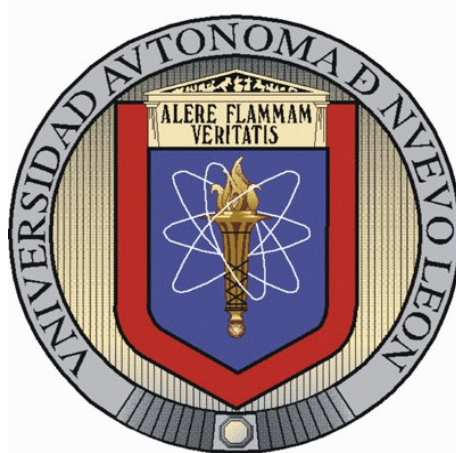


UNIVERSIDAD AUTONOMA DE NUEVO LEON
FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICO MATEMÁTICAS



**ECONOMÍA CIRCULAR EN MINERÍA: NANOPARTÍCULAS EN TECNOLOGÍAS
DE REMEDIACIÓN DEL MEDIO AMBIENTE Y MICROELECTRÓNICA A PARTIR
DE RESIDUOS MINERALES Y AGRÍCOLAS**

POR

ELEAZAR GÁNDARA MARTÍNEZ

Como requisito parcial para obtener el Grado

DOCTOR EN INGENIERÍA FÍSICA

San Nicolás de los Garza, Nuevo León, Agosto 2023

**UNIVERSIDAD AUTONOMA DE NUEVO LEON
FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICO MATEMÁTICAS**



**ECONOMÍA CIRCULAR EN MINERÍA: NANOPARTÍCULAS EN TECNOLOGÍAS
DE REMEDICIÓN DEL MEDIO AMBIENTE Y MICROELECTRÓNICA A PARTIR
DE RESIDUOS MINERALES Y AGRÍCOLAS**

POR

ELEAZAR GÁNDARA MARTÍNEZ

Como requisito parcial para obtener el Grado

DOCTOR EN INGENIERÍA FÍSICA

San Nicolás de los Garza, Nuevo León, Agosto 2023

ECONOMÍA CIRCULAR EN MINERÍA: NANOPARTÍCULAS EN TECNOLOGÍAS DE REMEDIACIÓN DEL MEDIO AMBIENTE Y MICROELECTRÓNICA A PARTIR DE RESIDUOS MINERALES Y AGRÍCOLAS

Los miembros del Comité de Tesis recomendamos que la Tesis “**ECONOMÍA CIRCULAR EN MINERÍA: NANOPARTÍCULAS EN TECNOLOGÍAS DE REMEDIACIÓN DEL MEDIO AMBIENTE Y MICROELECTRÓNICA A PARTIR DE RESIDUOS MINERALES Y AGRÍCOLAS**”, realizada por el alumno Eleazar Gándara Martínez, con número de matrícula 1439399, sea aceptada para su defensa como opción al grado de Doctorado en Ingeniería Física.

Aprobación de la Tesis:

Dra. Nora Elizondo Villarreal
Directora de la Tesis

Dr. Víctor M. Castaño Meneses
Co Director

Dr. Manuel García Méndez
Secretario

Dra. Ana María Guzmán Hernández
Vocal

Dra. María Aracelia Alcorta García
Vocal

Dr. Álvaro Eduardo Cordero Franco
Subdirector de Estudios de Posgrado
Centro de Investigaciones en Ciencias Físico Matemáticas
Facultad de Ciencias Físico Matemáticas UANL

Agradecimientos

Le agradezco a mi padre(†) y madre por su respaldo, a mis hermanos y a mi hermana por sus ejemplos.

Le agradezco a todos los doctores y doctoras de la UANL por su ayuda, especialmente a la Doctora Nora Elizondo Villarreal, quien con su genio me brindó la oportunidad de trabajar y me apoyo con las ideas en este tema que disfruto mucho.

Gracias a mi hermosa novia Ángeles por ayudarme a iniciar el doctorado.

A la UANL, a la FCFM y al CONACYT por todo su apoyo.

Todo el que vive los misterios, ya lo ves, no tiene tiempo para escribirlos; los que los escriben no tienen tiempo para vivirlos. ¿Comprendes? "Zorba, el griego" (1946), Nikos Kazantzakis

Resumen

El modelo circular de la economía tiene como objetivo mantener los productos, componentes y materiales en su mayor utilidad y valor en todo momento. En este trabajo uso la nanotecnología en materiales para aplicar a la economía circular en minería, en dos casos en específico: eliminar los desechos, así como la contaminación desde el principio y regenerar los sistemas naturales.

La nanotecnología es la aplicación de las características únicas con que cuentan los materiales cuando se los usan y estos tienen tamaños tan pequeños que no se puede ver ni con microscopios y debido a estas propiedades únicas ha tenido un crecimiento exponencial por su gran número de aplicaciones en todo tipo de industrias, por esto mismo aparte de buscar nuevas aplicaciones o una mejora en sus aplicaciones como lo es en este trabajo, también se busca nuevas formas de obtener o sintetizarlos estos materiales a escala de nanómetros. Se trabajó con nano materiales llamados nanopartículas de distintos elementos, uno fue el cobre (Cu) en forma de óxido (CuO) así como el silicio (Si) en forma de óxido también (SiO₂) y este último se lo busco una aplicación como removedor de colorantes en aguas contaminadas.

Las nanopartículas de óxido de cobre (CuO) se sintetizaron utilizando química verde, usando el desperdicio de una fruta como la papaya, y utilizando mineral de mina como origen del cobre para su uso como precursor. La caracterización estructural del material sintetizado demostró fue CuO. La principal razón de la síntesis de este nanomaterial fue el de utilizar química verde, que es un método biológico, y con esto tener una ventaja económica en la fabricación directa de las nanopartículas a partir del mineral y no de costosos reactivos químicos.

Las nanopartículas de SiO_2 se sintetizaron buscando un enfoque sustentable por química verde, en este caso utilizando tequila, en fermentado del jugo extraído de una planta del Maguey. La caracterización de sus propiedades estructurales mostró la formación de nanopartículas de SiO_2 , con esto se buscó demostrar un método sustentable para la síntesis utilizando Tequila, que puede considerarse un método biológico novedoso.

En la misma búsqueda de métodos novedosos, se buscó un método que permitiera la aplicación del material sintetizado de alguna manera, por lo que se enfocó en sintetizar nanopartículas de SiO_2 por el método de Sol-Gel, pero evitando el uso de reactivos costosos y peligrosos, para darles una aplicación como removedores de colorantes en aguas contaminadas.

En los análisis realizados a material se encontró la presencia de la fase característica principal asociada al SiO_2 en forma de nanopartícula. Además, se comprobó por medio de espectroscopia la aplicación de las nanopartículas de SiO_2 como nano adsorbente para eliminar colorantes, se encontró que usando la misma cantidad de material de nanopartículas comercial del mismo material alcanzaron 89% (sintetizadas mediante una técnica más cara y contaminantes), y las sintetizadas por el método de este trabajo mostraron un 97% de remoción.

Indice

Agradecimientos	iii
Resumen.....	iv
Indice.....	iv
Apoyo visual.....	vii
Lista de figuras.....	iii
Lista de tablas.....	x
Esquemas.....	x
Contribuciones.....	x
Introducción.....	x

Capítulo 1:

Antecedentes

Economía circular.....	19
Economía circular en minería.....	20
Propiedades y aplicaciones de nanopartícula.....	21
Propiedades y aplicaciones de nanopartículas de CuO.....	25
Propiedades y aplicaciones de nanopartículas de SiO ₂	26

Marco teórico

1.1 Nanotecnología.....	29
1.2 Nanomateriales.....	32
1.3 Nanopartículas.....	33
1.3.1 Nanopartículas de CuO.....	34
1.3.2 Nanopartículas de SiO ₂	35
1.4 Propiedades y aplicaciones de nanopartículas.....	35
1.5 Nanotecnología en el tratamiento de aguas residuales.....	36
1.5.1 Fuentes y composición de las aguas residuales.....	37
1.5.2 Colorantes en aguas residuales.....	38

1.5.3 Tratamiento de aguas residuales con nanotecnología.....	40
1.5.4 Adsorción de colorantes de aguas residuales.....	43
1.5.4.1 Isotermas de adsorción.....	45
1.5.4.2 Isotherma de Langmuir.....	46
1.6 Síntesis de nanopartículas.....	47
1.6.1 Métodos biológicos.....	49
1.6.2 Plantas para la síntesis verde de nanopartículas.....	49
1.6.3 Síntesis Nanopartículas de SiO ₂	51
1.7 Técnicas de caracterización.....	52
1.7.1 Difracción de rayos X.....	52
1.7.2 Espectroscopia de ultravioleta-visible	53
1.7.2.1 Ley de Beer-Lambert.....	54
1.7.3 Microscopia electrónica de transmisión (TEM).....	56

Capítulo 2: Síntesis de nanopartículas de CuO a partir de mena de mina de cobre usando desechos de papaya

2.1 Introducción.....	57
2.2 Hipótesis.....	58
2.3 Objetivo.....	58
2.4 Experimentación.....	58
2.4.1 Síntesis de CuCl ₂ .2H ₂ O de polvos de mineral de cobre.....	58
2.4.2 Preparación del extracto de papaya.....	59
2.4.3 Síntesis de nanopartículas de CuO.....	59
2.5 Resultados.....	60
2.5.1 Espectroscopia de absorción atómica de polvos de piedra...60	
2.5.2 Estructura de los polvos de piedra.....	62
2.5.3 Estructura de CuCl ₂ .2H ₂ O de polvos de piedra de Cu.....	62
2.5.4 Estructura de nanopartículas de CuO.....	62
2.5.5 Caracterización UV-Vis de nanopartículas de CuO.....	63
2.5.6 Caracterización TEM de nanopartículas de CuO.....	65
2.6 Conclusiones.....	67

Capítulo 3: Síntesis de nanopartículas de SiO₂ mediante un método biológico usando tequila

3.1 Introducción.....	68
3.2 Hipótesis.....	69
3.3 Objetivo.....	70
3.4 Experimentación.....	71
3.5 Resultados.....	72
3.5.1 Análisis estructural.....	72
3.5.2 Propiedades ópticas.....	74
3.5.3 Propiedades morfológicas.....	74
3.6 Conclusiones.....	76

Capítulo 4: Síntesis y caracterización de nanopartículas de SiO₂ para su aplicación como nano adsorbente

4.1 Nanopartículas de SiO ₂ como nano adsorbente.....	77
4.2 Hipótesis.....	79
4.3 Objetivo.....	79
4.4 Experimentación.....	80
4.4.1 Síntesis de nanopartículas de SiO ₂	80
4.4.2 Remoción del azul de metileno en agua.....	80
4.5 Resultados.....	82
4.5.1. Difracción de rayos X de las nanopartículas de SiO ₂	82
4.5.2 UV-Vis de las nanopartículas de SiO ₂	84
4.5.3 UV-Vis de SiO ₂ para degradar el azul de metileno.....	86
4.5.4 Porcentaje de remoción de azul de metileno.....	90
4.6 Conclusiones.....	97

Anexo 1.....	98
Bibliografía.....	105

Lista de figuras

Figura 1. Disminución de la relación área superficial/volumen al aumentar el tamaño del material.....	11
Figura 2. Detección colorimétrica de virus basada en nanopartículas.....	4
Figura 3. Parámetros de diseño nanopartículas.....	7
Figura 4. La copa de Licurgo, el vidrio aparece verde en la luz reflejada (A) y rojo-púrpura en luz transmitida (B).....	1
Figura 5. Tipos de nanomateriales: Nanopartículas(0D), Nanotubos (1D) y Nano hojas (2D).....	5
Figura 6. Métodos de síntesis de nanopartículas.....	24
Figura 7. Fitoquímica de las plantas.....	26
Figura 8. Descripción simple del funcionamiento de la técnica microscopia electrónica de transmisión.....	32
Figura 9. Mena de cobre cúprico.....	37
Figura 10. Patrón de difracción de rayos X de cuarzo SiO ₂	38
Figura 11. Patrón de difracción de rayos X de CuCl ₂ .2H ₂ O a partir de polvos de piedra de Cu.....	39

Figura 12. Patrón XRD de óxido de cobre estándar (JCPDS # 48-1548) CuO prístino.....	40
Figura 13. Mecanicismo de formación de NPs de CuO sobre extracto de cáscara de papaya.....	41
Figura 14. Espectros de absorción óptica de nanopartículas de CuO.....	42
Figura 15. TEM de una nanopartícula de CuO.....	43
Figura 16. Patrón de difracción de rayos X de SiO ₂ amorfo.....	48
Figura 17. Espectros de absorción óptica de nanopartículas de SiO ₂	49
Figura 18. TEM de nanopartículas de SiO ₂	50
Figura 19. Grupos funcionales de silanol (Si-OH) en la superficie de las nanopartículas de SiO ₂	54
Figura 20. Muestra de las nanopartículas SiO ₂ comerciales usadas en el estudio para comparación con la sintetizadas.....	58
Figura 21. Patrón de difracción de la muestra de SiO ₂ usadas en el estudio.....	59
Figura 22. Mediciones de absorbancia óptica para las muestras de SiO ₂ comercial y variando el pH.....	61
Figura 23. Mediciones de observancia para la muestra de pH2 con 30 minutos de agitación con 10, 20 y 30mg.....	62

Figura 24. Mediciones de observancia para la muestra de pH5 con 10 minutos de agitación con 10, 20 y 30mg.....	63
Figura 25. Mediciones de observancia para la muestra de pH5 con 30 minutos de agitación con 10, 20 y 30mg.....	64
Figura 26. Mediciones de observancia para la muestra de pH5 con 60 minutos de agitación con 10, 20 y 30mg.....	65
Figura 27. Mediciones de observancia para la muestra de comercial con 10 minutos de agitación con 10, 20 y 30mg.....	66
Figura 28. Mediciones de observancia para la muestra de comercial con 30 minutos de agitación con 10, 20 y 30mg.....	67
Figura 29. Mediciones de observancia para la muestra de pH7 con 10 minutos de agitación con 10, 20 y 30mg.....	68
Figura 30. Mediciones de observancia para la muestra de pH7 con 30 minutos de agitación con 10, 20 y 30mg.....	69
Figura 31. Mediciones de observancia para la muestra de pH7 con 60 minutos de agitación con 10, 20 y 30mg.....	70
Figura 32. Mediciones de remoción de las nanopartículas SiO ₂ comerciales.....	72
Figura 33. Mediciones de remoción de las nanopartículas SiO ₂ con pH7.....	73
Figura 34. Difractograma de nanopartículas de magnetita obtenidas por el método de coprecipitación química y química verde.....	80
Figura 35. Imágenes de TEM de nanopartículas de magnetita obtenidas con un aumento de 50 nm y 60 nm.....	81
Figura 36. La curva magnética de nanopartículas sintetizadas.....	82

Lista de tablas

Tabla 1. Espectroscopia de absorción atómica de polvos de piedra....38

Tabla 2. Determinación del tamaño de nanopartículas de CuO utilizando la ecuación de Debye-Scherrer.....41

Tabla 3. Porcentaje de remoción de azul de metileno por muestra y peso de nanopartículas de SiO₂.....71

Esquemas

Esquema 1. Reacción general usando etanol un ejemplo para la biogénesis de NPs de SiO₂ por Tequila.....51

Contribuciones

Publicaciones

Martinez, E.G., Villarreal, N.E., Coronado, K.A.C. et al. On the use of Tequila for the biosynthesis of SiO₂ nanoparticles. MRS Advances 8, 103–107 (2023). <https://doi.org/10.1557/s43580-023-00495-4>

Elizondo-Villarreal, N., Verástegui-Domínguez, L., Rodríguez-Batista, R., Gándara-Martínez, E., Alcorta-García, A., Martínez-Delgado, D., ... & Gómez-Rodríguez, C. (2022). Green synthesis of magnetic nanoparticles of iron oxide using aqueous extracts of lemon peel waste and its application in anti-corrosive coatings. *Materials*, 15(23), 8328.

Congresos

2021

2021 - Congreso Nacional de Física - SÍNTESIS VERDE DE NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDO DE COBRE A PARTIR DE EXTRACTO DE HOJAS DE NEEM Y MENA DE MINA DE CRISOCOLA

2021 - XXIX International Materials Research Congress - SYNTHESIS OF NANOWIRE-CUPRIC OXIDE FILMS FROM MINING MATERIALS.

2021 - Molecular Foundry Annual User - SYNTHESIS OF COPPER OXIDE NANOPARTICLES FROM EXTRACT OF NEEM LEAVES AND CHRYSOCOLLA ORE

2022

2022 - XXX International Materials Research Congress - SYNTHESIS OF NANOWIRE-CUPRIC OXIDE FILMS FROM MINING MATERIALS

2022 - XXX International Materials Research Congress - Synthesis of nanocomposite of copper needles with graphene oxide by ultrasound.

2022 - MCNANO - SYNTHESIS OF COPPER OXIDE NANOPARTICLES FROM EXTRACT OF NEEM LEAVES AND CHRYSOCOLLA ORE

2023

2023 - 31st International Materials Research Congress-AQUATIC BIODEGRADATION OF COLOURING MATERIAL (METHYLENE BLUE) BY

COPPER OXIDE NANOPARTICLES GREEN SYNTHESIZED ALBAHACA (OCIMUM BASILICUM) INFUSION

2023 - 31st International Materials Research Congress - DEGRADATION OF METHYLENE BLUE FROM WASTEWATER USING BIOSYNTHESIZED CuO NANOPARTICLES

2023 - 31st International Materials Research Congress - GREEN SYNTHESIS OF SiO₂ NANOPARTICLES USING GOBERNADORA (LARREA TRIDENTATA) FOR ENVIRONMENT APPLICATIONS

2023 - Congreso Nacional de Física - SÍNTESIS DE CARBONO ACTIVADO COMO NANOABSORBENTE MEDIANTE QUÍMICA VERDE USANDO PHOENIX CANARIENSIS PARA ELIMINACIÓN DE CONTAMINANTES DEL AGUA.

Introducción

Hipótesis

Mediante métodos novedosos de bajo impacto tanto como económico y para el medio ambiente, es posible formar nanopartículas de óxidos con estructuras cristalinas definidas y tamaño de partícula específico.

Objetivo general

Preparar y caracterizar nanopartículas utilizando métodos novedosos de bajo costo y de bajo impacto ecológico para su aplicación en remediación del medio ambiente

Objetivos específicos

- Preparar y caracterizar nanopartículas de CuO partiendo de mineral de mina y utilizando un método de bajo costo así como de bajo impacto ecológico.
- Preparar y caracterizar nanopartículas de SiO₂ utilizando un método novedoso y de bajo de bajo impacto ecológico.
- Preparar y caracterizar nanopartículas de SiO₂ utilizando un método de bajo costo y bajo impacto ecológico, para su aplicación para remover el azul de metileno en un medio acuoso.

Trabajos a futuro

- Probar las nanopartículas de CuO sintetizadas mediante el uso de mineral de mina para su aplicación para remover el azul de metileno en un medio acuoso.
- Probar las nanopartículas de SiO₂ sintetizadas mediante el uso de Tequila para su aplicación para remover el azul de metileno en un medio acuoso.
- Crear una película de las nanopartículas de SiO₂, para mejorar la aplicación en el momento que se use para remover contaminantes en medios acuosos.

Capítulo 1

Antecedentes

Economía circular

El modelo económico e industrial actual, que se denomina modelo de producción-uso-disposición, es un modelo lineal en el que los recursos se pierden para siempre después de su utilización; un desperdicio de recursos y dinero. Además los modelos lineales están expuestos a fluctuaciones de precios y acceso a materias primas y contribuyen a la degradación del medio ambiente, afectando servicios ecosistémicos esenciales para el desarrollo, pero, por el contrario, el modelo circular es restaurativo y regenerativo por diseño y tiene como objetivo mantener los productos, componentes y materiales en su mayor utilidad y valor en todo momento.

Un modelo circular utiliza “la basura” como una fuente creadora de riqueza. Por ejemplo, los restos orgánicos, como frutas y verduras, pueden descomponerse mediante el compostaje para convertirse en abono para la producción agrícola, que sirve de alimento y protección contra plagas, reduciendo el uso de productos químicos en las plantaciones. Este tipo de modelos puede reducir entre un 80% y un 99% los desechos industriales en algunos sectores y entre un 79% y un 99% de sus emisiones.

La economía circular se sostiene en tres principios: eliminar los desechos y la contaminación desde el principio, mantener los productos y materiales en uso y regenerar los sistemas naturales.

Economía circular en minería

La gestión actual de los residuos mineros se basa en el pensamiento de la economía lineal. Sin embargo, el uso de residuos mineros como materia prima puede ser una solución para el suministro limitado de metales. Las oportunidades e impulsores identificados se clasificaron bajo la mentalidad de economía circular, tecnológica, ambiental, institucional y económica. Las necesidades son nuevas cadenas de valor, desarrollo tecnológico, disminución de la cantidad de residuos, estabilidad, impuestos y previsibilidad de la regulación. Las necesidades y barreras identificadas deben abordarse adecuadamente para acelerar la transformación hacia la economía circular en la industria minera[1,2].

Los desechos mineros, particularmente en forma de rocas de desecho y relaves, pueden tener importantes impactos sociales y ambientales. Existe la necesidad de estrategias integrales a largo plazo para transformar la industria minera para avanzar hacia una huella ambiental cero[3].

La idea de la aplicación de economía circular en minería integrar en un nuevo enfoque para explotar o "repensar" los desechos mineros. La aplicación del pensamiento de la economía circular a los residuos mineros presenta una gran oportunidad para reducir la responsabilidad y aumentar el valor de los materiales de desecho derivados de las operaciones de minería y procesamiento, en este caso particular de este estudio se tiene dos enfoques, el primero es el obtener los reactivos necesarios para las nanopartículas directamente de la roca y la segundo usar desechos de agrícolas como material para la síntesis de las mismas para de este modo empezar a aplicar conceptos de economía circular en minería.

Propiedades y aplicaciones de nanopartículas

Las nanopartículas tienen una gran variedad de propiedades debido a sus peculiares características fisicoquímicas, tienen propiedades magnéticas, ópticas, electrónicas y catalíticas únicas y novedosas, que están relacionadas con su tamaño y son diferentes de los materiales a granel. Sus propiedades se deben predominantemente a su gran relación área superficial/volumen y tamaño, características ausentes en los materiales de tamaño de micrómetros[4]. Estas propiedades son influenciadas por la forma de la nanopartícula, que a su vez esta influenciada por las etapas iniciales de los procesos de síntesis. La forma final de una nanopartícula es controlada por la nucleación y esta se puede controlar predominantemente por el tiempo y la temperatura, así como por la sobresaturación de la fase líquida y el entorno de la síntesis en general.

Otro factor importante en las propiedades de las nanopartículas es la relación área superficial/volumen, esto se debe a que al aumentar el del tamaño del material disminuye el número de átomos de superficie (o moléculas) en comparación con el resto del material, por lo que al conservar un tamaño a escala nanométrica y evitar que alcance una escala macro conservas una gran relación área superficial/volumen[5]. Por ejemplo, una nanopartícula con un tamaño de 3 nm tendrá el 80% de sus átomos en la superficie, una de 10 nm tendrá el 20% de sus átomos en la superficie y una partícula de 30 nm tendrá el 10% de sus átomos en la superficie, en la figura 5 podemos ver un claro ejemplo de este efecto.

Además, el tener una buena área de superficie en un material en forma de nanopartículas permite que el calor, las moléculas y los iones se difundan hacia adentro o hacia afuera de las partículas a velocidades muy altas[6]. La morfología final combinada con la

relación área superficial/volumen tienen la tendencia a cambiar/mejorar la reactividad, la fuerza, las propiedades ópticas y eléctricas de las nanopartículas en comparación con su contraparte a granel[7].

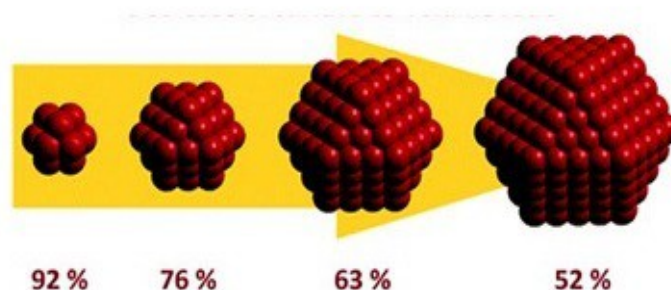


Figura 1. Disminución de la relación área superficial/volumen al aumentar el tamaño del material.

Por todo lo anterior las nanopartículas han recibido una atención considerable para crear nuevos materiales o nuevo compuesto, todo a escala nanométrica, con nuevas y asombrosas propiedades para desarrollar aplicaciones innovadoras con gran potencial, por lo que estas se exploran para su aplicación en el medio ambiente, el agua, los alimentos, industrias biomédicas, espaciales, etc[8]. Una de las aplicaciones que más impacto directo en el desarrollo de la humanidad tienen las nanopartículas son los nano adsorbentes, estos pueden transformar sustancias tóxicas en no tóxicas ya que puede adsorber sustancias tóxicas por intercambio iónico, precipitación iónica o adsorción. Los óxidos metálicos como TiO_2 , Al_2O_3 , ZrO_2 , SiO_2 y ZnO , tienen una capacidad de adsorción muy alta por lo que comúnmente se utilizan como nano adsorbentes. Pero sobre todo los óxidos metálicos amorfos porque tienen grandes capacidades de adsorción debido a sus áreas superficiales extremadamente altas[9].

En cuanto a la aplicación de las nanopartículas, puede ser una de las aplicaciones más recurrente en los últimos años debido a la pandemia mundial de SARS-CoV-2[10], el uso que se le puede dar a esta tecnología para esta problemática puede ser el siguiente:

Como biosensores colorimétricos, porque permiten la detección de virus con un simple cambio de color visible a simple vista. La Figura 2 muestra el mecanismo por el cual el virus hace que las nanopartículas se agreguen, lo que hace que el color cambie de rojo a púrpura. Como bloqueador de la entrada viral en las células huésped, el primer paso en el ciclo de infección viral implica la unión del virus al huésped a través de los receptores de la superficie celular. Se ha demostrado que bloquear la entrada viral es una estrategia antiviral exitosa para muchas infecciones virales. Los puntos cuánticos de carbono inhiben la interacción entre los coronavirus humanos y sus receptores anfitriones [11].

