óxido de zinc nanoestructurado presenta un comportamiento diferente en fotocatálisis en comparación a su contraparte a granel a causa de una elevada área superficial, alta actividad catalítica y una gran energía de banda prohibida, lo cual le otorga una mayor ventaja y también lo hace tener amplias aplicaciones en diferentes áreas como optoelectrónica, cosméticos, textil, cerámicos, etc. [6]

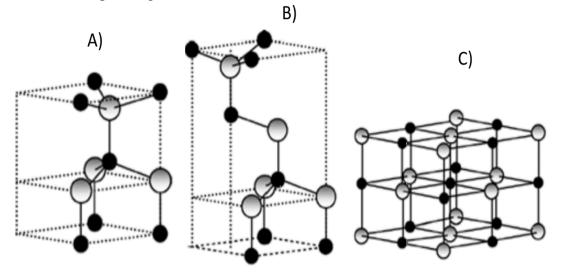


Figura 1. Estructuras cristalinas del ZnO, las esferas grises y negras representan al Zn y al O, respectivamente. A) Wurtzita, B) Blenda de Zinc y C) Sal de roca [3].

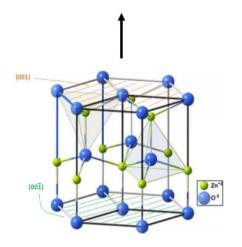


Figura 2. Planos de la estructura tipo wurtzita (ZnO) Modificado de [3].

1.2 Química verde

En un enfoque ecológico la implementación de química verde consiste en el esfuerzo colectivo

para reducir al mínimo, o de ser posible eliminar por completo la contaminación producida en procesos químicos evitando al máximo el desperdicio o uso indiscriminado de materias primas no renovables, así como el empleo de materiales peligrosos o contaminantes en la elaboración de productos químicos "limpios", que no atenten contra la salud o el ambiente. El enfoque de química verde se esfuerza por lograr la sostenibilidad a nivel molecular. Debido a este objetivo, no es de extrañar que se haya aplicado a todos los sectores industriales. Desde la industria aeroespacial, automotriz, cosmética, electrónica, energética, textil, productos para el hogar, farmacéutica, hasta agricultura, hay cientos de ejemplos de aplicaciones exitosas de tecnologías premiadas y económicamente competitivas [7].

301



Es por ello por lo que en la actualidad dicho tema ha ganado gran popularidad captando la atención de la comunidad científica y tecnológica para desarrollar tecnologías enfocadas en química verde.

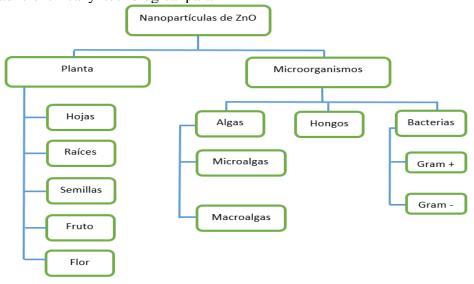


Figura 3. Diferentes fuentes verdes para la síntesis de nano partículas de ZnO. Fuente: elaboración propia.

La biosíntesis o síntesis verde de nanopartículas es un enfoque para sintetizar partículas nanoestructuradas a través de microorganismos (bacterias, hongos y algas) y plantas (figura 3). Estas cepas naturales y extractos de plantas secretan algunos fotoquímicos que actúan tanto

como agentes reductores como agentes estabilizadores o de protección; Dicho método limita el uso de productos químicos costosos y tóxicos. Este enfoque es respetuoso con el medio ambiente, rentable, biocompatible, seguro y ecológico.

1.3 Síntesis verde de Nanopartículas de ZnO

Las plantas son la fuente más preferida de síntesis de nano partículas porque conducen a la producción a gran escala y las producciones de NP estables, variadas en forma y tamaño. La biorreducción implica reducir los iones u óxidos metálicos a NP de metales de valencia 0 con la ayuda de fitoquímicos como polisacáridos, fenólicos, compuestos poli vitaminas, aminoácidos, alcaloides, terpenoides secretados por la planta además, permite la producción de nanopartículas de ZnO libres de impurezas adicionales [8]. El tamaño nanométrico de las nanopartículas de ZnO varía el nivel de Fermi en comparación a otros semiconductores y da lugar a un potencial de reducción menor del metal en su superficie. Además, en las nanopartículas también ha aumentado la superficie disponible en comparación con la del sólido extendido, lo que se traduce en un mayor rendimiento catalítico. Una de las limitaciones de las nanopartículas en fotocatálisis es que el efecto resonante limita el ancho de banda de absorción (típicamente ≈ 50 nm o menor para nano — esferas uniformes) aunque se pueden usar nanopartículas más heterogéneas. La otra es que el coeficiente de absorción suele ser bajo debido a la fuerte dispersión de la luz [9].

