

Síntesis de óxido de zinc nanoestructurado y su efecto en la germinación de semillas de maíz (*Zea mays*)

Synthesis of nanostructured zinc oxide and its effect on the germination of maize seeds

Claudia Martínez-Alonso^{1*}, Arelis Quirino-García¹, Ricardo Salazar² , Yanik I. Maldonado-Astudillo³ 

¹Facultad de Ciencias Agropecuarias y Ambientales, Universidad Autónoma de Guerrero, Periférico Poniente S/N, Colonia Villa de Guadalupe, 40040, Iguala de la Independencia, Guerrero, México.

²CONACYT, Universidad Autónoma de Guerrero, Av. Javier Méndez Aponte No. 1, Fracc. Servidor Agrario, 39070, Chilpancingo, Guerrero, México.

³Facultad de Ciencias QuímicoBiológicas, Universidad Autónoma de Guerrero, Av. Lázaro Cárdenas s/n, Ciudad Universitaria Sur, Col. La Haciendita, 39087, Chilpancingo, Guerrero, México.

*Autor de correspondencia: 18757@uagro.mx

RESUMEN

El óxido de zinc (ZnO) es un óxido metálico amigable con el ambiente; puede sintetizarse por diversos métodos, entre los cuales destaca el calentamiento asistido por microondas. El objetivo de la presente investigación fue sintetizar y caracterizar las nanoestructuras de ZnO por el método de calentamiento asistido por microondas y aplicarlas en la germinación de maíz. Luego de comparar dos concentraciones de NaOH y dos tiempos de reacción, se encontró que la cinética de reacción de ZnO depende de la concentración de NaOH y del tiempo de reacción. Se obtuvo una banda prohibida entre 3.01 y 3.13 eV. La morfología fue de hexágonos prismáticos y los tamaños de ZnO tuvieron una fuerte dependencia del tiempo de reacción. En el proceso de germinación de semillas, se observó una mejoría en los parámetros estudiados con referencia a la muestra control: longitud de raíz, longitud de coleóptilo, diámetro de coleóptilo e índice de vigor, así como presencia considerable de pelos radiculares sin modificar la composición química de las semillas. Por lo tanto, el presente artículo aporta información importante en el proceso de síntesis de nanoestructuras de ZnO y su aplicación en la germinación de semillas para evitar el uso de agentes químicos tóxicos.

PALABRAS CLAVE

Óxido de zinc nanoestructurado, microondas, germinación de semillas, maíz.

ABSTRACT

Zinc oxide (ZnO) is an environmentally friendly metal oxide, which can be synthesized by various methods, from which microwave-assisted heating stands out. The objective of the present work was to synthesize and characterize the ZnO nanostructures by the microwave-assisted heating method and apply them to maize germination. Two NaOH concentrations and two reaction times were compared. It was found that the reaction kinetics of ZnO depends on the NaOH concentration and the reaction time. A band gap between 3.01 and 3.13 eV was obtained. The morphology was prismatic hexagons and the sizes of ZnO had a strong reaction time dependence. In the seed germination process, an improvement was observed in the parameters studied concerning the control sample: root length, coleoptile length, coleoptile diameter, and vigor index, as well as a considerable presence of root hairs without modifying the chemical composition of the seeds. Therefore, the present work provides important information on the synthesis process of ZnO nanostructures and its application to seed germination to avoid the use of toxic chemical agents.

KEYWORDS

Nanostructured zinc oxide, microwave, seed germination, corn.

Fecha de recepción:

1 de junio de 2022

Fecha de aceptación:

9 de septiembre de 2022

Disponible en línea:

31 de diciembre de 2022

Este es un artículo en acceso abierto que se distribuye de acuerdo a los términos de la licencia Creative Commons.



Reconocimiento-

NoComercia-

CompartirIgual 4.0

Internacional

INTRODUCCIÓN

Las nanoestructuras de óxido de zinc (ZnO) han atraído la atención en diversas áreas, tales como: industria, medicina, agricultura, etc., debido a su bajo costo, inocuidad, actividad antimicrobiana-antifúngica y biodegradabilidad. Las nanoestructuras de ZnO tienen una amplia banda de energía de ~3.37 eV (387 nm) (Khan et al. 2019), y se pueden obtener con diferente morfología, como nanopartículas, nanodios y nanotubos, dependiendo de los precursores, las condiciones y los métodos de síntesis. Dentro de los métodos de síntesis utilizados para la obtención de ZnO se encuentran el sol-gel, el depósito por láser pulsado, el depósito químico de vapor, el electrodeposición, la pirólisis por aspersión, la síntesis hidrotérmica y el calentamiento asistido por microondas, entre otros. Recientemente, el método de calentamiento asistido por microondas ha resultado atractivo para producir una gran variedad de materiales para diferentes aplicaciones (biomédicas, fotocatalisis, celdas solares, agricultura, etc.) (Bilecka y Niederberger 2010; Kumar et al. 2020). En este método, se genera calor de manera localizada en la solución sin involucrar ninguna fuente externa de energía. Se puede trabajar a bajas temperaturas (<200°C) y en tiempos muy cortos (Salah et al. 2019). En el mismo sentido, el método de calentamiento asistido por microondas resulta fácil y rápido para la síntesis de nanoestructuras de ZnO; comparado con los otros métodos antes mencionados, no necesita tratamientos térmicos posteriores para la cristalización del material y el tiempo de síntesis es de unos pocos minutos, además de que mantiene las características del material, lo que lo hace un buen candidato para la síntesis de nanoestructuras de ZnO (Gray et al. 2018).

Dentro de las aplicaciones de las nanoestructuras de ZnO destaca la agricultura, por sus atractivas propiedades de bioseguridad, inocuidad y biodegradabilidad. El uso general de nanoestructuras en la agricultura tiene como objetivo reducir las cantidades aplicadas de productos fitosanitarios, minimizar las pérdidas de nutrientes en la fertilización y aumentar los rendimientos a través del manejo optimizado de los mismos (García-Gómez et al. 2017). Las nanoestructuras de ZnO pueden emplearse específicamente en remediación de suelos (Milani et al. 2012), fertilización

(García-Gómez et al. 2017) y la germinación de semillas (Raja et al. 2019; Zhang et al. 2015).

