



Universidad Autónoma de Baja California  
FACULTAD DE INGENIERÍA ARQUITECTURA Y DISEÑO  
Maestría y Doctorado en Ciencias e Ingeniería

**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE NANOPARTÍCULAS  
SEMICONDUCTORAS DE ZnO USANDO EXTRACTOS DE *Capsicum  
annuum L.* PARA LA DEGRADACIÓN DE CONTAMINANTES  
INDUSTRIALES**

TESIS

QUE OPTA POR EL GRADO DE  
**MAESTRO EN INGENIERÍA**

PRESENTA

**Manuel de Jesús Rodríguez Ortiz**

DIRECTOR DE TESIS

Dr. Priscy Alfredo Luque Morales

CODIRECTOR

Dr. Eder Jesús Valentín Lugo Medina

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


**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE NANOPARTÍCULAS SEMICONDUCTORAS  
DE ZnO USANDO EXTRACTOS DE *Capsicum annuum* L. PARA LA DEGRADACIÓN  
DE CONTAMINANTES INDUSTRIALES**


**TESIS**

Que para obtener el grado de MAESTRO EN INGENIERIA presenta:

**Manuel de Jesús Rodríguez Ortiz**


Aprobada por:

  
Dr. Priscy Alfredo Luque Morales  
Director de tesis

  
Dr. Eder Jesús Valentín Lugo Medina  
Codirector de tesis

  
Dr. Rubén Cesar Villarreal Sánchez  
Miembro del comité

  
Dra. Claudia Mariana Gómez Gutiérrez  
Miembro del comité

  
Dr. Horacio Edgardo Garrafa Gálvez  
Miembro del comité

Ensenada, Baja California, México, junio, 2023

## *Dedicatoria*

*Me gustaría dedicar esta Tesis a toda mi familia.*

*Para mis padres Manuel Rodríguez y Ma. Elena Ortiz, por su apoyo y comprensión en todos los momentos de mi vida. Mis padres me han inculcado todo lo que soy como persona, me han enseñado como enfrentar diferentes situaciones con dignidad y orgullo, así como la enseñanza de valores y principios que me gobiernan. Especialmente mi madre que ha estado conmigo alentándome en mi perseverancia y empeño hacia lo que quiero y aunque sus métodos son un poco ortodoxos, todo ello lo ha hecho con mucho amor y claro sin pedir nunca nada a cambio.*

*Para mis hermanas Mariel, Maribel, Mariana y Marielena, por su comprensión, por su fuerza, por su amor, por su lealtad y sus enseñanzas, realmente ninguna de ellas se parece en personalidad y gracias a eso me han nutrido de diferentes perspectivas que me han guiado por buen camino con sus consejos.*

*Realmente nunca podré estar lo suficientemente agradecido con mi familia.*

*A todos ellos,*

*Muchas gracias con todo mi corazón.*

## *Agradecimientos*

*Primero, me gustaría agradecer sinceramente a mi director y tutor de tesis, al Dr. Priscy Alfredo Luque Morales y al codirector de tesis, Dr. Eder Jesús Valentín Lugo Medina, por su atención, esfuerzo, dedicación, conocimientos, orientaciones, paciencia, motivación y su forma de trabajo. Ambos han sido fundamentales para mi formación académica durante el posgrado. En parte ellos han inculcado sentido de seriedad y responsabilidad académica sin los cuales hubiese tenido problemas en una formación completa como Maestro en Ingeniería, además se han ganado mi admiración y lealtad, al grado de sentirme en deuda con ellos por todo lo recibido durante el tiempo que ha durado esta Tesis de Maestría.*

*También, estoy agradecido con el Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por todo el apoyo recibido para llevar a cabo mis estudios de Maestría dentro del programa de Maestría y Doctorado en Ciencias e Ingeniería (MyDCI), lo que permitió en su totalidad la realización de esta Tesis de maestría.*

*A la Facultad de Ingeniería, Arquitectura y Diseño de la Universidad Autónoma de Baja California por abrirme sus puertas y brindarme todas las herramientas y facilidades para llevar a cabo mis estudios.*

*Y por último, pero no menos importante, a mis colegas de posgrado por apoyarme en todo momento que requerí de su ayuda, a todos mis maestros que me formaron en la licenciatura en ingeniería química por sus enseñanzas fuera y dentro del aula, y a todos mis amigos por sus ánimos y consejos, que me han apoyado en todo lo que he decidido hacer.*

*A todos ellos, muchas gracias.*

*Estoy agradecido de que todo esto exista.*

**RESUMEN** de la tesis de **MANUEL DE JESUS RODRIGUEZ ORTIZ** presentada como requisito parcial para la obtención del grado MAESTRO EN INGENIERIA del programa de Maestría y Doctorado en Ciencias e Ingeniería de la Universidad Autónoma de Baja California, Ensenada, Baja California, México, junio del 2023.


**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE NANOPARTÍCULAS SEMICONDUCTORAS DE ZnO USANDO EXTRACTOS DE *Capsicum annuum L.* PARA LA DEGRADACIÓN DE CONTAMINANTES INDUSTRIALES**

**Resumen:** En este trabajo se obtuvieron nanopartículas de ZnO mediante síntesis verde, utilizando diferentes concentraciones (1%, 2% y 4% p/v) de extractos de *Capsicum annuum L.* variante Chile Caribe, como agentes estabilizadores y reductores en el proceso de síntesis; con aplicación en la degradación fotocatalítica de Azul de Metileno (AM), Naranja de Metilo (NM) y Rodamina B (RB) en medio acuoso. El material se caracterizó por FTIR donde se observó el enlace Zn-O a 421 nm, mediante XRD se observó la fase cristalina hexagonal tipo Wurtzita analizándose el tamaño de cristalito en un rango de 23 a 13 nm de tamaño, se realizó un análisis morfológico y elemental por MEB/EDS observándose clústeres con formas irregulares semiesféricas de nanopartículas de ZnO y en la composición elemental está la presencia de Zn, O, K y Cl; se obtuvieron los valores de banda prohibida de los materiales por UV-Vis en un rango de 3.05 a 3.13 eV. Estos materiales presentaron resultados eficientes en la aplicación de la degradación fotocatalítica de los colorantes azul de metileno, naranja de metilo y rodamina B, en un tiempo de reacción máximo de 180 minutos, que son comparables a otros trabajos similares de síntesis de nanopartículas de ZnO con otros extractos.

**Palabras clave:** Síntesis verde, Nanopartículas de ZnO, Colorantes contaminantes, Fotocatálisis, *Capsicum annuum L.*

*Aprobada por:*

  
Dr. Priscy Alfredo Luque Morales  
Director de tesis

  
Dr. Eder Jesús Valentín Lugo Medina  
Codirector de tesis

## ÍNDICE TEMÁTICO

<i>Dedicatoria</i> .....	III
<i>Agradecimientos</i> .....	IV
1.CAPÍTULO I. INTRODUCCIÓN .....	2
1.1. Contaminación del agua con colorantes.....	4
1.2. Normatividad Mexicana sobre regulación de contaminantes en aguas residuales.....	6
1.3. Métodos de descontaminación del agua.....	9
1.4. Fotocatálisis heterogénea como tratamiento de agua.....	11
1.5. Óxido de Zinc – ZnO .....	12
1.6. Métodos convencionales de síntesis de nanopartículas de ZnO .....	14
1.7. Síntesis Verde de Nanopartículas - Química Verde.....	15
1.8. Planta - <i>Capsicum annuum L.</i> variante Chile Caribe .....	18
1.9. Objetivos .....	20
1.9.1. Objetivo general.....	20
1.9.2. Objetivos específicos .....	20
2.CAPÍTULO II. DESARROLLO EXPERIMENTAL .....	22
2.1. Materiales .....	22
2.2. Preparación de los extractos del Chile Caribe.....	22
2.3. Síntesis verde de nanopartículas de ZnO .....	24
2.4. Caracterización.....	26
2.5. Actividad fotocatalítica .....	27
2.6. Diseño experimental.....	29
3.CAPÍTULO III. RESULTADOS Y DISCUSIONES .....	31
3.1. Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier .....	31
3.3. Microscopia Electrónica de Barrido y Espectroscopia de Energía Dispersiva .....	36
3.4. Espectros de reflectancia difusa UV-Vis - Banda prohibida.....	39
3.5. Actividad fotocatalítica .....	42
3.5.1. Degradación fotocatalítica de Azul de Metileno con radiación UV y Solar.....	42
3.5.2. Degradación fotocatalítica de Naranja de Metilo con radiación UV y Solar .....	45
3.5.3. Degradación fotocatalítica de Rodamina B con radiación UV y Solar .....	48
3.6. Diseño experimental.....	51
3.7. Posible mecanismo de formación de nanopartículas.....	53

3.8. Mecanismo de reacción en la degradación fotocatalítica de los colorantes .....	55
CONCLUSIONES .....	58
BIBLIOGRAFÍA .....	60

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Representación gráfica de cómo son introducidos los efluentes residuales con colorantes a cuerpos de aguas. ....	5
Figura 2. Métodos de síntesis de nanopartículas Top – down y Bottom – up. ....	14
Figura 3. Principios de la química verde. ....	16
Figura 4. Imagen representativa del fruto de <i>Capsicum annuum L.</i> variante Chile Caribe (A) y anatomía del chile (B). ....	19
Figura 5. Ejemplos de compuestos fenólicos presentes en <i>Capsicum annuum L.</i> variante Chile Caribe. ....	19
Figura 6. Diagrama de la preparación de extractos de <i>Capsicum annuum L.</i> variante Chile Caribe. ....	23
Figura 7. Diagrama de la preparación de nanopartículas de ZnO. ....	25
Figura 8. Partes del reactor utilizado en la degradación UV. ....	27
Figura 9. Ejemplo representativo de degradación con radiación solar (A) y UV (B). ....	28
Figura 10. Ejemplo representativo de alícuotas tomadas durante la degradación del colorante azul de metileno. ....	28
Figura 11. Espectro FTIR - ATR del pericarpio seco de <i>Capsicum annuum L.</i> y las muestras biosintetizadas de ZnO (A) y región infrarroja centrada entre 450 a 400 $\text{cm}^{-1}$ donde aparece la vibración del enlace Zn-O (B). ....	31
Figura 12. Patrón DRX de las muestras de ZnO. ....	33
Figura 13. Estudio MEB, micrografías en escalas de 10 y 5 micrómetros de las muestras de ZnO. ....	36
Figura 14. Análisis elemental de las muestras biosintetizadas ZnO-C1 (A), ZnO-C2 (B) y ZnO-C4 (C). ....	38
Figura 15 Espectro de absorción de las nanopartículas de ZnO con diferentes porcentajes de <i>Capsicum annuum L</i> variante Chile Caribe. ....	39
Figura 16. Determinación de la banda prohibida de las nanopartículas de ZnO biosintetizadas. ....	41
Figura 17. Espectros de absorción UV-Vis de degradación fotocatalítica de AM bajo radiación UV (A, B y C) y Solar (D, E y F), usando nanopartículas de ZnO biosintetizadas. ....	42
Figura 18. Degradación fotocatalítica de AM en porcentajes de concentración contra tiempo usando nanopartículas de ZnO biosintetizadas bajo radiación UV. ....	43

Figura 19. Degradación fotocatalítica de AM en porcentajes de concentración contra tiempo usando nanopartículas de ZnO biosintetizadas bajo radiación Solar.....	43
Figura 20. Espectros de absorción UV-Vis de degradación fotocatalítica de NM bajo radiación UV (A, B y C) y Solar (D, E y F), usando nanopartículas de ZnO biosintetizadas.....	45
Figura 21. Degradación fotocatalítica de NM en porcentajes de concentración usando nanopartículas de ZnO biosintetizadas bajo radiación UV.....	46
Figura 22. Degradación fotocatalítica de NM en porcentajes de concentración usando nanopartículas de ZnO biosintetizadas bajo radiación Solar.....	46
Figura 23. Espectros de absorción UV-Vis de degradación fotocatalítica de RB bajo radiación UV (A, B y C) y Solar (D, E y F), usando nanopartículas de ZnO biosintetizadas.....	48
Figura 24. Degradación fotocatalítica de RB en porcentajes de concentración usando nanopartículas de ZnO biosintetizadas bajo radiación UV.....	49
Figura 25. Degradación fotocatalítica de RB en porcentajes de concentración usando nanopartículas de ZnO biosintetizadas bajo radiación Solar.....	49
Figura 26. Diagrama de Pareto de efectos estandarizados.....	52
Figura 27. Posible mecanismo de formación de nanopartículas de ZnO con extractos de Capsicum annum L. variante Chile Caribe.....	54
Figura 28. Mecanismo de reacción de las nanopartículas de ZnO en la degradación fotocatalítica de contaminantes orgánicos (AM, NM y RB) en sistema acuoso.....	56

## INDICE DE TABLAS

Tabla 1. Límites máximos permisibles de aguas residuales provenientes de la industria. ....	7
Tabla 2. Métodos analíticos de medición de color y límites máximos permisibles en diferentes países. ....	8
Tabla 3. Clasificación de los métodos individuales de tratamiento de aguas. ....	10
Tabla 4. Potenciales rédox de algunas especies químicas oxidantes. ....	12
Tabla 5. Trabajos de síntesis de nanopartículas mediados por plantas. ....	17
Tabla 6. Información del factor. ....	29
Tabla 7. Resumen de diseño .....	29
Tabla 8. Señales atribuibles a los grupos funcionales presentes en el espectro FTIR del extracto del pericarpio de <i>Capsicum annum</i> L. variante Chile Caribe. ....	32
Tabla 9. Tamaño de cristalito de las muestras biosintetizadas de ZnO. ....	34
Tabla 10. Análisis de Varianza .....	51
Tabla 11. Diferentes trabajos de síntesis de nanopartículas de ZnO mediada por plantas con aplicación fotocatalítica en la degradación de colorantes. ....	57

# CAPÍTULO I

## INTRODUCCIÓN

## CAPÍTULO I. INTRODUCCIÓN

Dada la globalización de la sociedad humana, la calidad medioambiental se ha deteriorado al grado de convertirse en un problema grave, que afecta a los humanos y animales, así como también la economía de todos los países. Específicamente, la contaminación del agua es de las problemáticas más importantes que atenta al planeta y a los seres vivos, la descarga de efluentes industriales que tienen un alto consumo de agua, como las industrias farmacéutica, textil, papelera, entre otras, generan un gran volumen de contaminación orgánica como los colorantes industriales [1], [2]. Si no se tratan las aguas que contienen colorantes contaminantes, los cuerpos receptores de aguas tendrán una elevación de carbono orgánico y esto perturba el equilibrio normal del paso de luz, afectando a procesos normales como la fotosíntesis y respiración, por mencionar algunos [3]. Por demás, la mayoría de los colorantes no son biocompatibles, causando problemas considerables a la salud en los seres vivos como: irritación cutánea, lesiones oculares, disnea, vómito, efectos mutagénicos y cancerígenos, entre otros [4].

Desde los principios de esta problemática ambiental, se han implementado numerosos estudios para el saneamiento adecuado del agua. Actualmente, los tratamientos suelen clasificarse en métodos individuales conocidos como operaciones físicas unitarias (ej. filtración, sedimentación, etc.) [5], procesos químicos unitarios (ej. precipitación, adsorción, etc.) [6] y procesos biológicos unitarios (ej. filtración airada biológica, lodos activados, etc.) [7]. La aplicación de los métodos convencionales resultan ser deficientes para purificar completamente el agua y generan subproductos aún dañinos, además, su instalación podría ser problemática y onerosa [8].

En la actualidad se ha optado por una nueva tecnología que posee gran potencial como aplicación en tratamiento de aguas, la fotocatalisis heterogénea, este fenómeno trabajando en conjunto un óxido metálico semiconductor como fotocatalizador con ayuda de luz visible o ultra violeta (UV) se da la descomposición de la mayoría de los contaminantes orgánicos hasta su mineralización, mediante reacciones rédox, creando grupos sustituyentes con gran poder oxidativo como el superóxido ( $O_2^-$ ) e hidroxilo ( $OH^\cdot$ ) [9], que se encargan de convertir los colorantes en compuestos no contaminantes. Algunos de los fotocatalizadores más activos en la actualidad son el óxido de estaño ( $SnO_2$ ) [10], óxido de titanio ( $TiO_2$ ) [11], sulfuro de cadmio ( $CdS$ ) [12], óxido de circonio

(ZrO<sub>2</sub>) [13], óxido de wolframio (WO<sub>3</sub>) [14], telururo de cadmio (CdTe) [15] y óxido de zinc (ZnO) [16].

Los fotocatalizadores en escala nanométrica han ganado popularidad e importancia en la actualidad con el propósito de combatir el deterioro de los cuerpos de agua [17], [18], debido a que a esta escala estos materiales presentan mejores propiedades físicas y químicas [19], [20]. Entre ellas, las nanopartículas de ZnO destacan por su gran energía de banda prohibida (3.37 eV), una gran área superficial e implícitamente una alta actividad catalítica, por demás, buena estabilidad química y mecánica [21].

Existen diferentes métodos de sintetizar nanopartículas: Métodos físicos, que generalmente son costosos y trabajan con variables difíciles de controlar (ej. dispersión coloidal, condensación de vapor, etc.) [22]–[24]; métodos químicos, que generalmente utilizan en sus procesos compuestos tóxicos (ej. pirolisis, electrodeposición, etc.) [25]–[27] y métodos biológicos, estos son aún una tendencia nueva, proveniente de la nanotecnología y fundamentados en la química verde, propiciados por la necesidad ambiental de superar problemas de los métodos convencionales.

La síntesis de nanopartículas en un enfoque verde es una técnica amigable que no atenta al ambiente y es económico [28], que aprovecha compuestos químicos presentes en fuentes naturales como plantas y microorganismos [29]. Particularmente, en las plantas se encuentran en sus partes algunos compuestos fitoquímicos como terpenoides, alcaloides, fenoles, entre otros; que funcionan como agente químico estabilizador y/o reductor en el proceso de síntesis. Además, en este enfoque no se utilizan reactivos químicos tóxicos y se producen nanopartículas estables [30].

En este trabajo como asistencia en el proceso de síntesis utilizamos un precursor de Zn y como fuente natural la planta *Capsicum annuum L.* variedad fruto Chile Caribe. Su extracto contiene compuestos de interés en su composición química como flavonoides (ej. luteolina y quercetina), capsanoides (ej. capsaicina), terpenoides y ácidos fenólicos (ej. ácido cafeico y ácido gálico) [31], [32]. Por tanto, es gran candidato para la aplicación, además, hasta el momento no se han reportado trabajos con esta fuente en la síntesis verde de nanopartículas. Las nanopartículas biosintetizadas se caracterizaron por MEB/EDS, FTIR, XRD, PL y UV-Vis. En la actividad fotocatalítica de las nanopartículas, evaluada por UV-Vis, se utilizaron tres colorantes industriales: azul de metileno, rodamina b y naranja de metilo.

### **1.1. Contaminación del agua con colorantes**

Actualmente las industrias que utilizan colorantes en sus procesos emiten gran contaminación en sus desechos después de que los colorantes hayan cumplido su función, estos desechos coloreados luego se purgan en los cuerpos de aguas ambientales, convirtiendo el agua limpia incolora en agua coloreada contaminada. La presencia de colorantes industriales en las aguas efluentes proyecta un gran problema ambiental, en todo el mundo se encuentran disponibles hasta 10 000 colorantes y su producción anual supera las 700 000 toneladas métricas, siendo el sector textil el más importante con mayor porcentaje en la generación de aguas coloreadas, seguidas de industrias papelera, alimentaria, farmacéutica, entre otras [33], [34].

Hoy en día se utilizan diferentes tipos de colorantes en la industria, clasificados por su estructura química y usos. Estos son solubles en agua, capaces de impartir color sin ser afectados por la luz, temperatura y/o jabón. Los colorantes que son comúnmente utilizados en la industria son los derivados de azo, nitro, antraquinona, indólicos, trifenilmetano y ftalocianina [35]. Estos compuestos normalmente contienen dos grupos químicos; el cromóforo es el grupo responsable de absorber luz, lo cual se encarga de proporcionar la propiedad de color a la molécula y el auxocromo es el grupo responsable de intensificar el color y dar afinidad a la fibra, estos compuestos químicos normalmente contienen uno o varios enlaces dobles adjuntos principalmente a anillos aromáticos en su estructura, no son biodegradables y son difíciles de degradar debido a su naturaleza recalcitrante [36].

Cuando se liberan los efluentes con colorantes concentrados después de los procesos a aguas naturales (Figura 1), la calidad del agua se deteriora persistentemente, se perturba la transferencia de oxígeno y el proceso natural de purificación de los cuerpos de agua ambientales, aumenta la turbidez, lo cual bloquea la penetración de los rayos solares requeridos por los seres vivos debajo del agua, donde procesos como la fotosíntesis y la respiración son afectados, se convierte en un caldo de cultivo para bacterias y virus con un olor fétido, lo que la hace inadecuada para cualquier tipo de uso, en contacto con el suelo daña la productividad y fertilidad al obstruir los poros, entre otras consecuencias [37].

Adicionalmente, los efluentes con colorantes también pueden dañar a los seres humanos y animales, si entran en contacto con la piel pueden causar irritación cutánea, al entrar en contacto con el ojo, pueden producirse quemaduras o incluso lesiones oculares permanentes, al evaporarse

dichas aguas contaminadas, pueden ser inhaladas y se podría experimentar falta de aire o dificultad para respirar, la ingestión de colorantes puede provocar sudoración extrema, confusión, metahemoglobinemia, quemaduras en la boca, náuseas o vómitos, además se ha reportado que los colorantes también pueden ser mutagénicos y carcinógenos convencionales [38].

Se han realizado estudios con colorantes comúnmente usados en la industria como la rodamina B, el naranja de metilo, y el azul de metileno (RB, NM y AM) que han demostrado que son sustancias no biodegradables cuando están presentes contaminando las aguas, debido a una baja solubilidad y son considerados sustancias tóxicas peligrosas [39]–[41], además, estos contaminantes suelen bioacumularse y tienen baja capacidad de descomposición de polímero, ocasionando la acumulación de colorantes en cuerpos de agua, por lo tanto no se permite la descarga de contaminantes de este tipo al ambiente acuático debido a sus terribles consecuencias, es por ello que los gobiernos han optado por implementar normatividad de carácter obligatorio que se encarguen de medir dichas descargas de efluentes con contaminantes.

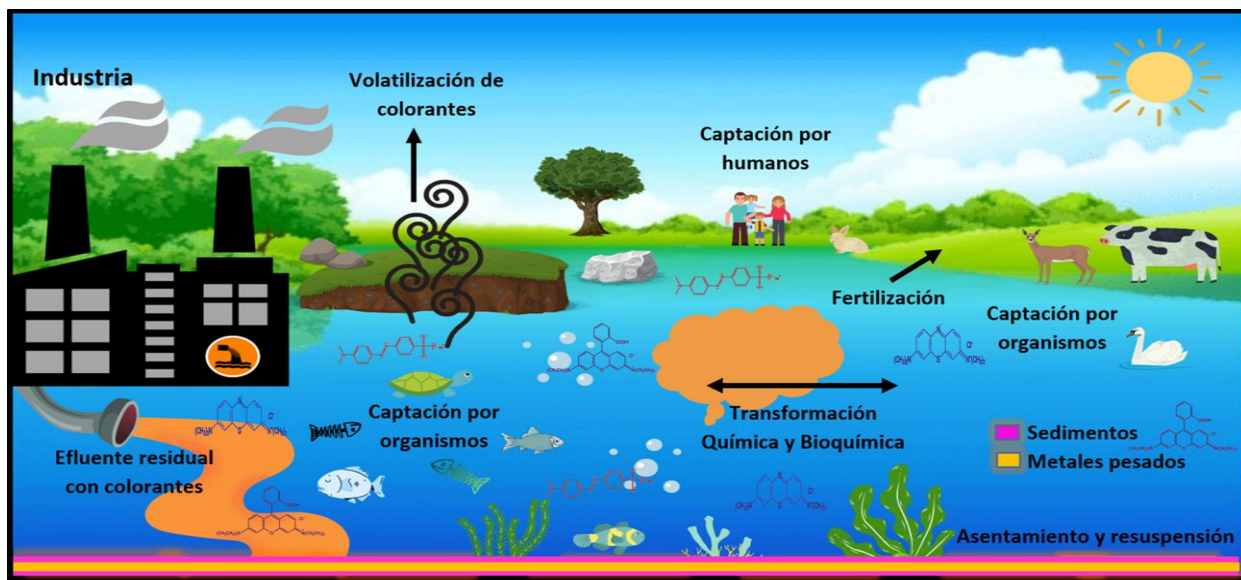


Figura 1. Representación gráfica de cómo son introducidos los efluentes residuales con colorantes a cuerpos de aguas.

