

Síntesis de Nanopartículas de ZnO por Métodos Verdes y su Aplicación en Horticultura

S. López Cuenca^{#1}, J. A. Aréchiga Guzmán^{#2}, M. A. Pedroza Toscano^{*3}, C. R. Guzmán Arias^{#4}
 #Tecnológico Nacional de México: Instituto Tecnológico José Mario Molina Pasquel y Henríquez,
 Unidad Académica Zapopan, Jalisco, México.

*Departamento de investigación, UTEG, Guadalajara, Jalisco

¹susana.lopez@zapopan.tecmm.edu.mx, ²jesus.guzman@zapopan.tecmm.edu.mx,

³mikedt@hotmail.com, ⁴cesar.guzman@zapopan.tecmm.edu.mx

Resumen— En este trabajo se reporta la síntesis de nanopartículas esféricas de óxido de zinc (ZnO), obtenidas por precipitación semicontinua con tamaño de cristal en el rango de 10 y 26 nm. Las nanopartículas de ZnO (ZnO-NPs) se obtuvieron mediante hidrólisis de Zn(NO₃)₂ con extracto de la hierba del arlomo, precipitadas a la temperatura de fusión de la sal de zinc. El polvo ultrafino obtenido de la reacción es calcinado a una temperatura de 400 °C durante 2 horas. El ZnO, fue analizado por difracción de rayos X (XRD), donde se corroboró la formación de ZnO-NPs con una estructura hexagonal (wurtzita). Se pudieron observar nanopartículas esféricas por microscopía electrónica de transmisión (TEM) y, mediante energía de dispersión de rayos x (EDS), también se confirmó la alta pureza de las ZnO-NPs. Se estudió la vida postcosecha de la planta ornamental conocida como lisianthus (*Eustoma grandiflorum*) usando nanopartículas de ZnO en el agua de florero.

Palabras clave — nanopartículas de ZnO, análisis estadístico, síntesis verde, agua de florero.

I. INTRODUCCIÓN

Desde hace varios años ha existido un interés especial en la síntesis y producción de material nanoestructurado cuyo tamaño de partícula oscila entre 1 – 100 nm a los que se les conoce como nanomateriales.

Entre los nanomateriales que se tiene un gran interés en desarrollar se encuentra el óxido de zinc (ZnO) debido a sus propiedades eléctricas [1], antibacteriales [2], además de ser un material biocompatible que lo hace propicio para aplicaciones biomédicas [3] y por si fuera poco tiene un bajo costo.

Existen varios métodos de obtención de nanopartículas inorgánicas, entre los que destacan los métodos químicos, ya que por medio de estos podemos controlar morfología y tamaño de partícula, variando algunos parámetros como temperatura, pH, concentración de la solución que contiene los iones de zinc, entre otras, lo que es muy importante dado que las propiedades de las nanopartículas de ZnO dependen de estas características, por ejemplo, entre más pequeñas sean estas, son mejores las capacidades antimicrobianas y antifúngicas [4]. Los métodos de síntesis más usados son: coloidales [5], sol – gel [6], precipitación controlada [7],

métodos electroquímicos [8], método sonoquímico [9], entre otros, empero, en algunos casos la síntesis se lleva a cabo a altas presiones y temperaturas, o en algunas ocasiones se necesitan equipos costosos, además de usar sustancias químicas tóxicas o altamente contaminantes, pero sobre todo, existe la posibilidad de que las sustancias usadas como precipitantes queden en la superficie de las nanopartículas a pesar del lavado exhaustivo del material lo cual las hace menos propicias para fines médicos [10]. Por tal motivo, en los últimos años se han utilizado los extractos, el jugo o las cáscaras de algunas plantas, así como hongos, algas, inclusive se ha reportado el uso de material fecal [11], como agente precipitante de nanopartículas inorgánicas. A lo que se le conoce como síntesis verde. La finalidad es la reducción de productos químicos en la obtención de material nanoestructurado. Por otro lado, debido a la facilidad de escalar a grandes producciones de material nanoestructurado, tiempos de reacción bajos, control en la morfología y tamaños de partícula obtenidos usando plantas en la síntesis verde se considera a estas un mejor candidato para la síntesis de nanomateriales en comparación de bacterias, hongos y algas [12].