La germinación de semillas es un tema de interés global, debido a que la seguridad alimentaria depende en gran medida de este proceso. Según estudios realizados con diversas especies de semillas, como canola, soya y trigo, las nanoestructuras de ZnO promueven la germinación y el crecimiento de plántulas atribuido a su capacidad de penetrar las semillas (Afsheen et al. 2020; Carrillo et al. 2014; Mahmoodzadeh et al. 2013). Esto se ve reflejado en una mayor emergencia y uniformidad, lo cual se observa en la germinación final. Además, la penetración de las nanoestructuras en las semillas permite el aumento de la imbibición de agua y de micronutrientes que aceleran la degradación de reservas y benefician las primeras etapas del proceso germinativo (Mahmoodzadeh et al. 2013). Otros autores reportan que los óxidos metálicos como el dióxido de titanio (TiO₂) favorecen la germinación de semillas de tomate, debido a la fotoesterilización y la fotogeneración de oxígeno activo como superóxido y radicales que promueven el consumo de agua y de oxígeno por parte de las semillas para una rápida germinación (Carrillo et al. 2014; Khot et al. 2012). Se ha reportado que las nanoestructuras de ZnO afectan la reactividad de las fitohormonas en garbanzo, especialmente el ácido indol acético (IAA), involucrado en las acciones fitoestimuladoras (Pandey et al. 2010). Debido a las vacantes de oxígeno, las nanoestructuras de ZnO aumentan el nivel de IAA en las raíces (brotes), lo que a su vez indica el aumento en la tasa de crecimiento de las plantas, pues el zinc es un nutriente esencial (Pandey et al. 2010). Por esta razón, el objetivo del presente artículo es sintetizar y caracterizar las nanoestructuras de ZnO por el método de calentamiento asistido por microondas y aplicarlas en la germinación de maíz, con la finalidad de favorecer el proceso y evitar el uso de agentes químicos tóxicos.

MATERIALES Y MÉTODOS

La síntesis de nanoestructuras de ZnO se llevó a cabo por calentamiento asistido por microondas en un horno modelo Mars6® (CEM, Charlotte, Estados Unidos). Durante la síntesis se controlaron los siguientes parámetros: temperatura de reacción de 120°C, tiempo de

reacción de 5 y 15 min, potencia del equipo a 600 W, y rampa de calentamiento (intervalo de tiempo en el que la temperatura del reactor aumenta desde la temperatura ambiente hasta la temperatura de reacción) de 10 min. Todos los parámetros fueron monitoreados durante la reacción. Se prepararon las soluciones precursoras de ZnO y posteriormente se agregaron en un reactor de teflón; el volumen de la solución fue de 80 ml aproximadamente. Las soluciones precursoras consistieron en: una solución 1M de $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Zn}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (99.9%, PQM Fermont, Monterrey, México) y 2M de NaOH (98.3%, PQM Fermont, Monterrey, México); la concentración de NaOH se cambió a 5M para observar su efecto en el producto final; se usó agua destilada (Hycel, Zapopan, México) como solvente. La solución preparada se vertió en un reactor y se colocó en el horno de microondas en las condiciones de síntesis antes mencionadas. Después de la reacción, se obtuvo un precipitado de color blanco, el cual se lavó alternando agua destilada y etanol (99.7%, PQM Fermont, Monterrey, México) en un baño ultrasónico marca CD-4800® (LZHXY, China) y posteriormente se llevó a una centrífuga 5702 R® (Eppendorf, Hamburgo, Alemania), para eliminar la mayor cantidad posible de impurezas (sales solubles). Después del lavado, el producto obtenido se secó en aire a temperatura ambiente y se pesó.

La fase cristalina del ZnO sintetizada fue analizada por difracción de rayos-X (DRX) (Ultima IV®, Rigaku, Tokio, Japón), con un escaneo de 1 grado/min de 10 a 70° en 2θ. La morfología se observó en un microscopio electrónico de barrido FE-5500® (Hitachi, Tokio, Japón), con Espectroscopia de rayos X de energía dispersiva (Bruker Quantax con el *software* Esprit), accesorio para análisis elemental. La longitud y el diámetro de la nanoestructura de ZnO se estimaron con el *software* ImageJ. Los espectros Raman de las muestras de ZnO se midieron en un Micro Raman DRX2® (Termo Scientific, Boston, Estados Unidos). Finalmente, los espectros de reflectancia difusa de los polvos de ZnO nanoestructurado se midieron en un espectrofotómetro UV-3010 PC® (Shimadzu, Kioto, Japón), a partir del cual se calcularon los valores de banda prohibida, al combinar las relaciones de Kubelka-Munk y Tauc.

En el proceso de germinación, la semilla de maíz utilizada fue la variedad sintética VS-535 del Instituto Nacional de Investigaciones Forestales, Agrícolas y

Pecuarías. Todo el material utilizado fue previamente esterilizado a 120°C y 15 libras de presión durante 15 min. Se preparó una solución con las nanoestructuras de ZnO sintetizadas, utilizando agua destilada como solvente, de acuerdo con la metodología de Raja et al. (2019), con algunas modificaciones. Ésta se mantuvo en agitación ultrasónica hasta asegurar una solución homogénea. Posteriormente, las semillas por germinar se sometieron a un proceso de desinfección superficial con un enjuague en una solución de hipoclorito de sodio (NaClO, Cloralex, Santa Catarina, México) a 10 por ciento. Las semillas limpias se colocaron en la solución de las nanoestructuras de ZnO por 2 horas. Se experimentaron cuatro concentraciones de la solución (0, 1.5, 3 y 6 mg de nanoestructuras de ZnO/50 ml de agua destilada). En seguida, las semillas se sacaron de la solución y se colocaron sobre papel filtro en cajas de Petri. Se sellaron y mantuvieron en obscuridad a temperatura ambiente por cinco días; al tercer día, se hidrató el papel filtro; al quinto, se caracterizaron las semillas germinadas, considerando lo siguiente: número de semillas germinadas, número de raíces secundarias, longitud de la raíz principal, longitud y diámetro de plúmula, y se calcularon los porcentajes de germinación e índice de vigor (IV). Para el cálculo de IV se usó la siguiente fórmula (Vashisth y Nagarajan 2010):

$$\text{Índice de vigor} = \% \text{ de germinación} \times (\text{longitud de raíz} + \text{longitud de coleóptilo})$$