## 1.2. Normatividad Mexicana sobre regulación de contaminantes en aguas residuales

Los efluentes con colorantes han dañado al medio ambiente a un grado alarmante, lo cual los países han implementado normatividad donde regulan parámetros que no atenten contra el medio ambiente, dichas aguas residuales presentan parámetros elevados de sales disueltas totales, carbón orgánico, demanda bioquímica de oxígeno, sólidos suspendidos totales, demanda química de oxígeno, así como productos químicos peligrosos que pueden variar el color en las aguas, entre otros parámetros [42], [43]. Atacar este problema es de gran importancia debido a los problemas ambientales que causa la existencia de colorantes en el agua. Para ello, La secretaría del Medio Ambiente y Recursos Naturales (SEMARNAT), es la organización encargada de regular estas situaciones, lo cual, en México no existía tal norma que tuviera como parámetro el color en las aguas residuales, sin embargo, la preocupación de no considerar este parámetro fue tan preocupante al grado de actualizar normatividad que incluyera el color como parámetro a medir con la siguiente norma de carácter obligatorio:

- NORMA Oficial Mexicana NOM-001-SEMARNAT-2021, Que establece los límites permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales en cuerpos receptores propiedad de la nación. Publicada el 22 de marzo de 2022 [44].

Esta norma actualiza aspectos técnicos como parámetros de temperatura, clasificación de los cuerpos receptores, métodos de prueba, medición de toxicidad, medición de color, entre otras cosas que no cumplían las siguientes normas pero que eran el marco referente de descargas de efluentes hasta el año 2022:

- Norma Oficial Mexicana NOM-001-SEMARNAT-1996, que establece los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales en aguas o bienes nacionales. Publicada el 6 de enero de 1997 [45]. De esta norma se derivan las normas específicas de las descargas de aguas residuales dependiendo la industria como:
  - Norma Oficial Mexicana NOM-014-ECOL-1993, que establece los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales a cuerpos receptores, provenientes de la industria textil.
  - Norma Oficial Mexicana NOM-015-ECOL-1993, que establece los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales a cuerpos receptores, provenientes de la industria de la celulosa y papel.

Tabla 1. Límites máximos permisibles de aguas residuales provenientes de la industria [45].

LÍMITES MÁXIMOS PERMISIBLES DE AGUAS RESIDUALES PROVENIENTES DE LA INDUSTRIA	
PARÁMETROS BÁSICOS	PROMEDIO DIARIO INSTANTANEO
pH (unidades de pH)	6.0 - 9.0
Demanda bioquímica de oxígeno (mg/L)	100 - 120
Demanda química de oxígeno (mg/L)	200 - 240
Sólidos sedimentables (mg/L)	1.0 - 1.2
Grasas y aceites	20 - 30
Sólidos suspendidos totales (ml/L)	100 - 120
Cromo total (mg/L)	1.0 - 1.2
Sulfuros (mg/L)	0.2 - 0.4
Fenoles (mg/L)	01. - 0.2

Dichas normas se consideran parcialmente obsoletas, es por eso que se realizaron ciertas actualizaciones con la NOM-001-SEMARNAT-2021 mencionada anteriormente, cabe destacar que las normas viejas no abordan el color contaminante presente en aguas efluentes, solo indicaban que bajo ciertas condiciones, aunque la descarga cumpliera con los límites máximos permisibles establecidos que se muestran en la Tabla 1 y que la descarga tenga un impacto negativo en la cuerpo receptor, la Secretaria de Agricultura y Recursos Hídricos a través de la Comisión Nacional del Agua, fijarán condiciones específicas de descarga para indicar límites máximos permisibles más estrictos; además, si lo estiman necesario, podrá establecer los pertinentes límites máximos permisibles en los siguientes parámetros:

- Cobre
- Color
- Fósforo Total
- Sólidos disueltos totales
- Temperatura
- Tóxicos orgánicos

Para esto, la SEMARNAT y las organizaciones pertinentes tomaron acción a las deficiencias como no considerar el color y su regulación en las normas que estaban encargadas de regular las descargas de efluentes a cuerpos receptores, en este sentido, México ya se encuentra en la lista de países que regulan este parámetro, entre estos se encuentran potencias como Alemania, Estados Unidos, China, que regulan este parámetro con diferentes métodos analíticos indicando el límite permitido como se muestra en la Tabla 2 [46].

Tabla 2. Límites máximos permisibles de color en diferentes países [44], [46].

PAÍS	LÍMITES MÁXIMOS PERMISIBLES
México	7 m <sup>-1</sup> (436 nm) 5 m <sup>-1</sup> (525 nm) 3 m <sup>-1</sup> (620 nm)
Italia	20 diluciones
China	50-100 diluciones
Brasil	75 unidades de Pt-Co
Alemania	7 m <sup>-1</sup> (436 nm) 5 m <sup>-1</sup> (525 nm) 3 m <sup>-1</sup> (620 nm)
Estados Unidos	Depende del estado

Debido a lo alarmante que es descargar efluentes coloreados y los efectos que provoca al medio ambiente, además de la normatividad establecida que aborda esta problemática, se han realizado grandes esfuerzos para eliminar o degradar los colorantes contaminantes una vez que hayan cumplido su función [47], para esto también se han implementado diversas tecnologías de tratamiento de aguas, lo cual existen varios niveles de saneamiento del agua con el fin de que sea reutilizable o que no dañe al ambiente, donde dependiendo de la eficacia esperada en la descontaminación se utiliza una combinación de distintas técnicas y/o métodos de tratamiento del agua.

### **1.3. Métodos de descontaminación del agua**

Se conocen distintos métodos para tratar efluentes con colorantes industriales, históricamente, los conceptos “pre – tratamiento y/o primario” se refería a las operaciones físicas, el término “tratamiento secundario” hacía referencia a tratamientos químicos y/o biológicos, y el “tratamiento terciario o avanzado” se refería a el conjunto entre tratamientos primarios y secundarios, hoy en día estos conceptos son arbitrarios, se combinan los diferentes procesos y operaciones unitarias para alcanzar la purificación adecuada del agua [48], [49].

Actualmente los tratamientos de agua suelen clasificarse individualmente, estos son conocidos como procesos unitarios químicos, operaciones unitarias físicas y procesos unitarios biológicos (Tabla 3). Siendo una de las metodologías pioneras de los tratamientos de aguas, las operaciones unitarias físicas prevalece el papel de fuerzas físicas, tales como filtración, sedimentación, desbaste [50]. En los procesos unitarios químicos se eliminan o convierten los compuestos contaminantes presentes en el agua debido al agregado reactivos químicos y/o al desarrollo de reacciones químicas, algunos métodos son la oxidación, desinfección y adsorción [51]. Mientras que los procesos biológicos unitarios ocurren debido a la actividad biológica y se encargan de eliminar algunas sustancias orgánicas [52].

Teniendo en cuenta los métodos posibles a efectuar en los tratamientos de efluentes residuales con colorantes, es necesario una planta de tratamiento de aguas residuales (PTAR), estas tienen el único propósito genérico de conseguir un agua de parámetros de calidad y cantidad, basándose de cierta normatividad y dependiendo del efluente residual se diseña el proceso de tratamiento [53].

Tabla 3. Clasificación de los métodos individuales de tratamiento de aguas [54], [55].

Operaciones unitarias físicas	Procesos unitarios químicos	Procesos unitarios biológicos
Destilación	Reducción	Filtración airada biológica
Trituración	Nitración	Lodos activados
Flotación	Halogenación	Lagunas
Filtración	Fermentación	Humedales artificiales
Cristalización	Combustión	
Agitación	Sulhidración	
Dilución	Caustificación	
Centrifugación	Electrolisis	
Secado	Floculación	
Decantación	Coagulación	
Disolución	Adsorción	
Precipitación	Oxidación	
Evaporación	Sulfonación	
	Saponificación	

Con la implementación de los métodos físicos, químicos o biológicos, se logran obtener resultados eficientes, sin embargo con los métodos “convencionales” no se da la eliminación completa de algunos contaminantes como los colorantes, que incluso aun en bajas concentraciones dañan el ambiente, además generan lodos o subproductos no deseados, son costosos y para algunos métodos el escalamiento podría ser un inconveniente [56], [57].

En la actualidad el consumo masivo de agua y su contaminación ha causado preocupación a los gobiernos e investigadores, implementan y buscan nuevas tecnologías para el tratamiento de agua, tal como la fotocatalisis heterogénea, este fenómeno se rige bajo procesos fisicoquímicos con la capacidad de hacer cambios en la composición química de los colorantes presentes como contaminantes hasta obtener mineralización completa, convirtiéndolos en subproductos inofensivos; además el proceso de fotocatalisis es más económico y práctico que los métodos

convencionales, dicha tecnología puede ser implementada como pre tratamiento o post tratamiento en las PTAR debido a su gran potencial [58].

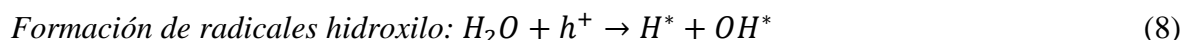
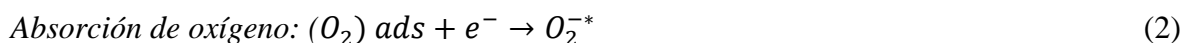
#### **1.4. Fotocatálisis heterogénea como tratamiento de agua**

El mundo actual enfrenta retos ambientales en la purificación de aguas que tienen contaminantes colorantes, anónimo a que los métodos mencionados con anterioridad son insuficientes para la remoción de estos. La fotocatalisis ha despertado gran interés para implementarse en el tratamiento de aguas, ya que aprovecha la luz para degradar los contaminantes. Dicho de un manera simple, este proceso trabaja con un óxido metálico semiconductor y la ayuda de luz ultra violeta o luz solar, para generar reacciones químicas de óxido - reducción [59].

La aplicación práctica de fotocatalisis, se caracteriza por la descomposición no particular de contaminantes, convierte gran porcentaje de carbono orgánico en forma de dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ), tiene buena estabilidad química, es simple y segura, presenta un grado de purificación del agua muy alto y no genera subproductos o son inofensivos. Se han observado ventajas notorias de la aplicación de fotocatalisis, son entre otras las siguientes [60]:

- Mejoran las calidades organolépticas del agua tratada.
- Trabaja con reactivos a baja concentración.
- No forman subproductos que requieren posterior procesamiento.
- El contaminante cambia de fase y/o se transforma químicamente.
- Ataca contaminantes refractarios que resisten la mayoría de los métodos convencionales.
- Elimina casi en su totalidad el color.
- El uso de radiación UV puede acelerar la reacción.

La reacción general fotocatalítica se origina cuando un fotocatalizador es excitado directamente con luz energéticamente superior que la energía que necesita la banda prohibida del fotocatalizador, para esto un electrón excitado fotogenerado se desplaza desde la banda de valencia llena del semiconductor a la banda de conducción vacía, creando lo que se conocen como pares electrón - hueco, estos pares creados generan moléculas portadoras de cargas eléctricamente que cambian de lugar hacia la superficie, reaccionando con agua y oxígeno adsorbidos del medio, para favorecer la formación de radicales hidroxilo ( $\text{OH}^*$ ), como muestran la siguientes ecuaciones químicas [61]:



Se ha informado que el radical hidroxilo es un gran oxidante con uno de los mayores potenciales rédox, solo el Flúor tiene mayor potencial rédox, como se muestra en la Tabla 4, dichas especies químicas son las encargadas de degradar foto catalíticamente la mayoría de los compuestos orgánicos contaminantes utilizando la fotocatalisis.

Tabla 4. Potenciales rédox de algunas especies químicas oxidantes [62].

Especie química	E <sup>0</sup> vs ENH (V, 25°C)
Flúor	3.03
Radical hidroxilo	2.80
Oxígeno atómico	2.42
Ozono	2.07
Peróxido de hidrógeno	1.78
Radical perhidroxilo	1.70

Existen algunos parámetros determinantes en la eficiencia del proceso de fotocatalisis, algunos de ellos son la temperatura, aditivos, características y concentración del fotocatalizador, la intensidad de radiación y pH [63]. Se han utilizado diferentes fotocatalizadores para degradar aguas contaminadas con colorantes, específicamente los óxidos metálicos, algunos de los fotocatalizadores más activos en la actualidad son el óxido de estaño (SnO<sub>2</sub>) [10], óxido de titanio (TiO<sub>2</sub>) [11], sulfuro de cadmio (CdS) [12], óxido de circonio (ZrO<sub>2</sub>) [13], óxido de wolframio (WO<sub>3</sub>) [14], telururo de cadmio (CdTe) [15] y óxido de zinc (ZnO) [16].

### 1.5. Óxido de Zinc – ZnO

En los últimos años la fotocatalisis en sinergia con la nanotecnología trabajando con óxidos metálicos, han atraído bastante interés debido a que los materiales metálicos nanoestructurados

(rango de 1-100 nm), como las nanopartículas de óxido de zinc (ZnO), tienen cualidades y comportamientos diferentes que lo hacen superior si se compara con el ZnO a granel y otros catalizadores, presentando características importantes para el proceso de fotocátalisis tales como gran área superficial, muy buena energía de banda prohibida y alto grado de actividad catalítica. Dicho material tiene buena perspectiva debido a que tiene diversas aplicaciones, lo cual se atribuye a la escala nanométrica y la estructura cristalina [64].

Algunas características y propiedades notables de las nanopartículas de ZnO son, masa molar de 81,406 g/mol, alto coeficiente piezoeléctrico, conductividad térmica superior a materiales similares, punto de fusión de 1974 °C, es un semiconductor con excelente energía de banda prohibida (3.37 eV), buena energía de enlace de excitón (60 meV), buena estabilidad química, a condiciones ambientales presenta la estructura hexagonal tipo wurtzita (fase más estable), y densidad de 5,1 g/cm<sup>3</sup> [65]. Este material tiene importantes propiedades eléctricas, mecánicas y ópticas, lo que lo hace tener gran potencial para aplicaciones, como láser ultravioleta y visible, parte de celdas solares, en sensores de gas, en catalizadores fotocatalíticos, entre otras [66], [67].

La descripción del ZnO mencionada con anterioridad, corrobora que es un material excelente para el proceso fotocatalítico para degradar contaminantes orgánicos, como tal es un compuesto no tóxico e inofensivo para el medio ambiente, por lo que la manipulación prudente de su sólido no representa ningún riesgo, es uno de los fotocatalizadores más económicos, se ha enfocado en importantes áreas de investigación en el estudio de mecanismos de formación, propiedades, aplicaciones, métodos de síntesis, entre otros [68], de tal manera que podemos seguir desarrollando el ZnO en escala nanométrica para futuras aplicaciones.

## 1.6. Métodos convencionales de síntesis de nanopartículas de ZnO

Se han empleado diferentes técnicas en la obtención de nanopartículas metálicas, clasificados a grandes rasgos en dos grupos (Figura 2): método top-down, el material a en escalas a granel se transforma en partículas a escala nanométrica, mientras que en el método bottom-up, al contrario que el método anterior, la formación de nanopartículas se da a partir de moléculas más pequeñas, como la unión de átomos o partículas más pequeñas [69]–[71].

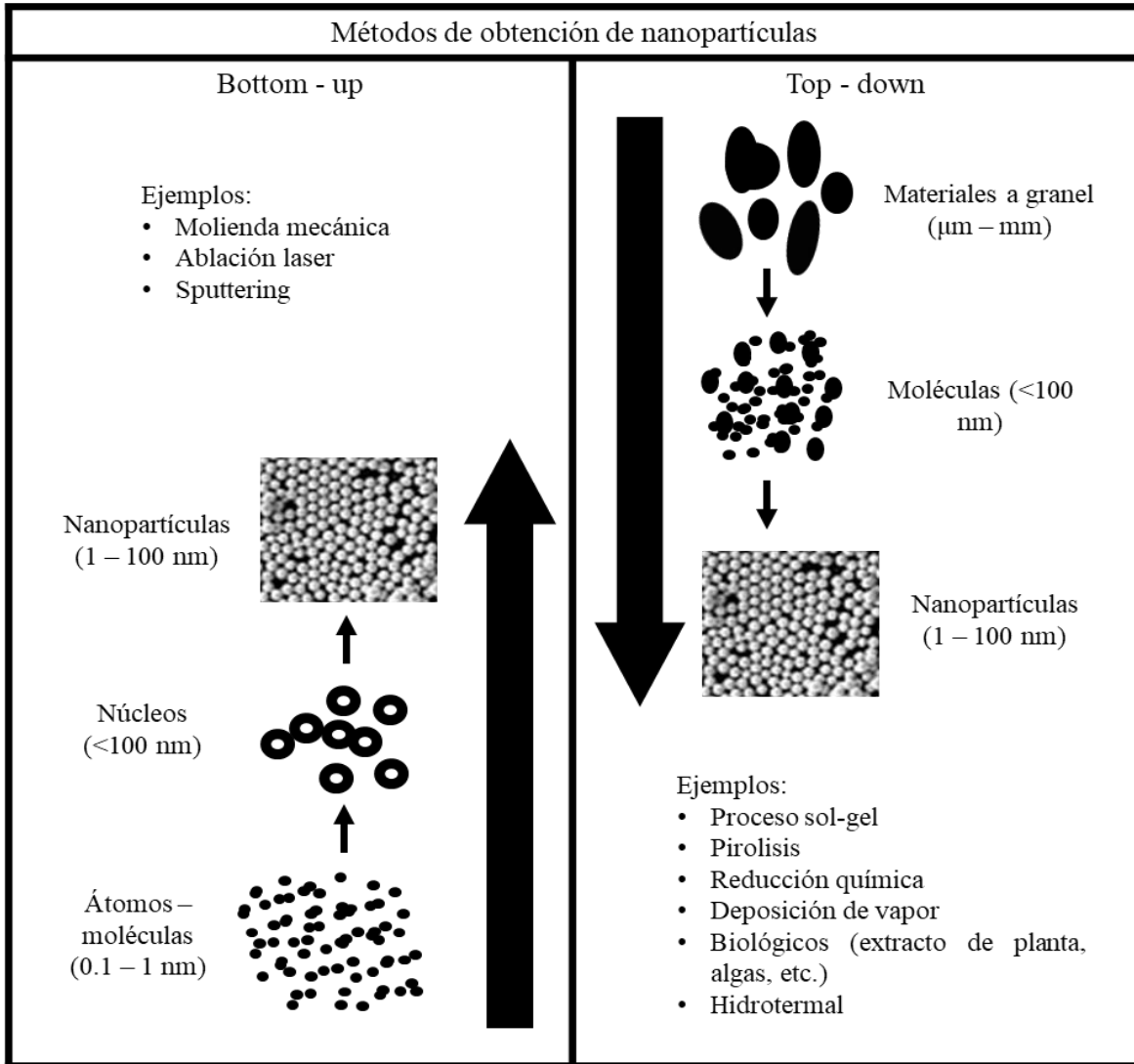


Figura 2. Métodos de síntesis de nanopartículas Top – down y Bottom – up [72], [73].

Partiendo de estas dos clasificaciones, la síntesis de nanopartículas también se puede clasificar en métodos químicos, físicos y biológicos. Algunos ejemplos de métodos físicos son, fragmentación física, cristalización amorfa, dispersión coloidal, entre otras [22]–[24]. Esos métodos generalmente

implican el uso de equipos costosos con gran área de espacio para la instalación, trabajan a temperatura y presión alta [74]. Por otro lado, los métodos químicos implican el uso de productos químicos tóxicos que pueden atacar el medio ambiente y la persona que los manipula, además se ha reportado que algunos químicos pueden residir en la forma y tamaño de las nanopartículas, lo cual afectaría el campo de aplicación [25]. Algunos ejemplos son, microemulsión química, pirólisis por pulverización, electrodeposición [26], precipitación química directa, combustión asistida por microondas, entre otras [27].

En los métodos de síntesis de nanopartículas metálicas ya sean físicos o químicos se necesitan agentes estabilizantes y de protección adicionales, lo cual esto resulta costoso y dañino para el medio ambiente [75]–[77]. Por otro lado, la preparación de nanopartículas utilizando métodos biológicos es una tendencia proveniente de la nanotecnología fundamentado en la química verde, lo cual está guiada por la necesidad ambiental para superar problemas de los métodos mencionados con anterioridad. Este enfoque de síntesis aprovecha compuestos químicos de fuentes naturales como plantas, bacterias, hongos, algas, etcétera, no daña al ambiente y no causa daños a la salud [29].

### **1.7. Síntesis Verde de Nanopartículas - Química Verde**

En una perspectiva medioambiental la aplicación de química verde tiene como objetivos limitar el uso de materiales no renovables o peligrosos para la elaboración de productos o en procesos industriales, así como eliminar o reducir la contaminación. La química verde fue introducida alrededor de 1990 y debido a sus objetivos no es de extrañarse que en muy poco tiempo haya ganado gran popularidad, para 1998 se introdujeron “Principios de la química verde” por el científico Paul Anastas (Figura 3) [78], estos son de referencia para crear productos y procesos que no perjudiquen el medio ambiente y al humano, se implementa a todo el proceso, considerando la materia prima utilizada, toxicidad, transformación segura de la materia, biodegradabilidad del producto y químicos que se utilizan, así como la eficiencia y gasto energético. En la actualidad se ha aplicado en todos los sectores industriales, hay cientos de investigaciones, trabajos y aplicaciones exitosas económicamente viables, que van desde la industria alimenticia, cosmética, automotriz, energética, farmacéutica, electrónica hasta la agricultura, entre otras [79], [80].

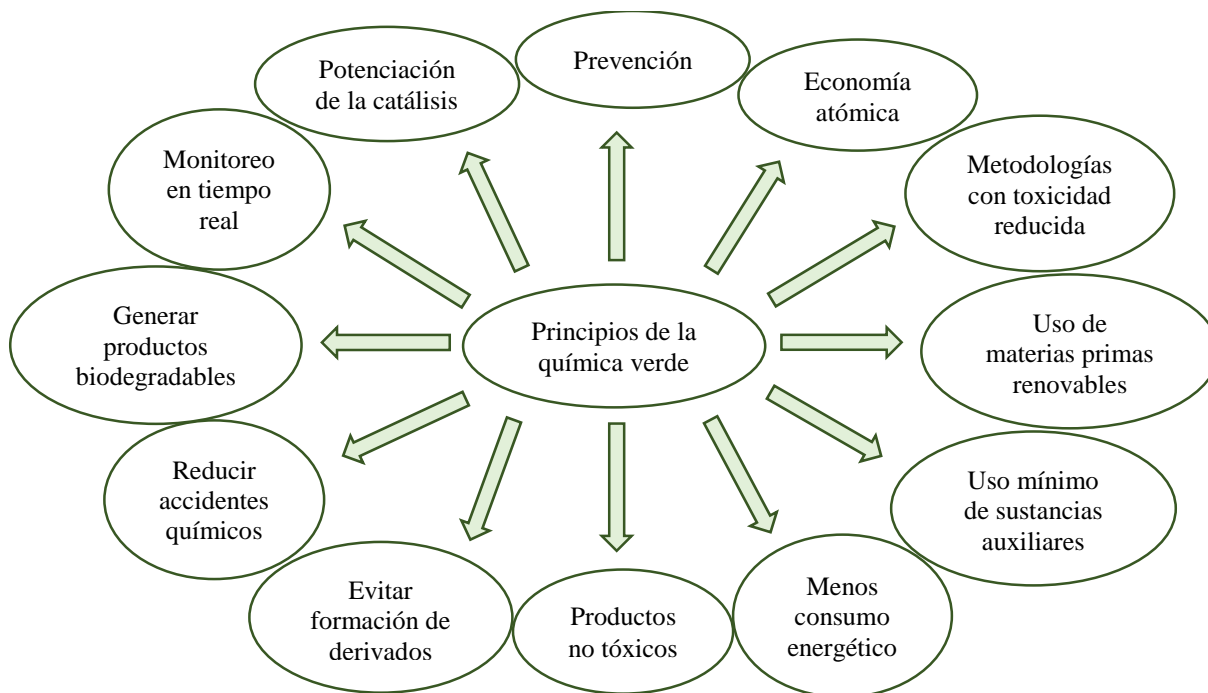


Figura 3. Principios de la química verde.

