

Universidad Autónoma de Baja California

FACULTAD DE INGENIERÍA, ARQUITECTURA Y DISEÑO

CAMPUS ENSENADA



**BIOSÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS SEMICONDUCTORAS DE
ÓXIDO DE ZINC PARA LA DEGRADACIÓN DE CONTAMINANTES
DEL AGUA**

TESIS PARA CUBRIR LOS REQUISITOS NECESARIOS PARA
OBTENER EL TÍTULO DE

BIOINGENIERO

PRESENTA:

JOSÉ ALEJANDRO VILLEGAS FUENTES

DIRECTOR:

DR. PRISCY ALFREDO LUQUE MORALES

ENSENADA, BAJA CALIFORNIA, ABRIL DE 2021

Universidad Autónoma de Baja California

FACULTAD DE INGENIERÍA, ARQUITECTURA Y DISEÑO

BIOSÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS SEMICONDUCTORAS DE ÓXIDO DE ZINC PARA LA DEGRADACIÓN DE CONTAMINANTES DEL AGUA

TESIS PARA CUBRIR LOS REQUISITOS NECESARIOS PARA
OBTENER EL TÍTULO DE

BIOINGENIERO

PRESENTA:

JOSÉ ALEJANDRO VILLEGAS FUENTES



Dr. Priscy Alfredo Luque Morales

Director



Dr. Rubén César Villarreal Sánchez

Sinodal



Dra. Claudia Mariana Gómez Gutiérrez

Sinodal



Dr. Christian Xavier Navarro Cota

Sinodal



Dr. Osvaldo Jesús Nava Olivas

Sinodal

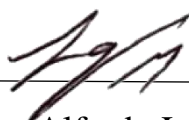
Resumen

De la tesis de José Alejandro Villegas Fuentes, presentada como requisito para la obtención del título de Bioingeniero.

Ensenada, Baja California, abril de 2021.

BIOSÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS SEMICONDUCTORAS DE ÓXIDO DE ZINC PARA LA DEGRADACIÓN DE CONTAMINANTES DEL AGUA

Resumen aprobado por:



Dr. Priscy Alfredo Luque Morales

Director

En el presente trabajo, se sintetizaron nanopartículas de ZnO por medio de una síntesis verde usando extracto de *Arnica montana l.* como agente estabilizador. El análisis de los grupos funcionales se llevó a cabo por medio de espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR), el cual confirmó la presencia de ZnO y de grupos funcionales provenientes de flavonoides y carotenoides. La estructura cristalina fue analizada por microscopía de difracción de rayos X (DRX) lo cual mostró un ancho de cristal de 37.14 nm. La brecha energética prohibida (band gap) del material fue obtenida con ayuda de microscopía de ultravioleta-visible (UV-VIS), obteniendo un band gap de 3.7 eV. Se realizaron pruebas fotocatalíticas por medio de degradación de azul de metileno degradando un 92 % en 210 minutos bajo luz solar. Basado en lo anterior, el uso de *Arnica montana l.* es viable para la biosíntesis de nanopartículas de ZnO que serán usadas para la degradación de colorantes.

Palabras clave: Nanopartículas, Biosíntesis, ZnO, *Arnica montana l.*, Fotocatálisis, degradación, colorantes.

DEDICATORIA

Dedico esta tesis con todo mi cariño a mi madre y mi tía quienes a lo largo de toda mi vida han sido mi apoyo incondicional, quienes me han motivado a salir adelante y a siempre superarme. Ustedes son la razón de lo que soy ahora y no tengo ninguna duda que todo lo que tengo se lo debo a ambas. Les agradezco y estaré agradecido toda mi vida por haberme formado y haber hecho la mejor versión de mí.

AGRADECIMIENTOS

Al Dr. Priscy Luque Morales, por permitirme colaborar en su grupo de trabajo, su apoyo en este trabajo y contribuir significativamente en mi crecimiento profesional.

Al Dr. Manuel Chinchillas Chinchillas por su tiempo, apoyo y paciencia en el trabajo de investigación realizado, además de haber influenciado positivamente en mi formación.

Al Dr. Horacio Garrafa por sus consejos y tiempo brindados para que este proyecto se concretara.

A mi novia Andrea Barrios Navarro por sus palabras de aliento día a día para concretar este trabajo además de su apoyo con las ideas creativas.

A mi compañera Gabriela Osuna Cortez por brindarme su amistad, colaborar conmigo y aguantarme a lo largo de la carrera.

A mis compañeros de laboratorio Jesús Madrigal y Hernán Quijano por el mutuo apoyo a lo largo de estos meses, sin duda hicieron de los días de laboratorio una gran experiencia.

Al proyecto Biosíntesis de nanopartículas para la degradación de contaminantes del agua con número programático 676 de la Universidad Autónoma de Baja California.

1.	INTRODUCCIÓN	1
2.	MARCO TEÓRICO	3
2.1.	CONTAMINACIÓN DEL AGUA.....	3
2.2.	CONTAMINACIÓN POR COLORANTES	3
2.3.	PROCESOS ALTAMENTE OXIDATIVOS	5
2.3.1.	<i>Fotólisis del agua en el ultravioleta de vacío (UVV)</i>	6
2.3.2.	<i>UV/H₂O₂</i>	7
2.3.3.	<i>UV/O₃</i>	7
2.3.4.	<i>Fotocatálisis heterogénea</i>	8
2.4.	NANOPARTÍCULAS DE ZNO.....	10
2.5.	SÍNTESIS VERDE.....	12
3.	ANTECEDENTES	16
3.1.	ESTADO DEL ARTE	17
4.	HIPÓTESIS	21
5.	OBJETIVOS	22
5.1.	OBJETIVO GENERAL.....	22
5.2.	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	22
6.	MATERIALES Y MÉTODOS	23
6.1.	MATERIALES	23
6.2.	PREPARACIÓN DEL EXTRACTO DE <i>ARNICA MONTANA L.</i>	23
6.3.	SÍNTESIS VERDE DE NANOPARTÍCULAS DE ZNO	25
6.4.	PREPARACIÓN DE COLORANTE.....	27
6.5.	CARACTERIZACIÓN.....	27
6.6.	PRUEBAS FOTOCATALÍTICAS.....	27
7.	RESULTADOS	30
7.1.	SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS.....	30
7.1.1.	<i>Mecanismo de formación de las nanopartículas</i>	30
7.2.	CARACTERIZACIÓN.....	31
7.2.1.	<i>DRX</i>	31
7.2.2.	<i>FTIR</i>	33
7.2.3.	<i>Brecha energética prohibida</i>	35
7.3.	DEGRADACIÓN DE COLORANTES.....	37
7.3.1.	<i>Resultados de degradación</i>	37
7.3.2.	<i>Propuesta de un mecanismo de degradación</i>	41
8.	CONCLUSIONES	43
9.	TRABAJO FUTURO	44
10.	REFERENCIAS	45

Índice de figuras

Figura 1. Primer paso adsorción de especies contaminantes en el material semiconductor. .	9
Figura 2. Segundo paso formación de especies oxidativas mediante materiales semiconductores.	9
Figura 3. Tercer paso degradación de contaminantes.....	10
Figura 4. Hojas de <i>Arnica montana L.</i> utilizada para la biosíntesis de nanopartículas de ZnO.	23
Figura 5. Síntesis verde de nanopartículas de ZnO usando <i>Arnica montana L.</i> como agente estabilizador.....	24
Figura 6. Preparación del extracto de <i>Arnica montana L.</i>	24
Figura 7. Extracto de <i>Arnica montana L.</i> en baño María.	25
Figura 8. Equipo utilizado en la filtración del extracto de <i>Arnica montana L.</i>	25
Figura 9 Extracto de <i>Arnica montana L.</i> obtenido sin materia orgánica.....	26
Figura 10. Material viscoso obtenido después del tratamiento térmico.	26
Figura 11. Muestra de azul de metileno a una concentración de 15 ppm.....	28
Figura 12. Agitación sin luz de las nanopartículas con la solución de azul de metileno	28
Figura 13. Solución de azul de metileno con ZnO en lámpara de luz UV.	29
Figura 14. Nanopartículas de ZnO obtenidas por medio de biosíntesis utilizando <i>Arnica montana L.</i>	30
Figura 15. Mecanismo para la formación de nanopartículas de ZnO [81].	31
Figura 16. Patrón de DRX de nanopartículas biosintetizadas usando <i>Arnica montana L.</i> ...	33
Figura 17. Ajuste del pico más grande para obtener el ancho completo a la mitad del máximo.	33
Figura 18. Espectro de FTIR de las nanopartículas biosintetizadas usando extracto de <i>Arnica montana L.</i>	34
Figura 19. Band Gap de nanopartículas sintetizadas a partir de <i>Arnica Montana L.</i>	36
Figura 20. Espectro de absorbancia de azul de metileno obtenido a través de espectroscopía de UV-VIS.....	37
Figura 21. Degradación fotocatalítica de azul de metileno con nanopartículas de ZnO.	39
Figura 22. Decoloración de azul de metileno por medio de fotocátalisis usando nanopartículas de ZnO.	40
Figura 23. Propuesta del mecanismo de degradación de azul de metileno por medio de fotocátalisis [104].	42

Índice de tablas

Tabla 1. Comparación de procesos altamente oxidativos [26].	5
Tabla 2. Ventajas de los AOPS [26].	5
Tabla 3. Potenciales redox de agentes oxidantes [26].	5
Tabla 4. Principios de la química verde [41].	13
Tabla 5. Información del equipo usado en la caracterización.	27
Tabla 6. Valores de band gap de ZnO en distintos trabajos.	35
Tabla 7. Valores de degradación de azul de metileno.	38
Tabla 8. Estudios de degradación por fotocatalisis de azul de metileno con ZnO obtenido mediante síntesis verde.	40
Tabla 9. Estudios de degradación por fotocatalisis de azul de metileno con ZnO obtenido mediante métodos químicos.	41

1. Introducción

En los últimos años la presencia de contaminantes en nuestro entorno ha despertado la preocupación mundial, ya sea que se encuentren en suelos, cuerpos de agua o aire; los contaminantes son una realidad de nuestro entorno, es por ello que la ciencia se ha dado la tarea en búsqueda de nuevas soluciones para reducir el impacto de estos contaminantes mediante la degradación parcial o completa de dichos contaminantes [1].

Una gran cantidad de procesos físicos y químicos han sido utilizados con la finalidad de degradar contaminantes, entre ellos se encuentran la coagulación, la filtración por membrana, ozonización, floculación, descomposición sonoquímica, sedimentación, piezocatálisis, entre otros. Esos métodos convierten las moléculas de los contaminantes en compuestos no tóxicos mediante procesos de separación en distintas moléculas hasta la mineralización de la misma [2]. Entre la amplia diversidad de técnicas usadas para la degradación de contaminantes se encuentran los procesos fotocatalíticos los cuales han ganado una especial atención debido a su eficacia en la degradación de contaminantes recalcitrantes [3]. Los compuestos como hidrocarburos clorados, iones de metales pesados, fármacos y compuestos volátiles orgánicos pueden ser degradados o transformados por medio de dichos procesos fotocatalíticos [4]. Este proceso tiene como fundamento la inducción de procesos altamente oxidativos ó AOP (Advanced oxidation methods) por sus siglas en inglés que incluyen la generación de radicales OH^\cdot generando superóxidos (H_2O_2) los cuales serán encargados de mineralizar los compuestos orgánicos a su forma más reducida posible en donde no sean dañinas para los sistemas biológicos [5]. Los radicales OH^\cdot son resultado de la actividad fotocatalítica con un material semiconductor con la luz solar en un medio acuoso al recibir luz solar ya sea visible o UV [6]. Es en estos materiales semiconductores donde radica el éxito de los procesos fotocatalíticos, cada material tendrá características distintas por su conformación física y química. Hay un gran número de materiales semiconductores y entre ellos se encuentran los óxidos metálicos como TiO_2 , MnO_2 , NiO , SnO_2 [7]. Entre dichos óxidos metálicos también podemos encontrar óxido de zinc (ZnO) el cual es un semiconductor con un gran potencial gracias a ser un material no tóxico, altas propiedades fotocatalíticas, eficiencia relacionada con su brecha energética prohibida (band gap) (3.2 eV), cristalinidad, tamaño de partículas y área de contacto [8].

Existen distintos métodos para lograr síntesis de nanopartículas de ZnO entre ellos encontramos los físicos como sol-gel, descomposición termal, pirolisis, hidrotermal, precipitación química, entre otros [9]. Sin embargo, estas presentan una cantidad de problemas como el uso de químicos tóxicos, altas presiones y temperaturas de trabajo o, liberación de desechos tóxicos. Ante las problemáticas que conllevan ciertos métodos la atención se ha puesto en la síntesis verde la cual está basada en el uso de extractos de plantas que remplazan a los químicos peligrosos además de ser amigable con el medio ambiente, rentable y más barato que los métodos convencionales [10]. Entre los extractos usados se encuentra *Arnica montana L.*, la cual es una planta ampliamente utilizada en medicina presentando actividades curativas y cicatrización en heridas, también presenta actividades antiinflamatorias, bactericidas, fungicida y antioxidante. La composición química de *Arnica montana L.*, específicamente las flores y las raíces es de flavonoides, aceites esenciales, lactonas, terpenoides y ácidos fenólicos [11]. Gracias a su composición química y sus propiedades previamente mencionadas *Arnica montana L.* presenta una amplia capacidad como agente estabilizador en la síntesis de nanopartículas, además de una capacidad de aportar mejoras en el material obtenido [12].

En el siguiente trabajo se sintetizaron nanopartículas de ZnO obtenidas mediante una metodología de síntesis verde empleando *Arnica montana L* como agente estabilizador, posteriormente se caracterizaron mediante UV-VIS, XRD y FTIR. Se midió la actividad fotocatalítica de las nanopartículas mediante la degradación de azul de metileno en lámparas de luz UV.

2. Marco teórico

2.1. Contaminación del agua

La polución de cuerpos de agua cada vez se convierte en una mayor preocupación ambiental. En 1980 en el acta del medio ambiente se definió como “cualquier alteración directa o indirecta de las propiedades físicas, térmicas, químicas, biológicas, radiactivas de cualquier parte del medio ambiente por descarga, emisión o depósito de desechos de manera que afecte adversamente cualquier uso beneficioso o cause una condición que sea peligrosa para salud pública, seguridad o bienestar de animales, aves, vida silvestre, vida acuática o de plantas de cualquier descripción” [13]. Puede encontrarse en forma química la cual permanece disuelta en el agua, también puede encontrarse de forma física como el calor o radiación, también puede ser en forma biológica por agentes patógenos que se encuentren en el agua. La contaminación del agua se ha convertido en un reto que cada año se incrementa en todos los países del mundo sin ninguna excepción afectando todo tipo de cuerpo acuático como ríos, lagos, estanques, océanos y acuíferos. Se estima que en 2015 la contaminación del agua fue responsable de 18 millones de personas, otros estudios indican que en EE.UU. 44% de los arroyos, 64% de los lagos y 35% de las bahías se consideraron contaminadas. Viendo estas cifras es posible entender el aumento en políticas de verificación en la calidad del agua, dicha contaminación puede proveer de distintas fuentes de procedencia antropogénica como la agricultura, medicina, industrias energéticas, industrias químicas y textiles [14]–[16].

2.2. Contaminación por colorantes

La mayor parte de las aguas contaminadas por colorantes provienen de la industria textil la cual es una gran generadora de efluentes líquidos contaminados que poseen características muy variables como: alta cantidad de sólidos suspendidos, sales disueltas, altos valores de temperatura y un pH muy variable [17]. Una fábrica consume en promedio 100 L de agua para producir 1 kg de materiales textiles y en el proceso de fabricación no todos los tintes se unen a la tela y algunos tipos de tela llegan a producir un 50 % de aguas residuales en su transformación [18]. Se estima que 280,000 toneladas de colorantes textiles son descargadas a cuerpos de agua al año en todo el mundo y esta agua, a pesar de presentar colores característicos que nos indican su contaminación, llegan a ser usadas en campos agrícolas o

en la industria ganadera y al cumplir la cadena trófica llegarán a los seres humanos causando grandes enfermedades y factores de riesgo a la salud [18].