Finalmente, la morfología de la raíz y la composición de las semillas al quinto día se evaluaron por MEB y Espectroscopia de rayos X de energía dispersiva, respectivamente, ambos en el equipo SU1510® (Hitachi, Tokio, Japón) con Espectroscopia de rayos X de energía dispersiva (x-act®, Oxford m, Tokio, Japón). Todos los experimentos se hicieron por triplicado.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La fase cristalina de ZnO sintetizada fue analizada por DRX. La Figura 1 muestra que el ZnO en fase hexagonal corresponde a wurtzita. Los picos difractados en el ángulo 2θ son: 31.73, 34.40, 36.21, 47.49, 56.52, 62.80, 66.28, 67.86 y 68.99°, correspondientes a los planos cristalinos de ZnO hexagonal (1,0,0), (0,0,2), (1,0,1), (1,0,2), (1,1,0), (1,0,3), (2,0,0), (1,1,2) y (2,0,1) respectivamente,

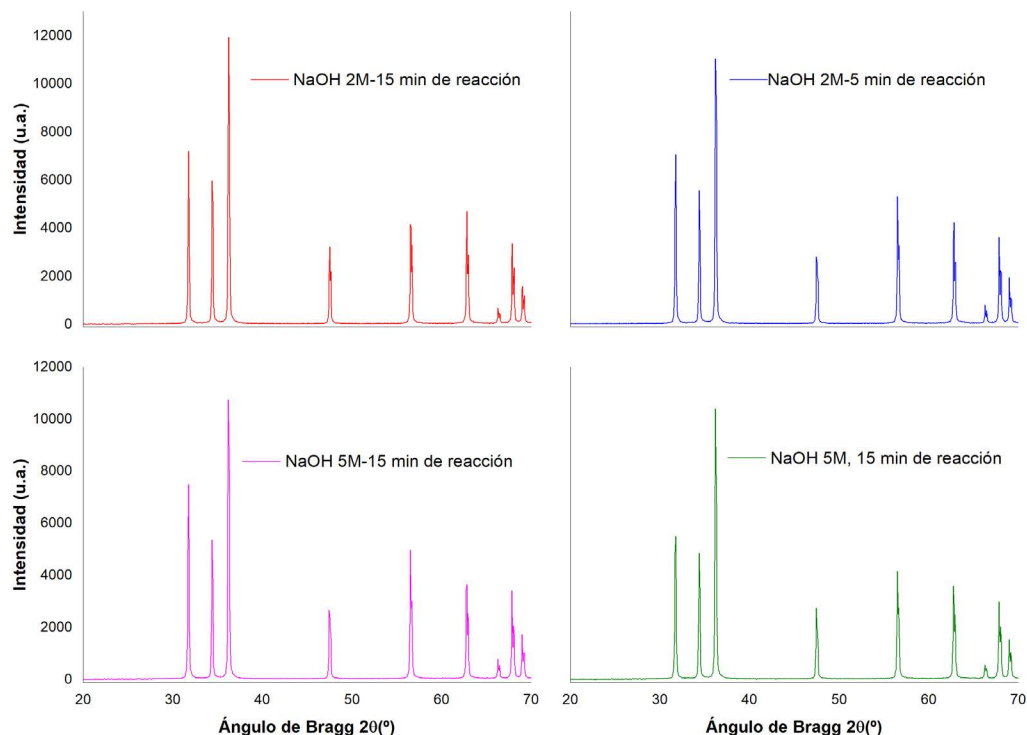


Figura 1. Difractogramas de ZnO nanoestructurado sintetizado por microondas.

de acuerdo con la tarjeta PDF # 01-080-0075. Se observó que, a mayor tiempo de reacción, se obtiene mayor tamaño de cristal, tanto para NaOH 2M como para 5M; esto concuerda con lo reportado en la literatura, donde se menciona que a mayor tiempo de reacción y a mayor temperatura, el cristal tiende a crecer (Akhir et al. 2016). Por otra parte, el parámetro de red para la fase hexagonal de ZnO se confirmó. En el Cuadro 1 se muestra el parámetro de red correspondiente a cada muestra, así como el tamaño de cristal obtenido por el método de Halder-Wagner.

Los valores para el material en bulto son $a = 3.249$ Å y $c = 5.206$ Å ($c/a=1.6023$) (Raoufi 2013). En este artículo se observa que el parámetro de red en todos los casos es mayor al valor reportado para el material en bulto (Cuadro 1). Los parámetros de red más grandes inducen mayor microtensión en la red cristalina de las muestras; esto puede ser atribuido a la disminución del tamaño de cristal (Ischenko et al. 2005).

La morfología de las nanoestructuras de ZnO sintetizado, obtenida a través de MEB, se muestra en la Figura 2. Todas las síntesis se llevaron a cabo utilizando el mismo precursor de Zn y base, $Zn(CH_3COO)_2$

Cuadro 1. Parámetro de red, tamaño de cristal y cantidad de producto obtenido de ZnO nanoestructurado sintetizado por microondas.

Muestra	Parámetro de red (Å)		Relación c/a	Tamaño de cristal (nm)	Cantidad de producto obtenido (mg)
	a	c			
NaOH 2M- 15 min de reacción	3.2520	5.2092	1.6018	64.2	1.1928
NaOH 2M- 5 min de reacción	3.2531	5.2110	1.6019	57.1	1.3861
NaOH 5M- 15 min de reacción	3.2528	5.2114	1.6021	68.0	2.2871
NaOH 5M- 5 min de reacción	3.2537	5.2120	1.6018	55.7	2.4244

e Hidróxido de sodio (NaOH), respectivamente; y con una relación estequiométrica tal que hubo un exceso significativo de OH^- frente a la cantidad de Zn^{+2} . Las nanoestructuras obtenidas son similares a las ya caracterizadas en un estudio previo (Barreto et al. 2013), donde las morfologías que se obtuvieron fueron de partículas tipo prismático hexagonal. El crecimiento de las partículas durante la etapa de síntesis está directamente relacionado con el tiempo de reacción (Barreto et al. 2015). Puede observarse que las nanoestructuras de ZnO obtenidas estaban compuestas por una mezcla de tamaños de partículas; es evidente el crecimiento irregular en las muestras NaOH 2M-5 min de reacción y NaOH 5M-15 min de reacción (Cuadro 2). Se observó que la muestra NaOH 5M-5 min de reacción es la más homogénea y presentó el menor tamaño promedio de partícula. La muestra tiene el mismo comportamiento en el tamaño de cristal obtenido por análisis de DRX.

Por lo tanto, puede resultar benéfico en la aplicación de las nanoestructuras de ZnO en el proceso de germinación de semillas.

