



# Universidad Autónoma de Baja California

Facultad de Ingeniería, Arquitectura y Diseño

## **Síntesis verde de nanopartículas semiconductoras de ZnO utilizando como extracto *Casimiroa edulis* para degradación de colorantes orgánicos**

TESIS

para obtener el título de

**BIOINGENIERO**

Presenta:

Nicole Gaynor Soto

Director de tesis:

Dr. Priscy Alfredo Luque Morales

Codirector de tesis:

Dra. Reina Vianey Quevedo Robles

Ensenada, B. C., a mayo de 2024



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE BAJA CALIFORNIA  
FACULTAD DE INGENIERÍA, ARQUITECTURA Y DISEÑO



**Síntesis verde de nanopartículas semiconductoras de ZnO utilizando como extracto  
*Casimiroa edulis* para degradación de colorantes orgánicos.**

TESIS

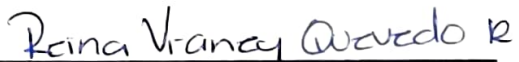
para cubrir los requisitos necesarios para obtener el título de  
BIOINGENIERO


Presenta:

Nicole Gaynor Soto


Aprobado por:

  
Dr. Priscy Alfredo Luque Morales  
Director de tesis

  
Dra. Reina Vianey Quevedo Robles  
Co-director de tesis

  
Dr. Cesar Alberto López Mercado  
Miembro del comité

  
Dr. Rubén César Villarreal Sánchez  
Miembro del comité

  
Dr. Osvaldo Jesús Nava Olivas  
Miembro del comité

## Resumen

De la tesis de Nicole Gaynor Soto, presentada como requisito para la obtención del título de bioingeniero. Ensenada, Baja California, mayo 2024.

### **Síntesis verde de nanopartículas semiconductoras de ZnO utilizando como extracto *Casimiroa edulis* para degradación de colorantes orgánicos.**

Resumen aprobado por:

  
Dr. Priscy Alfredo Luque Morales  
Director de tesis

  
Dra. Reina Vianey Quevedo Robles  
Co-director de tesis

El uso de colorantes en procesos industriales en conjunto al mal tratamiento de las aguas residuales ha provocado una de las mayores problemáticas ambientales en lo que respecta a los recursos hídricos. En el presente trabajo se sintetizaron nanopartículas de óxido de zinc (ZnO) implementando la metodología de síntesis verde empleando como agente estabilizador *Casimiroa edulis* a concentraciones de 1%, 3% y 5% masa/volumen (m/v). De la caracterización de las nanopartículas, se obtuvieron valores de banda de absorción máxima centrada a 366, 371 y 375 nm para las muestras ZnO-5%, ZnO-3% y ZnO-1%, respectivamente, así como valores de band gap de 2.53 eV para ZnO-1%, 2.63 eV para ZnO-3% y 2.92 eV para ZnO-5%, confirmando la formación de nanopartículas de ZnO. De igual manera, los espectros de FTIR mostraron una señal centrada en los 440  $\text{cm}^{-1}$ , la cual es asociada a la vibración de tensión del enlace Zn-O. En cuanto al tamaño de cristalita, se obtuvieron valores de 35.4 nm para ZnO-1%, 14.0 nm para ZnO-3% y 10.8 nm para ZnO-5%. La actividad fotocatalítica se evaluó mediante la degradación de azul de metileno (MB), rodamina B (RhB), naranja de metilo (MO), rojo congo (CR) y verde malaquita (GM) bajo irradiación de luz UV. En el caso de azul de metilo, ZnO-5% obtuvo una degradación de 98.35% a los 60 min, mientras que ZnO-3% y ZnO-1% degradaron un 97% transcurridos los 180 min. En la degradación de rodamina B se alcanzó un porcentaje de degradación de 61.51%, 63.19% y 76.79% alcanzados los 180 min, correspondiendo a ZnO-1%, ZnO-3% y ZnO-5%, respectivamente. Se presentó una degradación de naranja de metileno de 99% con ZnO-5% a los 90 min, seguidos de 98.68% y 96.81% con ZnO-3% y ZnO-1% a los 180 min.

La degradación de rojo congo se llevó hasta los 120 min, obteniendo una degradación de 93.56%, 96.34% y 97.45% para ZnO-1%, ZnO-3% y ZnO-5%, respectivamente. Por último, se obtuvo una degradación total (100%) de verde de malaquita con las muestras ZnO-3% y ZnO-5 %, y de 94% con ZnO-1%. Los resultados de actividad fotocatalítica muestran que las nanopartículas de ZnO utilizando extractos de *Casimiroa edulis*, como agente estabilizante y reductor, funcionan de manera adecuada para el tratamiento de agua contaminada con colorantes, haciéndolo un material y proceso amigable con el ambiente para la remediación de los recursos hídricos.

**PALABRAS CLAVE:** Óxido de Zinc, fotocatalisis, colorantes orgánicos, *Casimiroa edulis*.

## **Dedicatoria y agradecimientos**

Dedico este trabajo a mi familia, especialmente a mis padres Isabel y Alfredo, así como a mis abuelos, Tomás y María de Jesús.

Agradezco a mis padres por el apoyo incondicional brindado a mi formación académica, permitiéndome cumplir mis objetivos.

Al el Dr. Priscy Alfredo Luque Morales, por darme la oportunidad de formar parte de su equipo y su apoyo en mi formación.

A la Dra. Reina Vianey Quevedo Robles por su guía, consejos y tiempo dedicado al desarrollo de la tesis.

A los integrantes del laboratorio por la cálida bienvenida al equipo.

A los miembros del comité: Dr. Cesar Alberto López Mercado, Dr. Rubén César Villarreal Sánchez y Dr. Osvaldo de Jesús Nava Olivas, por sus comentarios y tomarse el tiempo de leer el presente trabajo.

A la Universidad Autónoma de Baja California.

A la Universidad Autónoma de Baja California por los proyectos 402/3391 y 402/3751, así como al proyecto 402/1/C/58/24. Esta investigación fue financiada por el proyecto de Ciencia de Frontera de CONAHCyT con el número CF-2023-I-1805.

## Índice

Resumen.....	3
1. Introducción.....	11
2. Antecedentes .....	13
2.1 Contaminación del agua .....	13
2.2 Métodos de remediación.....	16
2.2.1 Métodos Físicos .....	16
2.2.2 Métodos biológicos.....	17
2.2.3 Métodos químicos .....	17
2.3 Fotocatálisis heterogénea .....	18
2.4 Síntesis verde .....	19
2.5 Nanopartículas de ZnO .....	19
2.6 Estado del arte.....	20
2.7 <i>Casimiroa edulis</i> .....	22
3. Hipótesis .....	23
4. Objetivos .....	24
4.1 Objetivo General .....	24
4.2 Objetivos específicos .....	24
5. Metodología .....	25
5.1 Materiales .....	25
5.2 Obtención del extracto vegetal.....	26
5.3 Síntesis de nanopartículas.....	27
5.4 Caracterización de la síntesis de ZnO.....	28
5.5 Estudios de fotodegradación.....	29
6. Resultados y discusión.....	30
6.1 Síntesis de nanopartículas.....	30
6.2 Caracterización .....	31
6.2.1 Determinación del band gap.....	31
6.2.2 FTIR .....	34
6.2.3 XRD .....	35
6.3 Actividad fotocatalítica .....	37
6.3.1 Degradación de azul de metileno .....	38
6.3.2 Degradación de rodamina B .....	42
6.3.3 Degradación de naranja de metilo .....	45
6.3.4 Degradación de rojo congo.....	48
6.3.5 Degradación de verde malaquita.....	51

7. Mecanismo de degradación .....	54
8. Conclusión .....	55
9. Referencias.....	57

## Índice de Figuras

<b>Figura 1.</b> Colorantes utilizados en diferentes industrias. ....	13
<b>Figura 2.</b> Métodos biológicos, físicos y químicos para la eliminación de colorantes. ....	16
<b>Figura 3.</b> Mecanismo de fotocatalisis heterogénea. ....	18
<b>Figura 4.</b> Representación de estructuras cristalinas de ZnO (a) sal gema (cúbica), (b) blenda de zinc (cúbica) y (c) Wurtzita (hexagonal) [13]. ....	20
<b>Figura 5.</b> Hojas de <i>Casimiroa edulis</i> . ....	22
<b>Figura 6.</b> Hojas de <i>Casimiroa edulis</i> . ....	25
<b>Figura 7.</b> Diagrama de la metodología de obtención de extracto. ....	26
<b>Figura 8.</b> Diagrama de la metodología de síntesis de nanopartículas. ....	27
<b>Figura 9.</b> Diagrama de la metodología de estudios de fotodegradación. ....	29
<b>Figura 10.</b> Nanopartículas de ZnO obtenidas mediante síntesis verde. ....	30
<b>Figura 11.</b> Espectro UV-VIS de ZnO-1%, ZnO-3% y ZnO-5%. ....	31
<b>Figura 12.</b> Gráfica TAUC para ZnO-1%, ZnO-3% y ZnO-5%. ....	33
<b>Figura 13.</b> Espectro FTIR e identificación de enlaces de ZnO-1%, ZnO-3%, ZnO-5% y extracto. ....	34
<b>Figura 14.</b> Planos cristalográficos de ZnO-1%, ZnO-3% y ZnO-5%. ....	35
<b>Figura 15.</b> Alícuotas tomadas de la degradación de azul de metileno a) ZnO-1% b) ZnO-3% c) ZnO-5%. ....	38
<b>Figura 16.</b> Porcentaje de fotodegradación de MB por ZnO-1%, ZnO-3% y ZnO-5%. ....	38
<b>Figura 17.</b> Espectros de absorbancia de fotodegradación de MB en 180 min (a, c, e) y porcentaje de fotodegradación de MB en 180 min (b, d, f). ....	41
<b>Figura 18.</b> Alícuotas tomadas de la degradación de rodamina B a) ZnO-1% b) ZnO-3% c) ZnO-5%. ....	42
<b>Figura 19.</b> Porcentaje de fotodegradación de RhB por ZnO-1%, ZnO-3% y ZnO-5%. ....	42
<b>Figura 20.</b> Espectros de absorbancia de fotodegradación de RhB en 180 min (a,c,e) y porcentaje de fotodegradación RhB en 180 min (b,d,f). ....	44
<b>Figura 21.</b> Alícuotas tomadas de la degradación de naranja de metilo a) ZnO-1% b) ZnO-3% c) ZnO-5%. ....	45
<b>Figura 22.</b> Porcentaje de fotodegradación de MO por ZnO-1%, ZnO-3% y ZnO-5%. ....	45
<b>Figura 23.</b> Espectros de absorbancia de fotodegradación de MO en 180 min (a, c, e) y porcentaje de fotodegradación de MO en 180 min (b, d, f). ....	47
<b>Figura 24.</b> Alícuotas tomadas de la degradación de rojo congo a) ZnO-1% b) ZnO-3% c) ZnO-5%. ....	48
<b>Figura 25.</b> Porcentaje de fotodegradación de CR por ZnO-1%, ZnO-3% y ZnO-5%. ....	48
<b>Figura 26.</b> Espectros de absorbancia de fotodegradación de CR en 120 min (a, c, e) y porcentaje de fotodegradación de CR en 180 min (b, d, f). ....	50

<b>Figura 27.</b> Alícuotas tomadas de la degradación de verde malaquita a) ZnO-1% b) ZnO-3% c) ZnO-5%.....	51
<b>Figura 28.</b> Porcentaje de fotodegradación de GM por ZnO-1%, ZnO-3% y ZnO-5%.....	51
<b>Figura 29.</b> Espectros de absorbancia de fotodegradación de GM en 180 min (a, c, e) y porcentaje de fotodegradación de GM en 180 min (b, d, f). .....	53
<b>Figura 30.</b> Propuesta de mecanismo de degradación de los colorantes mediante fotocatalisis heterogénea empleando nanopartículas de ZnO como fotocatalizadores.....	54

## Índice de Tablas

<b>Tabla 1.</b> Propiedades físico-químicas de azul de metilo, rodamina B, naranja de metilo, rojo congo y verde malaquita. ....	14
<b>Tabla 2.</b> Posibles efectos a la salud de azul de metileno, rodamina B, naranja de metilo, rojo congo y verde malaquita. ....	15
<b>Tabla 3.</b> Diferentes extractos y la eficacia de ZnO para la fotodegradación de colorantes. .	21
<b>Tabla 4.</b> Rendimiento másico de las nanopartículas de ZnO.....	30
<b>Tabla 5.</b> Valores de $\theta$ , $\beta$ y $\tau$ para cada muestra.....	36
<b>Tabla 6.</b> Rangos del espectro en UV-Vis para cada colorante. ....	37
<b>Tabla 7.</b> Porcentajes de fotodegradación de MB.....	39
<b>Tabla 8.</b> Constante de velocidad de degradación.....	40
<b>Tabla 9.</b> Porcentajes de fotodegradación de RhB. ....	43
<b>Tabla 10.</b> Porcentajes de fotodegradación de MO. ....	46
<b>Tabla 11.</b> Porcentajes de fotodegradación de CR. ....	49
<b>Tabla 12.</b> Porcentajes de fotodegradación de GM. ....	52

## 1. Introducción

La contaminación de los cuerpos de agua ha sido por décadas uno de los mayores problemas a los que el humano se ha enfrentado. La creciente presencia de contaminantes provenientes de aguas residuales industriales ha dejado en evidencia la falta de medidas y regulaciones para el cuidado del ambiente. Los colorantes representan un medio importante de efluentes contaminados, procedentes de industrias gráficas, cosméticas, alimentaria, farmacéuticas y textiles. Se estima que alrededor del 15% del colorante empleado en procesos de tinción termina en aguas residuales [1].

Los colorantes provenientes de desechos industriales han sido catalogados como tóxicos, mutagénicos y cancerígenos. Al ser bioacumulativos, toda la cadena trófica se ve afectada, por lo que es posible consumir alimentos que contengan colorantes. Además, su presencia en el agua causa un cambio de color que evita que la luz atraviese la superficie, ocasionando daños en la flora y fauna. Debido a la presencia de anillos aromáticos en su estructura molecular, los colorantes orgánicos no son biodegradables, y ya que poseen una alta solubilidad, por lo que su remoción de sistemas acuosos resulta una tarea complicada [2], [3].

En la actualidad existen diversos métodos para la eliminación de colorantes. Los métodos físicos consisten principalmente en sólidos adsorbentes o membranas de filtración, que suponen sistemas en teoría sencillos y fácilmente emparejados a otros métodos, aunque se requiere de una alta inversión inicial [4]. Por otra parte, los métodos biológicos son atractivos por ser amigables con el ambiente, sin embargo, implican un monitoreo constante de condiciones de temperatura, pH, etc. para lograr el mayor aprovechamiento de los microorganismos [5]. Por último, los procesos químicos son divididos en dos grupos, fotoquímicos y no fotoquímicos. Los procesos no fotoquímicos requieren de equipo especializado y gran consumo de energía, sin embargo, utilizan y generan agentes tóxicos. Por otra parte, los procesos fotoquímicos aprovechan la luz ultravioleta visible o utilizando materiales semiconductores que funcionan como fotocatalizadores generando reacciones redox en los que se liberan súper radicales capaces de degradar compuestos orgánicos. La reacción comienza cuando el fotocatalizador es irradiado con una energía igual o mayor a su banda prohibida (band gap), lo que genera pares electrón-hueco con cargas negativa y positiva, respectivamente. Cuando los pares en la superficie entran en contacto con sustancias presentes en el medio, ya sea el colorante o moléculas de agua, se generan los radicales que oxidan o reducen las moléculas orgánicas [6].

Desde años atrás se ha estudiado el papel de los nanomateriales en la degradación de colorantes orgánicos. Las nanopartículas (NPs) metálicas semiconductoras resaltan como una opción atractiva, debido a sus propiedades físico-químicas y a la gran superficie de

contacto que poseen. Entre los diferentes semiconductores disponibles, el óxido de zinc (ZnO) presenta excelentes propiedades de conducción, piezoeléctricas y piroeléctricas, además de bajos costos de producción en comparación con otros semiconductores metálicos, convirtiéndolo en uno de los fotocatalizadores más prometedores. Como resultado de investigaciones, se ha desarrollado una metodología, amigable con el ambiente, para la obtención de nanopartículas de ZnO. La síntesis verde o biosíntesis, utiliza recursos vegetales que cumplen como agentes reductores y estabilizantes en la síntesis de NPs de ZnO [7].

El propósito del presente trabajo es obtener nanopartículas de óxido de zinc (ZnO) por medio de biosíntesis utilizando como extracto vegetal hojas de *Casimiroa edulis*, un árbol nativo de Centro y Sudamérica y que podemos encontrar en varios estados de México, para evaluar su desempeño en ensayos de fotodegradación de azul de metileno (MB), rodamina B (RhB), naranja de metilo (MO), rojo congo (CR) y verde malaquita (GM) bajo la exposición a radiación UV. Además, realizar la caracterización de las nanopartículas de ZnO por medio de FTIR, UV-Vis y XRD.

## 2. Antecedentes

### 2.1 Contaminación del agua

En las últimas décadas hemos sido testigos de la creciente escasez de recursos hídricos provocada por la alta tasa de crecimiento demográfico, la rápida urbanización, el desarrollo económico y las modalidades cambiantes de consumo [8]. A nivel mundial, el uso del agua ha aumentado aproximadamente un 1% anual en los últimos 40 años y se estima que la demanda incremente entre 20% y 30% para el año 2050 [9].

Debido a la falta de infraestructura, regulación y recursos adecuados, aproximadamente un 80% de las aguas residuales del mundo se vierten sin tratamiento directamente a canales de drenaje o al medio ambiente, contaminando cuerpos de agua [10]. Una fuente importante de contaminación son los colorantes; gracias a su propiedad de impartir color a un sustrato [11], los colorantes son utilizados en un gran número de industrias, por ejemplo, la industria de curtiduría, cosmética, farmacéutica, papelera, gráfica, etc., pero sin duda la que más contribuye a la contaminación es la industria textil. La Figura 1 aborda algunos de los colorantes utilizados en diferentes sectores industriales [12].