Entre los contaminantes provenientes de dichas industrias se encuentran los colorantes los cuales son contaminantes recalcitrantes es decir que resisten la biodegradación y se encuentran en nuestro entorno provenientes de distintas industrias como la textil e incluso de otras como la industria de cosméticos, farmacéuticas y de alimentos, las cuales realizan sus descargas de aguas residuales a las corrientes naturales provocando un serio problema ambiental. Estos colorantes entran en la clasificación de xenobióticos junto con sustancias como compuestos organoclorados, hidrocarburos aromáticos, fenoles, surfactantes, entre otros [19]. Dichos contaminantes gracias a sustituyentes como halógenos, enlaces inusuales como carbonos cuaternarios, anillos aromáticos muy condensados entre otros factores los vuelve muy difíciles de degradar. Otros colorantes se encuentran aquellos que son de tipo azo (-N=N-), nitro (-NO₂), trifenilmetano ((C₆H₅)₃CH) [20]. Dependiendo del colorante que estemos tratando nos encontraremos con estas ciertas características de difícil degradación, ocasionando problemas de salud en seres humanos debido a su toxicidad y también a los ecosistemas debido a que en esta agua contaminada se altera la demanda química de oxígeno y la demanda bioquímica de oxígeno, el pH, sólidos suspendidos, altos contenidos de nitrógeno y la disponibilidad de luz ya que los colores del tinte bloquean el acceso de la luz solar a los organismos acuáticos y reduce la acción de la fotosíntesis con el ecosistema [21], [22].

Los efectos a la salud humana se presentan según el tipo de colorante, el tiempo y cantidad de exposición. Entre los trabajadores que manipulan colorantes es común encontrar dermatitis, conjuntivitis alérgica, rinitis, asma ocupacional entre otras reacciones alérgicas [23]. Un ejemplo es el colorante Azure-B el cual es capaz de inhibir la enzima mono-amino oxidasa la cual cumple un papel importante en el sistema nervioso central [24]. Otro ejemplo es el tinte Sudan I que es parte de la familia azo-lipofílicos, una vez en el cuerpo gracias a transformaciones enzimáticas se transforma en aminas aromáticas cancerígenas. La principal preocupación hacia la salud humana se encuentra en la genotoxicidad de estos colorantes produciendo mutaciones cromosómicas [25].

2.3. Procesos altamente oxidativos

Los AOPs son una serie de procedimientos que se basan en procesos fisicoquímicos para producir cambios profundos en la estructura química de los contaminantes, estos se propusieron en la década de 1980 y fueron definidos como procesos que involucran la generación y uso de especies transitorias de gran poder oxidante principalmente el radical hidroxilo (OH^\cdot). En la Tabla 1 se presentan dos divisiones de los procesos altamente oxidativos, se encuentran divididos en dos tipos, los no fotoquímicos y los fotoquímicos. La diferencia fundamental entre ellos es el uso de luz que puede ser solar ó UV [26].

Tabla 1. Comparación de procesos altamente oxidativos [26].

Procesos no fotoquímicos	Procesos fotoquímicos
Ionización del medio alcalino (O_3/OH)	UV/peróxido de hidrógeno
Oxidación electroquímica	Fotólisis del agua en el ultravioleta de vacío (UVV)
Radiólisis	UV/ O_3
Ultrasonido	Fotocatálisis heterogénea
Procesos Fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$)	Foto-Fenton

Los AOPs tienen una serie de ventajas contra otros procesos, estas son presentadas en la Tabla 2. En la Tabla 3 se presentan los potenciales redox de algunos de los agentes oxidantes más usados [27]:

Tabla 2. Ventajas de los AOPS [26].

Se consigue la mineralización completa del contaminante.
Normalmente no generan lodos que requieren un segundo proceso.
Son útiles con materiales refractarios resistentes a otros métodos.
Mejoran las propiedades organolépticas de agua tratada.
En muchos casos consumen menos energía que otros métodos.
Eliminan efectos sobre la salud de desinfectantes y oxidantes residuales como el cloro.

Tabla 3. Potenciales redox de agentes oxidantes [26].

Especie	E^0 (V, 25°C)
Flúor	3,03
Radical hidroxilo	2,80
Oxígeno atómico	2,42
Ozono	2,07
Peróxido de hidrógeno	1,78
Radical per hidroxilo	1,70
Permanganato	1,68

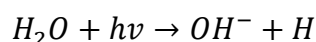
Dióxido de cloro	1,57
Ácido hipocloroso	1,49
Cloro	1,36
Bromo	1,09
Yodo	0,54

La eficacia de los procesos altamente oxidativos se debe a una mayor factibilidad termodinámica y una mayor velocidad de oxidación incrementada por los radicales OH[•], tienen la capacidad de reaccionar 10⁶-10¹² veces más rápido que otros oxidantes como el ozono. Los radicales hidroxilos atacan a los contaminantes a través de cuatro vías básicas: adición de radicales, abstracción de hidrógeno, transferencia de electrones y combinación de radicales [28].

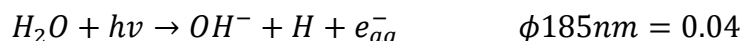
Centrándose principalmente en los procesos fotoquímicos se presentan los siguientes con sus fundamentos.

2.3.1. Fotólisis del agua en el ultravioleta de vacío (UVV)

Aprovechando las longitudes de onda menores que la UV-C es decir menores a 190 nm conduce a la ruptura homolítica de uniones químicas y produce degradación de materia orgánica en fases condensadas como los hidrocarburos fluorados y clorados. Sin embargo, el uso más importante de la radiación UVV es la fotólisis del agua que produce radicales hidroxilos y átomos de hidrógeno.



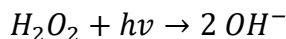
También se pueden producir electrones acuosos, pero con bajos rendimientos cuánticos



Donde ϕ representa el rendimiento cuántico inducido por radiación el cual es la cantidad de moléculas descompuestas entre los fotones absorbidos. Los oxidantes (OH[•], H₂O, O₂) y reductores (H⁺, e⁻_{aq}, HO₂) simultáneamente llevan a cabo procesos de degradación de contaminantes en el agua y en corrientes de aire húmedas y, no es necesario agregar otros agentes.

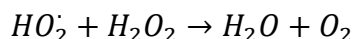
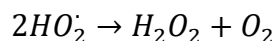
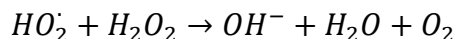
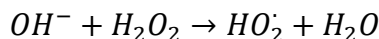
2.3.2. UV/H₂O₂

La separación de una molécula de H₂O₂ por un fotón con una energía superior a la de la unión O-O (213 kJ/mol) produce prácticamente dos OH⁻ por cada molécula de H₂O₂.



El uso de peróxido ofrece grandes ventajas: el oxidante es accesible, térmicamente estable y puede ser fácilmente almacenable, al poseer solubilidad en agua no hay problemas de transferencia de masa a gases, la inversión es poca y la operación simple. Sin embargo, no es efectivo al degradar alcanos fluorados o clorados [26].

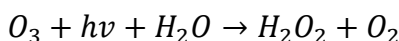
En exceso de peróxido y con altas concentraciones de OH⁻ tienen lugar a reacciones competitivas que producen un efecto inhibitorio para la degradación. Los OH⁻ tienden a recombinarse o de reaccionar de la siguiente manera disminuyendo la probabilidad de oxidación.



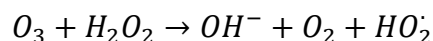
Este método es uno de los más antiguos y ha sido usado con éxito en la remoción de contaminantes como: organoclorados alifáticos, aromáticos, fenoles y plaguicidas.

2.3.3. UV/O₃

El uso de ozono en el agua produce H₂O₂ de la siguiente manera:



El peróxido formado se fotoliza a su vez generando radicales OH⁻ y reaccionan con el exceso de ozono generando radicales como en la siguiente ecuación:



Se puede pensar que solo es otra manera de generar H₂O₂ y por consiguiente radicales hidroxilos sin embargo la ventaja que ofrece es que el ozono tiene una mayor absorptividad molar que el H₂O₂ y puede usarse para tratar aguas con alto fondo de absorción de UV, la

eficiencia es superior si solo se usa O₃ o UV, el reactor no necesita ser de cuarzo, se irradia con luz UV (280-330 nm). Este método ha sido utilizado en desinfección de aguas, tratamiento de aguas en industria de papel y en la degradación de hidrocarburos alifáticos clorados [29].

2.3.4. Fotocatálisis heterogénea

La fotocatalisis heterogénea es un proceso que se basa en la absorción directa o indirecta de energía radiante ya sea visible o UV por un sólido (fotocatalizador heterogéneo), que puede ser un material semiconductor. En la región entre el sólido excitado y la solución hay reacciones de mineralización de contaminantes que se pueden dar de dos formas.

1. Por excitación directa del semiconductor de manera que absorbe fotones en el proceso.
2. Por excitación de moléculas adsorbidas en la superficie del catalizador las que a su vez son capaces de inyectar electrones en el semiconductor.

En la Figura 1 se muestra el inicio del proceso de generación de especies oxidativas que se encargarán de la degradación y mineralización de los contaminantes, en la cual ocurre una adsorción de los contaminantes en la superficie del material semiconductor. Si se irradia con suficiente energía el material semiconductor se crean pares electrón-hueco, en el lapso de duración los electrones y los huecos deben migrar a la superficie y reaccionar las especies adsorbidas. El proceso de la catálisis se dará en la reacción entre el oxidante y el reductor (O₂ y un contaminante), este proceso es mostrado en la Figura 2. La fuerza que lleva a cabo la transferencia electrónica es la diferencia de energía en los niveles del material semiconductor y el par redox de las especies adsorbidas [30]. Normalmente los h_{bv}^+ de los oxidantes más comunes son entre +1 a +3,5 V. En presencia de especies adsorbidas y bajo luz tanto UV como visible ocurren las reacciones de oxidación y reducción en la superficie del material semiconductor. Finalmente, como es mostrado en la Figura 3, las especies reactivas OH⁻ y O₂⁻, se encargarán de la mineralización y descomposición de los agentes contaminantes.

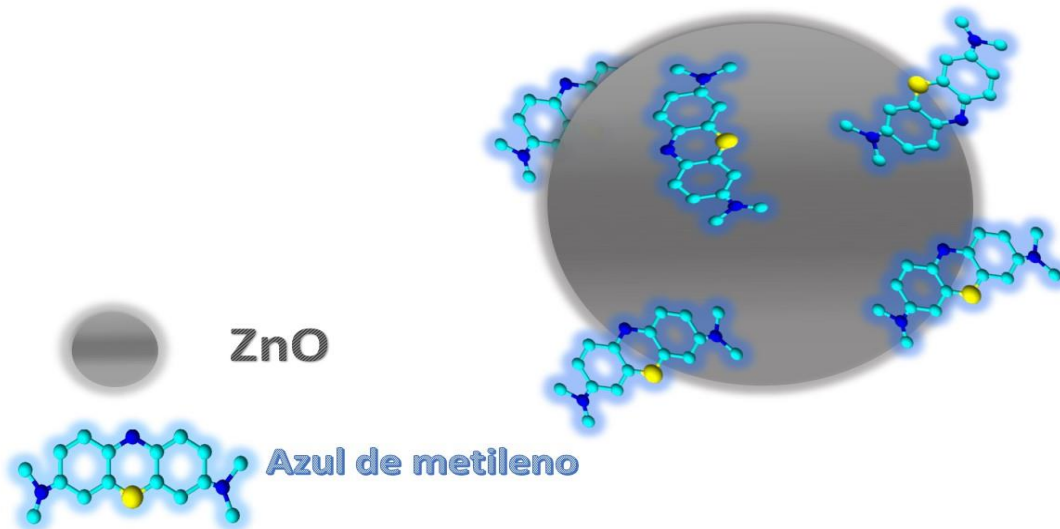


Figura 1. Primer paso adsorción de especies contaminantes en el material semiconductor.

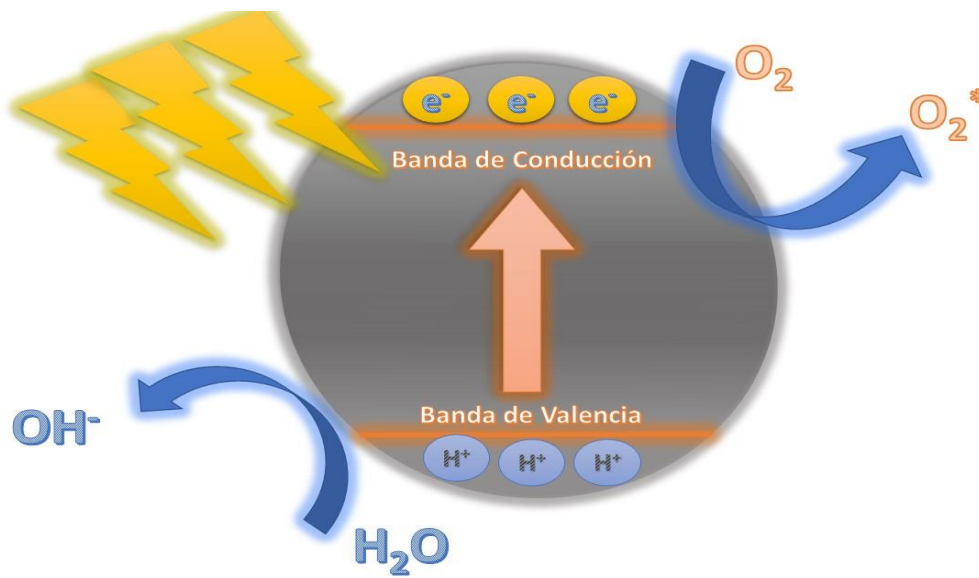


Figura 2. Segundo paso formación de especies oxidativas mediante materiales semiconductores.

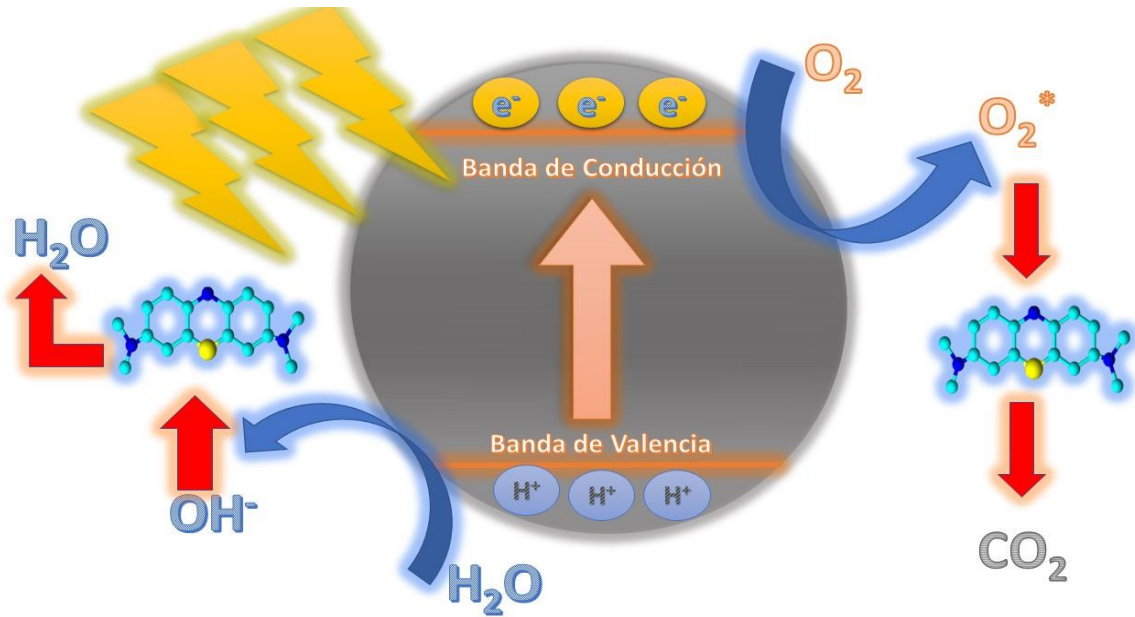


Figura 3. Tercer paso degradación de contaminantes.

2.4. Nanopartículas de ZnO

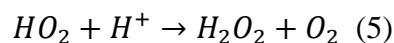
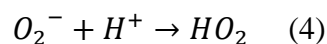
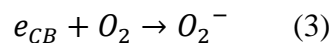
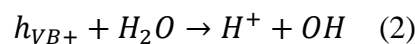
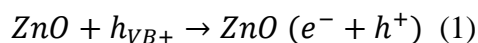
Existen distintos materiales semiconductores que son capaces de llevar a cabo la fotocatalisis heterogénea como ZnO, ZnS, Fe₂O₃, CdS, CeO₂, SnO₂, TiO₂, entre otros. Cada uno de los materiales cuenta con características distintas. Por lo tanto, la elección del material a ser usado para la fotocatalisis es de suma importancia. Entre los ya mencionados ZnO presenta ciertas características que lo hacen una excelente opción para ser usado en fotocatalisis tales como: se capaz de degradar una amplia gama de contaminantes gracias a su amplio band gap (3.37 eV), superposición espectral con la luz solar, su estabilidad biológica y química, baja toxicidad, costos reducidos y sobre todo la capacidad de formar distintos tipos de nanoestructuras como: nanopartículas, nano fibras, nanotubos nano agujas y nano hojas [31].

