



**Universidad Autónoma de Baja California**  
Facultad de Ingeniería, Arquitectura y Diseño  
Programa de Maestría y Doctorado en Ciencias e Ingeniería



## **TESIS**

**Actividad fotocatalítica de nanopartículas de ZnO sintetizadas con  
*Vaccinium macrocarpon* bajo irradiación UV y solar: un estudio  
comparativo de la degradación de tintes industriales**

PARA OBTENER EL GRADO DE MAESTRÍA EN INGENIERÍA  
PRESENTA:

Noa Eunice Escárcega Ochoa

DIRECTOR DE TESIS  
Dr. Priscy Alfredo Luque Morales

Ensenada, Baja California, México, junio, 2025.



Universidad Autónoma de Baja California  
Facultad de Ingeniería, Arquitectura y Diseño



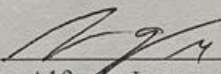
Programa de Maestría y Doctorado en Ciencias e Ingeniería


**Actividad fotocatalítica de nanopartículas de ZnO sintetizadas  
con *Vaccinium macrocarpon* bajo irradiación UV y solar: un  
estudio comparativo de la degradación de tintes industriales**

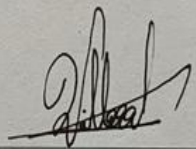
**TESIS**


Que para obtener el grado de MAESTRÍA EN INGENIERÍA presenta:  
**Noa Eunice Escárcega Ochoa**

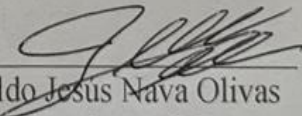
Aprobada por:

  
\_\_\_\_\_  
Dr. Priscy Alfredo Luque Morales  
Director de tesis

  
\_\_\_\_\_  
Dra. Karla Paola Valdez Núñez  
Codirectora de tesis

  
\_\_\_\_\_  
Dr. Rubén César Villarreal Sánchez  
Miembro de comité

  
\_\_\_\_\_  
Dr. Guillermo Amaya Parra  
Miembro de comité

  
\_\_\_\_\_  
Dr. Osvaldo Jesús Nava Olivas  
Miembro de comité

Ensenada, Baja California, México, mayo, 2025.

**Resumen** de la tesis de Noa Eunice Escárcega Ochoa, presentada como requisito para la obtención del grado de MAESTRO EN INGENIERÍA, Ensenada B.C. a mayo del 2025.

**Aprobada por:**



---

Dr. Priscy Alfredo Luque Morales

Director de tesis

### Resumen

Este estudio presenta una caracterización estructural y óptica de nanopartículas semiconductoras de óxido de zinc (ZnO) sintetizadas mediante un método ecológico asistido por extracto de *Vaccinium macrocarpon* (arándano rojo). La caracterización mediante espectroscopía UV-VIS, FTIR, SEM-EDS, TEM y XRD permitió evaluar el ancho de banda (2.85-3.01 eV), la cristalinidad (89.74-99.44%) y el espaciamiento interplanar (0.257-0.327 nm). Las nanopartículas de ZnO mostraron una estructura hexagonal de zincita con tamaños promedio de partículas de 20 nm y dimensiones cristalinas inversamente correlacionadas con la concentración del extracto. El análisis XRD reveló variaciones significativas en microdeformación ( $6.29 \times 10^{-3}$ - $8.74 \times 10^{-3}$ ) y densidad de dislocación ( $2.94 \times 10^{-3}$ - $5.69 \times 10^{-3}$ ), que afectan directamente las propiedades ópticas y la eficiencia fotocatalítica. Las nanopartículas de ZnO demostraron un rendimiento superior en la degradación de cinco contaminantes de colorantes bajo exposición UV y solar, destacando la integridad estructural y la dinámica del par electrón-hueco en el proceso catalítico. Esta evaluación evidencia la importancia del control estructural a nivel nanométrico para adaptar la funcionalidad de las nanopartículas de ZnO a aplicaciones fotocatalíticas.

**Palabras clave:** Nanopartículas de ZnO, Caracterización, *Vaccinium macrocarpon*, Fotocatálisis, Luz solar y Ultravioleta.

## **Agradecimientos**

Gracias a Dios he tenido he honor de rodearme de grandes personas que han sido pilares en mi desarrollo académico.

A mi director de tesis, Dr. Priscy Alfredo Luque Morales, por la paciencia, dedicación en sus alumnos de manera particular y su constante motivación a buscar mejorar.

A mi codirectora de tesis, Dra. Karla Paola Valdez Núñez, por su amabilidad, previa formación; apoyo, emoción y tierna corrección en logros y fracasos.

Al mi comité compuesto por: Dr. Rubén César Villarreal Sánchez, Dr. Osvaldo Jesús Nava Olivas y Dr. Guillermo Amaya Parra por su apoyo, paciencia e impartición de conocimientos en revisiones y pláticas. así como sus recomendaciones y amable participación.

Al Consejo Nacional de Humanidades, Ciencia y Tecnología (CONAHCyT) por el apoyo para realizar este trabajo de manera satisfactoria, así como el proyecto Ciencia de frontera CF-2023-I-1805 de CONAHCyT.

A los proyectos de la Universidad Autónoma de Baja California (UABC) 402/3391 y 402/3751, así como 402/1/C/58/24. Esta investigación fue financiada por el Proyecto de Ciencia de Frontera con el número 1805 del CONAHCyT

Mi más sincera gratitud a los técnicos, asesores y personal de UABC, por su asistencia a lo largo de estos dos años.

A mis amigos y familiares, que me alentaron a seguir a delante.

## Tabla de contenido

Resumen.....	3
Dedicatoria.....	3
Agradecimientos .....	4
<b>CAPÍTULO I.</b> .....	9
1.1    Problemática ambiental.....	10
1.1.1    Impacto de los colorantes.....	10
1.2    Procesos de oxidación avanzada.....	11
1.2.1    Fotocatálisis .....	14
1.3    Nanotecnología .....	14
1.4    Escala nanométrica .....	20
1.5    Relación volumen-superficie .....	21
1.6    Confinamiento cuántico .....	23
1.7    Teoría de bandas .....	27
1.8    Métodos de síntesis.....	29
1.9    Síntesis verde .....	30
1.9.1    Arándano rojo ( <i>Vaccinium macrocarpon</i> ).....	32
1.10    Hipótesis .....	33
1.11    Objetivos.....	33
1.11.1    Generales.....	33
1.11.2    Específicos .....	33
<b>CAPÍTULO II.</b> .....	35
2.1    Materiales.....	36
2.2    Preparación del extracto.....	36
2.3    Colorantes orgánicos.....	38
2.4    Síntesis de nanopartículas .....	38
2.5    Propuesta de mecanismo de formación.....	40
2.6    Propuesta de mecanismo de degradación .....	41
<b>CAPÍTULO III.</b> .....	43
3.1    Espectroscopia Ultravioleta-Visible (UV-Vis).....	44
3.2    Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR).....	45
3.3    Microscopía electrónica de barrido energía (SEM).....	46
3.4    Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM) .....	48
3.5    Difracción de Rayos X (XRD).....	51
3.6    Actividad catalítica .....	53
3.6.1    MB .....	53
3.6.2    MO .....	55
3.6.3    RhB .....	58
3.6.4    MG .....	60
3.6.5    CR.....	62
3.7    Comparativo de degradación .....	64
<b>CAPÍTULO IV.</b> .....	64
REFERENCIAS.....	66

## Lista de figuras

<b>Figura 1.</b> Representación de la relación volumen-superficie en partículas.....	<b>23</b>
<b>Figura 2.</b> Métodos de síntesis de nanopartículas.....	<b>30</b>
<b>Figura 3.</b> Representación de familia de frutos rojos.....	<b>34</b>
<b>Figura 4.</b> Representación de la materia prima a utilizar, arándano rojo ( <i>Vaccinium macrocarpon</i> ).....	<b>37</b>
<b>Figura 5.</b> Metodología para extracto de Ext.....	<b>39</b>
<b>Figura 6.</b> Metodología para obtención de V-C1, V-C2 y V-C4.....	<b>41</b>
<b>Figura 7.</b> Mecanismo de formación de ZnO-NPs con metodología de síntesis verde para la formación de bio-recubrimiento.....	<b>42</b>
<b>Figura 8.</b> Mecanismo fotocatalítico de colorantes orgánicos por medio de luz solar y UV.....	<b>43</b>
<b>Figura 9.</b> a) Espectros UV-vis de las ZnO-NPs obtenidos. Determinación del bandgap de; b) V-C1, c) V-C2 y d) V-C4.....	<b>45</b>
<b>Figura 10.</b> Espectro FTIR de muestras de nanopartículas de ZnO a diferentes concentraciones de extracto: V-C1, V-C2 y V-C4 respectivamente. d) Espectro de Ext.....	<b>46</b>
<b>Figura 11.</b> Análisis SEM y EDS de a) V-C1, b) V-C2 y c) V-C4 ZnO-NPs biosintetizados con <i>Vaccinium macrocarpon</i> .....	<b>48</b>
<b>Figura 12.</b> Imágenes TEM de ZnO-NPs. a), c) y e) muestran las micrografías de V-C1, V-C2 y V-C4, respectivamente. b), d) y f) presentan los correspondientes acercamientos de las distancias interplanares observadas en V-C1, V-C2 y V-C4.....	<b>50</b>
<b>Figura 13.</b> Diagrama de cajas y bigotes, análisis de dispersión de V-C1, V-C2 y V-C4.....	<b>51</b>
<b>Figura 14.</b> Espectros obtenidos por XRD de ZnO-NPs biosintetizados con <i>Vaccinium macrocarpon</i> .....	<b>52</b>
<b>Figura 15.</b> Estudio de degradación de MB expuesto a lámpara UV: a) V-C1, b) V-C2, c) V-C4... <b>55</b>	<b>55</b>
<b>Figura 16.</b> Estudio de degradación de MB expuesto a luz solar: a) V-C1, b) V-C2, c) V-C4..... <b>55</b>	<b>55</b>
<b>Figura 17.</b> Estudio de degradación comparativo de MB por exposición en: (a) Lámpara UV (b) Luz solar..... <b>56</b>	<b>56</b>
<b>Figura 18.</b> Estudio de degradación de MO expuesto a lámpara UV: a) V-C1, b) V-C2, c) V-C4... <b>57</b>	<b>57</b>
<b>Figura 19.</b> Estudio de degradación de MO expuesto a luz solar: a) V-C1, b) V-C2, c) V-C4..... <b>57</b>	<b>57</b>
<b>Figura 20.</b> Estudio de degradación comparativo de MO por exposición en: (a) Lámpara UV (b) Luz solar..... <b>59</b>	<b>59</b>
<b>Figura 21.</b> Estudio de degradación de RhB expuesto a lámpara UV: a) V-C1, b) V-C2, c) V-C4... <b>60</b>	<b>60</b>
<b>Figura 22.</b> Estudio de degradación de RhB expuesto a luz solar: a) V-C1, b) V-C2, c) V-C4... <b>60</b>	<b>60</b>
<b>Figura 23.</b> Estudio de degradación comparativo de RhB por exposición en: (a) Lámpara UV (b) Luz solar..... <b>61</b>	<b>61</b>
<b>Figura 24.</b> Estudio de degradación de MG expuesto a lámpara UV: a) V-C1, b) V-C2, c) V-C4... <b>62</b>	<b>62</b>
<b>Figura 25.</b> Estudio de degradación de MG expuesto a luz solar: a) V-C1, b) V-C2, c) V-C4..... <b>62</b>	<b>62</b>
<b>Figura 26.</b> Estudio de degradación comparativo de MG por exposición en: (a) Lámpara UV (b) Luz solar..... <b>63</b>	<b>63</b>
<b>Figura 27.</b> Estudio de degradación de CR expuesto a lámpara UV: a) V-C1, b) V-C2, c) V-C4... <b>64</b>	<b>64</b>
<b>Figura 28.</b> Estudio de degradación de CR expuesto a luz solar: a) V-C1, b) V-C2, c) V-C4..... <b>64</b>	<b>64</b>
<b>Figura 29.</b> Estudio de degradación comparativo de CR por exposición en: (a) Lámpara UV (b) Luz solar..... <b>65</b>	<b>65</b>

## Lista de tablas

<b>Tabla 1.</b> Comparativa de procesos para disminuir la concentración de contaminantes, residuos o efluentes de manera eficaz para la remediación del agua.....	<b>13</b>
<b>Tabla 2.</b> Línea de tiempo de acontecimientos importantes para el desarrollo para la nanociencias y nanotecnología.....	<b>18</b>
<b>Tabla 3.</b> Comparativa del rendimiento fotocatalítico según su relación superficie volumen mostrando las ventajas y desventajas para alta y baja relación.....	<b>23</b>
<b>Tabla 4.</b> Comparación de nanoestructuras según su confinamiento cuántico y morfología.....	<b>26</b>
<b>Tabla 5.</b> Principios básicos de la química verde para una metodología sustentable.....	<b>32</b>
<b>Tabla 6.</b> Estudio detallado de las propiedades ópticas de V-C1, V-C2 y V-C4.....	<b>53</b>
<b>Tabla 7.</b> Estudio comparativo de modelos de isothermas para obtener información sobre los sitios activos en ZnO-NPs.....	<b>67</b>

## Lista de abreviaturas

<b>Abreviatura</b>	<b>Descripción</b>
Ext	Extracto de arándano
V-C1	Muestra de nanopartículas generadas a partir de 0.5g de Extracto (1%)
V-C2	Muestra de nanopartículas generadas a partir de 1 g de Extracto (2%)
V-C4	Muestra de nanopartículas generadas a partir de 2g de Extracto (4%)
POA	Procesos de oxidación avanzada
NPs	Nanopartículas
ZnO	Óxido de zinc
ZnO-NPs	Nanopartículas de óxido de zinc
FTIR	Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier
TEM	Microscopía electrónica de transmisión
SEM	Microscopía electrónica de barrido
UV	Luz ultravioleta
UV-Vis	Espectroscopía de luz ultravioleta visible
XRD	Difracción de rayos X
MB	Azul de Metileno (Methylene Blue)
MO	Naranja de Metilo (Methyl Orange)
MG	Verde de Malaquita (Malachite Green)
CR	Rojo Congo (Congo Red)
RhB	Rodamina B (Rhodamine B)
EDS	Espectroscopía de rayos X de energía dispersiva
SAED	Difracción de área selecta
BV	Banda de Valencia
BC	Banda de conductividad
BG	Banda prohibida (Band Gap)
h $\nu$	Fotón
e $^{-}$	Electrón
h $^{+}$	Hueco

# **CAPÍTULO I.**

## **INTRODUCCIÓN**

## 1.1 Problemática ambiental

Según los datos obtenidos en el informe del panel internacional de recursos publicado el 1 de marzo de 2024, la economía global de recursos naturales se encuentra en medio de una triple crisis; cambio climático, pérdida de biodiversidad y masiva contaminación [1] exacerbando problemas ya existentes y trayendo consigo repercusiones en diversos ecosistemas. Estas problemáticas tienen efectos devastadores en diversos ecosistemas, afectando especialmente la calidad del recurso más crítico para la vida; el agua. La calidad de este vital recurso se encuentra en decadencia debido a múltiples factores, entre los que se incluyen el rápido aumento de la población [2], la expansión desmedida de la industria y la caótica urbanización [3] por decir algunos. Como resultado, un número alarmante de contaminantes se introduce en los sistemas hídricos. Entre los contaminantes predominantes en las aguas residuales se encuentran metales pesados, microplásticos [4], productos farmacéuticos, pesticidas y compuestos orgánicos [5]. La velocidad en que el agua se ve contaminada es de carácter global que requiere evaluación y revisión en recurso de la política de recursos hídricos. Se calcula que alrededor de 14,000 personas mueren diariamente a consecuencia de la calidad y falta del elemento natural [6], [7].

### 1.1.1 Impacto de los colorantes

La contaminación de cuerpos de aguas comprende una amplia variedad de cambios físicos, como alteraciones en temperatura, así como cambios químicos. El origen de estos puede ser de manera natural como la presencia de calcio, sodio, hierro y magnesio o de manera artificial como la presencia de químicos patógenos. El factor determinante para distinguir entre componentes naturales y un contaminante es el grado de concentración de estos elementos. Cuando los niveles de estas sustancias son excesivos, pueden provocar efectos secundarios o inhibir procesos esenciales, poniendo en riesgo la salud de la flora y fauna del ecosistema.

Además, una proporción significativa de los químicos que se vierten, tanto directa como indirectamente, en los cuerpos de agua tienden a ser altamente tóxicos, agravando así la crisis de la calidad hídrica. En este contexto, la demanda creciente de la industria textil, junto con los cambios temporales de moda y el uso desmedido de recursos, ha llevado a un aumento notable en la contaminación por colorantes. Se estima que se producen alrededor de 700,000 toneladas de

colorantes industriales anualmente [8] abarcando cerca de 10,000 variantes de tonalidades [9], A pesar de su baja concentración, estos colorantes obstaculizan procesos biológicos fundamentales en el medio ambiente.

Al ser un agente con contacto directo en los cuerpos de aguas y que no son fácilmente biodegradables, los colorantes bloquean la penetración de luz a ciertas profundidades, lo que impide la fotosíntesis de manera óptima. La contaminación provocada por los colorantes industriales no solo se limita a su mera presencia en cuerpos de agua y suelos; también se manifiesta en su capacidad para alterar profundamente el equilibrio de los ecosistemas. Estos compuestos químicos, al infiltrarse en el medio ambiente, generan efectos adversos que trascienden la simple contaminación visual.

Al interferir en los procesos biológicos y químicos esenciales, los colorantes pueden alterar la biodiversidad, afectando la vida acuática y terrestre. Su toxicidad puede afectar a organismos desde el nivel más básico de la cadena alimentaria, desencadenando una serie de repercusiones que pueden llevar a la disminución de poblaciones de especies clave, así como a la pérdida de hábitats naturales. Además, la acumulación de estos contaminantes en el medio ambiente puede afectar la salud de los seres humanos, especialmente en comunidades que dependen de fuentes de agua contaminadas para su subsistencia.

## 1.2 Procesos de oxidación avanzada

El conflicto de la contaminación del agua se ha visto presente a lo largo los años, donde expertos en el tema han reconocido el impacto negativo en la salud humana y ecosistemas acuíferos. Tomando como objeto de estudio el mitigarla los efectos nocivos de diversas sustancias químicas y biológicas en efluentes de aguas y proteger los recursos hídricos, se han impulsado el desarrollo de tecnologías y estrategias innovadoras para el tratamiento de aguas [10]. Ante el aumento alarmante de la contaminación de estos recursos, la comunidad científica se ha movilizad para abordar estas problemáticas de manera efectiva.

Los métodos más comúnmente utilizados para la degradación de colorantes se pueden clasificar en dos grupos principales: procesos químicos y físicos. Dentro de estos grupos, se incluyen técnicas como la filtración por membrana, que permite la separación de contaminantes a nivel molecular; la floculación, que facilita la agregación de partículas para su posterior eliminación; y la descomposición sonoquímica, que utiliza ondas ultrasónicas para descomponer compuestos complejos [11]. Otros métodos importantes son la coagulación, que ayuda a agrupar y remover contaminantes; la catálisis, que acelera las reacciones químicas para la degradación de sustancias tóxicas [12]; y la ionización, que permite la eliminación de iones contaminantes del agua. Estas estrategias son fundamentales para combatir la creciente crisis de contaminación y asegurar un acceso seguro y sostenible al agua [13], [14].