La finalidad del enfoque de química verde es generar renovación en los campos tecnológicos, en este sentido, sintetizar nanopartículas por metodologías verdes para degradar contaminantes orgánicos con el fenómeno de fotocatalisis cumple con los objetivos del enfoque. La síntesis de nanopartículas metálicas se puede mediar a través de diferentes fuentes verdes tal como microorganismos (bacterias, hongos, algas, etc.) y plantas, lo cual de estas se pueden utilizar sus partes; con la ayuda de diferentes compuestos químicos presentes en las fuentes verdes como terpenoides, polifenoles, aminoácidos, alcaloides, polisacáridos, entre otros [81], el proceso de síntesis involucra reducciones de iones hasta la formación de nanopartículas de metales de valencia 0, dichos químicos actúan como agentes estabilizantes y reductores que posibilitan controlar la forma y tamaño de las nanopartículas [82], además en el proceso no se utilizan reactivos peligrosos o tóxicos, es más rentable que otros procesos de síntesis, se minimiza una cantidad importante de gasto energético, se involucran reacciones químicas simples, permite la producción a gran escala y nanopartículas de ZnO libres de adulteraciones [83].

La fuente verde que mayormente es preferida para asistir una síntesis de nanopartículas son las plantas, sus partes (semillas, raíces, tallos, hojas y frutos) se han utilizado numerosas veces para obtener nanopartículas de ZnO. Comúnmente se aplica un método simple partir de algún

componente de la planta, a grandes rasgos la planta se lava detalladamente con agua desionizada. Posteriormente, la parte de la planta se seca y se tritura; después, de acuerdo con la concentración deseada la planta triturada se mezcla con agua ultrapura y se hierve bajo agitación; la solución se filtra y obteniendo un extracto. El extracto se combina con una sal de metal, por ejemplo para el caso de ZnO se puede utilizar como precursor nitrato de zinc hidratado, dicha mezcla se somete a temperatura en un tiempo deseado para obtener una mezcla eficiente, hasta este punto normalmente se hacen variaciones en el pH, temperatura, concentración y tiempo para una mejor optimización; para el final se aplica un proceso de termólisis donde posteriormente se obtienen las nanopartículas [84], [85]. En este sentido, se han reportado diferentes trabajos de síntesis de nanopartículas de ZnO mediados por plantas como se muestra en la Tabla 5.

Tabla 5. Trabajos de síntesis de nanopartículas mediados por plantas.

<b>Nanopartículas de ZnO</b>	<b>Sustrato biológico (planta)</b>	<b>Referencia /Año</b>
	<i>Nephelium lappaceum L.</i>	[86] / 2016
	<i>Trigonella foenum-graecum</i>	[87] / 2018
	<i>Ferulago angulata</i>	[88] / 2018
	<i>Matricaria chamomilla L</i>	[89] / 2019
	<i>Abelmoschus esculentus</i>	[90] / 2019
	<i>Ruta chalepensis</i>	[91] / 2019
	<i>Amomum longiligulare</i>	[92] / 2020
	<i>Alchemilla vulgaris</i>	[93] / 2021
	<i>Beta vulgaris</i>	[94] / 2020
	<i>Atalantia monophylla</i>	[95] / 2018

### 1.8. Planta - *Capsicum annuum L.* variante Chile Caribe

El pimiento o chile en México es uno de los tantos cultivos nativos y uno de los más importantes del mundo, las variantes del fruto soportan diferentes climas y tipos de suelo, lo que ha influido al desarrollo de este fruto en una gran distribución geográfica. La planta *Capsicum annuum L.* es un arbusto de la familia Solanáceas, algunos de sus cultivares son Anaheim, Bell, Jalapeño, Serrano y Caribe. El fruto chile “Caribe” (también conocido como “Güerito”, “Güero” o “Wax”) es de color amarillo-verde cuando no ha madurado y se torna naranja-rojo conforme va alcanzando la madurez. El tamaño del fruto ronda entre 5 y 7 cm de largo y alrededor de 3 a 4 cm de ancho (Figura 4), se desarrolla en clima semiseco y cálido, donde destacan en su producción los países China, Nigeria, Turquía, España, Estados Unidos y México [96]. Para los mexicanos el chile ha trascendido tradicionalmente en las comidas apareciendo diariamente en la dieta mexicana, siendo los mayores productores de *Capsicum annuum L.* variante Chile Caribe los estados de Sonora, Sinaloa y Baja California [97].

El fruto de *Capsicum annuum L.* variante Chile Caribe, no es solo un condimento extraordinario, debido a sus compuestos bioactivos tales como compuestos fenólicos que presentan en su composición química, estos se caracterizan por la presencia de anillos aromáticos rodeados de grupos hidroxilos (Figura 5) que presentan propiedades antioxidantes y se pueden aprovechar para asistir la síntesis de semiconductores en dimensiones nanométricas, los principales compuestos de este tipo presentes en la planta son flavonoides (ej. luteolina y quercetina), capsanoides (ej. capsaicina), terpenoides y ácidos fenólicos (ej. ácido cafeico y ácido gálico), entre otros [31], [32]. Molina reportó la presencia de dichos compuestos [98], específicamente la variante Caribe de *Capsicum annuum L.*, contiene en fenoles totales 320.54 mg/100 g de muestra en peso fresco y particularmente el pericarpio del chile lo cataloga como rico en flavonoides con un total de 60.36 mg/ 100 g de muestra en peso fresco. En este sentido, por lo mencionado con anterioridad se eligió dicha fuente verde natural para mediar la síntesis de nanopartículas de ZnO.

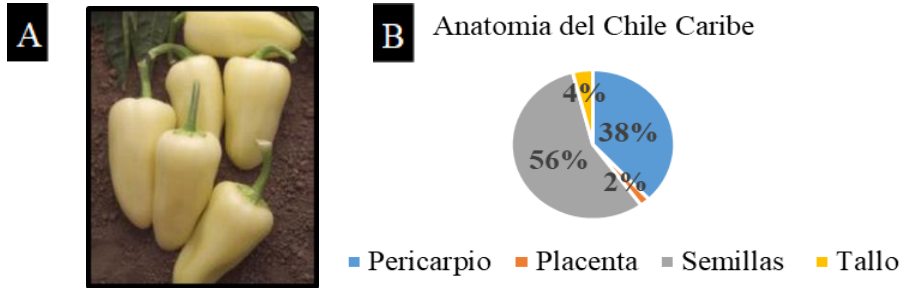


Figura 4. Imagen representativa del fruto de *Capsicum annuum L.* variante Chile Caribe (A) y anatomía del chile (B).

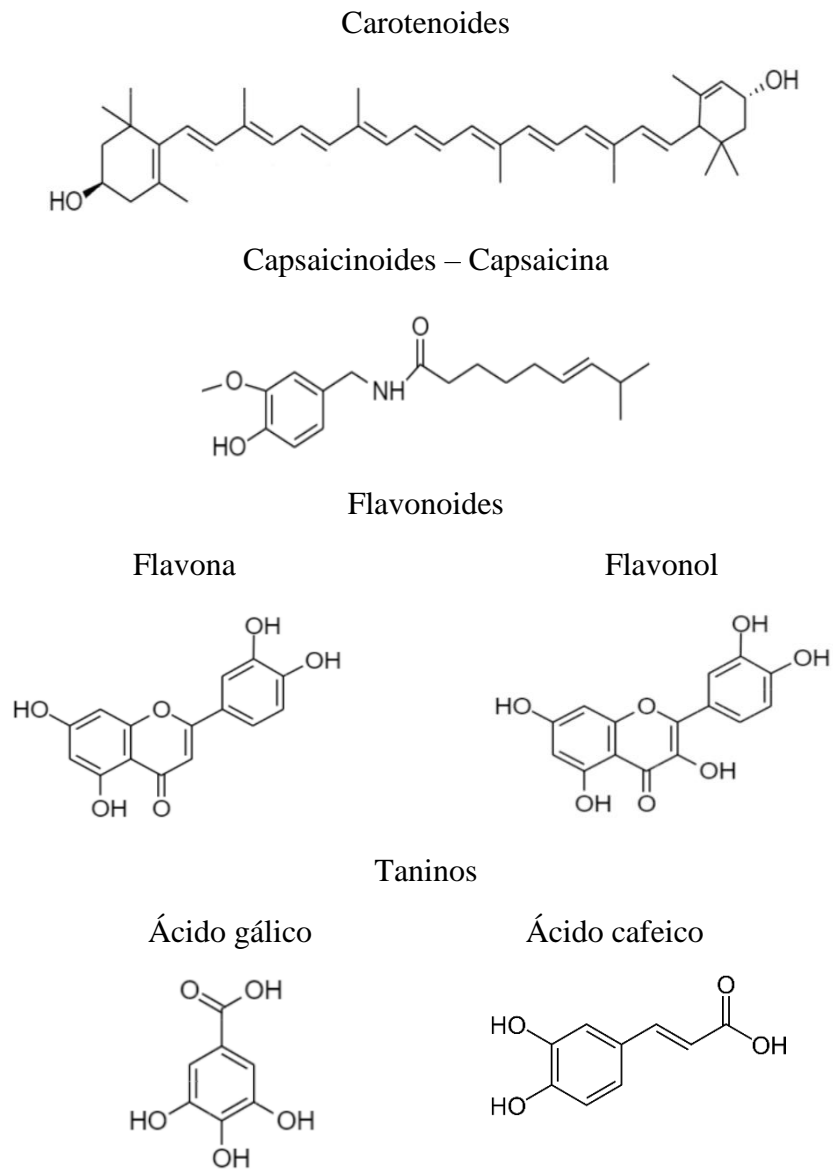


Figura 5. Ejemplos de compuestos fenólicos presentes en *Capsicum annuum L.* variante Chile Caribe.

## **1.9. Objetivos**

### **1.9.1. Objetivo general**

Sintetizar y caracterizar óxido de zinc (ZnO) nanoestructurado por medio de química verde a base de extractos del pericarpio de *Capsicum annuum L* variante Chile Caribe, a diferentes concentraciones, para la aplicación fotocatalítica en la degradación de colorantes.

### **1.9.2. Objetivos específicos**

- Obtener los compuestos fenólicos presentes en el fruto de *Capsicum annuum L* variante Chile Caribe a diferentes concentraciones.
- Sintetizar nanopartículas de ZnO mediante química verde variando las concentraciones de los extractos de *Capsicum annuum L* variante Chile Caribe
- Caracterizar las nanopartículas sintetizadas para conocer las propiedades estructurales, morfológicas y ópticas por las técnicas:
  - ✓ Espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR)
  - ✓ Difracción de rayos X (DRX)
  - ✓ Microscopia Electrónica de Barrido (MEB-EDS).
  - ✓ Espectroscopia ultravioleta - visible (UV-Vis).
- Evaluar la eficiencia fotocatalítica en la degradación de los colorantes AM, NM y RB utilizando espectroscopia UV-Vis.

# CAPÍTULO II

## DESARROLLO EXPERIMENTAL

## CAPÍTULO II. DESARROLLO EXPERIMENTAL

### 2.1. Materiales

Se utilizó el fruto de *Capsicum annuum L.*, variante Chile Caribe obtenido en el mercado local de Ensenada, Baja California, México. Como precursor de zinc, se usó nitrato de zinc hexahidratado ( $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), comprado en Sigma Aldrich. Se utilizaron los colorantes orgánicos de FagLab, Azul de Metileno (P.M. 373.9 g/mol, 99% pureza), Naranja de Metilo (P.M. 327.34 g/mol, 95% pureza) y Rodamina B (P.M. 479.01 g/mol, 95% pureza) para evaluar la actividad fotocatalítica. Agua desionizada como medio durante todo el experimento.

### 2.2. Preparación de los extractos del Chile Caribe

El fruto de *Capsicum annuum L.* variante Chile Caribe, fue utilizado para la extracción de compuestos polifenólicos. Para obtener los extractos se utilizó el pericarpio del fruto, donde primero se secó utilizando un deshidratador de alimentos durante 6 horas hasta quedar completamente seco, después se trituró hasta convertirse en un polvo fino. Posteriormente, se utilizó el polvo fino de *Capsicum annuum L.* variante Chile Caribe para preparar soluciones a diferentes concentraciones de 1%, 2% y 4% (peso por volumen), estas representan baja, media y alta concentración de fitoquímicos; después se pusieron en vasos de precipitado con 50 ml de agua desionizada durante 2 h en agitación a temperatura ambiente de 25 °C, posteriormente se dejaron reposar, para después ser colocadas en un baño de agua a 60 °C por 2 h donde se da la extracción de fitoquímicos de interés del fruto, la temperatura de extracción (60 °C) fue elegida en base a que la mayoría de las biomoléculas presentes en fuentes naturales se extraen a una temperatura mayor a la del ambiente y menor a la de hervor de la solución, debido a que podrían descomponerse a temperaturas más elevadas a partir de 90 °C [99], [100]; finalmente, las mezclas fueron filtradas con filtros Whatman #4 [101]–[103]. Se obtuvieron tres extractos con diferentes concentraciones del pericarpio del fruto como se muestra en la Figura 6 y fueron almacenados para su uso en la síntesis de nanopartículas de ZnO.

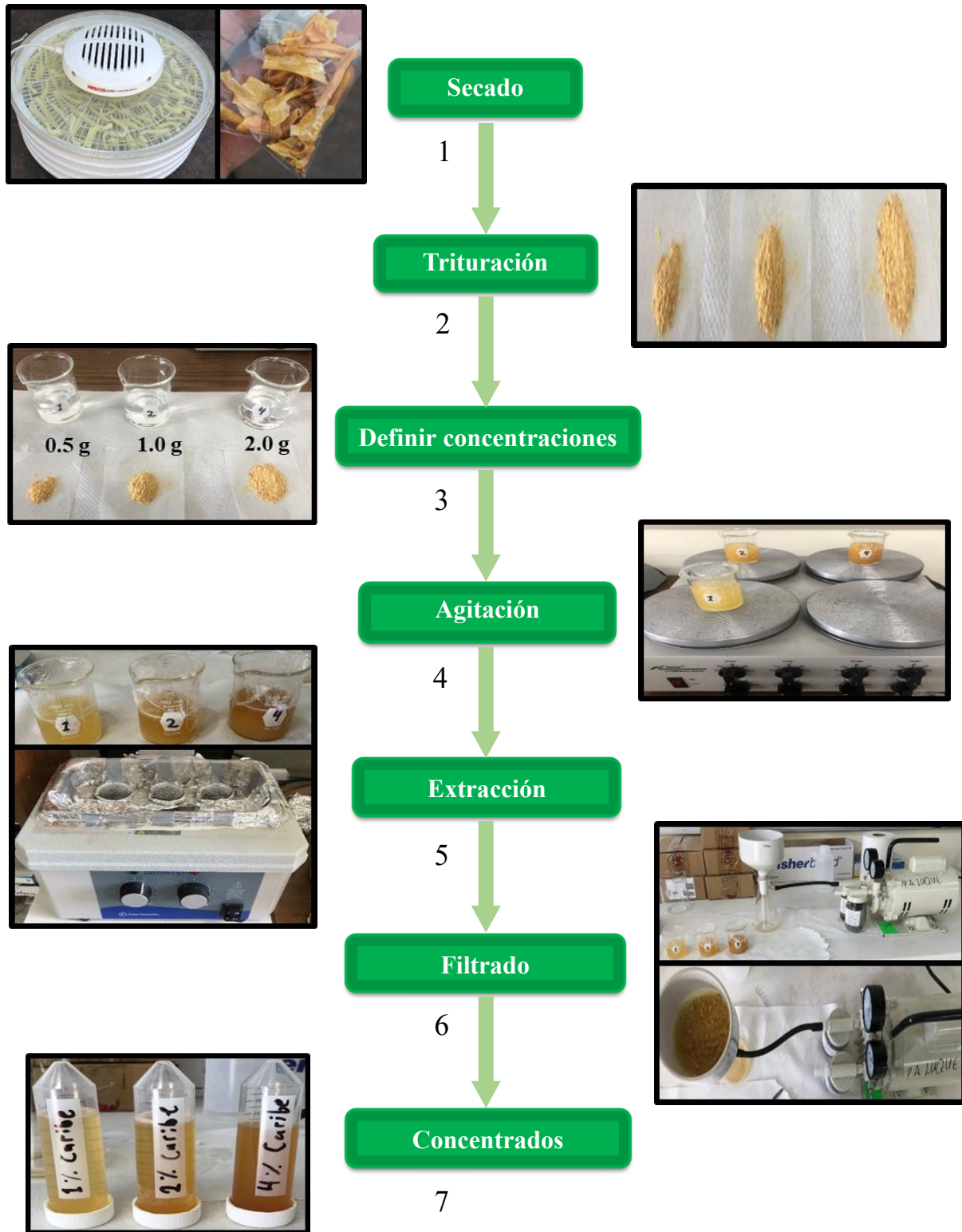


Figura 6. Diagrama de la preparación de extractos de *Capsicum annuum L.* variante Chile Caribe.

### 2.3. Síntesis verde de nanopartículas de ZnO

El proceso de síntesis verde de nanopartículas se muestra en la Figura 7, se llevó a cabo colocando 2gr de Nitrato de Zinc ( $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), como compuesto iónico precursor de zinc, en vasos de precipitado, cada uno con 42.5 ml de una de las concentraciones (1%, 2% y 4%) del extracto del fruto *Capsicum annuum L.* variante Chile Caribe (pericarpio); Estas mezclas se colocaron en agitación por 60 min a temperatura ambiente y después fueron colocadas en un baño de agua a 60 °C alrededor de 12 horas, hasta que la consistencia de cada mezcla se tornó pastosa, posteriormente, las mezclas fueron pasadas a crisoles, donde fueron calcinadas a 400 °C durante 60 min. Finalmente, las muestras resultantes fueron molidas en un mortero de ágata hasta obtener polvos finos, los cuales fueron almacenados individualmente y etiquetados de la siguiente manera: ZnO-C1, ZnO-C2 y ZnO-C4 (1%, 2% y 4%, respectivamente).

Durante el proceso de síntesis se hicieron mediciones de pH con tiras indicadoras a las soluciones concentradas de extracto, donde todas resultaron ligeramente ácido con un pH entre 5-6, posteriormente se volvió a hacer una prueba de pH a las mezclas de extracto/precursor donde se observó una variación en el pH, obteniendo un pH ácido de 4, lo cual, mediante el diagrama de Pourbaix del Zinc, se confirma que a ese pH son estables los cationes  $\text{Zn}^{+2}$ , favoreciendo al proceso de síntesis [104]. Por otro lado, la temperatura de calcinación en el proceso de termólisis fue elegida en base a que la fase cristalina hexagonal tipo Wurtzita del ZnO se obtiene a temperatura de 400 °C según estudios TGA/DSC reportados en la literatura [105]–[108], además a esa temperatura se ha de remover la mayor parte de compuestos orgánicos, garantizando la obtención de nanopartículas estables de ZnO; en este sentido como se ha mencionado con anterioridad, se han reportado estudios que la variación de temperatura y pH impacta en el proceso de síntesis y la actividad fotocatalítica del ZnO [109]. En base a lo mencionado con anterioridad se tomó la decisión de hacer bajo las condiciones descritas la síntesis de nanopartículas de ZnO.

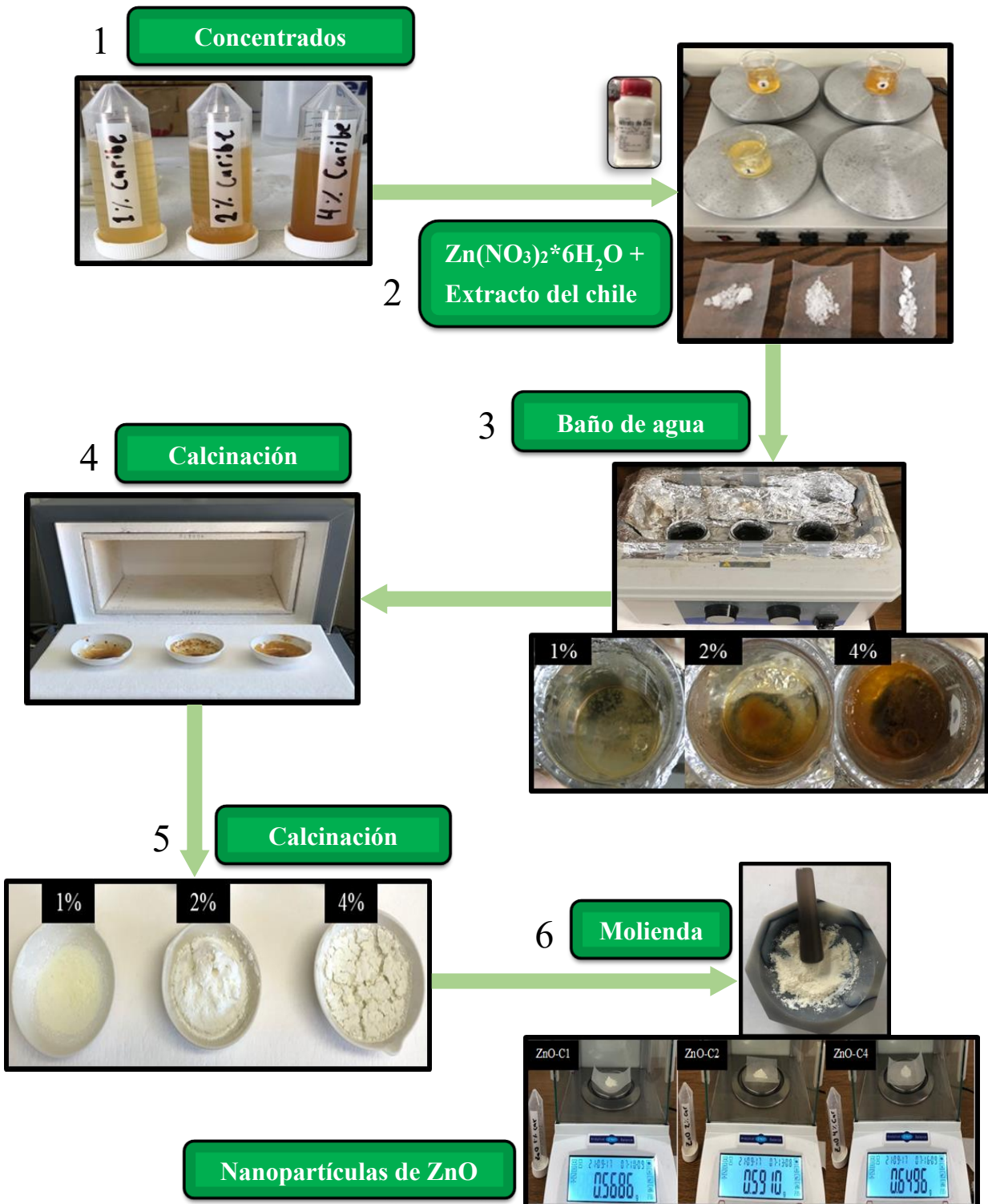


Figura 7. Diagrama de preparación de nanopartículas de ZnO.

## **2.4. Caracterización**

Para la caracterización de los materiales obtenidos se utilizaron diversas técnicas. Se utilizó Espectroscopia Infrarrojo por Transformada de Fourier, para obtener la frecuencia de grupos químicos funcionales en el extracto y las nanopartículas obtenidas; Difracción de Rayos X, como análisis de la estructura cristalina y el tamaño de cristal; Microscopia Electrónica de Barrido para estudio de morfología; Espectroscopia de Energía Dispersa, para analizar la composición de los elementos químicos presentes; mientras que la evaluación de actividad fotocatalítica y banda prohibida, se utilizó Espectroscopia Ultravioleta-Visible (UV-vis). Para el análisis de los datos obtenidos de las diferentes técnicas se utilizaron los softwares OriginPro Graphing and Analysis y Microsoft Excel.

### **2.4.1. Espectroscopia Infrarrojo por Transformada de Fourier**

Se utilizó un Espectrofotómetro de Infrarrojo Spectrum Two, Perkin Elmer, con detección directa en modalidad de transmitancia y resolución de  $0.5\text{ cm}^{-1}$ , en un rango de número de onda de 4000 a  $400\text{ cm}^{-1}$ . Las muestras de ZnO se expusieron individualmente al espectrofotómetro a temperatura de  $20\text{ }^{\circ}\text{C}$  y se adquirieron los espectros FTIR-ATR utilizando el software Spectrum in Lab versión 6.0.

### **2.4.2. Difracción de Rayos X (XRD)**

Se usó un difractómetro de rayos X Bruker D2-Phaser, con radiación de Cu K- $\alpha$  a una longitud de onda de  $1.5406\text{ \AA}$ , se trabajó a 30 kV, 10 mA en el intervalo de  $2\theta$  de  $10\text{-}70^{\circ}$  con tamaño de paso de  $0,02^{\circ}$  y tiempo de recuento de 1 s/paso.

### **2.4.3. Microscopia Electrónica de Barrido (MEB)**

Las muestras de ZnO se examinaron en un microscopio JEOL JSM-6510LV, con voltajes de aceleración de 1 a 30kV, filamentos de tungsteno, detector de electrones retro dispersados, resolución máxima de 5 nm en modo de alto vacío con electrones secundarios, que posee aumentos de 30x a 300.000x, además, está acoplado a un detector de rayos X para análisis químico por energía dispersiva (EDS) marca OXFORD con una resolución de 137 eV.