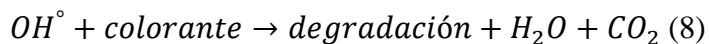
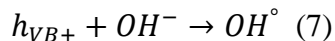
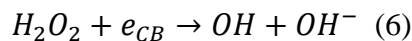
De entre las nanoestructuras que el material es capaz de formar las nanopartículas son uno de los fotocatalizadores más importantes y prometedores ya que han sido utilizados para el tratamiento de aguas residuales de industrias como: pinturas, farmacéutica, productoras de papel, textiles.

ZnO es compatible con los organismos y, amigable con el medio ambiente lo cual le permite ser usado en un amplia gama de aplicaciones sin riesgo a la salud humana o impactos ecológicos [32]. Su actividad fotocatalítica es similar a la de TiO₂ el cual es un semiconductor

que ha sido estudiado a profundidad. También es importante mencionar que el ZnO es más barato que TiO₂ en operaciones a gran escala [33]. Otra gran ventaja de ZnO es la habilidad de absorber un amplio espectro de luz solar y más cuantos de luz que otros materiales semiconductores [34]. Algunos inconvenientes del este material es la foto corrosión, la absorción de luz del ZnO se limita a la luz visible y da como resultado una rápida recombinación de cargas fotogeneradas, por lo tanto una baja en la eficiencia fotocatalítica [35].

El proceso de degradación de colorantes en un medio acuoso, asistido por fotocatalisis con nanopartículas de ZnO, se describe en las siguientes ecuaciones. Como se muestra en las Figuras 1, 2, 3; cuando el agua contaminada con el colorante y las nanopartículas son irradiados con luz, las nanopartículas al absorber mayor energía que su banda prohibida promueve una transición electrónica y los electrones de la banda de valencia pasan a un estado excitado dejando un agujero (Figura 1). Ya que el medio en el que se encuentran las nanopartículas es acuoso, las moléculas de H₂O producen un átomo de hidrógeno que ocupará el agujero que dejan los electrones excitados que se encuentran en la banda conductora (Figura 2). Al mismo tiempo se inicia una reacción reductora (Figura 3) donde el electrón excitado de la banda conductora reduce al oxígeno y produce radicales superóxidos (O⁻), estos radicales interactúan con los H⁺ produciendo radicales hidroperóxidos (HO₂) (4). El dióxido de hidrógeno generado en la ecuación 4 se unirá con los iones de hidrógeno inmersos en el medio formando peróxido de hidrógeno (5). Mediante un mecanismo de reducción por parte de los electrones en la banda de conducción formando grupos hidroxilos en el medio (6) y (7). Estos grupos hidroxilos en solución acuosa interactuarán con el colorante mineralizándolo y degradándolo obteniendo como subproductos CO₂ y H₂O (8).





ZnO ha sido clasificado por la FDA como seguro, ha sido utilizado como aditivo de cosméticos, protectores solares, cosméticos anti radiación ultra violeta, celdas solares sintetizadas con colorantes, sensores de gases y biosensores detectores de cáncer. Además, presenta actividad antimicrobiana gracias a la generación de especies reactivas de oxígeno en la superficie de las estructuras. La ventaja como agentes antimicrobianos es que contienen minerales esenciales para los seres humanos y presentan gran actividad incluso en pequeñas dosis. Muchos investigadores han buscado relacionar la actividad biológica de los agentes antimicrobianos inorgánicos con el tamaño de partículas constituyentes. Los óxidos metálicos nano cristalinos como el ZnO llaman la atención porque pueden presentar áreas superficiales grandes; comparándolos con los materiales antimicrobianos orgánicos que presentan un mayor tiempo de vida, resistencia al calor mayor selectividad y menor toxicidad [36].

2.5. Síntesis verde

La química verde consiste en la elaboración de nuevos productos y procesos químicos en los cuales las sustancias dañinas no sean ni utilizadas ni producidas; con un enfoque de rediseño en las bases que constituyen la sociedad y la economía, minimizando el impacto ecológico con alternativas de una mayor competitividad comparadas con las técnicas ya existentes resultando una mayor sostenibilidad para los seres humanos y el medio ambiente [37].

La síntesis de nanopartículas se puede obtener de distintos métodos tales como: sol-gel, sonoquímica, pirólisis por pulverización, solvotermál, microemulsión o, precipitación homogénea. Sin embargo, todos estos métodos presentan altos costos de producción, desechos químicos contaminantes para el medio ambiente, la necesidad de trabajar a altas temperaturas y presiones, además del uso de solventes contaminantes para controlar el tamaño o forma de las nanopartículas. Sin embargo estos químicos pueden llegar a ser carcinogénicos, dañinos para la salud y corrosivos para la naturaleza entre algunos de ellos encontramos : Formaldehído, hidrógeno, ácido cítrico, monóxido de carbono, carbonato de

sodio, iones de amonio, peróxido de hidrógeno entre otros [38]. Por todas las implicaciones ambientales se ha buscado la manera de optar por métodos más amigables ecológicamente y a su vez con una alta eficiencia, es donde la química verde o química sostenible nos presenta nuevas estrategias de síntesis con al menos tres factores de los principios de la química verde establecidos en 1998, estos son: Una elección de agentes de estabilizadores, elección de agentes estabilizadores y elección de disolventes [39], [40]. En la Tabla 4 se nos muestran los principios de la química verde.

Tabla 4. Principios de la química verde [41].

Número	Principio
1	Prevención
2	Economía del átomo
3	Síntesis de sustancias menos peligrosas
4	Diseño de productos químicos más seguros
5	Solventes más seguros
6	Diseño para la eficiencia de la energía
7	Uso de materias primas renovables
8	Reducir derivados
9	Catálisis
10	Diseño para la degradación
11	Análisis en tiempo real para la prevención de la contaminación
12	Química intrínsecamente más segura para la prevención de accidentes

Durante algunas décadas, han surgido una variedad de estudios, que se centran en el uso de principios de química verde para el desarrollo de diferentes tipos de nanomateriales utilizando recursos renovables, y, algunas de métodos bioasistidos se logran usando extractos de plantas u organismos [42]. Dando principal enfoque en la producción de nanopartículas usando extractos de plantas que pueden provenir de tallos, frutos, semillas, ramas y raíces ya que, al contener una alta cantidad de polifenoles, proteínas, azúcares y flavonoides actuarán como estabilizadores de un precursor para dar a la formación de nanopartículas [43], [44]. Estos productos naturales presentan ventajas como una toxicidad

reducida o nula y amplias actividades medicinales y biológicas además de actividad antimicrobiana y antioxidante [45].

Se han reportado la síntesis de nanopartículas de distintos materiales como: SnO₂, ZnO, TiO₂, Au, Ag, entre otros. Algunos de los extractos usados en trabajos reportados son: *Camelia sinensis* con el cual Shentilkumar *et al.* (2014) sintetizaron nanopartículas de ZnO y probaron su actividad antimicrobiana y antifúngica mostrando que el uso de *Camelia sinensis* puede proveer un aumento en la sensibilidad contra bacterias y hongos [46]. El trabajo de Fowsiya *et al.* (2016) en el cual usaron extracto de *Carisa edulis* para la síntesis y formación de nanopartículas de ZnO y se evaluó su actividad fotocatalítica mediante la degradación de rojo Congo logrando una degradación del 97 %. Se concluyó que *Carisa edulis* tiene propiedades estabilizadores que dan como resultado la formación de nanopartículas y mejoran las propiedades fotocatalíticas de las nanopartículas [47]. En el trabajo de Ramesh *et al.* (2015) usaron extracto de hojas de *Solanum nigrum* para sintetizar nanopartículas de ZnO y se evaluó la actividad antimicrobiana en el extracto de la hoja y en las nanopartículas donde tanto el extracto como las nanopartículas demostraron actividad antimicrobiana, concluyendo que el uso de *Solanum nigrum* incrementa la actividad antimicrobiana, además de lograr la formación de nanopartículas no tóxicas para el ser humano [48]. *Carica papaya* usando este extracto Rathnasamy *et al.* (2017) sintetizaron nanopartículas de ZnO usando un método amigable con el medio ambiente. También evaluaron su actividad fotocatalítica en la degradación de azul de metileno bajo luz UV logrando una degradación completa en 180 minutos, además evaluaron su uso en celdas solares sensibilizadas por colorantes mostrando una conversión de energía de 1.6% y una densidad de corriente de 8.1 mA cm⁻². Esto nos indica que el uso de la síntesis no solo mejora las actividad fotocatalítica, también la actividad fotovoltaica [49]. Sangeetha *et al.* (2011), usando *Aloe barbadensis*, lograron la formación de nanopartículas de ZnO con una forma esférica, realizaron pruebas de síntesis modificando la concentración de extracto lo cual se comprobó que estaba directamente relacionado con el tamaño del cristal obtenido [50]. Bala *et al.* (2015) usaron extracto de *Hibiscus sabdariffa* para sintetizar nanopartículas de ZnO y estudiaron su actividad antimicrobiana contra *Escherichia coli* y *Staphylococcus aureus* mostrando una fuerte actividad antimicrobiana además de demostrar efectos antidiabéticos en ratones donde se comprobó por un ensayo ELISA que las nanopartículas de ZnO inducen

la expresión de receptores de insulina [51]. Luque *et al.* (2021) sintetizaron nanopartículas de SnO₂ utilizando *Camelia sinensis* obteniendo nanopartículas de un tamaño muy pequeño entre 6.91 y 4.7 nm con una forma cuasi-esférica, con ellas fueron capaces de degradar azul de metileno en un 100%, naranja de metilo en un 81 % y rodamina en un 100% bajo luz UV, esto demuestra que un agente estabilizador puede presentar diferentes efectos sobre distintos precursores metálicos [52]. Estos y muchos otros extractos han sido usados los cuales le proveerán de ciertas características a las nanopartículas otorgando características ópticas, fotocatalíticas, antimicrobianas [53].

Para lograr una síntesis novedosa se ha decidido trabajar con *Arnica montana L.* la cual es una planta de origen europeo con importancia en la historia gracias a su uso en la medicina aliviando el dolor, como agente antiinflamatorio, estimulante del sistema inmunológico, tratamiento de enfermedades bacterianas y fúngicas; incluso ha sido usado en la producción de cosméticos y licores [54]. *Arnica montana L.* es rica en ácidos fenólicos, flavonoides y aceites esenciales que le otorgan características antioxidantes, antibacteriales, antiinflamatorias y antisépticas [55]. Estos compuestos como ácidos fenólicos y flavonoides son quienes llevarán el proceso de reducción de un agente estabilizador para obtener nanopartículas de un óxido metálico semiconductor [56].

3. Antecedentes

Los nanomateriales han sido usados a lo largo de la historia. Hace 4000 años los antiguos egipcios usaban un proceso químico para sintetizar nanopartículas de PbS y las usaban como pigmentos para el cabello usando sales de plomo, cal apagada, hidróxido de sodio y agua. Hoy en día sabemos que este proceso se debe a la precipitación de los cristales de plomo y a la interacción con el azufre proveniente de queratina del cabello [57], [58]. En los siglos catorce y trece A.C. los egipcios y mesopotámicos elaboraban vidrios a partir de metales y cerámicas vidriadas las cuales sin saber contenían nanoestructuras tales como nanopartículas o nano fibras[59]. Sin embargo, no es hasta 1857 cuando Faraday reportó la síntesis de una solución coloidal de nanopartículas de Au, reportando características de los coloides de Au comparándolas contra su contraparte en mayor volumen; esta se considera el primer reporte científico de preparación de nanopartículas en la historia. Conforme ha avanzado la historia los nanomateriales han estado cada vez más presentes en la sociedad, y en la actualidad tienen una amplia gama de usos como: rellenos de polímeros, electrónicos, fibras textiles, cerámicas, recubrimientos, celdas solares, sensores, catálisis, entre otros [60].

En el área de catálisis la primera publicación reportada es en 1941 por parte de Rampino en la cual hablaba de la catálisis de hidrogenación de nanopartículas de platino y paladio preparadas por la reducción de sales metálicas de H₂ [61]. Otro evento importante para el área de la catálisis fue en el año 1987 cuando Haruta descubrió la actividad catalítica de las nanopartículas de oro para la oxidación de CO a CO₂ por medio de O₂ catalizada por las nanopartículas. Pero es hasta las últimas décadas cuando la unificación del área de catálisis y las nanopartículas se han unido estrechamente [62].

Una de las ramas de la catálisis es la fotocatalisis la cual se posiciona como una de las tecnologías más prometedora para la limpieza de contaminantes orgánicos. La literatura nos presenta una amplia gama de trabajos realizados que sustentan la efectividad de la fotocatalisis.

Entre los primeros trabajos realizados para la degradación de contaminantes orgánicos es por parte de Matthews quien en 1884 reportó la degradación de ácido benzoico y benzoato de sodio irradiados con luz UV usando partículas de TiO₂ como catalizador. De esta manera pudo

evaluar las constantes de reacción en presencia o ausencia de oxígeno demostrando que la presencia de oxígeno es la que deriva a la formación de radicales hidroxilos que llevarán a una degradación de los compuestos de estudio [63]. En 1999, Burns logró la degradación de tricloroetileno usando TiO_2 . El uso de fotocatalizadores se ha ido popularizando a lo largo de los años, permitiendo la investigación para la mejora de los mismos. A su vez aumentado la capacidad de degradar distintos contaminantes, e innovando en esta prometedora área de estudio [64], [65].

3.1. Estado del arte

Entre los materiales que se han usado ampliamente para la degradación de contaminantes y moléculas orgánicas se encuentra el ZnO. Entre los trabajos que se han realizado se encuentran los siguientes: El de Daneshvar *et al.* (2007) en el cual sintetizaron nanocristales de ZnO por el método de precipitación y evaluaron su actividad como fotocatalizador mediante la degradación de diazinón, un insecticida organofosforado. Se realizaron pruebas de luz UV y ZnO por sí solos mostrando no haber un efecto. Al poner bajo luz UV las muestras acuosas con diazinón en presencia del fotocatalizador se logró una remoción del insecticida en un 80% en un periodo de 80 minutos [66]. Por otra parte Palominos *et al.* (2009) evaluaron la degradación de tetraciclina usando TiO_2 y ZnO a una concentración de 1.6g /L y 1.0g /L respectivamente bajo luz solar estimulada, se determinó que la degradación con ZnO se da principalmente por radicales hidroxilos logrando una mineralización completa en un periodo de 45 minutos [67]. Se observa la tendencia de como ZnO obtiene una mayor atención con el paso del tiempo. Otro trabajo que se con ZnO fue Assi *et al.* (2015), en el cual sintetizaron nanopartículas de ZnO por combustión asistida por microondas, para la degradación de ortho-nitrofenol en un medio acuoso bajo irradiación UV. Con ayuda de HPLC para el análisis de muestras degradadas, se llegó a la conclusión que se logró la degradación del 98% de O-NP en 5 horas [68].

Como podemos ver el ZnO tiene la capacidad de llegar a una mineralización de una amplia gama de contaminantes de difícil degradación por sí solos, entrando en un tipo de contaminante específico [69], [70]. Los colorantes han sido ampliamente estudiados en el área de fotocatalisis con ZnO entre los trabajos que se han realizado se encuentran los siguientes: Xie *et al.* (2011) sintetizaron partículas de ZnO de diferentes morfologías y se evaluaron sus propiedades fotocatalíticas mediante la degradación de naranja de metilo

expuesto en luz UV. Los estudios indicaron la directa relación entre la actividad fotocatalítica y la morfología y el tamaño. Se sintetizaron 5 muestras distintas obteniendo cuatro morfologías distintas: varilla, aguja, aglomeración y flor. Se obtuvo una mineralización completa con las formas de aglomeración y aguja [71]. También se encuentra el trabajo de Danwittayakul *et al.* (2014), en el cual se sintetizaron compuestos de ZnO por medio de una técnica hidrotermal de bajo costo, se usaron aguas de descargas textiles obtenidas de una fábrica en Tailandia y una solución preparada en laboratorio usando azul de metileno en agua desionizada. Para las pruebas con la solución preparada en laboratorio se colocó la muestra enfrente de una lámpara de tungsteno- halógeno. Sin catalizador se obtuvo una degradación del colorante que fue del 38% en un tiempo de 3 horas, sin embargo, con catalizador se logró una degradación de casi el 100% en el mismo lapso de tiempo. Para las pruebas con aguas obtenidas de una fábrica textil se redujo la demanda química de oxígeno en un 75% y la turbidez en un 90%. Se estima que no se pudo lograr el 100 % por la cantidad de colorantes presentes [72]. Siguiendo la tendencia de degradación de colorantes, Chen *et al.* (2011) realizaron pruebas de degradación de naranja de metilo usando ZnO como catalizador. Las nanopartículas fueron sintetizadas por el método de precipitación y las pruebas fotocatalíticas se realizaron en presencia de luz UV. Se prepararon soluciones con distintas concentraciones de naranja de metilo que variaron de 5- 50 mg/L (5, 10, 20, 30, 40, 50). Se les agregó el fotocatalizador en una concentración de 2.5 g/L y se irradió con una lámpara de mercurio durante 120 minutos. Diferentes concentraciones de degradación fueron observadas, donde el máximo se pudo observar en la muestra de 25 mg/L que logró una degradación del 98% en 120 minutos [73].