Los procesos de oxidación avanzada (POA), también llamadas AOP (Advanced oxidation methods) por sus siglas en inglés, son técnicas químicas diseñadas para la eliminación de contaminantes orgánicos en aguas residuales, utilizando oxidantes altamente reactivos que pueden descomponer compuestos de gran tamaño [15]. La tabla 1 muestra la comparativa de diversos procesos para la disminución de contaminantes en cuerpos de aguas.

**Tabla 1.** Comparativa de procesos para disminuir la concentración de contaminantes, residuos o efluentes de manera eficaz para la remediación del agua [16]:

<i>Proceso</i>	<b>Descripción</b>	<b>Objetivo</b>	<b>Ventajas</b>	<b>Desventajas</b>
<i>Intercambio iónico</i>	Proceso que sustituye a iones en solución por otros de un material sólido, a menudo resina sintéticas.	Iones disueltos (sodio o calcio) y metales pesados (plomo o mercurio).	Altamente selectivos y efectivos para la eliminación de materiales pesados.	Genera salmuera como residuo y procesos costosos.
<i>Filtración</i>	Paso del agua a través de un medio filtrante (arena, carbón activado, etc.) para eliminar sólidos contaminantes y microorganismos.	Sólidos suspendidos, bacterias y virus.	Procesos físicos simple y efectivo.	Se requiere mantenimiento por etapas.

<i>Coagulación</i>	Adición de coagulantes (sales de aluminio o hierro) para aglomerar partículas pequeñas y facilitar su sedimentación.	Sólidos suspendidos, materia orgánica y/o coloides.	Es eficaz para la eliminación de partículas finas.	Puede requerir tratamiento extra al generar lodos adicionales.
<i>Destilación</i>	Calentamiento del agua para evaporizarla y posterior condensación del vapor eliminando contaminantes no volátiles.	Compuestos volátiles sales y metales.	Eficaz para la separación de contaminantes volátiles y concentrados.	Consumo elevado de energía y no recomendable para grandes volúmenes.
<i>Osmosis inversa</i>	Procesos de separación mediante membranas semipermeables que permiten el paso de agua reteniendo contaminantes disueltos.	Iones disueltos compuestos orgánicos y sales.	Alta eficacia a la eliminación de sales y contaminantes orgánicos.	Requiere energía y mantenimiento de las membranas y genera residuos concentrados.
<i>Bio-remediación</i>	Empleo de microorganismos (bacterias u hongos) para descomponer contaminantes en el agua de manera natural.	Contaminantes orgánicos (hidrocarburos y pesticidas).	Proceso sostenible y respetuoso con el medio ambiente.	Baja velocidad de acción y depende de condiciones ambientales.
<i>Oxidación avanzada</i>	Uso de agentes oxidantes (ozono, peróxido de hidrógeno) para generar radicales libres que degraden contaminantes orgánicos.	Compuestos orgánicos (pesticidas y fármacos).	Alto grado de degradación en contaminantes difíciles y persistentes.	Puede requerir un control preciso de condiciones y generar subproductos.
<i>Fotocatálisis</i>	Aplicación de fotocatalizadores (óxido de zinc) activados por luz para generar radicales libres.	Compuestos orgánicos (patógenos y colorantes).	Eficacia en concentraciones bajas, bajo impacto ambiental y uso de luz solar. Subproductos no tóxicos.	Necesidad de condiciones adecuadas.

Algunos métodos para tratamiento de aguas cuentan con alta eficiencia en la eliminación de impurezas, sin embargo, cuentan con altos costos y producen residuos con alto grado de

tratamiento. Dentro de este contexto la fotocatalisis se destaca como un enfoque prometedor en los POA. Este método no sólo se basa en la capacidad de los fotocatalizadores para generar radicales hidroxilos, sino que también ofrece la ventaja de utilizar fuentes de energías renovables como la luz solar para impulsar reacciones químicas y así descomponer contaminantes orgánicos de manera efectiva y amigable con el medio ambiente.

### 1.2.1 Fotocatálisis

La fotocatalisis ha emergido como una técnica innovadora en el tratamiento de aguas, destacándose por su capacidad para aprovechar la energía lumínica con el propósito de contaminantes. Este proceso se fundamenta en el uso de un catalizador y una fuente de luz, ya sea ultravioleta o solar, que inducen reacciones químicas de óxido reducción.

Según la Revista Internacional de Contaminación Ambiental, la fotocatalisis se caracteriza como un proceso en el cual un catalizador es empleado para incrementar la velocidad de una reacción química a través de la absorción de fotones provenientes de una fuente luminosa [17], [18].

Este proceso se basa en la generación de especies reactivas de oxígeno, como los radicales hidroxilos ( $\bullet\text{OH}$ ) generando superóxidos ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ), los cuales se encargan de reducir el compuesto orgánico, minimizando el grado de impacto en los sistemas biológicos. Es decir, esos métodos se caracterizan por su capacidad para oxidar contaminantes a través de la generación de radicales libres [19].

## 1.3 Nanotecnología

Las nanociencias y nanotecnología han generado un impacto significativo en diversas áreas de investigación, lo que ha potenciado la colaboración entre especialistas para el intercambio de conocimientos técnicas y herramientas. Esta interacción es fundamental ya que estas áreas son interdisciplinarias, abarcando la física, química, biología y la ciencia e ingeniería de materiales.

La nanociencia se basa en el estudio de la materia de la escala nanométrica con el objetivo de comprender los fenómenos que ocurren a dicha escala, que no son observables en sus contrapartes macroscópicas, y así predecir las propiedades emergentes de los materiales obtenidos. Se define como la capacidad de observar y manipular la materia a nivel atómico y molecular, permitiendo explorar nuevos comportamientos.

Por otra parte, la nanotecnología se enfoca en la aplicación práctica de los conocimientos desarrollados por la nanociencia para abordar problemáticas en específico. Dedicada en la creación de dispositivos útiles, la nanotecnología abarca desde el diseño, modificación y aplicación de materiales con propiedades óptimas, como mayor resistencia o conductividad, hasta el desarrollo de nuevas técnicas.

La utilización de materiales a escala nanométrica, aunque sin el conocimiento científico de la actualidad, se remonta a tiempos antiguos. Desde el siglo IV d.C., donde se encuentran evidencias del uso de partículas a escala nanométrica, como en la civilización romana en el caso del famoso vidrio dicroico de la Copa del Licurgo. El fenómeno que presenciaba dicha Copa era dado a la presencia de nanopartículas de oro y plata dispersas en el vidrio las cuales interactuaban con la luz. Generando un cambio de color dependiendo de la dirección de la luz incidente [20].

Así mismo, durante el Renacimiento en el en el siglo XVI, donde la creación de nanomateriales se manifestó en la producción de cerámicas renacentistas. Si bien no se comprendían los principios científicos, los artesanos empleaban nanopartículas de metal como el cobre y la plata. Obteniendo cavados metálicos y tonalidades vibrantes [21].

Otro ejemplo de la aplicación de nanomateriales. Es la influencia de las técnicas otomanas en la manipulación de materiales en el siglo XIII y XVIII donde los herreros de Damasco empleaban sofisticadas técnicas para producir las legendarias hojas de sable de Damasco. El uso de materiales a escala nanométrica ofrecía propiedades ópticas y mecánicas, como el distintivo patrón ondulado, capacidad de filo, resistencia y flexibilidad, resultado de la composición estructural del material. El proceso de creación de las hojas de Damasco involucraba la formación de nanocables de

cementita (compuesto de carbono y hierro), la cual confería rigidez y resistencia, y nanotubos de carbono, responsables del aumento de flexibilidad al absorber y distribuir la tensión ejercida [22].

El estudio de los nanomateriales tomó un avance científico significativo a partir del siglo XIX, comenzando con los trabajos de Michael Faraday en 1857. Faraday informó sobre la síntesis de oro coloidal y otros materiales como zinc, estaño, cobre y hierro y su particular interacción con la luz. Durante sus experimentos, Faraday se enfocó en la preparación y las propiedades de las suspensiones coloidales de oro conocidas como “Rubí” Debido a su intenso color rojo. Estas nanopartículas mostraron propiedades ópticas y electrónicas únicas capaces de producir soluciones de diferentes tonalidades en color, en función de la iluminación y tamaño de partícula. Se considera al trabajo de Faraday como el trabajo pionero que marcó el inicio el interés científico en las propiedades espaciales que ofrece el uso de la “nanoescala” [23].

El avance y la comprensión de los coloides continuó en el siglo XX, cuando en 1925, Richard Zsigmondy fue galardonado con el premio Nobel de química por sus investigaciones en el campo. Zsigmondy fue el primero en usar el término “nanómetro” para describir el tamaño de las partículas y desarrollar técnicas para medir su tamaño. Utilizó un microscopio ultra micrómetro para estudiar los coloides de oro. Abriendo paso a la caracterización de las propiedades de los nanomateriales y sentando las bases para su estudio sistemático [24].

El concepto formal de “nanotecnología”, sin embargo, no se popularizó hasta diciembre de 1959, cuando Richard P. Feynman, físico galardonado con el premio Nobel, presentó su influyente conferencia “Hay mucho espacio en el fondo”. En esta charla Feynman describió la posibilidad de manipular átomos y moléculas de manera individual para la construcción de estructuras a escala nanométrica, anticipando el desarrollo de la nanotecnología conocida en la actualidad [25]. Su visión abrió el paso a explorar los límites de la materia a esta escala, impulsando el avance de la nanociencia y la nanotecnología [26] ,[27].

La tabla 2 representa una cronología de eventos clave en la historia de la nanotecnología, destacando avances científicos, descubrimientos y desarrollos tecnológicos que han impulsado la evolución de este campo desde sus inicios hasta la actualidad. Cada acontecimiento refleja el

impacto significativo que la nanotecnología ha tenido en diversas áreas, como la ciencia de materiales, medicina, computación y biología, consolidándose como una disciplina fundamental en la innovación científica y tecnológica del siglo XXI. Esta recopilación abarca desde las primeras conceptualizaciones teóricas y desarrollos experimentales hasta las aplicaciones más recientes, mostrando el progreso de la manipulación de la materia a nano escala y su transformación en el área de investigación y aplicaciones industriales [28], [29], [30], [31], [32].

**Tabla 2.** Línea de tiempo de acontecimientos importantes para el desarrollo para la nanociencias y nanotecnología.

Año	Acontecimiento	Descripción	Impacto
1959	Conferencia de Richard Feynman.	En su famosa conferencia “hay mucho espacio en el fondo”, Richard Feynman presentó la posibilidad de manipular átomos y moléculas de manera individual para la creación de máquinas moleculares con alta precisión anatómica.	Inicio el concepto de nanotecnología.
1963	Preparación de nanopartículas y oro.	Uyeda et al. Lograr una síntesis de nanopartículas de oro (AuNPs) mediante la evaporación del gas argón a presión reducida.	Técnica clave para la fabricación de nanomateriales.
1965	Ley de Moore.	Gordon Moore formuló la de “Ley de Moore” observando que el número de transistores en un circuito integrado se duplicaba aproximadamente cada año.	Impulsó la miniaturización en el área de electrónica.
1968	Desarrollo de MBE.	La técnica de crecimiento epitaxial por haces moleculares (MBE) permitió la deposición controlada de capas atómicas individuales. Un avance crucial en la ingeniería de materiales a nanoescala.	Avance crucial en la fabricación de dispositivos a nanoescala.
1970	Uso de Liposomas en medicina.	Los liposomas se introdujeron para la administración de medicamentos permitiendo la encapsulación y liberación	Sientan las bases para la nanomedicina.

		controlada de fármacos sentando las bases para la nanotecnología en biomedicina.	
1974	Termino nanotecnología.	Norio Taniguchi acuñó el término nanotecnología en el artículo sobre la pulverización catódica.	Se formalizó el campo de la nanotecnología.
1978	Primera patente de nanopartículas.	Se otorgó la primera patente para un proceso de fabricación de nanopartículas.	Se reconoció el potencial industrial de la nanotecnología.
1981	Desarrollo del STM.	Binnig y Rohrer inventaron el microscopio de efecto túnel (STM).	Facilitó la visualización atómica.
1985	Descubrimiento de los fullerenos.	Se descubrió nuevas formas de carbono a escala nanométricas, los llamados alótopos del carbono.	Amplió las posibilidades de materiales nanométricos.
1986	“Engines of Creation” y AFM.	Publicación de “Engines of Creation” y desarrollo del microscopio de fuerza atómica.	Popularizó la nanotecnología.
1987	Primer simposio de nanotecnología.	Simposio “Explorando la nanotecnología” en el MIT.	Impulsó el reconocimiento académico del campo.
1988	Primer curso universitario.	Cursos sobre la nanotecnología en la Universidad de Stanford.	Estableció la nanotecnología como disciplina educativa.
1989	Logotipo de IBM con átomos.	Logotipo de IBM formado con átomos de xenón usando el STM.	Demostró la capacidad de manipular átomos.
1990	Publicación de la revista “nanotechnology”.	Lanzamiento de la primera revista dedicada a la nanotecnología.	Formalizó el campo como disciplina científica.
1991	Descubrimiento de los nanotubos de carbono.	Sumio Iijima descubrió los nanotubos de carbono.	Revolucionó los materiales con propiedades avanzadas.

1993	Construcción del “corral cuántico”.	Se crearon ondas estacionarias con átomos de hierro en una superficie de cobre.	Visualizó fenómeno menos cuántico a nanoescala.
1995	Desarrollo de la técnica de nanoimpresión.	Creación de estructuras nanométricas mediante deformación mecánica.	Mejoró la fabricación de dispositivos nanométricos.
1996	Primera conferencia “nano-bio”.	Conferencias sobre la integración de nanotecnología y biología.	Impulsó la investigación en nanomedicina.
1998	Crecimiento de tejido en nanoestructuras.	Demostración de que las nanoestructuras favorecen el crecimiento de tejidos.	Avance en aplicaciones biomédicas.
1999	Publicación del libro “Nanomedicina”.	Robert Freitas publicó el primer libro sobre nanomedicina.	Definió la nanomedicina como un campo emergente.
2000	Iniciativa Nacional de nanotecnología.	Anuncio de la iniciativa nacional de nanotecnología en EE.UU.	Incrementó la inversión en investigación nanotecnológica.
2001	Enfoque en nanoestructuras pasivas.	Investigación de la síntesis y control de nanoestructuras.	Mejoró el desarrollo de materiales a nanoescala.
2003	Ley de investigación en nanotecnología.	Firma de la ley de la investigación y desarrollo en nanotecnología del siglo XXI.	Estableció la nanotecnología como prioridad científica en EE.UU.
2004	Aislamiento del grafeno.	Andre Geim y Konstantin Novoselov lograron aislar el grafeno.	Transformó la investigación en materiales bidimensionales.
2005	Investigación en nanoestructuras activas.	Investigaciones en dispositivos avanzados y biosensores.	Impulsó aplicaciones en dispositivos médicos.

2006	Lanzamiento del “International Journal of Nanomedicine”.	Publicación de la primera revista internacional de nanomedicina.	Reflejó el creciente interés en aplicaciones biomédicas.
2010	Desarrollo de nanosistemas 3D.	Avance en la síntesis en nanosistemas tridimensionales.	Potenció la ingeniería de sistemas supramoleculares.
2015	Auto ensamblaje multiescala.	Control del auto ensamblaje de nanosistemas heterogéneos.	Mejóro la fabricación de estructuras complejas a nanoescala.
2020	Nanotecnología en la respuesta a la COVID-19.	Uso de nanomateriales en vacunas, diagnósticos y tratamientos.	Mostró la relevancia biomédica del área.
2022	Integración de la nanotecnología con la inteligencia artificial.	Desarrollo de sistemas neuromórficos basados en nanomateriales.	Mejóro la capacidad de computación y aprendizaje automático.
2024	Aplicaciones en computación cuántica y Medicina de precisión.	Uso de nanotecnología en qubits y nanosensores para detección temprana de enfermedades.	Avance en tecnologías emergentes para computación y salud.

## 1.4 Escala nanométrica

Empleado por primera vez en 1908 por H. Lohmann, el término “nano” fue utilizado en un contexto biológico para describir organismos de tamaño diminuto. La palabra “nano” etimológicamente proviene del griego “νανος” (nannos), que significa “enano”, y en latín se encuentra como “nanus”. En la actualidad, el prefijo “nano” se utiliza para referirse a materiales o propiedades cuyas dimensiones se encuentran en la escala nanométrica, es decir, entre 1 y 100 nanómetros (nm).

Según el Sistema Internacional de Unidades (S.I.), el prefijo “nano” se emplea para denotar un factor de  $10^{-9}$ , lo que permite expresar medidas atómicas. A esta escala se encuentran muchas de las moléculas que son objeto de estudio en la química, ya que un  $\text{nm}^3$  equivale aproximadamente a 20 veces el volumen de un átomo. La adopción formal del prefijo “nano” tuvo lugar en la 11<sup>a</sup>

Conferencia General sobre Pesos y Medidas (CGPM) en 1960, donde se estableció que el latín se usaría para designar fracciones del metro (como mili o micro), mientras que el griego se reservaría para los múltiplos del metro, lo cual explica la evolución de “nanno” a “nano” en su forma moderna.

## 1.5 Relación volumen-superficie

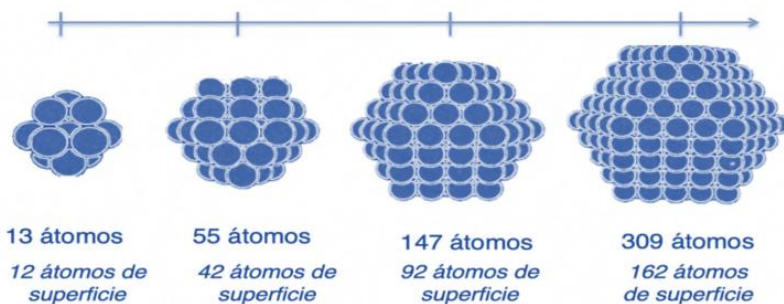
La relación superficie y volumen es un factor crucial en la comprensión del comportamiento y las propiedades de las nanopartículas, especialmente en el contexto de la actividad fotocatalítica. En términos generales, a medida que el tamaño de la partícula disminuye, su área de superficies se incrementa en comparación con su volumen, lo que da como resultado una mayor relación superficie volumen. Este fenómeno tiene implicaciones significativas en la eficiencia fotocatalítica. Ya que termine la cantidad de átomo con moléculas expuestas, influyendo en las propiedades reactivas de la nanopartícula [33], [34], [35].

La influencia de dicha relación en la actividad fotocatalítica se puede resumir a dos:

- 1- El aumento de sitios activos
  - a. Una alta relación superficie de volumen incrementa el número de sitios activos en la superficie de las nanopartículas permitiendo así una mayor interacción con las moléculas del medio.
- 2- Mejora en su eficiencia catalítica
  - a. Al contar con una mayor cantidad de sitios activos se permite a su vez una mayor absorción de fotones y aceleración de las reacciones fotocatalíticas. Ejemplo de ello incluye la degradación de contaminantes y producción de hidrógeno.

La Figura 1 representa la relación “Volumen-Superficie”, mientras que la tabla 3 presenta la comparativa de la misma, dicha relación toma un papel importante en la estabilidad de las nanopartículas. Mientras que una alta relación superficie volumen puede ser ventajosa para la actividad fotocatalítica, También puede ser que las nanopartículas sean más susceptibles a la aglomeración. Esto se debe a que los átomos en las superficies son más reactivos y pueden

interactuar más fácilmente con su entorno. En contraposición, las nanopartículas con baja relación superficie volumen pueden ser más estables. Esto a costa de la eficiencia de reacción.