#### 2.4.4. Espectroscopia Ultravioleta-visible (UV-Vis)

Se realizaron barridos en celdas de cuarzo a longitudes de onda entre 190 y 800 nm en un espectrofotómetro Perkin Elmer UV/VIS Lambda 365.

#### 2.5. Actividad fotocatalítica

Para la evaluación de la actividad fotocatalítica de las muestras de ZnO biosintetizadas se prepararon soluciones individuales de 50 ml de Azul de Metileno (AM), Rodamina B (RdB) y Naranja de Metilo (NM), con una concentración de 15mg/L (15 ppm), las cuales se les añadieron 50 mg de nanopartículas de ZnO, en este sentido la degradación se realizó en dos partes: en la primera parte, la solución colorante/fotocatalizador estuvo en agitación constante durante 30 min en oscuro, llegando a un equilibrio de absorción-desorción, mientras que en la segunda parte se mantuvieron en agitación constante donde se expusieron a radiación de luz ultravioleta con una lámpara UV de 10W de potencia (Figura 8) y luz solar según sea el caso de estudio (Figura 9).

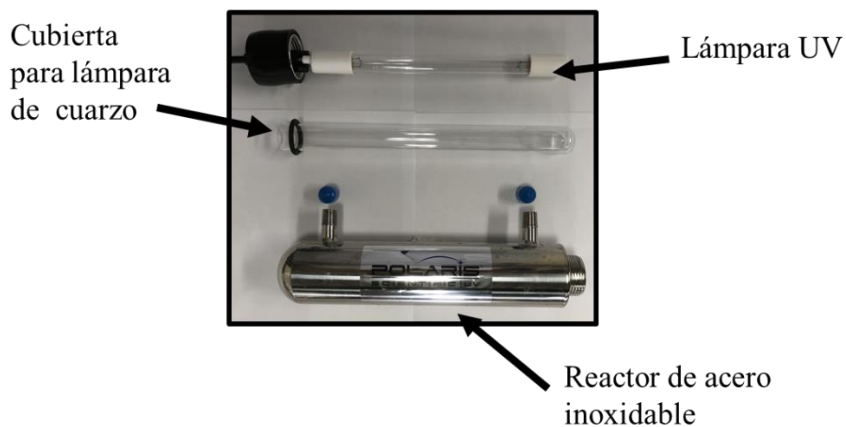


Figura 8. Partes del reactor utilizado en la degradación UV.

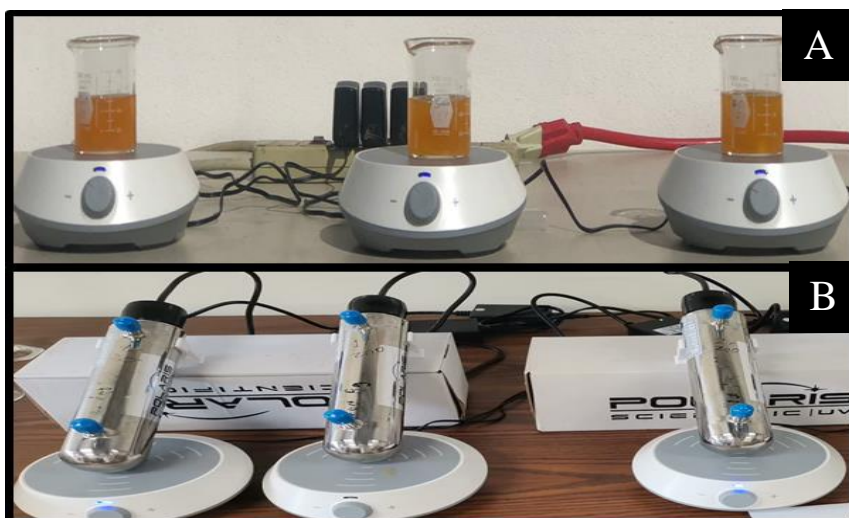


Figura 9. Ejemplo representativo de degradación con radiación solar (A) y UV (B).

Para llevar a cabo la medición de concentración de los colorantes se tomaron alícuotas de 2 ml cada 10 minutos durante los primeros 60 minutos, después de ese tiempo las alícuotas fueron tomadas cada 30 minutos hasta 180 minutos (Figura 10). *Figura 10. Ejemplo representativo de alícuotas tomadas durante la degradación del colorante azul de metileno.* Las alícuotas se analizaron por medio de Espectroscopia de UV-Vis, lo cual se monitorearon los picos de absorción característicos de cada colorante: 664 nm – azul de metileno, 464 nm – naranja de metilo y 553 nm – Rodamina B. La fórmula que describe la degradación es:

$$\% \text{ de fotodegradación} = (C_0 - C_t) / C_0 * 100 \quad (9)$$

donde  $C_0$  es la concentración inicial del colorante y  $C_t$  es la concentración del colorante en diferentes intervalos de tiempo, donde se gráfica la intensidad de absorción contra concentración de los colorantes (I vs C) [110].

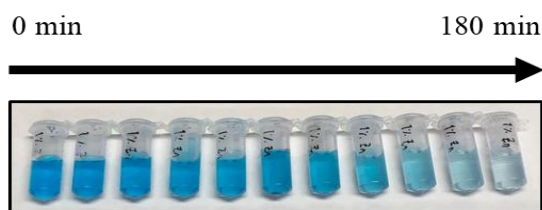


Figura 10. Ejemplo representativo de alícuotas tomadas durante la degradación del colorante azul de metileno.

## 2.6. Diseño experimental

Con el objetivo de obtener la mayor información requerida y la máxima eficiencia en el experimento de degradación fotocatalítica de los colorantes AM, NM y RB, en presencia de las muestras ZnO-C1, ZnO-C2 y ZnO-C4, se realizó un diseño experimental factorial mixto ( $2^k$ ) utilizando Minitab, para investigar todas las combinaciones posibles entre los niveles de los factores de concentración utilizada en la síntesis de las nanopartículas (1, 2 y 4 por ciento en peso), tipo de radiación (UV y SOL) y colorantes (AM, NM y RB) en su degradación, en base al proceso de degradación fotocatalítica (Tabla 6).

Tabla 6. Información del factor.

Factor	Niveles	Valores
Radiación	2	UV, SOL
Concentración	3	1, 2, 4
Colorante	3	AM, NM, RB

En una combinación de cada uno de los niveles de cada factor independiente con cada uno de los niveles de los demás, las combinaciones posibles con tres replicas fueron de 54 corridas totales, lo cual, cada una de las combinaciones se convierte en una condición para el experimento, como se muestra en el resumen de diseño (Tabla 7).

Tabla 7. Resumen de diseño.

Factores:	3	Replicas:	3
Corridas base:	18	Corridas totales:	54
Bloques básicos:	1	Bloques totales:	1

Número de niveles: 2, 3, 3

CAPÍTULO III

**RESULTADOS Y DISCUSIONES**

## CAPÍTULO III. RESULTADOS Y DISCUSIONES

### 3.1. Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier - FTIR-ATR

Se identificaron los grupos funcionales químicos que están presentes en el extracto del pericarpio de *Capsicum annuum L* variante Chile Caribe y en las muestras biosintetizadas de ZnO, se estudiaron las señales obtenidas en el espectro FTIR-ATR, como se ve en la Figura 11, podemos apreciar el espectro infrarrojo del pericarpio seco de *Capsicum annuum L*, variante Chile Caribe, donde es comparado con los espectros infrarrojos de las muestras obtenidas del extracto a diferentes concentraciones (1%, 2% y 4%).

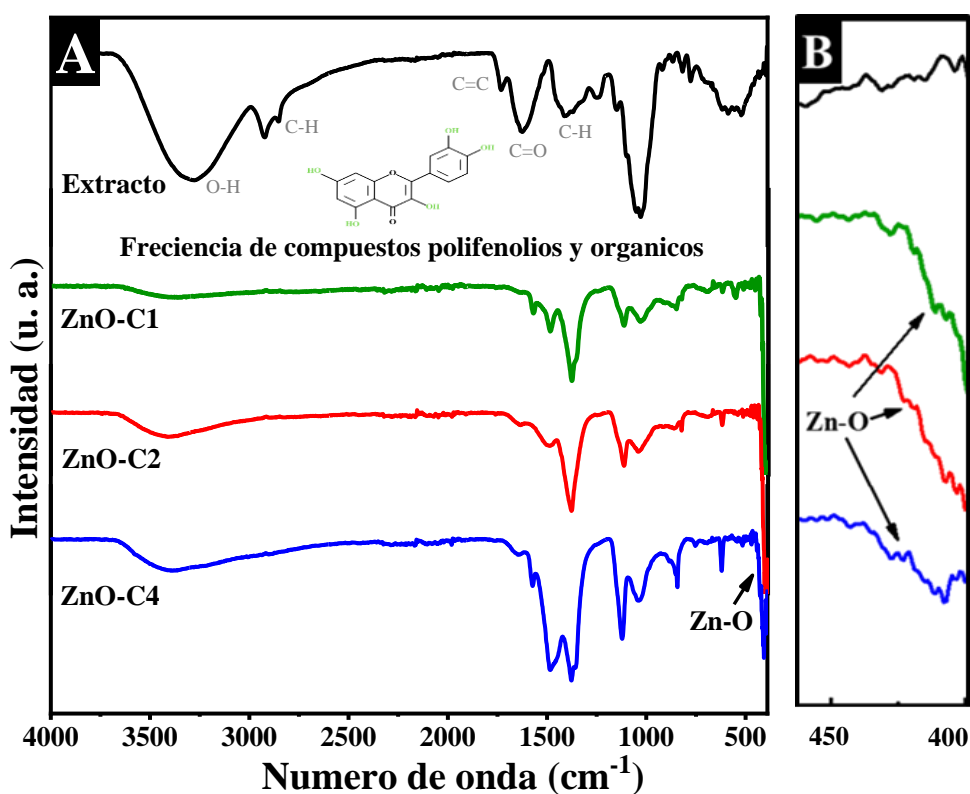


Figura 11. Espectro FTIR - ATR del pericarpio seco de *Capsicum annuum L*. y las muestras biosintetizadas de ZnO (A) y región infrarroja centrada entre 450 a 400  $\text{cm}^{-1}$  donde aparece la vibración del enlace Zn-O (B).

Analizando los espectros a detalle, podemos observar que en todos los espectros FTIR de las nanopartículas de ZnO con diferente concentración utilizada en la síntesis, muestran una banda a 421  $\text{cm}^{-1}$ , característica y atribuible a la vibración de flexión del ZnO, lo cual confirma su formación. En un trabajo similar Khan y colaboración, reportaron resultados similares mostrando

una banda infrarroja de la vibración del enlace Zn-O a 418  $\text{cm}^{-1}$  [111]; Thema y colaboración registraron la vibración de flexión de Zn-O a 495  $\text{cm}^{-1}$  [112]; En otro trabajo similar Selim y colaboración, reportaron la banda característica del enlace Zn-O a 442  $\text{cm}^{-1}$  [113]; En los trabajos comparados se han utilizado una fuente verde para mediar la síntesis de nanopartículas de ZnO, esta fuente dependiendo de la composición química han hecho variar la aparición de la banda característica del ZnO en FTIR aunque han aparecido en un rango comparable. En este sentido, debido a la alta intensidad mostrada en los espectros infrarrojos del enlace Zn-O podemos concluir una alta cristalinidad de las nanopartículas de ZnO.

También, se logran apreciar bandas a 3295  $\text{cm}^{-1}$  (H-H, O-H, tensión) 2921  $\text{cm}^{-1}$  (C-H tensión) atribuibles a la presencia de agua y fenoles; así como también se aprecian otras bandas a 1733  $\text{cm}^{-1}$  (C=O), 1625  $\text{cm}^{-1}$  (C=C tensión, aromáticos), 1403  $\text{cm}^{-1}$  (C-H, flexión) y 1028  $\text{cm}^{-1}$  (C-H, flexión aromáticos) que son atribuibles a la frecuencia de grupos asociados a flexiones y tensiones de grupos aromáticos (Tabla 8). Estas señales son atribuidas a los grupos funcionales presentes en el fruto seco de *Capsicum annuum L.* variante Chile Caribe, donde también se pueden observar en los espectros de las tres muestras (ZnO-C1, ZnO-C2 y ZnO-C4) señales similares con variación en la intensidad, apreciándose que en un aumento de la concentración en el proceso de síntesis más intensa es la señal FTIR, indicando la presencia de los compuestos fitoquímicos del extracto de Chile Caribe.

Tabla 8. Señales atribuibles a los grupos funcionales presentes en el espectro FTIR del extracto del pericarpio de *Capsicum annuum L.* variante Chile Caribe.

Numero de onda ( $\text{cm}^{-1}$ )	3295	2921	1733	1625	1403	1028	421
Enlaces	O-H	C-H	C=O	C=C	C-H	C-N	Zn-O

### 3.2. Difracción de Rayos X - DRX

Se identificó la estructura cristalina de las nanopartículas de ZnO a partir de los difractogramas que se muestran en la Figura 12, lo cual se obtuvieron a partir de difracción de rayos X. Los patrones de difracción de rayos X mostraron picos de difracción en los valores  $2\theta$  de  $31.80256^\circ$ ,  $34.45635^\circ$ ,  $36.28301^\circ$ ,  $47.57077^\circ$ ,  $56.62228^\circ$ ,  $62.88215^\circ$ ,  $66.42^\circ$ ,  $67.93^\circ$  y  $69.15^\circ$ ; indexados a los planos (1 0 0), (0 0 2), (1 0 1), (1 0 2), (1 1 0), (1 0 3), (2 0 0), (1 1 2) y (2 0 1), respectivamente, estos se ajustan a la estructura cristalina hexagonal tipo Wurtzita, que es peculiar del material ZnO a escala nanométrica, basado en la carta cristalográfica JCPDS: 36-1451 [114]. También se aprecian otras señales, que se ajustan a la fase de KCl [115], [116] debido a que en la composición química de *Capsicum annuum L.* variante Chile Caribe, hay presencia de Potasio (K) y Cloro (Cl) [117].

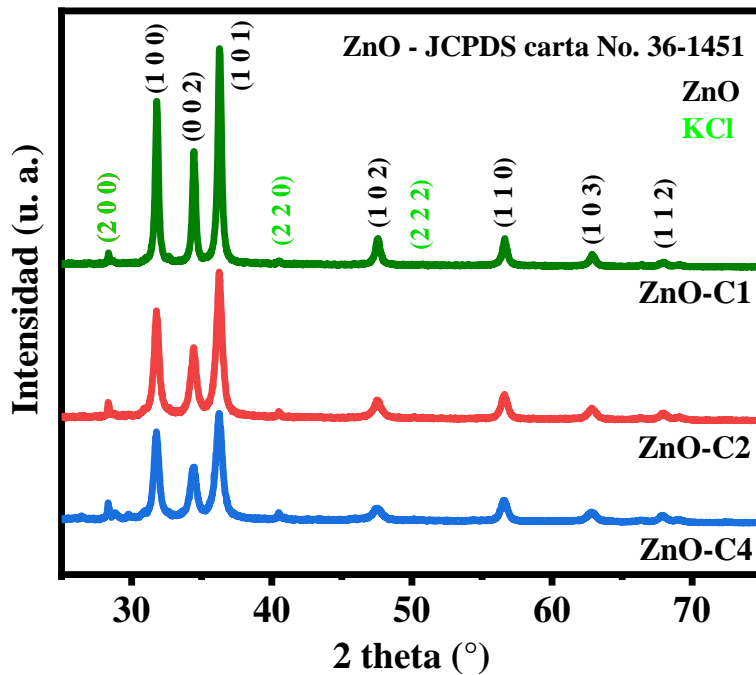


Figura 12. Patrón DRX de las muestras de ZnO.

Se calculó el tamaño del cristal usando la ecuación de Debye-Scherrer (Ecuación. 10), donde  $\tau$  es el tamaño promedio de los cristales,  $K$  es un valor adimensional (constante aproximadamente igual a 0.9),  $\lambda$  es la longitud de onda de los rayos X,  $\beta$  es el ancho completo a la mitad de la intensidad máxima (FWHM) y  $\theta$  es el ángulo de Bragg [118]. Los resultados de tamaños de cristales a partir

de los difractogramas DRX fueron 23.35, 14.71 y 13.99 nm para ZnO-C1, ZnO-C2 y ZnO-C4, respectivamente (Tabla 9).

$$\tau = (K\lambda) / (\beta \cos\theta) \quad (10)$$

Tabla 9. Tamaño de cristalito de las muestras biosintetizadas de ZnO.

Muestra	Picos	2 theta (°)	FWHM	Tamaño de cristalito (nm)	Tamaño medio (nm)
<b>ZnO-C1 (1%)</b>	1	31.80	0.32489	26.57	23.35
	2	34.45	0.34192	25.42	
	3	36.28	0.37136	23.53	
	4	47.57	0.46399	19.55	
	5	56.62	0.44522	21.18	
	6	62.88	0.40782	23.86	
<b>ZnO-C2 (2%)</b>	1	31.78	0.53167	16.23	14.71
	2	34.42	0.70823	12.27	
	3	36.25	0.61828	14.13	
	4	47.54	0.74467	12.18	
	5	56.59	0.57404	16.42	
	6	62.84	0.5708	17.04	
<b>ZnO-C4 (4%)</b>	1	31.77	0.53247	16.21	13.99
	2	34.41	0.74981	11.59	
	3	36.23	0.68827	12.69	
	4	47.52	0.8497	10.67	
	5	56.57	0.56929	16.56	
	6	62.82	0.59939	16.23	

Se tomaron las señales más intensas en los espectros DRX para el cálculo de tamaño medio de cristalito, observamos que de los valores de tamaño de cristalito que se indican en la Tabla 9, se puede concluir que el valor de tamaño de cristalito varía dependiendo la dirección de los planos considerados, lo que indica que presenta diferentes deformaciones con respecto a los diferentes planos cristalográficos.

En una comparación entre los difractogramas de las nanopartículas de ZnO sintetizadas (Figura 12), se observa que entre menos concentración de extracto utilizado en la síntesis, los picos de difracción son más definidos y estrechos como se ve en el patrón de difracción de la muestra ZnO-C1, esto concluye que posee una estructura cristalina buena; en cambio, en los difractogramas de las muestras con mayor concentración ZnO-C2 y ZnO-C4, observamos intensidad más baja y

ligeramente más anchas en los picos de difracción, esto nos puede indicar disminución en los tamaños de los cristales y al aumento de elementos presentes del extracto de la fuente natural, lo cual, estos resultados pueden atribuirse a que la cantidad de concentración utilizada para el proceso de síntesis de las nanopartículas influyo en el tamaño y la cristalinidad de los cristales..

En una comparación con la literatura de trabajos similares para el cálculo de tamaño de cristalito a partir de la formula Debye-Scherrer (Ecuación 10), Sundrarajan y colaboración, obtuvieron un tamaño de cristalito con la estructura hexagonal tipo wurtzita del ZnO con valores de 26 nm [119]; Chaudhuri y Lalit, en la síntesis de ZnO obtuvieron valores de tamaño de cristalito de 12 nm utilizando el mismo método de cálculo [120]; En este sentido, Ramesh y colaboración, obtuvieron en tamaño de cristalito de nanopartículas de ZnO alrededor de 29 nm [121]; lo cual el presente trabajo obtuvo un rango de tamaño de cristalito entre 14 nm y 23 nm dependiendo la concentración utilizada en la síntesis de nanopartículas, indicando resultados considerables.

### 3.3. Microscopia Electrónica de Barrido y Espectroscopia de Energía Dispersiva – MEB/EDS

En la Figura 13, se muestran los estudios MEB de las nanopartículas biosintetizadas a partir del pericarpio de *Capsicum annuum L.* variante Chile Caribe. Se obtuvieron micrografías para las nanopartículas obtenidas de ZnO en una escala de 10 y 5 micrómetros.

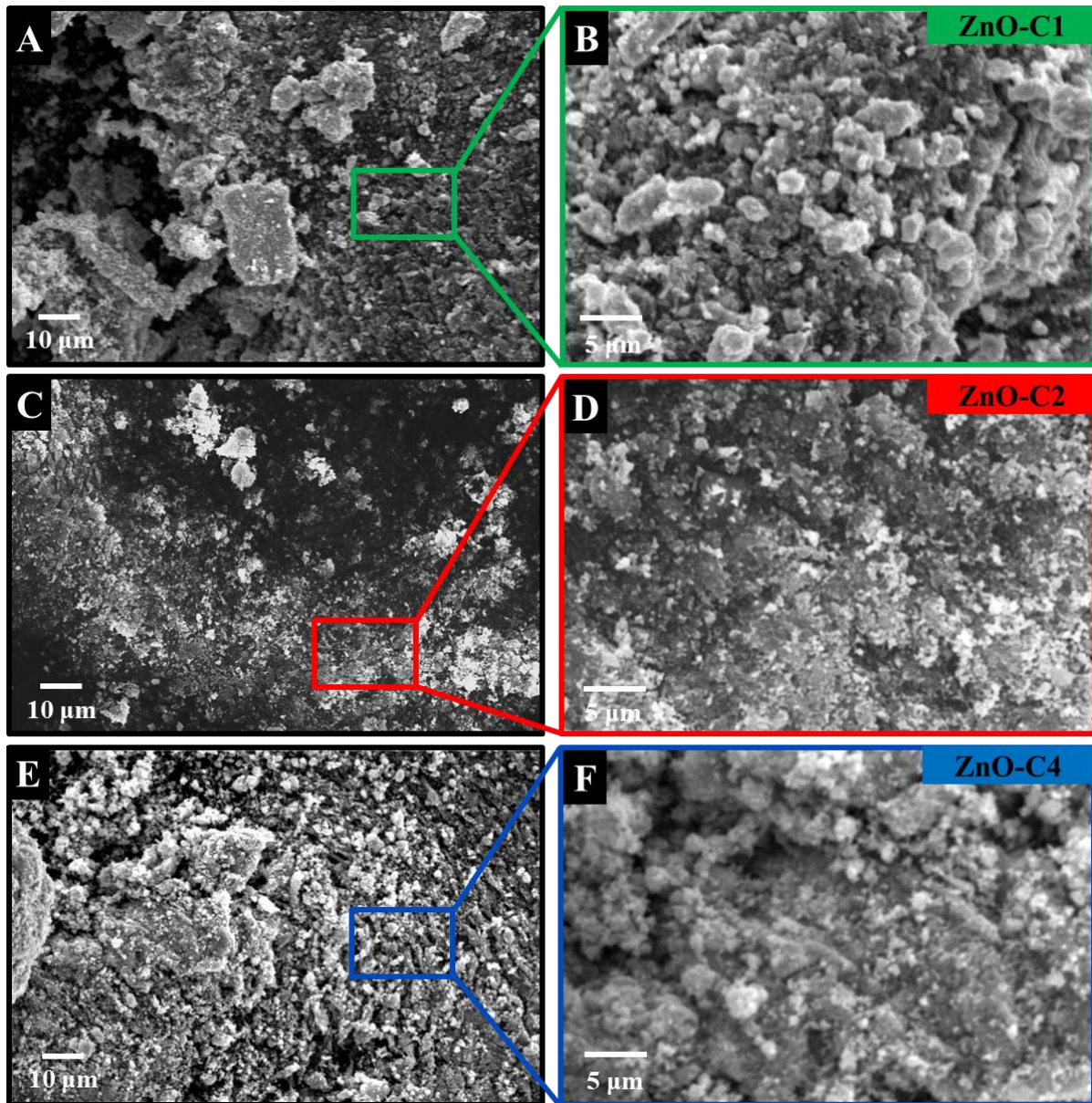


Figura 13. Estudio MEB, micrografías en escalas de 10 y 5 micrómetros de las muestras de ZnO.

En las micrografías de las muestras sintetizadas de ZnO (ZnO-C1, ZnO-C2 y ZnO-C4, Figura 13) se observan conglomerados con formas semiesféricas irregulares aproximadamente de tamaños menores a 5 micrómetros, donde se puede llegar a registrar cierta tendencia en los tamaños de conglomerados, dichos conglomerados resultaron ser mayores los tamaños a menor concentración y se presentaron conglomerados de menor tamaño a mayor concentración del extracto de *Capsicum annuum L.* variante Caribe utilizada en el proceso de síntesis del ZnO.