302



El método más comúnmente aplicado para la preparación simple de nanopartículas de ZnO a partir de extractos de plantas, es donde la parte de la planta se lava a fondo con agua corriente del grifo y se esteriliza con agua bidestilada. Luego, la parte de la planta se guarda para secar a temperatura ambiente, luego se pesa y luego se tritura con un mortero. Se agrega H₂O ultra pura a la parte de la planta de acuerdo con la concentración deseada y la mezcla se hierve bajo continúa usando agitación un magnético. La solución se filtra con papel de filtro Whatman y la solución transparente obtenida se utiliza como extracto vegetal (muestra). Se mezcla una parte del extracto con nitrato de zinc hidratado u óxido de zinc o sulfato de zinc y la mezcla se hierve a la temperatura y el tiempo deseados para lograr una mezcla eficiente. Algunos realizan la optimización en este punto utilizando diferentes temperaturas, pH, concentración de extracto y tiempo [10].

1.4 Síntesis verde de películas delgadas de ZnO

emplear fotocatalizadores en polvo, suspendidos en el medio a descontaminar, éstos sufren procesos de agregación que pueden afectar negativamente la eficiencia por la disminución del área superficial disponible. La fotocatálisis basada en polvos presenta la desventaja de requerir una etapa adicional de separación y recuperación del material para que pueda ser reutilizado [3] [11]. Estos problemas pueden superarse utilizando películas delgadas como fotocatalizadores. Sin embargo, su actividad fotocatalítica es menor que la del polvo, provocado por la reducción de la superficie. La modificación de la superficie de películas delgadas como la porosidad, la homogeneidad de la película y la distribución del tamaño de los poros es indispensable para mejorar la actividad fotocatalítica [12]. Adicionalmente, es necesario hacer una selección adecuada del sustrato, para evitar una interacción perjudicial con el fotocatalizador [13].

Para la caracterización de nanopartículas y películas delgadas de ZnO comúnmente se utilizan diferentes técnicas de caracterización como espectroscopia UV-Vis, difracción de rayos X (XRD), espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR), microscopia electrónica de barrido (SEM), microscopía transmisión electrónica de (TEM), espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS), análisis termo gravimétrico (TGA), microscopía de fuerza atómica (AFM), espectroscopía de fotoluminiscencia (PL) [11], [14]-[16] entre otras.

1.5 Tecnologías avanzadas de oxidación – Fotocatálisis heterogénea

Debido a que los métodos convencionales de tratamiento del agua como los tratamientos primarios (la sedimentación, la coagulación, etc.), los tratamientos secundarios (filtración biológica, lodos activados, etc.) y terciarios (tratamientos físicos, químicos y/o biológicos), resultan insuficientes para la eliminación de recalcitrantes, contaminantes como los colorantes, los pesticidas, los medicamentos y los pesados, metales que aún en baias concentraciones producen severos daños a la salud y el medio ambiente. Se han desarrollado e implementado tecnologías avanzadas oxidación (TAOs) de la materia orgánica, toxica y no toxica, contenida en las aguas residuales industriales. Esta tecnología se basa en procesos fisicoquímicos capaces de producir cambios en la estructura química de los contaminantes hasta su mineralización, transformando la materia orgánica en dióxido de carbono y agua [17].

De entre las TAOs, se presenta la fotocatálisis heterogénea la cual ha despertado mayor interés en los investigadores, debido a su eficiencia en la destrucción no selectiva de los contaminantes



que terminan en forma de subproductos inofensivos. Por otro lado, los procesos fotocatalíticos resultan ser más económicos y prácticos, por lo que tienen el potencial de ser aplicados como pretratamiento o como un proceso complementario en las plantas de tratamiento convencionales [18].

La fotocatálisis heterogénea con luz solar es un proceso de oxidación avanzada, a grandes rasgos en este proceso se emplea la luz solar que llega a la superficie terrestre para generar reacciones químicas de óxido reducción que dan lugar a la eliminación de los compuestos orgánicos, utilizando un oxido metálico semiconductor como fotocatalizador. Dicho proceso se basa en la absorción (directa o indirecta) de energía radiante (visible o UV) por un sólido (el fotocatalizador, que normalmente es semiconductor de banda ancha). En la superficie del contacto interfacial entre sólido y la solución ocurren las reacciones de destrucción de los contaminantes, sin que el catalizador sufra cambios químicos [19].