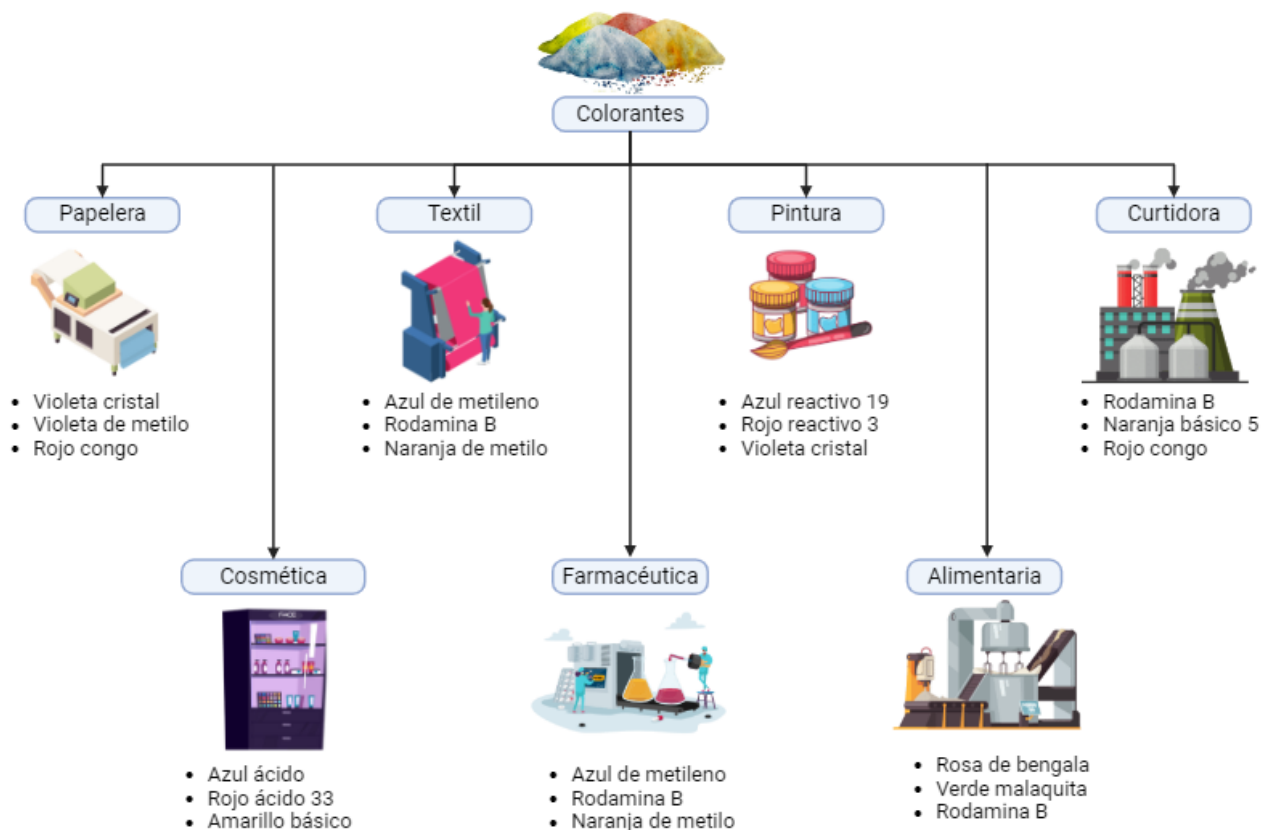


Figura 1. Colorantes utilizados en diferentes industrias.

El Banco Mundial estima que entre el 17% al 20% del agua contaminada proviene del tratamiento y teñido de textiles [13], siendo una importante fuente de colorantes en los cuerpos de agua, ya que durante el proceso de teñido hay una pérdida del 15% al 50% del colorante [14], equivalente a casi 200 mil millones de litros de efluentes coloreados anualmente [15]. De todas las sustancias colorantes, el grupo de los orgánicos sintéticos es el más grande, se estima que más de 100 mil colorantes orgánicos sintéticos están presentes en el mercado mundial, representando un volumen de producción global de 1,000,000 de toneladas anuales [16]. Para intereses del presente trabajo nos centraremos en 5 colorantes: azul de metileno (MB), rodamina B (RhB), naranja de metilo (MO), rojo congo (CR) y verde malaquita (GM). En la Tabla 1 se observan algunas de las propiedades físico-químicas de los colorantes mencionados.

**Tabla 1.** Propiedades físico-químicas de azul de metilo, rodamina B, naranja de metilo, rojo congo y verde malaquita.

Propiedades físico-químicas	Azul de Metileno (MB)	Rodamina B (RhB)	Naranja de metilo (MO)	Rojo congo (CR)	Verde malaquita (GM)
Formula química	$C_{16}H_{18}ClN_3S_3$	$C_{28}H_{31}N_2O_3Cl$	$C_{14}H_{14}N_3NaO_3S$	$C_{32}H_{22}N_6Na_2O_6S_2$	$C_{23}H_{25}ClN_2$
Peso molecular (g/mol)	309.85	479.01	327.33	696.68	364.911
Solubilidad en agua (mg/mL)	15	~10	~5	10	
$\lambda_{max}$ (nm)	663	564	466	497	615
Punto de fusión (°C)	~180	~210	>300	>360	159
Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	0.4-0.6	1.31	0.2-0.4	0.995	
pH	~3	3-4	6.5	6.7	2.4
Sólido / polvo	Polvo verde oscuro	Polvo verde/violeta	Polvo naranja	Polvo rojo/ marrón	Polvo verde

Sintetizado por primera vez en el siglo XIX, el azul de metileno es un colorante empleado en numerosos procesos de manufactura, además, cuenta con propiedades que lo hacen atractivo en el campo de la medicina, ya que en dosis adecuadas ha sido empleado para el tratamiento de la malaria, así mismo, recientemente se descubrió que actúa como inhibidor reversible de la monoamino oxidasa [17]. Otro colorante implementado en la industria farmacéutica es el naranja de metilo, aparte de ser uno de los colorantes más usados

en laboratorio como indicador en muchos experimentos como valoraciones ácido-base, experimentos colorimétricos y método de ensayo cinético para ciproheptadina [18], [19]. La rodamina B (RhB) es un colorante utilizado en la industria alimentaria y como marcador de agua fluorescente, y al igual que rojo congo, son empleados en la fabricación de una diversidad de productos, como bolígrafos, pinturas, cuero, tintas de seños, galletas saladas, etc. [20], [21]. En relación con la industria alimentaria, verde malaquita es comúnmente usado en la industria acuícola, ya que cumple la función de biocida contra infecciones por protozoos y hongos [22], sin embargo, al ser catalogados como sustancias tóxicas bioacumulativas persistentes (PBT) afectan a los organismos en distintos niveles tróficos, desde productores, como plantas y algas, pasando por consumidores de primer orden (crustáceos) a consumidores secundarios (peces) y, finalmente, a consumidores terciarios (humanos) [23].

Otro de los efectos de los colorantes es su capacidad para contaminar el suelo y cultivo al regar las tierras con aguas contaminadas. En la India, un estudio demostró que algunos síntomas, como dolor de articulaciones y problemas dentales, presentados por los habitantes de villas, están relacionados con el uso de agua contaminada por colorantes para el riego.

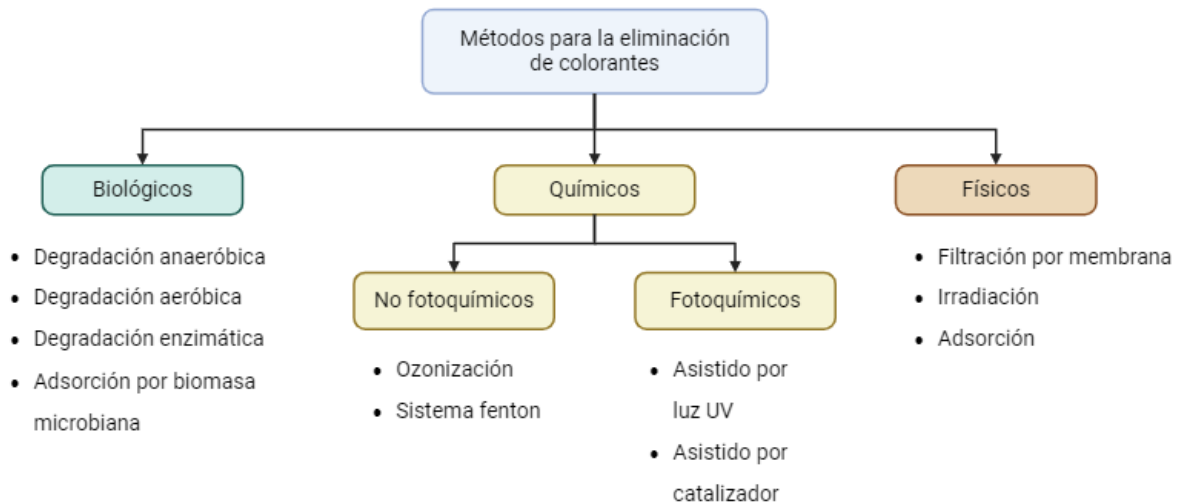
La descarga constante y desmedida provoca daños ambientales y de salud. Su presencia en los cuerpos de agua impide que la luz penetre a través del agua, dificultando la fotosíntesis y disminuyendo los niveles de oxígeno disuelto. Los colorantes tienen efectos tóxicos, mutagénicos y cancerígenos (Tabla 2) [24].

**Tabla 2.** Posibles efectos a la salud de azul de metileno, rodamina B, naranja de metilo, rojo congo y verde malaquita.

<b>Colorante</b>	<b>Posibles efectos nocivos en la salud</b>
Azul de metileno (MB)	Complicaciones gastrointestinales, trastornos respiratorios, problemas del sistema nervioso central, problemas cardiovasculares y efectos dermatológicos [17].
Rodamina B (RhB)	Daños al hígado y tiroides, infecciones en tracto digestivo y ojos, irritación en la piel [25].
Naranja de metilo (MO)	Cáncer, irritación en ojos, alergias cutáneas, anemia, cianosis, aumento de la frecuencia cardíaca, cuadriplejía, necrosis tisular e ictericia [26].
Rojo Congo (CR)	Enfermedades como hipertensión, fiebre y calambres [27].
Verde malaquita (GM)	Altamente citotóxico para las células, cancerígeno para el hígado, la tiroides y otros órganos, irritación cutánea y en ojos [28].

## 2.2 Métodos de remediación

La eliminación de los colorantes de los cuerpos de agua por métodos convencionales es una tarea complicada, dada su alta solubilidad y poca capacidad de biodegradación. Debido al riesgo que representan para el ambiente y la salud pública, en las últimas décadas se han desarrollado tecnologías para el tratamiento de aguas residuales y la remediación los recursos hídricos. Entre las tecnologías se encuentran los métodos físicos, biológicos, químicos y procesos de oxidación avanzada (Figura 2) [29].



**Figura 2.** Métodos biológicos, físicos y químicos para la eliminación de colorantes.

### 2.2.1 Métodos Físicos

Aunque prometedores, los métodos físicos se ven limitados por los costos de mantenimiento, la generación de lodos, problemas de saturación y regeneración. Entre las estrategias más utilizadas encontramos procesos de filtración, irradiación y técnicas de adsorción.

La tecnología de absorción emplea sorbentes sólidos para la eliminación de los colorantes de medios acuosos. El carbón activado es uno de los más aplicados, representa una opción efectiva para la remoción de contaminantes, sin embargo, se ve limitada por sus altos costos. Además, se ve saturado por las moléculas de colorantes y pierde su capacidad de adsorción [30].

Los procesos de irradiación, como irradiación gamma y con haces de electrones, se conocen por ser una opción para el tratamiento de aguas residuales de industrias textiles. Este proceso de remoción es posible de realizar en laboratorio, pero además de requerir un exceso de oxígeno disuelto, es una técnica costosa [31].

Por último, la tecnología de membrana ha sido informada como una práctica ecológica y sostenible, pero costosa. Se ha estimado que el costo total de inversión rondaría el millón de dólares, en lo que se incluye la instalación, operación y costos específicos de la membrana

[32]. Por consecuencia, las investigaciones se han centrado en el desarrollo de nanomateriales híbridos que sean económicamente rentables sin perder la eficiencia en la remoción de colorantes.

### **2.2.2 Métodos biológicos**

Por otra parte, los enfoques biológicos mostraron una ventaja en costos y el menor consumo de energía, algunos de los métodos utilizados son el anaeróbico-aeróbico, degradación enzimática y la adsorción por biomasa microbiana [33], [34]. Sin embargo, debido a que el tratamiento del agua implica microorganismos como bacterias, hongos y algas [35], [36], [37], en el proceso se deben controlar parámetros como el pH y la temperatura. Otra de las desventajas en los métodos biológicos es la posible liberación de microorganismos al medio ambiente mediante las descargas de agua tratada.

### **2.2.3 Métodos químicos**

Los métodos químicos mostraron una alta eficiencia, hasta 99%, en la eliminación de colorantes. Sin embargo, suelen ser menos atractivos que los métodos físicos y biológicos ya que suelen ser más caros, normalmente se requiere de equipo especializado y, por ende, mayor demanda de energía [38].

Entre los métodos químicos no fotoquímicos encontramos la ozonización y el sistema fenton. En la ozonización se implementa el ozono altamente reactivo ( $O_3$ ) para la eliminación de colorante en agua, además de mejorar el sabor y color. No obstante, presenta la desventaja de ser poco soluble y baja estabilidad, por esta razón se ha buscado trabajarlo en conjunto con otros materiales, por ejemplo, se ha observado una mayor eficiencia al ser combinado con el óxido de titanio o carbón activado [39]. Por otra parte, en el sistema fenton se generan radicales hidroxilos altamente reactivos y hierro trivalente mediante la reacción del peróxido de hidrógeno y el hierro divalente. Este proceso es caro de operar y hay una producción de lodo de hierro, además de no ser adecuado para aguas alcalinas [40].

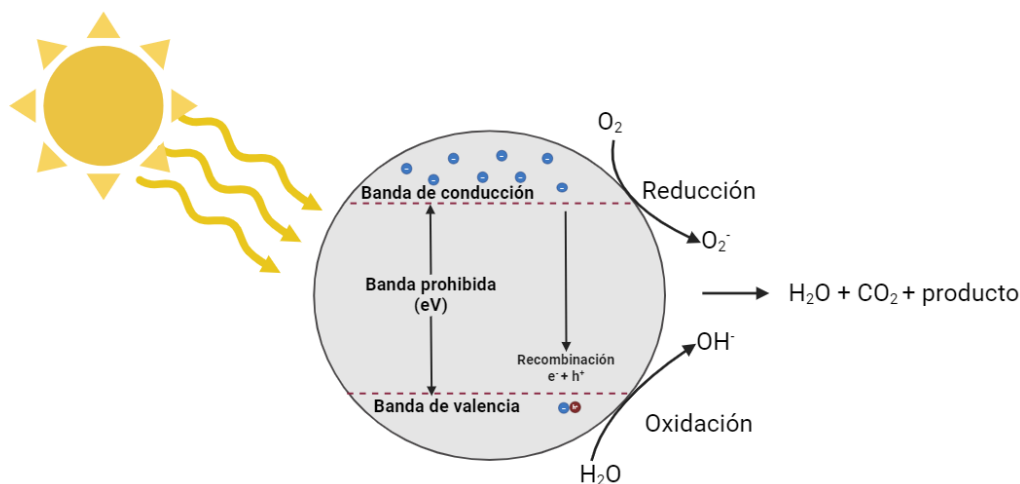
Los métodos fotoquímicos se dividen en procesos de oxidación avanzada asistidos por luz ultravioleta, o en el otro caso, asistido por fotocatalizadores. En los procesos asistidos por luz UV se crean radicales hidroxilo y sulfatos, atacando al colorante y formando productos no tóxicos o menos tóxicos. Dado que la luz UV se ve limitada en condiciones de medios ácidos, se ha optado por utilizarla como apoyo en otros métodos o reactivos.

Con respecto a los procesos de oxidación avanzada asistida por catalizadores la descripción más detallada del proceso se desarrolla en el apartado de fotocatálisis heterogénea.

## 2.3 Fotocatálisis heterogénea

El desarrollo de la fotocatalisis deriva de la necesidad por diseñar nuevas alternativas de producción de energía. Por lo que los intentos por aprovechar la energía radiada por el sol comenzaron a incrementar y con ello, se llegó a dos formas en que se podría aprovechar la energía solar; mediante procesos termoquímicos, donde la energía solar es convertida a energía termal y, por otra parte, los procesos fotoquímicos, donde los fotones solares son absorbidos por un catalizador. La fotocatalisis es definida como la aceleración de una fotorreacción mediante un catalizador. Destaca por ser un método amigable con el medio ambiente para la degradación de contaminantes de alta complejidad presentes en aguas residuales, por ejemplo, colorantes orgánicos [41].

El proceso de fotocatalisis heterogénea (Figura 3) se basa en la excitación de un sólido semiconductor (fotocatalizador) mediante energía radiante (ultravioleta o visible). Una vez que los fotocatalizadores absorben la suficiente energía para igualar o superar a la energía de la banda prohibida o “band gap”, se genera la transición de electrones (carga negativa) ubicados en la banda de valencia (BV) a la banda de conducción (BC), generando pares electrón-hueco ( $e^-/h^+$ ) [42]. En la superficie los pares sufren una reacción redox o un proceso de recombinación, este último significaría la disminución de la eficiencia de la fotocatalisis. En la reacción redox, los huecos son los responsables de mediar el proceso de oxidación de compuestos orgánicos al reaccionar con especies donadoras de oxígeno, generando radicales hidroxilos. Por otra parte, los electrones dirigen las reacciones de oxidación y reducción generando la formación de radicales aniónicos superoxidativos que degradan compuestos orgánicos [43].



**Figura 3.** Mecanismo de fotocatalisis heterogénea.

La fotocatalisis no solo se puede dar mediante la luz del sol, sino todo lo contrario, tiene la versatilidad de poder emplear distintas fuentes de luz artificial que, además, le dan al

proceso la ventaja adicional de poder usar únicamente una longitud de onda. Usar una longitud de onda específica que excite al semiconductor llega a acelerar el proceso. Las reacciones fotoquímicas pueden ser aplicadas para síntesis de productos ya sea simples o complejos. Sin embargo, la aplicación de interés en este caso se trata de la degradación. Donde mediante el proceso de fotocatalisis descompone una molécula o compuesto complejos, que son difíciles de degradar [41], [44].

## 2.4 Síntesis verde

Existen diversos métodos para la síntesis de nanopartículas fotocatalizadoras, entre ellos se encuentran los métodos físicos, químicos y síntesis verde. Los métodos físicos incluyen procedimientos con aerosoles, ultrasonido, descomposición térmica, irradiación de microondas, método electroquímico, etc. Estos métodos son costosos y requieren de un alto consumo de energía [45], [46], [47], [48]. Por otra parte, los métodos químicos usan reactivos tóxicos como borohidruro de sodio, estabilizadores dispersantes y solventas orgánicos, además, de la generación de residuos dañinos para el medio ambiente [49].

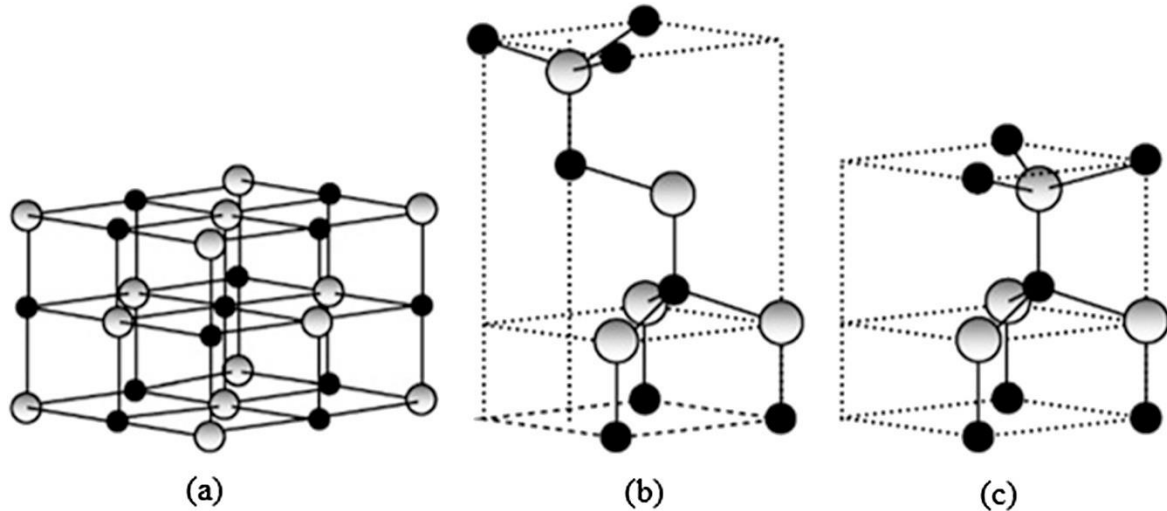
En los últimos años se ha impulsado la búsqueda de nuevos métodos de obtención de NPs, los cuales sean amigables con el medio ambiente. Recientemente la síntesis verde de NPs ha llamado la atención como alternativa a los métodos físicos y químicos, ya que son de bajo costo y emplea materiales naturales y respetuosos con el medio ambiente [50]. La síntesis verde se ha desarrollado utilizando microorganismos y extractos de origen vegetal. Los extractos de origen vegetal incluyen flores, tallos, frutos, hojas y raíces, que contienen moléculas activas, fitoquímicos y metabolitos secundarios que favorecen la formación y control de tamaño de la síntesis de NPs al actuar como estabilizadores del precursor [51].