El análisis de espectroscopia de rayos X de energía dispersiva presenta cierto grado de impurezas de Na y C en todas las muestras de ZnO sintetizadas. Sin embargo, las mejores relaciones de Zn:O fueron para las muestras de NaOH 2M-5 min de reacción y NaOH 5M-5 min de reacción, lo cual puede ser atribuido a un menor tiempo de reacción, que evitó la formación de impurezas en la superficie de las nanoestructuras de ZnO, como se muestra en el Cuadro 2.

La formación de ZnO (fase wurtzita) después de la síntesis fue confirmada por espectroscopía Raman. Los espectros Raman de los polvos de ZnO presentan cinco bandas centradas en 325, 372, 432, 575 y 1,150 cm^{-1} , como se muestra en la Figura 3. Se ha asignado una banda estrecha y fuerte de 432 cm^{-1} a uno de los

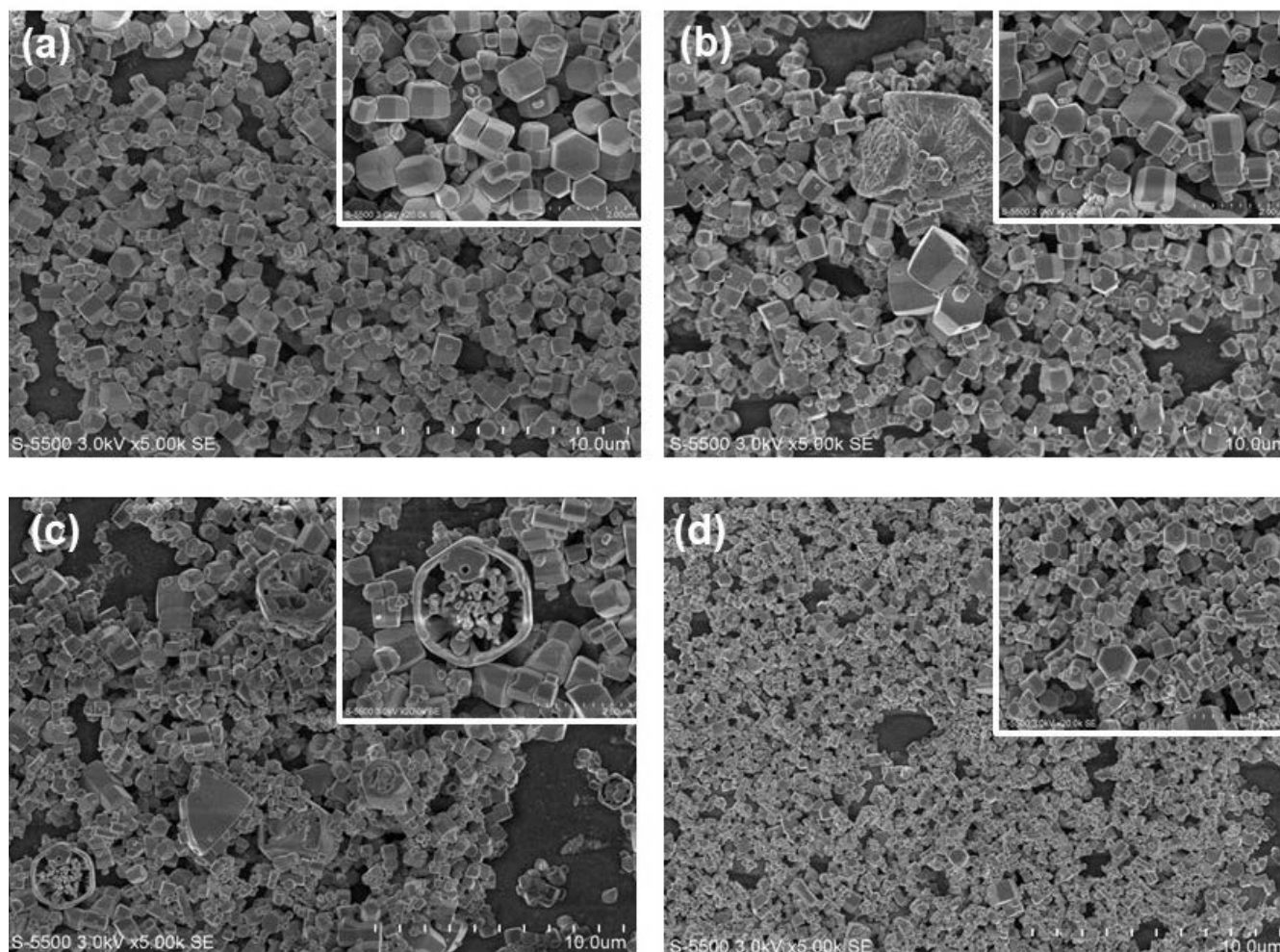


Figura 2. Micrografías de MEB de ZnO nanoestructurado sintetizado por microondas: (a) NaOH 2M-15 min de reacción, (b) NaOH 2M-5 min de reacción, (c) NaOH 5M-15 min de reacción y (d) NaOH 5M-5 min de reacción.

Cuadro 2. Tamaño promedio de partícula y composición del ZnO nanoestructurado sintetizado por microondas.

Muestra	Tamaño promedio de partícula (μm)	% Atómico				Relación Zn:O
		Zn	O	C	Na	
NaOH 2M-15 min de reacción	0.453	40.93	46.27	2.81	9.99	1.13
NaOH 2M- 5 min de reacción	0.957	43.51	46.59	3.12	6.77	1.07
NaOH 5M- 15 min de reacción	1.073	41.64	47.19	2.48	8.69	1.13
NaOH 5M- 5 min de reacción	0.368	47.83	43.45	2.53	6.20	0.90

dos modos $E_2^{(\text{Alto})}$, que implican principalmente un movimiento de Zn correspondiente a la banda característica de la fase wurtzita (De Moura et al. 2010). Se ha reportado que la señal $E_2^{(\text{Alto})}$ está a 437 cm^{-1} (De Moura et al. 2010; Korepanov et al. 2019; Tsai et al. 2012) y puede moverse levemente por la morfología del material (Khan 2010). Una banda ancha asimétrica de 372 cm^{-1} (modo $A_1(\text{TO})$) similar a un hombro indica la presencia de algún grado de desorden estructural en la red de ZnO (De Moura et al. 2010). La muestra NaOH 5M-5 min de reacción presenta en menor intensidad esta señal; por lo tanto, podemos considerar esta muestra como la de mayor cristalinidad comparada con las otras; de acuerdo con DRX, esta muestra presenta menor tamaño de cristal. Por otra parte, una banda de baja intensidad en 325 cm^{-1} se atribuye al espectro Raman de segundo orden, que se origina en los fonones límite de zona $3E_2^{\text{Alto}}-E_2^{\text{Bajo}}$. Y la banda de 575 cm^{-1} corresponde a un modo $A_1(\text{LO})$, debido a la creación de vacantes de oxígeno/Zn intersticial (De Moura et al. 2010; Korepanov et al. 2019; Shkir et al. 2020). Las señales superiores a $1,090\text{ cm}^{-1}$ pueden