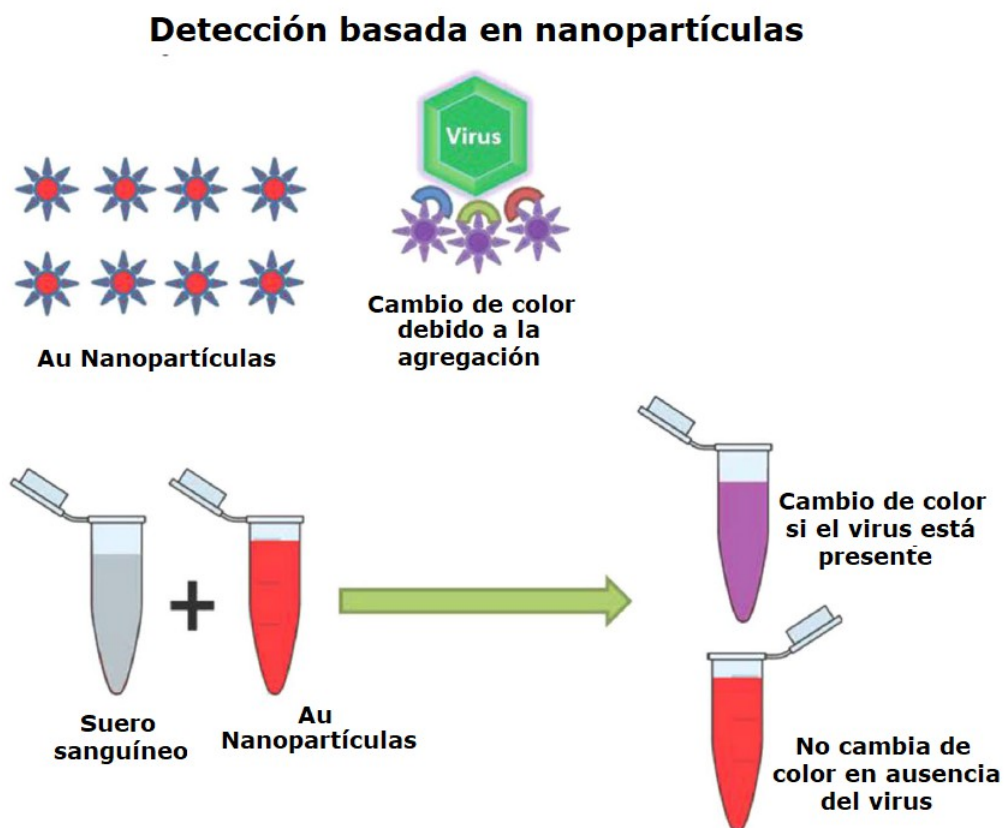


Figura 2. Detección colorimétrica de virus basada en nanopartículas.

Para mejorar el equipo de protección personal, los trabajadores de la salud corren el mayor riesgo de infección. El equipo de protección personal efectivo es una necesidad de salud. Por ejemplo, los guantes médicos recubiertos con nanopartículas metálicas incrustadas en una matriz polimérica actuarán como superficies antivirales altamente efectivas.

Estos factores esencialmente dictan sus propiedades finales, este tipo de nanopartículas diseñadas se usa principalmente en medicina debido a las ventajas como pueden ser la encapsulación, sustentabilidad, liberación controlada e incluso la posibilidad de dirigir el sitio donde liberar el fármaco. Esto último muestra un gran potencial en el futuro porque reduciría los efectos que se pueda tener en otras partes del organismo y aumentar el efecto en la zona afectada[12].

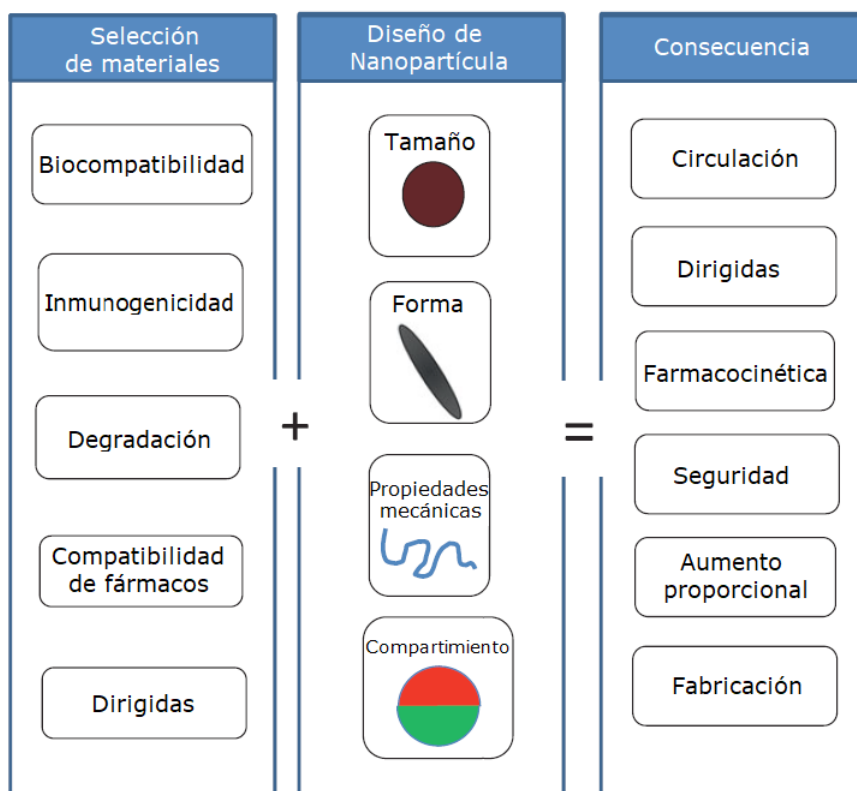


Figura 3. Parámetros de diseño nanopartículas

Propiedades y aplicaciones de nanopartículas de CuO

El óxido cúprico (CuO) es un óxido metálico que cuando está a nivel macro es un polvo negro que se produce usando minerales mixtos de óxido de cobre a una temperatura de 1,000 ° C. En estado macro este se emplea como pigmento para vidrios, esmaltes de porcelana y gemas artificiales. Las aplicaciones más avanzadas a nivel macro es cuando se utiliza como agente desulfurante para gases de petróleo y como catalizador de oxidación[13].

El uso de este material a escala nanométrica, se da principalmente como nanopartículas de óxido cúprico (CuO NPs) y esta tiene gran importancia debido a su bajo costo de producción, además buena potencia antibacteriana y antifúngica[14], actividad catalítica y propiedades eléctricas (tiene energía de banda prohibida estrecha y se puede utilizar como semiconductor de tipo p[15]), térmicas, magnéticas y mecánicas únicas.

Existe una gran cantidad de síntesis de nanopartículas de cobre[16-18], pero este trabajo se enfocó en el uso de algún método verde para la síntesis, en específico en el uso de algún desecho verde por lo que se eligió usar desperdicios de papaya como en algunas otras investigaciones usaron para la obtención de nanopartículas[19].

El tipo de nanopartículas que pueden ser obtenidas usando extracto de papaya (*Carica papaya*) depende del precursor específico para el tipo de material deseado como el uso AgNO_3 para nanopartículas de plata [20,21]. Aunque existen algunas investigaciones sobre el uso de minerales de mina [22-24].

Los nanopartículas de CuO biosintetizados utilizando extractos vegetales fueron previamente caracterizados mediante TEM por varios investigadores, coincidiendo con los datos obtenidos para

Sarkar et al. [25] a partir de sulfato de cobre mediante el uso de extracto de planta entera de *Adiantum lunulatum*, obteniendo nanopartículas de CuO esféricas similares a este trabajo con un diámetro promedio de $6,5 \pm 1,5$ nm, y Fernández-Arias et al. [26] utilizando Ablación con láser al aire libre, una técnica costosa, para la fabricación y deposición de cobre y nanopartículas de óxido de cobre obtuvo un tamaño promedio de 10 a 20nm.

Propiedades y aplicaciones de nanopartículas de SiO₂

El uso común que recibe las nanopartículas de dióxido de silicio es como parte de los nano óxidos que principalmente se han introducido en sistemas cerámicos, mostrándose como una alternativa innovadora para mejorar sus propiedades[27]. Sobre todo, las partículas de nano-SiO₂ como nanomaterial es de los más utilizados en el hormigón[28]. En otros estudios, se busca mucho el efecto de adición de nano-SiO₂ como aditivo, para obtener ciertas propiedades de manera más efectiva, en el material a sintetizar sobre todo buscando lo asequible que pueden ser las nanopartículas cuando son de este material[29]. Una característica especial del sílice y no tan conocida es la biocompatibilidad de este material con el sistema biológico[30], que combinado con una buena estabilidad química lo hace un material de gran interés para muchas aplicaciones.

El-Feky et al. en 2022[31] realizó un estudio similar al de esta investigación, usando el método Sol-gel para la preparación de nanopartículas de dióxido de silicio utilizando gel de sílice disuelto y ácido nítrico para la eliminación de iones Pb(II) y Cd(II) en medios acuosos, mismo método, pero usando en este trabajo se usó ácido clorhídrico. Preparó nanopartículas de SiO₂ a tres valores de pH diferentes: 6, 7 y 8, vario el pH también, aunque lo hizo en un rango más corto y además no uso muestras comerciales para hacer más amplio el estudio. También calcino las nanopartículas a 800 °C

durante 2 horas, tratamiento no necesario ni buscado en este trabajo porque el uso de una temperatura tan alta requerirá aparte de un equipo especial, una gran cantidad de energía reduciendo la viabilidad de la síntesis por lo tanto de la aplicación. Encontraron tamaño de las nanopartículas de unos 40 nm, tamaño similar al estimado en este estudio.

Hong, et al. En 2019[32] uso nanopartículas de SiO_2 combinadas con nanopartículas de óxido de Fe (10 nm), se prepararon mediante deposición química de vapor. Tras la deposición de nanopartículas de óxido de Fe, encontrando la capacidad de adsorción del SiO_2 mesoporos combinada para el azul de metileno (MB) de 98 al 100% en 3 horas de uso. Se obtiene resultados similares, pero con un método no tan complejo como la deposición química de vapor, además que no se combina con ninguna otra nanopartícula y se usa menor tiempo alcanzar los mismos rangos de adsorción.

Ruchi, et al. en 2022[33] utilizando el mismo método de sol-gel para sintetizar nanopartículas de $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ a partir de precursores de tetra isopropóxido de titanio y tetraetoxisilano, esta se calcinó a 300 °C, 500 °C y 800 °C. El tamaño de partícula estimado fue de 18 nm. Este combinó núcleos de TiO_2 encerrados dentro de partículas de SiO_2 con un tamaño de cristalito promedio de 10-20 nm. Se evaluó para la degradación de los colorantes azul de metileno, encontrando que la muestra calcinada a 300 °C exhibe una mejor foto degradación de 85% en 2 horas. Se obtiene resultados similares, pero el uso un proceso extra: la calcinación, además que no se combina con ninguna otra nanopartícula y se obtienen mejores resultados en los rangos de adsorción de 85% para ese estudio a los 97% de este estudio.

Eddy et al. En 2023[34] usando el mismo tipo de combinación de nanopartículas de TiO_2 / SiO_2 en el proceso de recubrimiento de tejidos de poliéster con el método sonoquímico asistido por sol-gel. Mediante la adición de SiO_2 con una proporción igual o mayor de TiO_2 aumentó la ocurrencia de aglomeración en la superficie del colorante. Las pruebas en la degradación de los colorantes dieron resultados de 97% resultado idéntico al de este estudio, pero sin la combinación de nanopartículas ni de técnicas de síntesis.

Aly et al. En 2018[35] Usando nanopartículas de SiO_2 en eliminación del colorante azul de metileno bajo una fuente de luz ultravioleta. Encontraron que el colorante se degradó completamente en 90 segundos, utilizando nanopartículas de SiO_2 de 10 g/L en pH 1.5 y 11. Aunque este estudio es similar al de esta tesis por la variación del PH, no se puede comparar más que el uso para eliminar colorante debido a la diferencia de la cantidad que se uso fue de 1000X por lo que no hay comparación en eso, lo que se puede destacar en este estudio es que menciona que existe fotocatalisis como Nandanwar et al. en 2015[36] mediante la síntesis sol-gel de nanopartículas SiO_2 mediante TEOS aunque combinando con calcinación a 300°C , usado para la degradación del azul de metileno como reacción de prueba a la actividad foto catalítica del SiO_2 . Mediante unos minutos de exposición a la luz visible, encontraron que 50% de la el azul de metileno se había descompuesto. Aunque ambos mencionan que las nanopartículas SiO_2 muestras foto degradación en el estudio de esta tesis no se encontró un rango de descomposición diferente ya sea bajo oscuridad o bajo irradiación visible o bajo irradiación ultravioleta por lo que el efecto es de absorción no de foto degradación.

Marco teórico

1.1 Nanotecnología

Es definida como el entendimiento y control de la materia en dimensiones a cierta escala, una de las dimensiones de este material debe estar en un rango de entre 1 y 100 nanómetros (nm), donde debido a estas proporciones se observan fenómenos únicos, lo que permite una gran gama de aplicaciones [37]. El prefijo de nano viene del griego que significa enano o algo muy pequeño, si es comparado con un metro, se necesitaría 1 millón de nanómetros para cubrir la distancia de un metro.

Uno de los primeros usos de la nanotecnología por la humanidad de los que se tenga evidencia pueden rastrearse a hace más de 2400 años, es el caso de uso de nanopartículas por los Romanos, la copa Licurgo muestra el gran conocimiento que llegaron a obtener en nanotecnología los fabricantes de vidrio de esa época[38].

Ellos crearon un vidrio dicróico usando esta tecnología, el cual cambia de color al interactuar a diferentes condiciones de luz, esta copa de vidrio tiene dos colores, cuando refleja la luz la copa posee un color verde y cuando trasmite la luz esta tiene un color rojo-purpura como se puede ver en la figura 1. Esta copa fue analizada usando microscopia de transmisión de electrones(TEM) para entender su peculiar comportamiento ante la luz, este fenómeno llamado dicróismo se debe a la presencia de nanopartículas con un diámetro de 50 a 100 nanómetros.



Figura 4. La copa de Licurgo, el vidrio aparece verde en la luz reflejada (A) y rojo-púrpura en luz transmitida (B).

Estas nanopartículas fueron analizadas por difracción de rayos X por el método de polvos y se encontró que eran una combinación de oro y plata, en una relación Au:Ag de 3:7 respectivamente, además de un 10 % de cobre, todo esto disperso en la matriz del vidrio. Las nanopartículas de oro producen un color rojo como resultado de la absorción de luz en el rango de 520 nm. El color rojo-púrpura se debe a la absorción por partículas más grandes, mientras que el color verde es atribuido a la dispersión de la luz por dispersiones coloidales de las nanopartículas con un tamaño > 40 nm. Debido a esto, la copa Licurgo se puede considerar como unos de los nano materiales sintéticos más antiguos. Este tipo de nanotecnología en el vidrio se siguió usando en la antigüedad en los vitrales de iglesias, dándole a estos dibujos unos bellos colores brillantes y diversos al usar partículas de Au y Ag de diferentes tamaños desde 15 a 100 nanómetros con diferentes formas, todo esto a pesar de que en aquel tiempo se desconocían la ciencia detrás de la nanotecnología.

El concepto de nanómetro fue propuesto por el químico Richard Zsigmondy en los inicios del siglo XX, acuñó el término nanómetro para explicar el tamaño característico de algunas partículas y fue el primero en medir partículas usando un microscopio.

Tiempo después el físico Richard Feynman, mucho más conocido en el mundo por su idea de la aplicación de la nanotecnología, que en 1959 sugirió la hipótesis de la manipulación de la materia a niveles atómicos. Después en el año 1973 el japonés Norio Taniguchi fue el primero en usar el término de nanotecnología para describir los procesos de los semiconductores, lo cual ocurre a escala nanométrica[39].

Desde entonces, la nanotecnología ha tenido un crecimiento exponencial en todo tipo de industrias, como ejemplo en la industria farmacéutica, en la cual esta tecnología ha ayudado en la creación de dispositivos de diagnóstico como biosensores y sistemas de liberación de fármacos entre otras muchas aplicaciones.

Debido al gran uso de la misma, últimamente ha surgido una disciplina relacionada principalmente con su potencial en la salud, esta lleva el nombre de nano medicina: Es la aplicación de la nanotecnología mencionada anteriormente, pero para su uso en contra de bacterias, virus o enfermedades como el cáncer[40] entre otros.

1.2 Nanomateriales

Como vimos en el punto anterior, para ser considerada nanotecnología se deben cumplir ciertas dimensiones específicas, una de las dimensiones del material debe estar en el rango de 1 a 100nm, y dado que todos los objetos tienen 3 dimensiones, existen materiales que cumplan con este requisito de las tres dimensiones (0D), otros que solo en dos dimensiones(1D) y otros en una dimensión (2D), lo que nos lleva a tener diferentes tipos de estructuras o nanomateriales[41,42].

La figura 3 muestra diferentes nanomateriales tomando el carbono[9] como base, un ejemplo de nanomaterial(0D) son los puntos de carbono (Cdots)[43] que se consideran partículas discretas y cuasi esféricas con un tamaño de menos de 10 nm, un ejemplo de un nanomaterial(1D) es un nanotubo de carbono[44], de una o más paredes , y un ejemplo de un nanomaterial(2D) es el grafeno[45], que es una sola capa de átomos de carbono en una estructura y en el cual solo una de las 3 dimensiones es a escala nano.

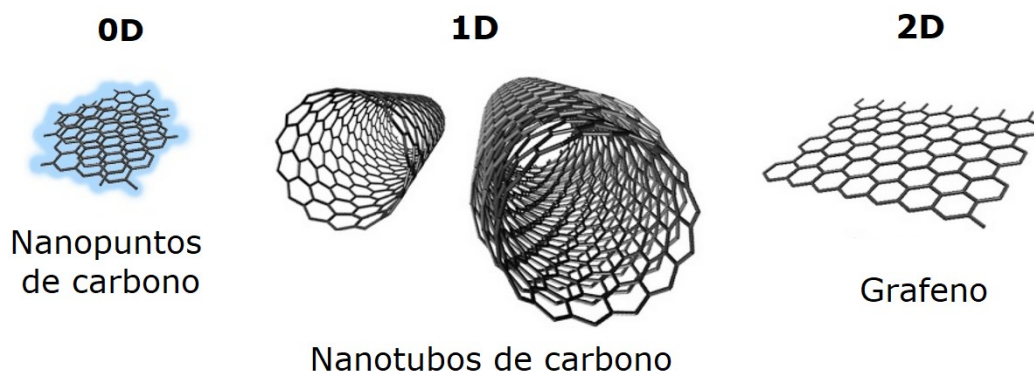


Figura 5. Tipos de nanomateriales: (0D)Nanopartículas, (1D)Nanotubos y (2D)nano hojas .

1.3 Nanopartículas

Las nanopartículas se encuentran ampliamente en la naturaleza y son objeto de exploración en muchas ciencias. Al estar en la transición entre los materiales a granel y las estructuras atómicas o moleculares, a menudo revelan fenómenos nuevos que no se han visto a otras escalas. Las nanopartículas en grandes rasgos se componen de tres capas, (1) la capa superficial, que puede ser funcionalizada (dar cierta propiedad), (2) La capa exterior, que puede ser un material químicamente diferente del núcleo, y (3) el núcleo, que es esencialmente la porción central de las nanopartículas y generalmente se refiere a las nanopartículas en sí [46].

Las nanopartículas se pueden clasificar de acuerdo con su tamaño, forma y tipo del material[47]. En cuanto el tamaño, debido al tamaño específico que deben tener debajo de los 100nm en todas sus dimensiones solo cabe resaltar que a las nanopartículas pequeñas generalmente se llaman nanoclusters[48]. Si se busca clasificarlas según su forma estas se pueden clasificar en dos tipos generales: esféricas y no esféricas (prismas, cubos, varillas, etc.), estas últimas exhiben propiedades como la anisotropía, que quiere decir estas propiedades dependen de la forma y del tamaño (tanto químicas como físicas)[49]. En cuanto al material de las nanopartículas para su clasificación se tiene las que son en base a carbono (fulerenos), metálicas (Au, Ag, Cu), cerámicas (óxidos, carburos, fosfatos), semiconductoras (ZnS, CdS, ZnO), poliméricas (polihidroxialcanoato) y base de lípidos (moléculas lipofílicas)[50].

Aunque también se pueden clasificar dependiendo de su aplicación, como en el diagnóstico o la terapia frente a la investigación básica, o puede estar relacionada con la forma en que se produjeron.

Igualmente existe el diseño de nanopartículas, caracterizadas por sus materiales de composición, tamaño, forma, flexibilidad y propiedades de la superficie, además la elección del material impacta de varias propiedades.

1.3.1 Nanopartículas de CuO

El cobre (Cu) es uno de los metales comunes en la tierra, por lo que ha tenido gran aplicación en la historia de la humanidad por esta misma abundancia y también por lo maleable que es para hacer herramientas de todo tipo[51], aunque sus principales ventajas en aplicaciones modernas son su bajo costo por su buena abundancia y su buena conductividad que pueden en algunos casos sustituir a elementos como la plata (Ag) y el oro (Au) en esta propiedad[52].

A pesar de tener cierta abundancia, generalmente se puede encontrar en compuestos de compuestos de cobre (II), de los cuales los que tienen un valor comercial son el óxido cúprico (CuO), el cloruro cúprico (CuCl₂) y el sulfato cúprico (CuSO₂). De esto tres el CuO es el que más aplicaciones tiene en nanotecnología[53].

El óxido cúprico (CuO) es un óxido metálico que cuando está a nivel macro es un polvo negro que se produce usando minerales mixtos de óxido de cobre a una temperatura de 1,000 ° C. En estado macro este se emplea como pigmento para vidrios, esmaltes de porcelana y gemas artificiales. Las aplicaciones más avanzadas a nivel macro es cuando se utiliza como agente desulfurante para gases de petróleo y como catalizador de oxidación[54].

El uso de este material a escala nanométrica, se da principalmente como nanopartículas de óxido cúprico (CuO NPs) y

esta tiene gran importancia debido a su bajo costo de producción, además buena potencia antibacteriana y antifúngica[55], actividad catalítica y propiedades eléctricas (tiene energía de banda prohibida estrecha y se puede utilizar como semiconductor de tipo p[56]), térmicas, magnéticas y mecánicas únicas.

1.3.2 Nanopartículas de SiO₂

El silicio(Si) y el oxígeno(O) son los dos elementos más abundantes en la corteza terrestre. El silicio se encuentra comúnmente en la naturaleza como arena en forma de mineral de cuarzo. Además, debido a su gran abundancia, existe en muchas formas diferentes que pueden ser tanto materiales cristalinos como amorfos. El silicio puede ser encontrado en la naturaleza en diferentes formas: minerales, pedernal, jaspe y ópalo[57]. Cuando el silicio y el oxígeno se mezclan con metales reactivos, el resultado es una clase de minerales llamados silicatos, que incluye granito, feldespato y mica. Las principales aplicaciones de la sílice son industriales como ingrediente clave en ladrillos, concreto y vidrio[58].

1.5 Nanotecnología en el tratamiento de aguas residuales

La aplicación de la nanotecnología en el tratamiento de aguas residuales se basa en la utilizamos de nanomateriales, aunque la mayoría de las veces son nanopartículas, para el tratamiento de las aguas residuales. El aumento de los seres humanos en el mundo genera un incremento en la urbanización y la industrialización, esto tiene efectos positivos y negativos. Entre los negativos podemos encontrar el calentamiento global, el cambio climático, la contaminación ambiental y, tal vez el que más impacto tenga en el futuro, el deterioro de la calidad del agua. De toda el agua potable en el mundo solo el 1% del agua dulce es accesible para beber, por lo que es fundamental cuidar el agua que se tiene, pero sobre todo hacer todo lo posible para volver a hacer potable el agua residual que se contamina por los procesos de la urbanización y la industrialización.

Aplicando el conocimiento humano sobre la ciencia, en específico el uso de la nanotecnología de la que ya hemos visto tiene muchas y excelsas propiedades la cuales sin lugar a dudas puede brindar una gran ayuda para el cuidado, aprovechamiento y reutilización del agua potable[59]. Varios nanomateriales pueden ser usados en el procesamiento de aguas residuales, como por ejemplo nanopartículas de TiO_2 o ZnO , membranas de nano cables, nanotubos de carbono, nano polvo submicrónico, nanopartículas magnéticas, etc.

La aplicación de la nanotecnología en el tratamiento de aguas residuales es muy viable por la siguiente característica de los nanomateriales: a) área de superficie altamente específica, b) disolución rápida, c) alta reactividad, d) fuerte absorción de

nanopartículas, todas estas características son utilizadas para una purificación eficiente del agua.

1.5.1 Fuentes y composición de las aguas residuales

Existen dos fuentes principales de aguas residuales: fuentes residenciales y no residenciales. Las aguas residuales residenciales son los productos de desecho descargados por los materiales alimenticios no digeridos en el cuerpo esta se diluyen aproximadamente en un 99%. Además del agua, las aguas residuales también contienen aproximadamente un 1% de partículas sólidas que se pueden clasificar en orgánicas e inorgánicas[60]. Los materiales orgánicos de aguas residuales son carbohidratos, proteínas y lípidos, mientras que los materiales inorgánicos incluyen sedimentos, sales y metales.

Las aguas residuales no residenciales son los desechos liberados de las operaciones comerciales, industriales y agrícolas, estas son las que están muchos más contaminadas y es en estas aguas donde se requiere un mayor trabajo para que pueden ser reutilizadas. Diferentes tipos de sectores comerciales o industriales son responsables de los diversos componentes de las aguas residuales. De estos sectores los que más genera aguas contaminación el agua son: 1) las industrias textiles que liberan principalmente tintes y productos químicos sintéticos, 2) el sector agrícola tiene aguas residuales con muchos pesticidas, insecticidas y fertilizantes.

1.5.2 Colorantes en aguas residuales

Los colorantes usados en la industria textil son uno de los principales contaminantes a eliminar de las aguas residuales, esto porque muchos colorantes son tóxicos y además por su gran uso, toneladas de estos tintes son liberadas durante las operaciones de teñido y acabado en el sector textil, esto colorantes liberados industrialmente plantean riesgos ambientales porque estos son venenosos y pueden causar efectos cancerígenos, mutagénicos entre otros efectos perjudiciales como por ejemplo dañar al cerebro, el sistema nervioso central y el sistema reproductivo de los humanos[61].

Los colorantes se pueden dividir en 2 tipos de colorantes, lo catiónicos y los aniónicos. Los colorantes aniónicos dependen de un ion negativo, llamados también colorantes ácidos. Los colorantes ácidos tienen buena solubilidad en agua. El principal efecto perjudicial en los seres humanos se debe a que poseen ácidos sulfónicos.

Los colorantes catiónicos llevan una carga positiva en su molécula, son solubles en agua. Se encuentran en varios tipos de colorantes, principalmente en colorantes azoicos y en tintes de metano, diversos colorantes policarbocíclicos y solventes. Los colorantes básicos son altamente visibles y con alto brillo e intensidad de colores. Los colorantes catiónicos se utilizan mucho para modelo en estudios de adsorción de colorantes de los cuales los más usados son: el azul de metileno, el azul básico y el rojo básico.

El colorante catiónico más usado es el azul de metilo (MB) que no solo se usa como colorante sino también se usa como desinfectante en otros colorantes, cauchos, productos farmacéuticos y pesticidas. Este tiene un peso molecular de 373,9 g/mol y una

longitud de onda máxima de 660 nm. Su fórmula molecular es $C_6H_{18}N_3SC$.

Las nanopartículas de óxido metálicos son de las más usadas para degradación del azul de metileno, como las de óxido de hierro[62], el óxido de cobre[63] o el uso de óxido de zinc para eliminarlo de aguas residuales[64]. El porcentaje de degradación del colorante se calcula mediante el valor de absorbancia a 660 nm usando la ecuación 1:

$$\eta = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100$$

donde η = % de degradación, C_0 es la concentración inicial de la solución colorante y C_t es la concentración de la solución de colorante después de la degradación[64].