En este sentido, también se obtuvo un análisis de los elementos presentes (EDS) en las muestras (Figura 14), con esta técnica de caracterización obtuvimos los valores en porcentaje en peso (W%) de cada uno de los elementos químicos; las muestras biosintetizadas ZnO-C1, ZnO-C2 y ZnO-C4, manifiestan una composición elemental similar que predominan el Zn y O, analizando a detalle el % que reporta el análisis elemental, hay más Zn que O, lo cual se asume que hay más átomos de Zn, lo que indicaría que hay defectos en las vacancias de oxígeno, además, aparecen los elementos C, Cl y K en cantidades pequeñas que también aplicarían como impurezas para las propiedades optoelectrónicas de las muestras [122]; se observa que cuando se eleva la concentración del extracto se da una ligera variación en los elementos de Cl y K, debido a que la presencia de estos elementos se atribuye a la composición del extracto *Capsicum annuum L.* variante Chile Caribe, que por la técnica de DRX también se confirma.

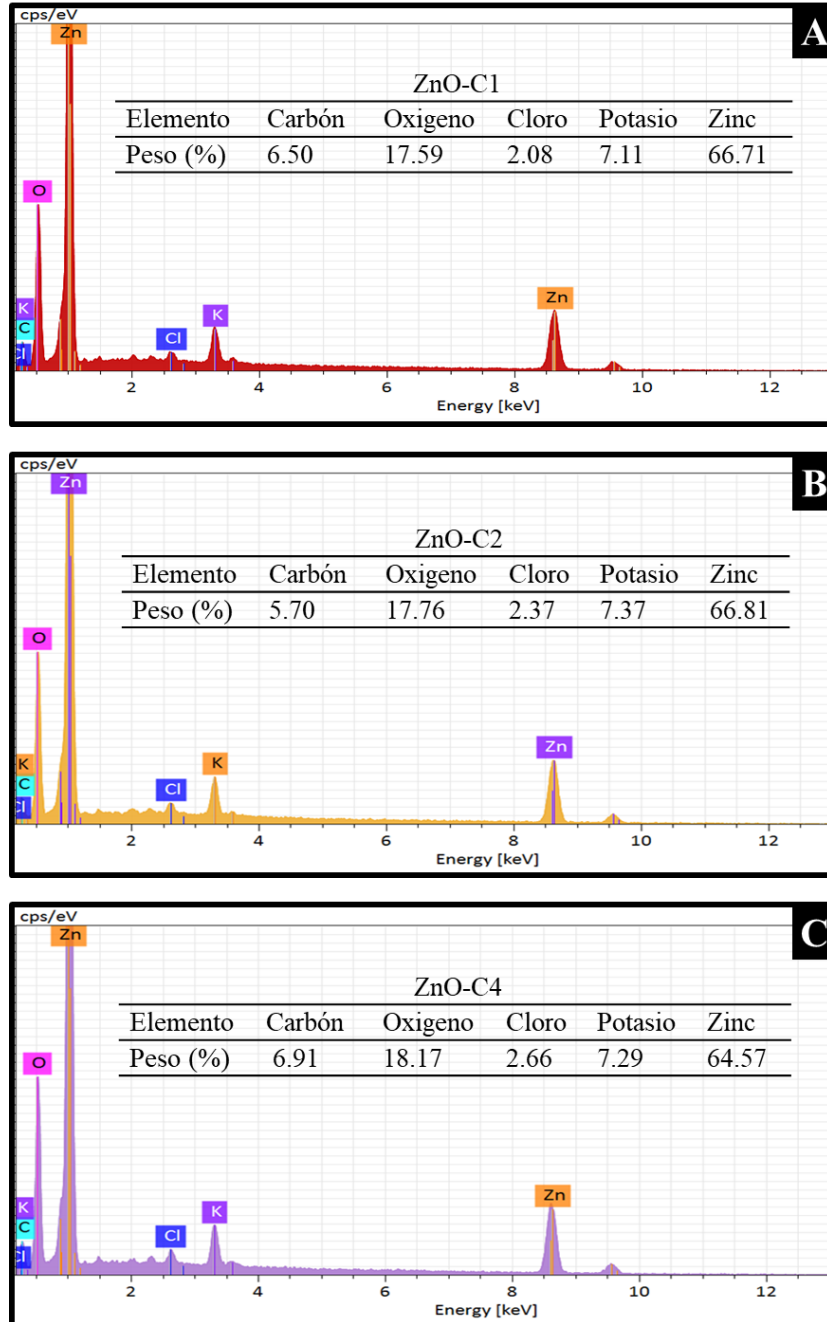


Figura 14. Análisis elemental de las muestras biosintetizadas ZnO-C1 (A), ZnO-C2 (B) y ZnO-C4 (C).

### 3.4. Espectros de reflectancia difusa UV-Vis - Banda prohibida

En la Figura 15, se analizan las muestras obtenidas mediante espectroscopia UV-Vis, observándose en el espectro de absorción, una señal notoria de absorbancia entre 350 y 400 nm, con los picos máximos de absorbancia a 372 nm, 369 nm y 365 nm, para las muestras ZnO-C1, ZnO-C2 y ZnO-C4, respectivamente, encontrándose en la región visible del espectro, que es característico del ZnO para esas regiones del espectro [123], Esto se debe a que la frecuencia de la radiación incidente resuena con la excitación colectiva de los electrones de conducción del ZnO, conocida como resonancia de plasmón superficial (RPS). Al observar una disminución en el valor máximo de absorbancia, considere que la posición de la banda RPS depende del tamaño de las nanopartículas y que se propaga a longitudes de onda más largas a medida que aumenta el tamaño promedio de las nanopartículas. [124], lo cual podemos confirmar con la técnica DRX que la muestra ZnO-C1 mostro el tamaño de cristalito promedio mayor y también se mostró la tendencia de que las señales varían la intensidad según la concentración utilizada en la síntesis, es decir la muestra ZnO-C4 es la que mayor intensidad presento debido a la mayor presencia de los compuestos polifenólicos de *Capsicum annuum L.* variante Chile Caribe.

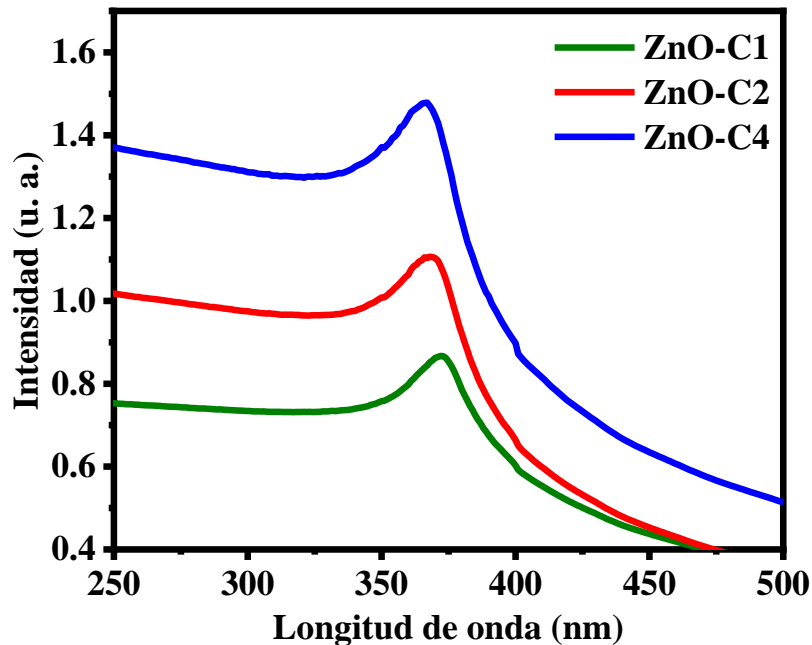


Figura 15. Espectro de absorción de las nanopartículas de ZnO con diferentes porcentajes de *Capsicum annuum L* variante Chile Caribe.

Utilizando el modelo de TAUC, se calculó la energía de banda prohibida a partir de los espectros UV-Vis. El modelo relaciona la energía del fotón incidente con el coeficiente de absorción con la siguiente ecuación:

$$\alpha(\nu)h\nu = K(h\nu - E_g)^n \quad (11)$$

Donde  $E_g$  es la energía de la banda prohibida,  $h\nu$  es la energía del fotón incidente,  $K$  es una constante y  $\alpha(\nu)$  es el coeficiente de absorción que puede definirse mediante la ley de Beer-Lambert [125]. El exponente  $n$  de la ecuación anterior depende del tipo de transición y el material. En el caso de estas nanopartículas de ZnO, el valor de  $n$  es de  $\frac{1}{2}$  debido a que se da una transición permitida directa [126]. Los valores obtenidos para la banda prohibida fueron 3.05, 3.11, 3.13 eV para ZnO-C1, ZnO-C2 y ZnO-C4, como se muestra en la Figura 16 en los espectros de absorción A, B y C, respectivamente para las muestras de ZnO.

Los correspondientes resultados de energía de banda prohibida, están relacionados con transiciones electrónicas que se desarrolla entre la banda de valencia y la banda de conducción, que en la literatura se reporta hasta 3.4 eV para ZnO [127], en este caso la absorción cayó por debajo del máximo de absorción de la muestra ZnO-C1 ( $\lambda < 372$  nm) que para las de mayor concentración, ZnO-C2 ( $\lambda < 369$  nm) y ZnO-C4 ( $\lambda < 365$  nm), esto hace prever transiciones electrónicas que involucran defectos, que podrían ser asociadas a transiciones que involucran estados localizados correspondientes a los iones  $Zn^{2+}$  y  $O^{2-}$  y las impurezas no magnéticas [113], [128], como lo confirmaron los estudios EDS en la variación del % en los elementos. Además, dependiendo de donde se encuentre el borde de absorción, en una longitud de onda más baja o a la energía más alta, se refleja en la disminución del tamaño de la nanopartícula [129], es decir la muestra de 4% (ZnO-C4) mostro el tamaño de cristalito más pequeño como se confirma en los estudios DRX y la energía de banda prohibida más alta.

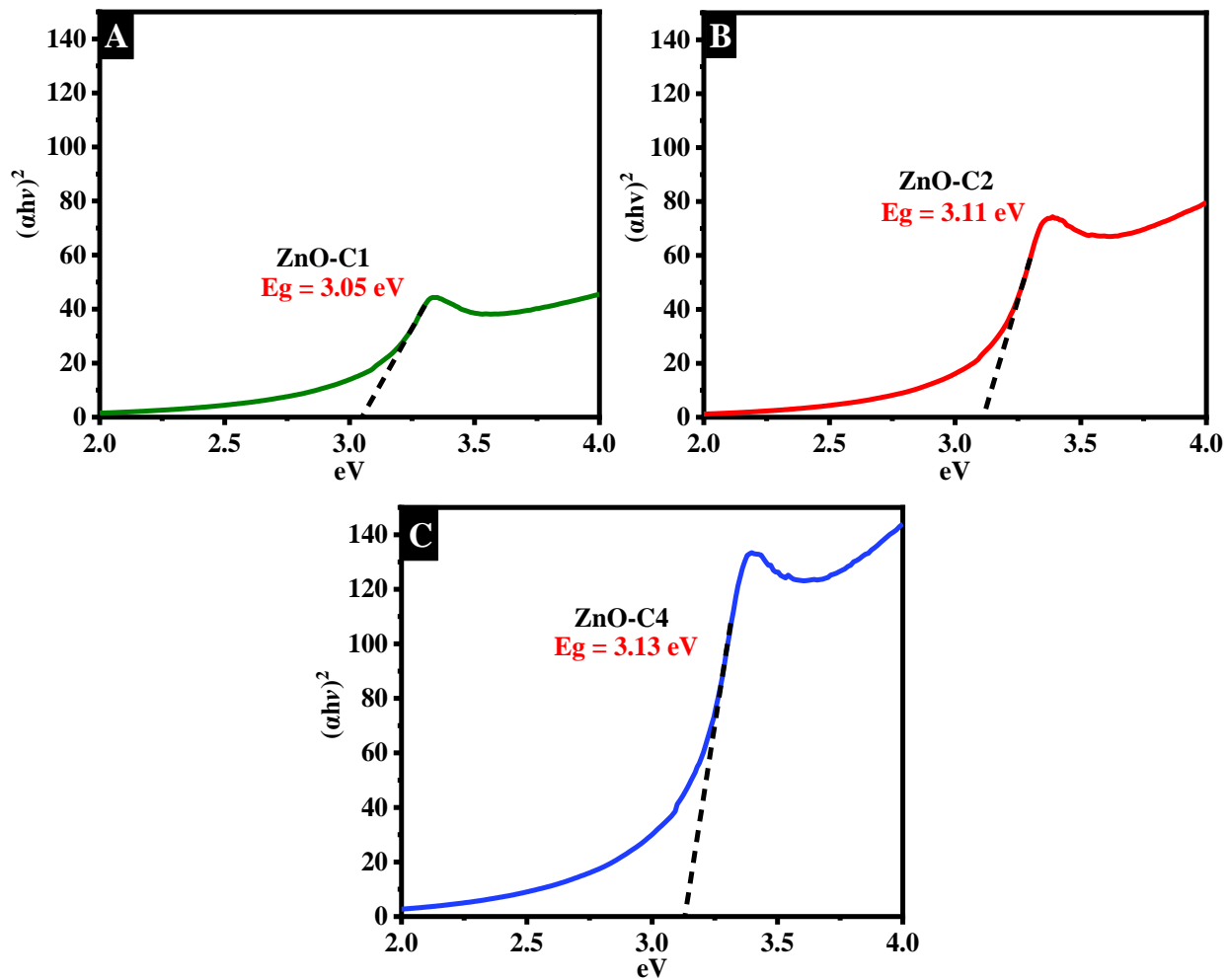


Figura 16. Determinación de la banda prohibida de las nanopartículas de ZnO biosintetizadas.

### 3.5. Actividad fotocatalítica

#### 3.5.1. Degradación fotocatalítica de Azul de Metileno con radiación UV y Solar

Se presentan los resultados de la degradación fotocatalítica de Azul de Metileno bajo radiación UV y Solar, con las nanopartículas de ZnO biosintetizadas a partir de *Capsicum annuum L.* variante Chile Caribe. La Figura 17, muestra la variabilidad de absorbancia UV-Vis del colorante en presencia de las nanopartículas ZnO-C1, ZnO-C2 y ZnO-C4 mediante avanza el tiempo, donde aparece la señal de absorción característica de Azul de Metileno (AM) a 664 nm [130].

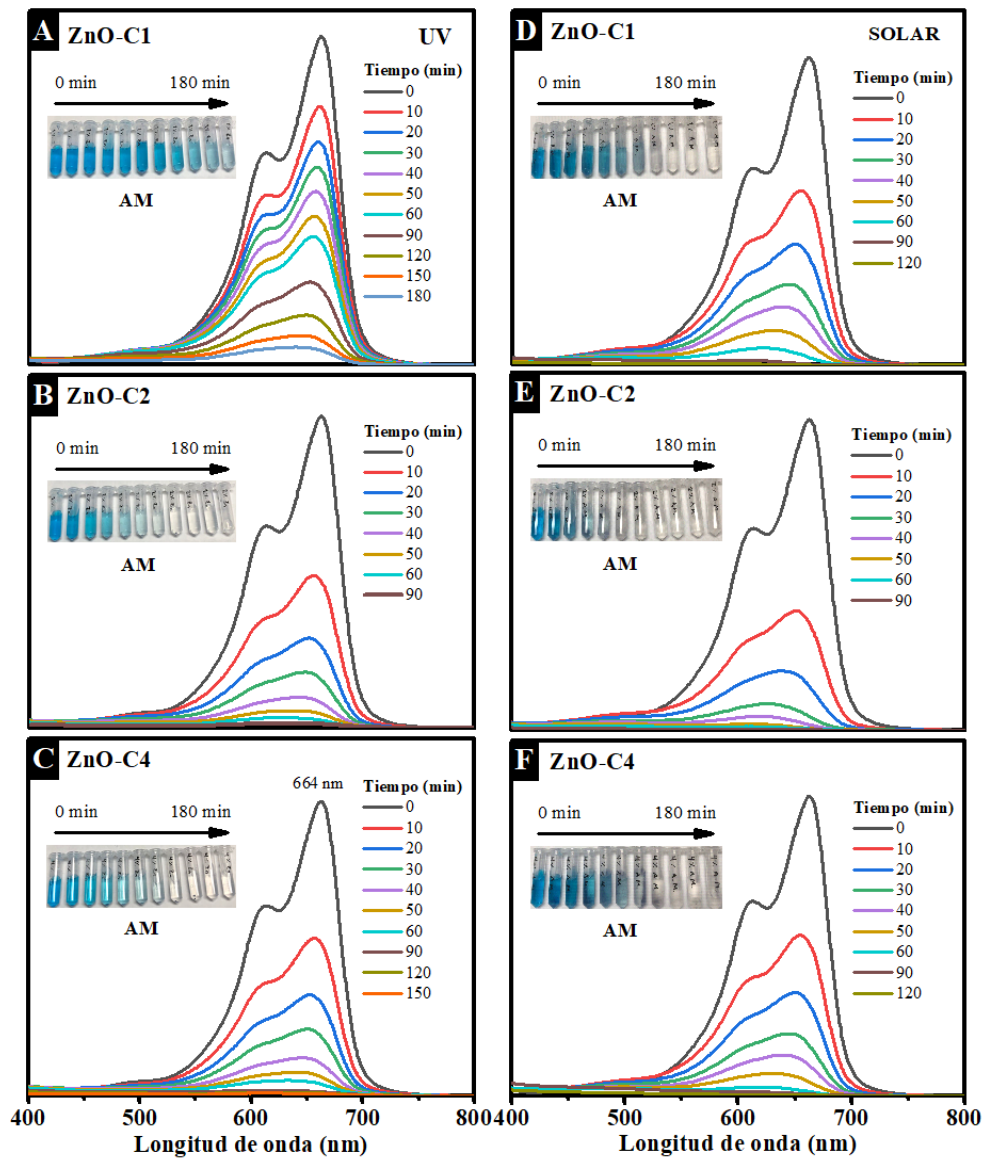


Figura 17. Espectros de absorción UV-Vis de degradación fotocatalítica de AM bajo radiación UV (A, B y C) y Solar (D, E y F), usando nanopartículas de ZnO biosintetizadas.

Bajo radiación UV (Figura 18), la muestra ZnO-C2 presento la mejor actividad fotocatalítica alcanzando arriba de 95% de degradación en 50 min, mientras que la muestra ZnO-C4 en el mismo tiempo de 50 min alcanzo 93% y la muestra ZnO-C1 le tomo el tiempo de reacción total de 180 min para obtener resultados similares con 95%.

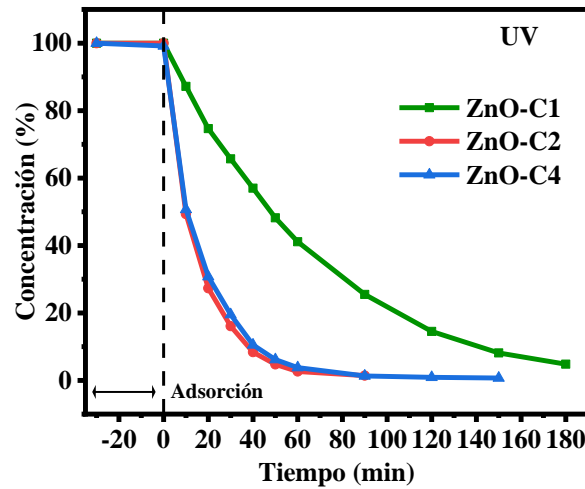


Figura 18. Degradación fotocatalítica de AM en porcentajes de concentración contra tiempo usando nanopartículas de ZnO biosintetizadas bajo radiación UV.

En el estudio bajo radiación solar (Figura 19), se mostraron mejores resultados de degradación fotocatalítica con el mismo comportamiento que el estudio con radiación UV, la muestra ZnO-C2, fue la que presento más degradación fotocatalítica, en 40 min logro obtener 98 % de degradación, mientras que las muestras ZnO-C1 y ZnO-C4 les tomo alrededor de 60 min alcanzar resultados similares con 97% y 98% de degradación, respectivamente.

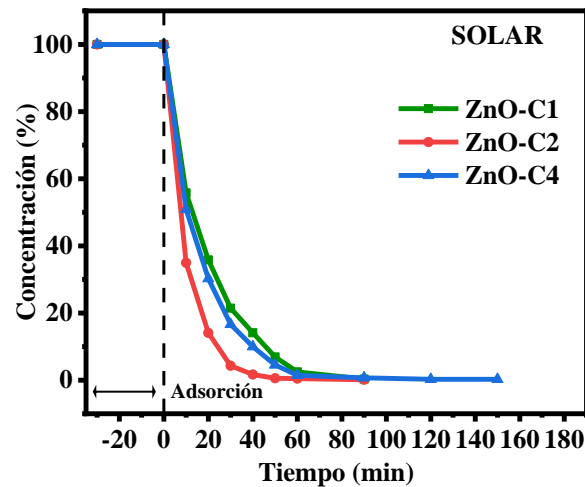


Figura 19. Degradación fotocatalítica de AM en porcentajes de concentración contra tiempo usando nanopartículas de ZnO biosintetizadas bajo radiación Solar.

En ambos casos de estudio (radiación UV y Solar) las muestras ZnO-C2 y ZnO-C4 alcanzaron a degradar 100 % el colorante Azul de Metileno en menos del tiempo de reacción total (180 min), como se muestra en las Figuras 18 y 19. Cabe destacar que las muestras sintetizadas de ZnO en degradación de AM con luz solar obtuvieron mejor resultado de degradación en comparación con radiación UV, además llegaron a degradar más rápido el colorante con menor tiempo de reacción para todas las muestras, siendo la mejor muestra la de 2% (ZnO-C2).

### 3.5.2. Degradación fotocatalítica de Naranja de Metilo con radiación UV y Solar

Se presentan los resultados de la degradación fotocatalítica del colorante industrial Naranja de Metilo bajo radiación UV y Solar, con las nanopartículas de ZnO biosintetizadas a partir de *Capsicum annuum L.* variante Chile Caribe. La Figura 20 muestra la variabilidad de absorbancia UV-Vis del colorante en presencia de las nanopartículas biosintetizadas mediante avanza el tiempo, donde aparece la señal de absorción característica de Naranja de Metilo (NM) a 464 nm [131].

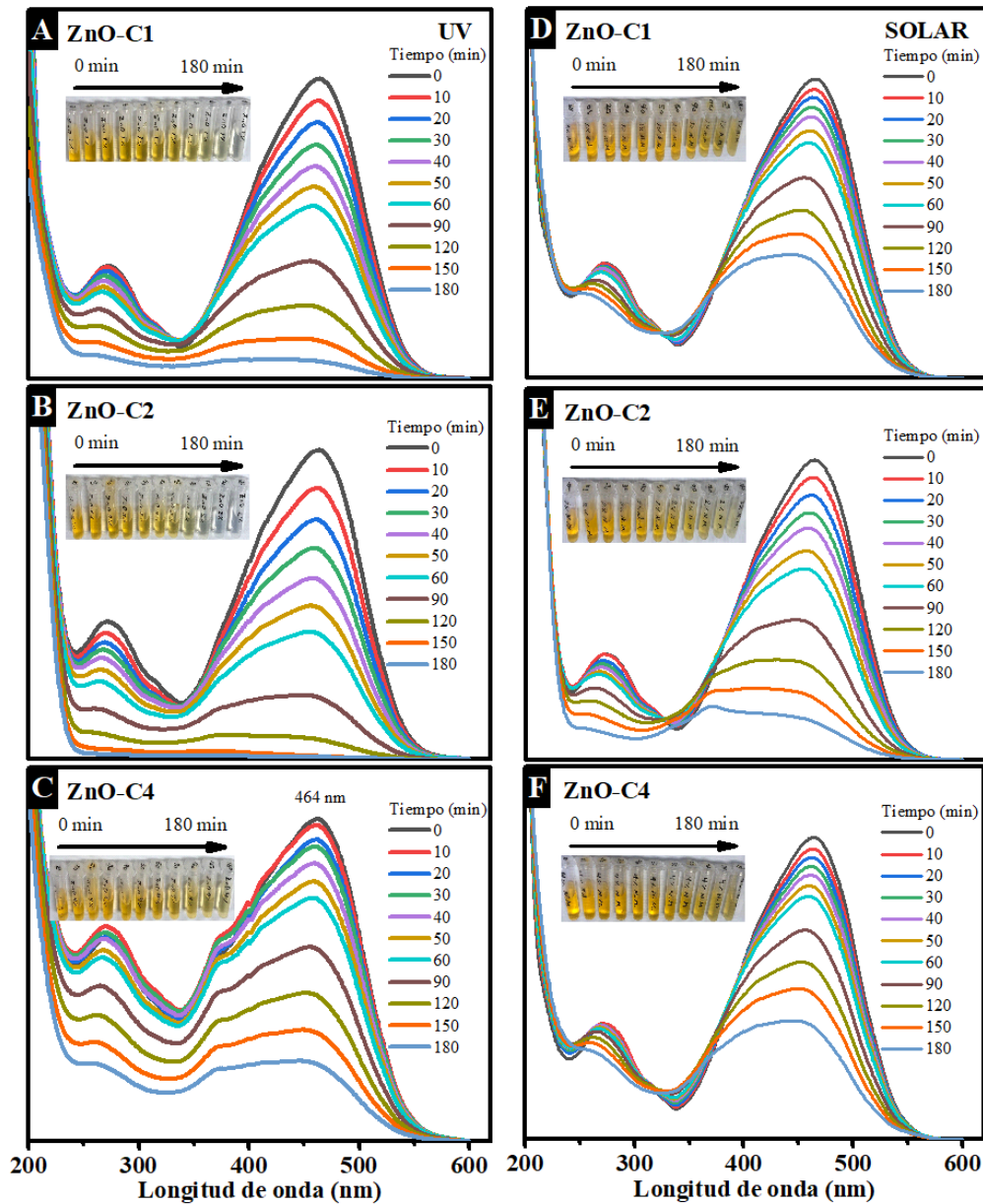


Figura 20. Espectros de absorción UV-Vis de degradación fotocatalítica de NM bajo radiación UV (A, B y C) y Solar (D, E y F), usando nanopartículas de ZnO biosintetizadas.