## 2.5 Nanopartículas de ZnO

En los últimos años se ha buscado la aplicación de nanopartículas (NPs) de óxidos metálicos, como el dióxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ ) [52], óxido de hierro (III) ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) [53], óxido de circonio ( $\text{ZrO}_2$ ) [54] y óxido de zinc ( $\text{ZnO}$ ) [55] como fotocatalizadores para la degradación de colorantes.

Actualmente, el  $\text{ZnO}$  es un candidato ideal para su aplicación como fotocatalizador debido a sus propiedades fisicoquímicas, un band gap de  $\sim 3.37$  eV, debido a esto posee una amplia región en el espectro electromagnético, específicamente en la región ultravioleta cercana, mostrando una banda de absorción máxima a una longitud de 370 nm.  $\text{ZnO}$  es un semiconductor cristalino tipo *n*, presenta una alta energía de excitón de aproximadamente 60 meV [56] y propiedades piezoeléctricas y piroeléctricas, además es considerado un material de baja toxicidad. Adicionalmente, cuenta con propiedades antimicrobianas. En cuanto a

costos, las nanopartículas de ZnO tienen un costo de producción 75% menor a las nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  y  $\text{Al}_2\text{O}_3$  [57]. Comúnmente se encuentra en una estructura cristalina tipo Wurtzita o Cúbica (Figura 4), un ion zinc está rodeado tetraédricamente por cuatro iones de oxígeno y viceversa [58].



**Figura 4.** Representación de estructuras cristalinas de ZnO (a) sal gema (cúbica), (b) blenda de zinc (cúbica) y (c) Wurtzita (hexagonal) [13].

## 2.6 Estado del arte

En la literatura, diversos grupos de investigadores han reportado variedad de extractos naturales de origen vegetal empleados en la síntesis verde de NPs de ZnO, evaluando su aplicabilidad en distintos campos, por ejemplo, la electrónica, la óptica, sistemas biomédicos y fotocatalisis.

Su papel en la fotocatalisis para la remoción de colorantes orgánicos presentes en aguas residuales ha sido ampliamente estudiado. Gawade *et. al.* [59] sintetizaron nanopartículas de ZnO utilizando como extracto hojas de *Calotropis procera* para la fotodegradación de naranja de metilo, las cuales presentaron una morfología esférica con tamaños de 15 a 25 nm. Se confirmó la estructura hexagonal de Wurtzita de ZnO y el espectro DRS (espectroscopia por reflectancia difusa) confirma una alta absorción con un band gap de 3.1 eV, característica del ZnO. Se evaluó la actividad fotocatalítica probando la degradación de 100 mL MO a 20 ppm bajo luz ultravioleta (365 nm), variando de 0.5 a 2 g/dm<sup>3</sup> la concentración de fotocatalizador. Se encontró la máxima eficiencia en 1.5 g/dm<sup>3</sup>, logrando una degradación del 81% en 100 min. Los resultados muestran que el aumento por encima de 1.5 g/dm<sup>3</sup> disminuyen la eficiencia de la degradación.

Sadiq *et. al.* evaluó el desempeño de nanopartículas de ZnO en la degradación de MB bajo luz solar, alcanzando el 91.4% de fotodegradación a los 180 min. En la síntesis de ZnO se utilizaron 100 mL de una solución al 12.5% m/v de hojas de *Syzygium cumini*, a lo que se le añadió 10 g de sal de acetato de zinc como sal precursora. Mediante XRD y SEM se

determinó un tamaño de cristalito promedio de 11.35 nm y un empacamiento hexagonal en las NPs [60].

Como observamos en la Tabla 3, se han realizado diversas investigaciones sobre la biosíntesis de NPs semiconductoras de ZnO utilizando diferentes extractos utilizados en la biosíntesis de ZnO como fotocatalizador.

**Tabla 3.** Diferentes extractos y la eficacia de ZnO para la fotodegradación de colorantes.

Extracto	Colorante	Degradación (%)	Tiempo (min)	Luz aplicada	Referencia
Hojas de <i>Brassica oleracea</i> L. var. <i>italica</i>	Azul de metileno Rojo fenol	74 71	180	UV	[61]
Pétalos de <i>Hibiscus sabdariffa</i> L.	Rodamina B	80.13	300	Solar	[62]
Fruto <i>Acacia concinna</i>	Rojo congo	92	180	UV	[63]
<i>Gynostemma pentapgyllum</i>	Verde malaquita	89	180	UV	[64]
<i>Azadirachta indica</i>	Azul de metileno	82.1	180	UV	[65]
<i>Nephelium lappaceum</i> L.	Naranja de metilo	83.99	120	UV	[66]

## 2.7 *Casimiroa edulis*

*Casimiroa edulis* (Figura 5), conocida comúnmente como zapote blanco, es un árbol nativo de Centro y Sudamérica. Se describe como un árbol de 8-12 metros de alto con hojas alternas, flores pequeñas color blanco-verde y frutos globosos [67].



Figura 5. Hojas de *Casimiroa edulis*.

Su distribución en México abarca los estados desde Sonora hasta Chiapas; incluyendo Chihuahua, Durango, Querétaro, Puebla, Veracruz, Hidalgo. Las hojas y frutos de *Casimiroa edulis* se han sido utilizados desde los tiempos de los Aztecas para inducir el sueño. En la zona centro del país es empleada para tratamiento de hipertensión arterial. Tomas en 1992 ha descrito su uso como analgésico, diurético, sudorífico y tratamiento de diabetes [68]. Contiene alcaloides como la casiminoína y casimiroidina; también ácidos grasos, por ejemplo, linoléico, palmítico, esteárico y oleico; el principio activo hipotensor es la dimetilhistamina [69].

Este trabajo se sintetizaron nanopartículas de óxido de zinc (ZnO), utilizando hojas de *Casimiroa edulis* (zapote blanco) como agente estabilizante y reductor. Las nanopartículas resultantes de la síntesis son caracterizadas por medio de espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR), espectroscopía ultravioleta-visible (UV-Vis) y difracción de rayos X (XRD) para el análisis de las propiedades fisicoquímicas, estructurales y ópticas, respectivamente. También se evaluó su eficiencia en procesos de fotocatalisis heterogénea para la degradación de los colorantes orgánicos azul de metileno (MB), rodamina B (RhB), naranja de metilo (MO), rojo congo (CR) y verde malaquita (GM) bajo la exposición a luz UV.

### 3. Hipótesis

Las nanopartículas de ZnO resultantes de la biosíntesis utilizando hojas de *Casimiroa edulis*, tendrán la capacidad de fotodegradar en su totalidad diferentes colorantes orgánicos mediante la exposición a radiación UV en un periodo de tiempo  $\leq 3$  horas.

## 4. Objetivos

### 4.1 Objetivo General

Sintetizar nanopartículas de ZnO a partir de hojas de *Casimiroa edulis* para la fotodegradación de colorantes orgánicos.

### 4.2 Objetivos específicos

1. Obtener diferentes concentraciones a partir del extracto vegetal *Casimiroa edulis*.
2. Sintetizar las nanopartículas de ZnO utilizando el extracto vegetal obtenido como agente estabilizador y reductor.
3. Evaluar las características de las nanopartículas de ZnO mediante técnicas de caracterización como espectroscopía ultravioleta visible (UV-Vis), espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) y difracción de rayos X (XRD).
4. Realizar los estudios de fotodegradación de los colorantes orgánicos azul de metileno (MB), rodamina B (RhB), naranja de metilo, rojo congo (CR) y verde malaquita (GM) aplicando radiación UV.

## 5. Metodología

### 5.1 Materiales

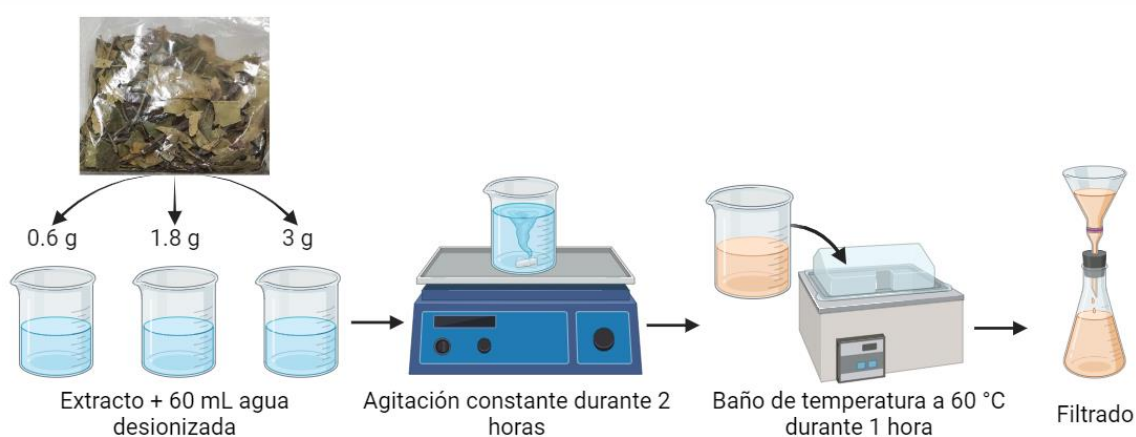
Para la síntesis verde de las nanopartículas de ZnO, se utilizaron hojas de *Casimiroa edulis* (Figura 6), nitrato de zinc hexahidratado ( $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) como sal metálica precursora y agua desionizada como disolvente amigable con el ambiente. Los colorantes utilizados para evaluar la actividad fotocatalítica fueron Azul de metileno (MB) (Sigma-Aldric, 98%), Rodamina B (RhB) (Fagalab, 98%), Naranja de metilo (MO) (Golden bell reactivos), Rojo Congo (CR) (Fagalab) y Verde malaquita (GM) (Fagalab).



**Figura 6.** Hojas de *Casimiroa edulis*.

## 5.2 Obtención del extracto vegetal

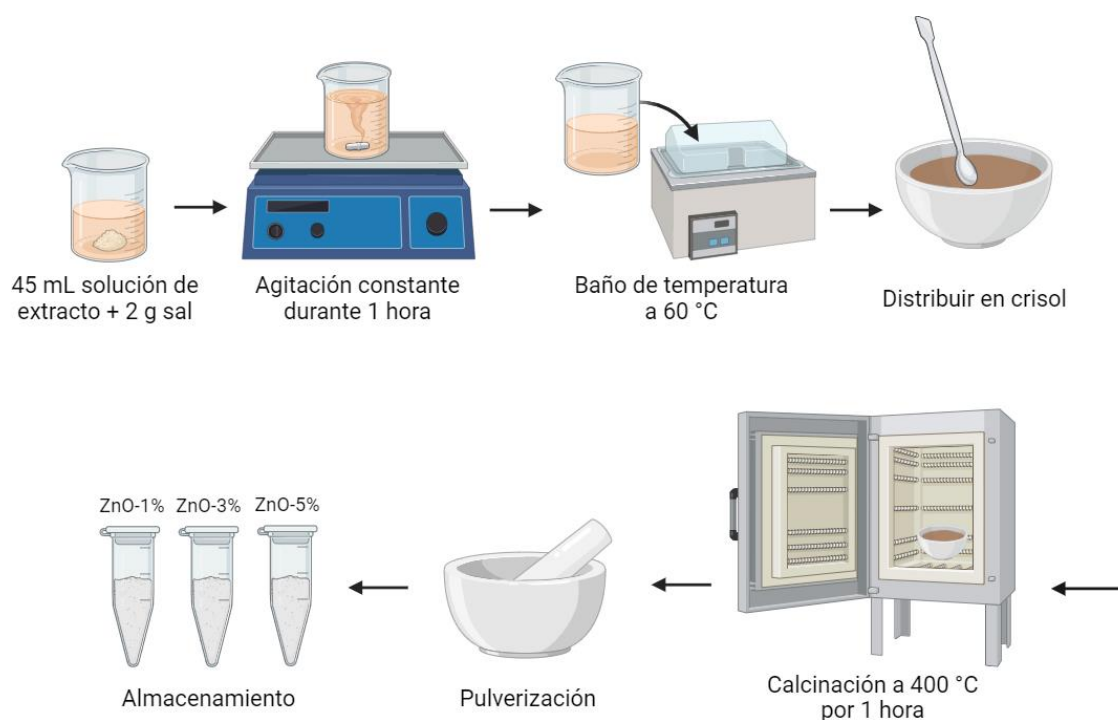
Para la obtención del extracto se prepararon 3 suspensiones de hojas de *Casimiroa edulis* el cual nombraremos como (ZB); se prepararon 0.6 g, 1.8 g y 3 g para obtener concentraciones de 1%, 3% y 5% masa/volumen (m/v) en un volumen para 60 mL de agua desionizada (Figura 7). Posteriormente, las muestras se colocaron en agitación constante a temperatura ambiente durante 2 horas. Una vez transcurrido el tiempo de homogenización, las muestras se colocaron en baño de temperatura a 60°C durante 1 hora. Finalmente, las muestras fueron filtradas mediante papel Whatman No. 4, mientras que el sobrenadante (extracto) se conservó para su posterior uso en la síntesis de ZnO.



**Figura 7.** Diagrama de la metodología de obtención de extracto.

### 5.3 Síntesis de nanopartículas

A 45 mL de los extractos en concentraciones de (1%, 3% y 5%) se le adicionaron 2 gramos de la sal metálica precursora nitrato de zinc hexahidratado ( $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ). Las soluciones se colocaron en agitación magnética constante por 1 hora, y posteriormente, sometidas a baño de temperatura a  $60^\circ\text{C}$  durante aproximadamente 12 horas, obteniendo un material de consistencia pastosa. Consecutivamente, cada muestra fue distribuida uniformemente en cápsulas de porcelana y calcinadas a  $400^\circ\text{C}$  durante una hora (Figura 8). Finalmente, los productos fueron pulverizados en mortero hasta conseguir polvo fino. Las muestras fueron nombradas como ZnO-1%, ZnO-3% y ZnO-5% indicando la concentración de extracto utilizada 1%, 3% y 5%, respectivamente. Una vez obtenidas las nanopartículas, se determinó el rendimiento másico de cada una de las muestras y se almacenaron en microtubos de 2 mL para su posterior caracterización y uso en estudios de fotodegradación.



**Figura 8.** Diagrama de la metodología de síntesis de nanopartículas.

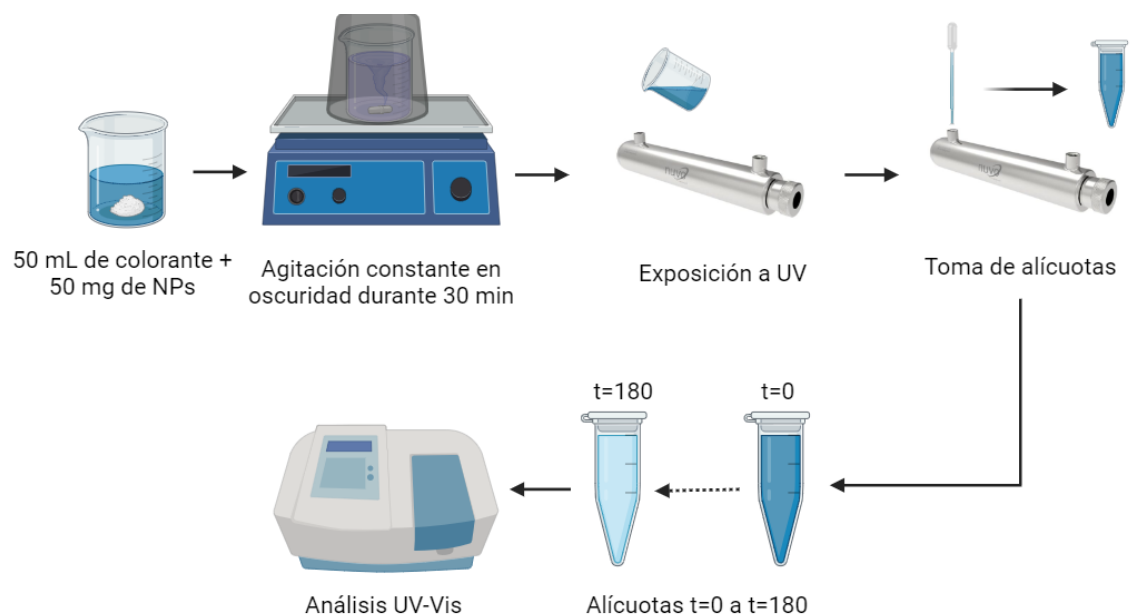
#### 5.4 Caracterización de la síntesis de ZnO

Se determinaron las propiedades ópticas de las nanopartículas de ZnO sintetizadas por medio de espectroscopía ultravioleta visible (UV-Vis) empleando un espectrofotómetro Perkin Elmer Lambda 365 en el rango de 190-800 nm y una velocidad de resolución de 600 nm/min. Los grupos funcionales fueron determinados por espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier en un rango de 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$  en una resolución de 0.5  $\text{cm}^{-1}$  utilizando un espectrofotómetro infrarrojo Perkin Elmer Spectrum Two. Por último, los difractogramas se obtuvieron mediante difracción de rayos-X por medio de un D2-Phaser Buker utilizando Cu k- $\alpha$  ( $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ ), utilizando un ángulo  $2\theta$  se obtuvo en un rango de  $20^\circ$  a  $75^\circ$ .

## 5.5 Estudios de fotodegradación

La actividad fotocatalítica de las síntesis ZnO-1%, ZnO-3% y ZnO-5% se evaluó frente a cinco colorantes: azul de metileno, rodamina B, naranja de metilo, rojo congo y verde malaquita. Primeramente, para la preparación de los colorantes se diluyeron 15 mg de colorante en 1L de agua destilada, obteniendo una concentración de 15 ppm.

La metodología para los estudios de fotodegradación consistió en la adición de 50 mg de las nanopartículas de ZnO (ZnO-1%, ZnO-3% o ZnO-5%) a 50 mL de solución de colorante (Figura 9). Las suspensiones se colocaron en agitación magnética en oscuridad durante 30 min a 400 rpm, con la finalidad de obtener el equilibrio adsorción/desorción. Consecutivamente, la suspensión se expuso a luz UV con características de 10 W a 18 mJ/cm<sup>2</sup> de corriente. Durante la evaluación fotocatalítica, se tomaron alícuotas de 2 mL cada 10 min la primera media hora, seguido por alícuotas cada 30 min hasta completar los 180 min. Las alícuotas se analizaron en espectrofotómetro UV-Vis para la determinación de la concentración final del colorante y la evaluación del porcentaje de degradación para cada colorante analizado.



**Figura 9.** Diagrama de la metodología de estudios de fotodegradación.

## 6. Resultados y discusión

### 6.1 Síntesis de nanopartículas

Como resultado de la síntesis se obtuvieron tres muestras de nanopartículas denominadas ZnO-1%, ZnO-3% y ZnO-5%, las cuales presentan un rendimiento másico entre 400-493.5 mg (ver Tabla 4), se observó que al incrementar la concentración del extracto de 1% a 3% o 5% el rendimiento másico incrementó un 18%, la cual indica que la presencia del extracto mejora el rendimiento de la reacción. En la Figura 10 se muestra una fotografía de las nanopartículas de ZnO, mostrando una apariencia de polvo fino blanco, sin embargo, como se puede observar la síntesis ZnO-5%, presenta un tono más claro y mayor volumen con respecto a las otras dos muestras. Una vez obtenidas las nanopartículas estas fueron caracterizadas empleando las técnicas de espectrometría de Infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR) para la identificación de grupos funcionales, espectroscopía ultravioleta-visible (UV-Vis) para la obtención del espectro de absorción de las nanopartículas y la determinación de band gap y difracción de rayos X (XRD) para la determinación de la estructura cristalina. Los principales resultados se resumen en los siguientes apartados.