1.5.3 Tratamiento de aguas residuales con nanotecnología.

En general, la aplicación de la nanotecnología en el tratamiento de aguas residuales se lleva a cabo a través de cinco pasos;

1. Absorción

El primer paso o el paso de absorción se realiza para pulir las aguas residuales, que pueden eliminar sustancias orgánicas o inorgánicas. La cinética de absorción, la falta de selectividad y el sitio activo son los factores que afectan la eficiencia de los adsorbentes. Los nano adsorbentes basados en carbono tienen las propiedades deseables de los nanomateriales, como una alta área de superficie específica, sitios de adsorción altamente accesibles, química de superficie sintonizable y fácil reutilización. El nanotubo de carbono se utiliza en la preconcentración o detección de contaminantes.

Del mismo modo, los óxidos metálicos a nano escala tienen una alta área de superficie específica, una distancia de difusión de partículas corta, más sitios de adsorción, compresibles sin una reducción significativa del área superficial y propiedades de reutilización suaves. En el filtro de medios de absorción y los reactores de lodo, se aplican estas partículas. Otro nanomaterial representativo son las nanofibras con una estructura núcleo-capa, que permite propiedades como la química de la superficie adaptada para adsorción selectiva y el núcleo reactivo para la degradación. Los nano adsorbentes pueden mezclarse rápidamente, lo que facilita el proceso de transferencia de masa. También se han usado para la eliminación de arsénico, demostrado ser más económicos que otras técnicas. Aunque el uso principal que se les da a los nano adsorbentes es para la eliminación o degradación de colorantes[64]

2. Membranas

Las membranas son barreras físicas que pueden separar los solutos de los solventes por su tamaño. Y como las aguas residuales contienen varios materiales sólidos con una dimensión diferente, los procesos que usan membranas para purificar el agua de manera más eficiente con menos uso de tierra y productos químicos, un alto nivel de automatización y un diseño flexible. Los nanomateriales representativos para su uso en membranas son zeolitas nanométricas, nanopartículas de Ag, nanotubos de carbono, y nano-magnetita.

Las zeolitas nanométricas se utilizan en forma de película delgada de alta permeabilidad, ya que tienen propiedades como tamiz molecular[65]. Las membranas pueden utilizar nanopartículas de Ag, que tiene una actividad antimicrobiana intensa y de amplio espectro y baja toxicidad para los humanos. Del mismo modo, los nanotubos de carbono tienen propiedades como la actividad antimicrobiana, con diámetro pequeño, alta estabilidad mecánica y química. La nano-magnetita puede usarse en membranas reactivas nanocompuestas de película delgada de alto rendimiento y tecnologías de ósmosis directa. La nano-magnetita tiene una superficie química sintonizable además de ser superparamagnética.

3. Fotocatálisis

Para la eliminación de contaminantes peligrosos y organismos patógenos, se utiliza el proceso de fotocatálisis. Es un proceso de oxidación catalítica que tiene la principal limitación de una cinética lenta.

Uno de los nanomateriales más usados es el TiO_2 por su actividad foto catalítica en UV, baja toxicidad humana, alta estabilidad y bajo costo. El fotocatalizador de TiO_2 se puede utilizar para mejorar la cinética de reacción foto catalítica y ampliar el rango de fotoactividad[66]. Otro nanomaterial que se pueden usar son los derivados de fullerenos los cuales tienen actividad foto catalítica en el espectro solar y alta selectividad lo que permite operarse en reactores foto catalíticos, así como en sistemas de desinfección solar para el procesamiento eficiente de aguas residuales.

4. Desinfección y control microbiano

El uso de cloro o desinfectantes de ozono comerciales pueden ser tóxicos para los organismos y su medio ambiente, ya que producen productos venenosos como subproductos de desinfección. Por lo que la nanotecnología plantea un enfoque alternativo que tiene lugar a través de la utilización de la misma. Los nanomateriales como nanoparticulas de Ag, ZnO, TiO_2 , Ce_2O_4 y fullerenos, muestran propiedades antimicrobianas. Estos pueden mejorar la calidad del agua al realizar la desinfección con estas propiedades.

5. Detección y monitoreo

Pero estos se pueden usar diferentes nanomateriales como sensores para detectar cualquier contaminante o patógeno restante en el agua. En este paso, se utilizan algunos nanomateriales como puntos cuánticos, nanopartículas de metales nobles, nanotubos de carbono e incluso nanopartículas magnéticas. La detección óptica y la detección electroquímica, son parte del paso final en el tratamiento de aguas residuales utilizando la nanotecnología.

1.5.4 Adsorción de colorantes de aguas residuales

La adsorción se ha convertido en el enfoque estándar de tratamiento de aguas residuales porque es simple y directo, fácil de ampliar y eficaz para eliminar trazas de contaminantes del agua[67]. La recuperación de colorantes junto con la reutilización de los adsorbentes varía dependiendo del proceso de adsorción. La distinción entre adsorción y asimilación es que las partículas en adsorción se adhieren a un marco bidimensional, mientras que los átomos en retención entran en una red tridimensional.

La adsorción se clasifica comúnmente como fisisorción o quimisorción en función de la fuerza de la interacción entre el adsorbato y el adsorbente. En general, varios mecanismos que sufren en adsorción incluyen interacción electrostática, interacción π - π , enlace de hidrógeno, complejación y puente catiónico. El mecanismo que ocurre en el proceso bajo consideración depende de la propiedad del contaminante o colorante, y de las moléculas adsorbentes en sí. Además, el proceso de sorción podría seguir más de un solo mecanismo de adsorción.

Quimisorción

La quimisorción ocurre cuando un adsorbato se une covalentemente a un sustrato por intercambio o transferencia de electrones[68]. A pesar de que la quimisorción es menos común que la fisisorción, la amplitud de las interacciones en la quimisorción es sustancialmente mayor. La quimisorción se basa en las fuerzas químicas que existen entre la superficie del líquido y las moléculas de soluto.

Fisorción

La fisorción es un ciclo que ocurre debido a la fuerza intermolecular que existe entre los adsorbatos y los adsorbentes. Se refiere a todas las interacciones electrostáticas débiles, como las potencias dipolo-dipolo y la cooperación Van Der Waals.

Debido a que la potencia de Van der Waals existe entre dos partículas cualesquiera, la adsorción real puede ocurrir en cualquier sustrato fuerte. La adsorción ocurre como resultado de las interacciones intermoleculares, y como resultado, el poder limitante no es excepcionalmente alto, con bajo calor de adsorción y rápidas tasas de adsorción y desorción. La sustancia adsorbida también es más fácil de desorber, lo que la hace parcialmente reversible .

La adsorción física ocurre a partir de una fase fluida pura cuando las interacciones intermoleculares entre las moléculas adsorbentes y de soluto son más fuertes que la fuerza entre las moléculas de soluto mismas.

Como resultado, la reacción de fisorción es exotérmica. Como consecuencia, debido a que no se requiere energía de activación, el proceso se ve facilitado por la disipación de calor y progresa rápidamente. A presión de equilibrio, la cantidad adsorbida debe disminuir a medida que la temperatura aumenta.

1.5.4.1 Isotermas de adsorción

A una temperatura dada, una isoterma es la relación entre las fijaciones de adsorbato en el fluido y la cantidad de adsorción de equilibrio. Las isotermas de adsorción, ayudan en la predicción de asociaciones entre adsorbato y adsorbente durante el ciclo de adsorción. Para un esquema factible de la división de adsorción forzada del soluto de la disposición de masa en un adsorbente, se requiere una representación genuina de la partición de armonía entre las dos etapas. Cuando la cantidad de soluto adsorbido se acerca al total de desorbido, se logra la armonía de la adsorción y el enfoque de la disposición del equilibrio permanece constante.

Se han utilizado varios ajustes de isoterma para representar las características de la adsorción. El instrumento de sorción, las propiedades superficiales y la parcialidad sorbente pueden ilustrarse utilizando las presunciones termodinámicas de condición y fundamento. Existen muchos modelos de adsorción, pero los más usados son el de Langmuir, Freundlich y Temkin, estos se han desarrollado para hacer coincidir los datos exploratorios y predecir el componente de la adsorción (monocapa/multifacetas u homogénea/heterogénea)[69].

Las mediciones de adsorción se clasifican en tres tipos: adsorción compuesta, adsorción real y de partículas. Las isotermas compuestas se ocupan de la adsorción monocapa, las isotermas reales se ocupan de la adsorción multifacética y las isotermas de partículas se ocupan de la adsorción de partículas. Las isotermas de adsorción describen la interacción contaminante-sorbente y, por lo tanto, son críticas para aumentar el uso de adsorbentes. Como consecuencia, el método de isotermas de adsorción puede utilizarse para mostrar la relación entre la capacidad de eliminación del material y la concentración de la solución contaminada.

1.5.4.2 Isoterma de Langmuir

Es el diseño más utilizado para los datos de equilibrio de fisisorción, los supuestos del modelo son:

- a) Cada sitio dinámico sólo acepta un átomo de adsorbato.
- b) Las partículas de adsorbato se adsorben en lugares límite claramente definidos, y la inclusión de inmersión equivale al espacio disponible de estos lugares.
- c) Debido a que las ubicaciones de adsorción son tan idénticas, no hay relación entre los átomos adsorbidos adyacentes (homogéneos).
- d) Todas las ubicaciones deben tener una preferencia comparable por el adsorbato, y no debe haber movimiento de adsorbato en el plano de superficie.

La lógica del modelo actual ignora la comunicación de los átomos adsorbidos, y cada sitio dinámico acepta solo una partícula de adsorbato. El modelo ha sido ampliamente utilizado para describir los procesos de adsorción en una variedad de estudios, para determinar su límite máximo de adsorción. A continuación, podemos ver la versión lineal de esta isoterma, en la ecuación 2:

$$\left(\frac{1}{q_e} \right) = \left(\frac{1}{q_m} K_L C_e \right) + \left(\frac{1}{q_m} \right)$$

donde q_e (mg/g) es la cantidad de adsorbato adsorbido por unidad de peso de adsorbente, C_e (mg/L) es la concentración de adsorbato no absorbido en solución en equilibrio, K_L (L/g) es la constante de equilibrio de Langmuir, y q_m es la capacidad de saturación monocapa oretical.

1.6 Síntesis de nanopartículas

Para obtener nanopartículas o nanomateriales con la forma, el tamaño y las propiedades buscadas, se consideran dos principios de síntesis: de arriba hacia abajo y de abajo hacia arriba, que difieren en grados de calidad, velocidad y costo[70]. Estos dos principios se pueden a su vez clasificar en métodos físicos, químicos y biológicos[71], en la figura 6 se muestran estos 3 métodos.

La forma (Top-Down) empieza del material en bruto hasta conseguir material con dimensiones nanométricas. Esto se puede lograr mediante el uso de técnicas avanzadas como la ingeniería de precisión y litografía que han sido desarrolladas y optimizadas por la industria durante las últimas décadas. La litografía implica el modelado de una superficie a través de la exposición a la luz, iones o electrones, y la deposición de material sobre esa superficie para producir el material deseado. La principal desventaja de este enfoque son los defectos de la superficie del material, que pueden afectar las propiedades de las nanopartículas metálicas[72].

En el enfoque de abajo hacia arriba (Bottom-Up), las nanopartículas se forman primero y luego se ensamblan en el material final. Esto se refiere a la síntesis o construcción de nanopartículas o nanoestructuras desde abajo: átomo por átomo o molécula por molécula por métodos físicos o químicos utilizando la manipulación controlada del autoensamblaje de átomos y moléculas. El principal beneficio del principio de "abajo hacia arriba" es la oportunidad de obtener nanopartículas metálicas de muchos elementos con una composición química uniforme[73].

Los métodos físicos operan principalmente de arriba hacia abajo estrategia en la que los materiales a granel se descomponen sistemáticamente poco a poco para producir nanopartículas finamente divididas. Los métodos físicos se basan en la presión mecánica, eléctrica y técnicas de energía de radiación, fusión, evaporación o condensación para producir nanopartículas. Los ejemplos incluyen condensación de vapor, aerosol, ablación láser, bolas de alta energía, condensación de gas inerte y trituración mecánica [74].

Los métodos químicos implican el uso de sustancias orgánicas e inorgánicas, como pueden ser el citrato de sodio, hidrógeno elemental, borohidruro de sodio, hidracina, dimetilformamida y ascorbato como agentes reductores para la síntesis de las nanopartículas. El método Sol-gel, hidrotermal, deposición de vapor, sonoquímica, micro emulsión y polioles son las técnicas químicas comúnmente utilizadas[75].

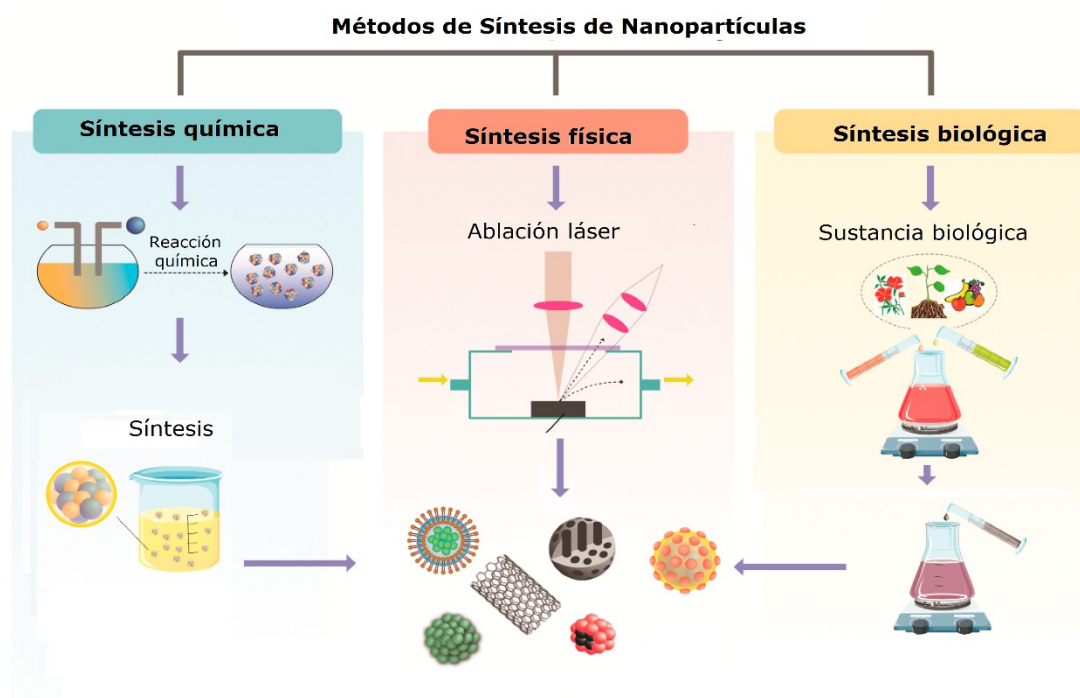


Figura 6. Métodos de síntesis de nanopartículas.

1.6.1 Métodos biológicos

Un método biológico o como también se puede llamar síntesis verde o química verde debe ser simple, ecológico, de un solo paso, eficiente a nivel molecular, utiliza materias primas renovables y ofrece el máximo rendimiento. Además, la química verde requiere un mínimo de energía y embalaje, es segura, reciclable y totalmente biodegradable por los microorganismos.

Los métodos de síntesis sostenibles y respetuosos con el medio ambiente que se utilizan en química verde para prevenir la formación de subproductos tóxicos[56]. Diferentes materiales biológicos como extractos de plantas, algas, hongos, bacterias, etc., se utilizan en la síntesis verde de nanopartículas de metal y óxido de metálicos[77]. El uso de extractos de plantas busca facilitar la obtención de nanopartículas a gran escala [78]. Varios factores (pH, presión, temperatura, tipo de solvente) afectan la síntesis verde, sin embargo, el papel clave es el de los fitoquímicos[79], que se presentan en extractos de plantas (raíces, hojas, tallos, frutos). Estos componentes son los que reducen sales metálicas a nanopartículas metálicas.

1.6.2 Plantas para la síntesis verde de nanopartículas

El uso de extractos de plantas en la química verde llama la atención como métodos simples, efectivos, baratos y factibles para obtención de nanopartículas[80]. Se pueden utilizar varias plantas para la reducción y la estabilización de nanopartículas metálicas durante la síntesis. Muchos investigadores utilizan la síntesis verde para obtener nanopartículas de óxido metálicos mediante extractos o infusiones de plantas para dar diversas aplicaciones a estas nanopartículas[81].

Parámetros tales como la temperatura, pH, concentración de sales metálicas, tipos y concentraciones de los fitoquímicos afectan la estabilidad y la tasa de formación de las nanopartículas. Estos compuestos biológicamente activos que se encuentran en las plantas que debido a la presencia de grupos funcionales de los mismos son capaces de reducir los iones metálicos. Amidas, ácidos carboxílicos, aldehídos, cetonas, azúcares, terpenoides y flavonoides se encuentran entre los fitoquímicos esenciales, que son responsable de la biorreducción de las nanopartículas[82], en la figura 7 se muestran los fitoquímicos más comunes de las plantas.

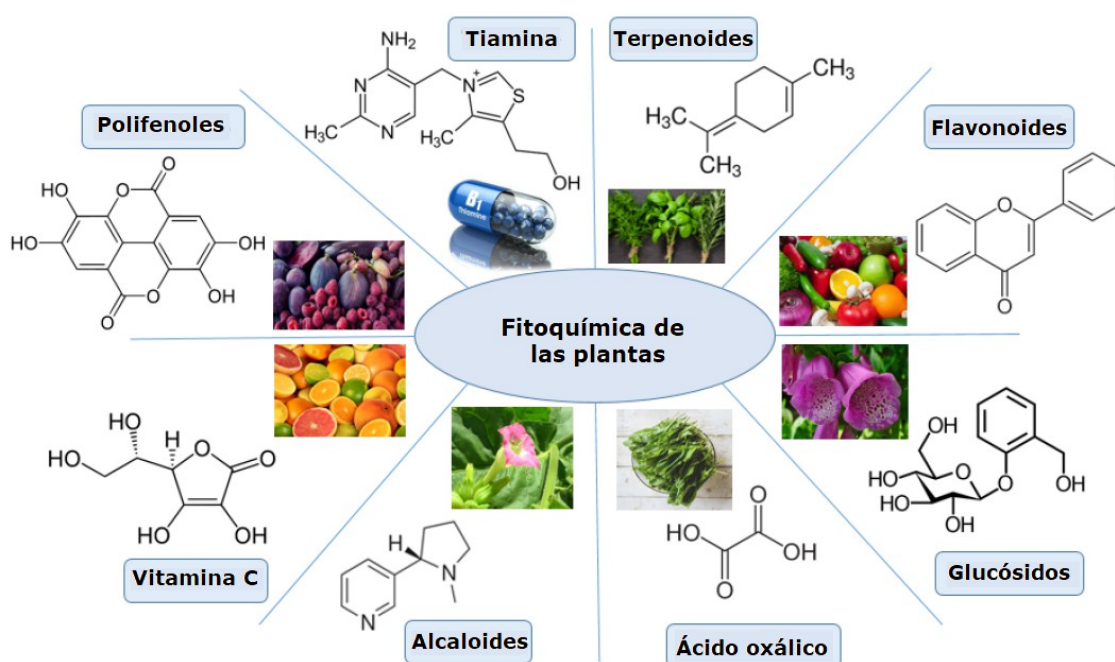


Figura 7. Fitoquímica de las plantas

Tal vez la principal ventaja de la química verde para la síntesis de nanopartículas, es el uso local y único que se puede dar a las plantas de cierto territorio porque la variedad de fauna y flora varía considerablemente de lugar a lugar, considerando la diferencia simple de vivir en alguna jungla o un desierto, como por ejemplo la síntesis de nanopartículas metálicas de plantas medicinales del sur de África y

sus aplicaciones biológicas que hizo Aboyewa[83]. Otra ventaja es que ciertos cultivos se desarrollan dependiendo del clima, como lo es la papaya en climas tropicales y debido a su gran abundancia puede ser utilizada fácilmente para este tipo de síntesis[84].

1.6.3 Síntesis Nanopartículas de SiO₂

Las nanopartículas de SiO₂ se pueden preparar mediante dos métodos principales, el proceso de Stober[85] (utilizando un precursor de orto silicato de tetraetilo), la síntesis verde [86](aunque esta se combina con la técnica de combustión, que es la quema a alta temperatura de los reactivos[87]). El reactivo que comúnmente es usado para sintetizar las nanopartículas de SiO₂, es el químico orgánico llamado TEOS(orto silicato de tetraetilo)[88] , muy caro y altamente tóxico en la naturaleza, además de requerir atmósferas controladas tanto para los reactivos como al momento de hacer la síntesis, lo que lleva a altos costos de producción, alto consumo de energía y riesgos ambientales.

Una alternativa para evitar el uso del TEOS para la síntesis de SiO₂, es el proceso sol-gel[89] que involucra la formación de una suspensión coloidal (sol) y una gelificación del sólido para formar una red en una fase líquida continua (gel). Los parámetros que afectan los productos sol-gel son la concentración de agua, la temperatura y el catalizador que influye significativamente en el tiempo para llegar a un gel. Esta síntesis química se puede usar para la producción de grandes volúmenes de nanomateriales. Las aplicaciones del proceso sol-gel se derivan de las diferentes formas obtenidas directamente del estado gel y con la variación de los parámetros del proceso[90].

1.7 Técnicas de caracterización

1.7.1 Difracción de rayos X

Para determinar las propiedades estructurales se usa la técnica de difracción de rayos X por el método de polvos, con esta técnica se puede obtener la estructura cristalina, fases, tamaño de cristal, etc[91]. Los patrones de difracción de rayos X fueron obtenidos utilizando un difractómetro, Rigaku MiniFlexII utilizando la radiación del $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$).

Los valores de los tamaños de partícula se determinan por la ecuación de Scherrer(ecuación 3), la cual establece que el tamaño de grano es inversamente proporcional al ancho medio del pico máximo de difracción y al coseno del ángulo del pico máximo:

$$D = \frac{K\lambda}{B \cos(\theta_B)}$$

Dónde:

D: es el tamaño de partícula (nm)

K: es un factor de forma (0.9)

λ : es la longitud de onda usada por el equipo (nm)

B: es el ancho medio del pico máximo

θ : es el ángulo correspondiente con el pico máximo

En cuanto a muestras con ausencia de fases cristalinas, por lo general, el contenido de fase amorfa es proporcional al área bajo el halo de difracción, siendo el caso del SiO_2 , pero no todas las fases amorfas producen halos de difracción.

1.7.2 Espectroscopia de ultravioleta-visible

Las nanopartículas al ser mucho más pequeñas que las longitudes de onda de la luz visible (400-700 nm), no se pueden analizar con microscopios ópticos ordinarios, lo que requiere el uso de equipos de caracterización especial. Uno de los más usado para este tipo de materiales es el espectrofotómetro, que es un instrumento que se encarga de medir la intensidad de la luz que es transmitida o absorbida al pasar por un medio, en cuanto a su uso en nanotecnología, se puede decir que mide la cantidad de energía que puede absorber un nanomaterial en función a la longitud de la onda que transmite un haz radiante. En ese sentido, se debes conocer la magnitud de las ondas, así como la relación que éstas tienen con los valores de la fotométrica.

Por lo que para determinar las propiedades ópticas de las nanopartículas se utiliza un espectrofotómetro UV-Vis o como también se puede llamar espectroscopia ultravioleta-visible, con lo cual podemos conocer la absorbancia de las nanopartículas en el rango de longitud empleado, pudiendo determinar con estos datos el porcentaje de degradación de algún colorante en una solución o en el caso más común que es la caracterización de las nanopartículas sobre todo metálicas, debido a que cuando se usa la espectroscopia UV-Vis en este tipo de materiales muestra diferentes bandas de absorción, estas bandas son dependientes del tipo de nanopartículas metálicas con la que se esté trabajando y te puede dar una idea clara del tipo de material[92]. Las propiedades ópticas de las nanopartículas fueron medidas usando un Espectrofotómetro Thermo SCIENTIFIC EVOLUTION 600.

1.7.2.1 Ley de Beer-Lambert

Como vimos en el punto pasado un espectrofotómetro basa su funcionamiento en la intensidad de la luz que sale de una muestra y esta se compara con la intensidad de la luz que incidió en esa muestra, con esa información se puede calcular la transmitancia o absorbancia. Para poder obtener esta información este equipo usa el principio de la ley de Beer-Lambert, la cual a su vez se puede usar para determinar la concentración de soluto en una disolución a partir de la cantidad de luz que absorbe el soluto cuando un haz de luz atraviesa la muestra, la ecuación 4 explica la ley de Beer-Lambert, que es la siguiente:

$$\frac{I_1}{I_0} = 10^{-\alpha \cdot \ell} = 10^{-\varepsilon \cdot \ell \cdot c} = 10^{-A}$$

Donde:

- A la cantidad de luz absorbida.
- I_1 es la intensidad luminosa saliente.
- I_0 es la intensidad luminosa entrante.
- ε es coeficiente de extinción.
- ℓ es la longitud atravesada por la luz en el medio.
- α es el coeficiente de absorción.
- c es la concentración de la sustancia que absorbe la luz.

A partir de la ecuación 3 se obtiene otras dos ecuaciones, la ecuación 5 y 6

, para calcular la absorbancia del material:

$$A = \alpha \cdot \ell = \varepsilon \cdot \ell \cdot c \quad A = -\log \frac{I_1}{I_0}$$

Para que la información obtenida de estas ecuaciones sea válida usando la ley de Beer-Lambert, se deben cumplir seis condiciones[93]:

- El medio absorbente debe ser homogéneo.
- Si hay más de una sustancia absorbente, estas deben actuar de manera independiente.
- El medio absorbente no debe dispersar la radiación. La luz solo puede traspasar la sustancia o ser absorbida por ella.
- La luz incidente debe estar formada por rayos paralelos, de manera que cada rayo atraviese la misma longitud de medio absorbente.
- La radiación incidente debería ser monocromática, esta debe estar formada por ondas electromagnéticas de una sola longitud de onda.
- La luz incidente no debe influir en los átomos o moléculas del medio absorbente.

1.7.3 Microscopia electrónica de transmisión (TEM)

Es una técnica de microscopia que usa la interacción entre una corriente uniforme de haz de electrones y un material. Cuando el electrón llega a la muestra, parte de los electrones se transmiten y la magnitud de la interacción depende de varios factores, como el tamaño, la densidad de la muestra y la composición elemental. La imagen final se construye con la información adquirida de los electrones transmitidos, en la figura 8 se puede ver el funcionamiento básico de esta técnica.

El TEM es una de las técnicas que más usadas para analizar el tamaño y la forma de las nanopartículas, ya que proporciona no solo imágenes directas de la muestra, sino también la estimación más precisa de la homogeneidad de las nanopartículas[94]. Sin embargo, se deben considerar algunas limitaciones al usar esta técnica, como la dificultad para cuantificar un gran número de partículas o imágenes engañosas debido a los efectos de orientación.