La floricultura es una de las actividades del campo que se posiciona como importante impulsor de la economía familiar, de la generación de empleo y derramas económicas en la comunidad. La floricultura en México se expande entre 1980 y 1990, con una superficie cultivada de 3, 000 a 13, 000 hectáreas y se reporta para 1990 – 1998 un incremento del 10% en exportación de flor de las 8,416 hectáreas de flores y plantas que se cultivaron en el país, lo que genera una captación promedio de 20.3 millones de dólares anuales. [13]

Debido a la importancia que implica para México y sus comunidades la actividad florícola, es necesario innovar técnicas que permitan alargar la vida postcosecha de la flor, garantizando mejores resultados de calidad para su comercialización y en la vida útil del producto. Es importante destacar la infinidad de estudios existentes en la literatura científica sobre el manejo y tratamientos para la flor de corte, como lo informa en su publicación [14].

En los últimos años se ha incrementado el mercado de *Lisianthus* (*Eustoma Grandiflorum*), que puede tener una vida de florero de hasta 21 días post cosecha; mejorar las condiciones postcosecha mejora el comercio de esta especie de flor ornamental.

II. METODOLOGÍA

La hierba del arlomo se compra en el mercado San Juan de Dios, es lavada con agua bidestilada para eliminar polvo entre otros residuos en el material. Luego es secado a la sombra durante 3 días para su posterior trituración. Se ponen 20 g de hierba seca en 100 ml de agua, a 70 °C y permanece así durante 10 min. El extracto se deja enfriar y se filtra y se refrigera para su posterior uso.

Los tallos florales se cortaron el 10 de julio en el invernadero de la empresa Nikte Viveros, ubicada en la Magdalena delegación Tesislán de Sanfrancisco, municipio de Zapopan, Jal., México. Se optó por el color “BLUE”

Se utiliza como agente precursor nitrato de zinc de la marca Sigma Aldrich con una pureza de 98 %.

La sal de zinc es calentada hasta que se funde, luego se agrega gota a gota el extracto de hierva del arlomo. Las muestras obtenidas, son lavadas con una solución 80 / 20 % p/p de alcohol etílico - acetona, la metodología es: adicionar la solución a las nanopartículas y ponerlas durante 5 minutos en un baño de ultrasonido, luego se centrifugan a 20,000 rev/min y se retira la solución. Este proceso se realiza 5 veces para asegurar que el material quede libre de impurezas.

Una vez lavadas las muestras son secadas en una estufa a 60 °C durante 24 horas. Luego el material seco es calcinado a 400 °C durante dos horas y es reservado para su caracterización.

El polvo blanco suave obtenido después de la calcinación, fue caracterizado por XRD en un difractómetro Empyrean (PANalytical) escaneo en un rango de 10 a 80 2θ grados. El tamaño de partícula se determina por microscopía electrónica de transmisión (TEM) en un JEOL JEM-1010. Para este propósito, el el polvo se dispersa en acetona con un ultrasonicador. Luego, una gota de la dispersión se ubica en una rejilla de cobre, donde el solvente se deja evaporar a temperatura ambiente. Imágenes TEM serán utilizadas para encontrar la distribución de tamaño de partícula. Por otro lado con los datos obtenidos del patrón de difracción de rayos X se calcula el tamaño de la cristalita del material nanoestructurado con ayuda de la ecuación de Scherrer:

$$d = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (1)$$

Siendo del tamaño medio de los cristalitos en nm, K es un factor de forma que toma valores de 0.9 – 0.98, generalmente se toma 0.9, λ es la longitud de onda de los rayos X (0,154 nm), β el ensanchamiento de la línea a la mitad de la intensidad máxima en radianes, y θ el ángulo de Bragg.

Se probaron condiciones (tratamientos) de florero con repetición y 2 testigos, que difieren en la concentración de nanopartículas. Todos bajo las siguientes condiciones: Matraz de fondo plano de 1L con 500 ml de agua destilada, temperatura ambiente de 16 a 25 °C, dentro de una habitación ventilada con entrada de luz natural. Cada matraz se preparó con 2 tallos de la flor *Lizianthus*, con una media de 6 flores por tallo y 2 botones a punto de abrir. La observación en vida postcosecha fue de 12 días. Los tratamientos son: 1 Testigo (solo agua destilada), 2 Testigo (solo agua de la llave), 3 Control (30ppm de ZnOnps), 4 Control (20pmm de ZnOnps) y 5 Control (10ppm de ZnOnps).

III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La figura 1 muestra el espectro de rayos X representativo de las nanopartículas de ZnO de alta pureza, ya que concuerda con el (ICDD no. 00-019 – 1458), que es característico de la hidrocincita.