atribuirse a armónicos y/o bandas combinadas. Finalmente, la intensidad relativamente más alta y el pico agudo del modo $E_2^{(\text{Alto})}$ a 432 cm^{-1} , en comparación con los otros picos observados, demostraron que las nanoestructuras de ZnO sintetizadas son de fase hexagonal tipo wurtzita con buena cristalinidad (Shkir et al. 2020; Sukriti y Singh 2020; Yu et al. 2020). Es evidente que las muestras de NaOH 5M-5 y 15 min de reacción no revelan efecto del tiempo de síntesis, pues presentan intensidades similares. Al comparar NaOH 2M-5 y 15 min de reacción, se observa que la intensidad de NaOH 2M-15 min de reacción disminuye considerablemente.

El ZnO como semiconductor tiene valores de E_g de 3.37 a 3.40 eV para el material en bulto (Al-Gaashani et al. 2013; Gray et al. 2018; Khan et al. 2019). En esta investigación, se observó una disminución en el valor de E_g (Figura 4), lo que puede ser atribuido a la morfología y tamaño de cristal del material. Se observaron valores de E_g entre 3.01 y 3.13 eV, pues se ha reportado que la dispersión de luz mejorada a través de nanocables de ZnO pudo contribuir significativamente en la

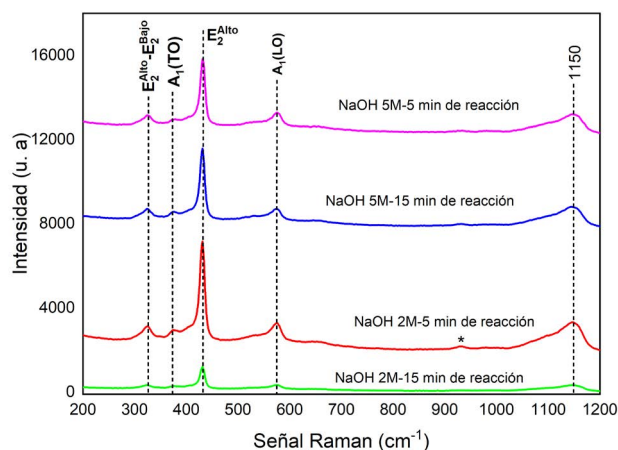
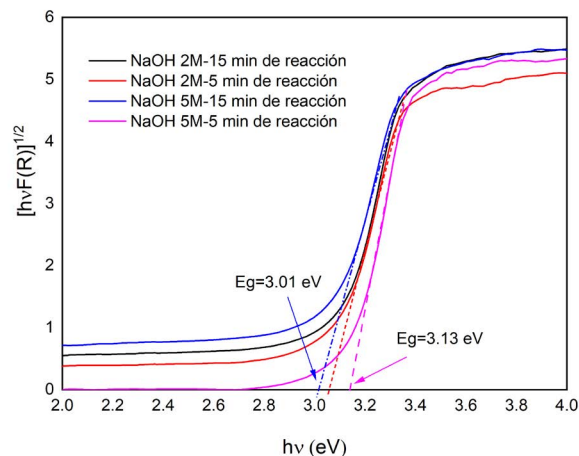


Figura 3. Espectroscopía de Raman de ZnO nanoestructurado sintetizado por microondas.

Figura 4. Estimación de la E_g del ZnO nanoestructurado sintetizado por microondas.

disminución de E_g , al obtener un ZnO con E_g de 3.03 eV (Bu 2013). Ocakoglu et al. (2015) mencionan que la disminución de la E_g en nanorods se atribuyó a los defectos químicos o vacancias presentes en las regiones intergranulares que generan un nuevo nivel de energía para reducir la E_g .

Por otra parte, en las pruebas de germinación se llevó a cabo un conteo de raíces que promovió cada semilla germinada. En la Figura 5a se observa que la síntesis NaOH 5M-15 min de reacción a una concentración de 3 mg de ZnO presentó mayor número de raíces, con un promedio de 7. También se observó que la concentración a 6 mg en todas las síntesis de ZnO tuvo el menor número de raíces, entre las cuales destaca la síntesis de NaOH 5M-15 min de reacción, con un promedio de 2 raíces. Se observó que a mayor concentración de nanoestructuras de ZnO, el número de raíces disminuye considerablemente; de acuerdo con la literatura, se ha reportado que a mayores concentraciones puede existir una inhibición de germinación de semillas (Hatami et al. 2014). Para la longitud de raíz, se midió la radícula principal. En la Figura 5b se muestra en dónde la síntesis NaOH 2M-15 min de reacción a una concentración de 3 mg tuvo mayor longitud de raíz, con un promedio de 58 mm; la síntesis NaOH 2M-5 min de reacción de 1.5 mg de concentración obtuvo la menor longitud de raíz, con un promedio de 23 mm con respecto a las demás síntesis y concentraciones. Las semillas tratadas con nanoestructuras de ZnO se vieron favorecidas significativamente, lo que se reflejó en la longitud de raíces; esto se atribuye al Zn, ya que actúa como precursor para la biosíntesis de IAA, responsable de la dominancia apical y, por consiguiente, la longitud de ésta (Rehman et al. 2012). Para la longitud de coleóptilo, la medición se tomó de la base hasta el ápice de la misma. En la Figura 5c se observa de manera general el efecto de las nanoestructuras en la longitud del coleóptilo; existe una marcada tendencia donde las semillas tratadas con ZnO presentaron una mayor longitud (más de 3 veces) que la muestra control. La concentración a 6 mg para todas las síntesis mostró mayor longitud de coleóptilo, entre las cuales destacó la síntesis de NaOH 2M-5 min de reacción, con un valor de 42 mm; la menor longitud de coleóptilo la presentó la síntesis de NaOH 5M-15 min de reacción, a una concentración de 1.5 mg, con un valor de 12 mm. Los resultados antes descritos sugieren que el efecto de