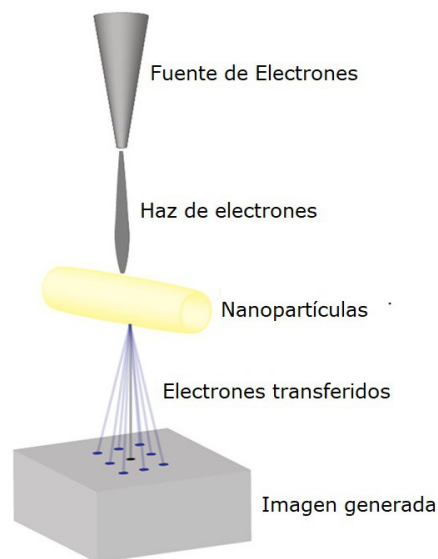


Figura 8. Descripción simple del funcionamiento de la técnica microscopia electrónica de transmisión

Capítulo 2: Síntesis de nanopartículas de CuO a partir de mena de mina de cobre usando desechos de papaya

2.1 Introducción

México es una región con gran cantidad de recursos, de todo tipo ya sea en términos de biodiversidad o materiales en bruto, de estos últimos se puede descartar tierras raras o metales preciosos, como plata o cobre, México es el primer productor mundial de plata y el séptimo de cobre[95]. Estos materiales se obtiene mediante minería, por lo que en México existe una gran industria que se dedica a esto, a pesar de esto existe poca investigación sobre la aplicación de la nanotecnología para obtener materiales a escala nanométrica partiendo directamente del material de mina, buscando ampliar el uso de la nanotecnología, basándose en gran número de aplicaciones que puede tener la misma, como el uso de nanopartículas en electrónica[96], en catálisis heterogéneas de alta eficiencia[97] o aplicaciones de nanopartículas en diferentes formas como puede ser nanopartículas de óxido de cobre como nano lubricante[98], material antihongos[99] o antimicrobial [100], o no solo como nanopartículas también como nanomaterial, como nano hojas de óxido de cobre en aplicaciones fotovoltaicas[101].

La idea principal es utilizar materiales extraídos directamente de la mina para la síntesis de nanopartículas es una gran oportunidad porque hay muy poca o casi nada de investigación en esta área, para crear un nuevo mercado tanto para las empresas mineras como para las aplicaciones que se pueden dar a los nuevos nanomateriales, en este caso, se decidió utilizar material de una mina de cobre para sintetizar nanopartículas de óxido de cobre.

2.2 Hipótesis

Mediante el método biológico de síntesis que es la química verde y a partir de mena de una mina de cobre es posible formar nanopartículas de CuO con estructura cristalina definida y un tamaño de partícula específico.

2.3 Objetivo específico

Preparar y caracterizar nanopartículas de CuO utilizando mena de una mina de cobre como reactivo para la síntesis y usando un método no convencional como síntesis, un método biológico, la química verde para la cual se usará papaya (*Carica papaya*) en combinado con la combustión para su obtención.

2.4 Experimentación

2.4.1 Síntesis de $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ a partir de polvos de piedra de mineral de cobre

Se obtuvo una piedra de una mina mexicana de mineral de cobre, la cual se fragmentó hasta polvos con un tamaño máximo de partícula de 1cm de diámetro, después se pesaron 5 gramos de polvos de piedra de mina, a los que se agrega una solución de 2,5 ml de ácido clorhídrico y 2,5 ml de agua desionizada. Se almacenan en tubos de ensayo y se llevan a ultrasonido durante 30 minutos a una temperatura de 50 °C. Posteriormente, esta muestra se lava en una centrífuga durante un tiempo de 5 min a 2 mil rpm. A la solución final, se agregan 5 ml de etanol y, finalmente, se coloca en el horno a 90 ° C durante 3 horas.

2.4.2 Preparación del extracto de papaya

Los residuos de papaya (*Carica papaya*) se lavaban con agua y luego se cortaban en trozos pequeños. Se pesaron 30 gramos de cáscara de papaya y se agregaron 45 mL de agua desionizada para preparar el extracto, que se mezcló en un vaso de 100 mL a una temperatura de 70 °C durante 20 min. La solución amarilla que se formó se filtra para que haya una solución final que se utilizará para la síntesis de nanopartículas.

2.4.3 Síntesis de nanopartículas de CuO

Se utilizaron 10 mL de extracto de papaya a los que se añadieron 0,25 gramos de $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ todo en constante agitación, las soluciones se calentaron a 70 °C durante 30 min pasando de un verde claro a un verde oscuro y una consistencia viscosa, después se dejó enfriar a temperatura ambiente para ser depositado en un mufla y ser calcinado a 450 °C durante 2 horas, para finalmente obtener un polvo de color marrón negruzco que se molió en un mortero y se lavó con agua destilada hasta que solo quedó un polvo negro.

2.5 Resultados

2.5.1 Espectroscopia de absorción atómica de polvos de piedra

Uno de los análisis más comunes en la minería de rocas o polvo es el análisis químico llamado espectroscopia de absorción atómica [101]. Este se usó en una muestra de roca que como se puede ver en la Figura 9, la cual fue molida para obtener el polvo de la sal de cobre ($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) para las nanopartículas de CuO .



Figura 9. Mineral de cobre.

Buscando conocer el contenido de cobre del polvo obtenido al moler las piedras, los datos obtenidos por espectroscopia de absorción atómica se muestran en la tabla 1.

Tabla 1. Espectroscopia de absorción atómica de polvos de piedra.

Compuesto	%
SiO ₂	70.53
Al ₂ O ₃	9.58
Cu	4.66
Na ₂ O	3.42
Fe ₂ O ₃	2.56
MgO	2.42
Otros	6.83

En la tabla anterior podemos ver que la mayor parte del material en polvo es SiO₂ y Al₂O₃, el porcentaje de cobre es casi un 5%, lo suficiente para formar la sal para su uso posterior en alguna síntesis.

2.5.2 Estructura de los polvos de piedra

El patrón de difracción de rayos X obtenido por el método de polvos de mineral de roca se muestra en la Figura 10, en donde se pueden observar reflexiones hkl características de los ángulos 20.9 7 26.7, las cuales corresponden al eje hexagonal del sistema cristalino 00-046-1045 [102] que en la base de datos JCPDS se identifica como dióxido de silicio y está principalmente en forma de cuarzo.

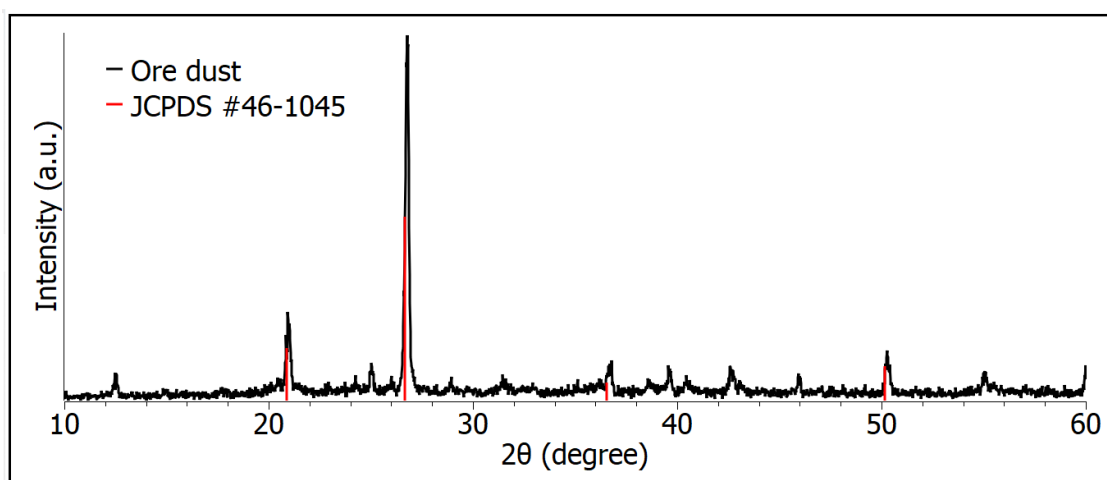


Figura 10. Patrón de difracción de rayos X de cuarzo SiO₂.

2.5.3 Estructura de $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ a partir de polvos de piedra de Cu

La muestra XRD del polvo de cobre verde que se sintetizó utilizando ácido clorhídrico (HCl) con el polvo de piedra de Cu se puede ver en la Figura 11. En este caso, todos los picos obtenidos en la muestra XRD están bien emparejados con la fase de erioalcita ortorrómbica $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ y están de acuerdo con la tarjeta JCPDS (tarjeta no: 76-0569). No se observa ninguna impureza relacionada a ninguna otra fase de Cu como Cu_2O o Cu en el patrón XRD observado. Nuestros resultados XRD confirman la síntesis de $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ puro sin ninguna impureza.

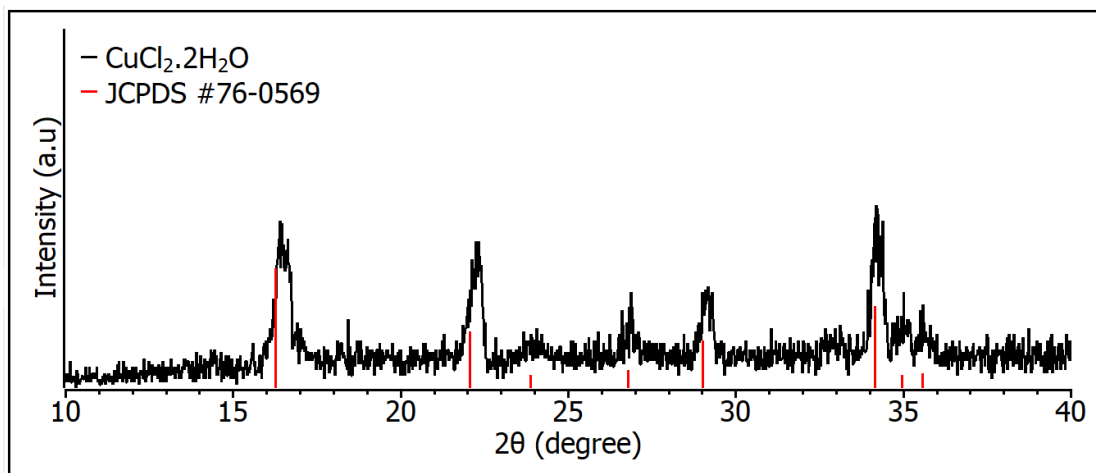


Figura 11. Patrón de difracción de rayos X de $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ a partir de polvos de piedra de Cu

La fase sintetizada $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ coincide con la fase obtenida por Rashad et al [103], sin embargo ellos reportaron utilizar un reactivo químico puro (cloruro de cobre). Y este trabajo comenzó a partir de una roca obtenida de una mina, además, cuando utilizaron el reactivo encontraron trazas de fase sin reaccionar, en el caso del método verde usado en este trabajo este inconveniente no sucedió.

2.5.4 Estructura de nanopartículas de CuO

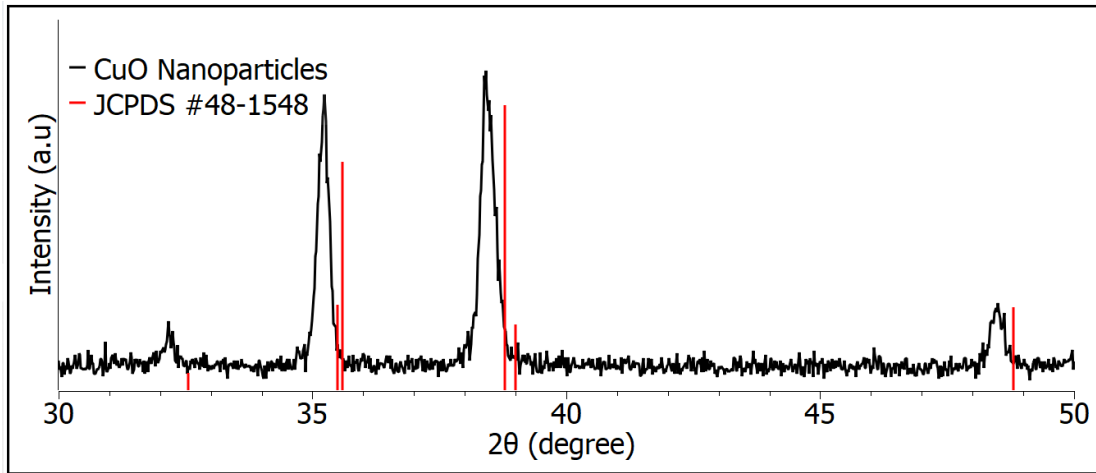


Figura 12. Patrón XRD de óxido de cobre estándar (JCPDS # 48-1548) CuO prístino

Se puede ver el patrón XRD de nanopartículas de CuO sintetizadas utilizando piedras de mina en la Figura 12. Aunque se muestra un pequeño desplazamiento en el ángulo de difracción, esto debido a que el parámetro de la red cambio por diferencias entre el radio iónicos del oxígeno y del cobre, a pesar de esto todos los picos obtenidos en el patrón XRD están bien emparejados con las reflexiones hkl que indica la fase monoclinica de cristales a granel de CuO y son bien consistentes con la tarjeta JCPDS (048-1548).

Estos resultados XRD son consistentes con los datos de la tarjeta JCPDS estándar [104,105] y confirman la estructura monoclinica del CuO sintetizado. No se detectaron reflexiones adicionales de fases secundarias e impurezas incontroladas en los patrones XRD. Esta síntesis indica una pureza razonablemente alta de las muestras obtenidas, que son monofásicos y contienen solo el CuO, como Diachenko et al. [106], formaron películas delgadas de CuO, pero usan una técnica más controlable para obtener muestras de alta pureza.

El tamaño de la partícula se calculó utilizando la ecuación de Debye-Scherrer [107,108] considerando el punto de intensidad más alto y el análisis cuantitativo de fase utilizando la forma de relación de intensidad de orientación de las nanopartículas, este tamaño se presenta en la tabla 2.

Tabla 2. Determinación del tamaño D de nanopartículas de CuO utilizando la ecuación de Debye-Scherrer.

2θ grados	Cos θ	D (nm)
38.43	0.92	20.55

Las nanopartículas de CuO preparadas por Okpara et al [109] a partir de los extractos acuosos de la fruta *Solanum macrocarpon* utilizando los métodos convencionales de calentamiento e irradiación por microondas, calcularon tamaños cristalinos promedio utilizando la fórmula de Debye-Scherrer para sus NPs de CuO fundados en $19.08 \pm 2.01\text{nm}$ y $32.06 \pm 3.61\text{nm}$ respectivamente, resultados similares. El mecanismo de formación comienza a partir de la combinación de extracto de cáscara de fruta y la solución de sal metálica, lo que conduce a la formación de complejos de polifenoles con iones Cu^{2+} , y la reducción se completa para generar NPs de CuO. Los átomos metálicos de Cu se oxidan aún más por el oxígeno atmosférico, lo que resulta en NP de CuO estables. La nucleación de las NPs de CuO sintetizadas promueve el crecimiento del material[110], como se muestra en la Figura 13.

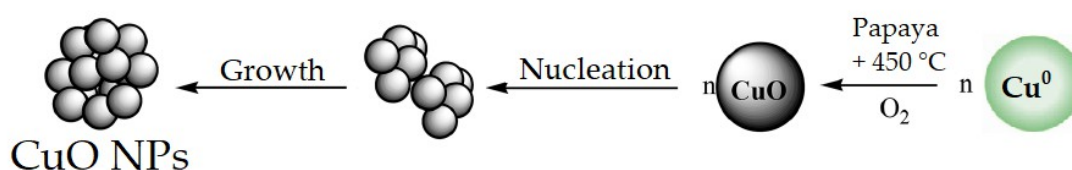


Figura 13. Mecanicismo de formación de NPs de CuO sobre extracto de cáscara de papaya.

2.5.5 Caracterización UV-Vis de nanopartículas de CuO

Las NPs de CuO tienen un espectro característico en el rango de 200-300 nm [111]. La síntesis de las NPs de CuO fue confirmada por una absorción máxima notable a 265 nm debido a una resonancia de plasmón superficial de las mismas, podemos ver esto en la figura 14. Wisam et al. [112] usando extracto de hoja de menta para sintetizar nanopartículas de CuO observaron una absorción máxima a 260 nm en el espectro UV-Vis, un caso similar al de Dulta et al. [113] usando una especie de planta (*Bergenia ciliata*).

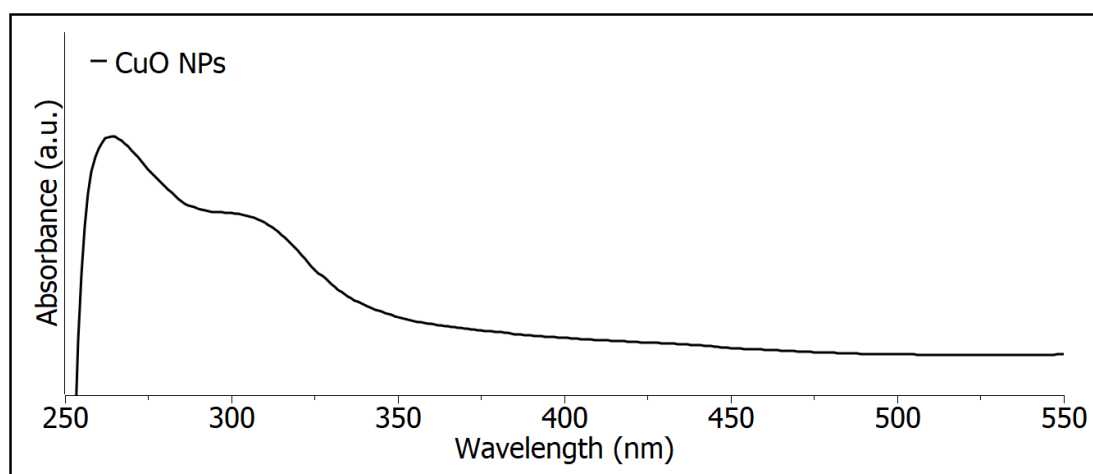


Figura 14. Espectros de absorción óptica de nanopartículas de CuO.

2.5.6 Caracterización TEM de nanopartículas de CuO

La morfología y el tamaño de las nanopartículas de CuO sintetizadas se dilucidaron con la ayuda del microscopio electrónico de transmisión (TEM), la cual se muestra en la figura 15, esta imagen confirma que las nanopartículas de CuO tienen forma circular. Tras el análisis de la información obtenida de TEM, se confirmó que el tamaño ordinario de las nanopartículas era de 25 a 15 nm. Este tipo de nanopartículas se aglomeran rápidamente por lo que para tomar esta imagen se hicieron diferentes intentos

encontrando con éxito una buena dispersión en un medio alcohólico y ultrasonido.

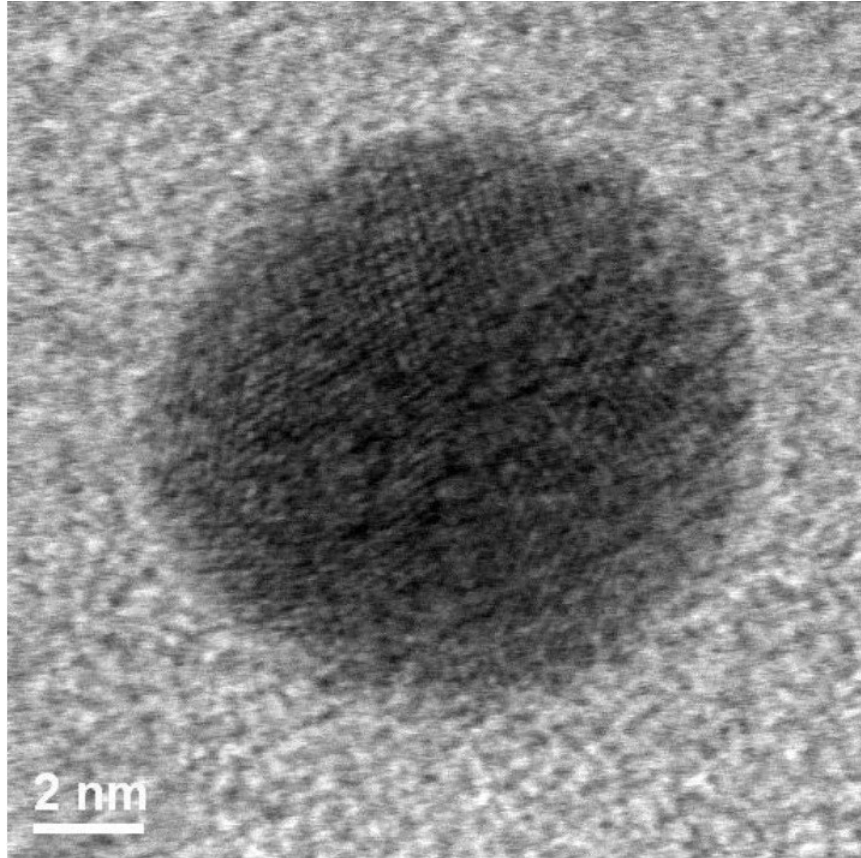


Figura 15. TEM de una nanopartícula de CuO.

2.6 Conclusiones

Las nanopartículas de óxido de cobre (CuO) se sintetizaron con éxito directamente utilizando química verde, usando el desperdicio de una fruta como la papaya (*Carica papaya*) de la cual se obtuvo un extracto no tóxico y renovable, y utilizando mineral de mina como origen de la sal dihidratada de cloruro de cobre (II) para su uso como precursor. El porcentaje de cobre de casi el 5% mostrado por el ASS es suficiente para formar sal dihidratada de cloruro de cobre (II) para su uso posterior como precursor de las NPs. El análisis XRD indicó que el material sintetizado es CuO además que el tamaño de las nanopartículas de CuO es de un promedio de 20 nm.

El análisis UV-Visible indicó la aparición de una absorbancia máxima a 265 nm en el rango comúnmente establecido para las nanopartículas de CuO sintetizadas por otros métodos verdes, aunque a partir de diferentes sales.

El TEM mostró un tamaño de partícula de 25 ± 15 nm y la morfología de las NPs fue esférica, lo cual es consistente con investigaciones similares aunque no se utilizó la combinación mencionada en este trabajo, la materia prima es mineral de roca de la cual obtuvimos directamente la sal de cobre y de allí las nanopartículas de óxido de cobre lo que hace que este proceso sea no convencional, además de utilizar química verde un método biológico, lo que hace que este proceso sea aún más novedoso porque el hecho de utilizar la química verde existe la ventaja económica en la fabricación directa de las nanopartículas a partir del mineral y no de costosos reactivos químicos puros.

Capítulo 3: Síntesis de nanopartículas de SiO₂ mediante un método biológico usando tequila

3.1 Introducción

El uso de nanopartículas en la industria ha ido en aumento en los últimos años, por lo que se están buscando formas más amigables para su síntesis. El método biológico, también conocido como química verde, permite la formación de nanopartículas a partir del uso de bacterias, hongos, plantas o sus extractos. Este tipo de síntesis es una excelente alternativa a los métodos físicos y químicos, ya que es amigable con el medio ambiente y seguro para los investigadores. Además, las nanopartículas obtenidas por el método verde son comparables en términos de costos a otros métodos y sus características a menudo superan las expectativas en comparación con otros métodos más convencionales.

Las aplicaciones de las nanopartículas existen en todo tipo de ramas de la industria[114]. Las nanopartículas de dióxido de silicio se utilizan principalmente en pinturas, tóneres, sensores de humedad, materiales ligeros estructurados, entre otros[115-118]. Por lo que la síntesis de nanopartículas de SiO₂ se ha vuelto de vital importancia en la industria, pero el uso de métodos tradicionales para su síntesis además de ser costoso presenta un riesgo considerable para el medio ambiente por el uso de TEOS[119].

En este trabajo, la síntesis de nanopartículas de dióxido de silicio se llevó a cabo con el método verde. El tequila [120] se utilizó como reductor, surfactante y estabilizador a partir de una solución de tetraacetato de silicio, agua desionizada, acetona e hidróxido de sodio.

El tetraacetato de silicio se puede utilizar como precursor para el método de síntesis sol-gel, ya que reacciona en contacto con el etanol, produciendo gel de sílice y acetato de etilo [121]. El tequila pasa por un proceso de fermentación durante el cual los azúcares presentes se transforman en alcohol etílico y dióxido de carbono por la acción de las levaduras [122]. Debido a los alcoholes más altos presentes en el tequila, pueden considerarse como encapsuladores y estabilizadores amigables con el medio ambiente de las nanopartículas de óxido de silicio, ya que se obtienen a través de procesos naturales que no son dañinos para el medio ambiente y socialmente responsables.

3.2 Hipótesis

Mediante el método biológico de síntesis, que es la química verde y a partir del uso del Tequila, un alcohol obtenido por química verde es posible formar nanopartículas de SiO_2 con estructura cristalina definida y un tamaño de partícula específico.

3.3 Objetivo específico

Preparar y caracterizar nanopartículas de SiO_2 utilizando un alcohol de origen verde como es el Tequila para la síntesis mediante un método biológico.

3.4 Experimentación

Las nanopartículas se sintetizaron utilizando el método verde. Se prepara una solución que contiene 6,7 gr de tetraacetato de silicio a una concentración de 0,2M; El reactivo se diluyó primero en acetona y después se agregó agua desionizada para constituir el volumen final. A esta solución se agrega el mismo volumen (128.25 ml) de hidróxido de sodio con una concentración de 0.4M, esta mezcla se lleva a agitación magnética durante 20 minutos y más tarde, se agrega hidróxido de potasio gota a gota (con una concentración de 2M), además se agrega tequila al doble del volumen de hidróxido de potasio, ambas sustancias deben alternarse durante un período de al menos 60 segundos.

Una vez añadidos todos los elementos necesarios, la mezcla se deja bajo agitación magnética durante 1 hora y luego se deja reposar durante un mínimo de 24 horas. Después del tiempo de descanso, la muestra se lava, por centrifugación, y se prepara para la caracterización.

3.5 Resultados

3.5.1 Análisis estructural

El patrón de difracción de rayos X del polvo final blanco se muestra en la Figura 16, este análisis de XRD permitió corroborar la ausencia de cristalinidad en el material de nano-SiO₂ sintetizado característico en este tipo de material, ya que no se observa ningún pico de difracción solo una banda ancha centrada a 24 grados, confirmando su naturaleza amorfa, como se muestra en la carta cristalográfica 00-029-0085 [123,124]

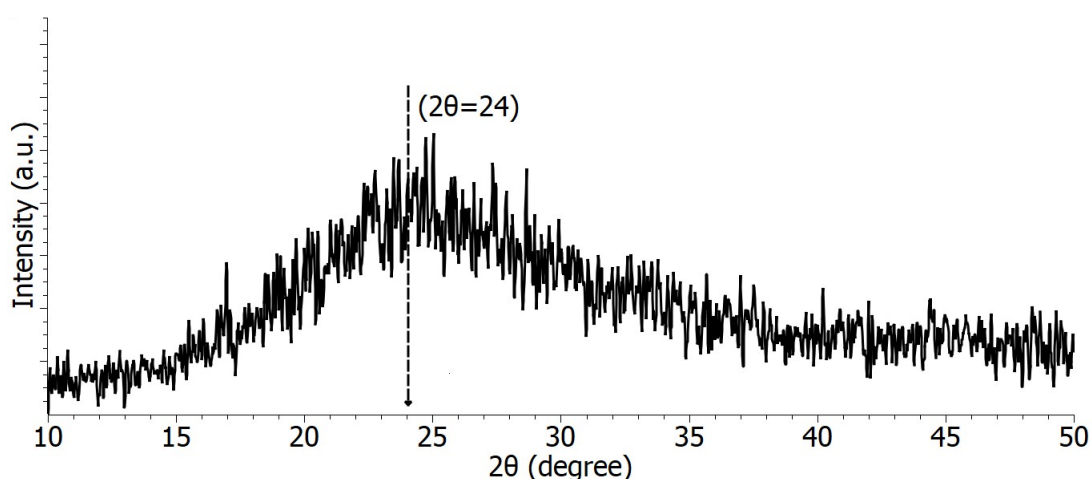


Figura 16. Patrón de difracción de rayos X de SiO₂ amorfo.