En la figura 4 se presenta esquemáticamente el mecanismo de reacción general en fotocatálisis heterogénea que ocurre en una partícula de catalizador cuando ésta es excitada directamente con luz suficientemente energética. Para explicar dicho mecanismo de reacción, se considera el proceso de oxidación avanzada va antes mencionado, que este emplea el poder disociativo de luz sobre moléculas para producir especies con alto poder oxidativo como radicales OH* (hidroxilo). También cabe mencionar que la banda ocupada por los orbitales moleculares con los electrones de valencia se llama banda de valencia (VB), mientras que la banda formada por los orbitales moleculares vacíos se llama banda de conducción (CB). Además, en los semiconductores la banda de valencia no se solapa con la de conducción, esto significa que están separadas entre sí por una zona intermedia llamada banda prohibida. Entonces cuando tenemos un colorante y se le agrega un semiconductor, y lo iluminamos con luz UV esta tiene mayor energía (Luz UV = 3.94 eV) que la energía de banda prohibida, entonces un electrón (e⁻) se mueve desde la VB hacia la CB creando un hueco en la VB. Los pares electro-huecos creados se separan y generan portadores de carga eléctrica que migran a la superficie del sólido donde reaccionan con H₂O y O₂ adsorbidos, dando como resultado la formación de especies activas como los radicales hidroxilos (OH*), el peróxido de hidrógeno (H₂O₂) y los súper óxidos (O₂⁻) que catalizan en la superficie de la partícula semiconductora [20]–[22].

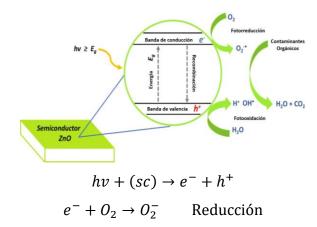


Figura 4. Mecanismo de reacción general en fotocatálisis heterogénea. Fuente: elaboración propia con base en [20], [23].

 $h^+ + OH^- \rightarrow OH \bullet$ Oxidación

2. Métodos

2.1. Mapeo bibliométrico

Se realizó un mapeo bibliométrico, para conocer la evolución y/o crecimiento en publicaciones sobre la síntesis verde de nanopartículas de ZnO y el depósito de películas delgadas de ZnO asistido por una metodología verde. La búsqueda se realizó en las bases de datos *Scopus, Web of science* y *Scielo*, en un periodo de tiempo de 10 años comprendido entre el año 2011 y el 2020 de acuerdo con las palabras clave síntesis – verde,



películas delgadas, nanopartículas y óxido de zinc, en el idioma inglés.

Adicionalmente se realizó una búsqueda en las bases de datos Scopus y Web of science donde se muestran algunos de los materiales semiconductores fotocatalizadores y estudiados en un periodo de tiempo de 5 años comprendido entre el año 2016 y 2020, esta búsqueda se realizó solo en los últimos 5 años para identificar además cuales son semiconductores con mayor presencia en el escenario científico en la actualidad, a diferencia de la búsqueda pasada donde realizamos un mapeo en los últimos 10 años para obtener una mayor cantidad de datos y hacer una justa comparación entre el número de publicaciones sobre nanopartículas y películas delgadas de ZnO.

2.2. Vigilancia tecnológica.

En la siguientes Tablas 1 y 2 se realizaron con el fin de comparar dos diferentes morfologías (nanopartículas y películas delgadas) para sintetizar ZnO para aplicación fotocatalítica en la degradación de contaminantes, donde presenta el primer apartado de referencias donde podrás encontrar información a fondo sobre dichos

trabajos, el siguiente apartado es la fuente iónica metálica que utilizaron, en este caso de zinc, después se encuentra el apartado sobre el sustrato biológico que se utilizó lo cual nos especificamos en extractos de planta y los últimos tres apartados que engloban a la fotocatálisis son el tiempo de degradación en minutos, la eficiencia de degradación en porcentaje y el colorante que se utilizó para evaluar la degradación fotocatalítica.

La Tabla 1 es un estudio exhaustivo de diferentes plantas utilizadas para la síntesis de nanopartículas de ZnO en un rango de 5 años de antigüedad hasta la actualidad, además dichos trabajos comparten en común la aplicación de las nanopartículas en fotocatálisis para degradación de contaminantes, por ejemplo se lograron sintetizar nanopartículas de ZnO con la planta Citrus × limón lo cual logro degradar 87% del contaminante RB 21 en 270 minutos [19], en otro trabajo utilizando plantas de la misma familia Citrus × paradisi y Citrus × sinensis, se logró observar 77 y 95 % de degradación del contaminante colorante azul de metileno en un tiempo de 180 minutos [23], en este sentido, la mayoría de los trabajos mostraron degradación fotocatalítica en un rango similar demostrado por espectroscopia UV-Vis.

ISSN: 2594-1925



Tabla 1. Síntesis de nanopartículas de ZnO mediada por plantas con aplicación fotocatalítica.