**Figura 1.** Representación de la relación volumen-superficie en partículas.

**Tabla 3.** Comparativa del rendimiento fotocatalítico según su relación superficie volumen mostrando las ventajas y desventajas para alta y baja relación.

Relación	Ventajas	Desventajas	Impacto fotocatalítico	Aplicaciones
<b>Alta</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>-Alta eficiencia de reacción.</li> <li>-Mayor número de sitios activos.</li> <li>-Mayor absorción de la luz incidente.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>-Riesgo de aglomeración.</li> <li>-Menor estabilidad a largo plazo.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>-Velocidad de reacción y conversión mayor.</li> <li>-Proceso efectivo en la degradación de contaminantes.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>-Descomposición de contaminantes orgánicos.</li> <li>-Fotocatálisis para la producción de hidrógeno.</li> </ul>
<b>Baja</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>-Mayor estabilidad.</li> <li>-Menor riesgo de desactivación.</li> <li>-Mayor durabilidad.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>-Menor cantidad de sitios activos.</li> <li>-Eficiencia fotocatalítica reducida.</li> <li>-Capacidad limitada para absorción de fotones.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>-Menor eficiencia de reacción y conversión.</li> <li>Para aplicaciones a larga duración.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>-Filtración de aguas.</li> <li>-Aplicaciones en recubrimientos protectores.</li> </ul>

## 1.6 Confinamiento cuántico

Los nanomateriales pueden ser clasificados en dos grandes categorías: naturales y antropogénicos. Los nanomateriales de origen natural incluyen proteínas, virus, bacterias, nanopartículas generadas por fenómenos naturales como erupciones volcánicas o incendios forestales, así mismo cristales o minerales con estructuras nanométricas. Por otro lado, los nanomateriales antropogénicos son nanobjetos que resultan de la actividad humana, por elaboración a través de procesos definidos, o de manera no intencional, como las nanopartículas emitidas por la combustión de diesel o gasolina, las plantas de generación eléctrica y los incineradores [36]. El término nanotecnología suele aplicarse principalmente a esta segunda categoría.

Para la clasificación de los nanomateriales, se consideran aspectos como el tamaño y escala de la estructura en las direcciones ortogonales X, Y, Z, dónde las dimensiones estructurales  $L_{X, Y, Z}$  son menores que un umbral nanométrico  $L_0$ . Sin embargo, en ciertos casos experimentales, la dimensionalidad de los nanomateriales no es claramente definida. Su acomodo puede ser de manera amorfa o pertenecer a una estructura nanocristalina. Presentando así una amplia variedad de propiedades físicas y químicas [37].

Esta diversidad estructural y composición influyen significativamente en las características de los nanomateriales, como su reactividad, conducción eléctrica, propiedades ópticas y comportamiento mecánico. Por lo tanto, el control de crecimiento de estas nanoestructuras es esencial para el desarrollo de aplicaciones en campos como la medicina, electrónica, ciencia de materiales y sostenibilidad ambiental [38].

El confinamiento cuántico se refiere al fenómeno en el cual las propiedades electrónicas de los nanomateriales cambian significativamente cuando sus dimensiones se reducen a escalas nanométricas, comparables con la longitud de onda de los electrones [39]. Dependiendo de la dimensionalidad de la estructura, el confinamiento puede ocurrir en una, dos o tres dimensiones:

- Pozos cuánticos.

Confinamiento en una dimensión. Los electrones se encuentran libre para moverse en dos direcciones y, al estar limitados a una tercera dimensión, presentan transiciones energéticas que pueden ser afinadas mediante la modificación del espesor del pozo.

- Nanocables.

Confinamiento en dos dimensiones. El movimiento de los electrones se restringe a lo largo de una dirección, permitiendo controlar las propiedades de transporte eléctrico y térmico. Haciendo que estos materiales sean ideales para aplicaciones en nanodispositivos electrónicos y sensores.

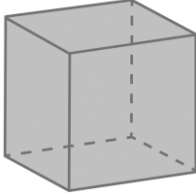

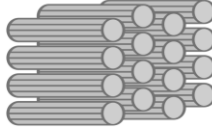

- Puntos cuánticos.

Confinamiento en tres dimensiones. Los electrones quedan atrapados en todas las direcciones, lo que provoca efectos cuánticos únicos, como niveles de energía discretos (similares a los de un átomo artificial) permitiendo emitir ciertas longitudes de onda según su tamaño.

La síntesis de nanomateriales a través de los enfoques “Top down” y “Botton up” permiten controlar estas propiedades electrónicas, ajustando parámetros claves como el tamaño, la forma y la composición de la estructura, lo cual es crucial para su uso en una amplia gama de aplicaciones avanzadas que abarcan desde dispositivos optoelectrónicos, tecnologías de imagen, hasta dispositivos fotónicos [40].

La tabla 4 presenta una comparación estructural de las nanoestructuras, según sea el confinamiento atómico y la morfología que presenta dicho material. Donde ese puede definirse según las dimensiones a escala nanométrica y Macrométrica.

**Tabla 4.** Comparación de nanoestructuras según su confinamiento cuántico y morfología.

Dimensionalidad	Nanoestructura	Confinamiento	Morfología	Representación
$L_X, Y, Z > L_0$	Sin estructura.	Sin confinamiento.	Material “bulk”	
$L_X, Y > L_0 > L_Z$	Nanoestructuras en dos dimensiones (2D)	Confinamiento en una dimensión (1D)	Pozos	
$L_X > L_0 > L_{Y, Z}$	Nanoestructuras en una dimensión (1D)	Confinamiento en dos dimensiones (2D)	Cables	
$L_0 > L_{X, Y, Z}$	Nanoestructuras redimensión cero (0D)	Confinamiento en tres dimensiones (3D)	Puntos	

A continuación, se presenta una clasificación de los tipos más comunes de nanomateriales según su tamaño aproximado y los materiales comúnmente compuestos, así como el potencial en sus áreas de aplicación [41]:

- 1- Nanocristales y cúmulos (Puntos cuánticos o QDs):
  - a. Diámetro de aproximadamente de 1 a 10 nm.
  - b. Materiales: Metales semiconductores y materiales magnéticos. Estos nanomateriales presentan propiedades electrónicas y ópticas únicas debido al confinamiento cuántico. Dispositivos útiles en aplicaciones optoelectrónicas y sensoriales.

2- Otras partículas:

- a. Diámetro en el rango de 1 a 100 nm.
- b. Principalmente óxidos. Estas nanopartículas son comunes en catalizadores, materiales de almacenamiento de energía y recubrimientos protectores. Donde sus características superficiales y alta relación superficie de volumen son la clave.

3- Nanoalambres:

- a. Diámetro de entre 1 a 100 nm.
- b. Comúnmente compuestos de metales, semiconductores, óxidos, sulfuros o nitrilos. Los nano alambres son esenciales en áreas tales: la electrónica, generación de transistores y sensores. Esto gracias a su alta conductividad y capacidad de transporte.

4- Nanotubos:

- a. Diámetro en el rango de 1 a 100 nm.
- b. Materiales comúnmente de carbono (nanotubos de carbono) o metales calcogenuros en capas. Estos materiales poseen una estructura tubular que les permite alta resistencia mecánica, conductividad térmica y eléctrica. Principales aplicaciones en materiales compuestos, electrónica y dispositivos de almacenamiento de energía.

5- Nanopolímeros:

- a. Diámetro de 20 a 200 nm.
- b. Materiales fabricados a partir de polímeros conductores. Los nanotubos poliméricos son usados en sensores químicos y biológicos, y en dispositivos electrónicos flexibles.

6- Nanocompuestos:

- a. Diámetro de entre 20 a 200 nm.
- b. Materiales que combinan polímeros con nanotubos o nanopartículas como dopantes. Ofrecen propiedades óptimas en comparación con los materiales individuales, como: mayor resistencia, conductividad o funcionalidad específica.

Principalmente utilizado en recubrimientos, envases y materiales estructurales avanzados.

7- Arreglos bidimensionales (2D) de nanopartículas:

- a. Presentan variación en su tamaño con un rango desde pocos nanómetros cuadrados ( $\text{nm}^2$ ) hasta micrómetros cuadrados ( $\mu\text{m}^2$ ).
- b. Desde metales y semiconductores hasta materiales magnéticos. Estos arreglos 2D son fundamentales en la fabricación de dispositivos electrónicos y sensores ultra finos al permitir controlar las propiedades de los materiales a nivel superficial.

8- Superficies y películas delgadas:

- a. Espesor de alrededor de 1 a 1000 nm.
- b. Materiales diversos que incluyen metales, semiconductores y compuestos. Las películas delgadas son empleadas en recubrimientos ópticos, dispositivos fotovoltaicos y barreras de difusión.

9- Estructuras tridimensionales (3D) o súper redes:

- a. Variación en su tamaño, dentro de la nanoescala.
- b. Materiales principalmente semiconductores, metálicos y magnéticos. Estas estructuras tienen aplicaciones en la creación de materiales con propiedades específicas, como mejorar la conductividad térmica o la manipulación de las propiedades ópticas y electrónicas.

Esta clasificación refleja la versatilidad de los nanomateriales y su potencial para aplicaciones avanzadas en campos como la electrónica, medicina, área energética y ciencia de materiales.

## 1.7 Teoría de bandas

Los postulados de Bohr (1913, Dinamarca), los principios de exclusión de Pauli (1925, Alemania) y la constante de Red de Bloch (1928, Suiza), plantaron las bases para el modelo de teoría de bandas y el comportamiento electrónico de los materiales. Pauli, al establecer que dos fermiones no pueden tener los mismos números cuánticos en un mismo sistema, es decir, sus  $e^-$  no pueden

estar en el mismo nivel de energía, simultáneamente, sirve de base para la teoría del Bloch y su propuesta de periodicidad en un material y la configuración electrónica por capas [42], dando lugar al modelo de formación de bandas de energías y descripción de las transiciones de electrones en potenciales periódicos. La suma de estos modelos y postulados explican la nube electrónica de manera estable en líneas espectrales [43].

Los grupos de niveles energéticos establecidos por la teoría de bandas se dividen en tres líneas bases:

- Banda de Valencia (BV), que corresponde al grupo de niveles energéticos ocupados por electrones en estado basal.
- Banda de Conducción (BC) donde se encuentran los niveles energéticos de electrones en estado excitado.
- Y la banda de separación entre BV y BC; la banda prohibida (BG).

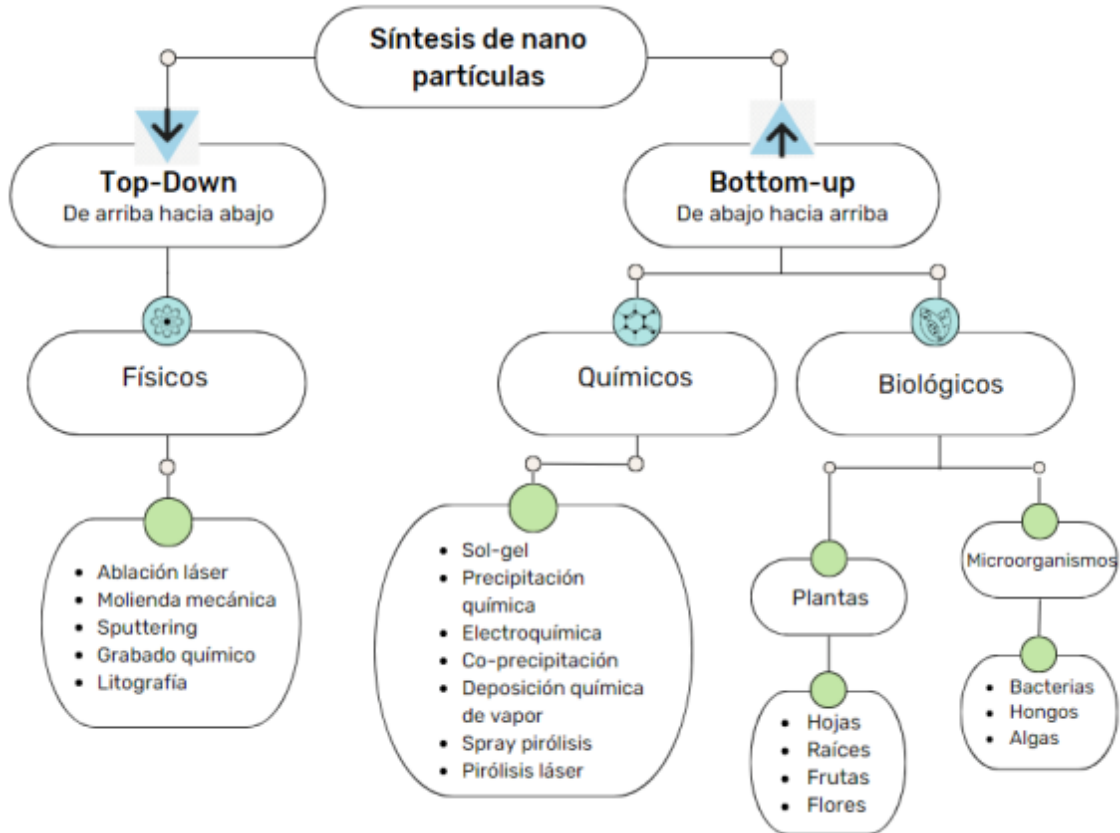
La magnitud de estas bandas y separación determina la naturaleza del material con respecto a su capacidad de conducir energía. Es decir, la explicación de los niveles energéticos cuantizados dentro de un átomo permite establecer que los fenómenos de absorción y emisión fotónica suceden solamente a través de niveles discretos de energía. Estas transiciones son esenciales para la comprensión de la naturaleza del material respecto a su capacidad conductiva, los cuales se definen en tres grupos: aislantes, semiconductores, y conductores.

En el caso de los aislantes, la BG es tan amplia que los electrones no tienen la suficiente energía como para pasar de BV a BC antes de sufrir un cambio físico en el material, impidiendo el libre flujo de electrones. Por otro lado, en los materiales semiconductores, la banda prohibida es lo suficientemente estrecha como para impedir el salto electrónico en condiciones normales, pero permitir el flujo de electrones con la aplicación de energía necesaria. Los electrones pueden ser promovidos de una banda a otra, bajo ciertas condiciones, permitiendo que el material se comporte como conductor o aislante dependiendo de las circunstancias. Por último, en el caso de los materiales conductores, los niveles de energía de su BG son tan estrechos (o superpuestos con BV

y BC) que no se necesita cierto nivel de energía inferido para generar flujo electrónico, sino que por sí solo es capaz de conducir energía.

## 1.8 Métodos de síntesis

Existen dos enfoques fundamentales para la obtención de nanomateriales: el método “Top-down” (de arriba hacia abajo) y el “Bottom-up” (de abajo hacia arriba), como se muestra en la Figura 2. En cada uno de estos enfoques se llevan a cabo distintas estrategias para el control de las características específicas del material (tamaño, forma y composición) permitiendo adaptar las propiedades del material para la aplicación interesada [44], [45].



**Figura 2.** Métodos de síntesis de nanopartículas.

En el método “Top-down”, las NPs se forman a través de métodos físicos, en los cuales el material sólido se reduce a pequeñas partículas hasta alcanzar tamaños nanométricos mediante técnicas de fragmentación o mecanizado. Los procesos utilizados pueden incluir la molienda, litografía y grabado, en los cuales el material inicial es físicamente reducido hasta alcanzar dimensiones

nanométricas. Esta metodología es comúnmente utilizada en la fabricación de dispositivos microelectrónicos donde la técnica de litografía permite esculpir estructuras nanométricas en superficies semiconductoras. El enfoque “Top-down” puede presentar limitaciones como la introducción de defectos superficiales o la falta de uniformidad en el tamaño de las partículas obtenidas [46], [47], [48].

La metodología “Bottom-up” se basa en la construcción de estructuras a partir de átomos o moléculas individuales ensamblándolos así para formar nanomateriales. Este método imita los procesos naturales de autoensamblaje molecular y cristalización. Se lleva a cabo mediante técnicas como la síntesis química, la descomposición de vapor químico y la autoorganización molecular. Utilizado especialmente para producir nanomateriales con estructuras precisas y alto control sobre la composición, siendo útil para la creación de materiales con propiedades ópticas, eléctricas y magnéticas específicas [49].

Dentro del enfoque “Bottom-up”, los métodos de síntesis en nanomateriales se dividen en dos categorías principales: los métodos químicos y biológicos. Los métodos biológicos, en particular, han ganado atención en la actualidad por su enfoque sostenible y amigable con el medio ambiente, ya que aprovechan procesos naturales para la producción de nanomateriales. Uno de los métodos biológicos más destacados es la “síntesis biológica”, o “síntesis verde”, que tiene como base la biorremediación. Este proceso implica la degradación y metabolización de sustancias químicas a través de mecanismos biológicos con el objetivo de restablecer la calidad del medio ambiente. La síntesis verde de nanomateriales se divide a su vez en dos subtipos: por plantas o microorganismos. Cada uno de estos métodos utiliza agentes biológicos naturales con el fin de reducir iones metálicos a su forma elemental produciendo nanomateriales con propiedades específicas [50], [51].

## 1.9 Síntesis verde

La química verde, o también llamado método de síntesis verde, es un enfoque científico y tecnológico que se centra en la obtención de productos químicos, materiales y procesos utilizando métodos eco-amigables, sostenibles y económicamente viables. Este enfoque se basa en reducir o eliminar el uso de sustancias químicas tóxicas, solventes peligrosos y procesos a altas

temperaturas, así como minimizar la generación de residuos y consumir menos energía en comparación con los métodos convencionales [52], [53].

**Tabla 5.** Principios básicos de la química verde para una metodología sustentable.

<b>Num</b>	<b>Principio</b>
1	<b>Prevención</b> Evitar la formación de residuos
2	<b>Economía de átomos</b> Diseñar métodos incorporando al máximo los reactivos en el producto final, para minimizar la formación de subproductos
3	<b>Productos químicos intermedios con menor toxicidad</b> Metodologías que generen sustancias de poca o ninguna toxicidad
4	<b>Productos finales más seguros</b> Conservar la eficacia del producto, buscando menor toxicidad
5	<b>Reducción del uso de sustancias auxiliares</b> Evitar lo posible el empleo de agentes auxiliares
6	<b>Reducción del consumo energético</b> Realizar los métodos de síntesis a temperatura y presión ambiente.
7	<b>Uso de materias primas renovables</b> Materias primas preferiblemente renovables en vez de agotables
8	<b>Evitar la derivación innecesaria</b> Evitar en lo posible la formación de derivados
9	<b>Uso de catalizadores</b> Emplear catalizadores reutilizables en lo posible, en lugar de reactivos estequiométricos
10	<b>Diseño para la degradación</b> Generar productos biodegradables

11	<b>Desarrollo de tecnologías analíticas para la monitorización en tiempo real</b> con el fin de evitar se formen sustancias peligrosas
12	<b>Minimizar el potencial de accidentes químicos</b> Incluidas las emanaciones, explosiones e incendios

En la síntesis de NPs es común que estas se vean afectadas por fenómenos que disminuyen su eficacia, lo que provoca la pérdida o reducción de sus propiedades funcionales. Esto se debe principalmente a su elevada energía superficial, que favorece la aglomeración de las nanopartículas, alterando su distribución y organización. Para mitigar este problema, uno de los mayores desafíos es desarrollar estrategias que provengan la tendencia al aglomerado, utilizando agentes estabilizantes que mantengan la dispersión y optimicen las características de las nanopartículas [54].