En el caso de estudio bajo radiación UV (Figura 21), la muestra ZnO-C2 alcanzó a degradar arriba de 92% de degradación fotocatalítica en el tiempo de 120 min, mientras que la muestra ZnO-C1 obtuvo 93 % de degradación en el tiempo total de reacción de 180 min y la muestra ZnO-C4 alcanzo a degradar 76 % en el mismo tiempo de 180 min.

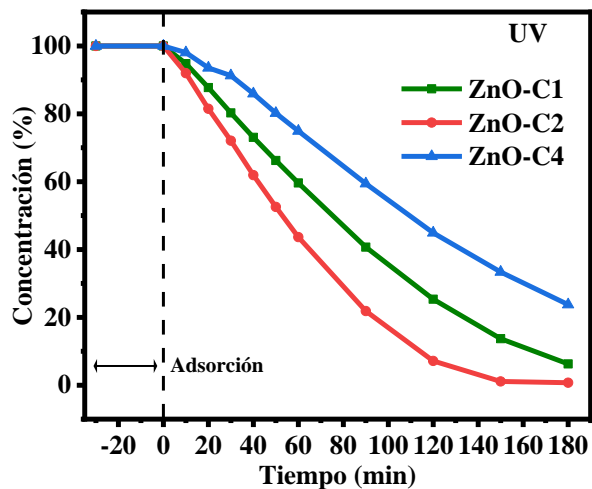


Figura 21. Degradación fotocatalítica de NM en porcentajes de concentración usando nanopartículas de ZnO biosintetizadas bajo radiación UV.

Por otro lado, en el caso de estudio bajo radiación solar (Figura 22), se observa el mismo comportamiento que el estudio bajo radiación UV, a diferencia a que se obtuvo menor degradación fotocatalítica, la muestra ZnO-C2 obtuvo 85 % de degradación en 180 min, mientras que las muestras ZnO-C1 y ZnO-C4 obtuvieron 57 % y 59 %, respectivamente, en el mismo tiempo.

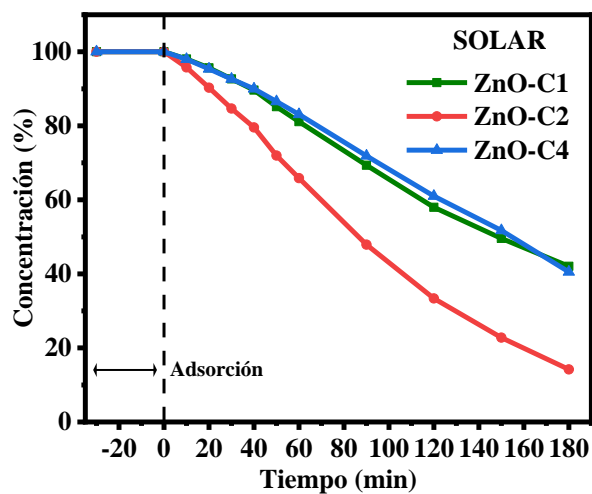


Figura 22. Degradación fotocatalítica de NM en porcentajes de concentración usando nanopartículas de ZnO biosintetizadas bajo radiación Solar.

Con este colorante, se observó que la muestra ZnO-C2 fue la que mejor eficiencia en porcentaje de degradación obtuvo en los dos casos de estudio (radiación UV y Solar), en comparación con las demás muestras que no alcanzaron resultados similares; cabe destacar que el estudio bajo radiación UV fue más eficiente en la degradación fotocatalítica que el estudio bajo radiación Solar, donde la muestra ZnO-C2 alcanzó a degradar casi completamente el colorante Naranja de Metilo con 99 % de degradación fotocatalítica bajo radiación UV en el tiempo total de reacción (180 min), como se puede observar en las Figuras 21 y 22.

### 3.5.3. Degradación fotocatalítica de Rodamina B con radiación UV y Solar

Se presentan los resultados de la degradación fotocatalítica del colorante industrial Rodamina B bajo radiación UV y Solar, con las nanopartículas de ZnO biosintetizadas a partir de *Capsicum annuum L.* variante Chile Caribe. La Figura 23 muestra la variabilidad de absorbancia UV-Vis del colorante en presencia de las nanopartículas biosintetizadas mediante avanza el tiempo, donde aparece la señal de absorción característica de RB a 554 nm [88].

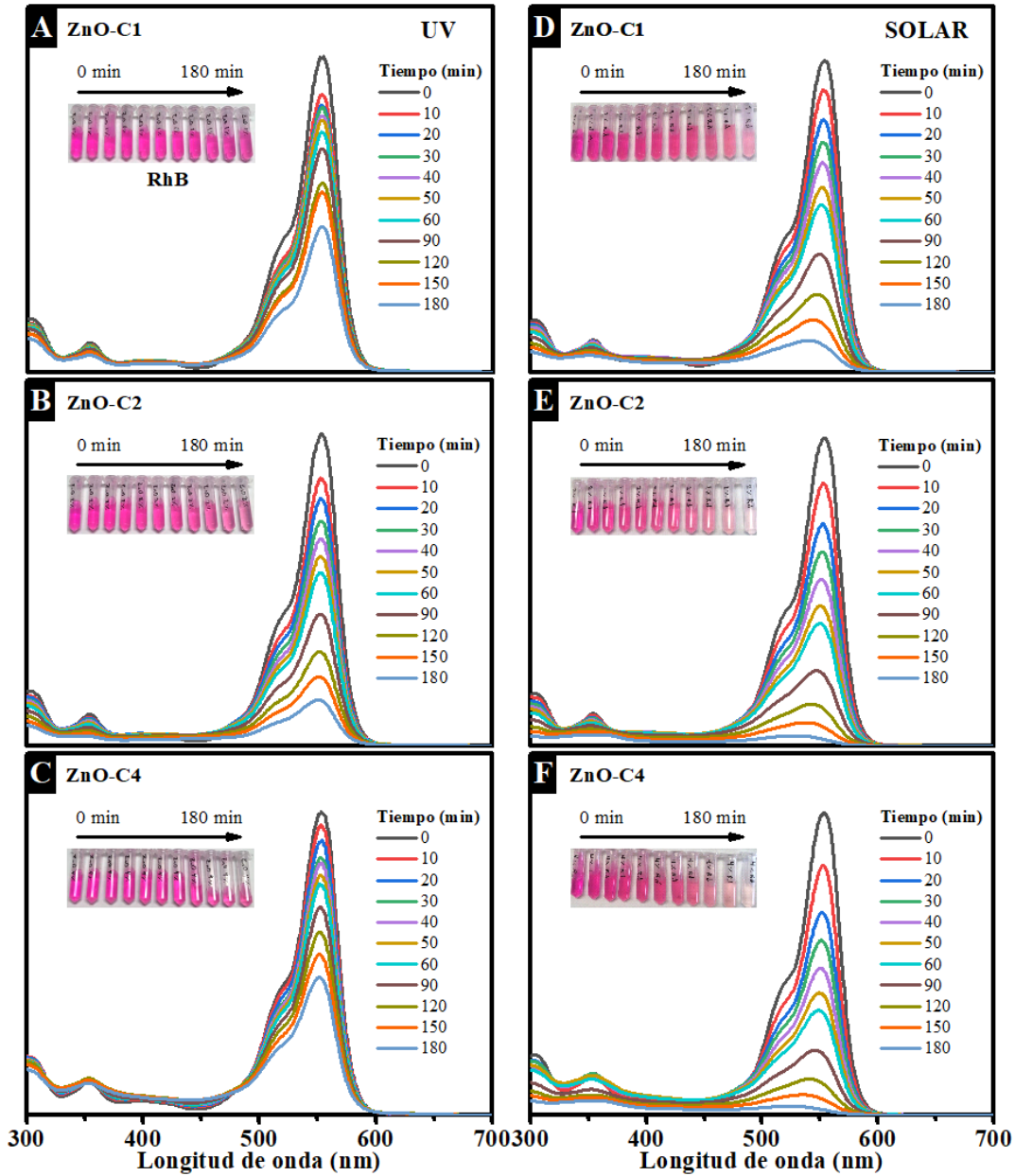


Figura 23. Espectros de absorción UV-Vis de degradación fotocatalítica de RB bajo radiación UV (A, B y C) y Solar (D, E y F), usando nanopartículas de ZnO biosintetizadas.

En el caso de estudio bajo radiación UV con este colorante (Figura 24), la muestra ZnO-C2 obtuvo arriba de 98 % de degradación en 180 min, siendo la que mejor resultado obtuvo de las tres muestras; en tanto, la muestra ZnO-C4 alcanzo a degradar alrededor de 97 % y la muestra ZnO-C1 obtuvo 91%, ambas muestras en el mismo tiempo de 180 min.

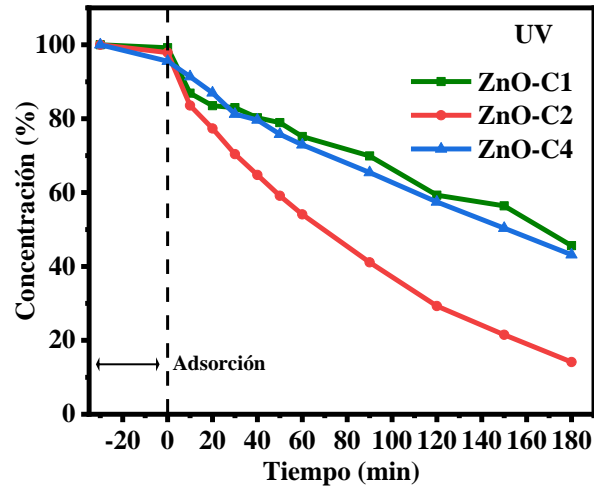


Figura 24. Degradación fotocatalítica de RB en porcentajes de concentración usando nanopartículas de ZnO biosintetizadas bajo radiación UV.

En cambio, en el estudio con radiación solar (Figura 25), presento un comportamiento similar, pero con mejor resultado en por ciento de degradación, mostrando 85 % de degradación la muestra ZnO-C2, mientras que las muestras ZnO-C1 y ZnO-C4, obtuvieron 54 % y 56 % de degradación, respectivamente, en el tiempo total de reacción de 180 min.

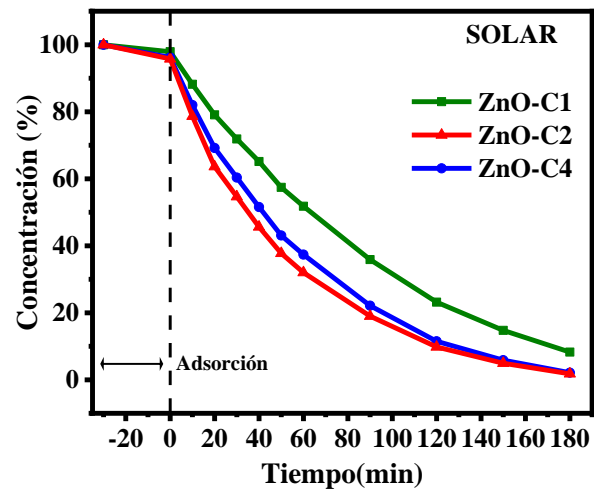


Figura 25. Degradación fotocatalítica de RB en porcentajes de concentración usando nanopartículas de ZnO biosintetizadas bajo radiación Solar.

En el estudio con este colorante en los diferentes casos de radiación (UV y Solar), se observó que la degradación fotocatalítica bajo radiación solar presento mejores resultados en comparación con bajo radiación UV. Cabe destacar que obtuvo un comportamiento similar en ambos casos de estudio, destacándose la muestra ZnO-C2 con mayor eficiencia en porcentaje de degradación mostrando una degradación 98 % bajo radiación solar y 85% bajo radiación UV, como se muestra en las Figuras 24 y 25.

### 3.6. Diseño experimental

En la Tabla 10 se muestran el análisis de varianza de las 54 combinaciones posibles entre los factores y niveles en base a la respuesta de degradación fotocatalítica del experimento, lo cual, se puede observar el cálculo de los efectos a partir de las respuestas de todos los experimentos, donde muestra el análisis de varianza de los factores; podemos observar la significancia en base al valor p en el nivel de 0.05 de los factores individuales, las interacciones de 2 términos y 3 términos, en este sentido el termino individual Colorante fue el que mostro mayor significancia estadística; mientras que en la interacción de 2 términos, fue entre Radiación y Colorante las más significativas; y la interacción de tres términos mostro un valor p de 0.013, lo cual nos indica que estadísticamente la interacción de los tres términos mostro significancia en la degradación fotocatalítica. En este sentido se corrobora este análisis con el diagrama de Pareto incluyendo todos los efectos y las interacciones de orden mayor mostrando los efectos más importantes en significancia, respectivamente (Figura 26). Como es más entendible y observable, en el diagrama de Pareto se logra observar a simple vista la significancia de los efectos, donde todos obtuvieron significancia, pero el termino colorante fue el que más mostro, siendo el término que más importancia tiene en la respuesta de degradación fotocatalítica con las nanopartículas de ZnO biosintetizadas a partir de *Capsicum annuum L.* variante Caribe.

Tabla 10. Análisis de Varianza.

<b>Fuente</b>	<b>GL</b>	<b>SC Sec.</b>	<b>Contribución</b>	<b>SC Ajust.</b>	<b>MC Ajust.</b>	<b>Valor F</b>	<b>Valor p</b>
Modelo	17	26198	86.98%	26198	1541.0	14.15	0.000
Lineal	5	18945	62.90%	18945	3789.1	34.78	0.000
Radiación	1	1557	5.17%	1557	1557.2	14.30	0.001
Concentración	2	1511	5.02%	1511	755.4	6.93	0.003
Colorante	2	15877	52.72%	15877	7938.7	72.88	0.000
Interacciones de 2 términos	8	5675	18.84%	5675	709.4	6.51	0.000
Radiación*Concentración	2	1636	5.43%	1636	818.2	7.51	0.002
Radiación*Colorante	2	2131	7.07%	2131	1065.3	9.78	0.000
Concentración*Colorante	4	1908	6.33%	1908	477.0	4.38	0.005
Interacciones de 3 términos	4	1577	5.24%	1577	394.3	3.62	0.014
Radiación*Concentración*Colorante	4	1577	5.24%	1577	394.3	3.62	0.014
Error	36	3922	13.02%	3922	108.9		
Total	53	30119	100.00%				

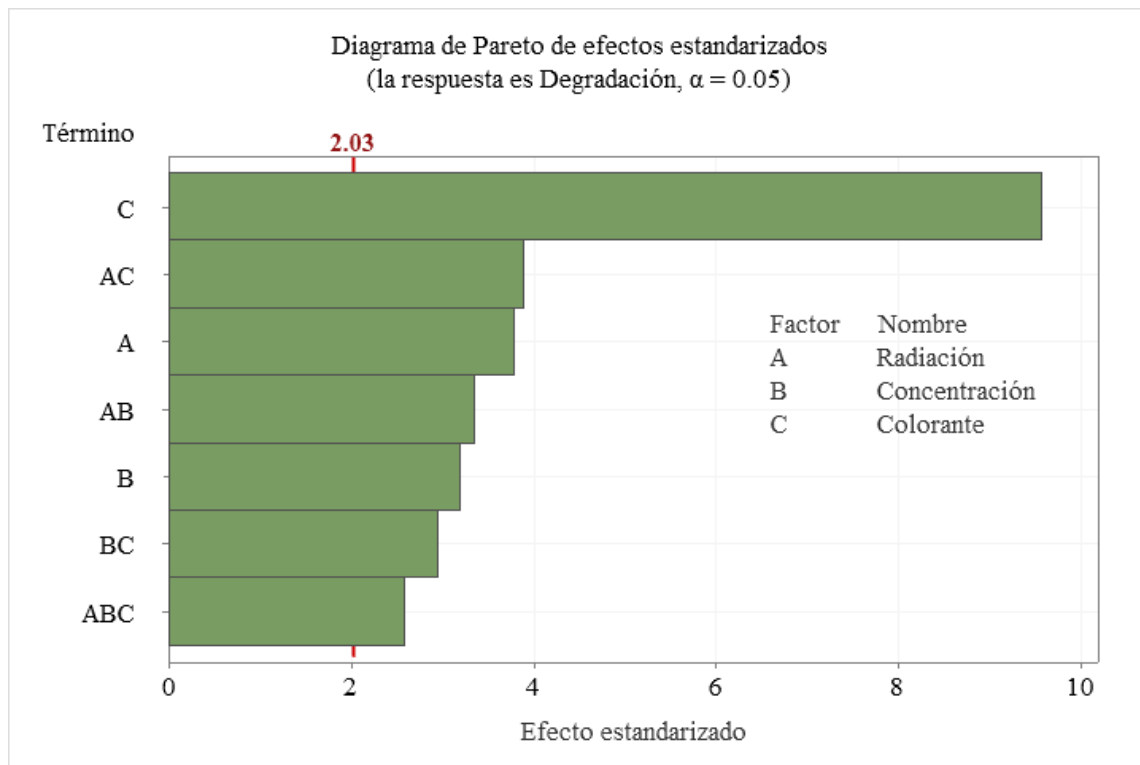


Figura 26. Diagrama de Pareto de efectos estandarizados.

### 3.7. Posible mecanismo de formación de nanopartículas

El posible mecanismo de formación de nanopartículas se muestra en la Figura 27, donde son adheridos el extracto de la planta y la sal precursora de Zn ( $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  - Nitrato de Zinc) en un sistema acuoso ligeramente ácido (pH 5-6), el proceso se basa en que las biomoléculas (es decir, flavonoides, capsaicinoides, carotenoides, ácido gálico, entre otros) [132] presentes en el extracto del pericarpio del chile (*Capsicum annuum* L. variante Chile Caribe) actúan como agentes estabilizadores y reductores en el proceso de síntesis, lo cual por hidrólisis se da la disociación de los compuestos para formar iones de  $\text{Zn}^{+2}$  y  $\text{O}^{-2}$ , esto quiere decir que las moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$  rodean a los iones con su polo contrario en sentido al del ion, esto ayuda a estabilizarlos y que no se vuelvan a unir los iones disociados, simultáneamente las moléculas disociadas de H de los grupos hidroxilo (OH) de las biomoléculas del extracto se juntan con oxígeno del medio para formar más moléculas de agua, mientras que los aniones de  $\text{O}^{-2}$  disociados actúan como agente ligante y mediante enlaces de coordinación con los cationes de  $\text{Zn}^{+2}$  mantienen a las moléculas en proximidad, en este sentido el catión de  $\text{Zn}^{+2}$  toma el rol de agente oxidante debido a que es reducido al aceptar electrones, por lo tanto el anión  $\text{O}^{-2}$  actúan como agente reductor donando sus electrones, esto da como resultado la formación del sistema complejo del enlace Zn – O y otras especies en el medio, que simultáneamente inicia la nucleación para el crecimiento de nanopartículas, posteriormente se somete a un proceso de termólisis para remover el material orgánico y provocar la formación de las nanopartículas de ZnO puras.

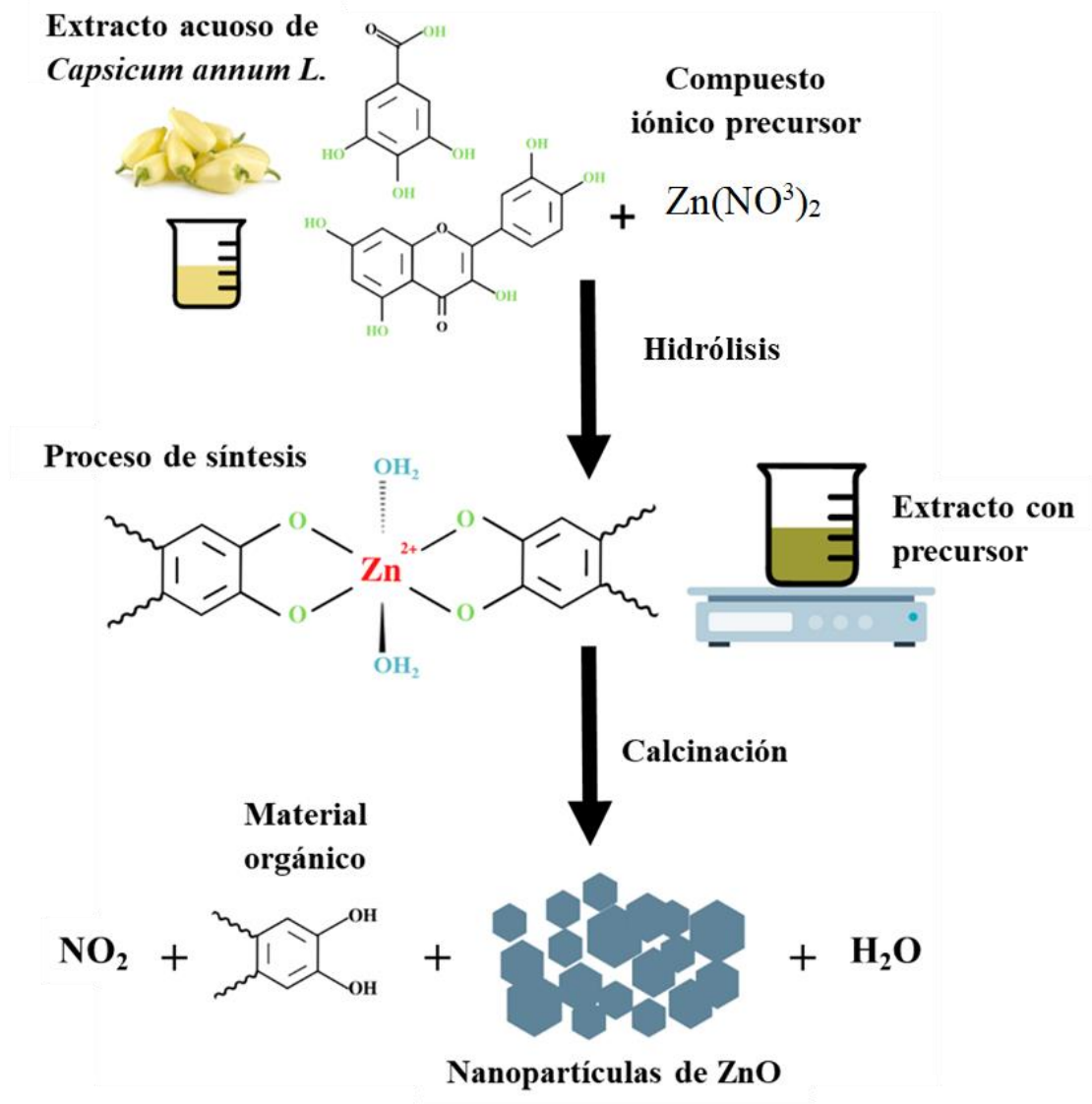


Figura 27. Posible mecanismo de formación de nanopartículas de ZnO con extractos de *Capsicum annum L.* variante Chile Caribe.