D.C.	Fuente de Zn	Sustrato biológico	Fotocatálisis			
Referencia			Tiempo (Min)	Degradación %	Contaminante	
	$Zn(O_2CCH_3)_2$ -	Citrus × limón				
[24]	Acetato de zinc	(Jugo)	270	87	RB 21	
	$Zn(NO_3)_2$ – Nitrato de	Scutellaria				
[15]	zinc	baicalensis (raíces)	210	98.6	Azul de metileno	
	$Zn(NO_3)_2$ – Nitrato de	Carissa edulis				
[25]	zinc	(fruto)	130	97	Rojo Congo	
	$Zn(CH_3COO)_2*2H_2O$ -					
	Acetato de zinc	Ferulago angulata				
[26]	dihidrato	(schlecht) boiss	150	93	Rodamina B	
		$Citrus \times paradisi,$				
	= 0.00 \	Citrus × sinensis y				
	$Zn(NO_3)_2*6H_2O$ -	Solanum				
[07]	Nitrato de zinc	lycopersicum	100	77.05.07	A 1.1 411	
[27]	hexahidratado	(cascaras)	180	77, 95 y 97	Azul de metileno	
	Zn(CH ₃ COO) ₂ *2H ₂ O -	Manina a Olaifana				
[16]	Acetato de zinc	Moringa Oleifera	<i>c</i> 0	06	A:11 - 4:44	
[16]	dihidrato	(Hojas)	60	96	Amarillo titán	
	Zn(CH ₃ COO) ₂ *2H ₂ O - Acetato de zinc	Eniahatuna				
[28]	dihidrato	Eriobotrya japónica (Semillas)	200	57	Azul de metileno	
[20]	Zn(NO ₃) ₂ *6H ₂ O -	Japonica (Seminas)	200	31	Azui de memeno	
	Nitrato de zinc	Cydonia oblonga				
[29]	hexahidratado	(Quince - semillas)	120	80	Azul de metileno	
[27]	Zn(NO ₃) ₂ *6H ₂ O -	(Quince seminas)	120	00	71Zur de metheno	
	Nitrato de zinc	Ziziphus jujuba				
[30]	hexahidratado	(Fruto)	300	73	Azul de metileno	
[5 0]	Zn(CH ₃ COO) ₂ *2H ₂ O -	(= 10.10)		,,,		
	Acetato de zinc	Abelmoschus			Azul de metileno	
[31]	dihidrato	esculentus (okra)	60 y 50	95 y 100	y Rodamina B	
	$Zn(O_2CCH_3)_2$ -	Kalopanax	Ž	ĺ		
[32]	Acetato de zinc	septemlobus	30	97	Azul de metileno	
	ZnSO ₄ - Sulfato de	Trianthema			Azul marino de	
[33]	zinc	portulacastrum	150	91	sinozol K-BF	
					Azul de	
	$Zn(NO_3)_2*6H_2O$ -				metileno, Índigo	
	Nitrato de zinc	Ruta chalepensis			carmín y Verde	
[34]	hexahidratado	(Hojas)	60	74, 91 y 92	malaquita	
	$Zn(NO_3)_2*6H_2O$ -				Azul de metileno	
	Nitrato de zinc	Amomum			y Verde	
[35]	hexahidratado	longiligulare (fruto)	60	66 y 38	malaquita	
	$Zn(NO_3)_2$ – Nitrato de	Rubus coreanus				
[36]	zinc	(fruto)	240	90	Verde malaquita	

Fuente: elaboración propia.



En la Tabla 2 (filas 1 - 8) se muestran algunos resultados sobre el crecimiento de películas delgadas de ZnO por medio de rutas de síntesis verde, mientras que en la misma tabla filas 9 – 10, se muestra dos trabajos sobre el crecimiento de películas delgadas de ZnO por el método recubrimiento por rotación sol – gel.

En la mayoría de los trabajos sobre el crecimiento de películas delgadas de ZnO por medio de rutas de síntesis verde, no se llegó a medir o registrar una aplicación, aunque si se mencionan muchas posibles aplicaciones, entre las que destacan, superficies antimicrobianas, superficies auto – limpiantes, transistores, y por supuesto fotocatálisis. El empleo de extractos vegetales es reportado con un agente reductor, quelante estabilizador, tal como lo haría la etanolamina o monoetanolamina en los procesos de depósito vía sol – gel [13], [37], [38]. Se encontró también que la fuente de iones metálicos no es muy diferente a las que se emplea en la síntesis de nanopartículas.

Tabla 2. Crecimiento de películas delgadas de ZnO por medio de rutas de síntesis verde.

Referencia		Creating to	Fotocatálisis		
	Fuente de zinc	Sustrato biológico	Tiempo	% degradación	Colorante
[39]	Nitrato de zinc	Citrus aurantifolia			
[40]	Acetato de zinc dihidratado	Mimosa pudica			
[41]	Acetato de zinc dihidratado	Chromalena odorata			
[42]	Nitrato de zinc	Citrus reticulata			
[43]	Nitrato de zinc	Corn husk			
[44]	Nitrato de zinc	Allium sativum	120	69	Azul de metileno
[45]	Acetato de zinc dihidratado	Viburnum opulus			
[46]	Nitrato de zinc	Punica granatum			
[11]	Acetato de zinc	n/a	240	50	Rodamina B
[47]	Acetato de zinc dihidratado	n/a	240	93	Rodamina B

307

Fuente: elaboración propia.