Además de que la técnica permitió dilucidar la ausencia de picos que indiquen la presencia de impurezas (residuos de precursores), lo que indica que el proceso síntesis utilizado es adecuado. Sun et al [125] utilizaron nano-SiO₂ suministrado por Aladdin Industrial Corporation desde Shanghai, China. Estudiaron las propiedades de las partículas de nano-SiO₂ encontrando el pico de absorción entre 23 grados, muy similar a este trabajo, que muestra la síntesis de calidad que se realiza mediante el uso de tequila para esto.

También midieron las nanopartículas, encontrando un tamaño promedio de partículas de 5 ± 15 nm, en la síntesis de este trabajo son de tamaños más grandes, tal vez por eso el pequeño cambio de un grado de 23 a 24 grados en la difracción en este estudio.

3.5.2 Propiedades ópticas

Las nanopartículas de SiO_2 tienen una característica de pico en el rango de 200–300 nm [126]. En la Figura 17, el SiO_2 exhibe una alta transparencia óptica hasta la región UV con una pequeña banda de absorción que alcanza un máximo de 260 nm debido a las interacciones π - π de los anillos aromáticos. En diferentes artículos sobre la síntesis de nanopartículas de SiO_2 [127] se muestra un pequeño pico en el rango de 200 a 300 nm, por lo que esto corresponde a la literatura consultada.

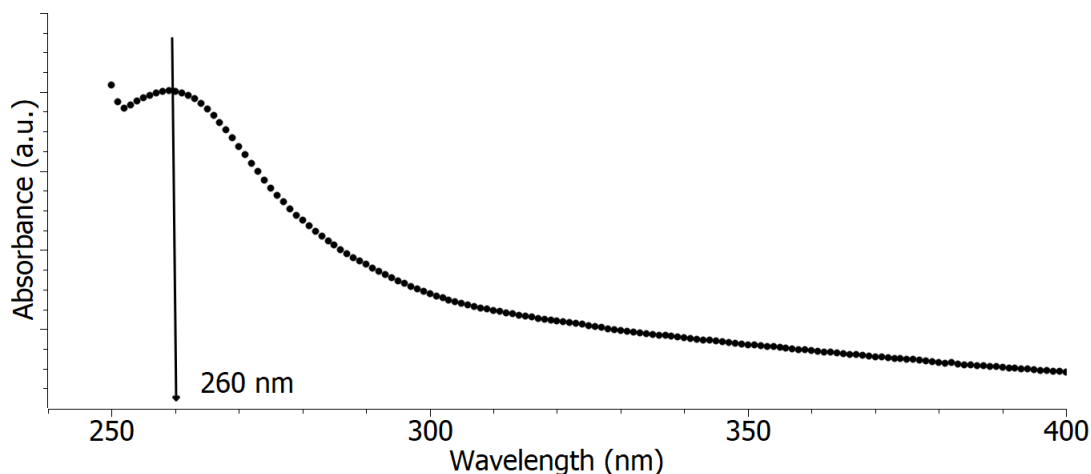


Figura 17. Espectros de absorción óptica de nanopartículas de SiO_2 .

3.5.3 Propiedades morfológicas

Se realizó un estudio de TEM a el material que se muestra en la Figura 18 se muestra que el nano-SiO₂ tiene forma esférica, pero no se dispersa bien un problema común con este tipo de material. Por ejemplo, se puede aglomerar tanto como para alcanzar un tamaño de 900nm[128]. Además, se puede ver que el tamaño promedio de partícula del nano-SiO₂ fue de aproximadamente 20-30 nm. Aunque el tamaño de las nanopartículas de SiO₂ puede ser tan pequeño como 3 nm [129] esto depende del uso de TEOS, aparte de ser un reactivo que necesita mucho cuidado al ser manipulado para evitar reacciones con el ambiente esto también afecta al momento de realizar la síntesis porque no se pueden sintetizar NPs de SiO₂ sin tener una atmósfera controlada lo que limita en gran medida la síntesis de los mismas.

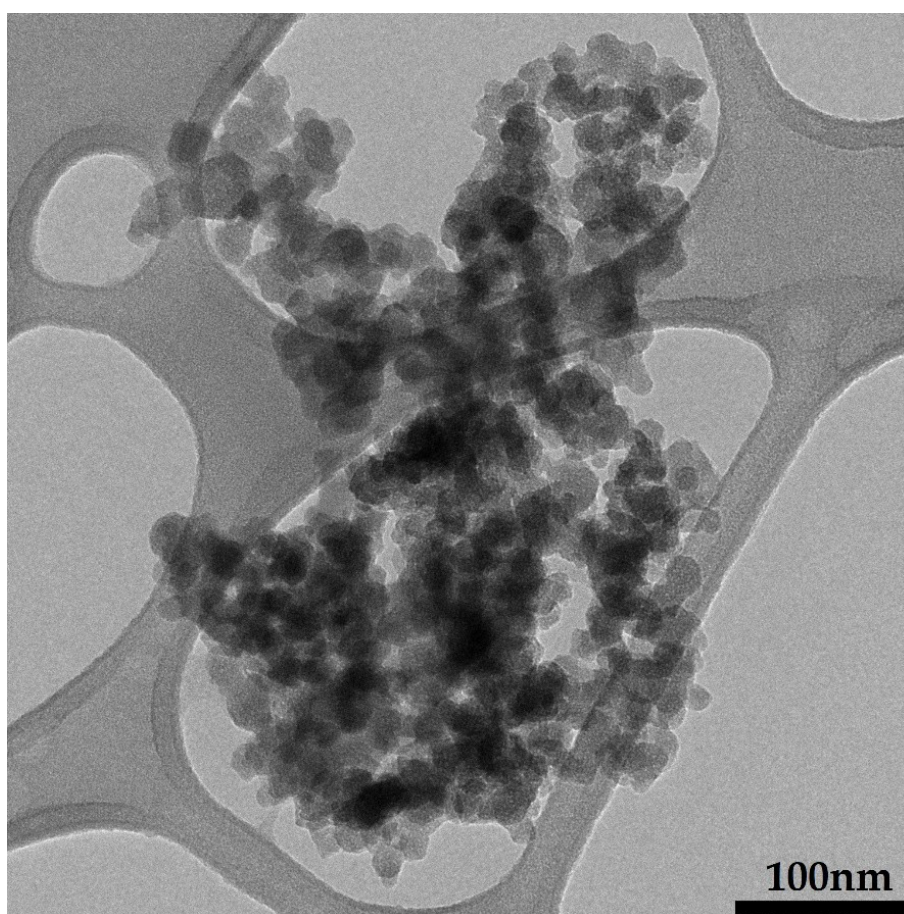
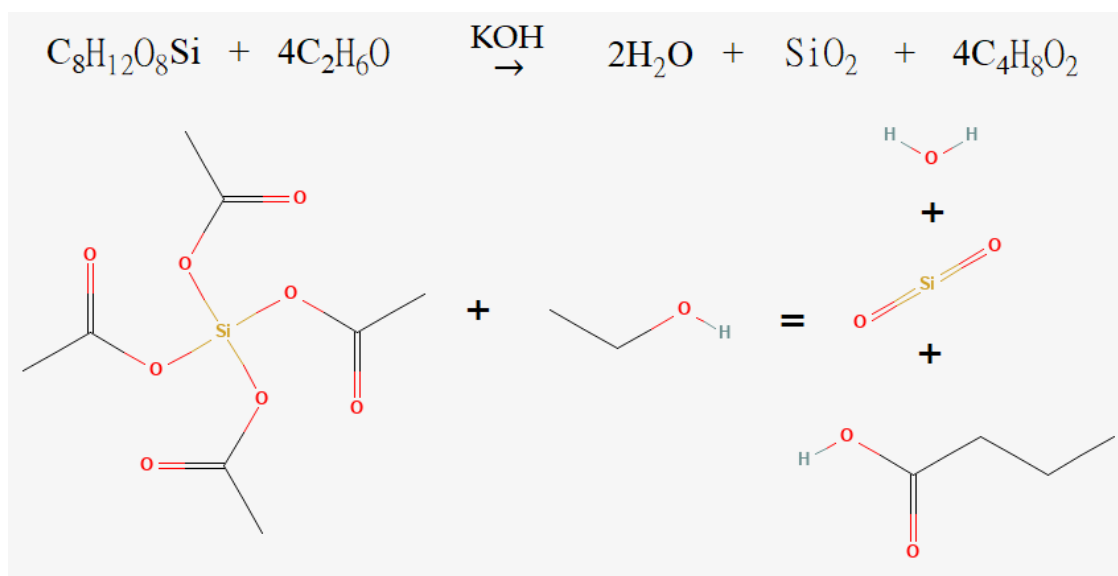


Figura 18. TEM de nanopartículas de SiO₂.

También se pueden obtener tamaños pequeños como 8 nm sin el uso de TEOS, pero se utiliza ácido clorhídrico [130], lo cual se busca cambiar por un método más amigable para el medio ambiente, como nuestro método usando tequila. Existe un método que combina etanol con TEOS [131] que da tamaños similares de 80 a 90 nm, método similar a este trabajo, pero cuando se usa orto silicato de tetraetilo nuevamente, tiene los mismos inconvenientes mencionados anteriormente.

En el esquema 1, se muestra a grandes rangos cómo se realiza la biogénesis utilizando etanol como ejemplo, para la reacción general de nano-SiO₂.



Esquema 1. Reacción general usando etanol un ejemplo para la biogénesis de NPs de SiO₂ por Tequila.

El mecanismo de formación de las nanopartículas de SiO₂ es un proceso complejo y se considera que incluye dos pasos principales:

La generación de núcleos de SiO_2 y el posterior crecimiento de cristales de SiO_2 , los complejos de silicio-hidroxilo sirven como unidades de crecimiento básicas para la preparación de nanopartículas de SiO_2 . El acetato de silicio puede ser convertido en ácido silícico $\text{Si}(\text{OH})_4$ por auto condensación en la formación de sílice ($n\text{SiO}_2 \cdot m\text{H}_2\text{O}$) en el coloide bajo solución alcalina [132]. Durante el proceso, parte del $\text{Si}(\text{OH})_4$ condensado en el coloide se disuelve en Si^{2+} y OH^- . Cuando la concentración de Si^{2+} y OH^- alcanza el grado de sobresaturación de SiO_2 , se formarán núcleos de SiO_2 .

Más de 175 constituyentes se pueden encontrar en el tequila [133] y los constituyentes más comunes fueron 2-metil-1-butanol y 3-metil-1-butanol con un nivel relativo de 77 %, estos son nombrados alcoholes superiores, encontrados por Warren-Vega et al[134]. usando un tequila con 55 % de Alcohol en una caracterización química del proceso de maduración del tequila y encontró que los alcoholes superiores como el etanol actúan como agente encapsulador [135] y es un estabilizador común, debido a esta concentración estabilizadora relativamente alta, la presencia de alcoholes superiores aumenta significativamente la polaridad del material dándole propiedades específicas para ciertas aplicaciones.

Se observó que los disolventes afectaron significativamente las propiedades del nano- SiO_2 debido al cambio en solubilidad en agua. La baja solubilidad aumenta el número de sitios de nucleación y el Si^{2+} en SiO_2 puede interactuar con el oxígeno del grupo $-\text{OH}$ en alcohol (3-metil-1-butanol) y puede dificultar el crecimiento de cristales de SiO_2 . Además, los alcoholes más altos son un buen dispersor y no solo podrían aumentar el número de sitios de nucleación, sino que también reducen la tasa de crecimiento del grano.

3.6 Conclusiones

Las nanopartículas de SiO₂ se sintetizaron con éxito a través de un enfoque sustentable por química verde similar utilizando tequila como un agente eficaz de reducción/oxidación. Se estudió la estructura, morfología y propiedades de absorción óptica de las nanopartículas de SiO₂. La caracterización de sus propiedades estructurales por XRD y TEM muestra la formación de nanopartículas de SiO₂ amorfas puros con tamaño de partícula (20 ± 30 nm) menor que el de la síntesis por TEOS.

El análisis UV-Visible también indicó la aparición de un pico de absorbancia a 260 nm en el rango comúnmente establecido para las nanopartículas de SiO₂ (250 a 300 nm). En resumen, se demostró un método por química verde y sustentable para la síntesis de SiO₂-NPs utilizando Tequila, que se centró en la utilización de un método biológico novedoso.

Aunque se puede considerar que es una técnica que requiere un proceso elaborado se plantea su aplicación para eliminar colorantes en soluciones acuosas.

Capítulo 4: Síntesis y caracterización de nanopartículas de SiO₂ para su aplicación como nano adsorbente

4.1 Nanopartículas de SiO₂ como nano adsorbente

El dióxido de silicio (SiO₂) es un óxido metálico amorfo del cual se pueden obtener nanopartículas que muestra buenas propiedades físicas y químicas como tamaño ajustable (5 nm a más de 100 nm), baja toxicidad, biocompatibilidad, buena área de superficie específica (400-700 m²/g), estas propiedades las hacen atractivas y adecuadas para diversas aplicaciones en biomedicina, agricultura, catálisis, construcción, tratamiento de aguas, entre otras[136]. Las nanopartículas de sílice se han investigado en el campo de la adsorción debido a su alta capacidad de adsorción y superficie modificables, además estas nanopartículas de sílice presentan grupos funcionales de silanol (Si-OH) en su superficie que le permite interactúan con diferentes compuestos cuando está en una solución como se puede ver en la figura 19.

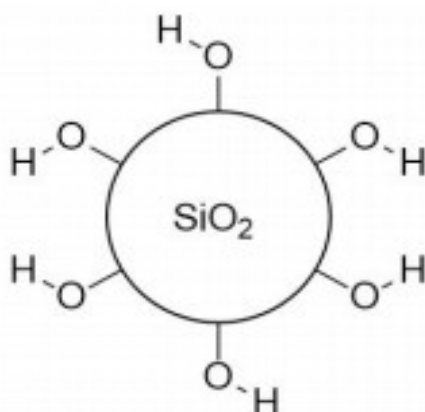


Figura 19. Grupos funcionales de silanol (Si-OH) en la superficie de las nanopartículas de SiO₂.

El mecanismo de adsorción para los colorantes se plantea de la siguiente forma, esta se debe principalmente a la complejación superficial a través de interacciones electrostáticas entre colorantes catiónicos y las nanopartículas cargadas negativamente (confirmada por mediciones de potencial zeta). Las moléculas de colorante se ionizan en la superficie del adsorbente seguido de la estabilización de estas cargas por grupos hidroxilo (OH) que facilitan el proceso de adsorción[137].

En su aplicación como nano adsorbente para remover colorantes, sus principales ventajas para ser usado es que sus dispersiones en agua y en varios medios biológicos son muy estables además ha demostrado excelentes propiedades de adsorción con una capacidad de adsorción (es la cantidad de adsorbato absorbida por el adsorbente por unidad de masa (o volumen) del adsorbente), de 150-200 mg/g y más del 95% de eliminación de diversos contaminantes tóxicos del agua junto con la reutilización que es el uso para adsorber y liberar los contaminantes en un medio controlado para volver a usarlas nuevamente, durante más de 5 ciclos[138].

La forma más común de uso para eliminar contaminantes es combinada con otros materiales para combinar propiedades y usarlas en colorantes, como la combinación de SiO_2 / TiO_2 usando el método de hidrólisis y calcinación de 600 C en una atmósfera de argón. Se usaron las nanopartículas de SiO_2 (11%) para modificar las nanopartículas de TiO_2 y estas contribuyeron a un aumento en el área de superficie específica y el volumen total de poros. Probándose con el azul de metileno, demostrando que bajo irradiación ultravioleta este degradó el 89%, y bajo irradiación visible del 35%[139].

Una interesante aplicación sería el formar películas de SiO_2 pero debido a su naturaleza no es viable, aunque su depósito sobre alguna película podría ser viable esta opción. Como la aplicación destacable de usar las nanopartículas de SiO_2 como adsorbente de uranio en forma de nano mallas de sílice de área superficial específica[140].

4.2 Hipótesis

Mediante el método de síntesis química de sol-gel es posible formar nanopartículas de SiO_2 con estructura cristalina definida y un tamaño de partícula específico que puede ser utilizadas como nano adsorbente para eliminar colorantes.

4.3 Objetivo

Preparar y caracterizar nanopartículas de SiO_2 utilizando un método de bajo costo y escalable para su aplicación para remover el azul de metileno en un medio acuoso.

4.4 Experimentación

4.4.1 Síntesis de nanopartículas de SiO₂

Se diluyen 14 ml de Silicato de sodio (Na₂SiO₃) con 11 ml de agua desionizada, se agrega 1 ml de HCl al 20% cada 2 min, hasta obtener un pH de 7. El tiempo total de esta prueba fue de 34 min (se agregaron 15 ml de HCl al 20%). El procedimiento se realiza en una plancha con agitación magnética, debido a la tendencia del Na₂SiO₃ a volverse gel al estar en contacto con el HCl, es necesario mantener la sustancia en un recipiente de diámetro pequeño (3-5 cm). Esto con el fin de que toda la muestra se mantenga en movimiento. Una vez libre de cloro, se lleva al horno a secar por un mínimo de 18 horas a 90°C. Finalmente, ya que está seco el material, se tritura con el mortero.

Una vez que se disolvió el reactivo, se agregó agua desionizada nuevamente para obtener una solución final con un pH de 13, el pH se redujo agregando HCl mientras se mezclaba la solución (la mezcla debe hacerse en un recipiente con un diámetro pequeño de 3<d<5 cm) cada n (los intervalos de tiempo determinan el pH de la solución) minutos hasta obtener el pH deseado.

4.4.2 Remoción del azul de metileno en agua

Para la aplicación de las nanopartículas de SiO₂ para remover el azul de metileno, se hizo una solución de colorante con una concentración de 10mg/L, de esta se usaron 50ml de las cuales se hicieron 6 variantes para las 4 muestras: pH2, pH5, pH7 y Comerciales (las cuales se ven en la figura 20), las primeras 3 variantes fueron en peso, usando 10, 20 y 30 miligramos de las nanopartículas de SiO₂ y las segundas en el tiempo en el que se

mantuvieron en agitación las nanopartículas en el colorante, estos tiempos fueron 10, 30 y 60 minutos respectivamente.



Figura 20. Muestra de las nanopartículas SiO₂ comerciales usadas en el estudio para comparación con la sintetizadas.

4.5 Resultados

4.5.1. Difracción de rayos X de las nanopartículas de SiO₂

Este análisis se llevó a cabo utilizando la técnica de difracción de rayos X por el método de polvos. La identificación de la fase o fases se realizó mediante la comparación de los difracto gramas con los patrones reportados en artículos donde se estudió el mismo tipo de nanopartículas, se comparó la posición 2θ de los picos, así como la relación de las intensidades, las mediciones se realizaron con rangos de 10° a 40° .

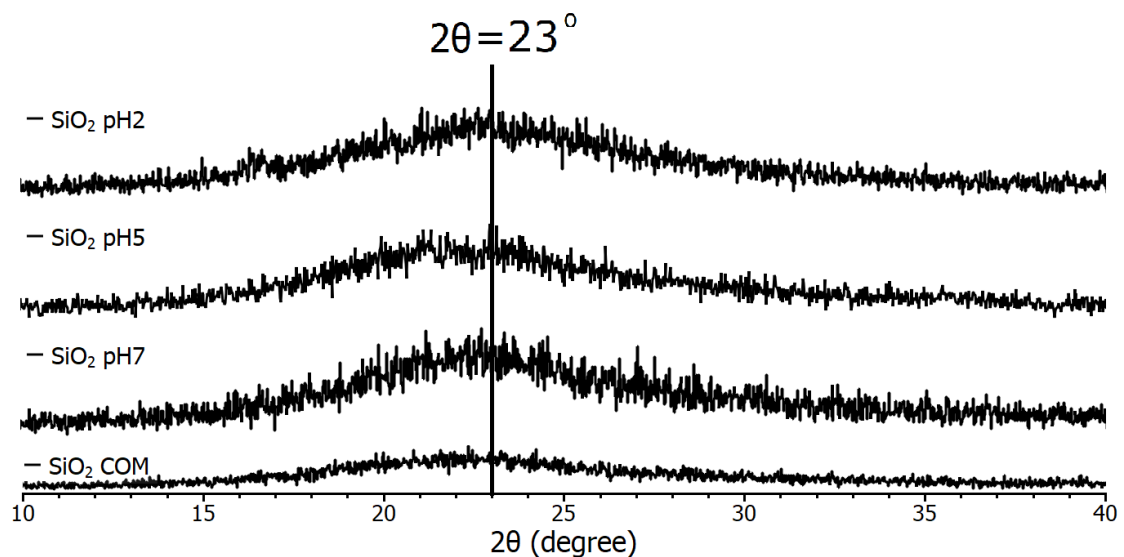


Figura 21. Patrón de difracción de las muestras de SiO₂ usadas en el estudio.

Los espectros de la figura 21, son de las muestras de pH2, pH5, pH7 y las comerciales (COM), las cuales tienen todas las mismas condiciones, la única diferencia entre ellas fue el pH final de cada síntesis.

El patrón de difracción demostró que las nanopartículas tienen una naturaleza amorfa, debido a que tienen gran tendencia a aglomerarse, Alavi et al. En 2022[141] usa las propiedades antimicrobianas de las nanopartículas de SiO₂ para limpieza de productos sanguíneos y las asocian principalmente con su funcionalización superficial, pero menciona que la aglomeración es un efecto indeseable, por lo que es común que se reporte su aglomeración.

Debido a esto, está reportado para las nanopartículas de SiO₂ solo la presencia de una reflexión correspondiente al ángulo de difracción de $2\theta = 23^\circ$ [142], por lo que se observa que todas las muestras consisten de SiO₂, debido a que todas coinciden con el pico mencionado antes. Mikhnenko et al. En 2023[143] estudió una estructura defectuosa del NiO nano cristalino estabilizada por medio de nanopartículas de SiO₂. En su estudio de XRD, en el rango de ángulo ($20 < 30$), encontró lo que ellos llaman halo, menciona que es debido al SiO₂ amorfo. Aunque es pequeño en comparación con otros patrones de materiales distintos, se considera prueba de identificación del SiO₂ nano. Además, no encontrando mayor intensidad del pico de difracción en comparación con la muestra comercial para el caso de las nanopartículas comerciales, se determina que todas son nanopartículas de tamaño nanométrico.

4.5.2 UV-Vis de las nanopartículas de SiO₂

Se realizaron mediciones de absorbancia óptica en función de la longitud de onda en un rango de 200 a 600 nm, a todas las muestras utilizadas en el estudio. En la figura 22 se muestran las curvas del espectro de absorbancia para la muestra de SiO₂ comercial, pH2, pH5 y Ph7

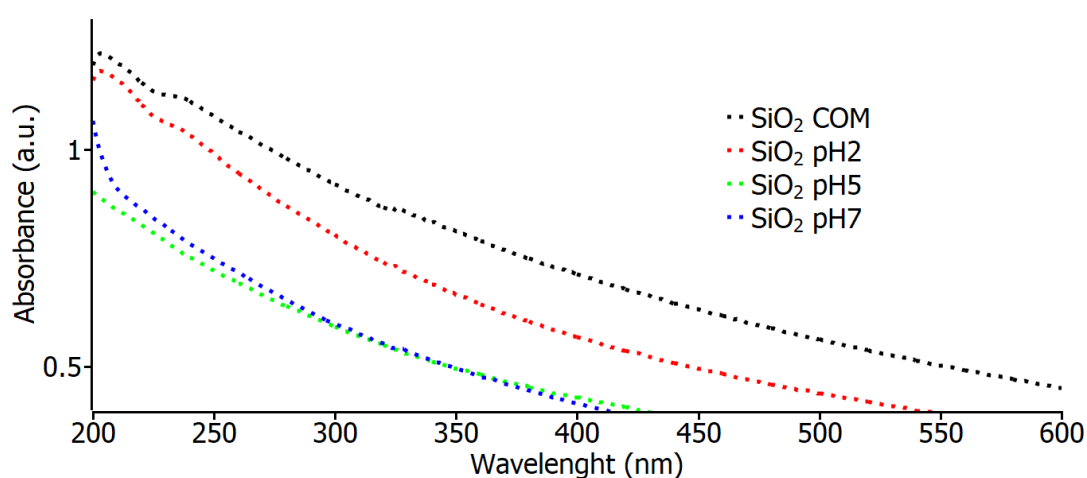


Figura 22. Mediciones de absorbancia óptica para las muestras de SiO₂ comercial y variando el pH.

En estos espectros se puede observar un comportamiento muy similar para todos los valores de las muestras, los cuales indican que las nanopartículas del estudio tienen un alto valor de absorbancia en la región de 200nm a 300nm, además es indicio que el material muestra la naturaleza asociada con las nanopartículas de SiO₂. Datos que son similares al encontrado en 2022[144] por Eissa et al. al usar el mismo tipo de nanopartículas SiO₂ para ver sus efectos sobre el agua de riego, suelo y mejoras en productividad, usando química verde las nanopartículas exhibieron un pico de absorción a 208 nm, atribuible a la absorción característica de SiO₂, caso idéntico a todas las muestras caracterizadas.

4.5.3 UV-Vis de SiO₂ para degradar el azul de metileno

En todas las mediciones se observó la degradación del azul de metileno, solo se puede notar que unas nanopartículas son mejores que otras y se hace una comparación con las comerciales para saber la eficiencia en su uso para remover el colorante.

Muestra de SiO₂ con pH2

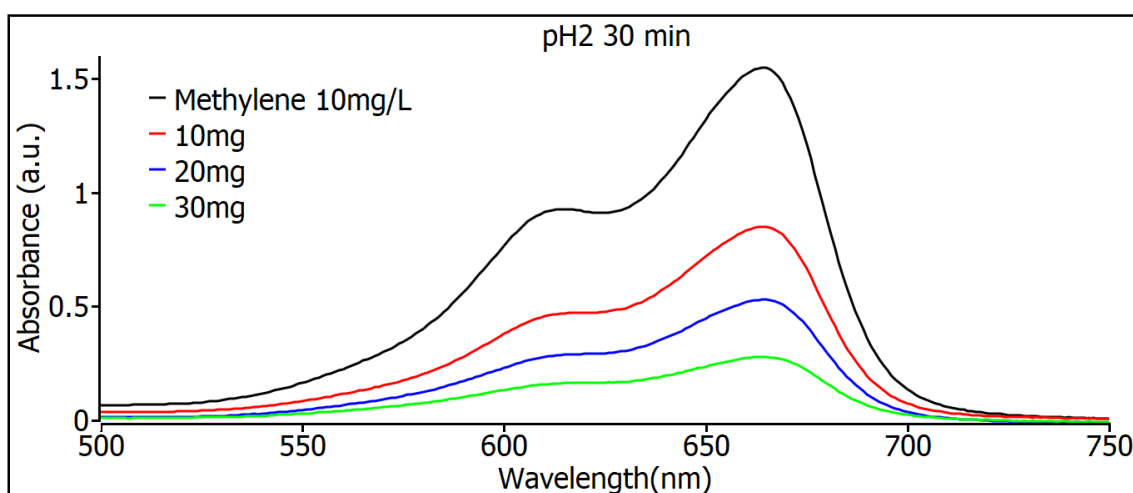


Figura 23. Mediciones de observancia para la muestra de pH2 con 30 minutos de agitación con 10, 20 y 30mg.