Lu *et al.* (2009) hicieron pruebas fotocatalíticas para la degradación de azul básico 11 o BB-11 por sus siglas en inglés (basic blue 11). Estas pruebas se realizaron en luz solar ZnO como fotocatalizador. Las pruebas usaron diferentes concentraciones de fotocatalizador variando de 0.25 a 1.0 g/L, se encontró que la fotodegradación incrementa o decrece en relación proporcional con el fotocatalizador. Con una concentración de 1.0 g/L se logró una degradación completa en un tiempo de 24 horas bajo luz solar [74].

Es fácilmente apreciable que el ZnO ha sido ampliamente probado en distintos tipos de colorantes y se ha comprobado su eficacia. En los trabajos presentados se describieron

múltiples procesos de síntesis de nanoestructuras que son capaces de llevar dichos procesos fotocatalíticos. Un proceso en concreto de interés es la síntesis verde la cual trae ventajas considerables comparándolas contra otros procesos de síntesis tales como un impacto menor en el medio ambiente o evitar el uso de químicos contaminantes [75]. Un ejemplo de biosíntesis de nanopartículas es el trabajo de Fu *et al.* (2014), en el cual llevaron a cabo una síntesis de nanopartículas de ZnO usando extracto de las hojas de *Plectranthus ambonicus* (tomillo), obteniendo nanopartículas de un promedio de 88nm. Para las pruebas fotocatalíticas realizadas usaron el colorante rojo de metilo bajo iluminación UV. Además, se hizo una comparación contra nanopartículas obtenidas por una síntesis hidrotermal. Se obtuvo una degradación del 67.4% con las nanopartículas sintetizadas por un proceso hidrotermal y un 92.4% de degradación para las nanopartículas biosintetizadas por lo cual se concluye que la biosíntesis tiene ventaja contra otros al presentar una actividad fotocatalítica mayor que aquellas que fueron químicamente sintetizadas [76].

Stan *et al.* (2015) sintetizaron nanopartículas de ZnO usando extractos de *Allium savitum* (ajo), *Allium cepa* (cebolla) y *Petroselinum crispum* (perejil), dando como resultado una estructura hexagonal de nanopartículas y diferentes tamaños que difieren según el extracto que se usara entre 14 a 70 nm. Posteriormente la actividad fotocatalítica de estas nanopartículas fueron evaluadas en la degradación de azul de metileno en luz UV, comparándolas con un control de ZnO contra aquellas que fueron biosintetizadas. Los resultados fueron una mejora en la fotocatalisis donde el control logró una degradación de un 40% en 180 min mientras que las nanopartículas biosintetizadas con extracto de ajo habían logrado una degradación de casi el 100% en 120 minutos [77].

Karnan *et al.* (2016) sintetizaron nanopartículas de ZnO a partir extracto de cáscara de *Nephelium lappaceum L.* (Lichi) como agente estabilizador y su actividad fotocatalítica fue evaluada usando naranja de metilo con una concentración de 10 mg/l en luz UV (364 nm). Los resultados obtenidos indican una degradación de un 83.99% en 120 min y se indica una mineralización mediante el cálculo de COD [78].

La síntesis verde trae consigo una mejora en los procesos fotocatalíticos, además de ser una opción viable y mayor ecológicamente amigable que otro tipo de síntesis. Las características de las nanopartículas obtenidas dependerán directamente de cada material usado como

agentes estabilizadores, un ejemplo de agentes estabilizadores es *Arnica montana L.*, el cual podemos fundamentar su funcionamiento gracias a los siguientes trabajos. Por ejemplo, Dobrucka sintetizó nanopartículas de TiO_2 usando *Arnica montana L.* como agente estabilizador. Sus características ópticas fueron evaluadas por diferentes tipos de espectroscopía: usando UV-VIS se encontró un pico máximo en 321 nm el cual es un pico característico de las nanopartículas de TiO_2 , se obtuvo el tamaño de los cristales por medio de difracción de rayos X obteniendo nanopartículas de 30 nm [79]. También del mismo autor Dobrucka *et al.* (2015) sintetizó nanopartículas de Ag usando *Arnica montana L.* Usando AgNO_3 como un precursor de las nanopartículas, se observó un pico en 458 nm con ayuda de espectroscopía de UV-VIS, este pico es característico de una banda de plata. El tamaño promedio de las nanopartículas fue de 90 a 118 nm [80]. Vemos que *Arnica montana L.* es un material que puede ser usado efectivamente en la biosíntesis de nanopartículas y con pocos artículos reportados nos indica que no ha sido explorado del todo.

4. Hipótesis

Se obtendrán nanopartículas de ZnO mediante una ruta de síntesis verde utilizando *Arnica montana L.* como agente estabilizador y se evaluará la actividad fotocatalítica en la degradación de colorantes, se espera obtener una mineralización y degradación completa de los colorantes bajo luz UV.

5. Objetivos

5.1. Objetivo general

- Obtener nanopartículas de ZnO mediante síntesis verde usando *Arnica Montana L* y evaluar su actividad fotocatalítica.

5.2. Objetivos específicos

- Obtener de extracto de *Arnica Montana L*.
- Biosintetizar nanopartículas de ZnO a partir de *Arnica Montana L*. como agente estabilizador.
- Analizar la composición química de las nanopartículas obtenidas por medio de FTIR.
- Analizar la estructura cristalina de las nanopartículas por medio de DRX.
- Analizar la absorción espectral mediante UV-VIS.
- Realizar pruebas de degradación de colorantes en lámparas UV usando las nanopartículas obtenidas como fotocatalizador.
- Evaluar la eficacia de las nanopartículas mediante los resultados de las degradaciones.

6. Materiales y Métodos

6.1. Materiales

Para la biosíntesis se utilizó *Arnica Montana L* comprado de botánicas locales, la cual se muestra en la Figura 4. Se utilizó nitrato de zinc hexahidratado ($Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$) como precursor al 98% de pureza comprado de Sigma-Aldrich, y agua destilada. Para las pruebas fotocatalíticas de las nanopartículas de ZnO se utilizó azul de metileno con un peso molecular de 373.9 g/mol y con una pureza del 85%.



Figura 4. Hojas de *Arnica montana L.* utilizada para la biosíntesis de nanopartículas de ZnO.

6.2. Preparación del extracto de *Arnica montana L.*

Siguiendo la metodología de biosíntesis de nanopartículas mostrada en la Figura 5, se obtuvo un extracto de *Arnica montana L.* Se preparó una solución de 50 ml de agua destilada con 2 gr de *Arnica montana L.*, como se muestra en la Figura 6. Posteriormente se dejó en agitación suave por 2 horas a temperatura ambiente y puesta en baño María por una hora a una temperatura de 60 °C mostrado en la Figura 7. Después de ser retirada la solución del baño María, la materia orgánica fue separada del extracto por medio de filtración (papel Whatman #4) con el equipo mostrado en la Figura 8.

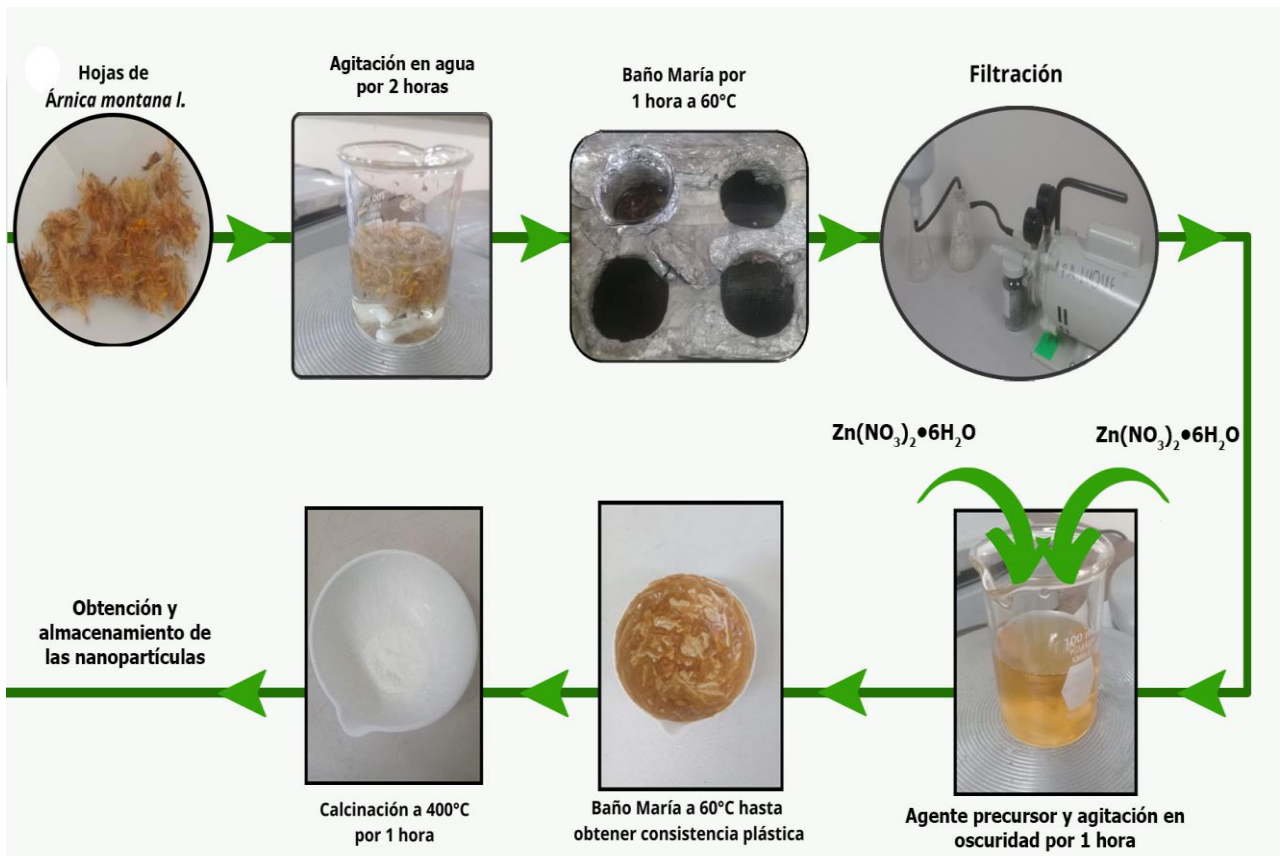


Figura 5. Síntesis verde de nanopartículas de ZnO usando *Arnica montana L.* como agente estabilizador.

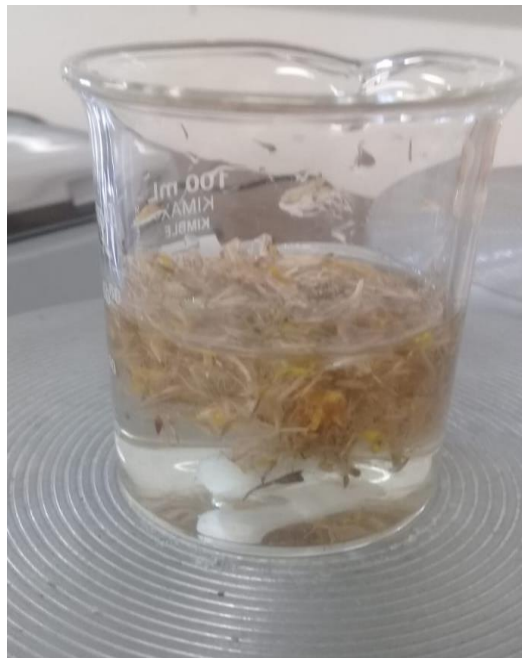


Figura 6. Preparación del extracto de *Arnica montana L.*



Figura 7. Extracto de *Arnica montana L.* en baño María.



Figura 8. Equipo utilizado en la filtración del extracto de *Arnica montana L.*

6.3. Síntesis verde de nanopartículas de ZnO

Una vez obtenido el extracto sin materia orgánica mostrado en la Figura 9 , se utilizó como estabilizador de $(\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$ añadiendo 2 gr en el extracto de *Arnica montana L.*, se agitó en la oscuridad por una hora. El siguiente procedimiento fue dejar la solución en baño María a una temperatura de 60 °C por 8 horas hasta obtener una consistencia plástica y

viscosa sin agua. Finalmente, el material fue recuperado y depositado en capsulas de porcelana para darle un tratamiento térmico por 1 hora a 400 °C, el material viscoso en cápsula de porcelana se muestra en la Figura 10.



Figura 9 Extracto de *Arnica montana L.* obtenido sin materia orgánica.



Figura 10. Material viscoso obtenido después del tratamiento térmico.

6.4. Preparación de colorante

Se preparó una solución utilizando azul de metileno, a una concentración de 15 ppm (0.75 mg de colorante por cada 50 ml de agua destilada). Se agitó el colorante por 30 minutos hasta obtener una solución homogénea. Las soluciones fueron almacenadas en un área sin luz hasta su uso.

6.5. Caracterización

El análisis de la estructura de las nanopartículas de ZnO se realizó usando ATR-IR y difracción de rayos X (DRX). El análisis de la degradación de los colorantes en agua bajo luz UV se realizó usando una técnica de UV-VIS. La información de las técnicas, parámetros y equipos se muestran en la Tabla 5. Información del equipo usado en la caracterización Tabla 5 .

Tabla 5. Información del equipo usado en la caracterización.

Técnica	Equipo		
	Marca	Modelo	Parámetros
FTIR	Perkin Elmer	Equipo de la marca	Resolución de 0.5 cm^{-1} .
UV-VIS	Perkin Elmer	Lambda 635	Longitud de onda de 190-800 nm, velocidad de resolución de 600 mm/s.
DRX	Bruker	D2-PHASE	30 kV, 10mA, 10-80 2θ tamaño de paso, tiempo de cuenta 1s/paso

6.6. Pruebas fotocatalíticas

Para evaluar el efecto fotocatalítico de las nanopartículas de ZnO se realizaron pruebas con las soluciones previamente preparadas, la solución usada se presenta en la Figura 11 . Se le agregaron las nanopartículas obtenidas en una relación 1:1 (50 mg de nanopartículas en 50 ml de solución con colorante) y se dejaron en agitación sin luz por 30 minutos como se muestra en la Figura 12 . La reacción se colocó en lámparas UV (marca Polaris UV-1C) la cual cuenta con un foco de 10W con una energía de 18 mJ/cm^2 y se mantuvo en agitación

suave con ayuda de un agitador magnético esto se muestra en la Figura 13. La muestra de degradación se analizó cada 20 minutos por una hora y posteriormente cada 30 minutos hasta un total de 210 minutos.



Figura 11. Muestra de azul de metileno a una concentración de 15 ppm.



Figura 12. Agitación sin luz de las nanopartículas con la solución de azul de metileno.



Figura 13. Solución de azul de metileno con ZnO en lámpara de luz UV.

7. Resultados

7.1. Síntesis de nanopartículas

Después del tratamiento térmico a 400 °C donde se elimina toda la materia orgánica mediante calcinación se obtuvo un polvo blanco como se muestra en la Figura 14. Posteriormente a esta muestra se le realizaron pruebas de caracterización para determinar su composición química, estructura y morfología. Finalmente se realizaron pruebas fotocatalíticas para evaluar su capacidad de degradación de colorantes.