### 3.8.Mecanismo de reacción en la degradación fotocatalítica de los colorantes

El mecanismo presentado en la Figura 28, describe el proceso de degradación fotocatalítica de los colorantes AM, NM y RB, con nanopartículas de ZnO biosintetizadas con la fuente natural *Capsicum annuum L.*, variante Chile Caribe. La reacción fotocatalítica se inicia con la adsorción del colorante en el área superficial de las nanopartículas de ZnO, después, dependiendo el caso de estudio son irradiadas con luz solar o UV, lo cual tienen mayor energía que las nanopartículas de ZnO ( $h\nu \geq E_g$ ), esto causará la excitación de electrones ( $e^-$ ) que se mueven desde la banda de valencia a la banda de conducción generando huecos ( $h^+$ ) en la banda de conducción, después, los electrones y huecos fotogenerados migran a la superficie de las nanopartículas donde reaccionan con  $O_2$  y  $H_2O$  adsorbidos, lo que lleva a la formación de radicales con alto poder oxidativo como el superóxido ( $O_2^-$ ) y el hidroxilo ( $OH^*$ ), estos son encargados de reaccionar con los colorantes atacando los grupos sustituyentes para su degradación, teniendo como productos finales moléculas de  $H_2O$ ,  $CO_2$  y subproductos no contaminantes [133], [134].

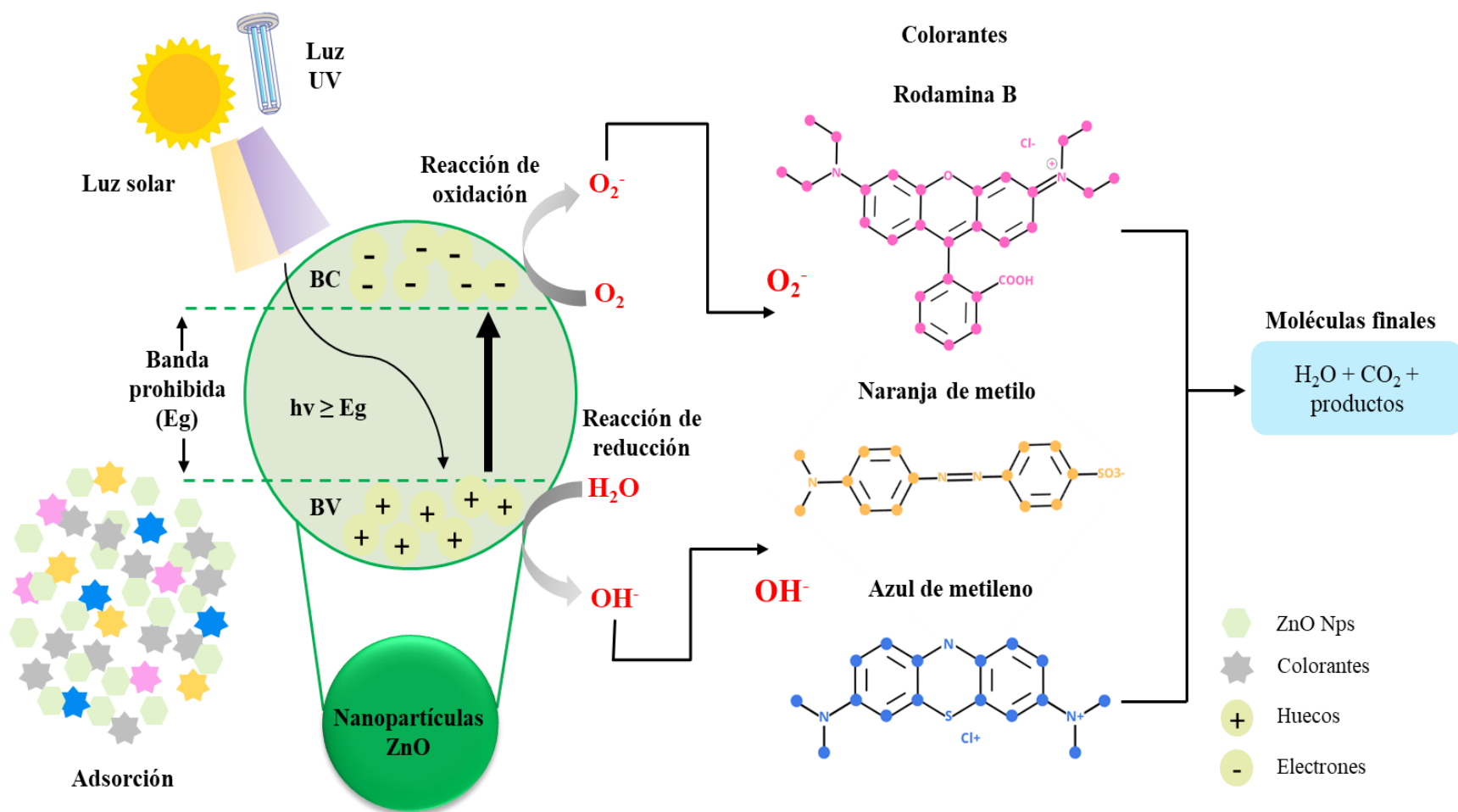


Figura 28. Mecanismo de reacción de las nanopartículas de ZnO en la degradación fotocatalítica de contaminantes orgánicos (AM, NM y RB) en sistema acuoso.

Como cierre del trabajo presente, se realizó una comparación con otros estudios similares, M. Saeed y colaboración en 2020, sintetizaron nanopartículas de ZnO con la fuente natural *Calotropis gigantea* (planta) para aplicación en la degradación de Rodamina B obteniendo 71 % de degradación en 120 minutos [135]; L. Chen y colaboración en 2019, trabajaron en síntesis asistidas con un enfoque verde de nanopartículas de ZnO mediadas por *Scutellaria baicalensis* (planta) en la degradación fotocatalítica de Azul de metileno alcanzando 98 % de degradación en 210 minutos [136]; V. S. Saraswathi y colaboración en 2017, degradaron 93 % del colorante naranja de metilo en 120 minutos con nanopartículas de ZnO sintetizadas con la planta *L. speciosa* [137]; en la Tabla 11 se muestran otros trabajos similares en un periodo máximo de 5 años de antigüedad, donde también se muestra el estudio presente de nanopartículas de ZnO obtenidas con el extracto de *Capsicum annuum L.*, variante Chile Caribe, lo cual indican resultados significativos en la actividad fotocatalítica debido a que se obtuvieron resultados muy buenos en la degradación de los colorantes orgánicos AM, NM y RB en medio acuoso, en comparación con la literatura reportada.

Tabla 11. Diferentes trabajos de síntesis de nanopartículas de ZnO mediada por plantas con aplicación fotocatalítica en la degradación de colorantes.

Nanopartículas de ZnO	Extracto (planta)	Tiempo (min)	Degradación fotocatalítica (%)	Contaminante orgánico	Año/Referencia
	<i>Capsicum annuum L.</i>	90	100	AM	Este trabajo
	<i>Capsicum annuum L.</i>	120	93	NM	Este trabajo
	<i>Capsicum annuum L.</i>	120	71	RB	Este trabajo
	<i>Calotropis gigantea</i>	120	50	RB	2020/[135]
	<i>Scutellaria baicalensis</i>	210	98	AM	2019/[136]
	<i>L. speciosa</i>	120	93	NM	2017/[137]
	<i>Citrus × paradisi</i>	180	77	AM	2017/[138]
	<i>Calotropis procera</i>	100	81	NM	2017/[139]
	<i>Eriobotrya japónica</i>	200	57	AM	2020/[140]
	<i>Ziziphus jujuba</i>	300	73	AM	2020/[141]
	<i>Synadium grantii</i>	150	94	AM	2021/[142]
	<i>Bambusa vulgaris</i>	180	88	RB	2019/[143]

## CONCLUSIONES

Con una hábil e ingeniosa síntesis se produjeron de forma exitosa nanopartículas de ZnO bajo el enfoque de química verde evitando la utilización de sustancias tóxicas, equipos costosos, la generación de materiales nocivos, etc.; mediado por el extracto de la fuente natural *Capsicum annum L.* variante fruto Chile Caribe (pericarpio), basado en que gracias a la presencia de ciertas moléculas mencionadas con anterioridad (compuestos polifenólicos) funcionan como agentes estabilizadores y reductores favoreciendo el proceso de síntesis.

A partir de la caracterización de las nanopartículas de ZnO, se observó la frecuencia de grupos funcionales presentes en el extracto y las muestras de ZnO mediante FTIR apreciándose los compuestos de interés polifenólicos y la vibración del enlace Zn-O a  $421\text{ cm}^{-1}$ ; mediante la técnica XRD se observó que las muestras de ZnO obtuvieron la fase cristalina tipo Wurtzita con tamaños de cristales en un rango de 24 a 13 nm, donde se apreció que a menor concentración de extracto más grande fueron los cristales; mientras que el análisis morfológico y elemental se realizó por MEB/EDS, donde se observaron clústeres de nanopartículas en formas irregulares semiesféricas y con tamaño variados, y en la composición elemental aparecieron los elementos Zn, O, Cl y K; por otro lado se calculó la banda prohibida mediante espectroscopia UV-Vis obteniendo valores en el rango de 3.11 a 3.05 eV, observándose que a mayor concentración de extracto mayor fue el valor de la banda prohibida. Dichos resultados en la caracterización confirman la formación de nanopartículas menores a 100 nm con características favorables para el proceso de fotocatalisis.

En este sentido, la aplicación de las nanopartículas biosintetizadas en la degradación fotocatalítica de los colorantes Azul de Metileno, Naranja de Metilo y Rodamina B, mostro resultados muy buenos en comparación con otros estudios similares, todas las muestras de ZnO mostraron resultados significativos en la degradación de los colorantes, sin embargo, la muestra ZnO-C2 (2% peso por volumen) fue la que mejor actividad fotocatalítica obtuvo en la degradación de dichos colorantes, mostrando degradaciones para AM de 100% alrededor de 90 min bajo radiación UV (UV) y 100% en 50 min bajo radiación solar (Sol); mientras que para el colorante NM, se obtuvieron resultados de 99% (UV) y 85% (Sol) de degradación en 180 min; y para el colorante RB, dicha muestra presento degradaciones de 85% (UV) y 98% (Sol) en 180 min, Cabe destacar que el comportamiento de la muestra ZnO-C4 (4%) fue parecido a la de las nanopartículas ZnO-C2, lo cual nos indica que la mediana y alta concentración de extracto obtenido de *Capsicum*

*annuum L.* variante Chile Caribe utilizado, influyeron en las propiedades químicas y físicas de las nanopartículas de ZnO; teniendo en cuenta la concentración utilizada y los resultados obtenidos, es de importancia notar el rol de la concentración de la fuente natural utilizada en la biosíntesis, sin embargo se realizó un diseño experimental con el fin de observar la variabilidad entre la concentración del extracto, radiación y colorantes, arrojándonos resultados interesantes, donde proyecta que los colorantes tomaron el rol más importante en la degradación.

Cabe destacar que el material de ZnO en escala nanométrica del presente trabajo obtuvieron valores de banda prohibida en un rango entre 3.05 a 3.13 eV (396 a 401 nm), lo cual la máxima energía de la radiación Ultravioleta es a 400 nm, y esta no es suficiente o les resultaría difícil poder excitar ciertas moléculas para generar los radicales OH\* encargados de degradar los colorantes; cabe mencionar que bajo el caso de estudio de radiación UV con las nanopartículas obtenidas, se logró obtener resultados muy buenos, esto se puede atribuir a la buena cristalinidad obtenida y la pureza del ZnO, así como a la ayuda de los compuestos polifenólicos de *Capsicum annum L* variante Caribe, que favorecieron al proceso de fotocatalisis en la degradación de los colorantes haciendo entrar en el rango de energía UV a las nanopartículas de ZnO obtenidas. En este sentido las nanopartículas sintetizadas tuvieron más afinidad a la radiación solar (luz visible) debido a la energía en que esta trabaja con un máximo de 700 nm, lo cual le resulto relativamente fácil excitar electrones para generar los radicales de interés para el proceso de degradación de los colorantes con fotocatalisis.

El presente trabajo tuvo efectos fructuosos en la síntesis de nanopartículas de ZnO mediadas con *Capsicum annum L.* variante Caribe, donde se aplicaron teniendo resultados muy buenos en la remediación de agua mediante el procesos de fotocatalisis, degradando los colorantes industriales contaminantes AM, NM y RB, presentando resultados interesantes que podrían ser de gran aporte para futuras aplicaciones en donde se podrían variar los colorantes o contaminantes, la concentración de la fuente verde para mediar la síntesis y/o la fuente verde (planta), así como seguir estudiando el comportamiento de los casos de estudio bajo radiación UV y Solar, en este sentido las nanopartículas de ZnO biosintetizadas en este trabajo podrían aplicarse como un método en la remediación de los cuerpos de aguas naturales que son contaminados con compuestos orgánicos que para otros métodos de descontaminación del agua resultan difíciles de remover como los colorantes.

## BIBLIOGRAFÍA

- [1] T. Robinson, G. McMullan, R. Marchant, and P. Nigam, “Remediation of dyes in textile effluent: A critical review on current treatment technologies with a proposed alternative,” *Bioresour. Technol.*, vol. 77, no. 3, pp. 247–255, May 2001, doi: 10.1016/S0960-8524(00)00080-8.
- [2] J. Barbier, L. Oliviero, B. Renard, and D. Duprez, “Catalytic wet air oxidation of ammonia over M/CeO<sub>2</sub> catalysts in the treatment of nitrogen-containing pollutants,” in *Catalysis Today*, Jul. 2002, vol. 75, no. 1–4, pp. 29–34, doi: 10.1016/S0920-5861(02)00040-8.
- [3] J. H. Weisburger, “Comments on the history and importance of aromatic and heterocyclic amines in public health,” in *Mutation Research - Fundamental and Molecular Mechanisms of Mutagenesis*, Sep. 2002, vol. 506–507, pp. 9–20, doi: 10.1016/S0027-5107(02)00147-1.
- [4] M. A. M. Al-Alwani, N. A. Ludin, A. B. Mohamad, A. A. H. Kadhum, and A. Mukhlus, “Application of dyes extracted from *Alternanthera dentata* leaves and *Musa acuminata* bracts as natural sensitizers for dye-sensitized solar cells,” *Spectrochim. acta part A Mol. Biomol. Spectrosc.*, vol. 192, pp. 487–498, 2018.
- [5] D. Cao, H. Xiao, H. Xu, J. Cui, Q. Gao, and H. Pei, “Enhancing the photocatalytic activity of GaN by electrochemical etching,” *Mater. Res. Bull.*, vol. 70, pp. 881–886, 2015.
- [6] Y. Zhang, F. Gao, B. Wanjala, Z. Li, G. Cernigliaro, and Z. Gu, “High efficiency reductive degradation of a wide range of azo dyes by SiO<sub>2</sub>-Co core-shell nanoparticles,” *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 199, pp. 504–513, 2016.
- [7] R. Rajesh, S. S. Kumar, and R. Venkatesan, “Efficient degradation of azo dyes using Ag and Au nanoparticles stabilized on graphene oxide functionalized with PAMAM dendrimers,” *New J. Chem.*, vol. 38, no. 4, pp. 1551–1558, 2014.
- [8] S. H. S. Chan, T. Yeong Wu, J. C. Juan, and C. Y. Teh, “Recent developments of metal oxide semiconductors as photocatalysts in advanced oxidation processes (AOPs) for treatment of dye waste-water,” *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, vol. 86, no. 9, pp. 1130–1158, 2011.
- [9] S. Wang *et al.*, “Titanium-defected undoped anatase TiO<sub>2</sub> with p-type conductivity, room-

- temperature ferromagnetism, and remarkable photocatalytic performance,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 137, no. 8, pp. 2975–2983, 2015.
- [10] M. Honarmand, M. Golmohammadi, and A. Naeimi, “Biosynthesis of tin oxide ( $\text{SnO}_2$ ) nanoparticles using jujube fruit for photocatalytic degradation of organic dyes,” *Adv. Powder Technol.*, vol. 30, no. 8, pp. 1551–1557, 2019.
- [11] A. Mishra, A. Mehta, and S. Basu, “Clay supported  $\text{TiO}_2$  nanoparticles for photocatalytic degradation of environmental pollutants: A review,” *J. Environ. Chem. Eng.*, vol. 6, no. 5, pp. 6088–6107, 2018.
- [12] Y. Fang *et al.*, “Intermittent photocatalytic activity of single CdS nanoparticles,” *Proc. Natl. Acad. Sci.*, vol. 114, no. 40, pp. 10566–10571, 2017.
- [13] W. Ahmed and J. Iqbal, “Co doped  $\text{ZrO}_2$  nanoparticles: An efficient visible light triggered photocatalyst with enhanced structural, optical and dielectric characteristics,” *Ceram. Int.*, vol. 46, no. 16, pp. 25833–25844, 2020.
- [14] A. Fakhri and S. Behrouz, “Photocatalytic properties of tungsten trioxide ( $\text{WO}_3$ ) nanoparticles for degradation of Lidocaine under visible and sunlight irradiation,” *Sol. Energy*, vol. 112, pp. 163–168, 2015.
- [15] W. Zhang, J. Liu, Z. Guo, S. Yao, and H. Wang, “Synthesis and characterization of CdTe nanoparticle-sensitized  $\text{TiO}_2$  nanotube arrays for photocatalysis,” *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, vol. 28, no. 13, pp. 9505–9513, 2017.
- [16] S. M. T. H. Moghaddas, B. Elahi, and V. Javanbakht, “Biosynthesis of pure zinc oxide nanoparticles using Quince seed mucilage for photocatalytic dye degradation,” *J. Alloys Compd.*, vol. 821, p. 153519, 2020.
- [17] E. B. M. Breidenstein, C. de la Fuente-Núñez, and R. E. W. Hancock, “*Pseudomonas aeruginosa*: all roads lead to resistance,” *Trends Microbiol.*, vol. 19, no. 8, pp. 419–426, 2011.
- [18] S. K. Sahoo and V. Labhasetwar, “Nanotech approaches to drug delivery and imaging,” *Drug Discov. Today*, vol. 8, no. 24, pp. 1112–1120, 2003.

- [19] J. Liu *et al.*, “2D ZnO mesoporous single-crystal nanosheets with exposed {0001} polar facets for the depollution of cationic dye molecules by highly selective adsorption and photocatalytic decomposition,” *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 181, pp. 138–145, 2016.
- [20] R. Liu *et al.*, “Water splitting by tungsten oxide prepared by atomic layer deposition and decorated with an oxygen-evolving catalyst,” *Angew. Chemie Int. Ed.*, vol. 50, no. 2, pp. 499–502, 2011.
- [21] A. Yadav *et al.*, “Functional finishing in cotton fabrics using zinc oxide nanoparticles,” *Bull. Mater. Sci.*, vol. 29, no. 6, pp. 641–645, 2006.
- [22] R. Aladpoosh and M. Montazer, “The role of cellulosic chains of cotton in biosynthesis of ZnO nanorods producing multifunctional properties: mechanism, characterizations and features,” *Carbohydr. Polym.*, vol. 126, pp. 122–129, 2015.
- [23] A. N. D. Krupa and R. Vimala, “Evaluation of tetraethoxysilane (TEOS) sol–gel coatings, modified with green synthesized zinc oxide nanoparticles for combating microfouling,” *Mater. Sci. Eng. C*, vol. 61, pp. 728–735, 2016.
- [24] K. Elumalai, S. Velmurugan, S. Ravi, V. Kathiravan, and S. Ashokkumar, “RETRACTED: green synthesis of zinc oxide nanoparticles using *Moringa oleifera* leaf extract and evaluation of its antimicrobial activity.” Elsevier, 2015.
- [25] P. Dhandapani, A. S. Siddarth, S. Kamalasekaran, S. Maruthamuthu, and G. Rajagopal, “Bio-approach: ureolytic bacteria mediated synthesis of ZnO nanocrystals on cotton fabric and evaluation of their antibacterial properties,” *Carbohydr. Polym.*, vol. 103, pp. 448–455, 2014.
- [26] S. Mitra *et al.*, “Microwave synthesis of ZnO@mSiO<sub>2</sub> for detailed antifungal mode of action study: understanding the insights into oxidative stress,” *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 444, pp. 97–108, 2015.
- [27] R. Yuvakkumar, J. Suresh, B. Saravanakumar, A. J. Nathanael, S. I. Hong, and V. Rajendran, “Rambutan peels promoted biomimetic synthesis of bioinspired zinc oxide nanochains for biomedical applications,” *Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc.*, vol. 137, pp. 250–258, 2015.

- [28] H. Abdul Salam, R. Sivaraj, and R. Venckatesh, “Green synthesis and characterization of zinc oxide nanoparticles from *Ocimum basilicum* L. var. purpurascens Benth.-Lamiaceae leaf extract,” *Mater. Lett.*, vol. 131, pp. 16–18, Sep. 2014, doi: 10.1016/j.matlet.2014.05.033.
- [29] H. Agarwal, S. Venkat Kumar, and S. Rajeshkumar, “A review on green synthesis of zinc oxide nanoparticles – An eco-friendly approach,” *Resour. Technol.*, vol. 3, no. 4, pp. 406–413, Dec. 2017, doi: 10.1016/j.reffit.2017.03.002.
- [30] R. Yuvakkumar, J. Suresh, A. J. Nathanael, M. Sundrarajan, and S. I. Hong, “Novel green synthetic strategy to prepare ZnO nanocrystals using rambutan (*Nephelium lappaceum* L.) peel extract and its antibacterial applications,” *Mater. Sci. Eng. C*, vol. 41, pp. 17–27, 2014.
- [31] A. S. Antonio, L. S. M. Wiedemann, and V. F. V. Junior, “The genus *Capsicum*: a phytochemical review of bioactive secondary metabolites,” *RSC Adv.*, vol. 8, no. 45, pp. 25767–25784, 2018.
- [32] L. Á. Medina-Juárez, D. M. A. Molina-Quijada, C. L. D. T. Sánchez, G. A. González-Aguilar, and N. Gámez-Meza, “Antioxidant activity of peppers (*Capsicum annuum* L.) extracts and characterization of their phenolic constituents,” *Interciencia*, vol. 37, no. 8, pp. 588–593, 2012.
- [33] A. Srivastava, S. Shukla, N. K. Jangid, M. Srivastava, and R. Vishwakarma, “World of the Dye,” in *Research Anthology on Emerging Techniques in Environmental Remediation*, IGI Global, 2022, pp. 493–507.
- [34] D. Bhatia, N. R. Sharma, J. Singh, and R. S. Kanwar, “Biological methods for textile dye removal from wastewater: A review,” *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.*, vol. 47, no. 19, pp. 1836–1876, 2017.
- [35] M. Berradi *et al.*, “Textile finishing dyes and their impact on aquatic environs,” *Heliyon*, vol. 5, no. 11, p. e02711, 2019.
- [36] J. F. Martínez Suárez, “Comportamiento electroquímico de colorantes antraquinónicos, azul de metileno, y compuestos afines en solución de solventes no-acuosos.” Universidad Nacional de La Plata, 2017.

- [37] V. Katheresan, J. Kansedo, and S. Y. Lau, "Efficiency of various recent wastewater dye removal methods: A review," *J. Environ. Chem. Eng.*, vol. 6, no. 4, pp. 4676–4697, 2018.
- [38] L. Lara González, "Fitorremediación para la extracción del colorante" azul de metileno" mediante el uso de *Eichhornia crassipes*," 2017.
- [39] L. A. Ramírez Llamas, A. Jacobo Azuara, and J. M. Martínez Rosales, "Adsorción del naranja de metilo en solución acuosa sobre hidróxidos dobles laminares," *Acta Univ.*, vol. 25, no. 3, pp. 25–34, 2015.
- [40] G. Alejo Díaz, "Diseño de un sistema fotocatalítico para la eliminación de colorantes usando óxidos mixtos." Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, 2019.
- [41] A. A. Isari, A. Payan, M. Fattahi, S. Jorfi, and B. Kakavandi, "Photocatalytic degradation of rhodamine B and real textile wastewater using Fe-doped TiO<sub>2</sub> anchored on reduced graphene oxide (Fe-TiO<sub>2</sub>/rGO): Characterization and feasibility, mechanism and pathway studies," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 462, pp. 549–564, 2018.
- [42] C. R. Holkar, A. J. Jadhav, D. V Pinjari, N. M. Mahamuni, and A. B. Pandit, "A critical review on textile wastewater treatments: possible approaches," *J. Environ. Manage.*, vol. 182, pp. 351–366, 2016.
- [43] K. D. Mojsov, D. Andronikov, A. Janevski, A. Kuzelov, and S. Gaber, "The application of enzymes for the removal of dyes from textile effluents," *Adv. Technol.*, vol. 5, no. 1, pp. 81–86, 2016.
- [44] Norma Oficial Mexicana, "NOM-001-SEMARNAT-2021," *D. Of. la Fed.*, 2022.
- [45] Norma Oficial Mexicana, "NOM-001-SEMARNAT-1996," *D. Of. la Fed.*, 1997.
- [46] P. Muñoz Flores, "Evaluación de la factibilidad técnica de la fotocatalisis heterogénea en el tratamiento de aguas residuales de la industria alimentaria.," 2022.
- [47] F. I. Arreguín-Cortés, M. López-Pérez, and C. E. Cervantes-Jaimes, "Los retos del agua en México/Water challenges in Mexico," *Tecnol. y ciencias del agua*, vol. 11, no. 2, pp. 341–371, 2020.
- [48] R. S. Ramalho, *Tratamiento de aguas residuales*. Reverté, 2021.