las nanoestructuras de ZnO es mayor en la longitud de brotes, atribuido a un mayor aporte de Zn (Hatami et al. 2014). En el caso del diámetro de coleóptilo, la medida se tomó a media altura de éste. El diámetro mayor de coleóptilo se presentó con la síntesis de NaOH 5M-5 min de reacción a una concentración de 6 mg con un valor de 2.9 mm; la concentración a 1.5 mg para todas las síntesis tuvo menor diámetro de coleóptilo, pero sobresalió la síntesis de NaOH 2M-5 min de reacción con un valor de 1.6 mm (Figura 5d). Se observó que el efecto de las nanoestructuras de ZnO en el diámetro de coleóptilo es directamente proporcional a la longitud de éste, es decir, a mayor longitud, mayor diámetro de coleóptilo, atribuido a un mayor aporte de Zn (Kumar et al. 2021; Raskar y Laware 2014) En lo que respecta al Índice de Vigor (IV) de las plántulas, la muestra NaOH 2M-5 min de reacción a una concentración de 6 mg tuvo el mayor IV con un valor de 9,726; esta misma muestra a una concentración de 1.5 mg tuvo un bajo IV, con un valor de 2,736.067 (Figura 5e). Sin embargo, estas respuestas dependen de la concentración de las nanoestructuras (Hatami et al. 2014).

En la Figura 6 se muestran las microfotografías tomadas a la raíz principal de las semillas de maíz germinadas en presencia de nanoestructuras de ZnO;

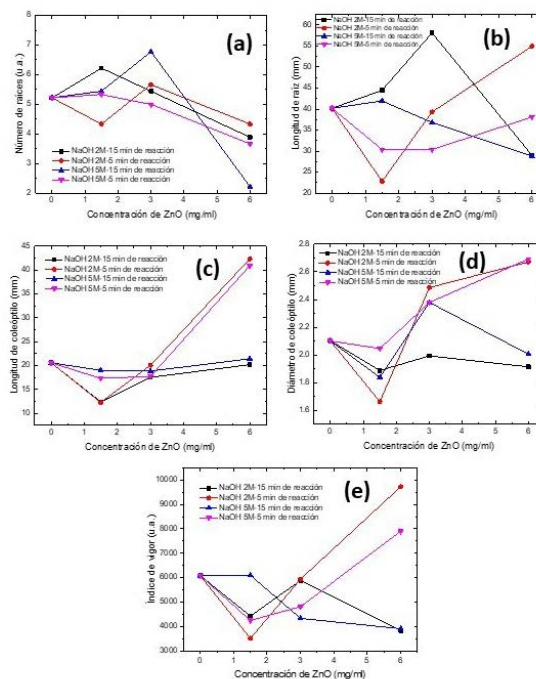


Figura 5. Parámetros de semillas de maíz germinadas en presencia de ZnO nanoestructurado sintetizado por microondas: (a) Número de raíces, (b) Longitud de raíz, (c) Longitud de coleóptilo, (d) Diámetro de coleóptilo, (e) Índice de vigor.

también se presenta la raíz de la muestra control. Es evidente que la muestra control (Figura 6a) tiene deficiencia de pelos radiculares, en comparación con las muestras tratadas con nanoestructuras de ZnO, como se observa en las Figuras 6b-e. Sin embargo, puede verse una mayor cantidad de pelos radiculares en raíz correspondiente a las semillas con nanoestructuras de ZnO de la muestra NaOH 2M-5 min de reacción. Este comportamiento puede ser atribuido a mejores características estructurales y morfológicas de la muestra de ZnO: tamaño de cristal, tamaño de partículas y relación estequiométrica, lo que favoreció el desarrollo de la raíz y la presencia de los pelos radiculares.

Finalmente, el análisis de espectroscopia de rayos X de energía dispersiva se realizó en la parte exterior e interior de la semilla, en raíz y coleóptilo, con la finalidad de conocer su composición química. En el caso de la parte exterior de las semillas, se observó un mayor porcentaje atómico de Zn en las semillas tratadas con ZnO nanoestructurado a una concentración de 6 mg; este resultado se atribuyó a una mayor concentración. Se observó la presencia de C y O como principales componentes de las semillas, con un porcentaje atómico de

~ 53.12 y 46.64, respectivamente. Otros compuestos identificados son Al, S, K, Mg, Cl, Ca y P en porcentajes menores a 1. El comportamiento es similar para las tres concentraciones manejadas y todas las nanoestructuras de ZnO utilizadas. Para descartar la presencia de Zn en la parte interna de la semilla, se hizo un corte longitudinal y se midió. El análisis se hizo en la parte interna blanca, donde se observó la presencia de C y O, principalmente, con un % atómico de 52.33 y 47.3, respectivamente (similar a la parte exterior de la semilla); existen trazas de S, K, Mg y Al con porcentajes menores a 0.35. La composición en la parte interna de la semilla es característica del almidón (González-Cortés et al. 2016). Para el caso del coleóptilo, se observó en todos los casos que el porcentaje atómico de O es mayor que del C, 56.40 y 42.24, respectivamente. Para una concentración de 1.5 mg de ZnO, el porcentaje atómico de O fue mayor que su control, lo que confirma lo mencionado anteriormente sobre la oxigenación de las semillas al emplear nanoestructuras de ZnO. Trabajos reportados (Carrillo et al. 2014; Khot et al. 2012) mencionan que con el ZnO se favorece la oxigenación de las semillas; por lo tanto, un mayor porcentaje atómico de O en el análisis de espectroscopia de rayos X de energía dispersiva puede ser indicativo de un buen efecto de las nanoestructuras de ZnO. La composición de la raíz mostró presencia de Zn de alrededor de 0.01 por ciento en las muestras tratadas con concentraciones de 1.5 y 3 mg de ZnO y de 0.09 por ciento en una muestra tratada con una concentración de 6 mg de ZnO; esto puede ser atribuido a una contaminación de la raíz en el momento de manipular la muestra, y, en mayor medida, en las semillas tratadas con 6 mg de ZnO, como se mencionó anteriormente. Al igual que las semillas y el coleóptilo, la raíz está compuesta principalmente de C y O, con un porcentaje atómico promedio de 53.01 y 46.77, respectivamente. Otros elementos que componen la raíz son Al, Mg, S, K, Zn, P y Cl, los cuales representan 0.20 del porcentaje atómico.