En este contexto, se propone el uso de la síntesis verde mediante extractos naturales de arándano rojo como agente estabilizante durante la síntesis de las NPs. El arándano rojo, conocido por su alta concentración de compuestos antioxidantes y bioactivos, ofrece una alternativa natural y efectiva para mejorar la estabilidad y el control de tamaño de las NPs. Esta metodología busca potenciar las propiedades ópticas de las NPs, para su aplicación en la degradación de agentes contaminantes presentes en el agua, proporcionando así una solución sustentable para el tratamiento de aguas.

### 1.9.1 Arándano rojo (*Vaccinium macrocarpon*)

El Arándano rojo americano, conocido científicamente como (*Vaccinium macrocarpon*), es un fruto o baya que ha ganado prominencia en diversas áreas tales como; la alimentación [55], [56], la medicina natural [57], [58], [59] y campo científico [60]. Este fruto es valorado por su alto contenido en antioxidantes, vitaminas y compuestos bioactivos que contribuyen a la salud humana.

En América del Norte, el arándano rojo (*Vaccinium macrocarpon*) [61], conocido como “the ‘large’ cranberry”, se cultiva en las regiones del norte del país. Este cultivo se concentra principalmente en Nueva Jersey, Oregón, Washington, Wisconsin y Massachusetts [62], debido a

las condiciones ambientales favorables que estas áreas ofrecen, como suelos arenosos y abundante agua fresca. Estas condiciones permiten que las plantas prosperen y produzcan frutos de alta calidad. Además, en Canadá, las provincias de Columbia Británica y Quebec son las principales productoras de este fruto [63]. La Figura 3 muestra algunos de los frutos presentes en la familia *macrocarpon*.



**Figura 3.** Representación de familia de frutos rojos.

## 1.10 Hipótesis

La síntesis de nanopartículas de óxido de zinc (ZnO) utilizando extracto natural de Arándano rojo (*Vaccinium macrocarpon*) como estabilizante a concentraciones de 1%, 2% y 4% permitirá optimizar sus propiedades fotocatalíticas para la degradación de colorantes presentes en el agua. Las concentraciones del extracto y las condiciones de síntesis como la fuente de irradiación (lámpara UV y luz solar) influirán significativamente en la eficiencia de degradación.

## 1.11 Objetivos

### 1.11.1 Generales

Sintetizar y caracterizar nanopartículas de óxido de zinc utilizando extracto natural como estabilizante, evaluando su eficiencia fotocatalítica en la degradación de colorantes presentes en el agua.

### 1.11.2 Específicos

- Revisar literatura científica sobre la síntesis de nanopartículas de óxido zinc y el uso de extractos naturales en procesos de degradación fotocatalítica de colorantes, destacando el

potencial del arándano rojo (*Vaccinium macrocarpon*) como estabilizante en la síntesis verde.

- Preparar solución del extracto a diferentes concentraciones (1%, 2% y 4%) y analizar la variabilidad de los resultados de la síntesis mediante métodos estadísticos.
- Optimizar el proceso de síntesis de nanopartículas de ZnO utilizando efecto de arándano rojo (*Vaccinium macrocarpon*) en diferentes concentraciones aplicando técnicas de probabilidad de análisis estadístico para mejorar la eficiencia del proceso y la producibilidad de los resultados.
- Analizar la morfología de las nanopartículas obtenidas mediante técnicas de caracterización: (UV-vis, FTIR, XRD, SEM/EDS y TEM/SAED).
- Preparar soluciones de colorantes a 15ppm de: MB, MO, MG, CR y RhB.
- Realizar pruebas de degradación a las soluciones de colorantes mediante las NPs sintetizadas por medio de lámparas UV y luz solar.
- Proponer mecanismo de formación de las NPs y degradación fotocatalítica.

# **CAPÍTULO II. METODOLOGÍA**

## 2.1 Materiales

Los materiales utilizados fueron nitrato de zinc hexahidratado ( $(\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$  de Sigma-Aldrich) como precursor del zinc, agua desionizada y el fruto del arándano rojo (*Vaccinium macrocarpon*) obtenido por comerciante regional, mostrado en la Figura 4. Los colorantes: Azul de Metileno (MB), Verde de Malaquita (MG), Rojo Congo (CR); Rodamina b (RhB) y Naranja de Metilo (MO), fueron adquiridos por un distribuidor regional.

Todas las soluciones se prepararon usando agua destilada; el material de vidrio fue lavado y tapado, enjuagando con agua destilada y secando antes de su uso.

## 2.2 Preparación del extracto

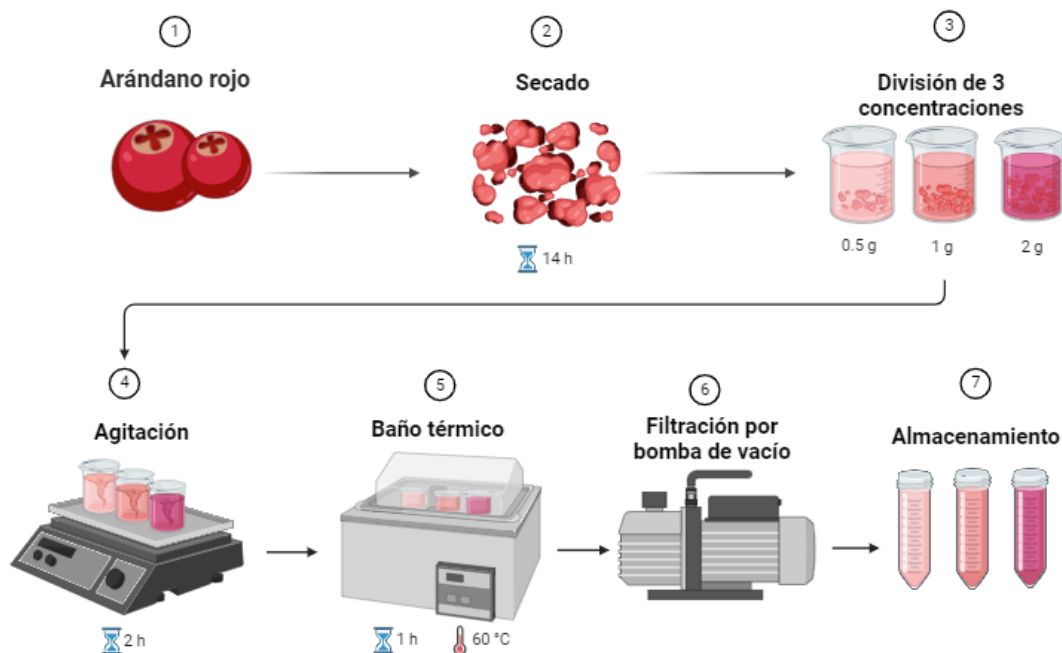


**Figura 4.** Representación de la materia prima a utilizar, arándano rojo (*Vaccinium macrocarpon*).

Siguiendo la metodología de síntesis verde mostrada en la Figura 5 para la obtención del extracto natural a base del fruto de Arándano rojo (*Vaccinium macrocarpon*), llamado con la etiqueta “Ext”, se describen las siguientes etapas:

- 1- Arándano rojo
  - a. Selección y preparación del fruto de arándano rojo (*Vaccinium macrocarpon*).
- 2- Secado
  - a. Se deshidrató el fruto utilizando un deshidratador de alimentos durante 11 horas hasta obtener un fruto completamente seco. Esto para facilitar la posterior trituración y extracción de compuestos.
- 3- Trituración

- a. Una vez teniendo el fruto seco se trituró con el fin de aumentar la superficie de contacto para la extracción eficiente de compuestos.
- 4- División de concentraciones: 1%, 2% y 4%
    - a. Se prepararon soluciones con diferentes concentraciones de fitoquímicos: baja (0.5g), media (1) y alta (2) gramos de Extracto.
- 5- Agitación
    - a. Las soluciones se agitaron en vasos de precipitado con 50 ml de agua destilada durante dos horas a temperatura ambiente. Con el fin de mejorar la disolución y extracción de fitoquímicos.
- 6- Baño térmico
    - a. Las soluciones se calentaron en Un baño de agua a 60°C durante una hora para facilitar la extracción de los fitoquímicos. Con el fin de acelerar la extracción de los compuestos polifónicos del fruto.
- 7- Filtración por bomba de vacío
    - a. Se filtraron las mezclas obtenidas mediante una bomba de vacío para separar los sólidos y obtenerlos extractos.
- 8- Almacenamiento
    - a. Una vez filtrados los extractos se almacenaron para su uso posterior en la síntesis ZnO-NPs.



**Figura 5.** Metodología para extracto de Ext.

### 2.3 Colorantes orgánicos

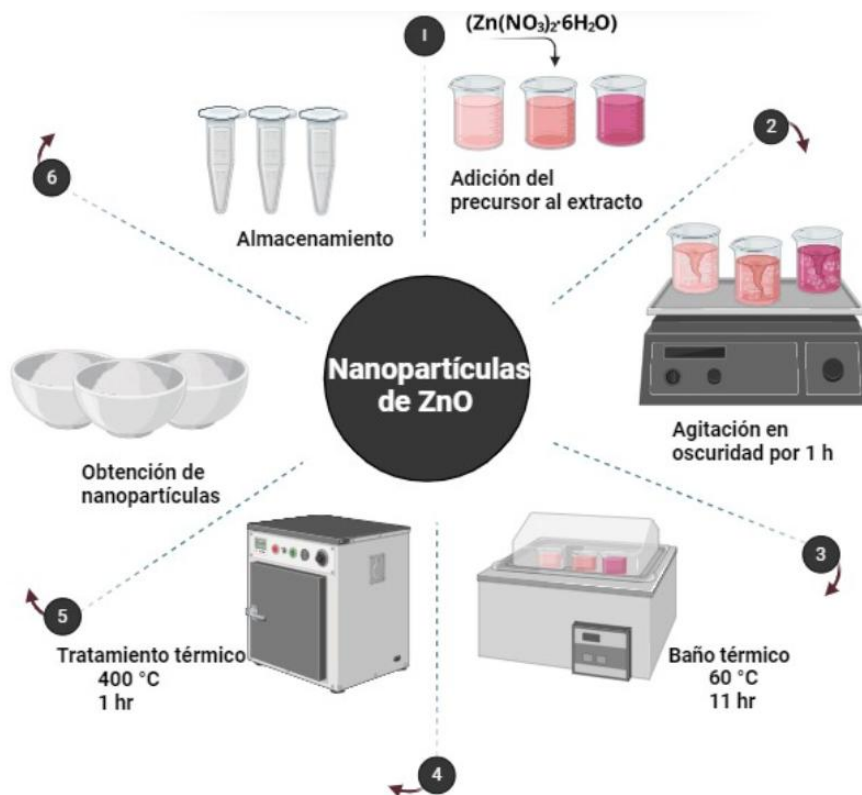
Se preparó una solución para cada colorante a una concentración de 15 ppm (0.015 gramos en un litro de agua desionizada). Estas soluciones, que incluyen al Azul de Metileno (MB), Verde de Malaquita (MG), Rojo Congo (CR), Rodamina B (RhB) y Naranja de Metilo (MO), se agitaron durante 30 minutos hasta obtener una mezcla homogénea. Posteriormente las soluciones se almacenaron en oscuridad hasta su utilización.

### 2.4 Síntesis de nanopartículas

Siguiendo la metodología de síntesis verde, mostrada en la Figura 6 para la obtención de las ZnO-NPS bajo las tres concentraciones (1%, 2% y 4%), etiquetadas como: “V-C1, V-C2 y V-C4”, respectivamente, se describe la metodología en las siguientes etapas:

- 1- Adición del precursor al extracto

- Se colocaron 2 g de Nitrato de Zinc ( $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) en 100 ml de Ext en un vaso de precipitado. Ya que la introducción del precursor metálico es necesario para la formación de nanopartículas.
- 2- Agitación en oscuridad por una hora
- La solución de Ext y el Nitrato de Zinc se agitó en oscuridad durante una hora. Ese proceso permite una mejor disolución del precursor y evita la degradación de la solución sensible a la luz.
- 3- Baño térmico a 60°C por 11 horas
- La mezcla se calentó en un baño de agua a 60°C durante 11 horas hasta obtener una consistencia similar a la del caramelo. Este proceso promueve la nucleación inicial de las nanopartículas y la concentración de los componentes.
- 4- Tratamiento térmico a 400°C por una hora
- Se realizó un tratamiento térmico en horno de mufla, incrementando gradualmente la temperatura hasta 400 °C y manteniéndola durante una hora. Durante este paso se elimina la materia orgánica y facilita la cristalización de las NPs obteniendo un polvo blanco.
- 5- Obtención de NPs
- El polvo blanco obtenido fue dejado enfriar a temperatura ambiente y posteriormente molido en mortero de ágata.
- 6- Almacenamiento para pruebas fotocatalíticas
- El polvo obtenido se colocó en un tubo falco y se almacenó en oscuridad para su uso posterior en pruebas de degradación.



**Figura 6.** Metodología para obtención de V-C1, V-C2 y V-C4.

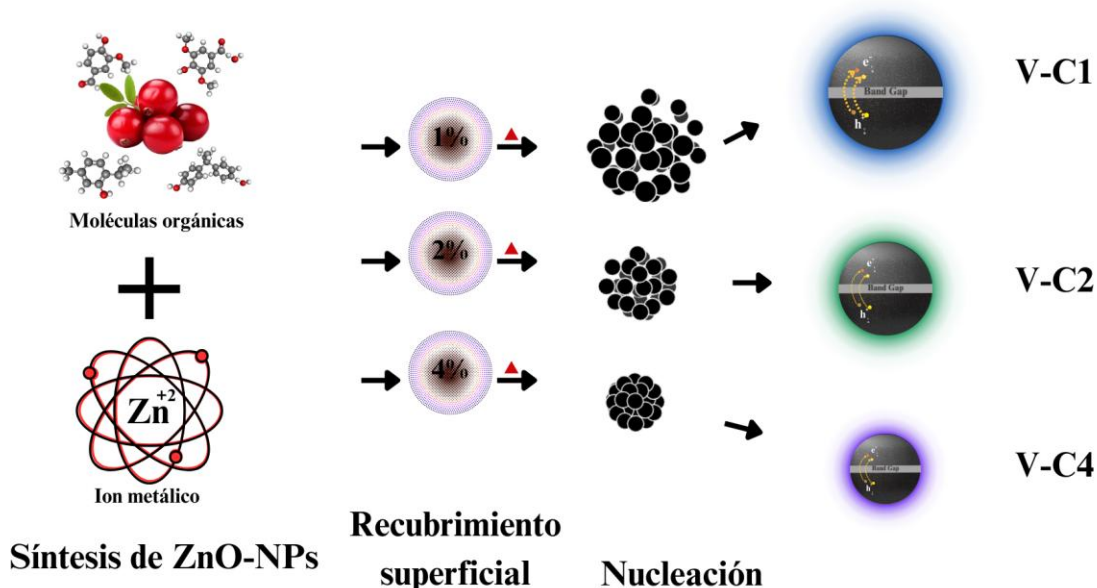
## 2.5 Propuesta de mecanismo de formación

La Figura 7 muestra el posible mecanismo de formación de ZnO-NPs a partir de *Vaccinium macrocarpon*. Cuando el zinc (Zn) de la sal precursora, un metal con dos electrones en su capa de valencia, se encuentra con el oxígeno (O), un no metal con alta electronegatividad y seis electrones en su capa de valencia, se produce una reacción de oxidación-reducción que forma óxido de zinc (ZnO). En este proceso, cada átomo de zinc pierde sus dos electrones de valencia, transformándose en un ion de zinc cargado positivamente ( $\text{Zn}^{2+}$ ). Estos electrones son capturados por el oxígeno, que se convierte en un ion cargado negativamente ( $\text{O}^{2-}$ ). Además, el zinc en su estado reducido interactúa con átomos de zinc adicionales, lo que facilita la formación de estructuras más grandes. La ecuación química que representa esta reacción es:



El zinc actúa como donante de electrones cuando pierde sus electrones, mientras que el oxígeno actúa como receptor cuando gana esos electrones. Esta transferencia de electrones genera una fuerte atracción electrostática entre los iones  $Zn^{2+}$  y  $O^{2-}$ , lo que conduce a la formación de la estructura cristalina del óxido de zinc (ZnO). En el proceso de síntesis verde, se utilizan extractos naturales, que forman una capa protectora entre las moléculas en el momento de la síntesis, generando un mayor control sobre la aglomeración del nanomaterial, gracias a los fitocompuestos en el extracto de *Vaccinium macrocarpon*.

### Mecanismo de formación de ZnO-NPs

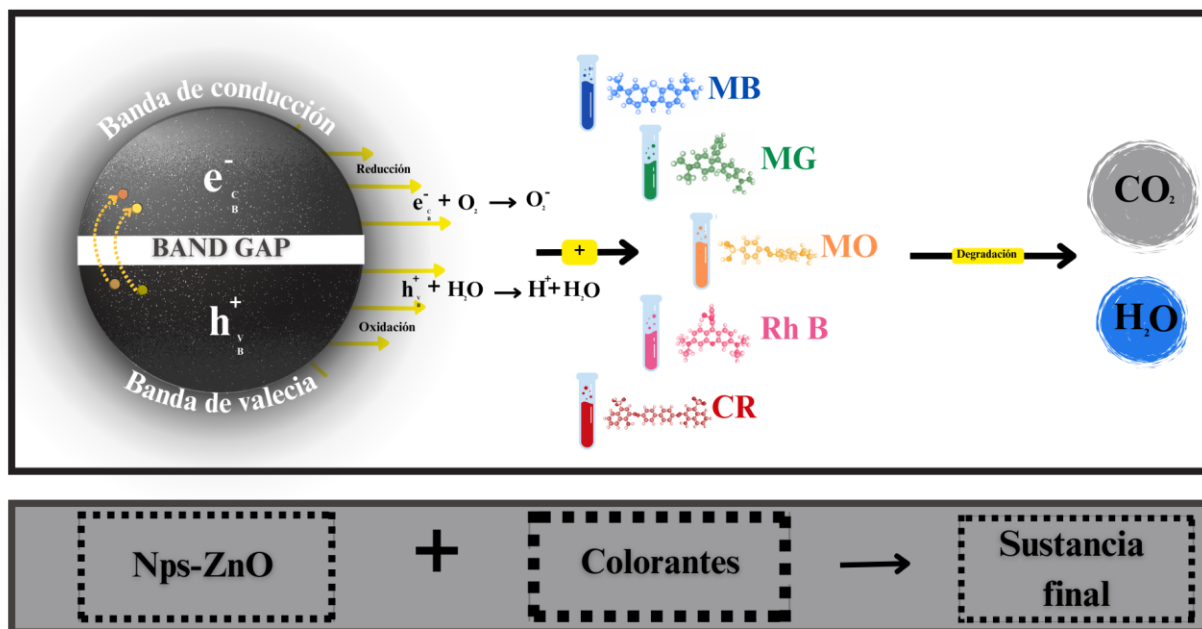


**Figura 7.** Mecanismo de formación de ZnO-NPs con metodología de síntesis verde para la formación de bio-recubrimiento.

## 2.6 Propuesta de mecanismo de degradación

La Figura 8 representa el mecanismo de degradación propuesto para los tintes utilizados. El proceso se inicia cuando la superficie de la nanopartícula se encuentra con la radiación emitida, lo que da lugar a transiciones electrónicas. Las moléculas contaminantes se adhieren a los sitios activos en la superficie del catalizador. Una vez absorbido, el sistema se somete a reacciones redox específicas que inician la degradación. Las transiciones electrónicas entre las bandas de valencia y conducción producen pares electrón-hueco, que desempeñan un papel clave en la interacción redox con el

material contaminante. Los electrones foto-excitados interactúan con el oxígeno molecular, formando radicales superóxidos, mientras que los huecos interactúan con las moléculas de agua, produciendo radicales hidroxilos. Estos radicales, al tener un alto potencial oxidante, interactúan con las moléculas de colorante, promoviendo su degradación a productos mineralizados no tóxicos.