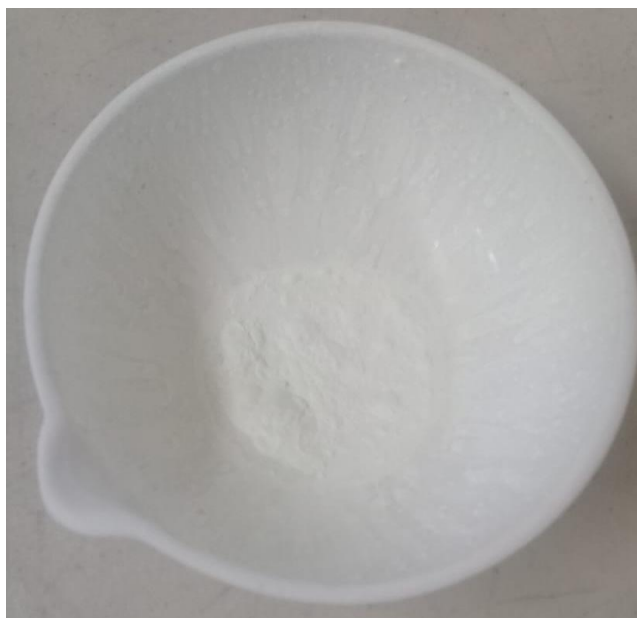


Figura 14. Nanopartículas de ZnO obtenidas por medio de biosíntesis utilizando *Arnica montana L.*

7.1.1. Mecanismo de formación de las nanopartículas

Un posible mecanismo de la formación de nanopartículas de ZnO usando extracto de *Arnica montana L.* en el cual la ligación se da lugar entre los grupos funcionales del extracto y el precursor de zinc. Las sustancias orgánicas como flavonoides y carotenoides liberadas en el extracto actúan como agentes ligantes de los iones. Los grupos de anillos hidroxilos aromáticos forman complejos ligando con los iones de zinc. A través del proceso de nucleación las nanopartículas se estabilizan y son formadas. La mezcla con la solución orgánica y la sal precursora se descompone directamente cuando se calcina a 400 °C lo que da como resultado la liberación de nanopartículas de ZnO. El esquema de la formación de las nanopartículas es mostrado en la Figura 15 [81].

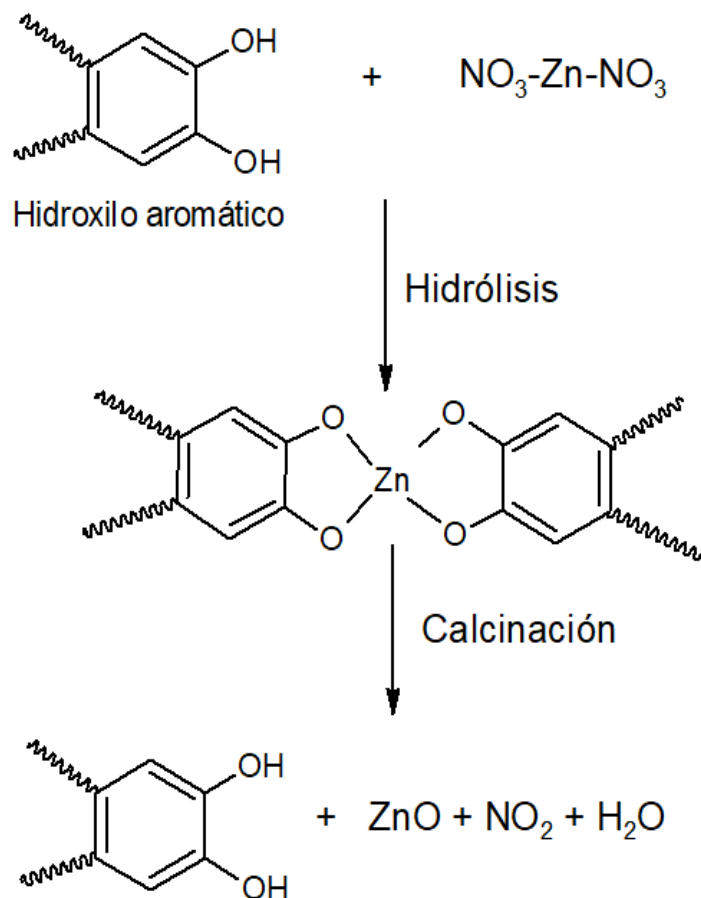


Figura 15. Mecanismo para la formación de nanopartículas de ZnO [81].

7.2. Caracterización

Se realizaron distintas técnicas de caracterización para la muestra obtenida. Los grupos funcionales del material obtenido se analizaron por medio de FTIR (Fourier Transform Infrared). La estructura cristalina de las nanopartículas de ZnO se obtuvo por medio de un ensayo de DRX (Difracción de Rayos-X). La absorción de las nanopartículas fue analizada por medio de UV-VIS (Espectroscopía de ultravioleta-visible).

7.2.1. DRX

El difractograma mostrado en la Figura 16 muestra los resultados obtenidos de un análisis de DRX en la cual podemos observar picos en 31.8, 34.4, 36.3, 47.6, 56.5, 62.9 y 67.9. Los cuales corresponden a los planos cristalinos (100), (002), (101), (102), (110), (103) y (112) respectivamente basado en el archivo #65-3411 del JCPDS, estos picos pertenecen a una fase hexagonal wurtzita [82], [83]. Lo cual nos indica que el uso de *Arnica montana L* como

agente estabilizador ayuda a la formación de nanopartículas de ZnO sin la presencia de otras fases cristalinas.

El tamaño promedio de los cristales fue determinado usando la fórmula de Debye-Scherrer:

$$\tau = \frac{K * \lambda}{\beta * \text{Cos}(\theta)}$$

Donde τ es el tamaño medio de los dominios cristalinos ordenados, K es un factor de forma adimensional cuyo valor típico es de 0.9, λ es la longitud de onda de los rayos-X en este caso 0.154184 nm, β es el ancho completo de la altura media en radianes y θ es el ángulo de Bragg en radianes. En la Figura 17 se muestra se realizó un ajuste de los picos para obtener el ancho del cristal el cuál se obtuvo de un tamaño de 0.2352° y se encuentran en la posición $2\theta = 36.32^\circ$.

Se deben tomar los datos en radianes del ángulo y el ancho del pico:

$$\beta = \frac{0.2352^\circ * \pi}{180} = 4.105 \times 10^{-3}$$

$$\theta = \frac{36.32^\circ * \pi}{180 * 2} = 0.3169$$

El tamaño del cristal obtenido fue de 37.14 nm.

$$\tau = \frac{0.9 * 0.154184 \text{nm}}{4.105 \times 10^{-3} * \text{Cos}(0.3169)} = 37.14 \text{ nm}$$

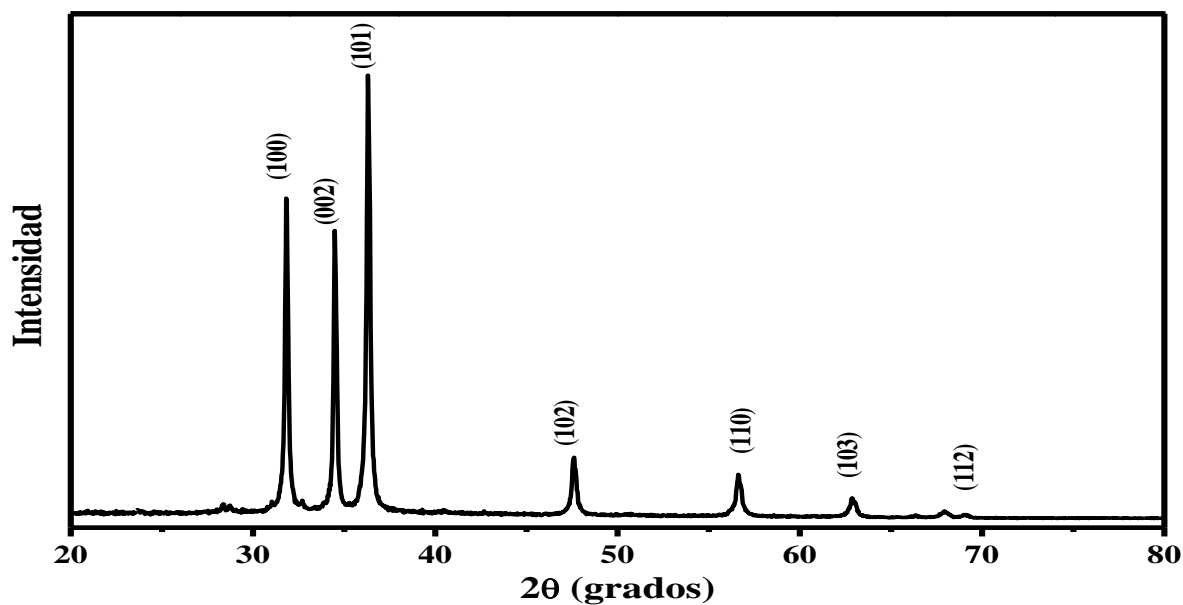


Figura 16. Patrón de DRX de nanopartículas biosintetizadas usando *Arnica montana L.*

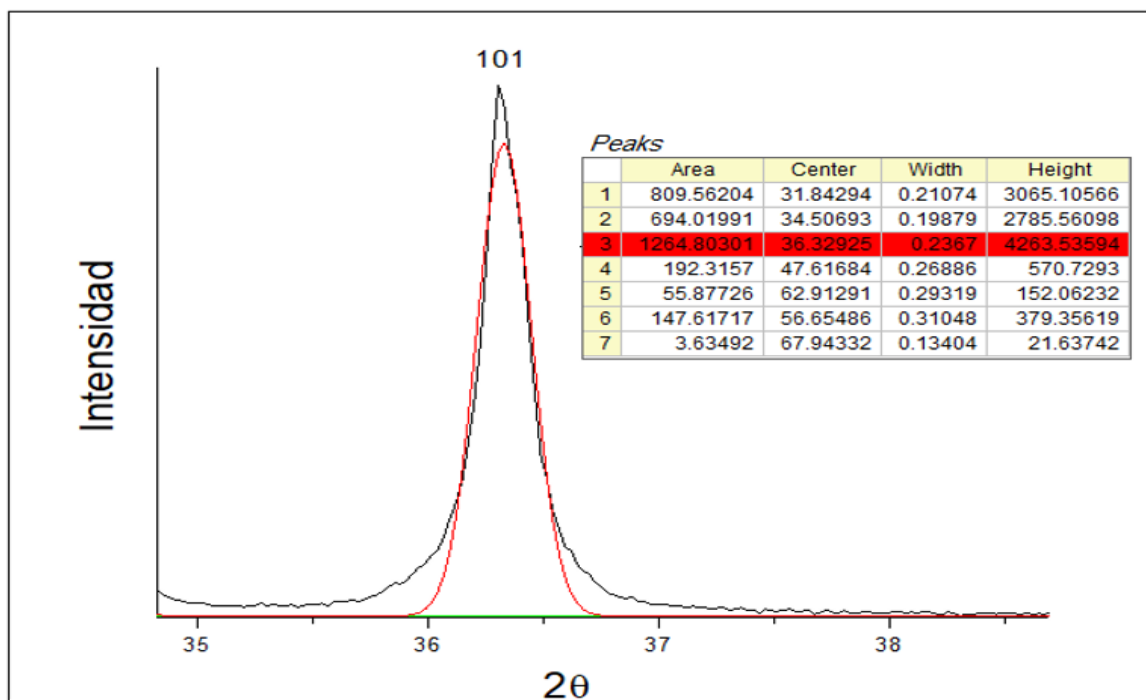


Figura 17. Ajuste del pico más grande para obtener el ancho completo a la mitad del máximo.

7.2.2. FTIR

El espectro de FTIR de las nanopartículas de ZnO biosintetizadas a partir de *Arnica montana L.* es mostrado en la Figura 18 en la cual; se observan distintos picos. Una banda en 618 cm^{-1}

¹ nos confirma la presencia de ZnO la cual es una banda característica de estas nanopartículas. Se observan picos en 820 cm^{-1} , 1030 cm^{-1} , 1110 cm^{-1} y 1380 cm^{-1} los cuales corresponden a los grupos funcionales del extracto como flavonoides y polifenoles de las uniones OH, C-O, C=O, C-C. El pico en 1380 cm^{-1} puede corresponder al estrechamiento de los grupos carboxilo en los aminoácidos de los residuos de las proteínas [84]–[86]. Gracias a este espectro obtenido podemos confirmar una vez más la presencia de las nanopartículas de ZnO gracias al pico en aproximadamente 618 cm^{-1} antes mencionado, además de confirmar la presencia de moléculas importantes en el proceso de reducción como los flavonoides y polifenoles.

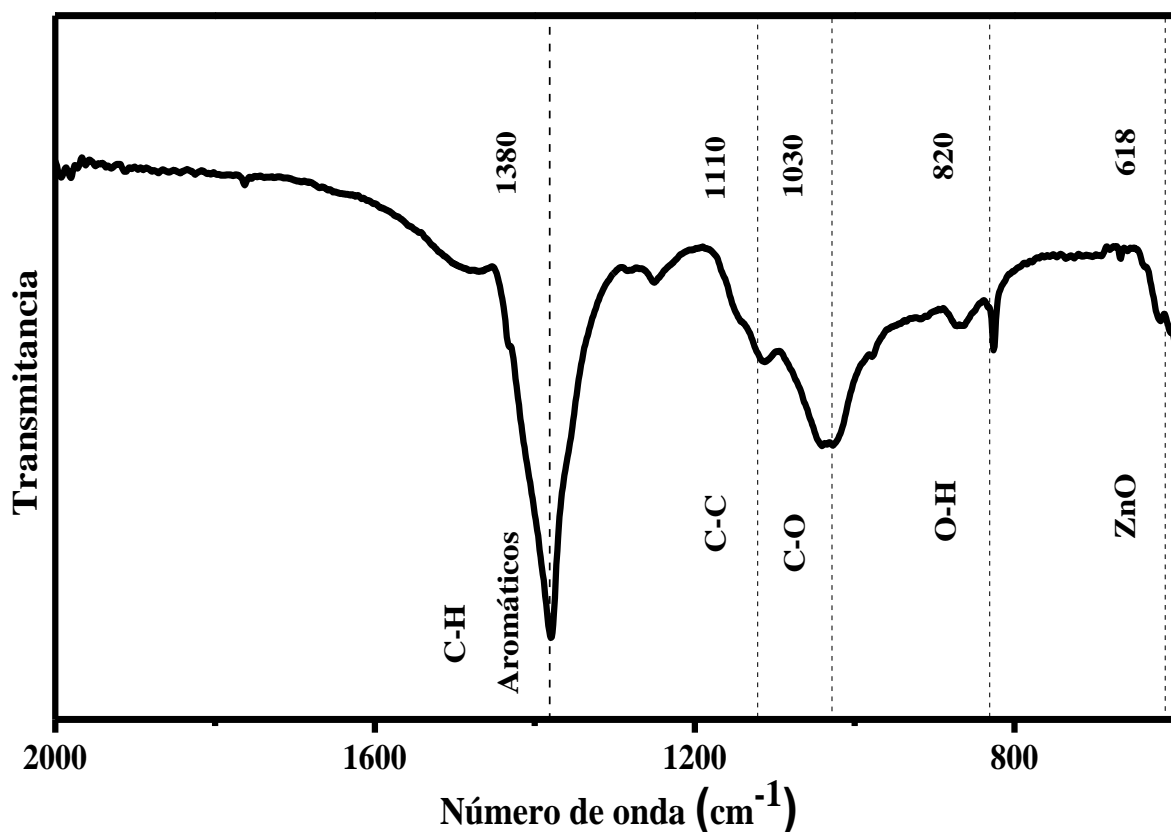


Figura 18. Espectro de FTIR de las nanopartículas biosintetizadas usando extracto de *Arnica montana L.*

7.2.3. Brecha energética prohibida

En la Figura 19 se muestra el cálculo de la brecha energética prohibida (band gap) de las nanopartículas de ZnO. Este cálculo es de gran importancia pues nos muestra la energía necesaria que necesita un electrón para pasar de la banda de valencia a la banda de conducción. El cálculo de estos valores se determinó por el modelo TAUC usando el espectro obtenido por medio de UV-VIS [87].

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

Donde $\alpha(\nu)$ es el coeficiente de absorción (Lambert-Beer), $h\nu$ es la energía de incidencia del fotón, K es una constante, E_g es la energía de la brecha energética prohibida y $n=2$ es la transición directa permitida.