**Figura 10.** Nanopartículas de ZnO obtenidas mediante síntesis verde.

**Tabla 4.** Rendimiento másico de las nanopartículas de ZnO.

Muestra	(mg)
ZnO-1%	404.4
ZnO-3%	492.5
ZnO-5%	493.2

## 6.2 Caracterización

### 6.2.1 Determinación del band gap

En la Figura 11, se muestran los espectros de absorción para ZnO-1%, ZnO-3% y ZnO-5%. Se observó una banda de absorción máxima centrada a 366, 371 y 375 nm para las muestras ZnO-5%, ZnO-3% y ZnO-1%, respectivamente, mostrando un desplazamiento hipocrómico conforme incrementa la concentración del extracto en la síntesis del ZnO. Por otra parte, en la Figura 12 se muestra el modelo de TUAC, método utilizado para el cálculo de la banda prohibida a partir de los espectros de absorbancia mediante espectroscopía UV-VIS. A partir del análisis UV-Vis se determinó el valor de banda prohibida. Se le conoce como banda prohibida (band gap) a la energía necesaria para que el electrón salte de la banda de energía menor (banda de valencia) hacia la banda de energía mayor (banda de conducción).

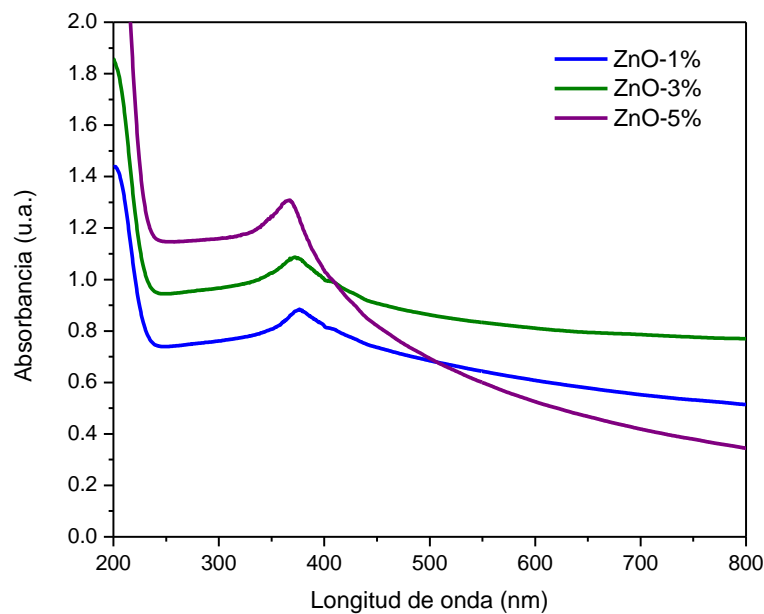


Figura 11. Espectro UV-VIS de ZnO-1%, ZnO-3% y ZnO-5%.

Para la obtención del band gap se utiliza el modelo TAUC que parte de la siguiente ecuación:

$$\alpha(\nu)h\nu = A(h\nu - E_g)^n \quad (1)$$

Donde  $\alpha(\nu)$  es el coeficiente de absorción de la Ley de Lambert-Beer,  $h\nu$  es la energía de incidencia del fotón,  $A$  es una constante,  $E_g$  es la energía del band gap y el factor  $n$  depende de la naturaleza de la transición electrónica, siendo  $\frac{1}{2}$  para la transición directa

[70]. Si se toma la ecuación de TAUC Eq. (1) como ecuación de la recta Eq. (2), donde  $y=0$ , obtenemos la ecuación de energía de band gap para el eje  $x$  de la gráfica de TAUC.

$$y = mx + b \tag{2}$$

$$0 = A(hv - E_g) \tag{3}$$

$$\frac{0}{A} = hv - E_g \tag{4}$$

$$E_g = hv \tag{5}$$

Ya que es necesario utilizar unidades de energía con las que podamos calcular el band gap se realiza una conversión.  $1 \text{ eV} = 1.602 \times 10^{-19} \text{ J}$ .

$$E_g = hv = \frac{hc}{\lambda} \tag{6}$$

Donde  $h$  es la constante de Planck,  $c$  es la velocidad de la luz y  $\lambda$  es la longitud de onda del espectro UV-VIS. Sustituyendo los valores en la Eq. (6) obtenemos:

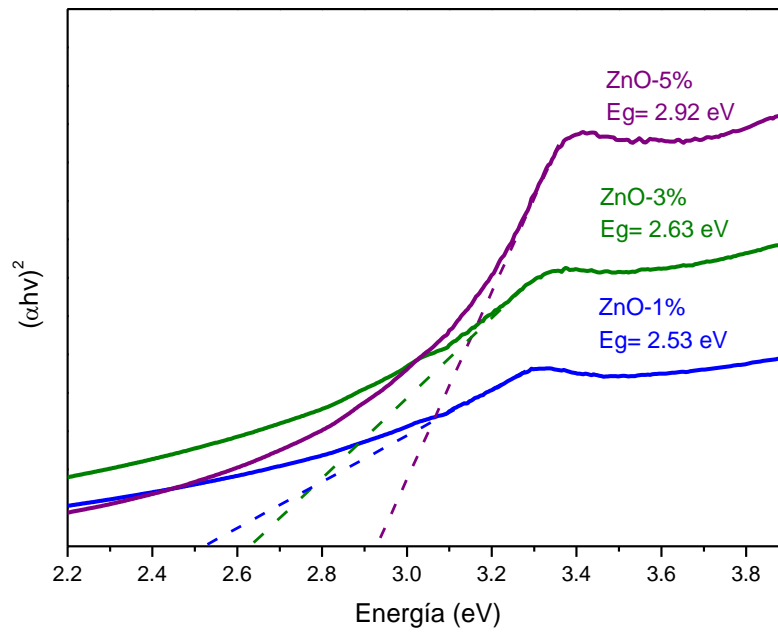
$$E_g = \frac{6.63 \times 10^{-34} \text{ (Js)} * 2.998 \times 10^8 \text{ (m/s)}}{\lambda \text{ (m)}} \tag{7}$$

$$E_g = \frac{1.240 \times 10^{-6} \text{ (eV m)}}{\lambda \text{ (m)}} \tag{8}$$

$$E_g = \frac{1240 \text{ (eV nm)}}{\lambda \text{ (nm)}} \tag{9}$$

Para obtener los valores del eje  $y$  se utiliza  $(\alpha hv)^2$ , donde  $\alpha = 2.302 A \text{ (cm)}$  y  $hv$  es igual a  $E_g$ . Con los resultados de los cálculos anteriores se realiza la gráfica de TAUC (Figura 12). A partir de esta gráfica se obtiene el band gap, cuyo valor es la intersección en el eje  $x$  de una recta trazada desde el primer segmento recto del espectro. Basados en los cálculos obtenidos mediante el modelo de TAUC los valores de band gap fueron 2.53 eV para ZnO-1%, 2.63 eV para ZnO-3% y 2.92 eV para ZnO-5%, se observa que conforme incrementa la concentración del extracto el valor de band gap incrementa, este resultado es atribuido al efecto de confinamiento cuántico, en donde al disminuir el tamaño de la nanopartícula el valor del band gap incrementa. Estos resultados están en concordancia con los resultados de Cinar *et. al.* [71] y Soto-Robles *et. al.* [72], en donde al realizar una síntesis verde utilizando

diferentes concentraciones de un extracto de planta obtuvieron un incremento en el valor de band gap.

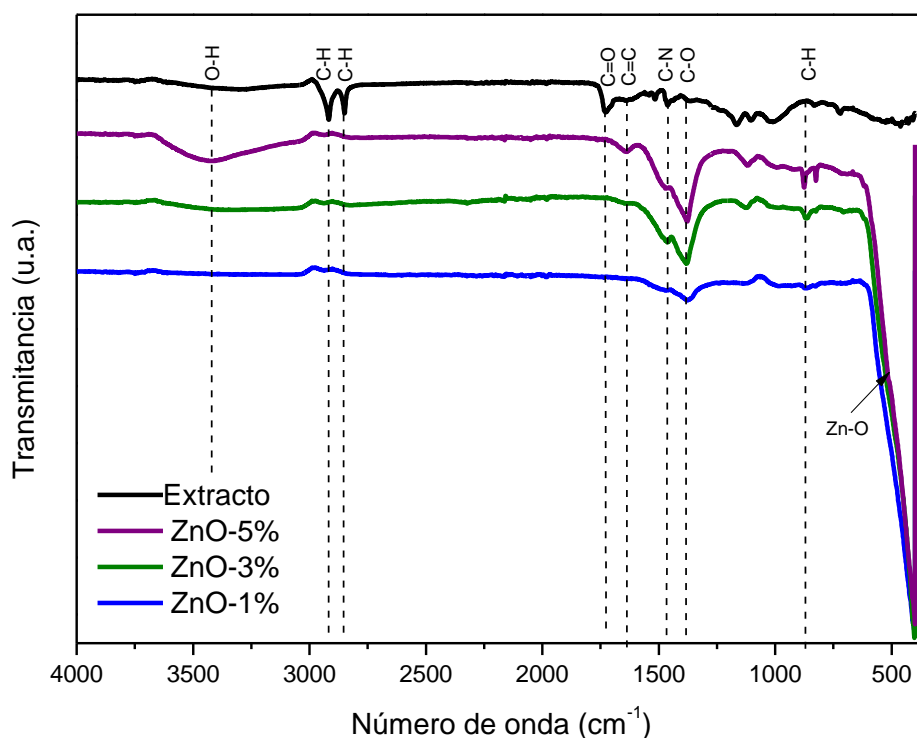


**Figura 12.** Gráfica TAUC para ZnO-1%, ZnO-3% y ZnO-5%.

## 6.2.2 FTIR

La espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) es una técnica que nos permite obtener el espectro infrarrojo de una muestra al hacerle pasar radiación infrarroja, del que se genera una gráfica del porcentaje de transmitancia en función del número de onda ( $\text{cm}^{-1}$ ) [73]. En dicha gráfica se observan picos llamados bandas de absorción, mientras más profundo sea el pico mayor es la energía absorbida por las moléculas, por lo tanto, es menor el porcentaje de transmitancia.

En la Figura 13, se muestran los espectros FTIR de las síntesis ZnO-1%, ZnO-3% y ZnO-5%, así como, el espectro del extracto. *Casimiroa edulis* presenta una banda de absorción intensa centrada en  $3400 \text{ cm}^{-1}$  la cual es atribuida a la vibración de tensión del enlace O-H. Las señales ubicadas a  $1900$  y  $1829 \text{ cm}^{-1}$  corresponde a la vibración de tensión  $sp^3$  de los enlaces metilo y metileno, respectivamente. Por otra parte, la banda de absorción centrada a  $1734 \text{ cm}^{-1}$  es atribuida a la vibración del enlace carbonilo. En la región de huellas digitales es posible observar las bandas de absorción infrarrojo de flexión para los enlaces C=O, C=C, C-N, C-O y C-H centradas a  $1728 \text{ cm}^{-1}$ ,  $1643 \text{ cm}^{-1}$ ,  $1467 \text{ cm}^{-1}$ ,  $1379 \text{ cm}^{-1}$  y  $875 \text{ cm}^{-1}$ , respectivamente. Estas señales están asociadas a los fitoquímicos presentes en el extracto *Casimiroa edulis*, estos incluyen taninos, polifenoles, entre otros. Por otra parte, los espectros correspondientes a la síntesis de ZnO presentan una señal intensa centrada  $440 \text{ cm}^{-1}$ , la cual es asociada a la vibración de tensión del enlace Zn-O, lo cual confirma la formación de ZnO. Estos resultados están en concordancia con los espectros reportados por Ramesh *et. al* [74].



**Figura 13.** Espectro FTIR e identificación de enlaces de ZnO-1%, ZnO-3%, ZnO-5% y extracto.

### 6.2.3 XRD

La difracción de rayos-X es una técnica analítica que nos permite conocer el tamaño y estructura cristalina de un material. En esta técnica se produce un haz de rayos X que, al atravesar la muestra, es difractado por los átomos de la celda unitaria. Los rayos difractados son registrados por un detector a medida que la fuente de los rayos X completa un arco sobre la muestra [75].

Con el fin de determinar características de la estructura cristalina de las nanopartículas, se aplica la técnica de XRD. En la Figura 14 se muestran los difractogramas obtenidos para las síntesis ZnO-1%, ZnO-3% y ZnO-5%. Se observó que todas las síntesis mostraron 8 diferentes señales ubicadas en 31.68°, 34.33°, 36.23°, 47.33°, 56.52°, 62.80°, 67.94° y 69.07°. De acuerdo a la carta cristalográfica JCPDS No. 36-1451 los valores del ángulo  $\theta$  descritos anteriormente corresponden a los planos cristalográficos (100), (002), (101), (102), (110), (103), (112) y (201). No se observaron señales adicionales en los difractogramas por lo cual se obtuvo un ZnO puro.

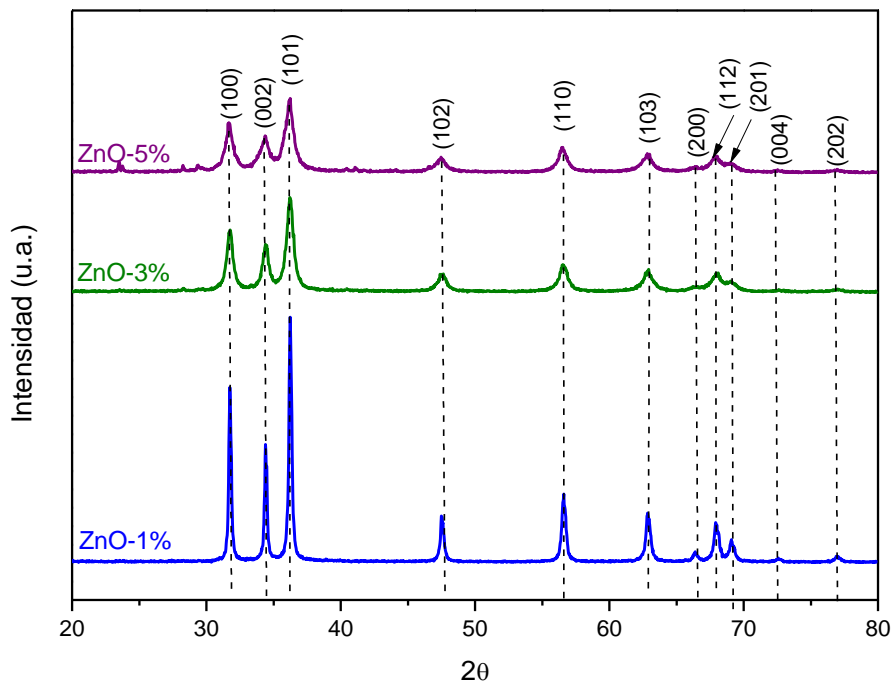


Figura 14. Planos cristalográficos de ZnO-1%, ZnO-3% y ZnO-5%.

Para la determinación del tamaño de cristalita se aplicó la ecuación Debye-Scherrer Eq. (10).

$$\tau = \frac{k * \lambda}{\beta * \text{Cos}\theta} \quad (10)$$

Donde  $\tau$  es tamaño de cristal,  $k$  es una constante adimensional con un valor de 0.9,  $\lambda$  es la longitud de onda de los rayos-X,  $\beta$  es la anchura a media altura (FWHM, por sus siglas in inglés) del pico mayor en XRD, por último,  $\theta$  corresponde al ángulo de Bragg [76]. En la Tabla 5 se resumen los resultados obtenidos del tamaño de cristalita utilizando la ecuación 10. Los resultados muestran que a medida que la concentración del extracto incrementa el tamaño de cristalita disminuye donde para ZnO-5% tiene un tamaño de cristalita de 10.89 nm, seguido de ZnO-3% con un valor de cristalita de 14.0 nm y por último ZnO-1% con 35.4 nm.

**Tabla 5.** Valores de  $\theta$ ,  $\beta$  y  $\tau$  para cada muestra.

Muestra	$\theta$		$\beta$		$\tau$ (nm)
	Grados	Radianes	Grados	Radianes	
ZnO-1%	0.23615	0.0041217	18.16345	0.317012	35.4041
ZnO-3%	18.10385	0.315971	0.59824	0.010423	13.995
ZnO-5%	18.11845	0.31622	0.76763	0.01339	10.8942

### 6.3 Actividad fotocatalítica

Con el fin de evaluar la actividad fotocatalítica de las NPs de ZnO obtenidas, se realizaron estudios de fotodegradación empleando 5 colorantes orgánicos: Azul de metileno (MB), Rodamina B (RhB), Naranja de metilo (MO), Rojo Congo (CR) y Verde malaquita (GM). Todas las alícuotas tomadas de cada muestra se analizaron por espectroscopía UV-VIS. Los rangos utilizados para la lectura se especifican en la Tabla 6.

**Tabla 6.** Rangos del espectro en UV-Vis para cada colorante.

Colorante	Rango (nm)
Azul de metileno	400-800
Rodamina B	300-700
Naranja de metilo	200-600
Rojo congo	200-800
Verde malaquita	200-700

### 6.3.1 Degradación de azul de metileno

La degradación de azul de metileno se llevó a cabo hasta los 180 min, tomando alícuotas a los 0, 10, 20, 30, 60, 90, 120, 150 y 180 min. Durante la evaluación de la degradación de MB se observó una pérdida de color durante el transcurso del análisis. En la Figura 15, se puede observar que las síntesis de ZnO-1% y ZnO-3% presentan un sutil cambio de color hasta el min 60, y a partir de los 90 min se observa una ausencia de color en las alícuotas. Por otra parte, la síntesis ZnO-5% muestra una ausencia de color desde los 30 min.

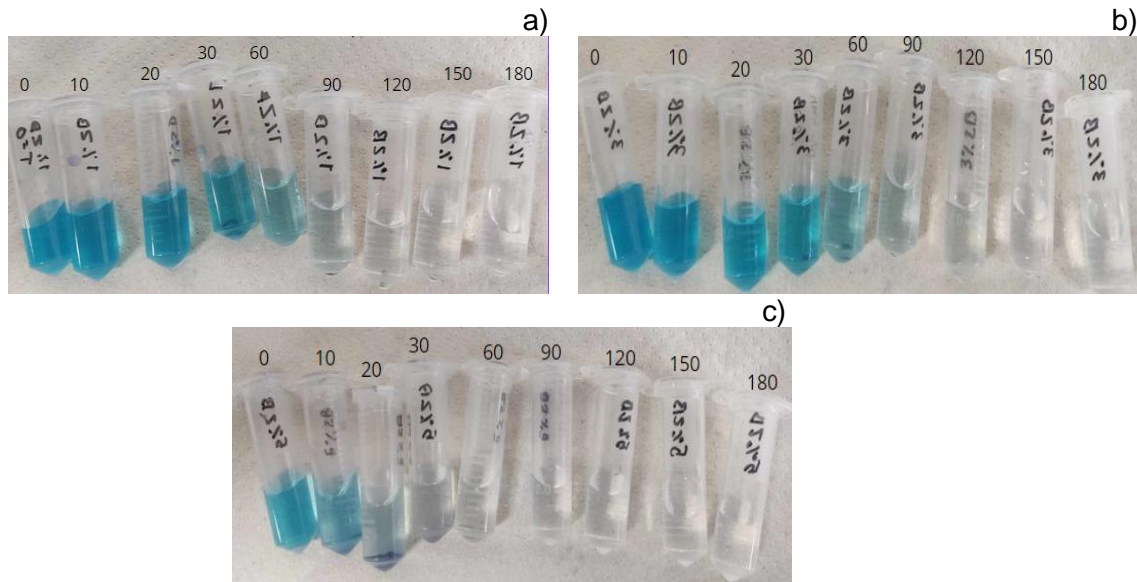


Figura 15. Alícuotas tomadas de la degradación de azul de metileno a) ZnO-1% b) ZnO-3% c) ZnO-5%.