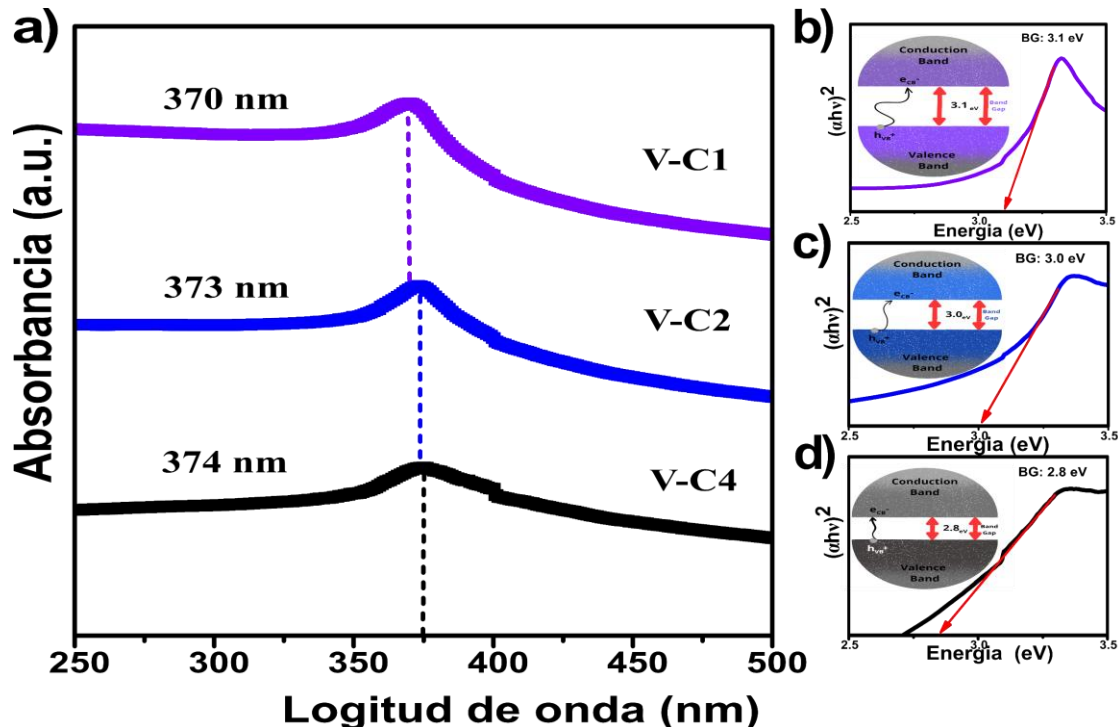


**Figura 8.** Mecanismo fotocatalítico de colorantes orgánicos por medio de luz solar y UV.

# **CAPÍTULO III.**

## **RESULTADOS Y DISCUSIONES**

### 3.1 Espectroscopia Ultravioleta-Visible (UV-Vis)



**Figura 9.** a) Espectros UV-vis de las ZnO-NPs obtenidos. Determinación del bandgap de; b) V-C1, c) V-C2 y d) V-C4.

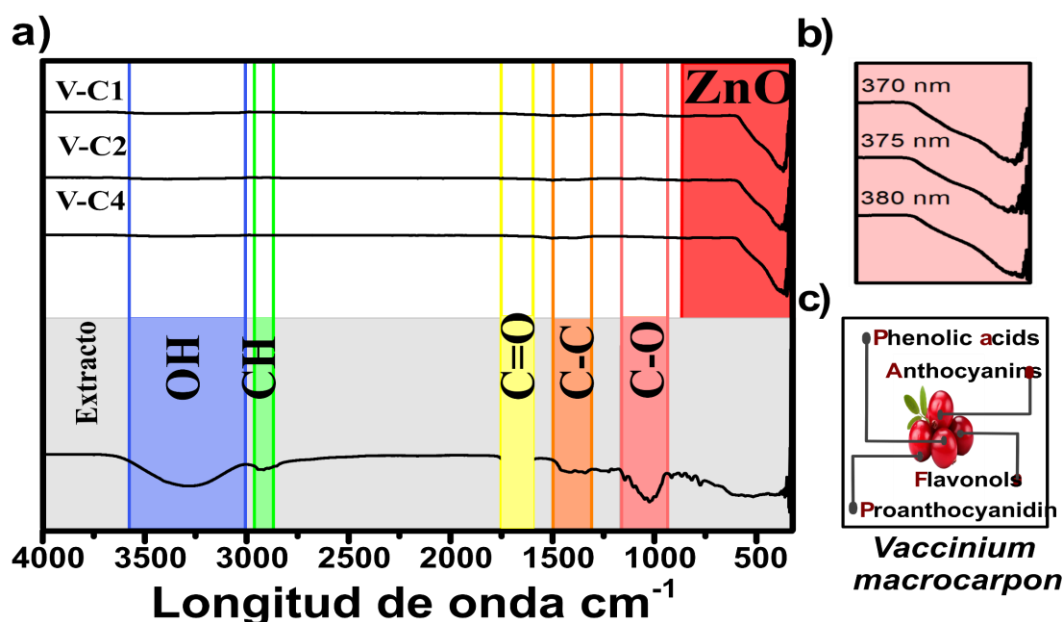
Los espectros de absorción UV de las ZnO-NPs (Figura 9 a) muestran picos en 373 nm (V-C1), 370 nm (V-C2) y 374 nm (V-C4), con ligeras variaciones en la longitud de onda de absorción máxima. Estas diferencias en los picos de absorción pueden estar relacionadas con la cantidad de Ext utilizado durante la síntesis, ya que este influye en la morfología y el tamaño de las nanopartículas formadas. Un mayor contenido de extracto podría favorecer un mayor grado de reducción y limitado durante la nucleación y el crecimiento de las nanopartículas, lo cual afecta el tamaño de los dominios cristalinos y, en consecuencia, la energía necesaria para las transiciones electrónicas.

El ancho de banda prohibido (BG) de las ZnO-NPs, determinado a partir de las transiciones electrónicas entre las bandas de valencia y conducción (Figuras 9 b, c y d), muestra valores de 3.1 eV (V-C1), 3.0 eV (V-C2) y 2.8 eV (V-C4). Aunque estas diferencias son pequeñas, se observa que no siguen una tendencia estricta con respecto a la concentración de extracto. Esto puede atribuirse a la influencia del extracto sobre las características estructurales y electrónicas de las

nanopartículas, como la formación de defectos estructurales, la presencia de estados superficiales y la interacción con ligandos presentes en el extracto.

Los valores de BG obtenidos para las ZnO-NPs en este estudio (alrededor de 3.1-2.8 eV) son consistentes con los reportados en la literatura para nanopartículas de óxido de zinc sintetizadas mediante métodos biogénicos, los cuales suelen oscilar entre 2.0 y 3.3 eV dependiendo del tamaño de las partículas, los métodos de síntesis y los agentes estabilizantes utilizados. Las ligeras variaciones observadas en este trabajo pueden deberse a diferencias en la composición exacta del extracto de arándano rojo, que varía según su origen y condiciones de preparación, teniendo afectación en la estructura y los defectos de las nanopartículas.

### 3.2 Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)



**Figura 10.** Espectro FTIR de muestras de nanopartículas de ZnO a diferentes concentraciones de extracto: V-C1, V-C2 y V-C4 respectivamente. d) Espectro de Ext.

En la Figura 10, el análisis de espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) es una técnica crucial para caracterizar las nanopartículas de óxido de zinc (ZnO) sintetizadas. Este estudio presenta los espectros FTIR del ZnO, sintetizado con diferentes concentraciones de extracto de arándano rojo, destacando las bandas características y los grupos funcionales presentes. Se

muestran bandas específicas que confirman la presencia del enlace Zn-O, esencial para identificar el ZnO. Estas bandas se observan alrededor de  $360\text{ cm}^{-1}$  y  $370\text{ cm}^{-1}$ , que coinciden con los valores reportados en la literatura. Además de las bandas Zn-O, los espectros revelan la presencia de compuestos orgánicos procedentes de los extractos utilizados en la síntesis. Estas bandas se encuentran en rangos como  $1600\text{-}650\text{ cm}^{-1}$  y  $1600\text{-}800\text{ cm}^{-1}$ , indicando la presencia de grupos funcionales como C-H (aromático), C-O, C=C, O-H, y C-N.

La presencia de estos compuestos orgánicos es beneficiosa para la actividad fotocatalítica de las nanopartículas de ZnO. El análisis FTIR confirma la presencia de nanopartículas de ZnO y destaca la importancia de los compuestos orgánicos en los extractos naturales utilizados para su síntesis. Estos resultados validan la eficacia del extracto de arándano rojo en la obtención de ZnO y aportan beneficios adicionales para la actividad fotocatalítica de las nanopartículas.

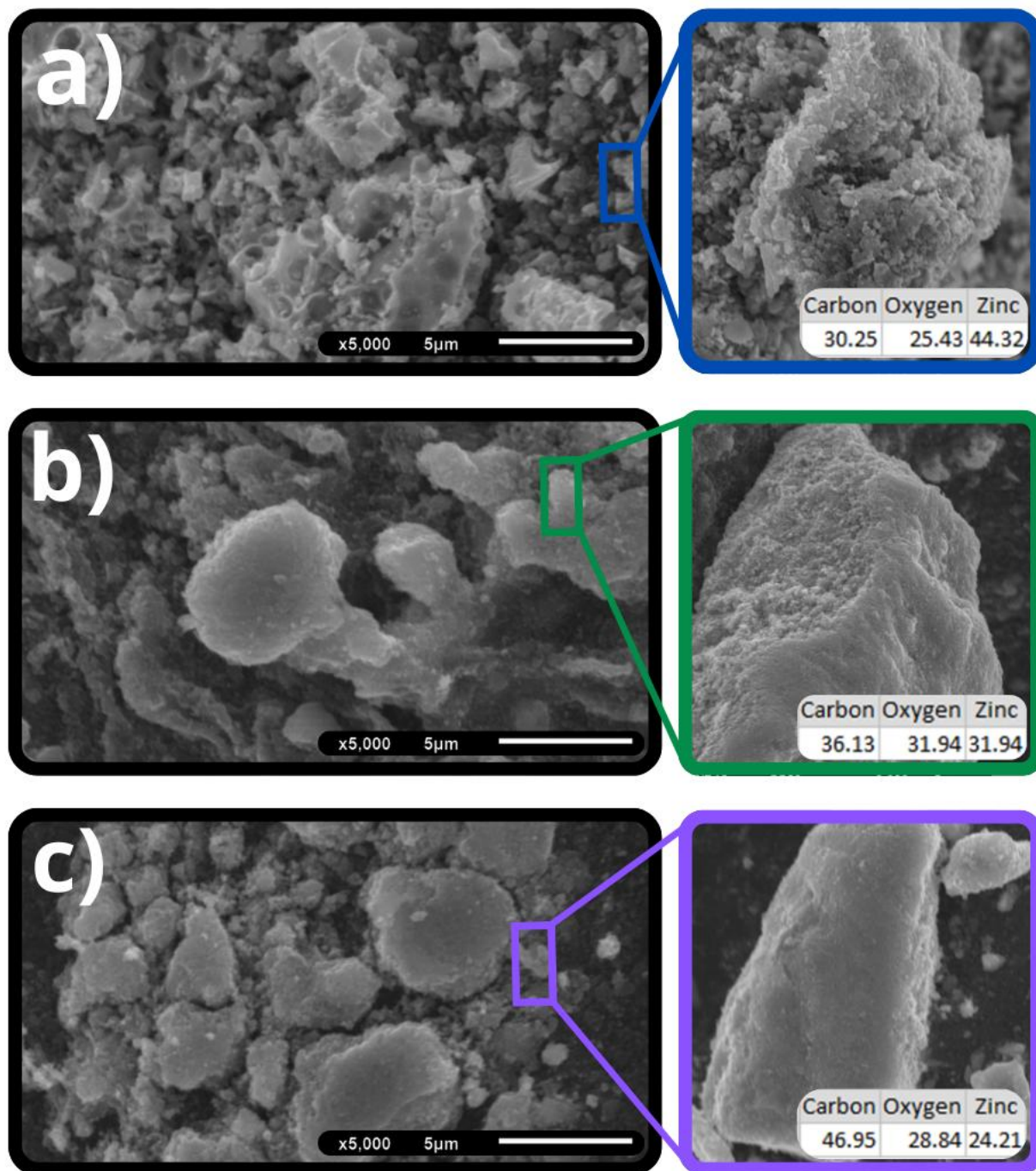
### 3.3 Microscopía electrónica de barrido energía (SEM)

En el análisis morfológico de las nanopartículas de ZnO, observamos diferencias significativas en la forma y distribución de las partículas en función de la concentración del extracto utilizado en la síntesis. Para las muestras *V-C1* y *V-C2*, como se muestra en la Figura 11, las NPs presentan formas más regulares y una menor tendencia a formar aglomerados. Además, la distribución de las partículas es más homogénea, lo que sugiere una menor variabilidad en el tamaño y la forma de las nanopartículas.

Por otro lado, *V-C4*, se observa una distribución menos homogénea de las nanopartículas en comparación con las muestras al *V-C1* y *V-C2*. Las nanopartículas presentan formas más irregulares y una mayor tendencia a formar aglomerados.

Una posible explicación de estas observaciones reside en la cantidad de extracto utilizada durante la síntesis. El extracto actúa como agente estabilizador, controlando el crecimiento y la nucleación de las nanopartículas. A concentraciones más bajas (*V-C1* y *V-C2*) puede existir un equilibrio óptimo que permita una mejor morfología y distribución de las nanopartículas. Por el contrario, con una mayor concentración de extracto (*V-C4*), el exceso de material estabilizador podría interferir

en el crecimiento uniforme de las nanopartículas, dando lugar a formas más irregulares y a una mayor tendencia a la aglomeración.



**Figura 11.** Análisis SEM y EDS de a) V-C1, b) V-C2 y c) V-C4 ZnO-NPs biosintetizados con *Vaccinium macrocarpon*.

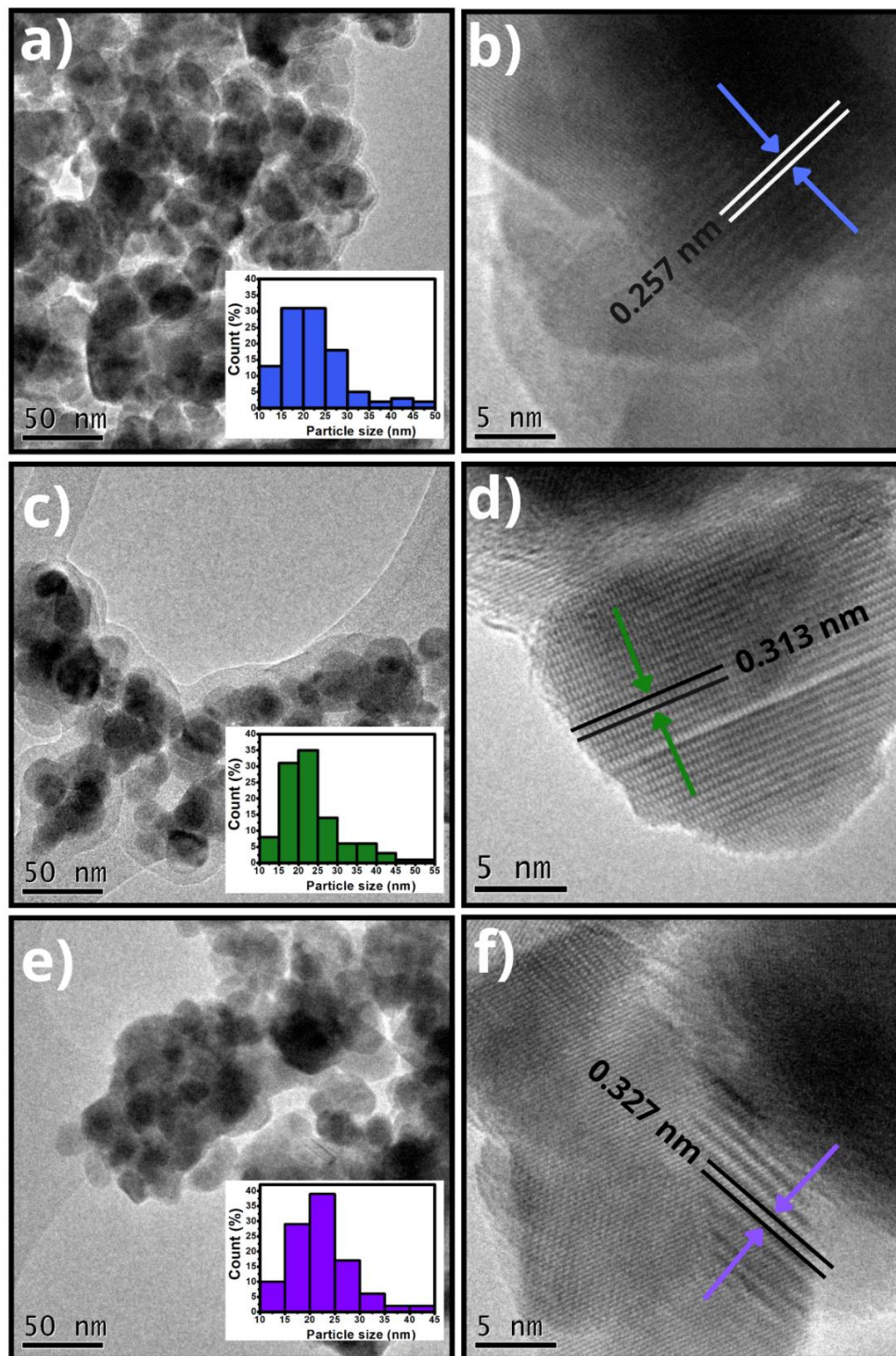
### 3.4 Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)

Las Figuras 12 a, c y e muestran imágenes TEM que ilustran el tamaño y la morfología de las nanopartículas de ZnO sintetizadas con diferentes concentraciones de extracto etiquetadas como *V-C1*, *V-C2* y *V-C4*. Las Figuras 12 b, d y f muestran una secuencia de micrografías y detalles ampliados que facilitan una caracterización exhaustiva del espaciado interplanar.

Se ha observado que con el aumento de la concentración de extracto se tiende a formar nanopartículas más estables y con menor variabilidad de tamaño. En la muestra *V-C1*, las partículas presentan una menor uniformidad en comparación con las muestras *V-C2* y *V-C4*; al estas presentar una distribución de tamaños más amplia. Los histogramas de la esquina inferior derecha de las imágenes ilustran la distribución de tamaños de las nanopartículas. Mientras que con *V-C4* se observa un desplazamiento hacia tamaños de partícula menores, lo que indica que el aumento de la concentración de extracto afecta al crecimiento de las nanopartículas, se puede observar que la frecuencia de tamaños disminuye, en comparación con *V-C1* y *V-C2*. Los datos del tamaño de las nanopartículas de *V-C1*, *V-C2* y *V-C4* indican que las partículas oscilan entre 11 y 51 nm. Según la concentración, las estadísticas clave, el tamaño promedio son: 23 nm con una desviación estándar de 6,72 nm para *V-C1*, 22 nm con una desviación estándar de 6,87 nm para *V-C2*, y 21 nm con una desviación estándar de 7,38 nm para *V-C4*. Aunque el tamaño medio de las nanopartículas no cambia significativamente con la concentración, se observa una variabilidad de tamaño más significativa en función de la concentración, lo que sugiere que el extracto influye en el proceso de crecimiento y nucleación de las partículas.