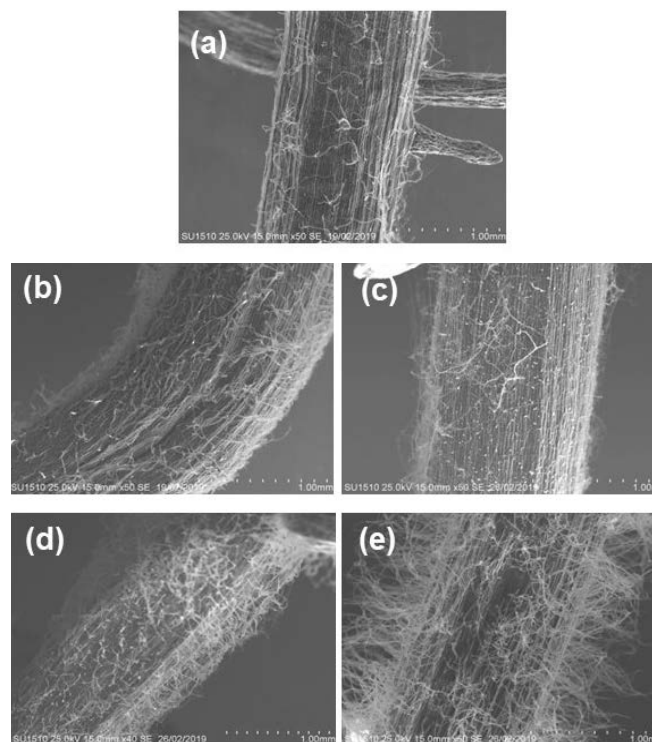


Figura 6. Micrografía de raíces tratadas con ZnO sintetizado: (a) Control, (b) NaOH 2M-15 min de reacción, (c) NaOH 5M-15 min de reacción, (d) NaOH 2M-5 min de reacción y (e) raíz con NaOH 5M-5 min de reacción.

CONCLUSIONES

Se sintetizaron nanoestructuras de ZnO por calentamiento asistido por microondas con tiempo de reacción de 5 y 15 min y concentración de NaOH de 2 y 5 M. Con DRX se observó que el ZnO sintetizado presentó una fase hexagonal tipo wurtzita, lo cual se corroboró por

espectroscopía de Raman; la muestra con mayor cristalinidad fue NaOH 5M-5 min de reacción. El tamaño de cristal obtenido por DRX fue menor para las síntesis de NaOH 2M-5 min y NaOH 5M-5 min. Por MEB se observó la misma tendencia: a menor tiempo de reacción el tamaño de partículas es menor. El proceso de germinación de semillas de maíz fue favorecido por la presencia de ZnO. Las muestras de ZnO (NaOH 2M-5 min de reacción y NaOH 5M-5 min de reacción) presentaron un mejor desempeño en el proceso de germinación de semillas de maíz, a concentraciones de 3 y 6 mg. Los parámetros que destacaron fueron la longitud (42 mm) y el diámetro (2.9 mm) de coleóptilo, así como la presencia de pelos radiculares en la raíz, que pueden favorecer la absorción de nutrientes.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a Hailin Zhao Hu, del IER-UNAM, por el apoyo brindado. Así como el apoyo técnico de Patricia Altuzar Coello (caracterización por DRX), Rogelio Morán Elvira (MEB y espectroscopia de rayos X de energía dispersiva del ZnO sintetizado), Gildardo Casarrubias Segura (caracterización por MEB del ZnO sintetizado) y José Campos Álvarez (caracterización por MEB y espectroscopia de rayos X de energía dispersiva de las semillas germinadas).

LITERATURA CITADA

- Afsheen S, Naseer H, Iqbal T, Abrar M, Bashir A, Ijaz M. 2020. Synthesis and characterization of metal sulphide nanoparticles to investigate the effect of nanoparticles on germination of soybean and wheat seeds. *Materials Chemistry and Physics* 252: 123216. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2020.123216>
- Akhir MAM, Mohamed K, Lee HL, Rezan SA. 2016. Synthesis of tin oxide nanostructures using hydrothermal method and optimization of its crystal size by using statistical design of experiment. *Procedia Chemistry* 19: 993-998. <https://doi.org/10.1016/j.proche.2016.03.148>
- Al-Gaashani R, Radiman S, Daud AR, Tabet N, Al-Douri Y. 2013. XPS and optical studies of different morphologies of ZnO nanostructures prepared by microwave methods. *Ceramics International* 39: 2283-2292. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2012.08.075>
- Barreto GP, Morales G, Quintanilla MLL. 2013. Microwave assisted synthesis of ZnO nanoparticles: Effect of precursor reagents, temperature, irradiation time, and additives on nano-ZnO morphology development. *Journal of Materials* 2013: 1-11. <https://doi.org/10.1155/2013/478681>
- Barreto G, Morales G, Cañizo A, Eyer N. 2015. Microwave assisted synthesis of ZnO tridimensional nanostructures. *Procedia Materials Science* 8: 535-540. <https://doi.org/10.1016/j.mspro.2015.04.106>
- Bilecka I, Niederberger M. 2010. Microwave chemistry for inorganic nanomaterials synthesis. *Nanoscale* 2: 1358. <https://doi.org/10.1039/b9nr00377k>
- Bu IYY. 2013. Rapid synthesis of ZnO nanostructures through microwave heating process. *Ceramics International* 39: 1189-1194. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2012.07.043>
- Carrillo R, Gómez MA, Chávez MD. 2014. Nanotecnología en la actividad agropecuaria y el ambiente. *Colegio de Postgraduados*. <https://doi.org/10.13140/2.1.4534.5600>
- De Moura AP, Lima RC, Moreira ML, Volanti DP, Espinosa JWM, Orlandi MO, Pizani PS, Varela JA, Longo E. 2010. ZnO architectures synthesized by a microwave-assisted hydrothermal method and their photoluminescence properties. *Solid State Ionics* 181: 775-780. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2010.03.013>
- García-Gómez C, Obrador A, González D, Babín M, Fernández MD. 2017. Comparative effect of ZnO NPs, ZnO bulk and ZnSO₄ in the antioxidant defenses of two plant species growing in two agricultural soils under greenhouse conditions. *Science of the Total Environment* 589: 11-24. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.02.153>
- González-Cortés N, Silos-Espino H, Cabral JCE, Chávez-Muñoz JA, Jiménez T. 2016. Características y propiedades del maíz (*Zea mays* L.) criollo cultivado en Aguascalientes, México. *Revista Mexicana de Ciencias Agrícolas* 2016: 669-680.
- Gray RJ, Jaafar AH, Verrelli E, Kemp NT. 2018. Method to reduce the formation of crystallites in ZnO nanorod thin-films grown via ultra-fast microwave heating. *Thin Solid Films* 662: 116-122. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2018.07.034>
- Hatami M, Ghorbanpour M, Salehiarjomand H. 2014. Nananatase TiO₂ modulates the germination behavior and