Se obtuvo un valor de $E_g \sim 3.7$ eV lo cual es un valor de la brecha energética prohibida característico de este material, este es un factor importante en la actividad fotocatalítica porque la energía de la luz de incidencia debe ser mayor o igual a la energía del band gap. El valor de band gap se puede disminuir con el aumento del tamaño de cristal o aumentar disminuyendo el tamaño del cristal. [88]. Algunos trabajos donde se reporta la brecha energética prohibida de nanopartículas de ZnO son mostrados en la Tabla 6. Se puede ver que el tamaño del cristal está directamente relacionado con el band gap de las nanopartículas de ZnO, y a menor sea el tamaño de cristal tendremos un mayor band gap. El band gap del material es correspondiente para el tamaño obtenido, el band gap se encuentra en un rango medio es decir no es muy bajo lo cual reduce la energía necesaria para llevar a cabo el proceso sin embargo no es muy alto que dificulte el proceso de fotocatalisis.

Tabla 6. Valores de band gap de ZnO en distintos trabajos.

Año	Síntesis	Tamaño de cristal	de Band Gap	Referencia
2017	Síntesis verde usando <i>Camelia sinensis</i> .	54.84 nm	3.40 eV	[89]
2017	Síntesis verde usando <i>Aesculus hippocastanum</i> .	50-100 nm	3.3 eV	[90]

2015	Sol-gel usando dietilenglicol como tensioactivo.	28 nm	3.49 eV	[91]
2015	Síntesis verde usando <i>Plectranthus amboinicus</i> .	88 nm	3.07 eV	[76]
2015	Síntesis verde usando <i>Phylantus niruri</i> .	25 nm	3.51 eV	[92]
2016	Síntesis hidrotermal.	46 nm	3.21 eV	[93]

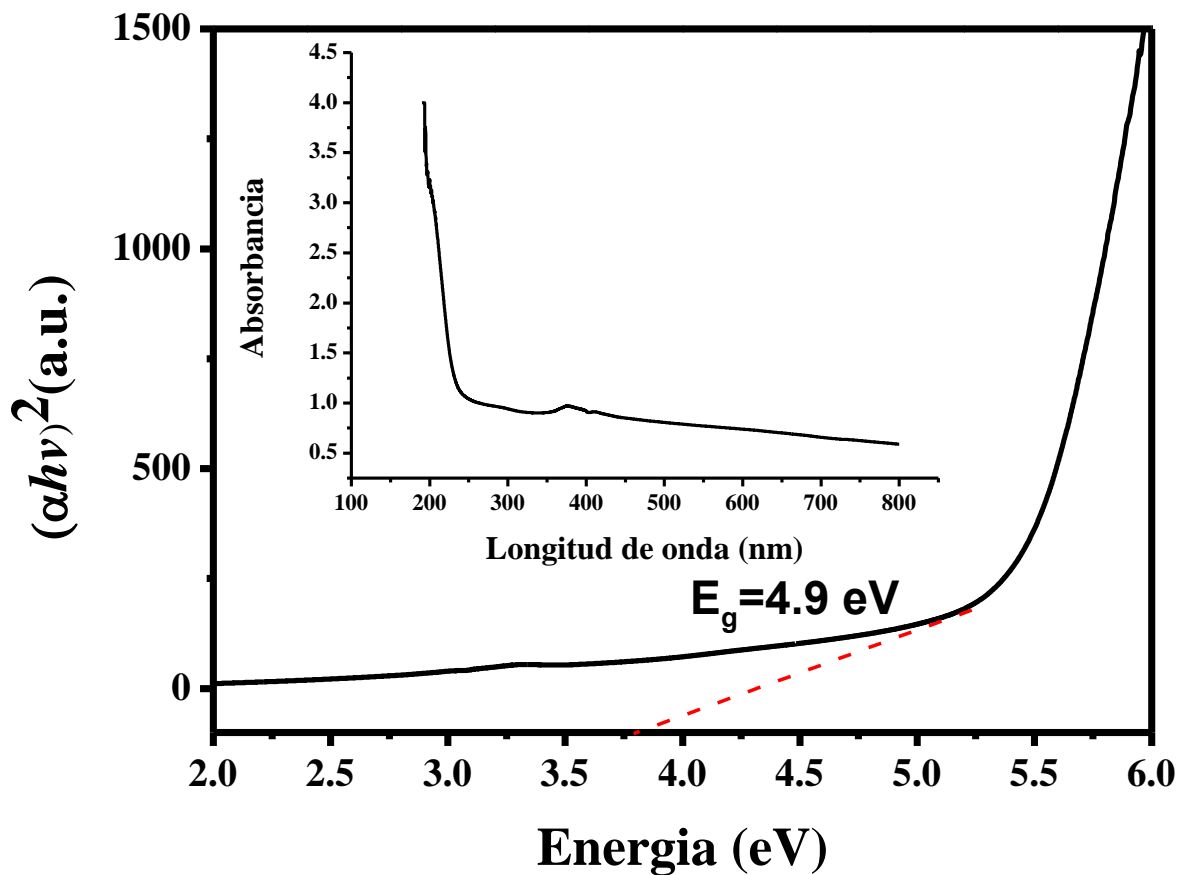


Figura 19. Band Gap de nanopartículas sintetizadas a partir de *Arnica Montana L.*

7.3. Degradación de colorantes

7.3.1. Resultados de degradación

Para evaluar la actividad fotocatalítica de las nanopartículas biosintetizadas y caracterizadas se realizó una prueba de degradación de colorantes usando azul de metileno como muestra a degradar. Para ello se utilizó espectroscopía de UV-VIS en la cual se midió la absorbancia de la muestra en un espectro de 800-350 nm. Los intervalos de mediciones se realizaron cada 20 minutos por la primera hora y posteriormente cada 30 minutos hasta un tiempo total de 210 minutos. En la Figura 20 se muestra el espectro de absorbancia del azul de metileno durante las pruebas de degradación. La muestra **Blanco** no contiene fotocatalizador y presenta una mayor absorbancia que la muestra **ZnO-AM 0** que es la muestra en tiempo cero la cual indica que las nanopartículas absorbieron parte del colorante durante la agitación.

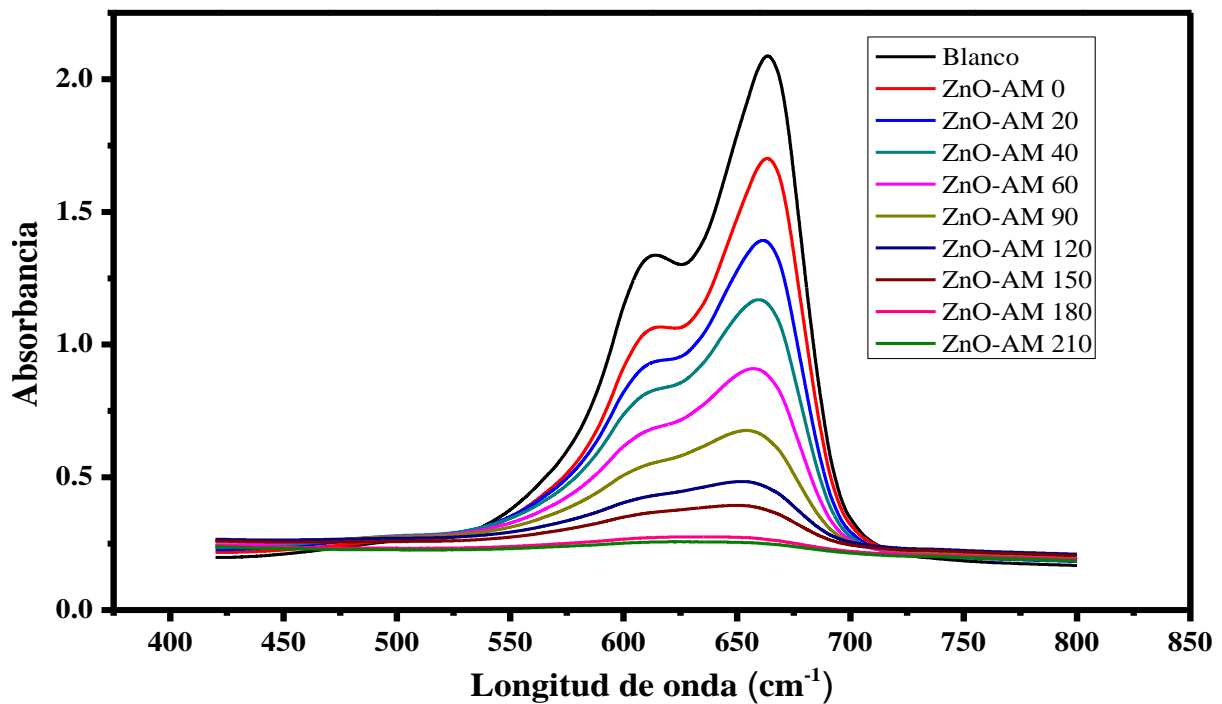


Figura 20. Espectro de absorbancia de azul de metileno obtenido a través de espectroscopía de UV-VIS.

En la Figura 21, se muestra la gráfica que indica como disminuye la concentración de azul de metileno durante la reacción de degradación de fotocatalización por las nanopartículas de ZnO. Se observa una clara disminución de la concentración de azul de metileno desde la primera medición a los 20 minutos de reacción. Los porcentajes de degradación se muestran en la Tabla 7. Antes de colocar la muestra en la lámpara de luz UV existe una absorción del 19 %, desde el minuto cero hasta el minuto 90 hay un gran porcentaje de degradación, sin embargo, conforme la concentración de azul de metileno disminuye el porcentaje de degradación obtenido por muestra es menor. Se logró una degradación de un 92 % del colorante en 210 minutos lo cual nos indica que las nanopartículas presentan una alta actividad fotocatalítica y son capaces de la degradación de azul de metileno casi por completo. Esta capacidad de degradación se da gracias a la capacidad de las nanopartículas de generar altas cantidades de especies reactivas de oxígeno ó ROS (Reactive oxygen species) como el peróxido o radicales de super óxido. Por lo cual podemos decir que las nanopartículas presentan una gran capacidad de formar estas especies reactivas de oxígeno.

Tabla 7. Valores de degradación de azul de metileno.

Nombre de la muestra	Tiempo (min)	Concentración de azul de metileno
Blanco	-	100 %
ZnO-AM 0	0 min	81 %
ZnO-AM 20	20 min	66 %
ZnO-AM 40	40 min	54 %
ZnO-AM 60	60 min	41%
ZnO-AM 90	90 min	30 %
ZnO-AM 120	120 min	21 %
ZnO-AM 150	150 min	17 %
ZnO-AM 180	180 min	10 %
ZnO-AM 210	210 min	8 %

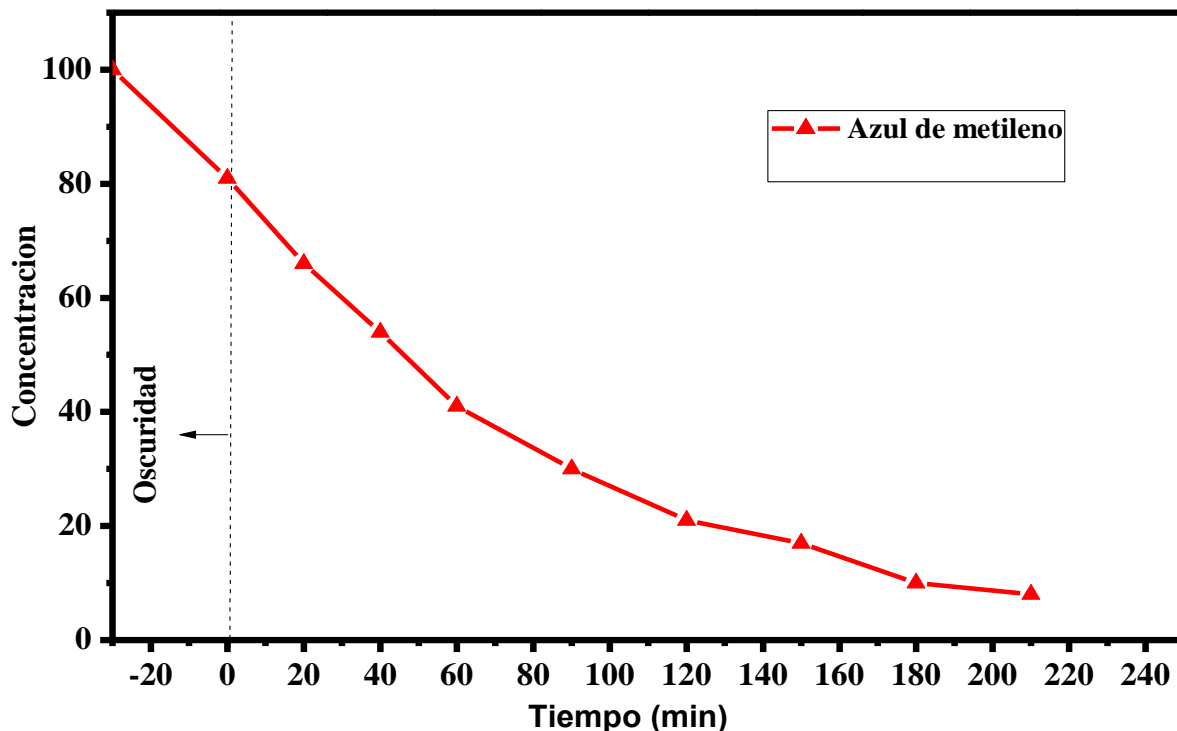


Figura 21. Degradación fotocatalítica de azul de metileno con nanopartículas de ZnO.

En la Figura 22 se observan las muestras empezando de izquierda a derecha: Blanco, ZnO-AM 0, ZnO-AM 20, ZnO-AM 40, ZnO-AM 60, ZnO-AM 90, ZnO-AM 120, ZnO-AM 150, ZnO-AM 180, ZnO-AM 210. Comparado con los valores de la Tabla 7 vemos una ligera degradación entre las muestras ZnO-AM 0 y ZnO-AM 60. Desde la muestra ZnO-AM 90 se observa una apreciable disminución del color en el agua lo cual confirma la degradación del azul de metileno mediante la fotocatalisis de nanopartículas de ZnO y, en la muestra ZnO-AM 210 se ve prácticamente sin color azul.



Figura 22. Decoloración de azul de metileno por medio de fotocátalisis usando nanopartículas de ZnO.

A continuación, en la Tabla 8 , se presentan algunos trabajos publicados en los cuales el azul de metileno fue degradado usando nanopartículas de ZnO obtenidas por medio de síntesis verde como fotocatalizadores. Posteriormente en la Tabla 9 se muestran trabajos de degradación de azul de metileno usando ZnO como fotocatalizador obtenido por métodos químicos convencionales.

Tabla 8. Estudios de degradación por fotocátalisis de azul de metileno con ZnO obtenido mediante síntesis verde.

Año	Extracto usado para la síntesis	Tamaño de nanopartícula	Tiempo de degradación	Porcentaje de degradación	Referencia
2019	<i>Pithecellobium dulce</i>	11.5 nm	120 min	63 %	[94]
2019	<i>Abelmoschus esculentus</i>	29-70 nm	60 min	100 %	[95]
2021	<i>Phoenix dactylifera</i>	30 nm	90 min	90.5 %	[96]
2019	<i>Hibiscus sabdariffa</i>	8-30 nm	150 min	97 %	[36]
2017	<i>Vitis labruska</i>	50 nm	180 min	85 %	[97]
2019	<i>Scutellaria baicalensis</i>	50 nm	210 min	98.6 %	[98]

Tabla 9. Estudios de degradación por fotocatalisis de azul de metileno con ZnO obtenido mediante métodos químicos.

Año	Método de síntesis	Tamaño de nanopartícula	Tiempo de degradación	Porcentaje de degradación	Referencia
2016	Precipitación y Sol-gel	30 nm para precipitación y 28 nm para sol-gel	180 min	81 % para precipitación y 92.5 % para sol-gel	[99]
2019	Co-precipitación	25-200 nm	45 min	61.45 %	[100]
2015	Sol-gel	25 nm	120 min	37 %	[101]
2015	Sol-gel	27-41 nm	120 min	78.5 %	[102]
2018	Hidrotermal	7.56 nm	70 min	80 %	[103]

En este trabajo las nanopartículas de ZnO obtenidas por síntesis verde usando *Arnica montana l*, fueron capaces de degradar azul de metileno en un 92 % y al compáralo con otros trabajos de la Tabla 8 nos indica que es un material con buena actividad fotocatalítica. Al comparar las dos tablas anteriores el uso de síntesis verde para obtener nanopartículas de ZnO produce una mejora en las propiedades fotocatalíticas de las nanopartículas lo cual reafirma el por qué usar este método sobre métodos químicos que son dañinos con el medio ambiente. No solo las mejoras en las propiedades fotocatalíticas son una razón de emplear síntesis verde para obtener nanopartículas de ZnO, además se evita usar químicos que generen residuos que dañen al medio ambiente lo cual posiciona a la síntesis verde como la mejor opción de síntesis.