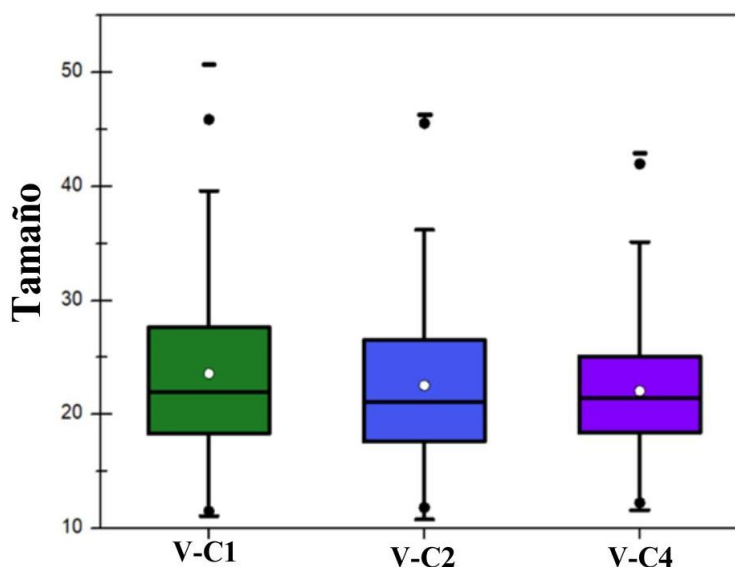
Las Figuras 12 b, d y f presentan micrografías de alta resolución (a escala de 5 nm) en las que se destacan las distancias interplanares de las nanopartículas: 0,313 nm, 0,257 nm y 0,327 nm para cada una de las tres concentraciones, respectivamente. Estas distancias interplanares están asociadas a planos cristalográficos específicos del óxido de zinc, confirmando así la presencia de una estructura cristalina zincita. La variabilidad en las distancias interplanares puede estar asociada

a la presencia de tensiones o defectos cristalinos inducidos durante la síntesis con diferentes concentraciones de extracto.



**Figura 12.** Imágenes TEM de ZnO-NPs. a), c) y e) muestran las micrografías de V-C1, V-C2 y V-C4, respectivamente. b), d) y f) presentan los correspondientes acercamientos de las distancias interplanares observadas en V-C1, V-C2 y V-C4.

El hecho de que la morfología y el tamaño de las nanopartículas varíen con la concentración de extracto sugiere que éste actúa como agente modulador en el proceso de síntesis. A concentraciones bajas (*V-C1*), la nucleación está menos controlada, lo que da lugar a partículas con una variabilidad de tamaño más significativa. Por otro lado, concentraciones más altas (*V-C4*) promueven el crecimiento anisotrópico y la generación de partículas de mayor tamaño, lo que indica que la concentración de *V-C2* proporciona una estabilidad más excelente. Además, el aumento de tamaño observado en la muestra *V-C4* podría atribuirse al aumento de la aglomeración, posiblemente debido a un mayor número de moléculas de extracto que actúan como enlaces entre las partículas. Las distancias interplanares confirman que la estructura zincita representa la fase cristalina más común del ZnO. Sin embargo, las variaciones de estas distancias indican que la síntesis asistida por extractos vegetales puede introducir tensiones o distorsiones en la red cristalina, un fenómeno menos frecuente en los métodos de síntesis puramente químicos.

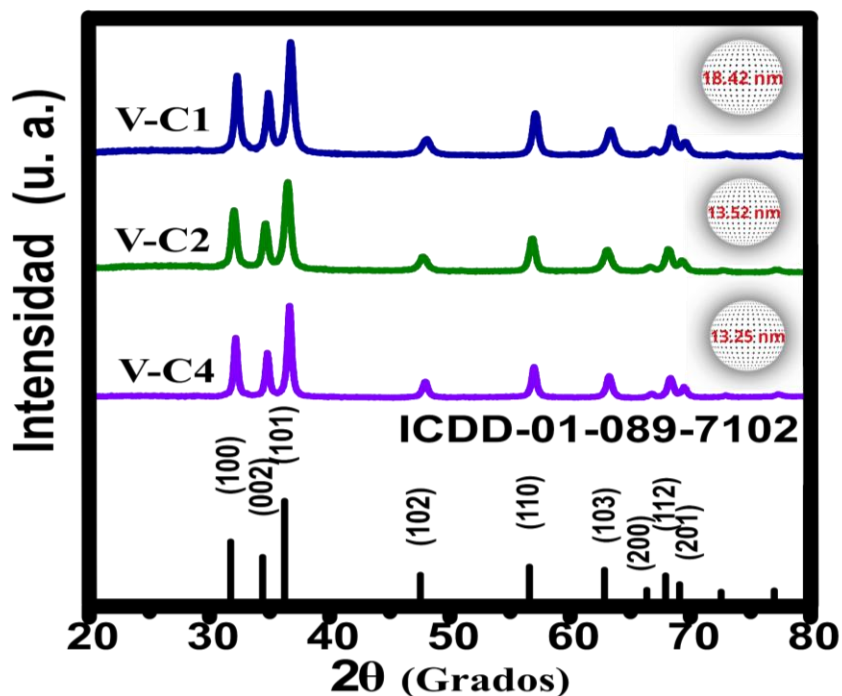


**Figura 13.** Diagrama de cajas y bigotes, análisis de dispersión de *V-C1*, *V-C2* y *V-C4*.

La Figura 13 utiliza el diagrama de cajas y bigotes para mostrar el análisis de dispersión de tamaños de las tres muestras, *V-C1*, *V-C2* y *V-C4*. Los tamaños de las nanopartículas varían considerablemente, con rangos de aproximadamente 11 a 50 nm, 10 a 46 nm y 12 a 43 nm, respectivamente. Las medianas se sitúan en torno a 20 nm para *V-C1*, 20 nm para *V-C2* y 22 nm

para V-C4, respectivamente, lo que indica que la mitad de las nanopartículas en cada caso tienen un tamaño inferior a estos valores. La dispersión es amplia en V-C1, algo menor en V-C2, y aún más reducida en V-C4, lo que sugiere una mejora progresiva en la homogeneidad de la distribución de tamaños a medida que aumenta la concentración de extracto. Se ha observado una relación entre el tamaño de las nanopartículas y la concentración de extracto; concretamente, a medida que aumenta la concentración, la variabilidad del tamaño disminuye ligeramente, lo que sugiere que una mayor concentración de extracto favorece la formación de nanopartículas con tamaños más homogéneos. La dispersión de V-C4 es más uniforme, lo que indica una distribución de tamaños más consistente en comparación con V-C1 y V-C2.

### 3.5 Difracción de Rayos X (XRD)

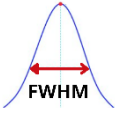



**Figura 14.** Espectros obtenidos por XRD de ZnO-NPs biosintetizados con *Vaccinium macrocarpon*.

La Figura 14 presenta los espectros XRD de V-C1, V-C2 y V-C4 para analizar la estructura cristalina de los materiales. Se utilizó la ecuación de Debye-Scherrer para calcular el tamaño del cristalito. Los espectros V-C1, V-C2 y V-C4 XRD indican que las ZnO-NPs tienen una estructura

hexagonal típica de la fase cristalina de zincita, consistente con la base de datos ICDD 01: 01-080-0074. Los resultados son similares a los de trabajos anteriores [64].

**Tabla 6.** Estudio detallado de las propiedades ópticas de V-C1, V-C2 y V-C4.

Muestra	Posición de pico	FWHM (°)	Índices de Miller	Tamaño del cristalito (nm)	Cristalinidad (%)	Micro-deformación	Densidad de dislocación
				$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta}$	$X_c = \frac{A_c}{A_c + A_a}$	$\varepsilon = \frac{\beta}{4 \tan \theta}$	$\delta = \frac{1}{D^2}$
V-C1	36.256	0.47428	(101)	18.42	94.55	6.29x10 <sup>-3</sup>	2.94x10 <sup>-3</sup>
V-C2	36.256	0.64639	(101)	13.52	89.74	8.52x10 <sup>-3</sup>	5.47x10 <sup>-3</sup>
V-C4	36.256	0.65885	(101)	13.25	99.44	8.74x10 <sup>-3</sup>	5.69x10 <sup>-3</sup>

En la Tabla 6 se muestra un análisis detallado del espectro XRD, el cual se realizó para determinar los parámetros cristalográficos clave, incluyendo el tamaño del cristalito (D), la cristalinidad (X<sub>c</sub>), la micro deformación (ε) y la densidad de dislocación (δ), siguiendo la metodología establecida. La muestra V-C1 muestra el valor más bajo de FWHM (0.47428°), lo que indica una menor deformación de la red cristalina y una mayor calidad estructural del material y exhibe un mayor tamaño de cristalito y un alto grado de cristalinidad. La micro deformación y la densidad de dislocación son relativamente bajas, lo que sugiere un material con menos defectos cristalinos. La muestra V-C2 muestra un FWHM más amplio; El tamaño del cristalito disminuye, lo que indica que las partículas tienen mayores defectos o tensiones internas. Se asocia con una menor densidad cristalina y un aumento de la micro deformación y dislocación. Este comportamiento podría estar asociado con diferencias en las condiciones de síntesis o procesamiento. Finalmente, aunque V-C4 muestra un FWHM similar al V-C2, lo que da un tamaño de cristalito comparable, el grado de cristalinidad es notablemente alto [65].

### 3.6 Actividad catalítica

Para evaluar la eficiencia catalítica de las NPs obtenidas se llevaron a cabo ensayos de degradación de colorantes orgánicos bajo dos sistemas de incidencia de luz; luz ultravioleta en un sistema controlado y luz solar en espacio semi controlado.

En una relación de 1:1 (50 mg de ZnO-NPs en 50 ml de solución de colorante), Se realizaron pruebas en los cuales las NPs sintetizadas se dispersaron en soluciones de colorantes orgánicos sometidas a agitación continua en oscuridad durante un lapso de 30 minutos. Esto con el objetivo de favorecer la adsorción del colorante sobre los sitios activos del catalizador. Posteriormente las suspensiones fueron transferidas, según la metodología; para las muestras bajo luz UV se trasladó a un reactor equipado con lámpara UV, y para las muestras bajo luz solar se trasladó a un espacio al aire libre con las muestras tapadas. Se mantuvo la radiación durante 3 horas continuas. Al inicio del proceso se recolectaron 6 alícuotas a intervalos de 10 minutos, completando los primeros 60 minutos, seguido de 4 alícuotas a intervalos de 30 minutos, completando así los 180 minutos en total.

Los colorantes; Azul de Metileno (MB), Naranja de Metilo (MO), Rodamina B (RhB), Verde de Malaquita (MG) y Rojo Congo (CR), fueron empleados como contaminantes modelos en una concentración inicial de 15 ppm.

#### 3.6.1 MB

La degradación de MB por fotocatalisis se evaluó bajo dos condiciones diferentes. Las Figuras 15 a, b y c, y Figuras 16 a, b y c, muestran los espectros de absorbancia bajo exposición a luz UV y luz solar, respectivamente. En ambos casos, se observa la disminución de la absorbancia del pico característico principal de MB a 663 nm conforme transcurre el tiempo de exposición, indicando que la degradación del colorante tuvo lugar en un lapso de 180 minutos.

Las muestras V-C1 y V-C4 presentaron una mayor eficiencia bajo exposición solar, donde se puede observar que la exposición mostró una mejor degradación al minuto 60, ya que tuvo una disminución significativa en la concentración del colorante. Esto se atribuye a una mayor tasa de fotodegradación. Por otro lado, la muestra V-C2 presenta una actividad catalítica con un menor grado de eficiencia, mostrando una actividad moderada. Este comportamiento se atribuye a la generación de especies reactivas que dan lugar al grado de adsorción del colorante en la superficie de los nanomateriales [66].

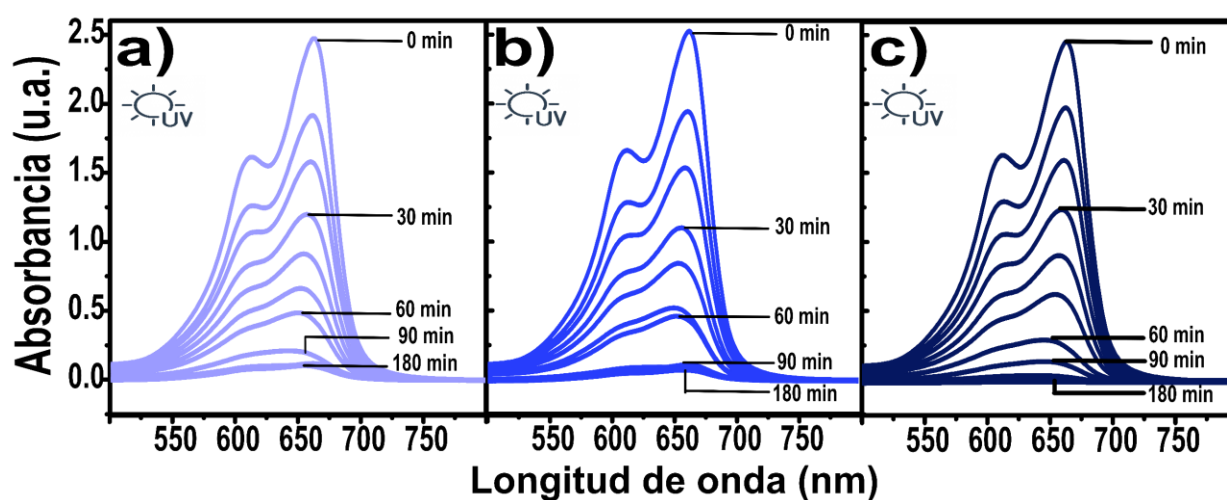


Figura 15. Estudio de degradación de MB expuesto a lámpara UV: a) V-C1, b) V-C2, c) V-C4.

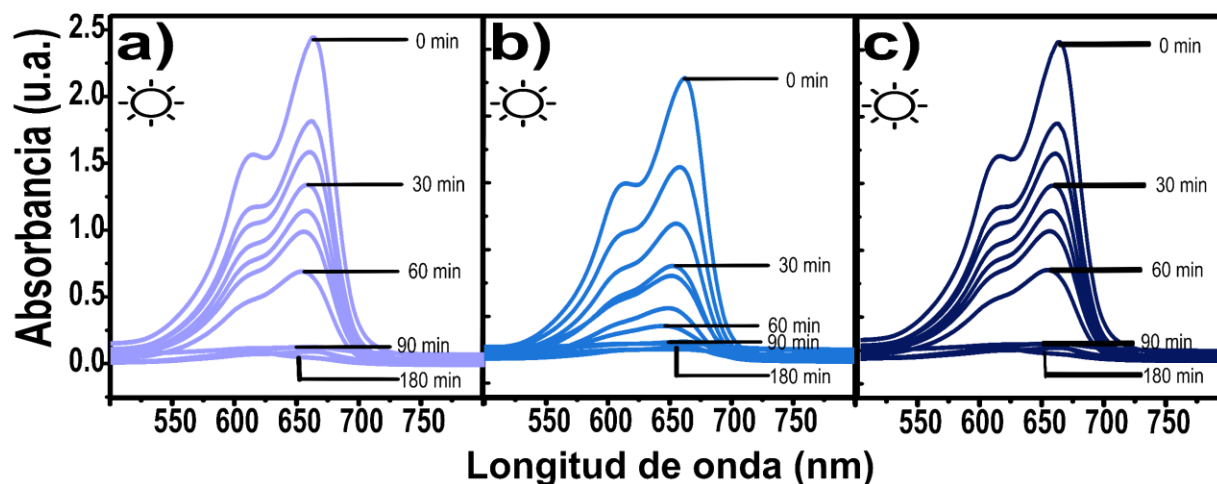
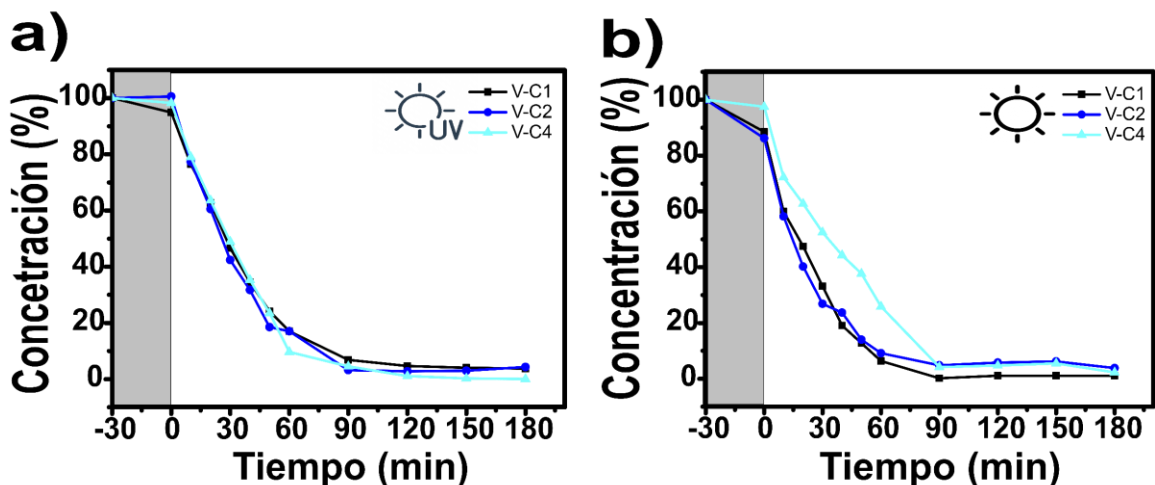


Figura 16. Estudio de degradación de MB expuesto a luz solar: a) V-C1, b) V-C2, c) V-C4.

La efectividad de las muestras bajo exposición solar se debe a una mayor penetración espectral en el rango visible, lo que da lugar a la formación de especies oxidantes responsables de dañar la estructura del colorante MB [67].



**Figura 17.** Estudio de degradación comparativo de MB por exposición en: (a) Lámpara UV (b) Luz solar.

La Figura 17 muestra el gráfico del porcentaje de Azul de metileno (MB) con respecto al tiempo, comparando la exposición a lámparas UV y luz solar (Figuras 17 a y b, respectivamente). Mientras que las muestras expuestas a luz ultravioleta comenzaron con porcentajes de concentración del colorante de 94 % para V-C1, 99 % para V-C2 y 98 % para V-C4, las muestras expuestas a luz solar iniciaron con una concentración de 88 %, 86 % y 97 % para las muestras V-C1, V-C2 y V-C4, respectivamente. La muestra con la mayor actividad catalítica fue V-C4 en el caso de exposición solar, mostrando una caída significativa a los 90 minutos. En comparación, las muestras expuestas a luz UV conservaron las concentraciones iniciales más altas del colorante, con cinéticas de degradación más lentas, atribuidas a la menor eficiencia en la separación de cargas fotogeneradas. Esta diferencia significativa puede deberse a la naturaleza espectral de la luz solar, que cubre un rango de longitud de onda más amplio que la luz UV. La alta exposición espectral facilita una mayor cantidad de excitaciones en la superficie del fotocatalizador, lo que promueve un mejor control en la recombinación de  $e^-h^+$  [68].