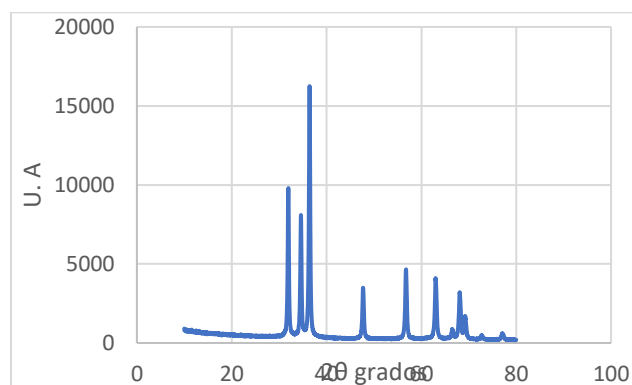


Fig. 1 Patrón de difracción de rayos X de las nanopartículas de ZnO.

De acuerdo con la ecuación de Scherrer el tamaño de la cristalita oscila entre 10 y 26 nm. La figura 2 muestra la micrografía de las nanopartículas de ZnO, donde se destaca que la morfología es esférica y también, se puede observar que las nanopartículas tienen un diámetro menor de 20 nm y presentan aglomeración.



Fig. 2 micrografía de las nanopartículas de ZnO.

En cuanto a la vida postcosecha se tiene que en los primeros 3 días no se aprecian cambios significativos en los tallos florales. Después de 10 días se aprecian cambios significativos visuales en los tallos florales que se aprecian en la tabla I.

Se utiliza la escala siguiente para calificar el estado de los tallos florales:

Escalas de apariencia.
(1) Excelente (2) Buena (3) Aceptable 4 (Muerta)
30pm A (4), 20pm A (2), 10pm A (3)

TABLA I

Descripción de los tallos florales después de 12 días postcosecha.

Tratamientos	DESCRIPCIÓN Cualitativa
1	Hojas con marchitamiento, flores y botones cerrados, 3 flores secas y pedúnculos arqueados. (3)
2	Es la única que presentó el agua verde, hojas marchitas y botones cerrados, pedúnculos arqueados y una flor seca. (4)
3	Hojas muertas (marchitas), pedúnculo arqueado, botones y flores cerradas. (3)
4	Hojas verdes y con turgencia, botones semi-abiertos, 2 flores cerradas, 3 abiertas y pedúnculos firmes.(2)
5	Hojas verdes y con turgencia, flor semi-abierta, un botón abierto con buena apariencia y no hay pedúnculos arqueados. (2)

En la figura 3 se muestran las imágenes de los tallos florales para los diferentes tratamientos donde son clasificadas las diferentes escalas de apariencia. En donde aparecen tanto el ensayo a diferentes concentraciones de nanopartículas (izquierda) y su réplica (derecha).



Fig. 3 Apariencia de los tallos después de 12 días post cosecha, donde: 1 Testigo (solo agua destilada), 2 Testigo (solo agua de la llave), 3 Control (30ppm de ZnOnps), 4 Control (20pmm de ZnOnps) y 5 Control (10ppm de ZnOnps).

IV. CONCLUSIONES

Es posible obtener ZnO-nps esféricas con estructura hexagonal mediante método de síntesis verde y calcinado.

El método resultó ser una síntesis fácil, de bajo costo, a baja temperatura y amigable con el medio ambiente. Con este proceso, las nanopartículas de ZnO de 10 a 36 nm de alta pureza y con estructura de wurtzita hexagonal fueron sintetizadas. Las caracterizaciones realizadas por XRD y TEM demostraron la obtención de ZnO-NPs esféricas.

Se comprobó que el uso de entre 10 – 20 ppm de nanopartículas de ZnO alarga la vida postcosecha de la planta *Eustoma grandiflorum*, lo que las hace material apto para el uso en agua de florero.