En la figura 23, se muestran los valores de absorbancia para las muestras pH2 con tiempo de agitación de 30 minutos para los 3 diferentes pesos de nanopartículas de SiO₂, se puede ver que la degradación es constante al aumentar la cantidad de nanopartículas, la muestra con 30mg es la que muestra más degradación.

Muestras de SiO₂ con pH5

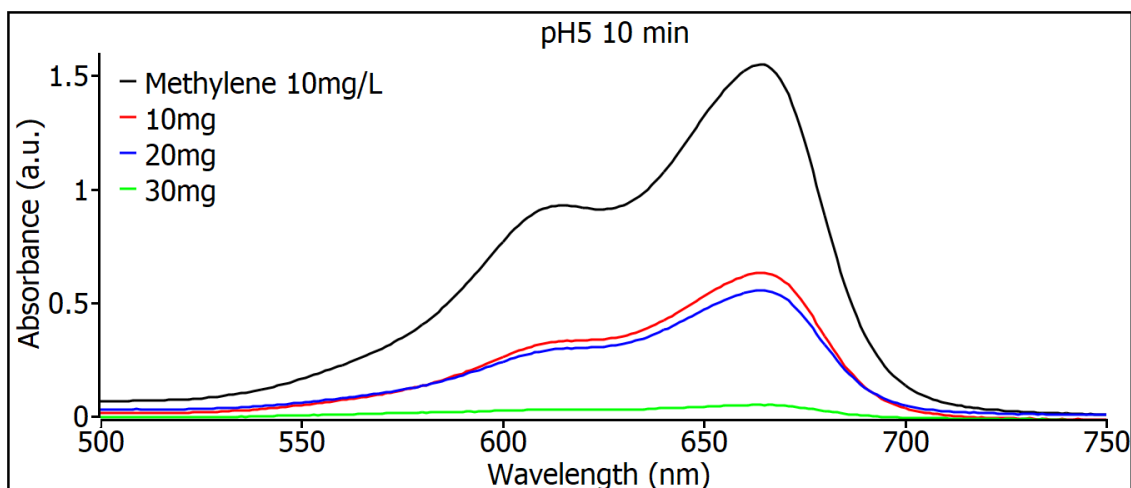


Figura 24. Mediciones de observancia para la muestra de pH5 con 10 minutos de agitación con 10, 20 y 30mg.

En la figura 24, se muestran los valores de absorbancia para las muestras pH5 con tiempo de agitación de 10 minutos para los 3 diferentes pesos de nanopartículas de SiO₂, se puede ver que la degradación es constante al aumentar la cantidad de nanopartículas, la muestra con 30mg es la que muestra con más degradación incluso que las de pH2 pero en menor tiempo, otra diferencia con respecto a las muestras de pH2, las muestras de 10 y 20mg tienen un desempeño similar, lo que indica la saturación de la muestra de 20mg.

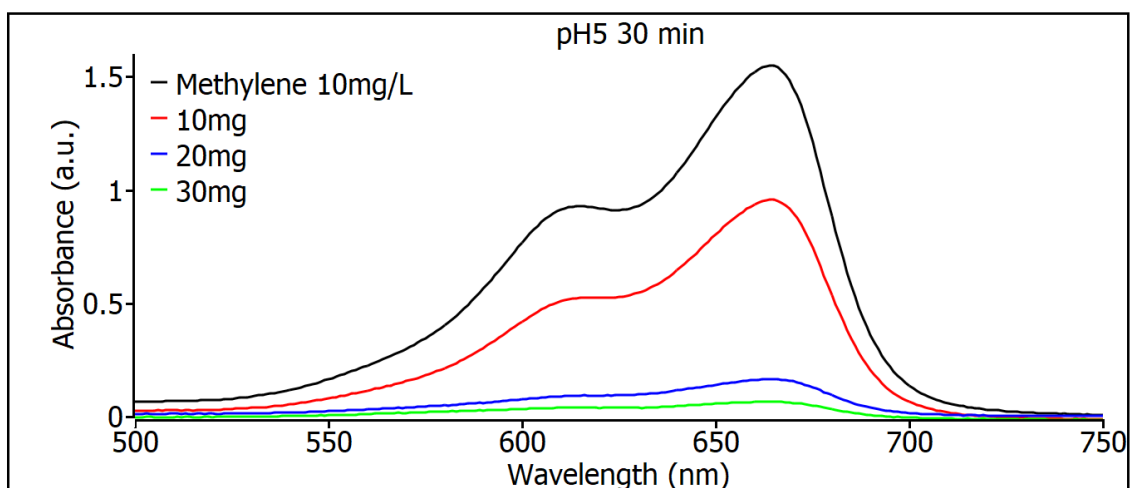


Figura 25. Mediciones de observancia para la muestra de pH5 con 30 minutos de agitación con 10, 20 y 30mg.

En la figura 25, se muestran los valores de absorbancia para las muestras pH5 con tiempo de agitación de 30 minutos para los 3 diferentes pesos de nanopartículas de SiO_2 , se puede ver que la degradación es constante al aumentar la cantidad de nanopartículas, aunque ahora se ve una eficiencia similar para remover colorante de las muestras con 20 y 30mg.

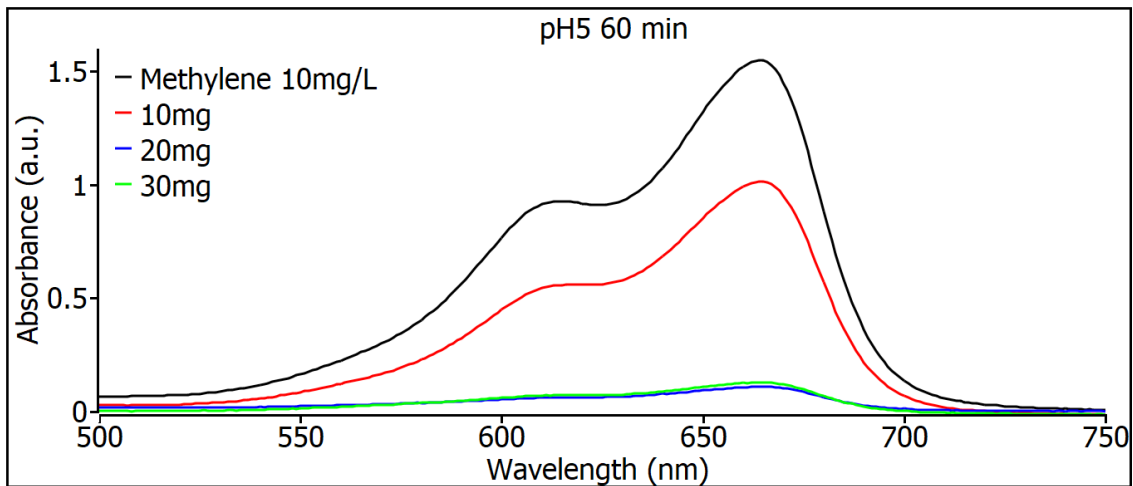


Figura 26. Mediciones de observancia para la muestra de pH5 con 60 minutos de agitación con 10, 20 y 30mg.

En la figura 26, se muestran los valores de absorbancia para las muestras pH5 con tiempo de agitación de 30 minutos para los 3 diferentes pesos de nanopartículas de SiO₂, se puede ver que la degradación es constante al aumentar la cantidad de nanopartículas, aunque en esta figura se ve una eficiencia similar para remover colorante de las muestras con 20 y 30mg, lo que demuestra máximo de degradación para este tipo de nanopartículas con el pH5.

Muestras de SiO₂ comerciales

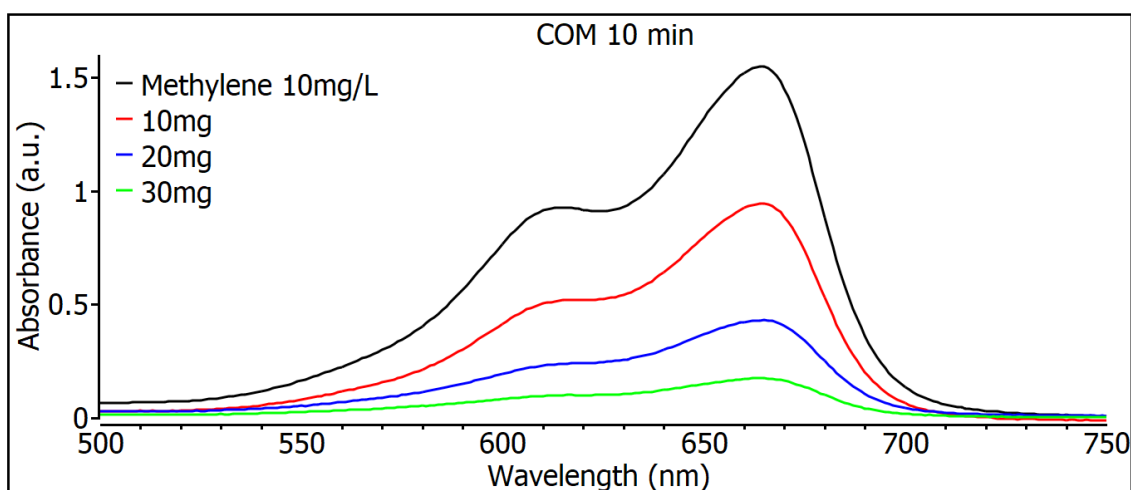


Figura 27. Mediciones de observancia para la muestra de comercial con 10 minutos de agitación con 10, 20 y 30mg.

En la figura 27, se muestran los espectros de absorción para las muestras de SiO₂ comerciales con tiempo de agitación de 10 minutos para los 3 diferentes pesos de nanopartículas, se puede ver que la degradación es constante al aumentar la cantidad de nanopartículas, la muestra con 30mg es la que muestra más degradación, aunque en comparación con la muestra de pH5 en similares condiciones, son más eficientes para 10 minutos las nanopartículas sintetizadas en este trabajo.

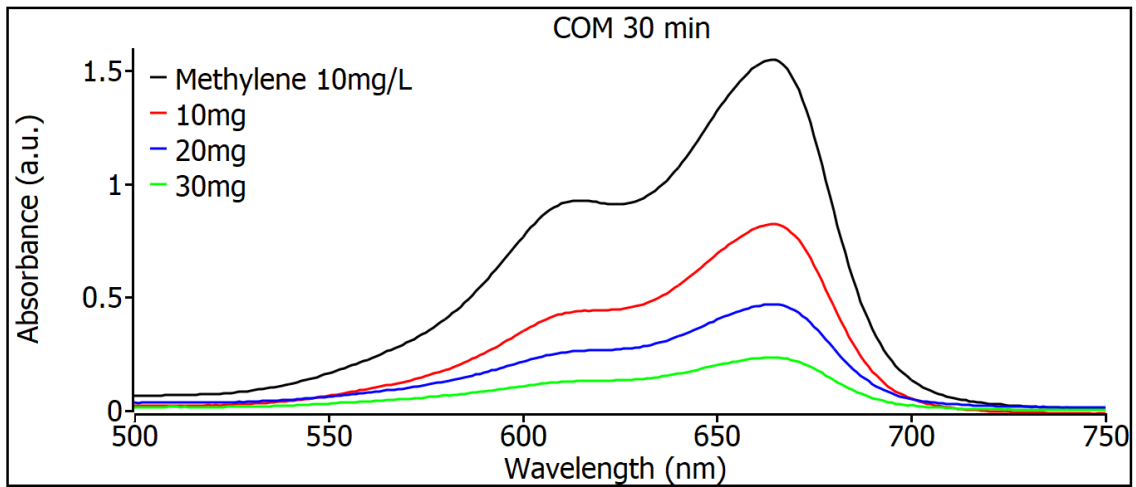


Figura 28. Mediciones de observancia para la muestra de comercial con 30 minutos de agitación con 10, 20 y 30mg.

En la figura 28, se muestran los espectros de absorbancia para las muestras de SiO₂ comerciales con tiempo de agitación de 30 minutos para los 3 diferentes pesos de nanopartículas, se puede ver que la degradación es constante al aumentar la cantidad de nanopartículas, la muestra con 30mg es la que muestra más degradación, aunque en comparación con las muestra de pH5 en similares condiciones, las sintetizadas son más eficientes incluso las que tienen menor contenido de nanopartículas que es la muestra que tiene 20mg.

Muestras de SiO₂ con pH7

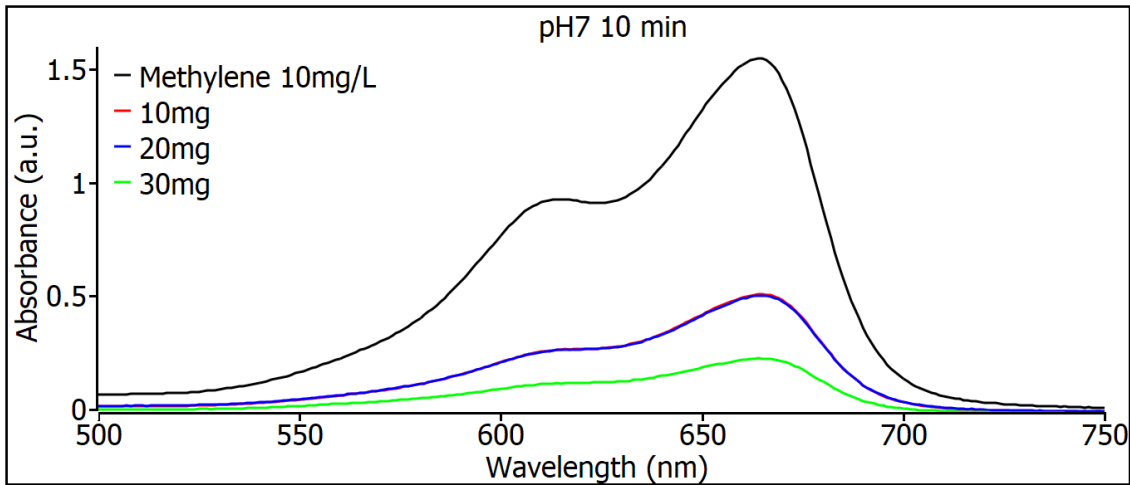


Figura 29. Mediciones de observancia para la muestra de pH7 con 10 minutos de agitación con 10, 20 y 30mg.

En la figura 29, se muestran los espectros de absorción para las muestras de SiO₂ con pH7 con tiempo de agitación de 10 minutos para los 3 diferentes pesos de nanopartículas, se puede ver que la degradación es constante al aumentar la cantidad de nanopartículas, la muestra con 30mg es la que muestra más degradación, aunque las muestras de 10 y 20mg tienen el mismo desempeño lo que indica una saturación para la muestra con 20 miligramos de peso.

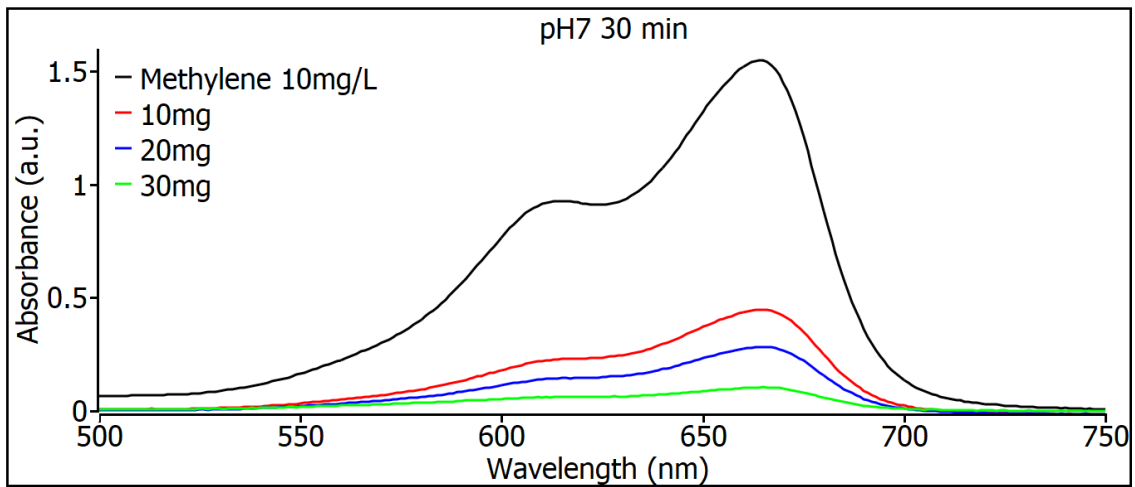


Figura 30. Mediciones de observancia para la muestra de pH7 con 30 minutos de agitación con 10, 20 y 30mg.

En la figura 30, se muestran los espectros de absorbancia para las muestras de SiO_2 con pH7 con tiempo de agitación de 30 minutos para los 3 diferentes pesos de nanopartículas, se puede ver que la degradación es constante al aumentar la cantidad de nanopartículas, la muestra con 30mg es la que muestra más degradación, aunque las muestras de 10 y 20mg tienen un gran desempeño lo que muestra un gran rendimiento para este tipo de muestras con pH7.

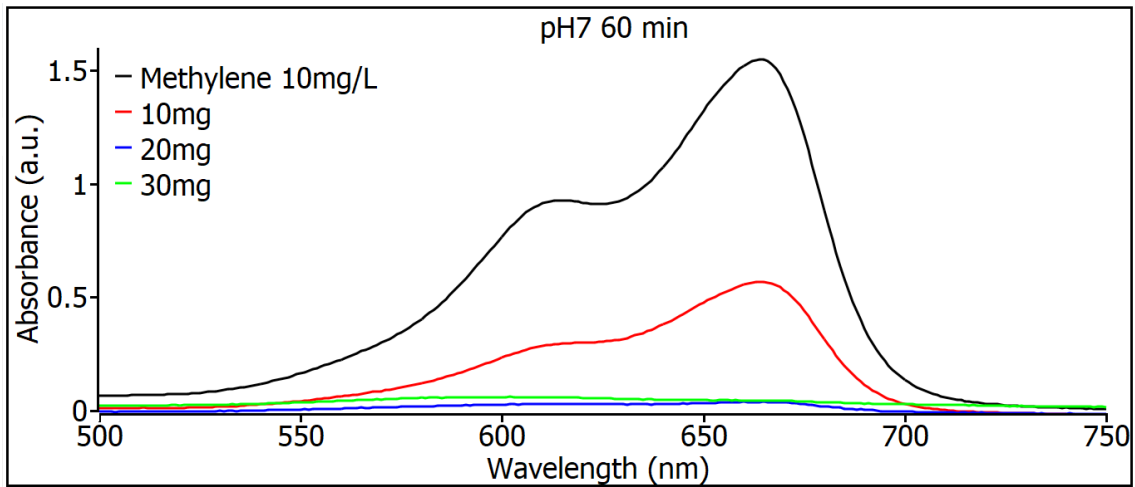


Figura 31. Mediciones de observancia para la muestra de pH7 con 60 minutos de agitación con 10, 20 y 30mg.

En la figura 31, se muestran los espectros de absorbancia para las muestras de SiO_2 con pH7 con tiempo de agitación de 60 minutos para los 3 diferentes pesos de nanopartículas, las muestra con 10 y 20mg son las que muestra más degradación de todas las muestras, es el mejor desempeño de todas las sintetizadas en este trabajo y mucho mejor que las nanopartículas comerciales.

4.5.4 Porcentaje de remoción de azul de metileno

En la tabla 3, vemos el porcentaje de remoción de cada una de las muestras para cada condición, usando la ecuación 2.

Tabla 3. Porcentaje de remoción de azul de metileno por muestra y peso de nanopartículas de SiO₂

Muestra/ Peso NPs	10mg	20mg	30mg
pH2	10 min 55%	10 min 48%	10 min 51%
	30 min 45%	30 min 66%	30 min 82%
	60 min 67%	60 min 51%	60 min 83%
pH5	10 min 34%	10 min 64%	10 min 92%
	30 min 38%	30 min 89%	30 min 95%
	60 min 59%	60 min 93%	60 min 97%
pH7	10 min 63%	10 min 67%	10 min 85%
	30 min 67%	30 min 81%	30 min 93%
	60 min 80%	60 min 97%	60 min 97%
COM	10 min 38%	10 min 66%	10 min 77%
	30 min 39%	30 min 70%	30 min 85%
	60 min 46%	60 min 72%	60 min 89%

La mejor muestra de pH2 mostró un máximo de 83% de remoción para el caso de mayor cantidad y mayor tiempo, la mejor muestra de pH5 mostró un máximo de 97% de remoción para el caso de mayor cantidad y mayor tiempo, pero hay que considerar que en más de 5 muestras alcanzo más de 90% de remoción, incluso en una muestra con solo 10 minutos de agitación.

La muestra de SiO₂ comercial mostró un máximo de 89% de remoción para el caso de mayor cantidad y mayor tiempo, no alcanzando el 90% en ninguno de los casos.

Para las muestras de SiO₂ de pH7 muestran los mejores resultados, aunque son 4 las que muestras más de 90% de remoción,

son 2 con 97% de esta, y una con solo 20 miligramos alcanza el 97%, mostrando excelentes resultados, mucho mejores que las nanopartículas comerciales de SiO_2 .

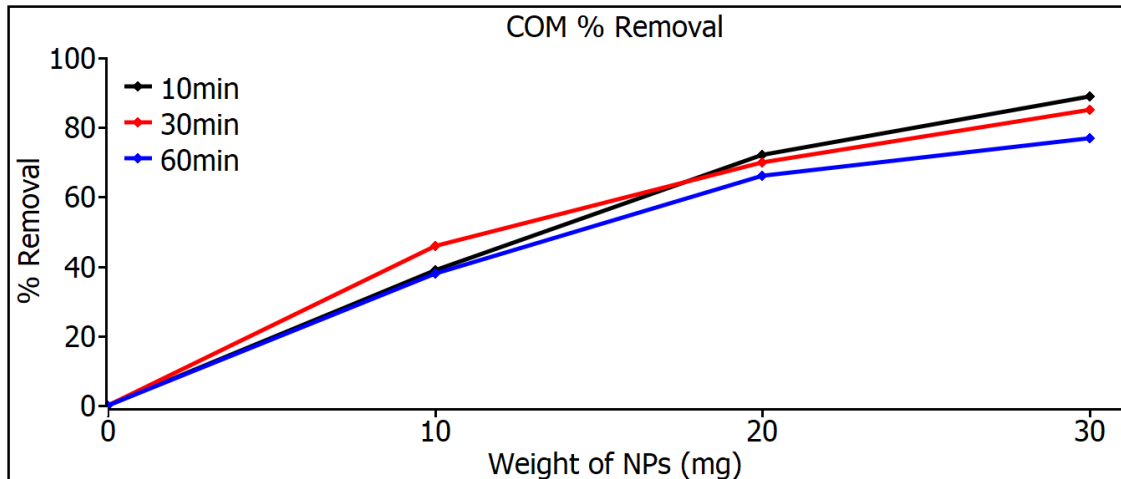


Figura 32. Mediciones de remoción de las nanopartículas SiO_2 comerciales.

En la figura 32 se muestran las mediciones de remoción de las nanopartículas SiO_2 comerciales, se muestran un comportamiento muy similar tanto para las variaciones de tiempo y pesos en nanopartículas, lo que se puede explicar por el control del tamaño que se tiene al ser de origen industrial donde se usan equipos con altos estándares de control, pero aun así no alcanza los niveles de remoción al no alcanzar ni el 90% en ninguna de las variaciones.

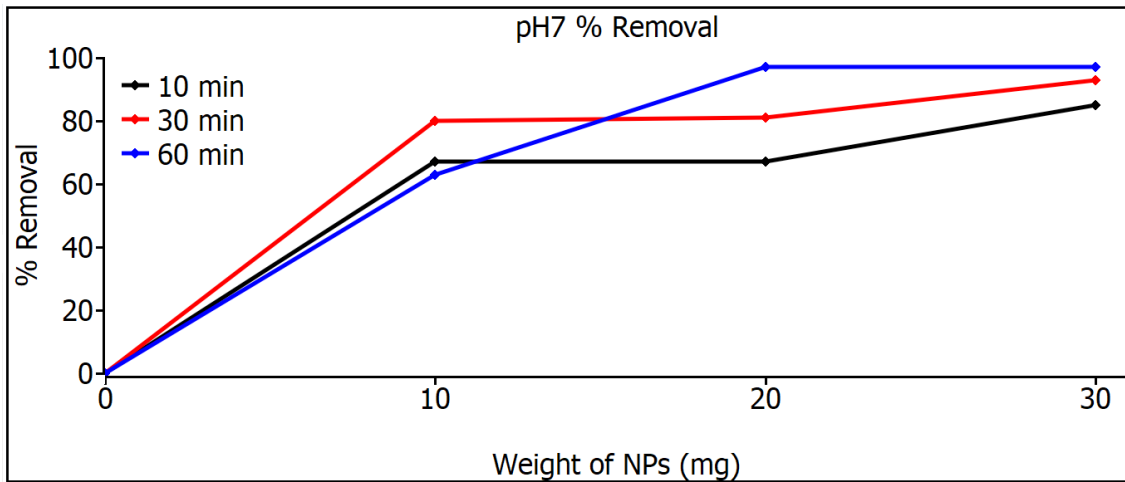


Figura 33. Mediciones de remoción de las nanopartículas SiO₂ con pH7.

En la figura 33 se muestran las mediciones de remoción de las nanopartículas SiO₂ con pH7, en 10 miligramos se mostró una respuesta similar para los 3 tiempos, pero cuando fue de 20 y 30 miligramos se puede notar un aumento considerable en las muestras de 60 minutos resultado que se puede ver en la tabla 3, donde muestra el 97%. Las eficiencias de eliminación de MB más alta fueron para la muestra de pH5 y pH7 por ambos adsorbentes fueron del 97 %. Estos pueden explicarse sobre la base de que las de pH5 y pH7 tienen tamaños menores de partícula de las comerciales que tienen 80 nm como se puede ver en la imagen 19 y por lo mismo estas tiene un área superficial más alta sobre todo en el caso de pH7, lo que resultó en una mayor capacidad de adsorción y un mayor porcentaje de eliminación de MB.

4.6 Conclusiones

Se sintetizaron nanopartículas de SiO_2 por el método de Sol-Gel utilizando silicato de sodio (Na_2SiO_3) como disolventes.

El análisis por DRX realizado a las nanopartículas indica la presencia de la fase amorfa con el ángulo de difracción de $2\theta = 23^\circ$ que es la característica principal asociada al SiO_2 .

Los resultados de la caracterización por espectroscopia UV-Vis muestran que las nanopartículas tienen un valor de absorbancia en la región de 200nm a 300nm, lo que muestra que el material posee la naturaleza asociada con las nanopartículas de SiO_2 .

Se comprueba por medio de la espectroscopia UV-Vis la aplicación de las nanopartículas de SiO_2 como nano adsorbente para eliminar colorantes, esto se vio reflejado con la remoción del azul de metilo, se encontró que las nanopartículas con mejor desempeño, fueron las que se sintetizaron con pH7 mostrando un 97% de remoción, en comparación con 89% que alcanzaron las nanopartículas comerciales.