- [49] M. Salgot and M. Folch, “Wastewater treatment and water reuse,” *Curr. Opin. Environ. Sci. Heal.*, vol. 2, pp. 64–74, Apr. 2018, doi: 10.1016/J.COESH.2018.03.005.
- [50] E. Salamanca, “Tratamiento de aguas para el consumo humano,” *Módulo Arquít. CUC*, 2016.
- [51] I. G. C. Vera, “Diseño e implementación de un sistema de tratamiento de Aguas residuales,” *Dominio las Ciencias*, vol. 3, no. 1, pp. 536–560, 2017.
- [52] S. Popli and U. D. Patel, “Destruction of azo dyes by anaerobic–aerobic sequential biological treatment: a review,” *Int. J. Environ. Sci. Technol.*, vol. 12, no. 1, pp. 405–420, 2015.
- [53] L. E. A. Rivas and N. N. Pimiento, “Plantas de tratamiento de aguas residuales (PTAR): impacto ambiental esperado e impacto ambiental provocado,” *Rev. Caribeña Ciencias Soc.*, no. 2019–06, 2019.
- [54] M. Muñoz and M. Aldás, “Sistemas de depuración de aguas residuales,” *EPN, Quito, Ecuador*, 2017.
- [55] G. Crini and E. Lichtfouse, “Advantages and disadvantages of techniques used for wastewater treatment,” *Environ. Chem. Lett.*, vol. 17, no. 1, pp. 145–155, 2019.
- [56] S. L. G. Santiago, “Nanotecnología, una alternativa para mejorar la calidad del agua,” *Mundo Nano. Rev. Interdiscip. en Nanociencias y Nanotecnología*, vol. 8, no. 14, pp. 40–52, 2015.
- [57] G. F. T. Andrade, “Tratamiento de aguas residuales mediante la combinación de técnicas avanzadas de oxidación y biofiltros.” Universidad de Las Palmas de Gran Canaria, 2014.
- [58] A. Karci, “Degradation of chlorophenols and alkylphenol ethoxylates, two representative textile chemicals, in water by advanced oxidation processes: the state of the art on transformation products and toxicity,” *Chemosphere*, vol. 99, pp. 1–18, 2014.
- [59] V. O. Shikuku and W. N. Nyairo, “Advanced oxidation processes for dye removal from wastewater,” in *Impact of textile dyes on public health and the environment*, IGI Global, 2020, pp. 205–238.

- [60] T. Saison *et al.*, “New insights into BiVO<sub>4</sub> properties as visible light photocatalyst,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 119, no. 23, pp. 12967–12977, 2015.
- [61] N. Gerasymenko, “Fotodegradación de azul de metileno mediante composites de TiO<sub>2</sub>-SnS<sub>2</sub>.” Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, 2014.
- [62] E. A. Salas Espinosa, “Degradación de ácido 2, 4-diclorofenoxiacético por fotocatalisis heterogénea solar utilizando ZnO dopado con Co.” Universidad Autónoma de Nuevo León, 2017.
- [63] M. S. Hernández Laverde and G. A. Prieto Suárez, “El papel de la fotocatalisis en la protección ambiental y química verde,” *Investig. Joven*, vol. 4, 2017.
- [64] A. Kołodziejczak-Radzimska and T. Jesionowski, “Zinc oxide—from synthesis to application: a review,” *Materials (Basel)*, vol. 7, no. 4, pp. 2833–2881, 2014.
- [65] L. A. Montejo-Mesa, G. I. Autié-Castro, C. L. Cavalcante Jr, E. Vilarrasa-García, and A. Díaz-García, “Evaluación de nanopartículas de ZnO para la separación de CH<sub>4</sub>-CO<sub>2</sub>,” *Rev. Cuba. química*, vol. 30, no. 1, pp. 119–130, 2018.
- [66] V. Parihar, M. Raja, and R. Paulose, “A brief review of structural, electrical and electrochemical properties of zinc oxide nanoparticles,” *Rev. Adv. Mater. Sci.*, vol. 53, no. 2, pp. 119–130, 2018.
- [67] G. Bolivar, “Óxido de cinc (ZnO): estructura, propiedades, usos, riesgos.,” *Lifeder*, 2019, [Online]. Available: <https://www.lifeder.com/oxido-de-zinc>.
- [68] J. Jiang, J. Pi, and J. Cai, “The advancing of zinc oxide nanoparticles for biomedical applications,” *Bioinorg. Chem. Appl.*, vol. 2018, 2018.
- [69] G. S. S. Alberto and C. K. Zagal Padilla, “Síntesis y caracterización de ZnO:Mg obtenido mediante biosíntesis,” *Programa Posgrado en Ing. - UNAM*, 2016.
- [70] J. Chen *et al.*, “Nitric oxide ameliorates zinc oxide nanoparticles-induced phytotoxicity in rice seedlings,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 297, pp. 173–182, 2015.
- [71] M. Afifi, O. A. Almaghrabi, and N. M. Kadasa, “Ameliorative effect of zinc oxide nanoparticles on antioxidants and sperm characteristics in streptozotocin-induced diabetic

- rat testes,” *Biomed Res. Int.*, vol. 2015, 2015.
- [72] M. Malinkina, “Estudio de la obtención de nanopartículas de oro utilizando extracto de raspo de uva.” Universitat Politècnica de Catalunya, 2018.
- [73] P. G. Jamkhande, N. W. Ghule, A. H. Bamer, and M. G. Kalaskar, “Metal nanoparticles synthesis: An overview on methods of preparation, advantages and disadvantages, and applications,” *J. Drug Deliv. Sci. Technol.*, vol. 53, p. 101174, 2019.
- [74] R. Chandrasekaran, S. Gnanasekar, P. Seetharaman, R. Keppanan, W. Arockiaswamy, and S. Sivaperumal, “Formulation of Carica papaya latex-functionalized silver nanoparticles for its improved antibacterial and anticancer applications,” *J. Mol. Liq.*, vol. 219, pp. 232–238, 2016.
- [75] B. Kumari *et al.*, “ZnO thin films, surface embedded with biologically derived Ag/Au nanoparticles, for efficient photoelectrochemical splitting of water,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 39, no. 32, pp. 18216–18229, 2014.
- [76] K. Kavithaa, M. Paulpandi, T. Ponraj, K. Murugan, and S. Sumathi, “Induction of intrinsic apoptotic pathway in human breast cancer (MCF-7) cells through facile biosynthesized zinc oxide nanorods,” *Karbala Int. J. Mod. Sci.*, vol. 2, no. 1, pp. 46–55, 2016.
- [77] S. Ravikumar, R. Gokulakrishnan, and P. Boomi, “In vitro antibacterial activity of the metal oxide nanoparticles against urinary tract infectious bacterial pathogens,” *Asian Pacific J. Trop. Dis.*, vol. 2, no. 2, pp. 85–89, 2012.
- [78] P. T. Anastas and J. C. Warner, “Principles of green chemistry,” *Green Chem. Theory Pract.*, pp. 29–56, 1998.
- [79] H. Jahangirian, E. G. Lemraski, T. J. Webster, R. Rafiee-Moghaddam, and Y. Abdollahi, “A review of drug delivery systems based on nanotechnology and green chemistry: green nanomedicine,” *Int. J. Nanomedicine*, vol. 12, p. 2957, 2017.
- [80] E. chilón Camacho, “Revolución Verde Agricultura y suelos, aportes y controversias,” *Apthapi*, vol. 3, no. 3, pp. 844-á, 2017.
- [81] H. Duan, D. Wang, and Y. Li, “Green chemistry for nanoparticle synthesis,” *Chem. Soc.*

- Rev.*, vol. 44, no. 16, pp. 5778–5792, 2015.
- [82] H. R. El-Seedi *et al.*, “Metal nanoparticles fabricated by green chemistry using natural extracts: Biosynthesis, mechanisms, and applications,” *RSC Adv.*, vol. 9, no. 42, pp. 24539–24559, 2019.
- [83] M. de J. R. Ortíz, R. H. Valencia, G. A. Parra, and P. A. L. Morales, “Síntesis verde de materiales nanoestructurados de ZnO en la degradación de contaminantes orgánicos por medio de la fotocatalisis heterogénea,” *Rev. Ciencias Tecnológicas*, vol. 4, no. 4, pp. 299–313, 2021.
- [84] J. Qu, X. Yuan, X. Wang, and P. Shao, “Zinc accumulation and synthesis of ZnO nanoparticles using *Physalis alkekengi L.*,” *Environ. Pollut.*, vol. 159, no. 7, pp. 1783–1788, 2011.
- [85] M. Heinlaan, A. Ivask, I. Blinova, H.-C. Dubourguier, and A. Kahru, “Toxicity of nanosized and bulk ZnO, CuO and TiO<sub>2</sub> to bacteria *Vibrio fischeri* and crustaceans *Daphnia magna* and *Thamnocephalus platyurus*,” *Chemosphere*, vol. 71, no. 7, pp. 1308–1316, 2008.
- [86] 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,” *J. Mol. Struct.*, vol. 1125, pp. 358–365, 2016.
- [87] I. A. Radini, N. Hasan, M. A. Malik, and Z. Khan, “Biosynthesis of iron nanoparticles using *Trigonella foenum-graecum* seed extract for photocatalytic methyl orange dye degradation and antibacterial applications,” *J. Photochem. Photobiol. B Biol.*, vol. 183, pp. 154–163, 2018.
- [88] E. S. Mehr, M. Sorbiun, A. Ramazani, and S. T. Fardood, “Plant-mediated synthesis of zinc oxide and copper oxide nanoparticles by using *Ferulago angulata* (schlecht) boiss extract and comparison of their photocatalytic degradation of Rhodamine B (RhB) under visible light irradiation,” *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, vol. 29, no. 2, pp. 1333–1340, 2018.
- [89] S. O. Ogunyemi *et al.*, “Green synthesis of zinc oxide nanoparticles using different plant extracts and their antibacterial activity against *Xanthomonas oryzae* pv. *oryzae*,” *Artif. cells, nanomedicine, Biotechnol.*, vol. 47, no. 1, pp. 341–352, 2019.

- [90] A. R. Prasad, J. Garvasis, S. K. Oruvil, and A. Joseph, "Bio-inspired green synthesis of zinc oxide nanoparticles using *Abelmoschus esculentus* mucilage and selective degradation of cationic dye pollutants," *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 127, pp. 265–274, 2019.
- [91] M. R. A. Kumar *et al.*, "Evaluation of bi-functional applications of ZnO nanoparticles prepared by green and chemical methods," *J. Environ. Chem. Eng.*, vol. 7, no. 6, p. 103468, 2019.
- [92] Y. C. Liu *et al.*, "Biosynthesis of zinc oxide nanoparticles by one-pot green synthesis using fruit extract of *Amomum longiligulare* and its activity as a photocatalyst," *Optik (Stuttg.)*, vol. 218, p. 165245, 2020.
- [93] S. Rajendrachari, P. Taslimi, A. C. Karaoglanli, O. Uzun, E. Alp, and G. K. Jayaprakash, "Photocatalytic degradation of Rhodamine B (RhB) dye in waste water and enzymatic inhibition study using cauliflower shaped ZnO nanoparticles synthesized by a novel One-pot green synthesis method," *Arab. J. Chem.*, vol. 14, no. 6, p. 103180, 2021.
- [94] A. M. Pillai *et al.*, "Green synthesis and characterization of zinc oxide nanoparticles with antibacterial and antifungal activity," *J. Mol. Struct.*, vol. 1211, p. 128107, 2020.
- [95] S. Vijayakumar, S. Mahadevan, P. Arulmozhi, S. Sriram, and P. K. Praseetha, "Green synthesis of zinc oxide nanoparticles using *Atalantia monophylla* leaf extracts: Characterization and antimicrobial analysis," *Mater. Sci. Semicond. Process.*, vol. 82, pp. 39–45, 2018.
- [96] T. Hernández-Pérez, M. del R. Gómez-García, M. E. Valverde, and O. Paredes-López, "*Capsicum annuum* (hot pepper): An ancient Latin-American crop with outstanding bioactive compounds and nutraceutical potential. A review," *Compr. Rev. Food Sci. Food Saf.*, vol. 19, no. 6, pp. 2972–2993, 2020.
- [97] E. Aguirre-Hernández and V. Muñoz-Ocotero, "El chile como alimento," *Ciencia*, vol. 66, pp. 16–23, 2015.
- [98] D. Molina Quijada and M. Andrea, "Contenido de compuestos fitoquímicos y su relación con la capacidad antioxidante de extractos de pimientos (*Capsicum annum L.*) cultivados en el noroeste de México." MOLINA QUIJADA, DULCE MARIA ANDREA, 2009.

- [99] R. A. Cordero-Solórzano, S. Wulfing, G. Hernández, C. García-Robledo, and R. M. Bravo, “Tolerancia térmica de las plantas a través de la sensibilidad de la fluorescencia de la clorofila.”
- [100] N. F. Chaves-Barrantes and M. V. Gutiérrez-Soto, “Respuestas al estrés por calor en los cultivos. II. Tolerancia y tratamiento agronómico,” *Agron. Mesoam.*, vol. 28, no. 1, pp. 255–271, 2017.
- [101] H. Çolak and E. Karaköse, “Green synthesis and characterization of nanostructured ZnO thin films using *Citrus aurantifolia* (lemon) peel extract by spin-coating method,” *J. Alloys Compd.*, vol. 690, pp. 658–662, Jan. 2017, doi: 10.1016/J.JALLCOM.2016.08.090.
- [102] M. M. Ramirez-Rodrigues, M. L. Plaza, A. Azeredo, M. O. Balaban, and M. R. Marshall, “Physicochemical and Phytochemical Properties of Cold and Hot Water Extraction from *Hibiscus sabdariffa*,” 2011, doi: 10.1111/j.1750-3841.2011.02091.x.
- [103] M. Cissé, P. Bohuon, F. Sambe, C. Kane, M. Sakho, and M. Dornier, “Aqueous extraction of anthocyanins from *Hibiscus sabdariffa*: Experimental kinetics and modeling,” *J. Food Eng.*, vol. 109, no. 1, pp. 16–21, Mar. 2012, doi: 10.1016/J.JFOODENG.2011.10.012.
- [104] J. P. Zambrano Moreno, “Tratamiento de Drenaje Ácido mediante columnas verticales conformado de arena fina, caliza y biocarbón.” Universidad del Azuay, 2020.
- [105] N. Matinise, X. G. Fuku, K. Kaviyarasu, N. Mayedwa, and M. Maaza, “ZnO nanoparticles via *Moringa oleifera* green synthesis: Physical properties & mechanism of formation,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 406, pp. 339–347, 2017.
- [106] Z. K. Shinwari and M. Maaza, “The study of structural, physical and electrochemical activity of ZnO nanoparticles synthesized by green natural extracts of *sageretia thea*,” *Arch. Med.*, vol. 3, p. 9, 2017.
- [107] P. C. Nagajyothi, S. J. Cha, I. J. Yang, T. V. M. Sreekanth, K. J. Kim, and H. M. Shin, “Antioxidant and anti-inflammatory activities of zinc oxide nanoparticles synthesized using *Polygala tenuifolia* root extract,” *J. Photochem. Photobiol. B Biol.*, vol. 146, pp. 10–17, 2015.
- [108] N. K. Rajendran, B. P. George, N. N. Houreld, and H. Abrahamse, “Synthesis of zinc oxide

- nanoparticles using *Rubus fairholmianus* root extract and their activity against pathogenic bacteria,” *Molecules*, vol. 26, no. 10, p. 3029, 2021.
- [109] I. Kazeminezhad and A. Sadollahkhani, “Influence of pH on the photocatalytic activity of ZnO nanoparticles,” *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, vol. 27, no. 5, pp. 4206–4215, 2016.
- [110] M. Aminuzzaman, L. P. Ying, W.-S. Goh, and A. Watanabe, “Green synthesis of zinc oxide nanoparticles using aqueous extract of *Garcinia mangostana* fruit pericarp and their photocatalytic activity,” *Bull. Mater. Sci.*, vol. 41, p. 50, 2018, doi: 10.1007/s12034-018-1568-4.
- [111] M. M. Khan, N. H. Saadah, M. E. Khan, M. H. Harunsani, A. L. Tan, and M. H. Cho, “Potentials of *Costus woodsonii* leaf extract in producing narrow band gap ZnO nanoparticles,” *Mater. Sci. Semicond. Process.*, vol. 91, pp. 194–200, 2019.
- [112] F. T. Thema, E. Manikandan, M. S. Dhlamini, and M. Maaza, “Green synthesis of ZnO nanoparticles via *Agathosma betulina* natural extract,” *Mater. Lett.*, vol. 161, pp. 124–127, 2015.
- [113] Y. A. Selim, M. A. Azb, I. Ragab, and M. HM Abd El-Azim, “Green synthesis of zinc oxide nanoparticles using aqueous extract of *Deverra tortuosa* and their cytotoxic activities,” *Sci. Rep.*, vol. 10, no. 1, pp. 1–9, 2020.
- [114] K. Steffy, G. Shanthi, A. S. Maroky, and S. Selvakumar, “Synthesis and characterization of ZnO phytonanocomposite using *Strychnos nux-vomica* L. (Loganiaceae) and antimicrobial activity against multidrug-resistant bacterial strains from diabetic foot ulcer,” *J. Adv. Res.*, vol. 9, pp. 69–77, Jan. 2018, doi: 10.1016/J.JARE.2017.11.001.
- [115] “Buhre, S.;Clark, S.M.;Jones, R.L.;Cranswick, L.M.D.;Verma, P.K.;Walker, D., *American Mineralogist*, 89, 204 - 210,” 2004.
- [116] P. A. Luque, O. Nava, C. A. Soto-Robles, A. R. Vilchis-Nestor, H. E. Garrafa-Galvez, and A. Castro-Beltran, “Effects of *Daucus carota* extract used in green synthesis of zinc oxide nanoparticles,” *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, vol. 29, no. 20, pp. 17638–17643, 2018, doi: 10.1007/s10854-018-9867-5.
- [117] Y. M. Valadez Sánchez *et al.*, “Calidad y concentración de capsaicinoides en genotipos de

- chile Serrano (*Capsicum annuum L.*) producidos bajo fertilización orgánica,” *Phyt. (Buenos Aires)*, vol. 85, no. 1, pp. 21–26, 2016.
- [118] X. Zhang, Y. Chen, S. Zhang, and C. Qiu, “High photocatalytic performance of high concentration Al-doped ZnO nanoparticles,” *Sep. Purif. Technol.*, vol. 172, pp. 236–241, Jan. 2017, doi: 10.1016/J.SEPPUR.2016.08.016.
- [119] M. Sundrarajan, S. Ambika, and K. Bharathi, “Plant-extract mediated synthesis of ZnO nanoparticles using *Pongamia pinnata* and their activity against pathogenic bacteria,” *Adv. powder Technol.*, vol. 26, no. 5, pp. 1294–1299, 2015.
- [120] S. K. Chaudhuri and L. Malodia, “Biosynthesis of zinc oxide nanoparticles using leaf extract of *Calotropis gigantea*: characterization and its evaluation on tree seedling growth in nursery stage,” *Appl. Nanosci.*, vol. 7, no. 8, pp. 501–512, 2017.
- [121] M. Ramesh, M. Anbuvaran, and G. Viruthagiri, “Green synthesis of ZnO nanoparticles using *Solanum nigrum* leaf extract and their antibacterial activity,” *Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc.*, vol. 136, pp. 864–870, 2015.
- [122] Ü. Özgür *et al.*, “A comprehensive review of ZnO materials and devices,” *J. Appl. Phys.*, vol. 98, no. 4, p. 11, 2005.
- [123] A. Durmuş, H. Çolak, and E. Karaköse, “Production and examination of ZnO thin film for first time using green synthesized method from aqueous *Citrus reticulata* peel extract,” *J. Alloys Compd.*, vol. 809, p. 151813, 2019.
- [124] M. Matamoros Ambrocio and M. MATAMOROS AMBROCIO, “Estudio de la actividad fotocatalítica de Au/ZnO nanoestructurado bajo irradiación visible.” Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, 2017.
- [125] J. Tauc, R. Grigorovici, and A. Vancu, “Optical properties and electronic structure of amorphous germanium,” *Phys. status solidi*, vol. 15, no. 2, pp. 627–637, 1966.
- [126] J. Pereyra, “Propiedades ópticas de materiales nanoestructurados: transmitancia y fotoluminiscencia,” 2013.
- [127] C. A. Chávez Sánchez, “Estudio de la actividad fotocatalítica de colorantes en

- nanopartículas de cobre en ZnO,” 2018.
- [128] M. Rodríguez Páez, “Uso de Nanoparticulas de ZnO (ZnO NPs) en la Remoción del Herbicida Glifosato,” *CYTEMAC*, 2018.
- [129] R. Dobrucka and J. Długaszewska, “Biosynthesis and antibacterial activity of ZnO nanoparticles using *Trifolium pratense* flower extract,” *Saudi J. Biol. Sci.*, vol. 23, no. 4, pp. 517–523, 2016.
- [130] S. Pal, S. Mondal, J. Maity, and R. Mukherjee, “Synthesis and characterization of ZnO nanoparticles using *Moringa oleifera* leaf extract: Investigation of photocatalytic and antibacterial activity,” *Int. J. Nanosci. Nanotechnol.*, vol. 14, no. 2, pp. 111–119, 2018.
- [131] V. Q. Hieu *et al.*, “Photocatalytic degradation of methyl orange dye by Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>–TiO<sub>2</sub> heterojunction under solar light,” *Chemosphere*, vol. 276, p. 130154, Aug. 2021, doi: 10.1016/J.CHEMOSPHERE.2021.130154.
- [132] V. Carvalho Lemos, J. J. Reimer, and A. Wormit, “Color for life: biosynthesis and distribution of phenolic compounds in pepper (*Capsicum annuum*),” *Agriculture*, vol. 9, no. 4, p. 81, 2019.
- [133] S. Navarro García, “Descontaminación de agua mediante energía solar utilizando un fotocatalizador,” 2015.
- [134] S. A. Younis and K.-H. Kim, “Heterogeneous photocatalysis scalability for environmental remediation: Opportunities and challenges,” *Catalysts*, vol. 10, no. 10, p. 1109, 2020.
- [135] M. Saeed *et al.*, “*Calotropis gigantea* leaves assisted biosynthesis of ZnO and Ag@ ZnO catalysts for degradation of rhodamine B dye in aqueous medium,” *Environ. Prog. Sustain. Energy*, vol. 39, no. 4, p. e13408, 2020.
- [136] L. Chen *et al.*, “Green synthesis of zinc oxide nanoparticles from root extract of *Scutellaria baicalensis* and its photocatalytic degradation activity using methylene blue,” *Optik (Stuttg.)*, vol. 184, pp. 324–329, 2019.
- [137] V. S. Saraswathi, J. Tatsugi, P.-K. Shin, and K. Santhakumar, “Facile biosynthesis, characterization, and solar assisted photocatalytic effect of ZnO nanoparticles mediated by

- leaves of *L. speciosa*,” *J. Photochem. Photobiol. B Biol.*, vol. 167, pp. 89–98, 2017.
- [138] O. J. Nava *et al.*, “Fruit peel extract mediated green synthesis of zinc oxide nanoparticles,” *J. Mol. Struct.*, vol. 1147, pp. 1–6, 2017.
- [139] 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,” *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, vol. 28, no. 18, pp. 14033–14039, 2017.
- [140] M. Shabaani, S. Rahaiee, M. Zare, and S. M. Jafari, “Green synthesis of ZnO nanoparticles using loquat seed extract; Biological functions and photocatalytic degradation properties,” *LWT*, vol. 134, p. 110133, 2020.
- [141] M. Golmohammadi, M. Honarmand, and S. Ghanbari, “A green approach to synthesis of ZnO nanoparticles using jujube fruit extract and their application in photocatalytic degradation of organic dyes,” *Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc.*, vol. 229, p. 117961, 2020.
- [142] S. Vasantharaj *et al.*, “Enhanced photocatalytic degradation of water pollutants using bio-green synthesis of zinc oxide nanoparticles (ZnO NPs),” *J. Environ. Chem. Eng.*, vol. 9, no. 4, p. 105772, 2021.
- [143] S. Shanavas *et al.*, “Ecofriendly green synthesis of ZnO nanostructures using *Artabotrys hexapetalu* and *Bambusa vulgaris* plant extract and investigation on their photocatalytic and antibacterial activity,” *Mater. Res. Express*, vol. 6, no. 10, p. 105098, 2019.