3. Resultados y discusión

En la (tabla 3), se muestran los resultados obtenidos de buscar las palabras clave antes mencionadas en la sección "métodos". De acuerdo con las bases de datos consultadas, existen los trabajos en cuanto al depósito de películas delgadas de ZnO, asistido por

metodologías verdes, es aún muy inferior comparado con la síntesis — verde de nanopartículas de óxido de zinc (figura 5), debido a que el depósito de películas delgadas representa una disminución en el área superficial, representa un proceso más largo, lo que podría significar también una mayor área de oportunidad.

Tabla 3. Criterios de búsqueda y bases de datos.

Palabras clave	Resultados en bases de datos			
	Web of science	Scopus	Scielo	
Síntesis – verde Y películas – delgadas Y ZnO	74	84	1	
Síntesis – verde Y nanopartículas Y ZnO	1180	1201	4	



Figura 5. Porcentaje de publicaciones de acuerdo con el tipo de material nanoestructurado. Fuente: elaboración propia.

La síntesis – verde de nanopartículas no solo presenta una mayor cantidad de resultados, sino que además presenta un mayor crecimiento mientras que el depósito de películas en los primeros y últimos 5 años del rango seleccionado fue del 37% y 63% respectivamente (figura 6) contra un 19% y 81% para los primeros y últimos 5 años respectivamente en la síntesis verde de nanopartículas de ZnO (Figura 7). Lo que significa que hay un interés mayor y con más crecimiento en la síntesis – verde de nanopartículas atribuible a que estas poseen mayor área superficial, sus características

morfológicas manipulables, lo que se refleja en una mayor eficiencia fotocatalítica.

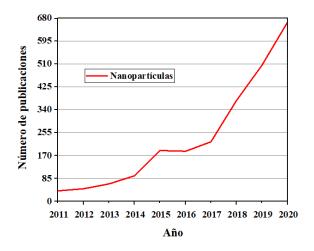


Figura 6. Publicaciones sobre nanopartículas de ZnO

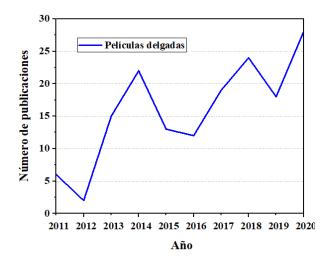


Figura 7. Publicaciones sobre películas delgadas de ZnO en bases de datos. Fuente: elaboración propia.

Además nos dimos la tarea de realizar una búsqueda de los fotocatalizadores más utilizados en los últimos 5 años partiendo del 2016 a la actualidad para compararlos con el fotocatalizador de ZnO sin importar morfologías o métodos de obtención, los resultados de la búsqueda demuestran que el material fotocatalizador más utilizado es el TiO₂ con el 66% de todas las publicaciones (figura 8), sin embargo, el ZnO ha demostrado ser de mucho



interés para los investigadores pues, aunque solo representa el 17% del total de publicaciones mostradas, ha tenido un crecimiento importante de 2.06 veces en el año 2020 con desde el año 2016 contra un crecimiento de 1.32 veces en el 2020 desde al año 2016 para el TiO₂. El resto de los fotocatalizadores representan solo 17% de todas las publicaciones encontradas.

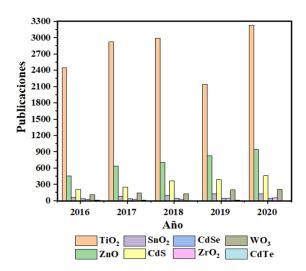


Figura 8. Semiconductores y fotocatalizadores más estudiados en un periodo de tiempo de 5 años comprendido entre el año 2016 y 2020. Fuente: elaboración propia.

4. Conclusiones

Se comparó el número de publicaciones o trabajos sobre películas delgadas de ZnO contra nanopartículas de ZnO, lo cual se observó una gran diferencia de desarrollo siendo la de mayor atención las nanopartículas, podríamos atribuir esto a que primero se empezó a trabajar con nanopartículas que con películas delgadas, y que las propiedades que presentan las nanopartículas son mejores que las de películas delgadas, además la nanotecnología aunado de la química verde es una ciencia relativamente nueva aun en desarrollo lo cual aún hace limitados los trabajos en este ámbito.

Al no existir suficiente evidencia sobre experimentos fotocatalíticos sobre películas

delgadas de ZnO crecidas por una ruta de síntesis verde y poderlas comparar con la síntesis verde de nanopartículas de ZnO decidimos agregar al menos dos trabajos (tabla 2, filas 9 y 10) y los resultados son algo que se esperaba, el rendimiento fotocatalítico de las nanopartículas es mayor que el de las películas delgadas debido en mayor medida al aumento del área superficial que ofrece una partícula dispersa en el medio a tratar que una partícula adherida a un sustrato.

Gracias a las características mencionadas con anterioridad sobre el ZnO sintetizado a partir de extractos de plantas y el enfoque que se le ha dado en las diferentes áreas de investigación con respecto al estudio de los métodos de síntesis, parámetros, mecanismos de crecimiento, propiedades y aplicaciones, es evidente que podemos seguir desarrollando dicho material semiconductor de manera que en el futuro cercano el ZnO será totalmente viable de muchas más aplicaciones tanto para películas delgadas como para nanopartículas de ZnO.