Anexo 1: Síntesis verde de nanopartículas magnéticas de óxido de hierro utilizando extractos acuosos de residuos de cáscara de limón

Introducción

En los últimos años, las nanopartículas magnéticas de Fe_3O_4 han ganado un creciente interés en el área de la nanociencia y la nanotecnología, debido a sus propiedades fisicoquímicas únicas, tamaño de partícula y morfología, junto con esto, su baja toxicidad y el hecho de que pueden ser toleradas por el cuerpo humano las hacen especialmente adecuadas para una amplia gama de aplicaciones en diversas áreas como la ingeniería, medio ambiente, medicina, entre otros, al tiempo que aumenta la demanda de dichas nanopartículas. Por ejemplo, estudios de laboratorio han verificado que las partículas de Fe_3O_4 forman una capa protectora de óxido que detiene el avance de los ataques corrosivos sobre las estructuras metálicas [145,146]. A menudo se usan como agente de contraste en imágenes basadas en resonancia magnética nuclear (RMN) [147], membrana de intercambio de protones [148] y sensores [149].

El método químico más común para obtener nanopartículas magnéticas de Fe_3O_4 es la coprecipitación de sales de hierro en presencia de KOH , NH_3 , HCl u otros productos químicos tóxicos para el medio ambiente y la salud humana [150,151]. Por otro lado, para obtener nanopartículas magemitas, es necesario hacer variaciones al método mencionado o hacer una segunda oxidación a las nanopartículas de magnetita [152-154].

Este trabajo presenta una síntesis verde que nos permite obtener nanopartículas de magnetita Fe_3O_4 en un solo paso utilizando extractos de limones de residuos de *Citrus Aurontifolia Swingle* [155]. La síntesis verde es una forma revolucionaria de enfocar las síntesis químicas convencionales hacia algo más rentable y amigable para la salud y el medio ambiente.

Hipótesis

Mediante un método biológico de síntesis y a partir de extractos de limones de residuos de *Citrus Aurontifolia Swingle* es posible formar nanopartículas de magnetita Fe_3O_4 con estructura cristalina definida.

Objetivo

Preparar y caracterizar nanopartículas de magnetita Fe_3O_4 usando un método no convencional como síntesis, un método biológico, la química verde para la cual se usará extractos de limones de residuos de *Citrus Aurontifolia Swingle* para su obtención.

Experimentación

Preparación de extracto de residuos de limón

Para preparar el extracto de limón, se tomaron los residuos de cáscara de limón, se lavaron muy bien con agua desionizada y se cortaron en trozos pequeños. Luego, se colocaron en un vaso de precipitados con agua desionizada y se dejaron en la placa hasta que la solución alcanzó un pH de 3. Finalmente, la solución se filtró para eliminar los trozos grandes de limón y luego se centrifugó varias veces para eliminar las impurezas más pequeñas.

Síntesis verde de nanopartículas magnéticas

Se mezclaron dos soluciones respectivamente en 100 ml de agua desionizada, una de cloruro férrico hexahidratado ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) y la otra de cloruro ferroso tetrahidratado ($\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) en una relación molar 2:1 respectivamente en un matraz con agitación constante. Durante 20 minutos a diferentes temperaturas.

Luego, se agregaron 20 ml de extracto de limón y se dejaron remover durante otros 20 minutos. Finalmente, se agregó una solución de hidróxido de sodio (NaOH) lentamente hasta alcanzar un pH de 12, todo el proceso se matuvo a una temperatura constate de 95 °C. El precipitado obtenido se separa magnéticamente y se lava con agua desionizada, luego se seca durante la noche a 60 ° C.

Resultados

Difracción de rayos X

El análisis estructural de Fe_3O_4 se realizó mediante el difractómetro PW3050/60 XPERT-3 por PANalytical equipado con una fuente Cu K α , una geometría de Bragg-Brentano en un piso, y con 2 pasos de 0.01 en el rango de 2 de 20°- 80°. Se analizaron muestras de nanopartículas de magnetita en polvo. La Figura 34 muestra la magnetita obtenida, las reflexiones son consistentes con las reportadas en el estándar JCPDS Magnetita No. 00-19-0629 [156]

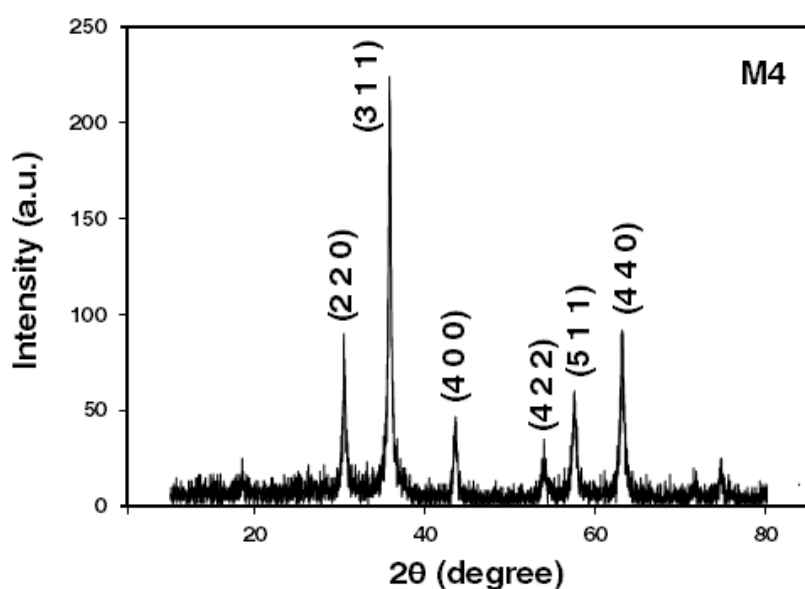


Figura 34. Difractograma de nanopartículas de magnetita obtenidas por el método de coprecipitación química y química verde.

Microscopía TEM

El tamaño y la forma de las partículas se estudiaron mediante microscopía TEM utilizando un microscopio Josel-2000 FXII de 200 keV. Las muestras de TEM se prepararon colocando una gota de una suspensión de nanopartículas de magnetita en una rejilla de carbono recubierta, permitiendo que el solvente se evaporara lentamente a temperatura ambiente.

Esta imagen muestra que las muestras consisten en nanopartículas con tamaños inferiores a 10 nm. También se observan aglomeraciones de partículas y esto se debe a su naturaleza superparamagnética. En la Figura 35, se muestran imágenes de TEM en una escala de 60 nm de las nanopartículas de magnetita, donde se observa una distribución de tamaño muy estrecha y uniforme, con una morfología romboédrica.

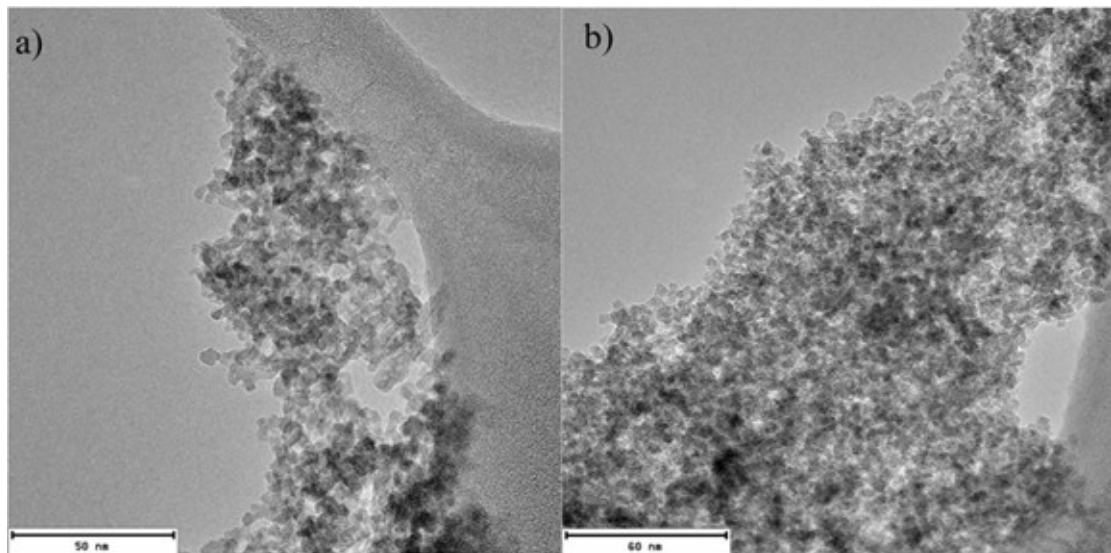


Figura 35. Imágenes de TEM de nanopartículas de magnetita obtenidas con un aumento de 50 nm y 60 nm.

Caracterización magnética

Las propiedades magnéticas de las partículas de magnetita a escala nanométrica se midieron en un magnetómetro de una muestra bajo una intensidad de campo magnético de 9 kOe a temperatura ambiente.

La figura 36 muestra el ciclo de histéresis de las nanopartículas de magnetita, se observa que el material tiene un comportamiento típico de un superparamagnético, es decir, con cero coercitividad. La magnetización de saturación para la magnetita fue de 50 emu/g. El resultado muestra que el valor de M_s es menor que la magnetita a granel Fe_3O_4 (93 emu/g). Se han propuesto tres razones principales para explicar las M_s más bajas de las nanopartículas que las de su estado a granel de la siguiente manera: 1) la presencia de una capa no magnética en la superficie de NPs (una capa magnética muerta), 2) distribución de cationes y 3) trastorno de espín superficial.

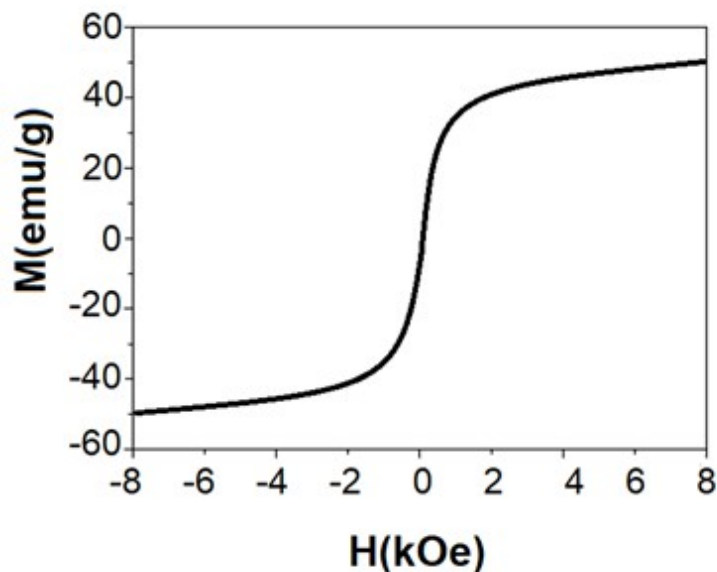


Figura 36. La curva magnética de nanopartículas sintetizadas.

Conclusiones

En este trabajo se sintetizaron con éxito partículas de magnetita a escala nanométrica con tamaño promedio de 10 nm a 95 °C con propiedades superparamagnéticas. En los estudios estructurales de nanopartículas de magnetita sintetizadas se encontró que tienen cristalinidad romboédrica y ortorrómbica según TEM y XRD respectivamente.

La cristalinidad de las nanopartículas de magnetita con una distribución de tamaño promedio de 10 nm sintetizadas a 95 °C mostró una forma casi esférica y una cristalinidad romboédrica.

La biosíntesis se llevó a cabo en un solo paso mediante el método de coprecipitación química y química verde utilizando extractos de limón verde.

La formación de nanopartículas de Fe_3O_4 con cierta cristalinidad fue un logro gracias al método verde de coprecipitación utilizado, que permitió la inhibición y el control del crecimiento, así como la estabilización de las nanopartículas de magnetita durante el proceso de reacción.

BIBLIOGRAFIA

Capítulo 1

1. Gedam, V. V., Raut, R. D., de Sousa Jabbour, A. B. L., & Agrawal, N. (2021). Moving the circular economy forward in the mining industry: Challenges to closed-loop in an emerging economy. *Resources Policy, 74*, 102279.
2. Kinnunen, P. H. M., & Kaksonen, A. H. (2019). Towards circular economy in mining: Opportunities and bottlenecks for tailings valorization. *Journal of Cleaner Production, 228*, 153-160.
3. Tayebi-Khorami, M., Edraki, M., Corder, G., & Golev, A. (2019). Re-thinking mining waste through an integrative approach led by circular economy aspirations. *Minerals, 9*(5), 286.
4. An, L., Zhang, D., Zhang, L., & Feng, G. (2019). Effect of nanoparticle size on the mechanical properties of nanoparticle assemblies. *Nanoscale, 11*(19), 9563-9573.
5. Modena, M. M., Rühle, B., Burg, T. P., & Wuttke, S. (2019). Nanoparticle characterization: what to measure?. *Advanced Materials, 31*(32), 1901556.
6. Choi, M., Choi, W. K., Jung, C. H., & Kim, S. B. (2020). The surface modification and characterization of SiO₂ nanoparticles for higher foam stability. *Scientific Reports, 10*(1), 19399.
7. Hui, Y., Yi, X., Hou, F., Wibowo, D., Zhang, F., Zhao, D., ... & Zhao, C. X. (2019). Role of nanoparticle mechanical properties in cancer drug delivery. *ACS nano, 13*(7), 7410-7424.

8. Mohajerani, A., Burnett, L., Smith, J. V., Kurmus, H., Milas, J., Arulrajah, A., ... & Abdul Kadir, A. (2019). Nanoparticles in construction materials and other applications, and implications of nanoparticle use. *Materials*, *12*(19), 3052.
9. Khajeh, M., Laurent, S., & Dastafkan, K. (2013). Nanoadsorbents: classification, preparation, and applications (with emphasis on aqueous media). *Chemical reviews*, *113*(10), 7728-7768.
10. Jindal, S., & Gopinath, P. (2020). Nanotechnology based approaches for combatting COVID-19 viral infection. *Nano Express*, *1*(2), 022003.
11. Łoczechin, A., Séron, K., Barras, A., Giovanelli, E., Belouzard, S., Chen, Y. T., ... & Szunerits, S. (2019). Functional carbon quantum dots as medical countermeasures to human coronavirus. *ACS applied materials & interfaces*, *11*(46), 42964-42974.
12. Vargason, A. M., Anselmo, A. C., & Mitragotri, S. (2021). The evolution of commercial drug delivery technologies. *Nature Biomedical Engineering*, *5*(9), 951-967.
13. Du, X., Huang, J., Feng, Y., & Ding, Y. (2016). Flower– like 3D CuO microsphere acting as photocatalytic water oxidation catalyst. *Chinese Journal of Catalysis*, *37*(1), 123-134.
14. Alagarasan, D., Harikrishnan, A., Surendiran, M., Indira, K., Khalifa, A. S., & Elesawy, B. H. (2021). Synthesis and characterization of CuO nanoparticles and evaluation of their bactericidal and fungicidal activities in cotton fabrics. *Applied Nanoscience*, 1-10.

15. Shrestha, S., & Shrestha, G. (2022). Biogenic synthesis of copper oxide nanoparticles using aqueous rhizome extract of *Rubus ellipticus* for photocatalytic degradation of methylene blue. *Scientific World*, *15*(15), 51-57.
16. Gawande, M. B., Goswami, A., Felpin, F.-X., Asefa, T., Huang, X., Silva, R., Zou, X., Zboril, R., & Varma, R. S. (2016). Cu and Cu-Based Nanoparticles: Synthesis and Applications in Catalysis. *Chemical Reviews*, *116*(6), 3722–3811. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00482>
17. Keabadile, O. P., Aremu, A. O., Elugoke, S. E., & Fayemi, O. E. (2020). Green and Traditional Synthesis of Copper Oxide Nanoparticles—Comparative Study. *Nanomaterials*, *10*(12), 2502. <https://doi.org/10.3390/nano10122502>
18. Veisi, H., Karmakar, B., Tamoradi, T., Hemmati, S., Hekmati, M., & Hamelian, M. (2021). Biosynthesis of CuO nanoparticles using aqueous extract of herbal tea (*Stachys Lavandulifolia*) flowers and evaluation of its catalytic activity. *Scientific Reports*, *11*(1). <https://doi.org/10.1038/s41598-021-81320-6>
19. Alam, M. W., al Qahtani, H. S., Aamir, M., Abuzir, A., Khan, M. S., Albuhulayqah, M., Mushtaq, S., Zaidi, N., & Ramya, A. (2022). Phyto Synthesis of Manganese-Doped Zinc Nanoparticles Using *Carica papaya* Leaves: Structural Properties and Its Evaluation for Catalytic, Antibacterial and Antioxidant Activities. *Polymers*, *14*(9), 1827. <https://doi.org/10.3390/polym14091827>
20. Aina, A., Owolo, O., Adeoye-Isijola, M., Olukanni, O. D., Lateef, A., Egbe, T., Aina, F., Asafa, T., & Abbas, S. (2020). Ecofriendly production of silver nanoparticles from the seeds of *Carica papaya* and its larvicidal and antibacterial efficacy against some selected

bacterial pathogens. IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, 805(1), 012038. <https://doi.org/10.1088/1757-899x/805/1/012038>

21. Bere, A. W., Mulati, O., Kimotho, J., & Ng'ong'a, F. (2021). Carica papaya Leaf Extract Silver Synthesized Nanoparticles Inhibit Dengue Type 2 Viral Replication In Vitro. *Pharmaceuticals*, 14(8), 718. <https://doi.org/10.3390/ph14080718>

22. Pinto, Wong & Menzies, Andrew & Ordóñez, Javier. (2020). Bionanomining: biotechnological synthesis of metal nanoparticles from mining waste—opportunity for sustainable management of mining environmental liabilities. *Applied Microbiology and Biotechnology*. 104. 10.1007/s00253-020-10353-0.

23. Dlamini, N.G.; Basson, A.K.; Pullabhotla, V.S.R. Synthesis and Application of FeCu Bimetallic Nanoparticles in Coal Mine Wastewater Treatment. *Minerals* (2021), 11, 132. <https://doi.org/10.3390/min11020132>

24. Cisternas, N., Tobosque, P., Sbarbaro, D., Munnier, C., Kracht, W., & Carrasco, C. (2022). Heating Pre-Treatment of Copper Ores and Its Effects on the Bond Work Index. *Minerals*, 12(5), 593.

25. Sarkar, J., Chakraborty, N., Chatterjee, A., Bhattacharjee, A., Dasgupta, D., & Acharya, K. (2020). Green synthesized copper oxide nanoparticles ameliorate defence and antioxidant enzymes in *Lens culinaris*. *Nanomaterials*, 10(2), 312. <https://doi.org/10.3390/nano10020312>

26. Fernández-Arias, M.; Boutinguiza, M.; del Val, J.; Riveiro, A.; Rodríguez, D.; Arias-González, F.; Gil, J.; Pou, J. (2020). Fabrication and Deposition of Copper and Copper Oxide Nanoparticles by Laser

Ablation in Open Air. *Nanomaterials*, 10, 300.
<https://doi.org/10.3390/nano10020300>

27. Alonso-De la Garza, D. A., Guzmán, A. M., Gómez-Rodríguez, C., Martínez, D. I., & Elizondo, N. (2022). Influence of Al₂O₃ and SiO₂ nanoparticles addition on the microstructure and mechano-physical properties of ceramic tiles. *Ceramics International*, 48(9), 12712-12720.

28. Rong, Z., Zhao, M., & Wang, Y. (2020). Effects of modified nano-SiO₂ particles on properties of high-performance cement-based composites. *Materials*, 13(3), 646.

29. Dehsheikh, H. G., & Ghasemi-Kahrizsangi, S. (2017). The influence of silica nanoparticles addition on the physical, mechanical, thermo-mechanical as well as microstructure of Mag-Dol refractory composites. *Ceramics International*, 43(18), 16780-16786.

30. Wardiyati, S., & Adi, W. A. (2017, May). Synthesis and characterization of microwave absorber SiO₂ by sol-gel methode. In *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering* (Vol. 202, No. 1, p. 012059). IOP Publishing.

31. El-Feky, H. H., Behiry, M. S., Amin, A. S., & Nassar, M. Y. (2022). Facile fabrication of nano-sized SiO₂ by an improved sol-gel route: as an adsorbent for enhanced removal of Cd (II) and Pb (II) ions. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, 32(3), 1129-1141.

32. Hong, Y., Cha, B. J., Kim, Y. D., & Seo, H. O. (2019). Mesoporous SiO₂ particles combined with Fe oxide nanoparticles as a regenerative methylene blue adsorbent. *ACS omega*, 4(6), 9745-9755.

33. Ruchi, N., Bamne, J., Singh, N., Sharma, P. K., Singh, P., Umar, A., & Haque, F. Z. (2022). Synthesis of titania/silica nanocomposite for enhanced photodegradation of methylene blue and methyl orange dyes under uv and mercury lights. *ES Materials & Manufacturing*, 16, 78-88.
34. Eddy, D. R., Luthfiah, A., Permana, M. D., Deawati, Y., Firdaus, M. L., Rahayu, I., & Izumi, Y. (2023). Rapid Probing of Self-Cleaning Activity on Polyester Coated by Titania–Natural Silica Nanocomposite Using Digital Image-Based Colorimetry. *ACS omega*, 8(8), 7858-7867.
35. Aly, H. F., & Abd-Elhamid, A. I. (2018). Photocatalytic degradation of methylene blue dye using silica oxide nanoparticles as a catalyst. *Water environment research*, 90(9), 807-817.
36. Nandanwar, R., Singh, P., & Haque, F. Z. (2015). Synthesis and characterization of SiO₂ nanoparticles by sol-gel process and its degradation of methylene blue. *Am. Chem. Sci. J*, 5(1), 1-10.
37. Hulla J, Sahu S, Hayes A. Nanotechnology: History and future. *Human & Experimental Toxicology*. (2015);34(12):1318-1321.
38. Agrawal, A., & Jain, S. D. (2022). A Review on Silver Nanoparticles from *Lycurgus Cup* as Drug Delivery System. *International Journal of Advanced Research in Medicinal Chemistry*, 4(1), 1-6.
39. Ho, J. Q., Arabi, L., Basu, M., Khaled, F., Gonzalez, Y., Ghegelieu, D., ... & Zanganeh, S. (2020). Nanotechnology and nanomedicine. In *Nanomedicine for ischemic cardiomyopathy* (pp. 9-21). Academic Press.

40. Bayda, S., Adeel, M., Tuccinardi, T., Cordani, M., & Rizzolio, F. (2019). The history of nanoscience and nanotechnology: from chemical–physical applications to nanomedicine. *Molecules*, *25*(1), 112.
41. An, C., Sun, C., Li, N., Huang, B., Jiang, J., Shen, Y., ... & Wang, Y. (2022). Nanomaterials and nanotechnology for the delivery of agrochemicals: strategies towards sustainable agriculture. *Journal of Nanobiotechnology*, *20*(1), 1-19.
42. Cruz, D. M., Mostafavi, E., Vernet-Crua, A., Barabadi, H., Shah, V., Cholula-Díaz, J. L., ... & Webster, T. J. (2020). Green nanotechnology-based zinc oxide (ZnO) nanomaterials for biomedical applications: a review. *Journal of Physics: Materials*, *3*(3), 034005.
43. Liu, W., & Speranza, G. (2019). Functionalization of carbon nanomaterials for biomedical applications. *C*, *5*(4), 72.
44. Zhang, J., & Yu, S. H. (2016). Carbon dots: large-scale synthesis, sensing and bioimaging. *Materials Today*, *19*(7), 382-393
45. Wardak, C., Pietrzak, K., & Morawska, K. (2023). Nanocomposite of copper oxide nanoparticles and multi-walled carbon nanotubes as a solid contact of a copper-sensitive ion-selective electrode: intermediate layer or membrane component–comparative studies. *Applied Nanoscience*, 1-12.
46. Suresh, D., Nagabhushana, H., & Sharma, S. C. (2015). Clove extract mediated facile green reduction of graphene oxide, its dye elimination and antioxidant properties. *Materials Letters*, *142*, 4-6.

47. Dobson, P. , Jarvie, . Helen and King, . Stephen. *nanoparticle*.
Encyclopedia *Britannica*.
<https://www.britannica.com/science/nanoparticle>
48. Khan, I., Saeed, K., & Khan, I. (2019). Nanoparticles: Properties, applications and toxicities. *Arabian journal of chemistry*, *12*(7), 908-931.
49. Astruc, D. (2020). Introduction: nanoparticles in catalysis. *Chemical reviews*, *120*(2), 461-463.
50. Pearce, A. K., Wilks, T. R., Arno, M. C., & O'Reilly, R. K. (2021). Synthesis and applications of anisotropic nanoparticles with precisely defined dimensions. *Nature Reviews Chemistry*, *5*(1), 21-45.
51. Lingayat, V. J., Zarekar, N. S., & Shendge, R. S. (2017). Solid lipid nanoparticles: a review. *Nanoscience and Nanotechnology Research*, *4*(2), 67-72.
52. Britannica, T. Editors of Encyclopaedia. copper. *Encyclopedia Britannica*. <https://www.britannica.com/science/copper>
53. Antonets, I. V., Kotov, L. N., Nekipelov, S. V., & Golubev, Y. A. (2004). Nanostructure and conductivity of thin metal films. *Technical Physics*, *49*, 306-309.
54. Zhang, Q., Zhang, K., Xu, D., Yang, G., Huang, H., Nie, F., ... & Yang, S. (2014). CuO nanostructures: synthesis, characterization, growth mechanisms, fundamental properties, and applications. *Progress in Materials Science*, *60*, 208-337.

55. Simmons, W. B. and Stewart, . David B. *silica mineral*. *Encyclopedia Britannica*. <https://www.britannica.com/science/silica-mineral>
56. Kanatzidis, M. G. (2007). Beyond silica: nonoxidic mesostructured materials. *Advanced Materials*, 19(9), 1165-1181.
57. Kumari, P., Alam, M., & Siddiqi, W. A. (2019). Usage of nanoparticles as adsorbents for waste water treatment: an emerging trend. *Sustainable Materials and Technologies*, 22, e00128.
58. Crini, G., & Lichtfouse, E. (2019). Advantages and disadvantages of techniques used for wastewater treatment. *Environmental Chemistry Letters*, 17, 145-155.
59. Mahmoudi, M., Bouras, O., Hadjersi, T., Baudu, M., & Aissiou, S. 2021. Synthesis of CuO-modified silicon nanowires as a photocatalyst for the degradation of malachite green. *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*, 134(2), 971-987.
60. Benhadria, N., Hachemaoui, M., Zaoui, F., Mokhtar, A., Boukreris, S., Attar, T., ... & Boukoussa, B. (2022). Catalytic reduction of methylene blue dye by copper oxide nanoparticles. *Journal of Cluster Science*, 1-12.
61. Jesús Ruíz-Baltazar, Á., Reyes-López, S. Y., de Lourdes Mondragón-Sánchez, M., Robles-Cortés, A. I., & Pérez, R. (2019). Eco-friendly synthesis of Fe₃O₄ nanoparticles: evaluation of their catalytic activity in methylene blue degradation by kinetic adsorption models. *Results in Physics*, 12, 989-995.
62. George, A., Raj, D. M. A., Venci, X., Raj, A. D., Irudayaraj, A. A., Josephine, R. L., ... & Kaviyarasu, K. (2022). Photocatalytic effect of

CuO nanoparticles flower-like 3D nanostructures under visible light irradiation with the degradation of methylene blue (MB) dye for environmental application. *Environmental Research*, 203, 111880.