7.3.2. Propuesta de un mecanismo de degradación

En la Figura 23 se realiza una propuesta de degradación del azul de metileno mediante fotocatalisis usando nanopartículas de ZnO basado en los mecanismos propuesto por Lin Jiaojiao *et al.* (2018) quien logró la mineralización de azul de metileno en solución acuosa usando un compuesto de ZnO-SnO₂ logrando una degradación del 95.53% en 60 min bajo

luz UV. Primero el sistema conjugado azufre-nitrógeno es atacado por radicales hidroxilos y degradado en **b** (2-amino-4-(N, N-dimetil)- ácido benceno sulfónico) y **c** (4- (N, N-dimetil)-alanina). Posteriormente una parte de **b** realiza una serie de pasos hasta generar **f** (2,4-hexadieno-1,6-diol), la cual ya no puede ser degradada como la otra parte de la molécula **b** la cual se pierde un grupo amino para formar **d** (p- ácido nitrobenzeno sulfónico) y es oxidado para formar **e** (ácido benceno sulfónico). Al mismo tiempo, **c** pierde un grupo amino para formar **i** (4- (N, N-dimetil)-fenol) y subsecuentemente oxidado a **j** (hidroquinona). Después de esta serie de pasos **e** y **j** son atacados por radicales hidroxilos y sus anillos son abiertos para formar pequeñas moléculas orgánicas como **g** (ácido propiónico) y **h** (ácido malónico). El resto de los intermediarios son oxidados hasta formar CO₂ Y H₂O [104]–[106].

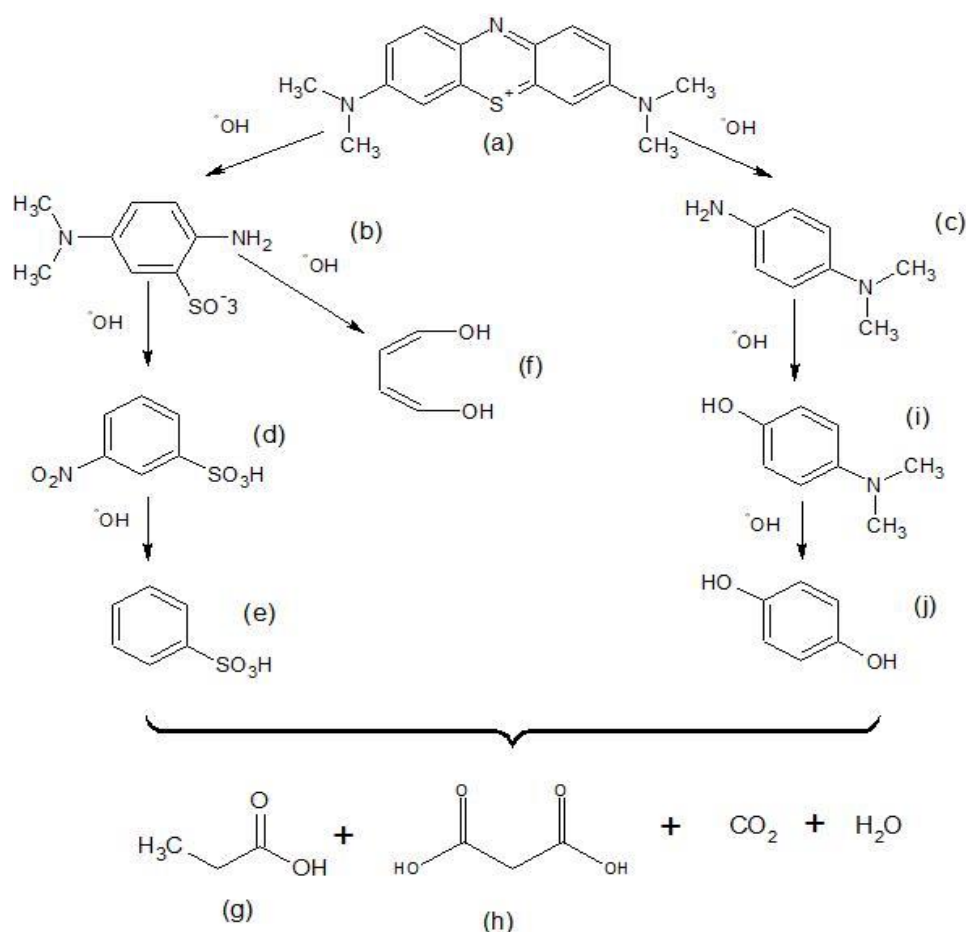


Figura 23. Propuesta del mecanismo de degradación de azul de metileno por medio de fotocatalisis [104].

8. Conclusiones

El uso de *Arnica montana l* como agente estabilizador permitió obtener nanopartículas basado en una metodología de síntesis verde, evitando el uso de químicos contaminantes y reduciendo el impacto sobre el medio ambiente. Mediante espectroscopía de infrarrojo por transformada de Fourier, se encontró la presencia del enlace Zn-O, confirmando la formación de las nanopartículas, también se confirmó la presencia de moléculas de los grupos funcionales provenientes del extracto. Con el uso de espectroscopía de difracción de rayos X (DRX) y de la fórmula de Debye-Scherrer se determinó el tamaño de cristal el cual resultó de 37.14 nm con una fase hexagonal wurtzita. Mediante la espectroscopía de ultravioleta-visible (UV-Vis) se calculó la brecha energética prohibida del material, obteniendo un valor de 3.7 eV, con esto podemos afirmar que emplear *Arnica montana l* como estabilizador beneficia de manera directa y significativa la actividad fotocatalítica de interés para este trabajo. Dicha actividad fotocatalítica fue confirmada mediante un ensayo de degradación de colorantes usando azul de metileno como muestra a degradar, logrando una degradación del 92 % en un lapso de 210 minutos bajo luz UV.

Se logró una degradación superior a otras reportadas en la literatura en donde se usaron nanopartículas de ZnO obtenidas mediante síntesis verde. Además, se presenta una mejora en los resultados de degradación comparados con métodos químicos no amigables para el medio ambiente. Por lo tanto, el uso de *Arnica montana l* como agente estabilizador para la formación de nanopartículas de ZnO es una opción viable y eficaz. Al finalizar este trabajo podemos afirmar que el uso de síntesis verde es un excelente método para obtener nanopartículas de ZnO.

9. Trabajo futuro

- Realizar el proceso de biosíntesis modificando el porcentaje de *Arnica montana l* para analizar el efecto que posee la concentración del agente estabilizador con las propiedades del material obtenido como son: tamaño, forma, la brecha energética prohibida y propiedades fotocatalíticas.
- Realizar más ensayos de caracterización como son microscopía electrónica de transmisión (TEM) y microscopía electrónica de barrido (SEM). Estos análisis permitirían tener un mayor conocimiento de las características del material y permitirían explicar mejor el proceso de degradación fotocatalítica.
- Evaluar la actividad fotocatalítica con otros tipos de colorantes para comparar los resultados obtenidos con azul de metileno.

10. Referencias

- [1] K. Bubacz, J. Choina, D. Dolat, and A. W. Morawski, "Methylene blue and phenol photocatalytic degradation on nanoparticles of anatase TiO₂," *Polish J. Environ. Stud.*, vol. 19, no. 4, pp. 685–691, 2010.
- [2] R. Ullah and J. Dutta, "Photocatalytic degradation of organic dyes with manganese-doped ZnO nanoparticles," *J. Hazard. Mater.*, vol. 156, no. 1–3, pp. 194–200, 2008.
- [3] M. Ismail *et al.*, "High-efficient synergy of piezocatalysis and photocatalysis in bismuth oxychloride nanomaterial for dye decomposition," *Chemosphere*, vol. 228, pp. 212–218, 2019.
- [4] S. Suthakaran, S. Dhanapandian, N. Krishnakumar, and N. Ponpandian, "Hydrothermal synthesis of SnO₂ nanoparticles and its photocatalytic degradation of methyl violet and electrochemical performance," *Mater. Res. Express*, vol. 6, no. 8, 2019.
- [5] H. Lei, H. Zhang, Y. Zou, X. Dong, Y. Jia, and F. Wang, "Synergetic photocatalysis/piezocatalysis of bismuth oxybromide for degradation of organic pollutants," *J. Alloys Compd.*, vol. 809, p. 151840, 2019.
- [6] H. Derikvandi and A. Nezamzadeh-Ejhi, "Increased photocatalytic activity of NiO and ZnO in photodegradation of a model drug aqueous solution: Effect of coupling, supporting, particles size and calcination temperature," *Journal of Hazardous Materials*, vol. 321. Elsevier B.V., pp. 629–638, 2017.
- [7] D. Smazna *et al.*, "Mutual interplay of ZnO micro- and nanowires and methylene blue during cyclic photocatalysis process," *J. Environ. Chem. Eng.*, vol. 7, no. 2, p. 103016, 2019.
- [8] Q. I. Rahman, M. Ahmad, S. K. Misra, and M. Lohani, "Effective photocatalytic degradation of rhodamine B dye by ZnO nanoparticles," *Mater. Lett.*, vol. 91, pp. 170–174, 2013.
- [9] 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.
- [10] 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, 2017.
- [11] M. Ganzera, C. Egger, C. Zidorn, and H. Stuppner, "Quantitative analysis of flavonoids and phenolic acids in *Arnica montana* L. by micellar electrokinetic capillary chromatography," *Anal. Chim. Acta*, vol. 614, no. 2, pp. 196–200, 2008.
- [12] R. Kowalski, D. Sugier, P. Sugier, and B. Kołodziej, "Evaluation of the chemical composition of essential oils with respect to the maturity of flower heads of *Arnica montana* L. and *Arnica chamissonis* Less. cultivated for industry," *Ind. Crops Prod.*,

vol. 76, pp. 857–865, 2015.

- [13] A. Balasuriya, “Chapter 25 - Coastal Area Management: Biodiversity and Ecological Sustainability in Sri Lankan Perspective,” C. Sivaperuman, A. Velmurugan, A. K. Singh, and I. B. T.-B. and C. C. A. in T. I. Jaisankar, Eds. Academic Press, 2018, pp. 701–724.
- [14] K. Sekine and M. Roskosky, “Emergency response in water, sanitation and hygiene to control cholera in post-earthquake Nepal in 2016,” *J. Water, Sanit. Hyg. Dev.*, vol. 8, no. 4, pp. 799–802, 2018.
- [15] C. FN and M. MF, “Factors Affecting Water Pollution: A Review,” *J. Ecosyst. Ecography*, vol. 07, no. 01, pp. 5–8, 2017.
- [16] H. Ali, “Biodegradation of synthetic dyes - A review,” *Water. Air. Soil Pollut.*, vol. 213, no. 1–4, pp. 251–273, 2010.
- [17] M. R. Al-Mamun, S. Kader, M. S. Islam, and M. Z. H. Khan, “Photocatalytic activity improvement and application of UV-TiO₂ photocatalysis in textile wastewater treatment: A review,” *J. Environ. Chem. Eng.*, vol. 7, no. 5, p. 103248, 2019.
- [18] B. Lellis, C. Z. Fávoro-Polonio, J. A. Pamphile, and J. C. Polonio, “Effects of textile dyes on health and the environment and bioremediation potential of living organisms,” *Biotechnol. Res. Innov.*, vol. 3, no. 2, pp. 275–290, 2019.
- [19] M. Gil Rodríguez, “Demanda bioquímica de oxígeno de efluentes con productos xenobióticos,” *Ing. del agua*, vol. 5, no. 4, pp. 47–54, 1998.
- [20] K.-T. Chung, “ACCEPTED MANUSCRIPT ACCEPTED MANUSCRIPT Azo Dyes and Human Health: A Review,” *Environ. Sci. Heal. Care*, vol. 34, no. 4, pp. 1–60, 2016.
- [21] S. Gita, A. Hussan, and T. G. Choudhury, “Impact of Textile Dyes Waste on Aquatic Environments and its Treatment,” *Environ. Ecol.*, vol. 35, no. 3, pp. 2349–2353, 2017.
- [22] W. Abou Saoud *et al.*, “Integrated process for the removal of indoor VOCs from food industry manufacturing: Elimination of Butane-2,3-dione and Heptan-2-one by cold plasma-photocatalysis combination,” *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, vol. 386, p. 112071, 2020.
- [23] M. A. Hassaan and A. El Nemr, “Health and Environmental Impacts of Dyes : Mini Review,” *Am. J. Environ. Sci. Eng.*, vol. 1, no. 3, pp. 64–67, 2017.
- [24] F. de Beer, J. P. Petzer, and A. Petzer, “Monoamine oxidase inhibition by selected dye compounds,” *Chem. Biol. Drug Des.*, vol. 95, no. 3, pp. 355–367, 2020.
- [25] A. Y. L. Tang, C. K. Y. Lo, and C. wai Kan, “Textile dyes and human health: a systematic and citation network analysis review,” *Color. Technol.*, vol. 134, no. 4, pp. 245–257, 2018.
- [26] T. H. Pham, H. M. Bui, and T. X. Bui, “Advanced oxidation processes for the removal of pesticides,” *Curr. Dev. Biotechnol. Bioeng.*, no. January 2016, pp. 309–330, 2020.

- [27] O. LEGRINI, E. OLIVEROS, and A. M. BRAUN, "ChemInform Abstract: Photochemical Processes for Water Treatment," *ChemInform*, vol. 24, no. 28, p. no-no, 2010.
- [28] Y. Deng and R. Zhao, "Advanced Oxidation Processes (AOPs) in Wastewater Treatment," *Curr. Pollut. Reports*, vol. 1, no. 3, pp. 167–176, 2015.
- [29] K. Choi, S. Ghosh, J. Lim, and C. M. Lee, "Removal efficiency of organic contaminants on Si wafer by dry cleaning using UV/O₃ and ECR plasma," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 206, no. 1–4, pp. 355–364, 2003.
- [30] A. Mills and S. Le Hunte, "An overview of semiconductor photocatalysis," *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, vol. 108, no. 1, pp. 1–35, 1997.
- [31] Z. Fan and J. G. Lu, "Zinc oxide nanostructures: Synthesis and properties," *J. Nanosci. Nanotechnol.*, vol. 5, no. 10, pp. 1561–1573, 2005.
- [32] L. Schmidt-Mende and J. L. MacManus-Driscoll, "ZnO – nanostructures, defects, and devices," *Mater. Today*, vol. 10, no. 5, pp. 40–48, 2007.
- [33] N. Daneshvar, D. Salari, and A. R. Khataee, "Photocatalytic degradation of azo dye acid red 14 in water on ZnO as an alternative catalyst to TiO₂," *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, vol. 162, no. 2, pp. 317–322, 2004.
- [34] M. A. Behnajady, N. Modirshahla, and R. Hamzavi, "Kinetic study on photocatalytic degradation of C.I. Acid Yellow 23 by ZnO photocatalyst," *J. Hazard. Mater.*, vol. 133, no. 1, pp. 226–232, 2006.
- [35] C. Gomez-Solís *et al.*, "Rapid synthesis of ZnO nano-corncocks from Nital solution and its application in the photodegradation of methyl orange," *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, vol. 298, pp. 49–54, 2015.
- [36] C. A. Soto-Robles *et al.*, "Study on the effect of the concentration of Hibiscus sabdariffa extract on the green synthesis of ZnO nanoparticles," *Results Phys.*, vol. 15, no. November, p. 102807, 2019.
- [37] M. Vanaja *et al.*, "Degradation of methylene blue using biologically synthesized silver nanoparticles," *Bioinorg. Chem. Appl.*, vol. 2014, 2014.
- [38] Y. Tan, X. Dai, Y. Li, and D. Zhu, "Preparation of gold, platinum, palladium and silver nanoparticles by the reduction of their salts with a weak reductant-potassium bitartrate," *J. Mater. Chem.*, vol. 13, no. 5, pp. 1069–1075, 2003.
- [39] B. Siripireddy and B. K. Mandal, "Facile green synthesis of zinc oxide nanoparticles by Eucalyptus globulus and their photocatalytic and antioxidant activity," *Adv. Powder Technol.*, vol. 28, no. 3, pp. 785–797, 2017.
- [40] J. A. Dahl, B. L. S. Maddux, and J. E. Hutchison, *Toward Greener Nanosynthesis*, vol. 107, no. 6. American Chemical Society, 2007.
- [41] D. Çelik and M. Yıldız, "Investigation of hydrogen production methods in accordance with green chemistry principles," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 42, no. 36, pp. 23395–23401, 2017.