La Figura 16 muestra el porcentaje de concentración de MB con respecto al tiempo, se observa que ZnO-5% presenta una mayor degradación los primeros 60 min con respecto a ZnO-1% y ZnO-3%.

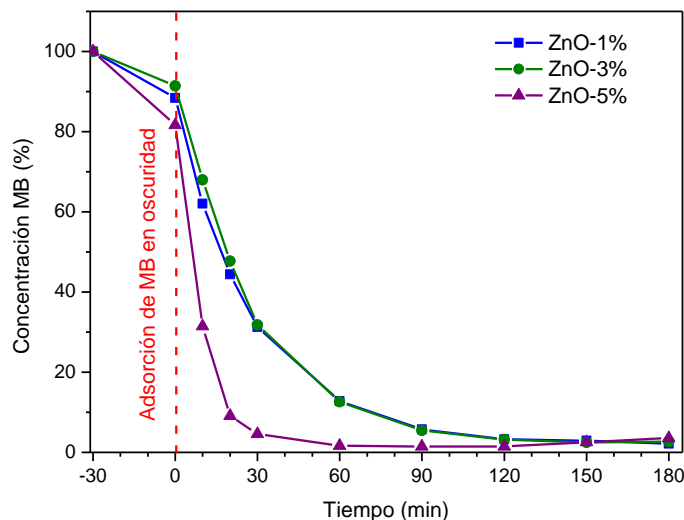


Figura 16. Porcentaje de fotodegradación de MB por ZnO-1%, ZnO-3% y ZnO-5%.

En la Figura 17 a), c) y e) se observan los espectros de absorción del azul de metileno durante 180 min de estudio. El espectro del azul de metileno está señalado como MB, así como la primera y última alícuota son etiquetadas como, t=0 y t=180 min respectivamente. La diferencia entre MB y t=0 es la absorción de azul de metileno por parte de las nanopartículas durante los 30 min de agitación en oscuridad. A los 180 min ZnO-1%, ZnO-3% y ZnO-5 % se logró una degradación de MB del 97.81%. Sin embargo, la síntesis ZnO-5% presenta la caída más abrupta de concentración de MB, obteniendo una degradación del 90.92% durante los primeros 20 min y una degradación total a los 60 min.

La Tabla 7 se muestran los porcentajes de degradación de MB sujeta a los catalizadores ZnO-1%, ZnO-3% y ZnO-5% a lo largo de los 180 min. El tiempo 0 representa el porcentaje de absorción, siendo ZnO-5% con 18.36% la de mayor absorción, seguido de ZnO-1% con 11.06% y ZnO-3% con 8.57%.

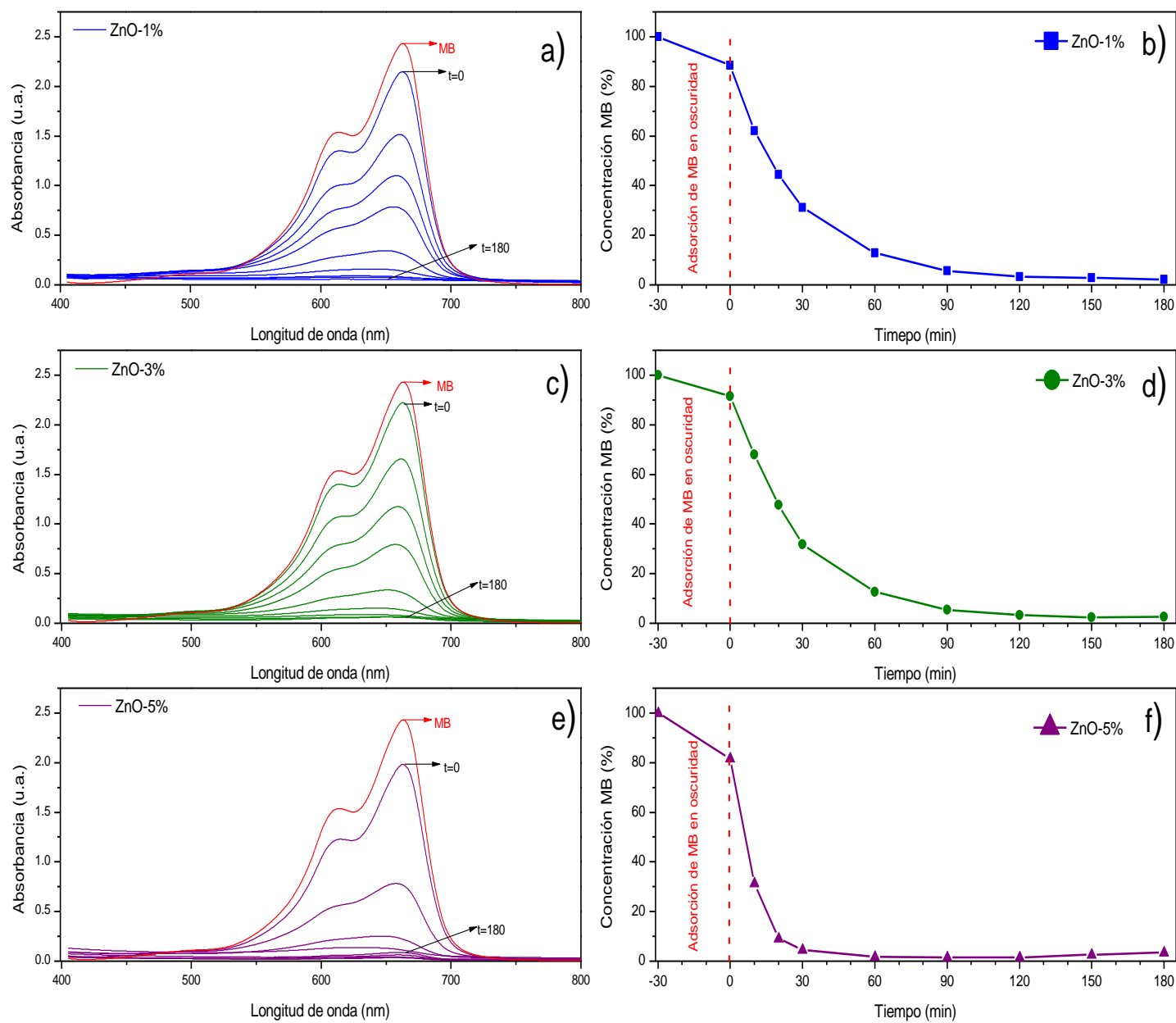
**Tabla 7.** Porcentajes de fotodegradación de MB.

Tiempo	ZnO-1%	ZnO-3%	ZnO-5%
0	11.60%	8.57%	18.36%
10	37.95%	32.05%	68.55%
20	55.58%	52.29%	90.92%
30	68.74%	68.20%	95.41%
60	87.20%	87.37%	98.35%
90	94.28%	94.49%	98.56%
120	96.73%	96.81%	98.50%
150	97.06%	97.51%	97.43%
180	97.81%	97.35%	96.41%

Por otra parte, las constantes de velocidad para la degradación de MB utilizando las nanopartículas de ZnO fueron determinadas utilizando la ecuación  $\ln(C/C_0) = kt$ , donde  $C$  es la concentración del colorante a diferentes tiempos,  $C_0$  es la concentración del colorante en  $t = 0$ ,  $k$  es la constante de velocidad. Se observó que conforme incrementa la concentración del extracto en la síntesis de ZnO la velocidad de degradación aumenta, donde la muestra ZnO-5% presentó la constante de degradación mayor con un valor de  $0.06404 \text{ min}^{-1}$  ( $R^2=0.88$ ), siendo 2.26 veces mayor a la constante de ZnO-3% y 2.29 mayor para la muestra ZnO-1%, con valores de  $0.02823 \text{ min}^{-1}$  ( $R^2=0.98$ ) y  $0.02788 \text{ min}^{-1}$  ( $R^2=0.98$ ), respectivamente (ver Tabla 8).

**Tabla 8.** Constante de velocidad de degradación.

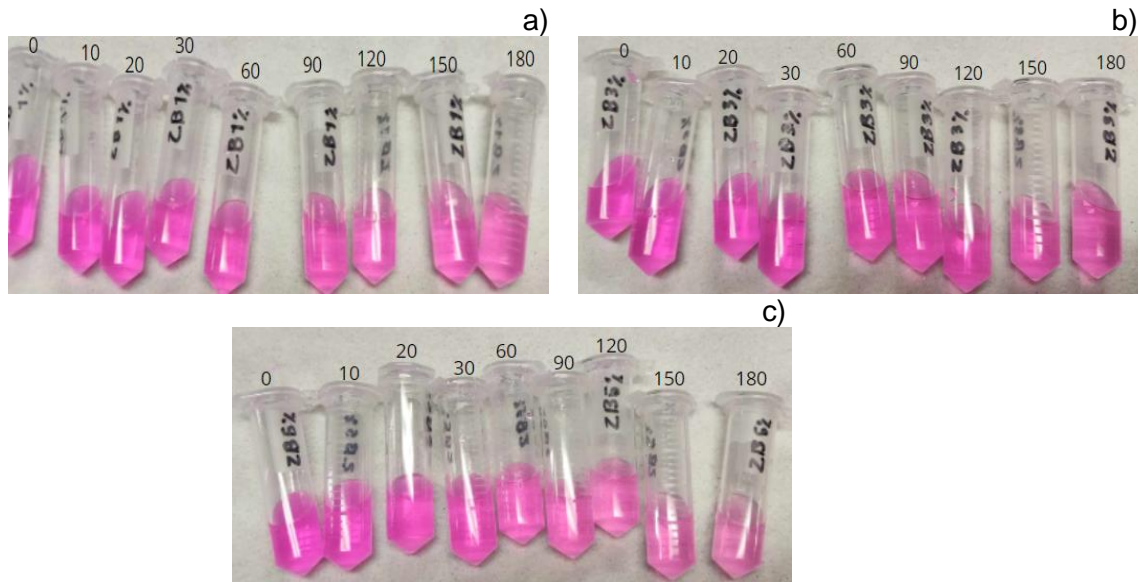
Colorante	ZnO-1%		ZnO-3%		ZnO-5%	
	K(min <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>	K(min <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>	K(min <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>
Azul de metileno	0.02788	0.98943	0.02823	0.98495	0.06404	0.88173
Rodamina B	0.00434	0.98923	0.00506	0.97131	0.00756	0.99453
Naranja de metilo	0.01381	0.92943	0.02482	0.96075	0.05345	0.98848
Rojo congo	0.02141	0.97918	0.02949	0.93351	0.00771	0.65852
Verde malaquita	0.01553	0.99515	0.02779	0.97486	0.04261	0.99537



**Figura 17.** Espectros de absorbancia de fotodegradación de MB en 180 min (a, c, e) y porcentaje de fotodegradación de MB en 180 min (b, d, f).

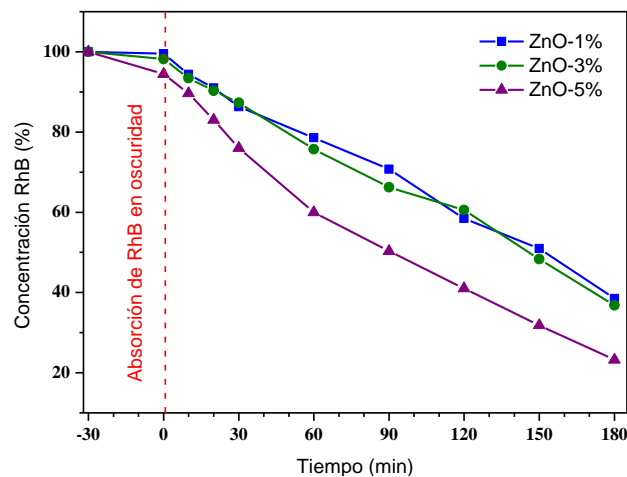
### 6.3.2 Degradación de rodamina B

La degradación de rodamina B se llevó hasta los 180 min, tomando alícuotas a los 0, 10, 20, 30, 60, 90, 120, 150 y 180 min. En la Figura 18 se muestran las alícuotas tomadas de la fotodegradación de RhB, en este caso no se observó un cambio de color significativo para ZnO-1% y ZnO-3%, en cambio, la síntesis ZnO-5% si presentó una disminución del color a partir de los 90 min.



**Figura 18.** Alícuotas tomadas de la degradación de rodamina B a) ZnO-1% b) ZnO-3% c) ZnO-5%.

En la Figura 19, se muestran los espectros de absorción para la degradación del colorante RhB utilizando los fotocatalizadores ZnO-1%, ZnO-3% y ZnO-5%. Se observó que para los catalizadores con 1% y 3% de concentración de extracto llegaron a un porcentaje de degradación cercano al 65%, mientras que el catalizador con mayor concentración de extracto presentó una mayor degradación de RhB, logrando obtener un 76% de degradación a 180 min de estudio.



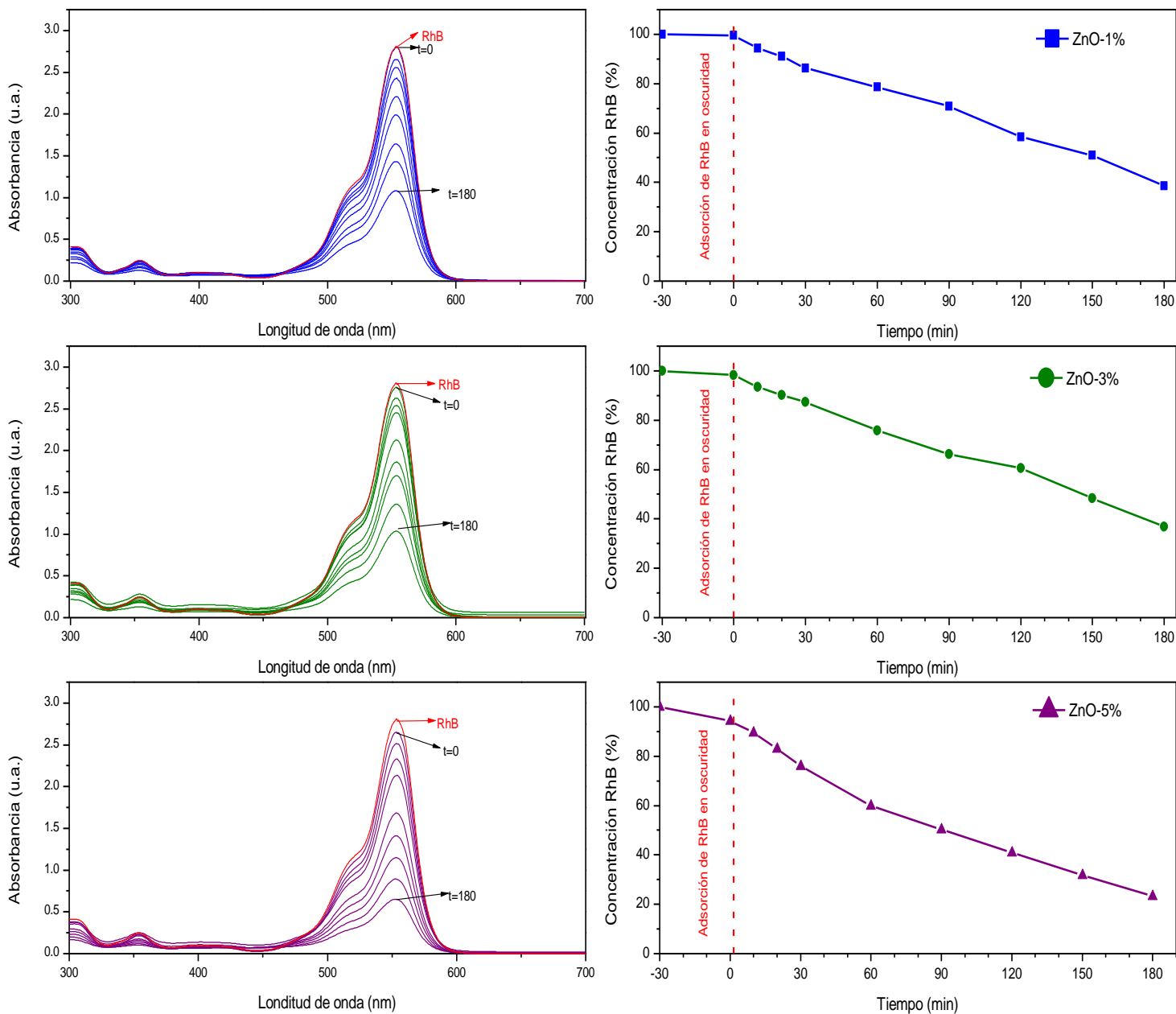
**Figura 19.** Porcentaje de fotodegradación de RhB por ZnO-1%, ZnO-3% y ZnO-5%.

En la Tabla 9, se muestran los porcentajes de degradación de RhB en función del tiempo. Se observa que la mayor adsorción fue 5.59% correspondiente a la muestra ZnO-5%, seguido de 1.82% y 0.49% para ZnO-3% y ZnO-1% respectivamente.

**Tabla 9.** Porcentajes de fotodegradación de RhB.

Tiempo	ZnO-1%	ZnO-3%	ZnO-5%
0	0.49%	1.82%	5.59%
10	5.59%	6.56%	10.36%
20	9%	9.73%	16.97%
30	13.66%	12.71%	23.98%
60	21.40%	24.26%	40.01%
90	29.24%	33.78%	49.68%
120	40.56%	39.43%	59%
150	49.05%	51.69%	68.16%
180	61.51%	63.19%	76.79%

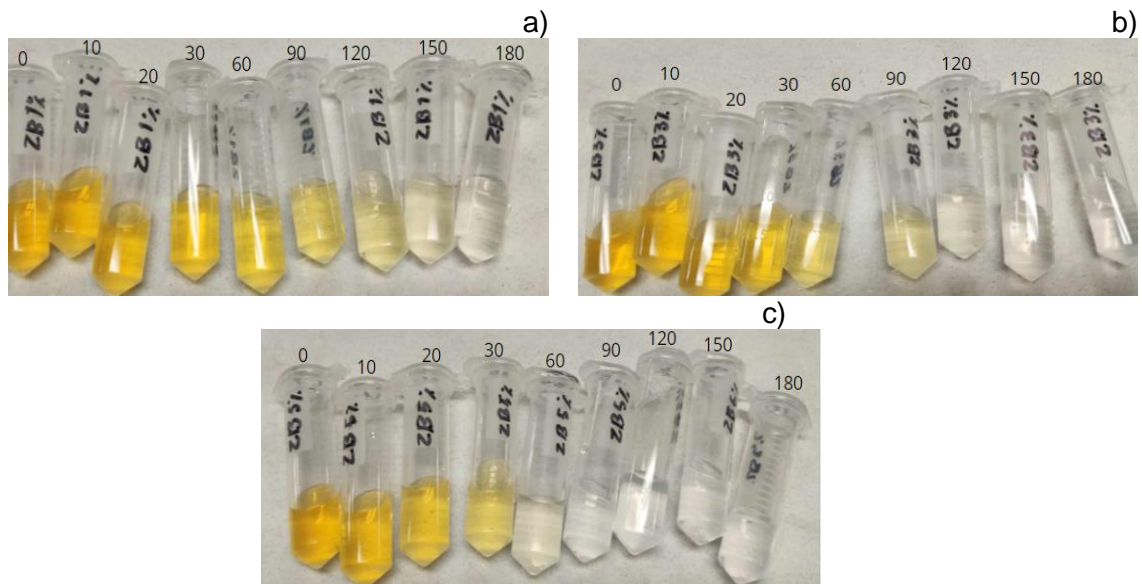
Se observa en la Tabla 8 que conforme aumenta la concentración de extracto se incrementa la constante de degradación de RhB, siendo 0.00434 ( $R^2=0.989$ ) para ZnO-1% la de menor valor, seguidos de 0.00506 ( $R^2=0.971$ ) y 0.00756 ( $R^2=0.99$ ) para ZnO-3% y ZnO-5%, respectivamente.