5. Agradecimiento de autoria

Manuel de Jesús Rodríguez Ortíz: Escritura -Borrador original, Investigación, Metodología, Análisis; Ricardo Hoffmann Valencia: Escritura - Borrador original, Investigación, Metodología, Guillermo Análisis; Amaya Parra: Conceptualización, Supervisión, Administración de proyecto, Escritura: revisión y edición; Priscy Alfredo Luque Morales: Supervisión, Administración de proyecto, Escritura: revisión y edición.

ISSN: 2594-1925



Referencias

- [1] A. P. Acuña, "La calidad del agua: un eje clave de política pública," Perspect. IMTA, vol. 3, 2020.
- [2] D. Baena Baldiris, "Degradación catalítica y toxicidad de los colorantes rojo ponceau sy naranja de metilo empleando la cepa bacteriana 1ms." Universidad de Cartagena, 2020.
- [3] R. Ahumada Lazo, Crecimiento Y Caracterización De Películas De Óxido De Zinc Por "Sputtering "Para Su Potencial Aplicación En Fotocatálisis (Tesis de maestría). México: Universidad Autónoma de Nuevo León, 2014.
- [4] V. Parihar, M. Raja, and R. Paulose, "A brief review of structural, electrical and electrochemical properties of zinc oxide nanoparticles," Rev. Adv. Mater. Sci., vol. 53, no. 2, pp. 119-130, 2018. https://doi.org/10.1515/rams-2018-0009
- [5] G. Bolivar, "Óxido de cinc (ZnO): estructura, propiedades, usos, riesgos.," Lifeder, 2019.
- [6] A. Kołodziejczak-Radzimska and T. Jesionowski, "Zinc oxide-from synthesis to application: a review," Materials (Basel)., vol. 7, no. 4, pp. 2833-2881, 2014. https://doi.org/10.3390/ma7042833
- [7] M. Lancaster, Green chemistry: an introductory text. Royal society of chemistry, 2020.
- [8] H. Agarwal, S. Venkat Kumar, and S. Rajeshkumar, "A review on green synthesis of zinc oxide nanoparticles An eco-friendly approach," Resour. Technol., vol. 3, no. 4, pp. 406-413, Dec. 2017.

https://doi.org/10.1016/j.reffit.2017.03.002

[9] M. González-Béjar, "Química sostenible y fotocatálisis: nanopartículas metálicas como fotocatalizadores para la síntesis de compuestos orgánicos," An. Quím, vol. 114, no. 1, pp. 31-38, 2018.

- [10] M. A. Fagier, "Plant-Mediated Biosynthesis and Photocatalysis Activities of Zinc Oxide Nanoparticles: A Prospect towards Dyes Mineralization," J. Nanotechnol., vol. 2021, 2021. https://doi.org/10.1155/2021/6629180
- [11] D. Aryanto et al., "Characteristics and photocatalytic activity of highly c-axis-oriented ZnO thin films," J. Sol-Gel Sci. Technol., vol. 96, no. 1, pp. 226-235, 2020.

https://doi.org/10.1007/s10971-020-05361-5

- [12] Y. M. Hunge, M. A. Mahadik, A. V Moholkar, and C. H. Bhosale, "Photoelectrocatalytic degradation of phthalic acid using spray deposited stratified WO3/ZnO thin films under sunlight illumination," Appl. Surf. Sci., vol. 420, pp. 764-772, 2017. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.05.221
- [13] D. Aryanto, E. Hastuti, N. Husniya, T. Sudiro, and B. W. Nuryadin, "Synthesis, characterization, and photocatalytic properties of nanocrystalline NZO thin films," in Journal of Physics: Conference Series, 2018, vol. 985, no. 1, p. 12025. https://doi.org/10.1088/1742-6596/985/1/012025
- [14] A. Jiamprasertboon et al., "Photocatalytic and electrically conductive transparent Cl-doped ZnO thin films via aerosol-assisted chemical vapour deposition," J. Mater. Chem. A, vol. 6, no. 26, pp. 12682-12692, 2018. https://doi.org/10.1039/C8TA01420E
- [15] L. Chen et al., "Green synthesis of zinc oxide nanoparticles from root extract of Scutellaria baicalensis and its photocatalytic degradation activity using methylene blue," Optik (Stuttg)., vol. 184, pp. 324-329, 2019. https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2019.03.051
- [16] S. Pal, S. Mondal, J. Maity, and R. Mukherjee, "Synthesis and characterization of ZnO nanoparticles using moringa oleifera leaf extract: Investigation of photocatalytic and antibacterial activity," Int. J. Nanosci. Nanotechnol., vol. 14, no. 2, pp. 111-119, 2018.