- seedling vigority of some commercially important medicinal and aromatic plants. *Journal of Biological & Environmental Sciences* 8: 53-59.
- Ischenko V, Polarz S, Grote D, Stavarache V, Fink K, Driess M. 2005. Zinc oxide nanoparticles with defects. *Advanced Functional Materials* 15: 1945-1954. <https://doi.org/10.1002/adfm.200500087>
- Khan A. 2010. Raman spectroscopic study of the ZnO nanostructures. *Journal of Pakistan Materials Society* 2010: 5.
- Khan MM, Saadah NH, Khan ME, Harunsani MH, Tan AL, Cho MH. 2019. Potentials of *Costus woodsonii* leaf extract in producing narrow band gap ZnO nanoparticles. *Materials Science in Semiconductor Processing* 91: 194-200. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2018.11.030>
- Khot LR, Sankaran S, Maja JM, Ehsani R, Schuster EW. 2012. Applications of nanomaterials in agricultural production and crop protection: A review. *Crop Protection* 35: 64-70. <https://doi.org/10.1016/j.cropro.2012.01.007>
- Korepanov VI, Chan SY, Hsu HC, Hamaguchi H. 2019. Phonon confinement and size effect in Raman spectra of ZnO nanoparticles. *Heliyon* 5: e01222. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2019.e01222>
- Kumar A, Kuang Y, Liang Z, Sun X. 2020. Microwave chemistry, recent advancements, and eco-friendly microwave-assisted synthesis of nanoarchitectures and their applications: A review. *Materials Today Nano* 11: 100076. <https://doi.org/10.1016/j.mtnano.2020.100076>
- Kumar Y, Tiwari KN, Singh T. 2021. Nanofertilizers and their role in sustainable agriculture. *Annals of Plant and Soil Research* 23: 238-255. <https://doi.org/10.47815/apr.2021.10067>
- Mahmoodzadeh H, Nabavi M, Kashefi H. 2013. Effect of nanoscale titanium dioxide particles on the germination and growth of canola (*Brassica napus*). *Journal of Ornamental Plants* 3: 25-32.
- Milani N, McLaughlin MJ, Stacey SP, Kirby JK, Hettiarachchi GM, Beak DG, Cornelis G. 2012. Dissolution kinetics of macronutrient fertilizers coated with manufactured zinc oxide nanoparticles. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 60: 3991-3998. <https://doi.org/10.1021/jf205191y>
- Ocakoglu K, Mansour SA, Yildirimcan S, Al-Ghamdi AA, El-Tantawy F, Yakuphanoglu F. 2015. Microwave-assisted hydrothermal synthesis and characterization of ZnO nanorods. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 148: 362-368. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2015.03.106>
- Pandey AC, Sanjay SS, Yadav RS. 2010. Application of ZnO nanoparticles in influencing the growth rate of *Cicer arietinum*. *Journal of Experimental Nanoscience* 5: 488-497. <https://doi.org/10.1080/17458081003649648>
- Raja K, Sowmya R, Sudhagar R, Moorthy Pon S, Govindaraju K, Subramanian KS. 2019. Biogenic ZnO and Cu nanoparticles to improve seed germination quality in blackgram (*Vigna mungo*). *Materials Letters* 235: 164-167. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2018.10.038>
- Raoufi D. 2013. Synthesis and microstructural properties of ZnO nanoparticles prepared by precipitation method. *Renewable Energy* 50: 932-937. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2012.08.076>
- Raskar SV, Laware SL. 2014. Effect of zinc oxide nanoparticles on cytology and seed germination in onion. *International Journal of Current Microbiology and Applied Sciences* 2: 467-473.
- Rehman H, Aziz T, Farooq M, Wakeel A, Rengel Z. 2012. Zinc nutrition in rice production systems: A review. *Plant and Soil* 361: 203-226. <https://doi.org/10.1007/s11104-012-1346-9>
- Salah N, AL-Shawafi WM, Alshahrie A, Baghdadi N, Soliman YM, Memic A. 2019. Size controlled, antimicrobial ZnO nanostructures produced by the microwave assisted route. *Materials Science and Engineering: C* 99: 1164-1173. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2019.02.077>
- Shkir M, Al-Shehri BM, Pachamuthu MP, Khan A, Chandekar KV, AlFaify S, Hamdy MS. 2020. A remarkable improvement in photocatalytic activity of ZnO nanoparticles through Sr doping synthesized by one pot flash combustion technique for water treatments. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 587: 124340. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2019.124340>
- Sukriti CP, Singh V. 2020. Enhanced visible-light photocatalytic activity of samarium-doped zinc oxide nanostructures. *Journal of Rare Earths* 38: 29-38. <https://doi.org/10.1016/j.jre.2019.02.009>
- Tsai MK, Huang CC, Lee YC, Yang CS, Yu HC, Lee JW, Hu SY, Chen CH. 2012. A study on morphology control and optical properties of ZnO nanorods synthesized by microwave heating. *Journal of Luminescence* 132: 226-230. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2011.08.008>
- Vashisth A, Nagarajan S. 2010. Effect on germination and early growth characteristics in sunflower (*Helianthus an-*

nuus) seeds exposed to static magnetic field. *Journal of Plant Physiology* 167: 149-156. <https://doi.org/10.1016/j.jplph.2009.08.011>

Yu Y, Yao B, He Y, Cao B, Ma W, Chang L. 2020. Oxygen defect-rich In-doped ZnO nanostructure for enhanced visible light photocatalytic activity. *Materials Chemistry and Physics* 244: 122672. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2020.122672>

Zhang M, Gao B, Chen J, Li Y. 2015. Effects of graphene on seed germination and seedling growth. *Journal of Nanoparticle Research* 17: 78. <https://doi.org/10.1007/s11051-015-2885-9>