63. Modi, S., Yadav, V. K., Gacem, A., Ali, I. H., Dave, D., Khan, S. H., ... & Jeon, B. H. (2022). Recent and emerging trends in remediation of methylene blue dye from wastewater by using zinc oxide nanoparticles. *Water*, 14(11), 1749.

64. Suvith, V. S., & Philip, D. (2014). Catalytic degradation of methylene blue using biosynthesized gold and silver nanoparticles. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 118, 526-532.

65. Collins, F., Rozhkovskaya, A., Outram, J. G., & Millar, G. J. (2020). A critical review of waste resources, synthesis, and applications for Zeolite LTA. *Microporous and mesoporous Materials*, 291, 109667.

66. Peiris, S., de Silva, H. B., Ranasinghe, K. N., Bandara, S. V., & Perera, I. R. (2021). Recent development and future prospects of TiO₂ photocatalysis. *Journal of the Chinese Chemical Society*, 68(5), 738-769.

67. Rashid, R., Shafiq, I., Akhter, P., Iqbal, M. J., & Hussain, M. (2021). A state-of-the-art review on wastewater treatment techniques: the effectiveness of adsorption method. *Environmental Science and Pollution Research*, 28, 9050-9066.

68. Borodin, D., Rahinov, I., Shirhatti, P. R., Huang, M., Kandratsenka, A., Auerbach, D. J., ... & Wodtke, A. M. (2020). Following the microscopic pathway to adsorption through chemisorption and physisorption wells. *Science*, 369(6510), 1461-1465.

69. Agarwala, R., & Mulky, L. (2023). Adsorption of Dyes from Wastewater: A Comprehensive Review. *ChemBioEng Reviews*.
70. Abid, N., Khan, A. M., Shujait, S., Chaudhary, K., Ikram, M., Imran, M., ... & Maqbool, M. (2022). Synthesis of nanomaterials using various top-down and bottom-up approaches, influencing factors, advantages, and disadvantages: A review. *Advances in Colloid and Interface Science*, 300, 102597.
71. Elizondo-Villarreal, N., Verástegui-Domínguez, L., Rodríguez-Batista, R., Gándara-Martínez, E., Alcorta-García, A., Martínez-Delgado, D., ... & Gómez-Rodríguez, C. (2022). Green Synthesis of Magnetic Nanoparticles of Iron Oxide Using Aqueous Extracts of Lemon Peel Waste and Its Application in Anti-Corrosive Coatings. *Materials*, 15(23), 8328.
72. Priyadarshana, G., Kottegoda, N., Senaratne, A., Alwis, A. D., & Karunaratne, V. (2016). Synthesis of magnetite nanoparticles by top-down approach from a high purity ore. *Journal of Nanomaterials*, 16(1), 317-317.
73. Choi, W. K., Liew, T. H., Chew, H. G., Zheng, F., Thompson, C. V., Wang, Y., ... & Yun, J. (2008). A combined top-down and bottom-up approach for precise placement of metal nanoparticles on silicon. *small*, 4(3), 330-333.
74. Ijaz, I., Gilani, E., Nazir, A., & Bukhari, A. (2020). Detail review on chemical, physical and green synthesis, classification, characterizations and applications of nanoparticles. *Green Chemistry Letters and Reviews*, 13(3), 223-245.

75. Benitez-Salazar, M. I., Niño-Castaño, V. E., Dueñas-Cuellar, R. A., Caldas-Arias, L., Fernández, I., & Rodríguez-Páez, J. E. (2021). Chemical synthesis versus green synthesis to obtain ZnO powders: Evaluation of the antibacterial capacity of the nanoparticles obtained by the chemical method. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9(6), 106544.
76. Vincent, J., Lau, K. S., Eryan, Y. C. Y., Chin, S. X., Sillanpää, M., & Chia, C. H. (2022). Biogenic Synthesis of Copper-Based Nanomaterials Using Plant Extracts and Their Applications: Current and Future Directions. *Nanomaterials*, 12(19), 3312.
77. Elizondo, N., Segovia, P., Coello, V., Arriaga, J., Belmares, S., Alcorta, A., ... Paraguay, F. (2012). Green Synthesis and Characterizations of Silver and Gold Nanoparticles. InTech. doi: 10.5772/34365
78. Amjad, M., Mohyuddin, A., Javed, M., Alhujaily, A., Iqbal, S., Almufarij, R. S., ... & Elkaeed, E. B. (2023). Biosynthesis of Silver Nanoparticles Using Kitchen Vegetable Waste Extract for Application against Poultry Pathogens, Antimicrobial Activity, and Photocatalytic Dye Degradation. *Journal of Chemistry*, 2023.
79. Santhoshkumar, J., Agarwal, H., Menon, S., Rajeshkumar, S., & Kumar, S. V. (2019). A biological synthesis of copper nanoparticles and its potential applications. In *Green Synthesis, Characterization and Applications of Nanoparticles* (pp. 199-221). Elsevier.
80. Sanzari, I., Leone, A., & Ambrosone, A. (2019). Nanotechnology in plant science: to make a long story short. *Frontiers in Bioengineering and Biotechnology*, 7, 120.

81. Soltys, L., Olkhovyy, O., Tatarchuk, T., & Naushad, M. (2021). Green synthesis of metal and metal oxide nanoparticles: Principles of green chemistry and raw materials. *Magnetochemistry*, 7(11), 145.
82. Yasin, A., Fatima, U., Shahid, S., Mansoor, S., Inam, H., Javed, M., ... & Farouk, A. E. (2022). Fabrication of Copper Oxide Nanoparticles Using *Passiflora edulis* Extract for the Estimation of Antioxidant Potential and Photocatalytic Methylene Blue Dye Degradation. *Agronomy*, 12(10), 2315.
83. Aboyewa, J. A., Sibuyi, N. R., Meyer, M., & Oguntibeju, O. O. (2021). Green synthesis of metallic nanoparticles using some selected medicinal plants from southern africa and their biological applications. *Plants*, 10(9), 1929.
84. Phang, Y. K., Aminuzzaman, M., Akhtaruzzaman, M., Muhammad, G., Ogawa, S., Watanabe, A., & Tey, L. H. (2021). Green synthesis and characterization of CuO nanoparticles derived from papaya peel extract for the photocatalytic degradation of palm oil mill effluent (POME). *Sustainability*, 13(2), 796.
85. Qi, D., Lin, C., Zhao, H., Liu, H., & Lü, T. (2017). Size regulation and prediction of the SiO₂ nanoparticles prepared via Stöber process. *Journal of Dispersion Science and Technology*, 38(1), 70-74.
86. Zaheer, S., Shehzad, J., Chaudhari, S. K., Hasan, M., & Mustafa, G. (2023). Morphological and Biochemical Responses of *Vigna radiata* L. Seedlings Towards Green Synthesized SiO₂ NPs. *Silicon*, 1-12.
87. Rahimzadeh CY, Barzinjy AA, Mohammed AS, Hamad SM. (2022). Green synthesis of SiO₂ nanoparticles from *Rhus coriaria* L. Extract: Comparison with chemically synthesized SiO₂ nanoparticles. *PLoS ONE* 17(8): e0268184.

88. Alavi, M., Hamblin, M. R., Mozafari, M. R., Rose Alencar De Menezes, I., & Douglas Melo Coutinho, H. (2022). Surface modification of SiO₂ nanoparticles for bacterial decontaminations of blood products. *Cellular, Molecular and Biomedical Reports*, 2(2), 87-97.
89. Jimenéz-Vivanco, M. R., García, G., Carrillo, J., Morales-Morales, F., Coyopol, A., Gracia, M., ... & Lugo, J. E. (2020). Porous Si-SiO₂ UV microcavities to modulate the responsivity of a broadband photodetector. *Nanomaterials*, 10(2), 222.
90. Ghufran, M., & Huitink, D. (2023). Synthesis of nano-size paraffin/silica-based encapsulated phase change materials of high encapsulation ratio via sol-gel method. *Journal of Materials Science*, 1-17.
91. Dippong, T., Levei, E. A., Deac, I. G., Lazar, M. D., & Cadar, O. (2023). Influence of SiO₂ Embedding on the Structure, Morphology, Thermal, and Magnetic Properties of Co_{0.4}Zn_{0.4}Ni_{0.2}Fe₂O₄ Particles. *Nanomaterials*, 13(3), 527.
92. P, P., Pradeep, A., J, J., & Satheesh, D. (2021). Comparative Study on Antibacterial Activity of Crude and Silver Nanoparticles Synthesized Leaf Extract of Carica papaya against Chosen Isolates. *International Journal of Pharmaceutical Sciences Review and Research*, 70(1).
93. Mayerhöfer, T. G., Pahlow, S., & Popp, J. (2020). The bouguer-beer-Lambert law: Shining light on the obscure. *ChemPhysChem*, 21(18), 2029-2046.

94. Mourdikoudis, S., Pallares, R. M., & Thanh, N. T. (2018). Characterization techniques for nanoparticles: comparison and complementarity upon studying nanoparticle properties. *Nanoscale*, *10*(27), 12871-12934.

Capítulo 2

95. Harp, F. de M. (2020). *Anuario Estadístico de la Minería Mexicana; Edición 2020*. Sitio de Servicio Geológico Mexicano. <https://www.gob.mx/sgm>.
96. Kamikoriyama, Y., Imamura, H., Muramatsu, A., & Kanie, K. (2019). Ambient Aqueous-Phase Synthesis of Copper Nanoparticles and Nanopastes with Low-Temperature Sintering and Ultra-High Bonding Abilities. *Scientific Reports*, 9(1). <https://doi.org/10.1038/s41598-018-38422-5>
97. Rafi, A. A., Ibrahem, I., & Córdova, A. (2020). Copper nanoparticles on controlled pore glass (CPG) as highly efficient heterogeneous catalysts for "click reactions." *Scientific Reports*, 10(1). <https://doi.org/10.1038/s41598-020-77629-3>
98. Mello, V. S., Faria, E. A., Alves, S. M., & Scandian, C. (2020). Enhancing CuO nanolubricant performance using dispersing agents. *Tribology International*, 150, 106338.
99. Huang, W., Fang, H., Zhang, S., & Yu, H. (2021). Optimized green synthesis of copper oxide nanoparticles and their antifungal activity. *Micro & Nano Letters*. <https://doi.org/10.1049/mna2.12060>
100. Gómez León, M. M., Román Mendoza, L. E., Castro Basurto, F. V., Maúrtua Torres, D. J., (2017). *Nanopartículas de CuO y su propiedad antimicrobiana en cepas intrahospitalarias*. *Revista Colombiana De Química*, 46(3), 28–36. <https://doi.org/10.15446/rev.colomb.quim.v46n3.62386>
101. Bibi, H., Iqbal, M., Wahab, H., Öztürk, M., Ke, F., Iqbal, Z., Khan, M. I., & Alghanem, S. M. (2021). Green synthesis of multifunctional

carbon coated copper oxide nanosheets and their photocatalytic and antibacterial activities. *Scientific Reports*, 11(1). <https://doi.org/10.1038/s41598-021-90207-5>

102. Idris, M. G., Umaru, D., Aliyu, A. N., & Musa, I. H. (2022). Atomic Absorption Spectroscopy Analysis of Heavy metals in water at Daura Gypsum Mining Site, Yobe State, Nigeria. *Journal for Foundations and Applications of Physics*, 8(2), 227-234.

103. Rasouli, A., Tsoutsouva, M., Safarian, J., & Tranell, G. (2022). Kinetics of Magnesiothermic Reduction of Natural Quartz. *Materials*, 15(19), 6535. <https://doi.org/10.3390/ma15196535>

104. Rashad, M. M., Rayan, D. A., & Ramadan, A. A. (2013). Optical and magnetic properties of CuO/CuFe₂O₄ nanocomposites. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 24(8), 2742-2749 DOI 10.1007/s10854-013-1164-8

105. Siddiqui, H., Parra, M. R., Qureshi, M. S., Malik, M. M., & Haque, F. Z. (2018). Studies of structural, optical, and electrical properties associated with defects in sodium-doped copper oxide (CuO/Na) nanostructures. *Journal of materials science*, 53(12), 8826-8843.

106. Bruno, E., Haris, M., Mohan, A., & Senthilkumar, M. (2021). Temperature effect on CuO nanoparticles via facile hydrothermal approach to effective utilization of UV-visible region for photocatalytic activity. *Applied Physics A*, 127(12), 1-14.

107. Dippong, T.; Deac, I.G.; Cadar, O.; Levei, E.A. Effect of Silica Embedding on the Structure, Morphology and Magnetic Behavior of $(\text{Zn}_{0.6}\text{Mn}_{0.4}\text{Fe}_2\text{O}_4)_\delta/(\text{SiO}_2)_{(100-\delta)}$ Nanoparticles. *Nanomaterials* (2021), 11, 2232. <https://doi.org/10.3390/nano11092232>.

108. Hussein, A.M.; Dannoun, E.M.A.; Aziz, S.B.; Brza, M.A.; Abdulwahid, R.T.; Hussen, S.A.; Rostam, S.; Mustafa, D.M.T.; Muhammad, D.S. Steps Toward the Band Gap Identification in Polystyrene Based Solid Polymer Nanocomposites Integrated with Tin Titanate Nanoparticles. *Polymers* (2020), 12, 2320. <https://doi.org/10.3390/polym12102320>
109. Okpara, E. C., Ogunjinmi, O. E., Oyewo, O. A., Fayemi, O. E., & Onwudiwe, D. C. (2021). Green synthesis of copper oxide nanoparticles using extracts of Solanum macrocarpon fruit and their redox responses on SPAu electrode. *Heliyon*, 7(12), e08571. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2021.e08571>
110. Tabrez, Shams, Khan, Azhar U., Mirza, Ahmed A., Suhail, Mohd, Jabir, Nasimudeen R., Zughaibi, Torki A. and Alam, Mahboob. "Biosynthesis of copper oxide nanoparticles and its therapeutic efficacy against colon cancer" *Nanotechnology Reviews*, vol. 11, no. 1, (2022), pp. 1322-1331. <https://doi.org/10.1515/ntrev-2022-0081>
111. Diachenko, O., Kováč Jr, J., Dobrozhan, O., Novák, P., Kováč, J., Skriniarova, J., & Opanasyuk, A. (2021). Structural and Optical Properties of CuO Thin Films Synthesized Using Spray Pyrolysis Method. *Coatings*, 11(11), 1392.
112. Wisam J. Aziz, Muslim A. Abid & Emad H. Hussein, (2020), Biosynthesis of CuO nanoparticles and synergistic antibacterial activity using mint leaf extract, *Materials Technology*, 35:8, 447-451, DOI: 10.1080/10667857.2019.1692163
113. Dulta, K., Koşarsoy Ağçeli, G., Chauhan, P., Jasrotia, R., Chauhan, P. K., & Ighalo, J. O. (2022). Multifunctional CuO nanoparticles with enhanced photocatalytic dye degradation and

antibacterial activity. *Sustainable Environment Research*, 32(1), 1-15.<https://doi.org/10.1186/s42834-021-00111-w>

Capítulo 3

114. Karande, S. D., Jadhav, S. A., Garud, H. B., Kalantre, V. A., Burungale, S. H., & Patil, P. S. (2021). Green and sustainable synthesis of silica nanoparticles. *Nanotechnology for Environmental Engineering*, 6(2), 1-14.

115. Cai, X., Hong, R. Y., Wang, L. S., Wang, X. Y., Li, H. Z., Zheng, Y., & Wei, D. G. (2009). Synthesis of silica powders by pressured carbonation. *Chemical Engineering Journal*, 151(1-3), 380-386.

116. Dippong, T., Deac, I. G., Cadar, O., & Levei, E. A. (2021). Effect of silica embedding on the structure, morphology and magnetic behavior of $(\text{Zn}_{0.6}\text{Mn}_{0.4}\text{Fe}_2\text{O}_4)_\delta/(\text{SiO}_2)_{(100-\delta)}$ nanoparticles. *Nanomaterials*, 11(9), 2232.

117. Alonso-De la Garza, D. A., Guzmán, A. M., Gómez-Rodríguez, C., Martínez, D. I., & Elizondo, N. (2022). Influence of Al_2O_3 and SiO_2 nanoparticles addition on the microstructure and mechano-physical properties of ceramic tiles. *Ceramics International*, 48(9), 12712-12720.

118. Zarei, V., Mirzaasadi, M., Davarpanah, A., Nasiri, A., Valizadeh, M., & Hosseini, M. J. S. (2021). Environmental method for synthesizing amorphous silica oxide nanoparticles from a natural material. *Processes*, 9(2), 334.

119. S.J. Villanueva-Rodríguez, B. Rodríguez-Garay, R. Prado-Ramírez, A. Gschaedler, *Tequila: Raw Material, Classification, Process, and Quality Parameters*, Encyclopedia of Food and Health, Academic Press, (2016), Pages 283-289, ISBN 9780123849533, <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-384947-2.00688-7>.

120. Coltrain, B. K., Kelts, L. W., Armstrong, N. J., & Salva, J. M. (1994). Silicon tetraacetate as a sol-gel precursor. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 3(2), 83-90.
121. Bautista-Justo, M., García-Oropeza, L., Corona, J. B., & Parra-Negrete, L. A. (2001). El Agave tequilana Weber y la producción de tequila. *Acta Universitaria*, 11(2), 26-34.
122. Faaizatunnisa, N., Lestari, W. W., Saputra, O. A., Saraswati, T. E., Larasati, L., & Wibowo, F. R. (2022). Slow-Release of Curcumin Induced by Core-Shell Mesoporous Silica Nanoparticles (MSNs) Modified MIL-100 (Fe) Composite. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, 32(5), 1744-1754.
123. Autthawong, T., Namsar, O., Yu, A., & Sarakonsri, T. (2020). Cost-effective production of SiO₂/C and Si/C composites derived from rice husk for advanced lithium-ion battery anodes. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 31(12), 9126-9132.
124. Sun, J., Xu, Z., Li, W., & Shen, X. (2017). Effect of nano-SiO₂ on the early hydration of alite-sulphoaluminate cement. *Nanomaterials*, 7(5), 102.
125. Eissa, D., Hegab, R. H., Abou-Shady, A., & Kotp, Y. H. (2022). Green synthesis of ZnO, MgO and SiO₂ nanoparticles and its effect on irrigation water, soil properties, and *Origanum majorana* productivity. *Scientific Reports*, 12(1), 1-21.
126. Innocenzi, P., Malfatti, L., Lasio, B., Pinna, A., Loche, D., Casula, M. F., ... & Mariani, A. (2014). Sol-gel chemistry for graphene-silica nanocomposite films. *New Journal of Chemistry*, 38(8), 3777-3782.
127. Zhao, W., Ji, W., Zhang, Y., Du, L., & Wang, S. (2016). A competitive fluorescence quenching-based immunoassay for

bisphenol A employing functionalized silica nanoparticles and nanogold. *RSC advances*, 6(45), 38950-38956.

128. Ghani, N. N. A., Saeed, M. A., & Hashim, I. H. (2017). Thermoluminescence (TL) response of silica nanoparticles subjected to 50 Gy gamma irradiation. *Malays J Fundam Appl Sci*, 13(3), 178-180.

129. Martinez Pancorbo, P., Thummavichai, K., Clark, L., Tabish, T. A., Mansfield, J., Gardner, B., ... & Zhu, Y. (2019). Novel Au-SiO₂-WO₃ Core-Shell Composite Nanoparticles for Surface-Enhanced Raman Spectroscopy with Potential Application in Cancer Cell Imaging. *Advanced Functional Materials*, 29(46), 1903549.

130. El-Didamony, H., El-Fadaly, E., Amer, A. A., & Abazeed, I. H. (2020). Synthesis and characterization of low cost nanosilica from sodium silicate solution and their applications in ceramic engobes. *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, 59(1), 31-43.

131. Khodaei, P., Najmoddin, N., & Shahradi, S. (2018, November). The effect of ethanol and temperature on the structural properties of mesoporous silica synthesized by the sol-gel method. In *2018 25th National and 3rd International Iranian Conference on Biomedical Engineering (ICBME)* (pp. 1-5). IEEE.

132. Beardmore, J., Lopez, X., Mujika, J. I., & Exley, C. (2016). What is the mechanism of formation of hydroxyaluminosilicates?. *Scientific reports*, 6(1), 1-8.

133. Benn, S. M., & Peppard, T. L. (1996). *Characterization of Tequila Flavor by Instrumental and Sensory Analysis*. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 44(2), 557-566. doi:10.1021/jf9504172

134. Warren-Vega, W. M., Fonseca-Aguiñaga, R., González-Gutiérrez, L. V., Carrasco-Marín, F., Zárate-Guzmán, A. I., & Romero-Cano, L. A. (2021). Chemical characterization of tequila maturation process and their connection with the physicochemical properties of the cask. *Journal of Food Composition and Analysis*, *98*, 103804.

135. Huang, X., Korányi, T. I., Boot, M. D., & Hensen, E. J. (2015). Ethanol as capping agent and formaldehyde scavenger for efficient depolymerization of lignin to aromatics. *Green Chemistry*, *17*(11), 4941-4950.

Capitulo 4

136. Zhu, Z., Liang, H., & Sun, D. W. (2023). Infusing Silicone and Camellia Seed Oils into Micro-/Nanostructures for Developing Novel Anti-Icing/Frosting Surfaces for Food Freezing Applications. *ACS Applied Materials & Interfaces*.

137. Jain, A., Wadhawan, S., & Mehta, S. K. (2021). Biogenic synthesis of non-toxic iron oxide NPs via *Syzygium aromaticum* for the removal of methylene blue. *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management*, 16, 100464.

138. Sharma, P., Prakash, J., & Kaushal, R. (2022). An insight into the green synthesis of SiO₂ nanostructures as a novel adsorbent for removal of toxic water pollutants. *Environmental Research*, 212, 113328.

139. Babyszko, A., Wanag, A., Kusiak-Nejman, E., & Morawski, A. W. (2023). Effect of Calcination Temperature of SiO₂/TiO₂ Photocatalysts on UV-VIS and VIS Removal Efficiency of Color Contaminants. *Catalysts*, 13(1), 186. MDPI AG. Retrieved from <http://dx.doi.org/10.3390/catal13010186>

140. Chen, Q., Xue, X., Liu, Y., Guo, A., Chen, K., Yin, J., ... & Guo, X. (2022). Shear-induced fabrication of SiO₂ nano-meshes for efficient uranium capture. *Journal of Hazardous Materials*, 438, 129524.

141. Alavi, M., Hamblin, M. R., Mozafari, M. R., Rose Alencar De Menezes, I., & Douglas Melo Coutinho, H. (2022). Surface modification of SiO₂ nanoparticles for bacterial decontaminations of blood products. *Cellular, Molecular and Biomedical Reports*, 2(2), 87-97.

142. Sun, J., Xu, Z., Li, W., & Shen, X. (2017). Effect of nano-SiO₂ on the early hydration of alite-sulphoaluminate cement. *Nanomaterials*, 7(5), 102.

143. Mikhnenko, M. D., Cherepanova, S. V., Gerasimov, E. Y., Pochtar, A. A., Alekseeva (Bykova), M. V., Kukushkin, R. G., Yakovlev, V. A., et al. (2023). Defect Structure of Nanocrystalline NiO Oxide Stabilized by SiO₂. *Inorganics*, 11(3), 97. MDPI AG. Retrieved from <http://dx.doi.org/10.3390/inorganics11030097>

144. Eissa, D., Hegab, R. H., Abou-Shady, A., & Kotp, Y. H. (2022). Green synthesis of ZnO, MgO and SiO₂ nanoparticles and its effect on irrigation water, soil properties, and *Origanum majorana* productivity. *Scientific Reports*, 12(1), 5780.

Anexo 1

145. Nandanwar, R., Singh, P., & Haque, F. Z. (2015). Synthesis and characterization of SiO₂ nanoparticles by sol-gel process and its degradation of methylene blue. *Am. Chem. Sci. J*, 5(1), 1-10.

146. George J. S., Vijayan P., Hoang A., Kalarikkal N., Nguyen-Tri P., Thomas S. Recent advances in bio-inspired multifunctional coating for corrosion protection. *Prog. Org. Coat.* 2022, 168. DOI: 10.1016/j.porgcoat.2022.106858.

147. Megahed M., Abel Bar M., Abouelez E.M., El-Shamy A. Polyimide coating as a potential protective layer against corrosion of iron artifacts. *Egyptian Journal of Chemistry*, 2021, 64, 10, 5693-5702. DOI: 10.21608/ejchem.2021.70550.3555

148. Duan M., Xia F., Li T., Shapter J. G., Yang S., Li, Y., Gao G. & Cui D. Matrix metalloproteinase-2-targeted superparamagnetic Fe₃O₄-PEG-G5-MMP2@Ce6 nanoprobe for dual-mode imaging and photodynamic therapy. *Nanoscale*, 2019, 11, 18426. DOI: 10.1039/C9NR06774D

149. Vinothkannan M., Kim A. R., Gnana G., Jin Yoo D. Sulfonated graphene oxide/Nafion composite membrane for high temperature and low humidity proton exchange membrane fuel cells. *RSC Adv.* 2018, 8, 7494-7508. DOI: 10.1039/C7RA12768E

150. Ling J., Zhang W., Cheng Z., Ding Y. Recyclable magnetic fluorescence sensor based on Fe₃O₄ and Carbon dots for detection and purification of methcathinone in sewage. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2022, 14, 3, 3752- 3761. DOI: 10.1021/acsami.1c20170

151. Valenzuela R., Fuentes M.C., Parra C., Baeza J., Duran N., Sharma S. K., Knobel M., Freer J. Influence of stirring velocity on the synthesis of magnetite nanoparticles (Fe_3O_4) by the co-precipitation method. *J. Alloys Compd.*, 2009, 488, 227 – 231. DOI: 10.1016/j.jallcom.2009.08.087.
152. Mohammadi H., Nekobarh E., Akhtari J, Saeedi M, Akbari J., Fathi F.. Synthesis and characterization of magnetic nanoparticles by co-precipitation method coated with biocompatible compound and evaluation of in-vitro cytotoxicity. *Toxicol. Rep.*, 2021. DOI: 10.1016/j.toxrep.2021.01.012.
153. Saragi T., Depi B., Butarbutar S., Permana B., Risdiana. The impact of synthesis temperature on magnetite nanoparticles size synthesized by co-precipitation method. *J. Phys. Conf. Ser.*, 2018, 1013. DOI: 10.1088/1742-6596/1013/1/012190
154. Ai Q., Yuan Z., Huang R, Yang C., Jiang G., Xiong J., Huang Z. & Yuan S.. One- pot co-precipitation synthesis of Fe_3O_4 nanoparticles embedded in 3D carbonaceous matrix as anode for lithium ion batteries. *J. Mater. Sci.*, 2019, 54, 4212- 4224. DOI: 10.1007/s10853-018-3141-3
155. Chisholm M., Wilson M. & Gaskey G. Characterization of aroma volatiles in key lime essential oils (*Citrus aurantifolia* Swingle). *Flavour Fragr. J.* (2003); 18: 106–115. DOI: 10.1002/ffj.1172.
156. Huang H., Wang J., Yao R. Bostick B., Prommer H. Lio X. & Sun J. Effect of divalent heavy metal cations on the synthesis and characteristics of magnetite. *Chem. Geol.* 2020, 547. DOI: 10.1016/j.chemgeo.2020.119669