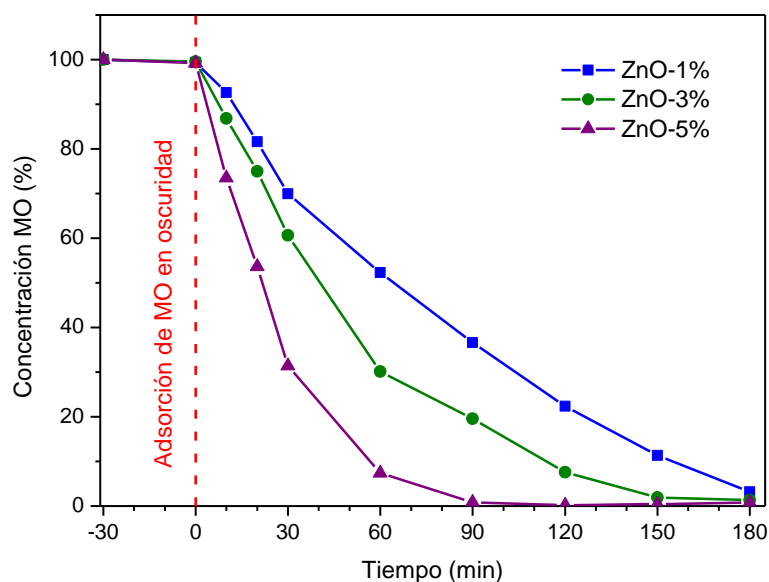
**Figura 20.** Espectros de absorción de fotodegradación de RhB en 180 min (a,c,e) y porcentaje de fotodegradación RhB en 180 min (b,d,f).

### 6.3.3 Degradación de naranja de metilo

La degradación de naranja de metilo se llevó hasta los 180 min, tomando alícuotas a los 0, 10, 20, 30, 60, 90, 120, 150 y 180 min. Como se observó para el colorante azul de metileno, los estudios de degradación de MO muestran un cambio de color evidente entre las alícuotas, mostrando una tonalidad transparente conforme avanza el tiempo, basado en la literatura cuando la ruptura de la estructura química comienza a romperse es posible observar pérdidas de color en las alícuotas, lo cual se ve reflejado en los espectros de absorción como se muestra en la Figura 21.



**Figura 21.** Alícuotas tomadas de la degradación de naranja de metilo a) ZnO-1% b) ZnO-3% c) ZnO-5%.



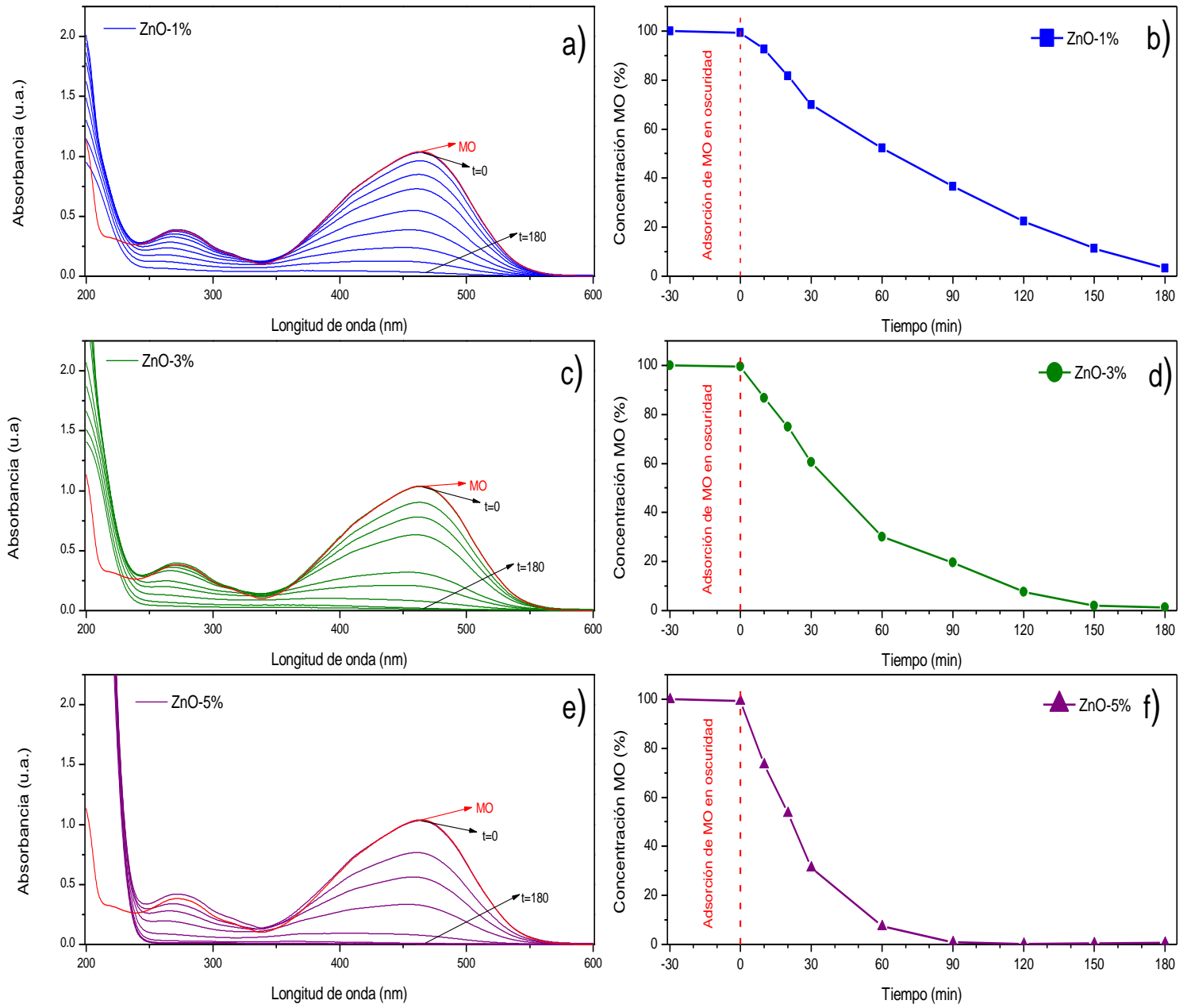
**Figura 22.** Porcentaje de fotodegradación de MO por ZnO-1%, ZnO-3% y ZnO-5%.

El bajo porcentaje de absorción de MO también se evidencia en la Figura 22, observando la diferencia entre los espectros de absorbancia de fotodegradación de MO y  $t=0$ , así como la pendiente de la gráfica de porcentajes de fotodegradación de MO para los valores de  $t=30$  y  $t=0$  (Figura 23). En la Tabla 10 se muestran los porcentajes de degradación para el colorante naranja de metilo, comparando las tres muestras, ZnO-5% obtuvo un porcentaje de degradación de ~93% durante la primera hora de estudio, logrando un 99.19% de degradación de MO en 90 min; por otro lado, ZnO-1% y ZnO-3% degradaron un 96.81% y 98.68%, respectivamente, a los 180 min. La adsorción de MO no superó el 1% en ninguna muestra, obteniendo porcentajes de 0.66%, 0.41% y 0.74% para ZnO-1%, ZnO-3% y ZnO-5% respectivamente.

**Tabla 10.** Porcentajes de fotodegradación de MO.

Tiempo	ZnO-1%	ZnO-3%	ZnO-5%
0	0.66%	0.41%	0.74%
10	7.37%	13.19%	26.51%
20	18.41%	25.04%	46.34%
30	30.06%	39.39%	68.57%
60	47.68%	69.84%	92.60%
90	63.37%	80.44%	99.19%
120	77.63%	92.39%	99.78%
150	88.65%	98.09%	99.52%
180	96.81%	98.68%	99.26%

Las constantes de degradación para naranja de metilo son 0.01381 ( $R^2=0.92$ ), 0.02482 ( $R^2=0.96075$ ) y 0.05345 ( $R^2=0.98$ ), que corresponden a ZnO-1%, ZnO-3% y ZnO-5%, respectivamente (Tabla 8).



**Figura 23.** Espectros de absorbancia de fotodegradación de MO en 180 min (a, c, e) y porcentaje de fotodegradación de MO en 180 min (b, d, f).

### 6.3.4 Degradación de rojo congo

Los estudios de degradación de rojo congo al igual que los colorantes descritos anteriormente se evaluó hasta los 180 min, tomando alícuotas a los 0, 10, 20, 30, 60, 90 y 120 min. En la alícuotas se observa un cambio de color desde las primeras alícuotas sienta la síntesis ZnO-5% la que presentó un cambio de color más pronunciado desde el tiempo cero a los 10 min. Por otra parte, en la síntesis ZnO-1% y ZnO-3%, observamos una disminución del color de rojo intenso en  $t=0$  hasta la pérdida de color en el tiempo 60 (Figura 24).

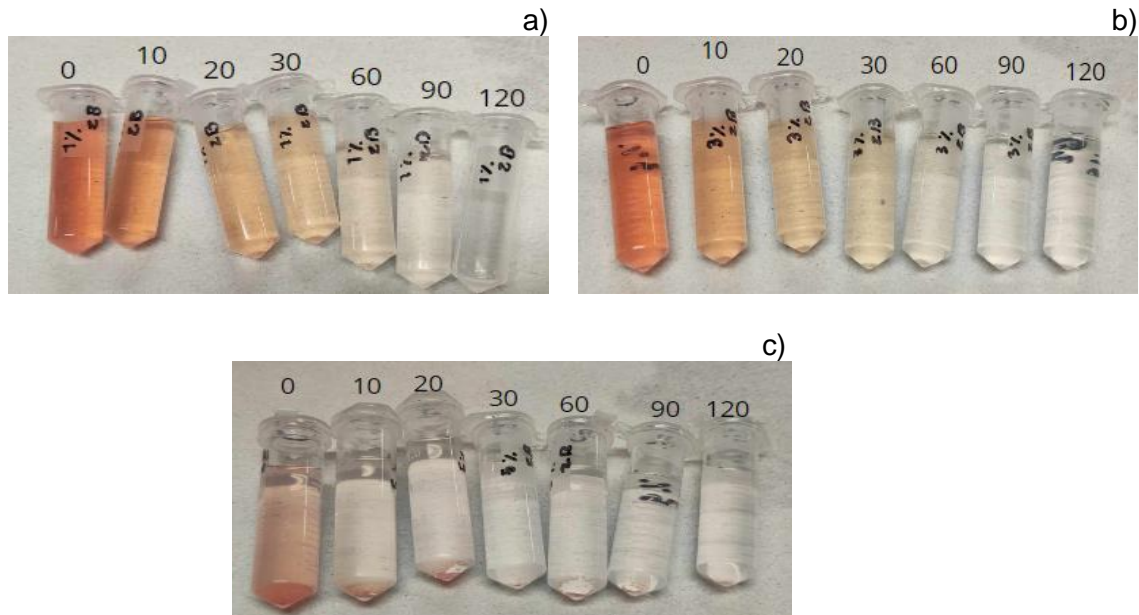


Figura 24. Alícuotas tomadas de la degradación de rojo congo a) ZnO-1% b) ZnO-3% c) ZnO-5%.

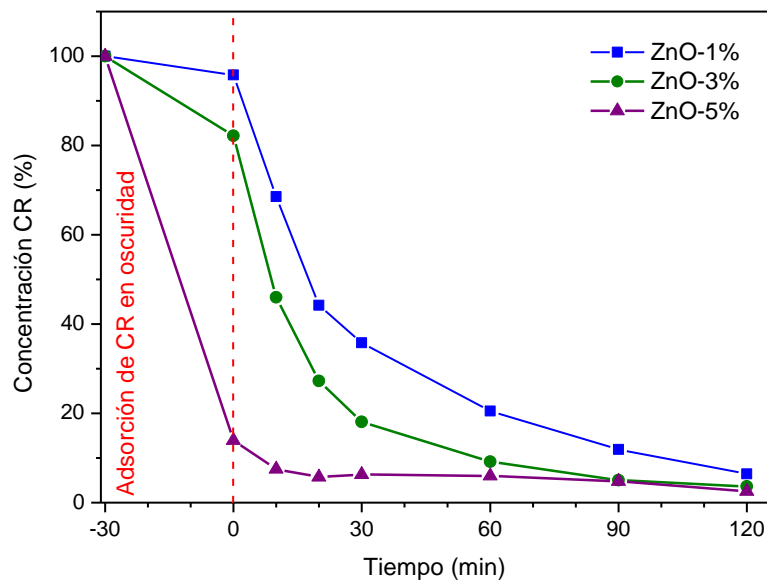


Figura 25. Porcentaje de fotodegradación de CR por ZnO-1%, ZnO-3% y ZnO-5%.

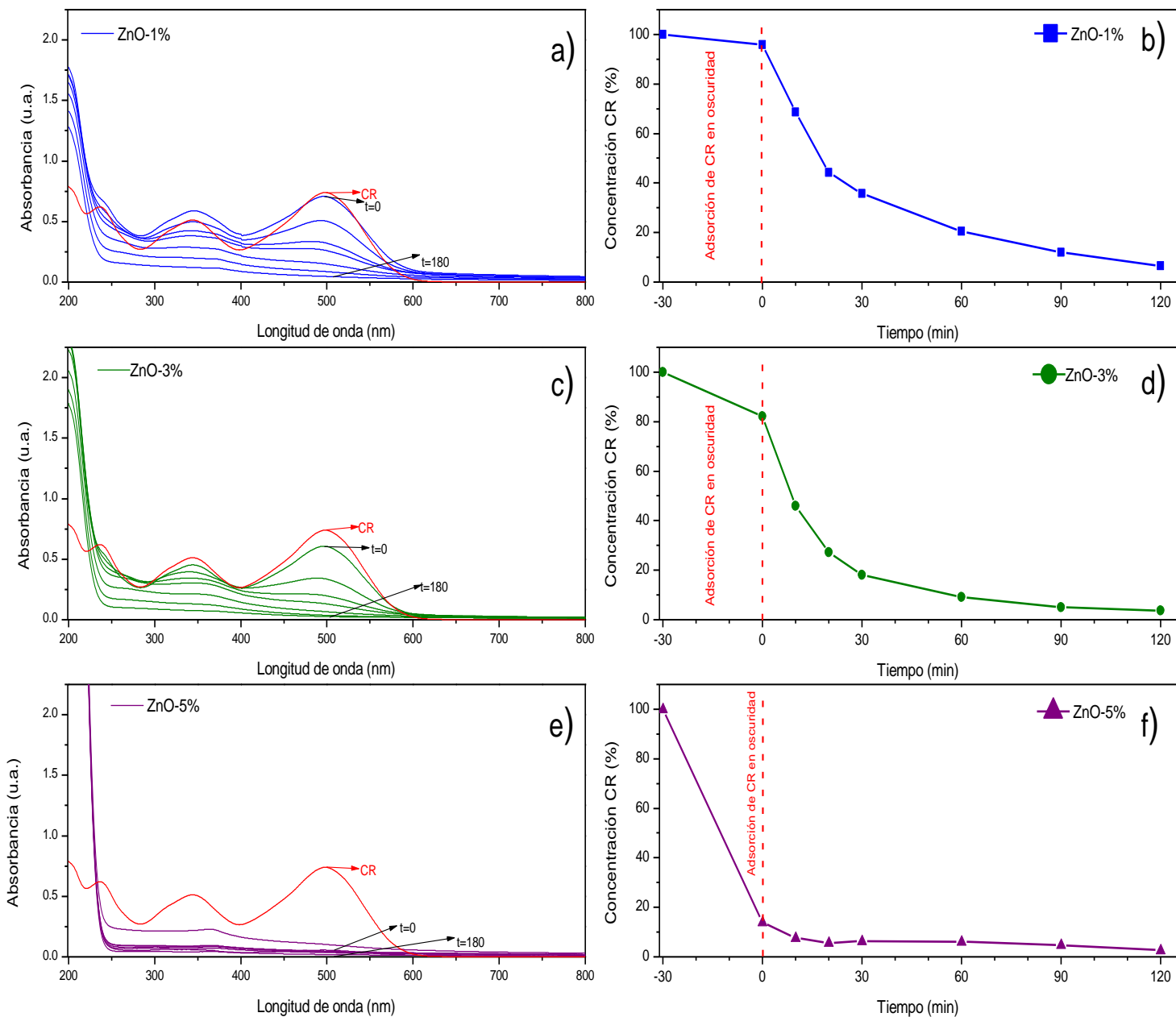
La degradación se llevó hasta los 120 min, donde se obtuvo la degradación del 93.56% para ZnO-1%, 96.34% para ZnO-3% y 97.41% para ZnO-5% (Figura 25). En la Figura 26 (a, c y d), se muestran los espectros de absorción de los estudios de degradación de CR utilizando las síntesis ZnO-1%, ZnO-3% y ZnO-5%, en donde se observa una disminución de la absorbancia en función del tiempo de estudios, este comportamiento se asocia a la pérdida de la estructura del colorante conforme transcurre la degradación. Por otra parte, en la Figura 26 (b, d y f) se muestran los gráficos de porcentaje de degradación de CR vs el tiempo, mismo que son resumidos en la Tabla 11, donde se observa que el catalizador ZnO-1% se obtuvo una adsorción de 4.19%, mientras que para los catalizadores ZnO-3% y ZnO-5% se observa una adsorción del 17.85% y del 92.46%, respectivamente. Los resultados finales muestran una degradación completa del colorante CR al término del estudio. Se observa que el valor  $t=20$ ,  $t=30$  y  $t=60$  de ZnO-5% son menores a  $t=10$  (Ver Tabla 11).

En el caso de ZnO-5% este cambio de color progresivo no se observa, en cambio  $t=0$  presenta un tono mucho más tenue en comparación de las dos muestras anteriores, indicando la adsorción de CR. La Tabla 11 muestra los porcentajes de degradación de las tres muestras a lo largo de los 120 min.

**Tabla 11.** Porcentajes de fotodegradación de CR.

Tiempo	ZnO-1%	ZnO-3%	ZnO-5%
0	4.19%	17.85%	86.07%
10	31.45%	54.01%	92.46%
20	55.80%	72.76%	94.28%
30	64.17%	81.93%	93.71%
60	79.46%	90.82%	93.99%
90	88.10%	94.95%	95.24%
120	93.56%	96.34%	97.45%

Se observa en la Tabla 8 que conforme aumenta la concentración de extracto se incrementa la constante de degradación de CR, siendo 0.02141 ( $R^2=0.979$ ) para ZnO-1% la de menor valor, seguidos de 0.02949 ( $R^2=0.933$ ) y 0.00771 ( $R^2=0.65$ ) para ZnO-3% y ZnO-5%, respectivamente.



**Figura 26.** Espectros de absorbancia de fotodegradación de CR en 120 min (a, c, e) y porcentaje de fotodegradación de CR en 180 min (b, d, f).

### 6.3.5 Degradación de verde malaquita

La degradación de verde malaquita se llevó hasta los 180 min, tomando alícuotas a los 0, 10, 20, 30, 60, 90, 120, 150 y 180 min. El cambio de color entre las alícuotas de ZnO-1% es sutil y no se diferencia claramente si se pierde el color en su totalidad. En cambio, para las síntesis ZnO-3% y ZnO-5% se observó la pérdida de color en  $t=90$  y  $t=60$  respectivamente (Ver Figura 27).