- [42] U. Shanker, V. Jassal, M. Rani, and B. S. Kaith, "Towards green synthesis of nanoparticles: From bio-assisted sources to benign solvents. A review," *Int. J. Environ. Anal. Chem.*, vol. 96, no. 9, pp. 801–835, 2016.
- [43] A. Castro-beltr, "Fruit peel extract mediated green synthesis of zinc oxide nanoparticles," vol. 1147, pp. 1–6, 2017.
- [44] S. Begum and M. Ahmaruzzaman, "Green synthesis of SnO₂ quantum dots using *Parkia speciosa* Hassk pods extract for the evaluation of anti-oxidant and photocatalytic properties," *J. Photochem. Photobiol. B Biol.*, vol. 184, pp. 44–53, 2018.
- [45] J. K. Patra *et al.*, "Nano based drug delivery systems: recent developments and future prospects," *J. Nanobiotechnology*, vol. 16, no. 1, p. 71, Sep. 2018.
- [46] S. R. Senthilkumar and T. Sivakumar, "Green tea (*Camellia sinensis*) mediated synthesis of zinc oxide (ZnO) nanoparticles and studies on their antimicrobial activities," *Int. J. Pharm. Pharm. Sci.*, vol. 6, no. 6, pp. 461–465, 2014.
- [47] J. Fowsiya, G. Madhumitha, N. A. Al-Dhabi, and M. V. Arasu, "Photocatalytic degradation of Congo red using *Carissa edulis* extract capped zinc oxide nanoparticles," *J. Photochem. Photobiol. B Biol.*, vol. 162, pp. 395–401, 2016.
- [48] M. Ramesh, M. Anbuvarannan, 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, no. PB, pp. 864–870, 2015.
- [49] R. Rathnasamy, P. Thangasamy, R. Thangamuthu, S. Sampath, and V. Alagan, "Green synthesis of ZnO nanoparticles using *Carica papaya* leaf extracts for photocatalytic and photovoltaic applications," *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, vol. 28, no. 14, pp. 10374–10381, 2017.
- [50] G. Sangeetha, S. Rajeshwari, and R. Venckatesh, "Green synthesis of zinc oxide nanoparticles by aloe barbadensis miller leaf extract: Structure and optical properties," *Mater. Res. Bull.*, vol. 46, no. 12, pp. 2560–2566, 2011.
- [51] N. Bala *et al.*, "Green synthesis of zinc oxide nanoparticles using *Hibiscus subdariffa* leaf extract: Effect of temperature on synthesis, anti-bacterial activity and anti-diabetic activity," *RSC Adv.*, vol. 5, no. 7, pp. 4993–5003, 2015.
- [52] P. A. Luque *et al.*, "Green synthesis of tin dioxide nanoparticles using *Camellia sinensis* and its application in photocatalytic degradation of textile dyes," *Optik (Stuttg.)*, vol. 229, no. January, 2021.
- [53] M. M. H. Khalil, E. H. Ismail, K. Z. El-Baghdady, and D. Mohamed, "Green synthesis of silver nanoparticles using olive leaf extract and its antibacterial activity," *Arab. J. Chem.*, vol. 7, no. 6, pp. 1131–1139, 2014.
- [54] W.-B. José and C.-J. María de Lourdes, "*Arnica montana* L., planta medicinal europea con relevancia," *Rev. mex. cienc. For.*, pp. 98–109, 2014.

- [55] O. L. O. Va and R. O. Va, "Flavonoid profiles, polyphenolic content and antiradical properties of cultivated plants of *Arnica montana* L.," *AgroLife Sci. J.*, vol. 2, no. 2, pp. 20–24, 2013.
- [56] H. E. Garrafa-Galvez, O. Nava, C. A. Soto-Robles, A. R. Vilchis-Nestor, A. Castro-Beltrán, and P. A. Luque, "Green synthesis of SnO₂ nanoparticle using *Lycopersicon esculentum* peel extract," *J. Mol. Struct.*, vol. 1197, no. July, pp. 354–360, 2019.
- [57] P. Walter *et al.*, "Early use of PbS nanotechnology for an ancient hair dyeing formula," *Nano Lett.*, vol. 6, no. 10, pp. 2215–2219, 2006.
- [58] J. Jeevanandam, A. Barhoum, Y. S. Chan, A. Dufresne, and M. K. Danquah, "Review on nanoparticles and nanostructured materials: History, sources, toxicity and regulations," *Beilstein J. Nanotechnol.*, vol. 9, no. 1, pp. 1050–1074, 2018.
- [59] F. J. Heiligtag and M. Niederberger, "The fascinating world of nanoparticle research," *Mater. Today*, vol. 16, no. 7–8, pp. 262–271, 2013.
- [60] M. G. Lines, "Nanomaterials for practical functional uses," *J. Alloys Compd.*, vol. 449, no. 1–2, pp. 242–245, 2008.
- [61] L. D. Rampino and F. F. Nord, "Preparation of Palladium and Platinum Synthetic High Polymer Catalysts and the Relationship between Particle Size and Rate of Hydrogenation," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 63, no. 10, pp. 2745–2749, Oct. 1941.
- [62] D. Astruc, "Introduction: Nanoparticles in Catalysis," *Chem. Rev.*, vol. 120, no. 2, pp. 461–463, 2020.
- [63] R. W. Matthews, "Hydroxylation reactions induced by near-ultraviolet photolysis of aqueous titanium dioxide suspensions," *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1 Phys. Chem. Condens. Phases*, vol. 80, no. 2, pp. 457–471, 1984.
- [64] B. R. a Burns *et al.*, "of I Norganic I Ons in H Eterogeneous," vol. 125, no. January, pp. 77–85, 1999.
- [65] N. Yahya *et al.*, "A review of integrated photocatalyst adsorbents for wastewater treatment," *J. Environ. Chem. Eng.*, vol. 6, no. 6, pp. 7411–7425, 2018.
- [66] N. Daneshvar, S. Aber, M. S. Seyed Dorraji, A. R. Khataee, and M. H. Rasoulifard, "Photocatalytic degradation of the insecticide diazinon in the presence of prepared nanocrystalline ZnO powders under irradiation of UV-C light," *Sep. Purif. Technol.*, vol. 58, no. 1, pp. 91–98, 2007.
- [67] R. A. Palominos, M. A. Mondaca, A. Giraldo, G. Peñuela, M. Pérez-Moya, and H. D. Mansilla, "Photocatalytic oxidation of the antibiotic tetracycline on TiO₂ and ZnO suspensions," *Catal. Today*, vol. 144, no. 1–2, pp. 100–105, 2009.
- [68] N. Assi, A. Mohammadi, Q. Sadr Manuchehri, and R. B. Walker, "Synthesis and characterization of ZnO nanoparticle synthesized by a microwave-assisted combustion method and catalytic activity for the removal of ortho-nitrophenol," *Desalin. Water Treat.*, vol. 54, no. 7, pp. 1939–1948, 2015.
- [69] K. M. Lee, C. W. Lai, K. S. Ngai, and J. C. Juan, "Recent developments of zinc oxide

- based photocatalyst in water treatment technology: A review,” *Water Res.*, vol. 88, pp. 428–448, 2016.
- [70] S. M. Lam, J. C. Sin, A. Z. Abdullah, and A. R. Mohamed, “Degradation of wastewaters containing organic dyes photocatalysed by zinc oxide: A review,” *Desalin. Water Treat.*, vol. 41, no. 1–3, pp. 131–169, 2012.
- [71] J. Xie, Y. Li, W. Zhao, L. Bian, and Y. Wei, “Simple fabrication and photocatalytic activity of ZnO particles with different morphologies,” *Powder Technol.*, vol. 207, no. 1–3, pp. 140–144, 2011.
- [72] S. Danwittayakul, M. Jaisai, and J. Dutta, “Efficient solar photocatalytic degradation of textile wastewater using ZnO/ZTO composites,” *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 163, pp. 1–8, 2015.
- [73] C. Chen, J. Liu, P. Liu, and B. Yu, “Investigation of Photocatalytic Degradation of Methyl Orange by Using Nano-Sized ZnO Catalysts,” *Adv. Chem. Eng. Sci.*, vol. 01, no. 01, pp. 9–14, 2011.
- [74] C. Lu *et al.*, “Degradation efficiencies and mechanisms of the ZnO-mediated photocatalytic degradation of Basic Blue 11 under visible light irradiation,” *J. Mol. Catal. A Chem.*, vol. 310, no. 1–2, pp. 159–165, 2009.
- [75] S. Ahmed, Annu, S. A. Chaudhry, and S. Ikram, “A review on biogenic synthesis of ZnO nanoparticles using plant extracts and microbes: A prospect towards green chemistry,” *J. Photochem. Photobiol. B Biol.*, vol. 166, pp. 272–284, 2017.
- [76] L. Fu and Z. Fu, “Plectranthus amboinicus leaf extract-assisted biosynthesis of ZnO nanoparticles and their photocatalytic activity,” *Ceram. Int.*, vol. 41, no. 2, pp. 2492–2496, 2015.
- [77] M. Stan, A. Popa, D. Toloman, A. Dehelean, I. Lung, and G. Katona, “Enhanced photocatalytic degradation properties of zinc oxide nanoparticles synthesized by using plant extracts,” *Mater. Sci. Semicond. Process.*, vol. 39, pp. 23–29, 2015.
- [78] T. Karnan and S. A. S. Selvakumar, *Biosynthesis of ZnO nanoparticles using rambutan (Nephelium lappaceumL.) peel extract and their photocatalytic activity on methyl orange dye*, vol. 1125. Elsevier Ltd, 2016.
- [79] R. Dobrucka, “The biological synthesis of anatase titanium dioxide nanoparticles using Arnicae anthodium extract,” *Bulg. Chem. Commun.*, vol. 49, no. 3, pp. 595–599, 2017.
- [80] R. Dobrucka and J. Długaszewska, “Antimicrobial Activities of Silver Nanoparticles Synthesized by Using Water Extract of Arnicae anthodium,” *Indian J. Microbiol.*, vol. 55, no. 2, pp. 168–174, 2015.
- [81] T. U. Doan Thi, T. T. Nguyen, Y. D. Thi, K. H. Ta Thi, B. T. Phan, and K. N. Pham, “Green synthesis of ZnO nanoparticles using orange fruit peel extract for antibacterial activities,” *RSC Adv.*, vol. 10, no. 40, pp. 23899–23907, 2020.
- [82] 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, 2018.
- [83] Z. Li, Z. Zhou, G. Yun, K. Shi, X. Lv, and B. Yang, “High-performance solid-state supercapacitors based on graphene-ZnO hybrid nanocomposites,” *Nanoscale Res. Lett.*, vol. 8, no. 1, p. 473, 2013.
- [84] R. Yuvakkumar, J. Suresh, B. Saravanakumar, A. Joseph 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.
- [85] D. Mahendiran, G. Subash, D. Arumai Selvan, D. Rehana, R. Senthil Kumar, and A. Kalilur Rahiman, “Biosynthesis of Zinc Oxide Nanoparticles Using Plant Extracts of Aloe vera and Hibiscus sabdariffa: Phytochemical, Antibacterial, Antioxidant and Anti-proliferative Studies,” *Bionanoscience*, vol. 7, no. 3, pp. 530–545, 2017.
- [86] A. Alshehri, M. A. Malik, Z. Khan, S. A. Al-Thabaiti, and N. Hasan, “Biofabrication of Fe nanoparticles in aqueous extract of Hibiscus sabdariffa with enhanced photocatalytic activities,” *RSC Adv.*, vol. 7, no. 40, pp. 25149–25159, 2017.
- [87] A. Bhattacharjee, M. Ahmaruzzaman, T. B. Devi, and J. Nath, “Photodegradation of methyl violet 6B and methylene blue using tin-oxide nanoparticles (synthesized via a green route),” *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, vol. 325, pp. 116–124, 2016.
- [88] 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.
- [89] A. C. Dhanemozhi, V. Rajeswari, and S. Sathyajothi, “Green Synthesis of Zinc Oxide Nanoparticle Using Green Tea Leaf Extract for Supercapacitor Application,” *Mater. Today Proc.*, vol. 4, no. 2, pp. 660–667, 2017.
- [90] H. Çolak, E. Karaköse, and F. Duman, “High optoelectronic and antimicrobial performances of green synthesized ZnO nanoparticles using *Aesculus hippocastanum*,” *Environ. Chem. Lett.*, vol. 15, no. 3, pp. 547–552, 2017.
- [91] S. Jurablu, M. Farahmandjou, and T. P. Firoozabadi, “Sol-gel synthesis of zinc oxide (ZnO) nanoparticles: Study of structural and optical properties,” *J. Sci. Islam. Repub. Iran*, vol. 26, no. 3, pp. 281–285, 2015.
- [92] M. Anbuvaran, M. Ramesh, G. Viruthagiri, N. Shanmugam, and N. Kannadasan, “Synthesis, characterization and photocatalytic activity of ZnO nanoparticles prepared by biological method,” *Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc.*, vol. 143, pp. 304–308, 2015.
- [93] N. Kumaresan, K. Ramamurthi, R. Ramesh Babu, K. Sethuraman, and S. Moorthy Babu, “Hydrothermally grown ZnO nanoparticles for effective photocatalytic activity,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 418, pp. 138–146, 2017.

- [94] G. Madhumitha, J. Fowsiya, N. Gupta, A. Kumar, and M. Singh, "Green synthesis, characterization and antifungal and photocatalytic activity of *Pithecellobium dulce* peel-mediated ZnO nanoparticles," *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 127, pp. 43–51, 2019.
- [95] 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, no. July 2018, pp. 265–274, 2019.
- [96] K. Rambabu, G. Bharath, F. Banat, and P. L. Show, "Green synthesis of zinc oxide nanoparticles using *Phoenix dactylifera* waste as bioreductant for effective dye degradation and antibacterial performance in wastewater treatment," *J. Hazard. Mater.*, vol. 402, no. April 2020, p. 123560, 2021.
- [97] Udayabhanu *et al.*, "Vitis labruska skin extract assisted green synthesis of ZnO super structures for multifunctional applications," *Ceram. Int.*, vol. 43, no. 15, pp. 11656–11667, 2017.
- [98] 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.
- [99] A. Balcha, O. P. Yadav, and T. Dey, "Photocatalytic degradation of methylene blue dye by zinc oxide nanoparticles obtained from precipitation and sol-gel methods," *Environ. Sci. Pollut. Res.*, vol. 23, no. 24, pp. 25485–25493, 2016.
- [100] S. Thambidurai, P. Gowthaman, M. Venkatachalam, and S. Suresh, "Natural sunlight assisted photocatalytic degradation of methylene blue by spherical zinc oxide nanoparticles prepared by facile chemical co-precipitation method," *Optik (Stuttg.)*, vol. 207, p. 163865, 2020.
- [101] M. Azarang, A. Shuhaimi, R. Yousefi, and S. P. Jahromi, "One-pot sol-gel synthesis of reduced graphene oxide uniformly decorated zinc oxide nanoparticles in starch environment for highly efficient photodegradation of Methylene Blue," *RSC Adv.*, vol. 5, no. 28, pp. 21888–21896, 2015.
- [102] R. Yousefi *et al.*, "Enhanced visible-light photocatalytic activity of strontium-doped zinc oxide nanoparticles," *Mater. Sci. Semicond. Process.*, vol. 32, pp. 152–159, 2015.
- [103] J. T. Adeleke, T. Theivasanthi, M. Thiruppathi, M. Swaminathan, T. Akomolafe, and A. B. Alabi, "Photocatalytic degradation of methylene blue by ZnO/NiFe₂O₄ nanoparticles," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 455, no. May, pp. 195–200, 2018.
- [104] J. Lin, Z. Luo, J. Liu, and P. Li, ".0ue," *Mater. Sci. Semicond. Process.*, vol. 87, no. 20, pp. 24–31, 2018.
- [105] Q. Wang, S. Tian, J. Cun, and P. Ning, "Degradation of methylene blue using a heterogeneous Fenton process catalyzed by ferrocene," *Desalin. Water Treat.*, vol. 51, no. 28–30, pp. 5821–5830, 2013.
- [106] S. Su, Y. Liu, X. Liu, W. Jin, and Y. Zhao, "Transformation pathway and degradation mechanism of methylene blue through B-FeOOH@GO catalyzed photo-Fenton-like

system,” *Chemosphere*, vol. 218, pp. 83–92, 2019.