ISSN: 2594-1925



- [17] G. F. T. Andrade, "Tratamiento de aguas residuales mediante la combinación de técnicas avanzadas de oxidación y biofiltros." Universidad de Las Palmas de Gran Canaria, 2014.
- [18] V. O. Shikuku and W. N. Nyairo, "Advanced oxidation processes for dye removal from wastewater," in Impact of textile dyes on public health and the environment, IGI Global, 2020, pp. 205-238. https://doi.org/10.4018/978-1-7998-0311-9.ch010
- [19] T. Saison et al., "New insights into BiVO4 properties as visible light photocatalyst," J. Phys. Chem. C, vol. 119, no. 23, pp. 12967-12977, 2015. https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b01468
- [20] S. A. Younis and K.-H. Kim, "Heterogeneous photocatalysis scalability for environmental remediation: Opportunities and challenges," Catalysts, vol. 10, no. 10, p. 1109, 2020. https://doi.org/10.3390/catal10101109
- [21] E. A. Salas Espinosa, "Degradación de ácido 2, 4-diclorofenoxiacético por fotocatálisis heterogénea solar utilizando ZnO dopado con Co." Universidad Autónoma de Nuevo León. 2017.
- [22] N. Gerasymenko, "Fotodegradación de azul de metileno mediante compositos de TiO₂-SnS₂." Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, 2014.
- [23] R. Portela, Eliminación fotocatalítica de H₂S en aire mediante TiO₂ soportado sobre sustratos transparentes en el UV-A. (Tesis doctoral). Chile: Universidad de Santiago de Compostela, 2008.
- [24] F. Davar, A. Majedi, and A. Mirzaei, "Green synthesis of ZnO nanoparticles and its application in the degradation of some dyes," J. Am. Ceram. Soc., vol. 98, no. 6, pp. 1739-1746, 2015. https://doi.org/10.1111/jace.13467
- [25] J. Fowsiya, G. Madhumitha, N. A. Al-Dhabi, and M. V. Arasu, "Photocatalytic degradation of Congo red using Carissa edulis extract capped zinc oxide

- nanoparticles," J. Photochem. Photobiol. B Biol., vol. 162, pp. 395-401, 2016. https://doi.org/10.1016/j.jphotobiol.2016.07.011
- [26] E. S. Mehr, M. Sorbiun, A. Ramazani, and S. T. Fardood, "Plant-mediated synthesis of zinc oxide and copper oxide nanoparticles by using ferulago angulata (schlecht) boiss extract and comparison of their photocatalytic degradation of Rhodamine B (RhB) under visible light irradiation," J. Mater. Sci. Mater. Electron., vol. 29, no. 2, pp. 1333-1340, 2018. https://doi.org/10.1007/s10854-017-8039-3
- [27] O. J. Nava et al., "Fruit peel extract mediated green synthesis of zinc oxide nanoparticles," J. Mol. Struct., vol. 1147, pp. 1-6, 2017. https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2017.06.078
- [28] M. Shabaani, S. Rahaiee, M. Zare, and S. M. Jafari, "Green synthesis of ZnO nanoparticles using loquat seed extract; Biological functions and photocatalytic degradation properties," LWT, vol. 134, p. 110133, 2020. https://doi.org/10.1016/j.lwt.2020.110133
- [29] S. M. T. H. Moghaddas, B. Elahi, and V. Javanbakht, "Biosynthesis of pure zinc oxide nanoparticles using Quince seed mucilage for photocatalytic dye degradation," J. Alloys Compd., vol. 821, p. 153519, 2020. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.153519
- [30] M. Golmohammadi, M. Honarmand, and S. Ghanbari, "A green approach to synthesis of ZnO nanoparticles using jujube fruit extract and their application in photocatalytic degradation of organic dyes," Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc., vol. 229, p. 117961, 2020. https://doi.org/10.1016/j.saa.2019.117961
- [31] A. R. Prasad, J. Garvasis, S. K. Oruvil, and A. Joseph, "Bio-inspired green synthesis of zinc oxide nanoparticles using Abelmoschus esculentus mucilage and selective degradation of cationic dye pollutants," J. Phys. Chem. Solids, vol. 127, pp. 265-274, 2019. https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2019.01.003

311



[32] J. Lu et al., "Photocatalytic degradation of methylene blue using biosynthesized zinc oxide nanoparticles from bark extract of Kalopanax septemlobus," Optik (Stuttg)., vol. 182, pp. 980-985, 2019.

https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2018.12.016

- [33] Z. U. H. Khan et al., "Greener synthesis of zinc oxide nanoparticles using Trianthema portulacastrum extract and evaluation of its photocatalytic and biological applications," J. Photochem. Photobiol. B Biol., vol. 192, pp. 147-157, 2019. https://doi.org/10.1016/j.jphotobiol.2019.01.013
- [34] M. R. A. Kumar et al., "Evaluation of bifunctional applications of ZnO nanoparticles prepared by green and chemical methods," J. Environ. Chem. Eng., vol. 7, no. 6, p. 103468, 2019. https://doi.org/10.1016/j.jece.2019.103468
- [35] Y. C. Liu et al., "Biosynthesis of zinc oxide nanoparticles by one-pot green synthesis using fruit extract of Amomum longiligulare and its activity as a photocatalyst," Optik (Stuttg)., vol. 218, p. 165245, 2020.