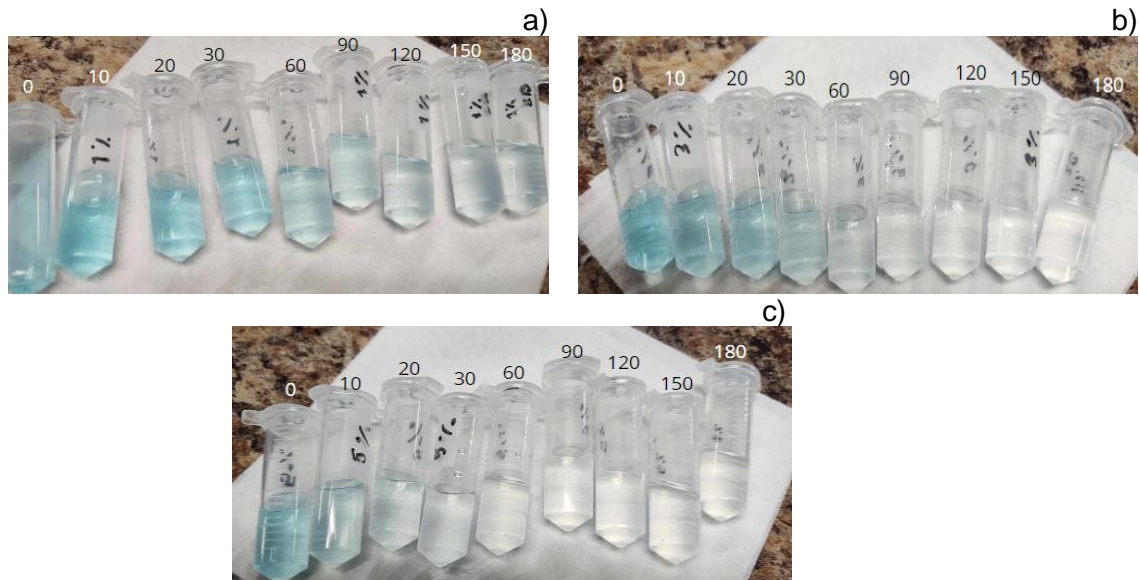


Figura 27. Alícuotas tomadas de la degradación de verde malaquita a) ZnO-1% b) ZnO-3% c) ZnO-5%.

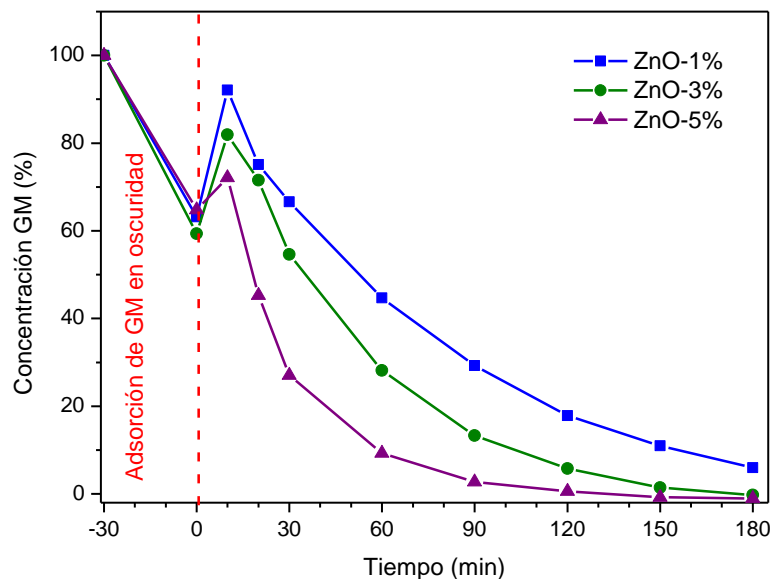


Figura 28. Porcentaje de fotodegradación de GM por ZnO-1%, ZnO-3% y ZnO-5%.

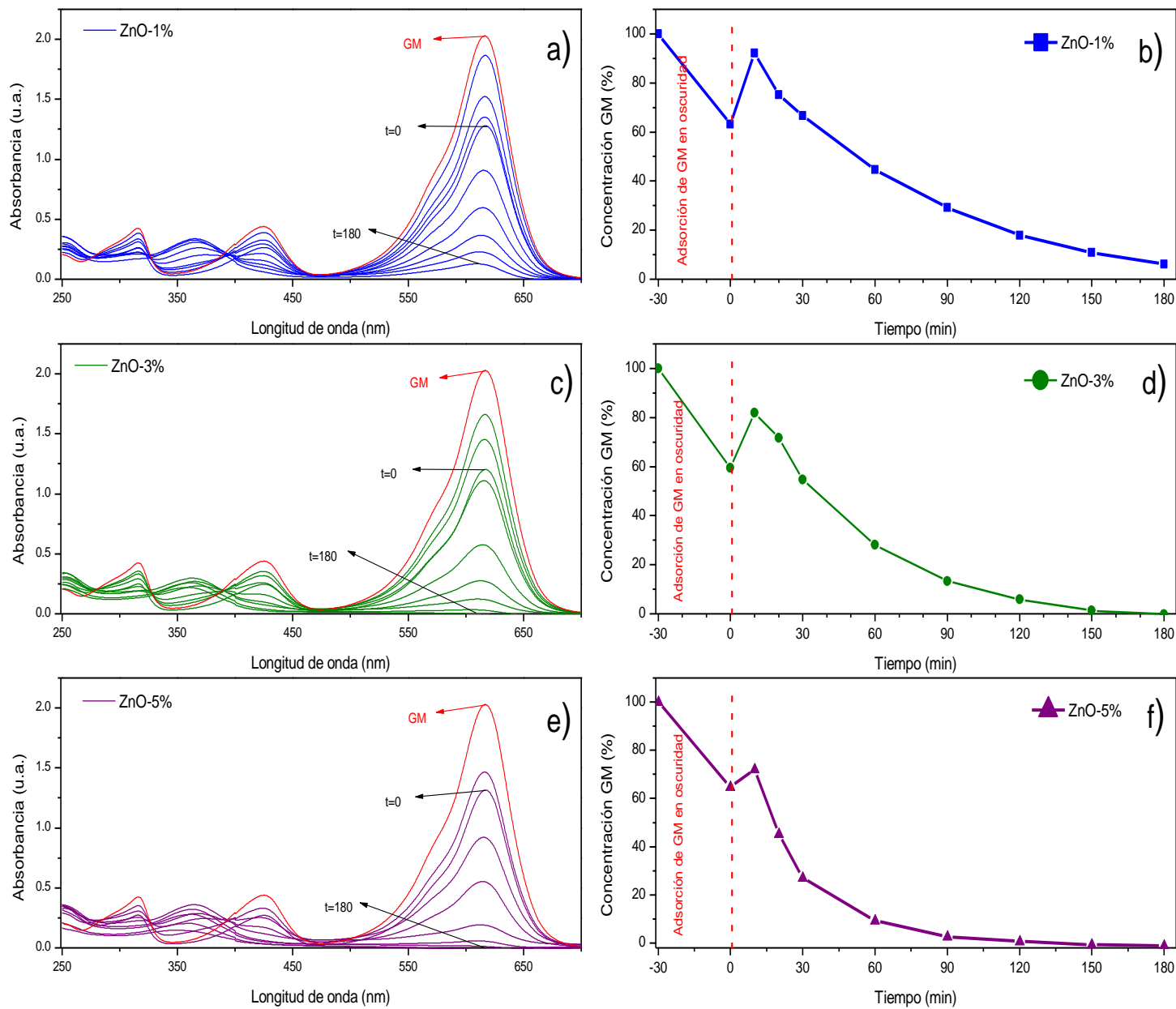
En la Figura 28 se observan el gráfico de porcentaje de degradación vs el tiempo y en la Figura 29 se muestran los espectros de absorción para la degradación del colorante GM, se observa que para los tres catalizadores se obtiene un porcentaje de adsorción cercano al 40%. Para la síntesis ZnO-3% y ZnO-5% se obtuvo una degradación del 100% a los 180 min

de estudio, mientras que para ZnO-1% se logró una degradación del 94% (ver Tabla 12). Lo cual nos indica, que al incrementar la concentración del extracto durante la síntesis de ZnO se mejoran las propiedades fotocatalíticas.

**Tabla 12.** Porcentajes de fotodegradación de GM.

Tiempo	ZnO-1%	ZnO-3%	ZnO-5%
0	36.84%	40.63%	35.17%
10	7.92%	18.11%	27.88%
20	24.87%	28.42%	54.70%
30	33.37%	45.40%	72.93%
60	55.32%	71.86%	90.70%
90	70.75%	86.70%	97.27%
120	82.16%	94.10%	99.42%
150	89.00%	98.59%	100%
180	94.00%	100%	100%

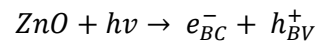
Las constantes de degradación correspondientes a verde malaquita son 0.01553 ( $R^2=0.99$ ), 0.02779 ( $R^2=0.974$ ) y 0.04261 ( $R^2=0.995$ ), que corresponden a ZnO-1%, ZnO-3% y ZnO-5%, respectivamente (Tabla 8).



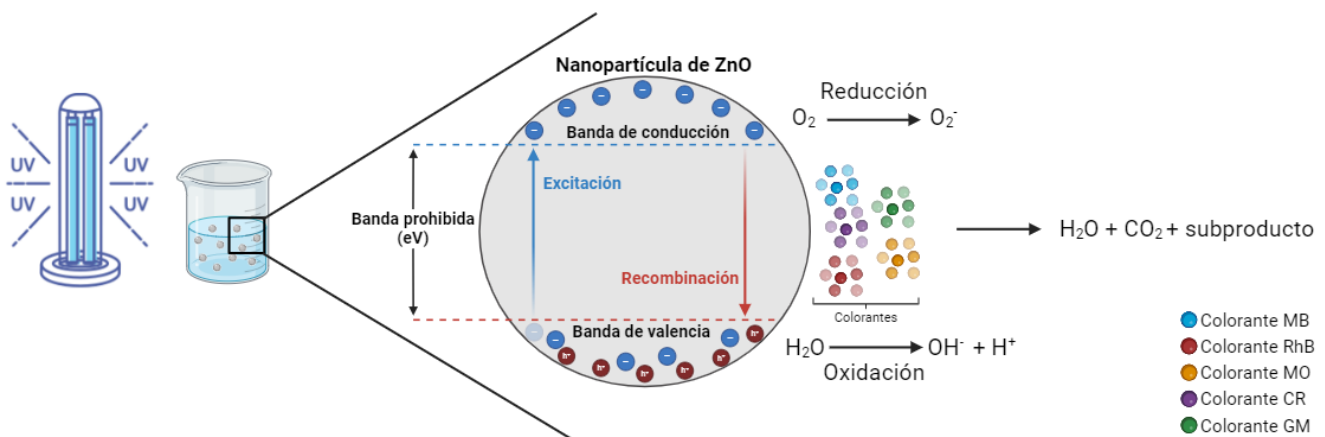
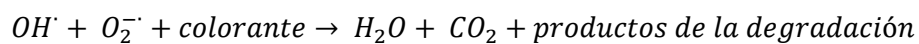
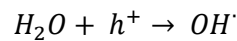
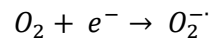
**Figura 29.** Espectros de absorción de fotodegradación de GM en 180 min (a, c, e) y porcentaje de fotodegradación de GM en 180 min (b, d, f).

## 7. Mecanismo de degradación

La propuesta del mecanismo de degradación de azul de metileno por medio de fotocatalisis heterogénea bajo la irradiación de luz UV empleado como fotocatalizador nanopartículas de ZnO en base en la literatura se muestra en la Figura 30 [77]. El mecanismo inicia cuando la luz UV irradia a la nanopartícula de ZnO, provoca que un electrón se desplace desde la banda de valencia hasta la banda de conducción, a lo que se conoce como pares de electrón-hueco ( $e^-/h^+$ ).



Una vez formados los pares electrón-hueco, estos migran hasta la superficie de la nanopartícula donde reducen el oxígeno y se forma radicales super oxidantes. De igual manera los huecos oxidan el agua adsorbida, generando radicales hidroxilos. Las especies activas resultantes son las responsables de la fotocatalisis.



**Figura 30.** Propuesta de mecanismo de degradación de los colorantes mediante fotocatalisis heterogénea empleando nanopartículas de ZnO como fotocatalizadores.

## 8. Conclusión

Se obtuvieron de manera exitosa nanopartículas de óxido de zinc mediante biosíntesis utilizando como agente estabilizador *Casimiroa edulis* a concentraciones de 1%, 3% y 5% masa/volumen. Los valores de band gap fueron de 2.53 eV para ZnO-1%, 2.63 eV para ZnO-3% y 2.92 eV para ZnO-5%, el incremento del valor de band gap conforme aumenta la concentración de extracto concuerda con lo reportado en literatura. Por otra parte, se confirmó mediante FTIR se confirmó la presencia de ZnO al observarse una señal centrada a  $440\text{ cm}^{-1}$ , correspondiente a la vibración de tensión del enlace Zn-O. Así mismo se observaron diferentes señales entre los  $750\text{ y }3500\text{ cm}^{-1}$  que corresponden a residuos de compuestos orgánicos presentes en los fitoquímicos del extracto. La estructura cristalina de las nanopartículas se analizó mediante difracción de rayos-X; se confirmó la estructura cristalina tipo Wurtzita, con un tamaño de cristalita de 35.4041 nm para ZnO-1%, 13.995 nm para ZnO-3% y 10.8942 nm para ZnO-5%.

La actividad fotocatalítica se evaluó degradando 5 colorantes orgánicos bajo luz UV. En la degradación de azul de metileno, las 3 síntesis alcanzaron una degradación del 100% a los 180 min, con constantes de degradación de 0.02788, 0.02823 y 0.06404 para ZnO-1%, ZnO-3% y ZnO-5%, respectivamente. En la degradación de rodamina B, la síntesis ZnO-5% presentó el mayor porcentaje de degradación, 76.79%, a los 180 min, seguido de ZnO-3% con 63.19% y ZnO-1% con 61.51%. En cuanto a la constante de degradación, se obtuvieron valores de 0.00434 para ZnO-1%, 0.00506 para ZnO-3% y 0.00756 para ZnO-5%. Naranja de metilo presenta la menor adsorción, siendo 0.74% para ZnO-5% el valor más alto. ZnO-5% degradó en su totalidad el MO a los 120 min, por otra parte, ZnO-3% y ZnO-1% degradaron un 98.68% y 96.81%, respectivamente, una vez transcurridos los 180 min. Las constantes de degradación correspondientes son 0.01381 para ZnO-1%, 0.02482 para ZnO-3% y 0.05345 para ZnO-5%. Por otra parte, rojo congo presentó el mayor porcentaje de adsorción, llegando a un 86.07% de adsorción en los 30 min de agitación en oscuridad por parte de ZnO-5%. La degradación de rojo congo se llevó hasta los 120 min, obteniendo una degradación de 93.56%, 96.34% y 97.45% para ZnO-1%, ZnO-3% y ZnO-5%, respectivamente. Los valores de la constante de degradación correspondientes a las síntesis ZnO-1%, ZnO-3% y ZnO-5% son 0.02141, 0.02949 y 0.00771, respectivamente. Por último, ZnO-5% y ZnO-3% alcanzaron la degradación total de verde malaquita, seguidos de ZnO-1% con un 94% de degradación a los 180 min. Con constantes de degradación de 0.04261, 0.02779 y 0.01553, respectivamente.

Las nanopartículas de ZnO sintetizadas por métodos verdes pueden utilizarse para el tratamiento de aguas contaminadas con colorantes orgánicos, brindando mejor calidad del agua.

## 9. Referencias

- [1] K. Piaskowski, R. Świdorska-Dąbrowska, and P. K. Zarzycki, "Dye removal from water and wastewater using various physical, chemical, and biological processes," *Journal AOAC International*, vol. 101, no. 5, pp. 1371–1384, 2018, doi: 10.5740/jaoacint.18-0051.
- [2] R. Croce *et al.*, "Aquatic toxicity of several textile dye formulations: Acute and chronic assays with *Daphnia magna* and *Raphidocelis subcapitata*," *Ecotoxicology and Environmental Safety*, vol. 144, pp. 79–87, Oct. 2017, doi: 10.1016/J.ECOENV.2017.05.046.
- [3] A. Garg and L. Chopra, "Dye Waste: A significant environmental hazard," *Materials Today Proceedings*, vol. 48, pp. 1310–1315, Jan. 2022, doi: 10.1016/J.MATPR.2021.09.003.
- [4] P. Moradihamedani, "Recent advances in dye removal from wastewater by membrane technology: a review," *Polymer Bulletin*, vol. 79, no. 4, pp. 2603–2631, Apr. 2022, doi: 10.1007/S00289-021-03603-2/TABLES/3.
- [5] D. Bhatia, N. R. Sharma, J. Singh, and R. S. Kanwar, "Biological methods for textile dye removal from wastewater: A review," *Critical Reviews Environmental Science and Technology*, vol. 47, no. 19, pp. 1836–1876, Oct. 2017, doi: 10.1080/10643389.2017.1393263.
- [6] T. S. Aldeen, H. E. Ahmed Mohamed, and M. Maaza, "ZnO nanoparticles prepared via a green synthesis approach: Physical properties, photocatalytic and antibacterial activity," *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 160, p. 110313, Jan. 2022, doi: 10.1016/J.JPCS.2021.110313.
- [7] C. A. Jaramillo and G. Taborda Ocampo, "La fotocatalisis: aspectos fundamentales para una buena remoción de contaminantes," 2006.
- [8] Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales, "Semana Mundial del Agua 2023," 2023, Accessed: Mar. 16, 2024. [Online]. Available: <https://www.gob.mx/semarnat/articulos/semana-mundial-del-agua-2023>.
- [9] P. Burek *et al.*, "Water Futures and Solution Fast Track Initiative-Final Report," 2016. [Online]. Available: [www.iiasa.ac.at](http://www.iiasa.ac.at)
- [10] United Nations, *The United Nations World Water Development Report 2023: Partnerships and Cooperation for Water*. París: UNESCO, 2023.
- [11] R. Shamey and X. Zhao, "Modelling, simulation and control of the dyeing process," *Modelling, Simulation and Control of the Dyeing Process*, pp. 1–230, Aug. 2014, doi: 10.1016/C2013-0-16170-3.
- [12] A. Tkaczyk, K. Mitrowska, and A. Posyniak, "Synthetic organic dyes as contaminants of the aquatic environment and their implications for ecosystems: A review," *Science of the Total Environment*, vol. 717. Elsevier B.V., May 15, 2020. doi: 10.1016/j.scitotenv.2020.137222.
- [13] K. M. Lee, C. W. Lai, K. S. Ngai, and J. C. Juan, "Recent developments of zinc oxide based photocatalyst in water treatment technology: A review," *Water Research*, vol. 88. Elsevier Ltd, pp. 428–448, Jan. 01, 2016. doi: 10.1016/j.watres.2015.09.045.
- [14] R. Kant, "Textile dyeing industry an environmental hazard," *Nature Science (Irvine)*, vol. 04, no. 01, pp. 22–26, 2012, doi: 10.4236/ns.2012.41004.
- [15] T. Puzyn, A. Mostrag-Szlichtyng, T. Puzyn, and A. Mostrag-Szlichtyng, "Organic Pollutants Ten Years After the Stockholm Convention - Environmental and Analytical