### 3.6.2 MO

La degradación fotocatalítica de las nanopartículas sintetizadas con extracto de *Vaccinium macrocarpon* se evaluó en el colorante Naranja de metilo (MO). En este caso, se analizó el comportamiento del colorante MO bajo la exposición a luz UV y luz solar. Las mediciones de absorbancia se ilustran en las Figuras 18 y 19, respectivamente. La actividad catalítica de las nanopartículas de ZnO frente al colorante aniónico MO mostró una disminución progresiva en la absorbancia en el pico característico de 465 nm, sin evidencia espectroscópica de la formación de subproductos intermedios, lo que refleja una actividad de degradación directa hasta la mineralización del colorante.

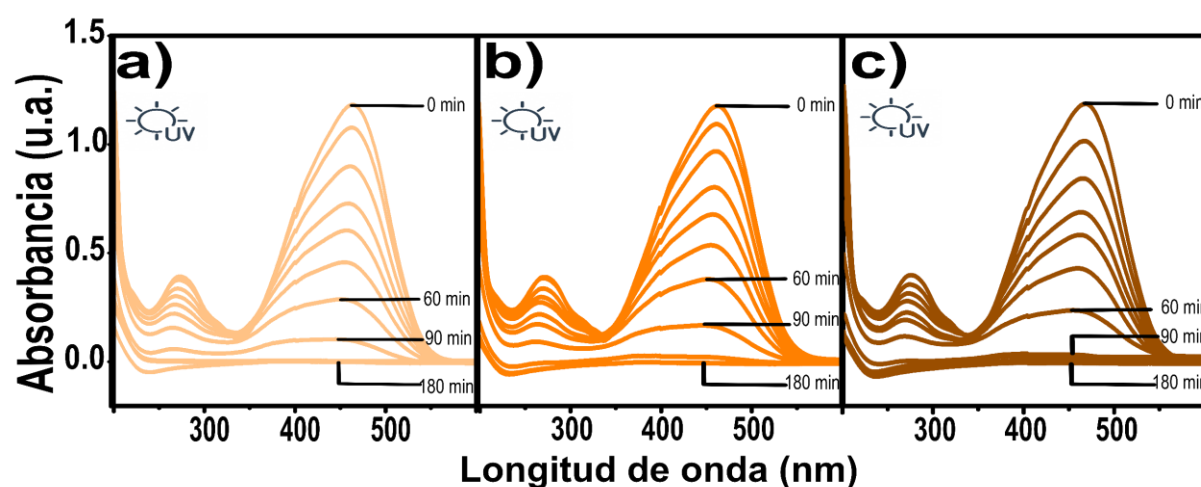


Figura 18. Estudio de degradación de MO expuesto a lámpara UV: a) V-C1, b) V-C2, c) V-C4.

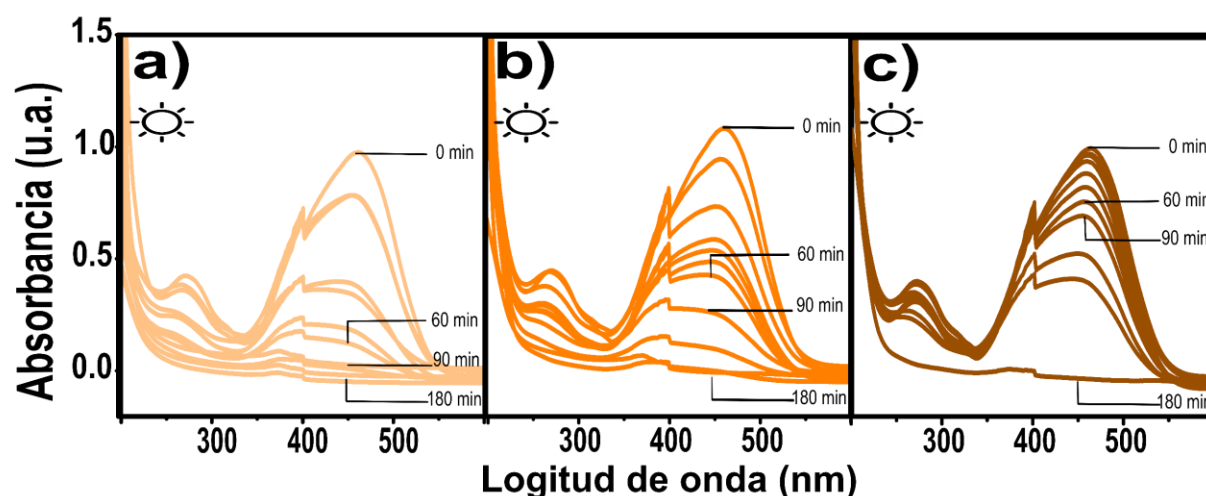
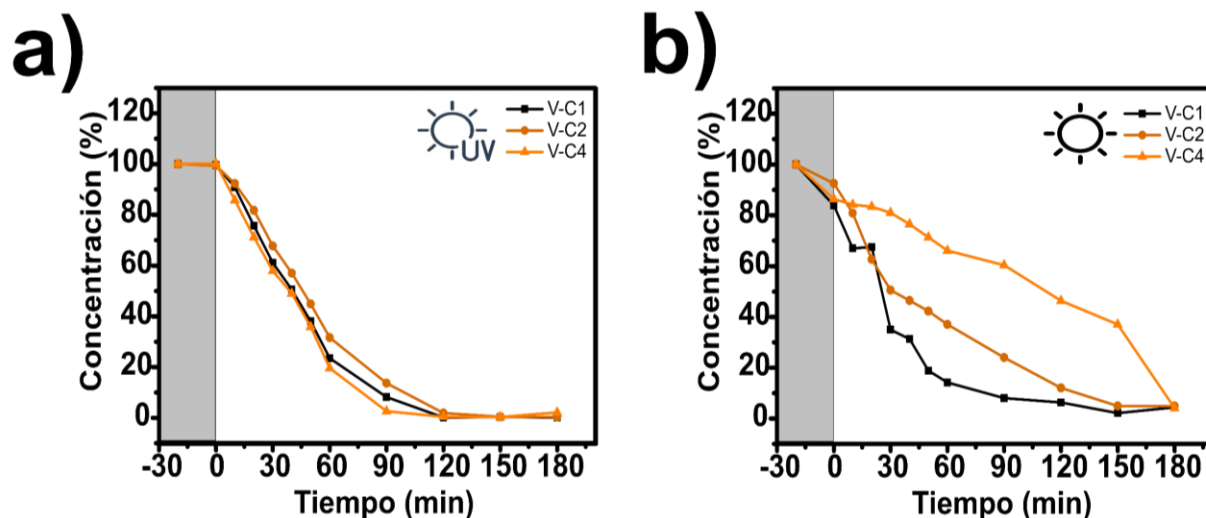


Figura 19. Estudio de degradación de MO expuesto a luz solar: a) V-C1, b) V-C2, c) V-C4.

Bajo radiación UV (Figura 18), las tres muestras (V-C1, V-C2 y V-C4) exhibieron un comportamiento similar en términos de eficiencia de nanomaterial, presentando una reducción gradual y sostenida del pico central de absorción característico del MO durante todo el tiempo del ensayo. Sin embargo, las muestras expuestas a luz solar (Figura 19) mostraron diferencias significativas: V-C1 tuvo un inicio eficiente, mientras que la muestra V-C2 mostró un comportamiento similar a las muestras bajo irradiación UV, con una degradación sostenida y constante, pero con un grado de degradación menos pronunciado. Por otro lado, la muestra V-C4 mantuvo un nivel bajo de degradación en las etapas iniciales, alcanzando una eliminación total del colorante a los 150 minutos. Este comportamiento se atribuye a la interacción entre las especies activas generadas en el proceso y la interacción de adsorción con la molécula del MO [69].

Los gráficos de las Figura 20 a, para muestras expuestas a UV, y 20 b, para muestras expuestas a luz solar, muestran una disminución en la absorbancia con el tiempo. Esto demuestra la mineralización del colorante en moléculas menos complejas, H<sub>2</sub>O y CO<sub>2</sub>. La Figura 20 a exhibe la pendiente más pronunciada entre las muestras, siendo V-C4 la muestra con mejor actividad. En la Figura 20 b, la muestra V-C1 mostró mejor actividad que V-C2 y V-C4. En el caso de la muestra V-C4, se observa una menor actividad catalítica bajo luz solar en comparación con la exposición a la lámpara UV. Se conoce que la degradación está relacionada con la disponibilidad de los sitios más activos en la superficie del fotocatalizador, lo que aumenta la cantidad de radicales hidroxilo y superóxidos [70], [71]. La interacción entre la luz incidente y la estructura del material induce la generación de especies reactivas de oxígeno. En promedio, la muestra V-C1 presenta un mejor comportamiento tanto en luz solar como lámparas UV, lo que sugiere una mejor sintonización con el espectro y una activación más efectiva del fotocatalizador. La naturaleza y la accesibilidad de los sitios activos en cada muestra justifican estas diferencias en el comportamiento catalítico. La superficie del material actúa como el entorno clave donde se desencadena la secuencia de reacciones redox necesarias para romper los enlaces del MO y su conversión final en moléculas inorgánicas simples.



**Figura 20.** Estudio de degradación comparativo de MO por exposición en: (a) Lámpara UV (b) Luz solar.

### 3.6.3 RhB

La degradación fotocatalítica del colorante Rodamina B (RhB) se llevó a cabo bajo dos condiciones de radiación. Las Figuras 21 y 22 muestran el espectro de absorción de RhB para las nanopartículas de ZnO obtenidas. Los resultados revelaron una disminución progresiva en la intensidad del pico de absorción característico a 553 nm sin la aparición de bandas adicionales, lo que indica la ausencia de subproductos intermedios y sugiere un proceso de degradación directa para obtener productos mineralizados. Este comportamiento es consistente para las tres muestras analizadas (V-C1, V-C2 y V-C4, respectivamente), aunque se presentan ligeras variaciones según las condiciones de irradiación utilizadas.

Bajo luz UV, la muestra V-C1 mostró un comportamiento estable desde las etapas iniciales, mientras que V-C2 presentó una degradación más gradual. Por último, V-C4 mostró una disminución sostenida en la concentración de RhB hasta el minuto 180. Por otro lado, la muestra V-C1 exhibió un nivel bajo de absorción desde el minuto 10 bajo condiciones de luz solar, lo que sugiere una activación fotocatalítica exitosa. La muestra V-C2 presentó una caída más pronunciada a partir del minuto 90, reflejando un comportamiento progresivo y sostenido. Estos resultados son consistentes con la literatura [72], donde la presencia de radicales hidroxilos generados en la

superficie de las nanopartículas de ZnO induce la N-demetilación de la molécula de RhB, llevando al rompimiento del sistema cromóforo, lo que resulta en la pérdida del color característico del tinte y en la formación de compuestos con menor peso molecular. Finalmente, los anillos aromáticos sufren una apertura estructural y posterior oxidación, dando lugar a la mineralización completa en subproductos menos tóxicos, CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O [73].

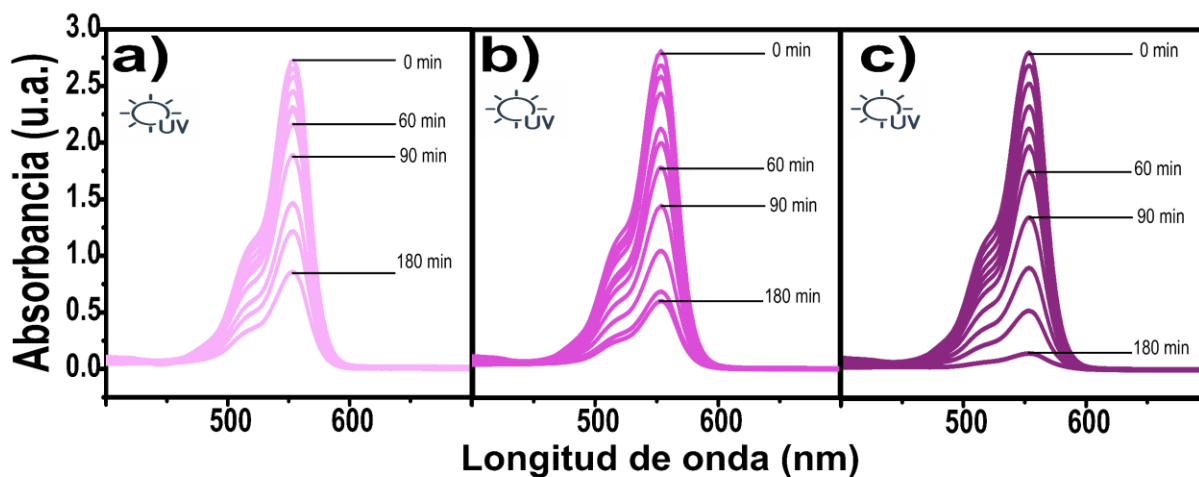


Figura 21. Estudio de degradación de RhB expuesto a lámpara UV: a) V-C1, b) V-C2, c) V-C4.

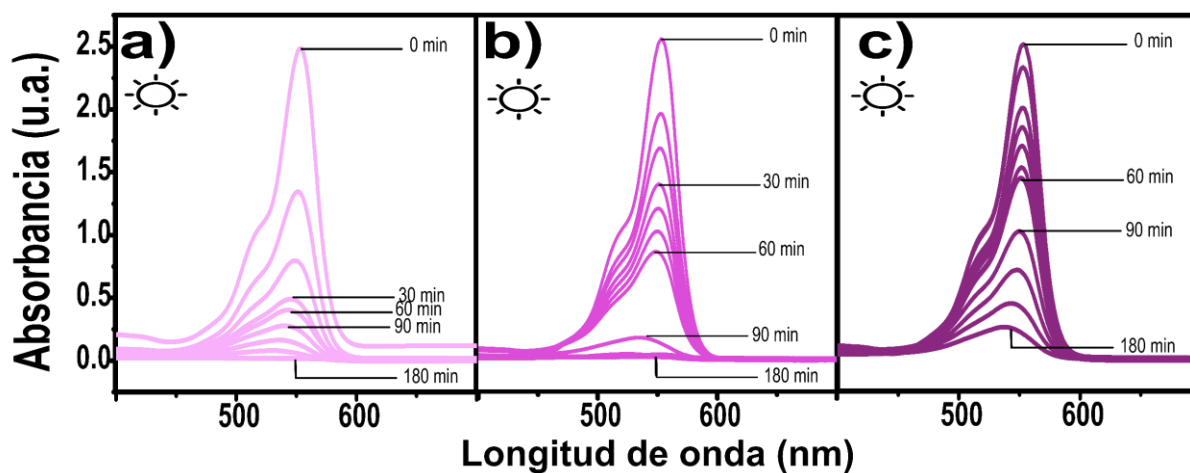
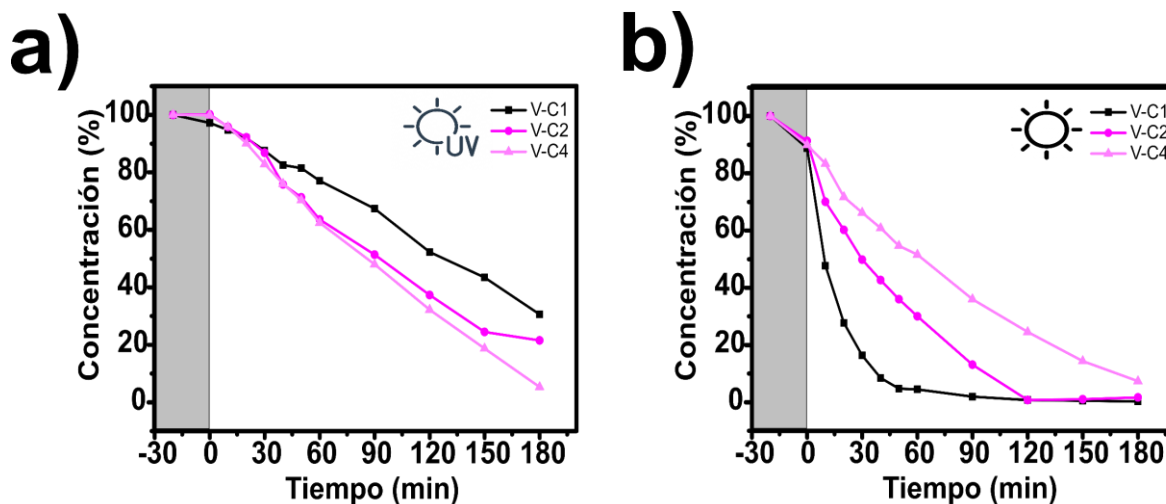


Figura 22. Estudio de degradación de RhB expuesto a luz solar: a) V-C1, b) V-C2, c) V-C4.

Las Figuras 23 a y b comparan el porcentaje de concentración del colorante RhB a lo largo del tiempo para las muestras expuestas a lámparas UV y luz solar, respectivamente. Se puede observar que el comportamiento de las muestras expuestas a luz UV es similar, comenzando con

concentraciones iniciales de 97%, 99% y 99% para las muestras V-C1, V-C2 y V-C4, respectivamente. En contraste, las muestras expuestas a luz solar comenzaron con concentraciones iniciales de 88%, 91% y 89% para las muestras V-C1, V-C2 y V-C4, respectivamente. Además, las muestras expuestas a luz solar lograron una degradación completa en los casos de las muestras V-C1 y V-C2, resultando en una concentración del 1.6% para la muestra V-C4.



**Figura 23.** Estudio de degradación comparativo de RhB por exposición en: (a) Lámpara UV (b) Luz solar.

### 3.6.4 MG

Las Figuras 24 y 25 muestran los espectros de absorción del colorante MG a una concentración de 15 ppm para las muestras bajo luz ultravioleta y luz solar, respectivamente. Como se puede observar, la muestra V-C1 comienza con una absorbancia significativamente más baja para la exposición a luz ultravioleta que las muestras V-C2 y V-C4. Fue la primera muestra en lograr una degradación del 100% al final de las pruebas catalíticas. Por otro lado, las muestras expuestas a luz solar, de la Figura 25, muestran una caída significativa en la absorbancia para la muestra V-C4 desde el minuto 60 hasta el minuto 180, comenzando con una absorbancia similar a la de la muestra V-C1.

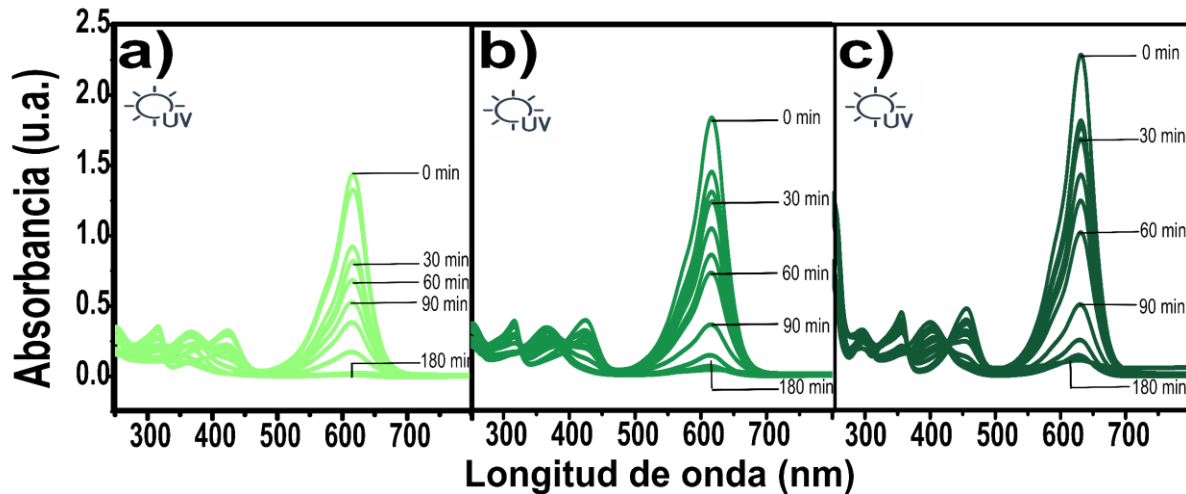


Figura 24. Estudio de degradación de MG expuesto a lámpara UV: a) V-C1, b) V-C2, c) V-C4.