https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2020.165245

- [36] E. J. Rupa, G. Anandapadmanaban, R. Mathiyalagan, and D.-C. Yang, "Synthesis of zinc oxide nanoparticles from immature fruits of Rubus coreanus and its catalytic activity for degradation of industrial dye," Optik (Stuttg)., vol. 172, pp. 1179-1186, 2018. https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2018.07.115
- [37] K. M. Sandeep, S. Bhat, and S. M. Dharmaprakash, "Structural, optical, and LED characteristics of ZnO and Al doped ZnO thin films," J. Phys. Chem. Solids, vol. 104, pp. 36-44, 2017. https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2017.01.003
- [38] J. Varghese and R. Vinodkumar, "Effect of CuO on the photoluminescence quenching and photocatalytic activity of ZnO multilayered thin films prepared by sol-gel spin coating technique," Mater. Res. Express, vol. 6, no. 10, p. 106405, 2019. https://doi.org/10.1088/2053-1591/ab3596

- [39] H. Çolak and E. Karaköse, "Green synthesis and characterization of nanostructured ZnO thin films using Citrus aurantifolia (lemon) peel extract by spin-coating method," J. Alloys Compd., vol. 690, pp. 658-662, 2017. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.08.090
- [40] S. Wilson, B. Olusola, O. James, Y. Kolawole, S. Oyeshola, and H. Olayinka, "Green synthesis and characterization of zinc oxide nanoparticles using bashful (*Mimosa pudica*), leaf extract: a precursor for organic electronics applications," SN Appl. Sci., vol. 2, no. 3, pp. 1-8, 2020. https://doi.org/10.1007/s42452-020-2127-3
- [41] I. O. P. C. Series and M. Science, "Green Synthesis, characterization of Zinc oxide nanoparticles using Chromolaena odorata extract and evaluation of its properties for photoanode of solar cells," 2020.
- [42] A. Durmuş, H. Çolak, and E. Karaköse, "Production and examination of ZnO thin film for first time using green synthesized method from aqueous Citrus reticulata peel extract," J. Alloys Compd., vol. 809, p. 151813, 2019. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.151813
- [43] M. Bakayoko et al., "Synthesis and characterization of zinc oxide nanoparticles (ZnO NPs) in powder and in thin film using corn husk extract via green chemistry," MRS Adv., vol. 5, no. 21, pp. 1083-1093, 2020. https://doi.org/10.1557/adv.2020.98
- [44] A. El Golli, M. Fendrich, N. Bazzanella, C. Dridi, A. Miotello, and M. Orlandi, "Wastewater remediation with ZnO photocatalysts: Green synthesis and solar concentration as an economically and environmentally viable route to application," J. Environ. Manage., vol. 286, p. 112226, 2021. https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2021.112226
- [45] A. Taşdemir et al., "A green approach for the preparation of nanostructured zinc oxide: Characterization and promising antibacterial

ISSN: 2594-1925

Revista de Ciencias Tecnológicas (RECIT). Volumen 4 (4): 299-313



behaviour," Ceram. Int., 2021. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.03.273

[46] A. A. Barzinjy, S. M. Hamad, M. M. Esmaeel, S. K. Aydın, and F. H. S. Hussain, "Biosynthesis and characterisation of zinc oxide nanoparticles from Punica granatum (pomegranate) juice extract and its application in thin films preparation by spin-coating method," Micro Nano Lett., vol. 15, no. 6, pp. 415-420,

https://doi.org/10.1049/mnl.2019.0501

[47] K. Kaviyarasu et al., "Elucidation of photocatalysis, photoluminescence and antibacterial studies of ZnO thin films by spin coating method," J. Photochem. Photobiol. B Biol., vol. 173, pp. 466-475, 2017.

https://doi.org/10.1016/j.jphotobiol.2017.06.026

Derechos de Autor (c) 2021 Manuel de Jesús Rodríguez Ortíz, Ricardo Hoffmann Valencia, Guillermo Amaya Parra, Priscy Alfredo Luque Morales



Este texto está protegido por una licencia Creative Commons 4.0

Usted es libre para Compartir —copiar y redistribuir el material en cualquier medio o formato — y Adaptar el documento —remezclar, transformar y crear a partir del material— para cualquier propósito, incluso para fines comerciales, siempre que cumpla la condición de:

Atribución: Usted debe dar crédito a la obra original de manera adecuada, proporcionar un enlace a la licencia, e indicar si se han realizado cambios. Puede hacerlo en cualquier forma razonable, pero no de forma tal que sugiera que tiene el apoyo del licenciante o lo recibe por el uso que hace de la obra.

Resumen de licencia - Texto completo de la licencia