- Update,” *Organic Pollutants Ten Years After the Stockholm Convention - Environmental and Analytical Update*, Feb. 2012, doi: 10.5772/1381.
- [16] H. Ali, “Biodegradation of synthetic dyes - A review,” *Water, Air, and Soil Pollution*, vol. 213, no. 1–4, pp. 251–273, Nov. 2010. doi: 10.1007/s11270-010-0382-4.
- [17] P. O. Oladoye, T. O. Ajiboye, E. O. Omotola, and O. J. Oyewola, “Methylene blue dye: Toxicity and potential elimination technology from wastewater,” *Results in Engineering*, vol. 16, p. 100678, Dec. 2022, doi: 10.1016/J.RINENG.2022.100678.
- [18] K. Akansha, D. Chakraborty, and S. G. Sachan, “Decolorization and degradation of methyl orange by *Bacillus stratosphericus* SCA1007,” *Biocatalysis and Agricultural Biotechnology*, vol. 18, Mar. 2019, doi: 10.1016/j.bcab.2019.101044.
- [19] S. S. Emmanuel, A. A. Adesibikan, E. A. Opatola, and C. O. Olawoyin, “A pragmatic review on photocatalytic degradation of methyl orange dye pollutant using greenly biofunctionalized nanometallic materials: A focus on aquatic body,” *Applied Organometallic Chemistry*, vol. 37, no. 7. John Wiley and Sons Ltd, Jul. 01, 2023. doi: 10.1002/aoc.7108.
- [20] A. A. Al-Gheethi *et al.*, “Sustainable approaches for removing Rhodamine B dye using agricultural waste adsorbents: A review,” *Chemosphere*, vol. 287, p. 132080, Jan. 2022, doi: 10.1016/J.CHEMOSPHERE.2021.132080.
- [21] S. S. Imam and H. F. Babamale, “A Short Review on the Removal of Rhodamine B Dye Using Agricultural Waste-Based Adsorbents,” *Asian Journal of Chemical Sciences*, pp. 25–37, Jan. 2020, doi: 10.9734/ajocs/2020/v7i119013.
- [22] S. Srivastava, R. Sinha, and D. Roy, “Toxicological effects of malachite green,” *Aquatic Toxicology*, vol. 66, no. 3, pp. 319–329, Feb. 2004, doi: 10.1016/J.AQUATOX.2003.09.008.
- [23] O. P. Rocha, C. A. Cesila, E. M. Christovam, S. B. de M. Barros, M. V. B. Zanoni, and D. P. de Oliveira, “Ecotoxicological risk assessment of the ‘Acid Black 210’ dye,” *Toxicology*, vol. 376, pp. 113–119, Feb. 2017, doi: 10.1016/j.tox.2016.04.002.
- [24] B. Lellis, C. Z. Fávoro-Polonio, J. A. Pamphile, and J. C. Polonio, “Effects of textile dyes on health and the environment and bioremediation potential of living organisms,” *Biotechnology Research and Innovation*, vol. 3, no. 2, pp. 275–290, Jul. 2019, doi: 10.1016/j.biori.2019.09.001.
- [25] F. Amalina, A. S. Abd Razak, S. Krishnan, A. W. Zularisam, and M. Nasrullah, “A review of eco-sustainable techniques for the removal of Rhodamine B dye utilizing biomass residue adsorbents,” *Physics and Chemistry of the Earth, Parts A/B/C*, vol. 128, p. 103267, Dec. 2022, doi: 10.1016/J.PCE.2022.103267.
- [26] A. Aljuaid *et al.*, “g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> Based Photocatalyst for the Efficient Photodegradation of Toxic Methyl Orange Dye: Recent Modifications and Future Perspectives,” *Molecules*, vol. 28, no. 7. MDPI, Apr. 01, 2023. doi: 10.3390/molecules28073199.
- [27] P. O. Oladoye, M. O. Bamigboye, O. D. Ogunbiyi, and M. T. Akano, “Toxicity and decontamination strategies of Congo red dye,” *Groundwater for Sustainable Development*, vol. 19, p. 100844, Nov. 2022, doi: 10.1016/J.GSD.2022.100844.
- [28] S. J. Culp and F. A. Beland, “Malachite Green: A Toxicological Review.”
- [29] C. Fernández, M. S. Larrechi, and M. P. Callao, “An analytical overview of processes for removing organic dyes from wastewater effluents,” *TrAC - Trends in Analytical Chemistry*, vol. 29, no. 10, pp. 1202–1211, Nov. 2010. doi: 10.1016/j.trac.2010.07.011.
- [30] P. Senthil Kumar *et al.*, “A critical review on recent developments in the low-cost adsorption of dyes from wastewater,” *Desalination Water Treat*, vol. 172, pp. 395–416, Dec. 2019, doi: 10.5004/dwt.2019.24613.

- [31] L. A. W. Abdou, O. A. Hakeim, M. S. Mahmoud, and A. M. El-Naggar, "Comparative study between the efficiency of electron beam and gamma irradiation for treatment of dye solutions," *Chemical Engineering Journal*, vol. 168, no. 2, pp. 752–758, Apr. 2011, doi: 10.1016/j.cej.2011.01.071.
- [32] M. Ağtaş, Ö. Yılmaz, M. Dilaver, K. Alp, and İ. Koyuncu, "Hot water recovery and reuse in textile sector with pilot scale ceramic ultrafiltration/nanofiltration membrane system," *Journal of Cleaner Production*, vol. 256, May 2020, doi: 10.1016/j.jclepro.2020.120359.
- [33] E. Noman, A. A. Al-Gheethi, B. A. Talip, R. Mohamed, and A. H. Kassim, "Oxidative enzymes from newly local strain *Aspergillus iizukae* EAN605 using pumpkin peels as a production substrate: Optimized production, characterization, application and techno-economic analysis," *Journal of Hazardous Materials*, vol. 386, Mar. 2020, doi: 10.1016/j.jhazmat.2019.121954.
- [34] N. Manavi, A. S. Kazemi, and B. Bonakdarpour, "The development of aerobic granules from conventional activated sludge under anaerobic-aerobic cycles and their adaptation for treatment of dyeing wastewater," *Chemical Engineering Journal*, vol. 312, pp. 375–384, 2017, doi: 10.1016/j.cej.2016.11.155.
- [35] L. Shen, Z. Jin, D. Wang, Y. Wang, and Y. Lu, "Enhance wastewater biological treatment through the bacteria induced graphene oxide hydrogel," *Chemosphere*, vol. 190, pp. 201–210, 2018, doi: 10.1016/j.chemosphere.2017.09.105.
- [36] Y. Wu, H. Guo, J. Zhang, X. Chen, M. Wu, and W. Qin, "Multiple Applications of Enzymes Induced by Algal Biomasses from a New *Bacillus* Isolate to Saccharify Algae and Degrade Chemical Dyes," *Waste Biomass Valorization*, vol. 10, no. 9, pp. 2517–2526, Sep. 2019, doi: 10.1007/s12649-018-0277-y.
- [37] T. Akar, C. Uzun, S. Çelik, and S. T. Akar, "Biosorption of basic blue 7 by fungal cells immobilized on the green-type biomatrix of *Phragmites australis* spongy tissue," *International Journal of Phytoremediation*, vol. 20, no. 2, pp. 145–152, Jan. 2018, doi: 10.1080/15226514.2017.1337075.
- [38] Q. Wang, R. Jin, C. Yin, M. Wang, J. Wang, and S. Gao, "Photoelectrocatalytic removal of dye and Cr(VI) pollutants with Ag<sub>2</sub>S and Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> co-sensitized TiO<sub>2</sub> nanotube arrays under solar irradiation," *Separation and Purification Technology*, vol. 172, pp. 303–309, Jan. 2017, doi: 10.1016/j.seppur.2016.08.028.
- [39] J. Zhang, K. H. Lee, L. Cui, and T. seop Jeong, "Degradation of methylene blue in aqueous solution by ozone-based processes," *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, vol. 15, no. 2, pp. 185–189, Mar. 2009, doi: 10.1016/j.jiec.2008.09.014.
- [40] H. M. Solayman *et al.*, "Performance evaluation of dye wastewater treatment technologies: A review," *Journal of Environmental Chemical Engineering*, vol. 11, no. 3. Elsevier Ltd, Jun. 01, 2023. doi: 10.1016/j.jece.2023.109610.
- [41] C. Garcés Giraldo, L. Fernando, M. Franco, E. Alejandro, S. Arango, and J. Julián, "La fotocatalisis como alternativa para el tratamiento de aguas residuales," *Revista Lasallista de Investigación*, vol. 1, pp. 83–92, Jun. 2004, [Online]. Available: <http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=69511013>
- [42] M. B. Fernández, "Fotocatalisis y su capacidad descontaminante. Aplicación en Gran Vía," Madrid, Jan. 2018.
- [43] R. Vinu and G. Madras, "Environmental remediation by photocatalysis," *Journal of the Indian Institute of Science*. Accessed: Mar. 16, 2024. [Online]. Available: [https://www.researchgate.net/publication/279895073\\_Environmental\\_remediation\\_by\\_photocatalysis](https://www.researchgate.net/publication/279895073_Environmental_remediation_by_photocatalysis)

- [44] W. S. Koe, J. W. Lee, W. C. Chong, Y. L. Pang, and L. C. Sim, "An overview of photocatalytic degradation: photocatalysts, mechanisms, and development of photocatalytic membrane," *Environmental Science and Pollution Research*, vol. 27, no. 3. Springer, pp. 2522–2565, Jan. 01, 2020. doi: 10.1007/s11356-019-07193-5.
- [45] A. Gour and N. K. Jain, "Advances in green synthesis of nanoparticles," *Artificial Cells, Nanomedicine and Biotechnology*, vol. 47, no. 1. Taylor and Francis Ltd., pp. 844–851, Dec. 04, 2019. doi: 10.1080/21691401.2019.1577878.
- [46] J. Wojnarowicz, T. Chudoba, S. Gierlotka, and W. Lojkowski, "Effect of microwave radiation power on the size of aggregates of ZnO NPs prepared using microwave solvothermal synthesis," *Nanomaterials*, vol. 8, no. 5, May 2018, doi: 10.3390/nano8050343.
- [47] S. Ahmed, Annu, S. Ikram, and S. Yudha, "Biosynthesis of gold nanoparticles: A green approach," *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*, vol. 161. Elsevier B.V., pp. 141–153, Aug. 01, 2016. doi: 10.1016/j.jphotobiol.2016.04.034.
- [48] P. G. Smirniotis, T. Boningari, and S. N. R. Inturi, "Single-step synthesis of N-doped TiO<sub>2</sub> by flame aerosol method and the effect of synthesis parameters," *Aerosol Science and Technology*, vol. 52, no. 8, pp. 913–922, Aug. 2018, doi: 10.1080/02786826.2018.1479059.
- [49] O. J. Nava *et al.*, "Fruit peel extract mediated green synthesis of zinc oxide nanoparticles," *Journal Molecular Structure*, vol. 1147, pp. 1–6, Nov. 2017, doi: 10.1016/j.molstruc.2017.06.078.
- [50] S. Ying *et al.*, "Green synthesis of nanoparticles: Current developments and limitations," *Environmental Technology and Innovation*, vol. 26. Elsevier B.V., May 01, 2022. doi: 10.1016/j.eti.2022.102336.
- [51] A. Villegas-Fuentes, H. E. Garrafa-Gálvez, R. V. Quevedo-Robles, M. Luque-Morales, A. R. Vilchis-Nestor, and P. A. Luque, "Synthesis of semiconductor ZnO nanoparticles using *Citrus microcarpa* extract and the influence of concentration on their optical properties," *Journal Molecular Structure*, vol. 1281, Jun. 2023, doi: 10.1016/j.molstruc.2023.135067.
- [52] K. Nakata and A. Fujishima, "TiO<sub>2</sub> photocatalysis: Design and applications," *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, vol. 13, no. 3. pp. 169–189, Sep. 2012. doi: 10.1016/j.jphotochemrev.2012.06.001.
- [53] C. N. C. Hitam and A. A. Jalil, "A review on exploration of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> photocatalyst towards degradation of dyes and organic contaminants," *Journal of Environmental Management*, vol. 258. Academic Press, Mar. 15, 2020. doi: 10.1016/j.jenvman.2019.110050.
- [54] C. V. Reddy, I. Neelakanta Reddy, K. Ravindranadh, K. Raghava Reddy, D. Kim, and J. Shim, "Ni-dopant concentration effect of ZrO<sub>2</sub> photocatalyst on photoelectrochemical water splitting and efficient removal of toxic organic pollutants," *Separation and Purification Technology*, vol. 252, Dec. 2020, doi: 10.1016/j.seppur.2020.117352.
- [55] H. Sadiq *et al.*, "Green synthesis of ZnO nanoparticles from *Syzygium cumini* leaves extract with robust photocatalysis applications," *Journal of Molecular Liquids*, vol. 335, Aug. 2021, doi: 10.1016/j.molliq.2021.116567.
- [56] A. Janotti and C. G. Van De Walle, "Fundamentals of zinc oxide as a semiconductor," *Reports on Progress in Physics*, vol. 72, no. 12, 2009, doi: 10.1088/0034-4885/72/12/126501.

- [57] S. Liang, K. Xiao, Y. Mo, and X. Huang, "A novel ZnO nanoparticle blended polyvinylidene fluoride membrane for anti-irreversible fouling," *Journal of Membrane Science*, vol. 394–395, pp. 184–192, Mar. 2012, doi: 10.1016/j.memsci.2011.12.040.
- [58] C. F. Klingshirn, "ZnO: Material, physics and applications," *ChemPhysChem*, vol. 8, no. 6. Wiley-VCH Verlag, pp. 782–803, Apr. 23, 2007. doi: 10.1002/cphc.200700002.
- [59] V. V. Gawade, N. L. Gavade, H. M. Shinde, S. B. Babar, A. N. Kadam, and K. M. Garadkar, "Green synthesis of ZnO nanoparticles by using *Calotropis procera* leaves for the photodegradation of methyl orange," *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, vol. 28, no. 18, pp. 14033–14039, Sep. 2017, doi: 10.1007/s10854-017-7254-2.
- [60] H. Sadiq *et al.*, "Green synthesis of ZnO nanoparticles from *Syzygium cumini* leaves extract with robust photocatalysis applications," *Journal of Molecular Liquids*, vol. 335, p. 116567, Aug. 2021, doi: 10.1016/J.MOLLIQ.2021.116567.
- [61] J. Osuntokun, D. C. Onwudiwe, and E. E. Ebenso, "Green synthesis of ZnO nanoparticles using aqueous *Brassica oleracea L. var. italica* and the photocatalytic activity," *Green Chemistry Letters and Reviews*, vol. 12, no. 4, pp. 444–457, Oct. 2019, doi: 10.1080/17518253.2019.1687761.
- [62] H. A. Alshamsi and A. A. Jaffer, "New *Hibiscus sabdariffa L.* Petals Extract Based Green Synthesis of Zinc Oxide Nanoparticles for Photocatalytic Degradation of Rhodamine B Dye under Solar Light," *AIP Conference Proceedings*, vol. 2394, no. 1, Nov. 2022, doi: 10.1063/5.0121228/2821500.
- [63] P. Palai, S. Muduli, B. Priyadarshini, and T. R. Sahoo, "A facile green synthesis of ZnO nanoparticles and its adsorptive removal of Congo red dye from aqueous solution," *Mater Today Proceedings*, vol. 38, pp. 2445–2451, Jan. 2021, doi: 10.1016/J.MATPR.2020.07.387.
- [64] J. K. Park *et al.*, "Synthesis of zinc oxide nanoparticles from *Gynostemma pentaphyllum* extracts and assessment of photocatalytic properties through malachite green dye decolorization under UV illumination-A Green Approach," *Optik (Stuttg)*, vol. 239, p. 166249, Aug. 2021, doi: 10.1016/J.IJLEO.2020.166249.
- [65] T. Bhuyan, K. Mishra, M. Khanuja, R. Prasad, and A. Varma, "Biosynthesis of zinc oxide nanoparticles from *Azadirachta indica* for antibacterial and photocatalytic applications," *Material Science Semiconductor Processing*, vol. 32, pp. 55–61, Apr. 2015, doi: 10.1016/J.MSSP.2014.12.053.
- [66] T. Karnan and S. A. S. Selvakumar, "Biosynthesis of ZnO nanoparticles using rambutan (*Nephelium lappaceum L.*) peel extract and their photocatalytic activity on methyl orange dye," *Journal of Molecular Structure*, vol. 1125, pp. 358–365, Dec. 2016, doi: 10.1016/J.MOLSTRUC.2016.07.029.
- [67] D. G. Vidal López, M. Adelina, S. Guzmán, A. Rosa González Esquinca, and L. L. Cazáres, "El zapote blanco (*Casimiroa edulis* La Llave et Lex, Rutaceae): un recurso medicinal de México," 2008.
- [68] Carmen Lidia Vásquez Reyna, "Validación farmacológica de la actividad diurética de hojas de Flor de Muerto (*Tagetes erecta L.*), hojas de Santo Domingo (*Baccharis trinervis Lam.*) y hojas de Matasano (*Casimiroa edulis* Llave. et Lex.) en infusión acuosa," 2008.
- [69] A. R. Cárdenas, G. I. Mejía, J. Enrique, and P. Cárdenas, "Especies vegetales investigadas por sus propiedades antimicrobianas, inmunomoduladoras e hipoglicemiantes en el departamento de caldas (Colombia, Sudamérica)," *Biosalud*, vol.

- 12, no. 1, pp. 59–82, 2013, Accessed: Mar. 18, 2024. [Online]. Available: <https://revistasojs.ucaldas.edu.co/index.php/biosalud/article/view/4707>
- [70] P. Makuła, M. Pacia, and W. Macyk, “How To Correctly Determine the Band Gap Energy of Modified Semiconductor Photocatalysts Based on UV-Vis Spectra,” *Journal of Physical Chemistry Letters*, vol. 9, no. 23. American Chemical Society, pp. 6814–6817, Dec. 06, 2018. doi: 10.1021/acs.jpcllett.8b02892.
- [71] E. Çınar Avar, K. Erkan Türkmen, E. Loğoğlu, and H. Katircioğlu, “Effect of the *Juglans Regia* (Walnut) leaf extract concentration on the biosynthesis of ZnO nanoparticles: Characterisation and antimicrobial activity,” *Materials Technology*, vol. 37, no. 14, pp. 3194–3204, 2022, doi: 10.1080/10667857.2022.2136556.
- [72] C. A. Soto-Robles *et al.*, “Biosynthesis, characterization and photocatalytic activity of ZnO nanoparticles using extracts of *Justicia spicigera* for the degradation of methylene blue,” *Journal of Molecular Structure*, vol. 1225, p. 129101, Feb. 2021, doi: 10.1016/J.MOLSTRUC.2020.129101.
- [73] P. Yurkanis Bruice, *Química Organica*, 5th ed. México: Pearson education, 2008. [Online]. Available: [www.pearsoneducacion.net](http://www.pearsoneducacion.net)
- [74] M. Ramesh, M. Anbuvaran, and G. Viruthagiri, “Green synthesis of ZnO nanoparticles using *Solanum nigrum* leaf extract and their antibacterial activity,” *Spectrochimica Acta Part A: Molecular Biomolecular Spectroscopy*, vol. 136, no. PB, pp. 864–870, Feb. 2015, doi: 10.1016/J.SAA.2014.09.105.
- [75] H. Khan, A. S. Yerramilli, A. D’Oliveira, T. L. Alford, D. C. Boffito, and G. S. Patience, “Experimental methods in chemical engineering: X-ray diffraction spectroscopy—XRD,” *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, vol. 98, no. 6, pp. 1255–1266, Jun. 2020, doi: 10.1002/CJCE.23747.
- [76] F. A. Barrios-Navarro, A. R. Vilchis-Nestor, and P. A. Luque, “Photocatalytic degradation of organic dyes in water using semiconductor ZnO nanoparticles synthesized using *Crataegus mexicana* extract,” *Materials Chemistry and Physics*, vol. 318, May 2024, doi: 10.1016/j.matchemphys.2024.129302.
- [77] M. Faraldos Izquierdo, “Photocatalysis: nanomaterials for pollution abatement and energy production,” Sep. 2016.