REFERENCIAS

- [1] V. Koutu, O. Subohi, L. Shastri, and M. M. Malik, "Study the effect of dip in reaction temperature on thermal and electrical properties of ZnO nanoparticles," *Adv Powder Technol.*; vol. 29, no. 9, pp. 2061–2069, 2018. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apt.2018.05.012>.
- [2] P. Maddahi, N. Shahtahmasebi, A. Kompany, M. Mashreghi, S. Safaei, and F. Roozban, "Effect of doping on structural and optical properties of ZnO nanoparticles: study of antibacterial properties," *Mater. Sci.-Pol.*, vol. 32, no. 2, pp. 130–135, 2014. DOI: <https://doi.org/10.2478/s13536-013-0181-x>.
- [3] Y. Zhang, T. R. Nayak, H. Hong, and W. Cai, "Biomedical Applications of Zinc Oxide Nanomaterials," *Curr. Mol. Med.*; vol. 13, no. 10, pp. 1633–1645, 2013. Available: <https://www.ingentaconnect.com/content/ben/cmm/2013/00000013/00000010/art00012>.
- [4] R. H. Newman, M. D. Fosbrink, and J. Zhang, "Genetically Encodable Fluorescent Biosensors for Tracking Signaling Dynamics in Living Cells," *Chem. Rev.*; vol. 111, no. 5: pp. 3614–3666, 2011. DOI: <https://doi.org/10.1021/cr100002u>.
- [5] R. S. Koster, C. M. Fang, M. Dijkstra, A. van Blaaderen, and M. A. van Huis, "Stabilization of Rock Salt ZnO Nanocrystals by Low-Energy Surfaces and Mg Additions: A First-Principles Study," *J. Phys. Chem C.*, vol. 119, no. 10, pp. 5648–5656, 2015. DOI: <https://doi.org/10.1021/jp511503b>.
- [6] A. Aljaafari, F. Ahmed, C. Awada, and N. M. Shaalan, "Flower-Like ZnO Nanorods Synthesized by Microwave-Assisted One-Pot Method for Detecting Reducing Gases: Structural Properties and Sensing Reversibility," *Front. Chem.*; vol. 8. 11 pages. 2020. DOI: <https://doi.org/10.3389/fchem.2020.00456>.
- [7] L. A. Thi, S. Y. Pung, S. Sreekantan, A. Matsuda, and H. D. Phu, "Assessment of Rhodamine B Dye Removal by ZnO Nanodisks under Visible Light," *J. Phys. Conf. Ser.*, pp. 1082: 012045, 2018. DOI: <http://doi.org/10.1088/1742-6596/1082/1/012045>.
- [8] Z. Zaidi, S. I. Siddiqui, B. Fatima, and S. A. Chaudhry, "Synthesis of ZnO nanospheres for water treatment through adsorption and photocatalytic degradation: Modelling and process optimization," *Mater. Res. Bull.* vol. 120: pp. 110584, 2019. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2019.110584>.
- [9] H. Padalia, and S. Chanda, "Characterization, antifungal and cytotoxic evaluation of green synthesized zinc oxide nanoparticles using *Ziziphus nummularia* leaf extract," *Artif. Cells Nanomed. Biotechnol.*, vol. 45, no. 8: pp. 1751–1761, 2017. DOI: <https://doi.org/10.1080/21691401.2017.1282868>.
- [10] S. López Cuenca, L. A. Pérez Carrillo, M. Rabelero Velasco, R. Díaz de León, H. Saade, R. G. López, E. Mendizábal, and J. E. Puig, "High-Yield Synthesis of Zinc Oxide Nanoparticles from Bicontinuous Microemulsions," *J. Nanomater.*; Article ID 431382: 6 pages, 2011. DOI: <https://doi.org/10.1155/2011/431382>.
- [11] A. Vishwakarma, and S. Pal Singh, "Synthesis of Zinc Oxide Nanoparticle by Sol-Gel Method and Study its Characterization," *IJRASET*. vol. 8, pp. 1625 – 1627, 2011. Available: <https://www.academia.edu/download/110260146/fileserv.pdf>.
- [12] M. A. Javid, M. Rafi, I. Ali, F. Hussain, M. Imran, and A. Nasir, "Synthesis and study of structural properties of Sn doped ZnO nanoparticles," *Mater. Sci.-Pol.*, vol. 34, no. 4, pp. 741–746, 2016. Available: <https://sciencedirect.com/pdf/10.1515/msp-2016-0109>.
- [13] M. E. Orozco Hernández, "Entre la competitividad local y la competitividad global: floricultura comercial en el Estado de México," *Convergencia*, vol. 14, no. 45: pp. 111–160, 2007. Available: https://www.scielo.org.mx/scielo.php?pid=S1405-14352007000300006&script=sci_arttext.
- [14] M.S. Reid, Poscosecha de las flores cortadas Manejo y recomendaciones [En línea]. Disponible en: <https://ucanr.edu/datastoreFiles/234-2624.pdf>.