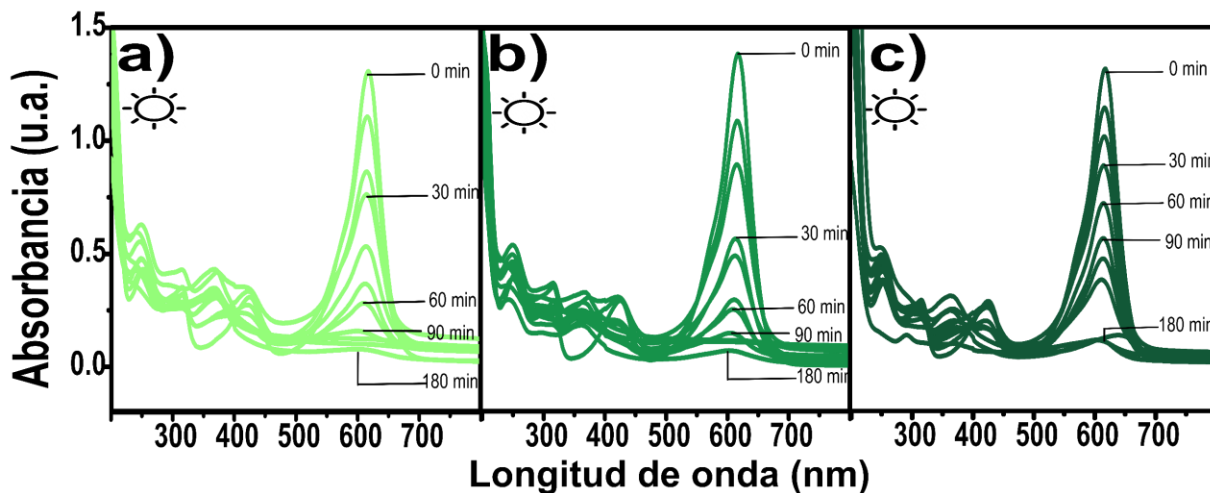
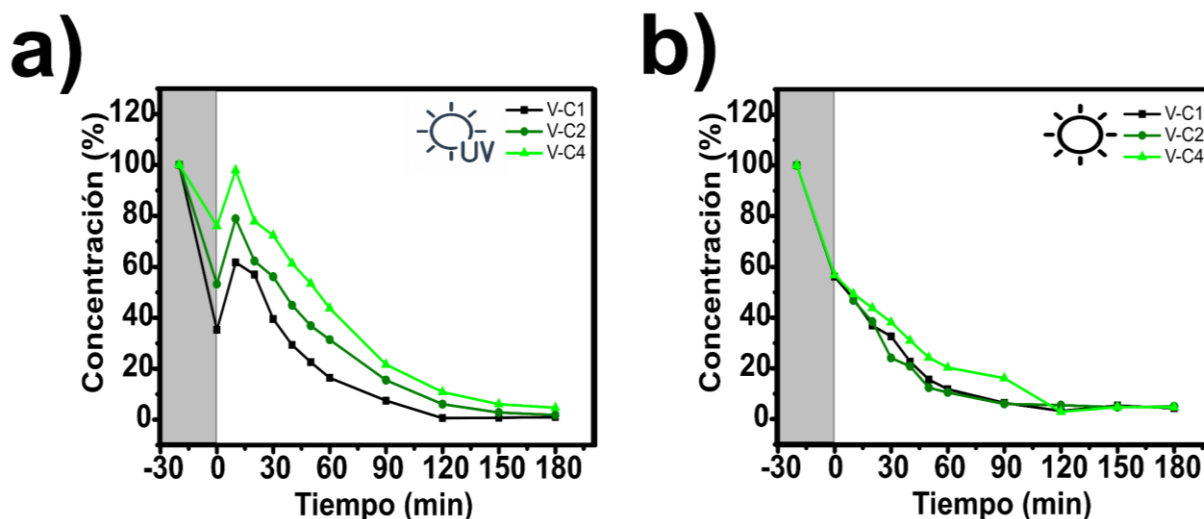


Figura 25. Estudio de degradación de MG expuesto a luz solar: a) V-C1, b) V-C2, c) V-C4.

La Figura 26 ilustra la comparación de degradación lograda por las ZnO-NPs para la degradación de MG bajo luz ultravioleta y luz solar, respectivamente. Esta comparación revela una variación significativa en la concentración inicial de MG en el minuto 0. Mientras que las muestras expuestas a la luz solar comenzaron con tasas de degradación cercanas al 50% y 60% de la concentración del contaminante, las muestras sometidas a lámparas UV muestran picos característicos para aquellas que iniciaron con concentraciones entre el 100% y el 60% de MG. La diferencia de comportamiento entre las muestras bajo lámparas UV y luz solar, se presenta dada la amplia diferencia de exposición de radiación. Esto indica que la exposición completa a la luz solar proporcionó una prueba catalítica más eficaz. Este fenómeno se atribuye a la relación entre la densidad de sitios activos en la

superficie y el grado de adsorción de las ZnO-NPs. Debido a su amplio espectro de irradiación, facilita la transferencia de carga y la producción de especies reactivas. También implica que la muestra demuestra una mayor capacidad de desempeño bajo luz solar [74].



**Figura 26.** Estudio de degradación comparativo de MG por exposición en: (a) Lámpara UV (b) Luz solar.

### 3.6.5 CR

El Rojo Congo (CR) es un colorante utilizado en industrias. Se caracteriza por presentarse como un grupo vinculado a anillos aromáticos estables y complejos, lo que dificulta su degradación, y por ser un tinte muy estable bajo irradiación UV. Las Figuras 27 y 28 muestran el espectro de degradación del CR utilizando un catalizador de ZnO mejorado con extracto mediante dos metodologías: Figura 27, exposición a luz ultravioleta, y Figura 28, exposición a luz solar. Se puede observar que, con el tiempo de exposición, los espectros de absorbancia disminuyen, significando una reducción de la estructura compleja del CR a moléculas menos complejas y contaminantes, terminando en  $H_2O$  y  $CO_2$  [75], [76]. Estas muestras mostraron una degradación completa en 180 minutos bajo exposición UV. El comportamiento presentado en la Figura 28 muestra una mejor degradación desde 0 minutos para V-C1, V-C2 y V-C4, donde V-C1 fue la muestra con la mejor degradación catalítica. En este caso, el tinte CR fue eliminado bajo luz solar mejor que en condiciones controladas por luz ultravioleta. La degradación del CR está relacionada con la

disponibilidad del sitio más activo en la superficie del fotocatalizador, lo que aumenta la cantidad de radicales hidroxilo y superóxido, principalmente responsables de la mineralización del tinte [77], [78]. Este comportamiento sugiere que la activación del fotocatalizador es más eficiente bajo radiación solar que bajo exposición a lámparas UV, junto con la alta capacidad de absorción de espectro de la superficie de la nanopartícula [79].

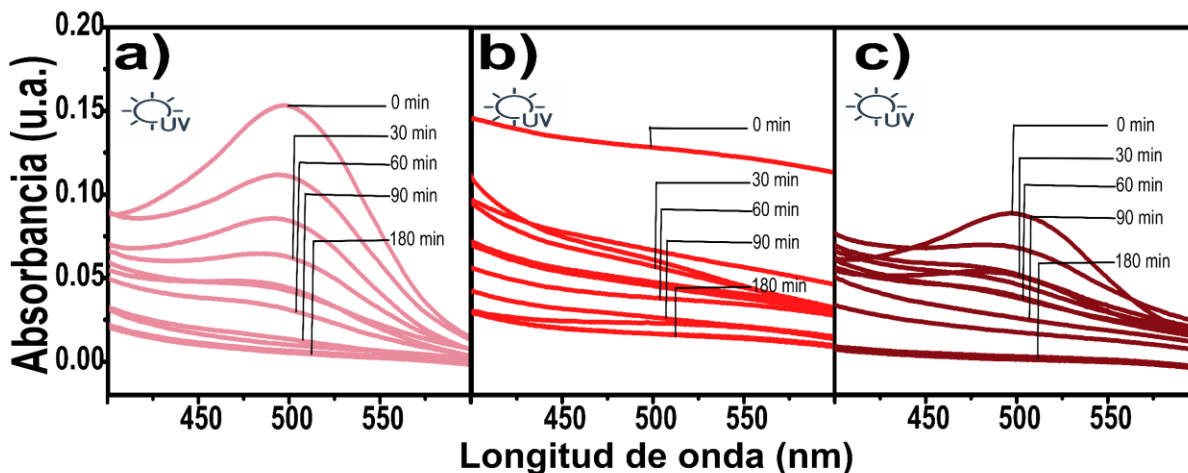


Figura 27. Estudio de degradación de CR expuesto a lámpara UV: a) V-C1, b) V-C2, c) V-C4.

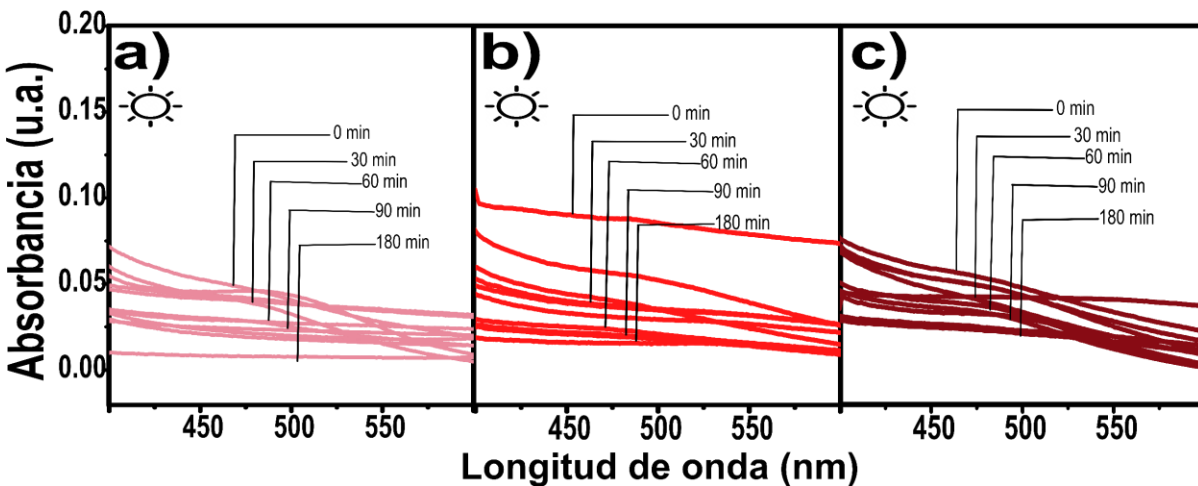
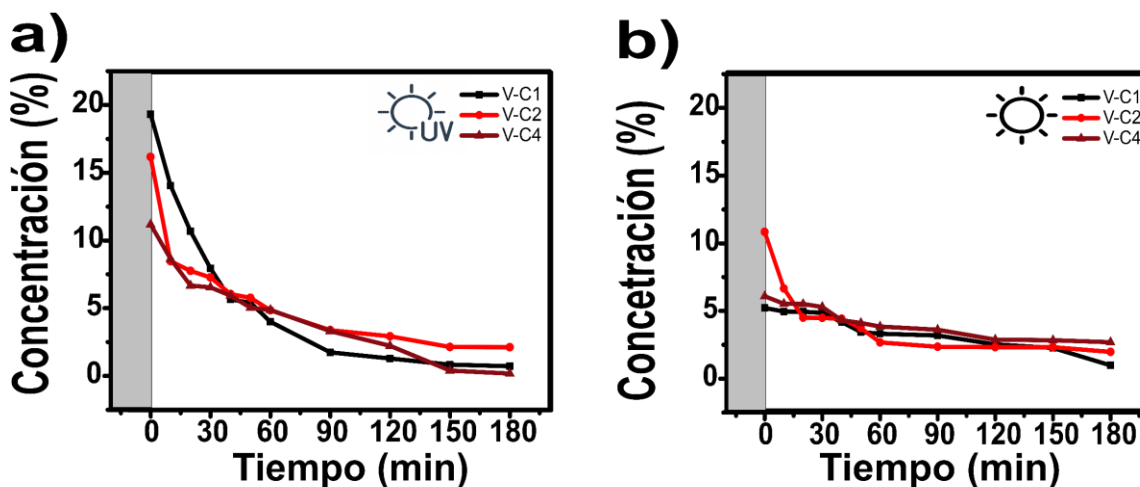


Figura 28. Estudio de degradación de CR expuesto a luz solar: a) V-C1, b) V-C2, c) V-C4.

La Figura 29 muestra el gráfico comparativo de la fotocátalisis de CR para las muestras V-C1, V-C2 y V-C4, respectivamente. Como se puede analizar en la Figura 29 a, las muestras expuestas a luz ultravioleta comenzaron con una concentración del 20%, 15% y 12% desde el minuto 0.

Mientras tanto, las muestras expuestas a luz solar, en la Figura 29 b, comienzan con una concentración de CR entre el 12% y el 5%, con una degradación total para la muestra V-C1 al minuto 180.



**Figura 29.** Estudio de degradación comparativo de CR por exposición en: (a) Lámpara UV (b) Luz solar.

### 3.7 Comparativo de degradación

Una vez que se obtuvieron los datos de degradación del contaminante, según las ZnO-NPs, se llevó a cabo una comparación exhaustiva en función del porcentaje de concentración de tinte degradado al final del proceso. El estudio de la eficiencia catalítica se realizó para determinar el efecto del nanomaterial de ZnO como un parámetro clave en comparación con el material bajo diferentes condiciones experimentales. El método utilizado para evaluar el rendimiento implicó dos fórmulas clave: la fórmula de eficiencia catalítica y la cinética de pseudo-primer orden (ajuste lineal), que describe la tasa de degradación para calcular la constante de velocidad aparente.

Los resultados obtenidos en este estudio demuestran la notable eficacia de las ZnO-NPs en la degradación de diversos tintes bajo condiciones de luz UV y solar. Una comparación detallada de los datos de degradación muestra que las muestras V-C1, V-C2 y V-C4 exhiben una eficiencia significativa en la eliminación de contaminantes. La degradación es más efectiva bajo luz UV debido a la mayor energía fotónica disponible. Sin embargo, algunas muestras, como V-C1 y V-

C4, exhiben una eficiencia similar bajo condiciones de luz solar, lo que sugiere una posible aplicación en entornos exteriores. La degradación también está influenciada por la naturaleza del tinte y la muestra utilizada [80]. Por ejemplo, el tinte RhB se degrada más eficazmente por las muestras V-C2 y V-C4, mientras que el tinte CR se degrada más eficazmente por la muestra V-C1. Estos resultados destacan la importancia de seleccionar la muestra adecuada para optimizar el proceso y subrayan el potencial de las ZnO-NPs para su uso en tecnologías de tratamiento de aguas residuales y eliminación de contaminantes ambientales. Además, los resultados sugieren que la investigación en fotocatalización puede ser una herramienta valiosa para desarrollar soluciones sostenibles y eficientes para la protección ambiental [81], [82].

Se ha incorporado un estudio de isotermas de adsorción para profundizar en la comprensión del comportamiento superficial de los nanomateriales utilizados en aplicaciones catalíticas. La descripción de cuatro estudios permite evaluar la capacidad del material para interactuar con moléculas contaminantes, siendo la superficie el primer punto de contacto. Estos estudios proporcionan información clave para analizar la eficiencia de adhesión antes de la catalización [83], [84], [85], [86].

Estos análisis tienen la ventaja principal de correlacionar la eficiencia catalítica del nanomaterial con el grado de adsorción obtenido. La Tabla 7 presenta una comparación de las principales características de los modelos utilizados, lo que facilita la identificación del modelo según el comportamiento observado del nanomaterial.

**Tabla 7.** Estudio comparativo de modelos de isotermas para obtener información sobre los sitios activos en ZnO-NPs.

<b>Modelo</b>	<b>Supuestos principales</b>	<b>Fórmula</b>	<b>Información</b>
<b>Isotérmico</b>			
<b>Langmuir</b> [87]	Sitios de energía uniforme, sin interacción entre las moléculas adsorbidas.	$q_e = \frac{q_{\max} K_L C_e}{1 + K_L C_e}$	Capacidad máxima de adsorción y afinidad entre ZnO y el colorante.
<b>Freundlich</b> [88]	Superficie heterogénea con diferentes niveles de energía de adsorción.	$q_e = K_F C_e^{1/n}$	Indique si la adsorción es favorable y describa las superficies irregulares.
<b>Temkin</b> [89]	La energía de adsorción disminuye de manera uniforme a medida que avanza la adsorción.	$q_e = B \ln (K_T C_e)$	Muestra la relación entre la energía de adsorción y la cantidad adsorbida.
<b>Liu</b> [90]	Se consideran tanto los sitios de energía uniforme como los sitios con niveles de energía cambiantes.	$q_e = \frac{q_{\max} K_L C_e^{n_L}}{1 + K_L C_e^{n_L}}$	Describe la adsorción en sistemas reales con heterogeneidad en los sitios activos.

# **CAPÍTULO IV.**

## **CONCLUSIONES**

La síntesis verde de nanopartículas de ZnO (ZnO-NPs) utilizando extracto de *Vaccinium macrocarpon* ha demostrado ser una técnica eficaz para obtener estructuras cristalinas hexagonales y formas casi esféricas. La espectroscopía UV-vis mostró picos de absorción en 370-374 nm, indicando nanopartículas ZnO-NPs con energías de banda prohibida de 2.85 a 3.05 eV, lo que sugiere defectos en la estructura. La espectroscopía FTIR confirmó la formación de nanopartículas con picos en 360  $\text{cm}^{-1}$  y 370  $\text{cm}^{-1}$ . Los análisis SEM y TEM indicaron la morfología de la superficie y la aglomeración, mientras que EDS verificó la presencia de carbono, oxígeno y zinc. Los resultados de TEM mostraron recubrimientos de compuestos fitoquímicos y distribución de tamaño. Los tamaños de partículas variaron de 10 a 50 nm, con medianas alrededor de 22 nm. La relación entre el tamaño del cristalito y el ancho completo a la mitad del máximo (FWHM) de cada nanopartícula fue inversa. Además, se relacionaron el grado de cristalinidad mostrado en SAED y el cálculo de la cristalinidad. La relación de los defectos estructurales se calculó mediante la densidad de dislocación. Los resultados indican que la concentración del extracto de *Vaccinium macrocarpon* afecta significativamente la morfología y las propiedades cristalinas del nanomaterial. Las nanopartículas mostraron excelente actividad fotocatalítica, degradando tintes modelo con una eficiencia cercana al 100% debido al contenido fitoquímico del extracto. La efectividad de las ZnO-NPs en la degradación de tintes estuvo influenciada por la naturaleza del tinte y la muestra utilizada. La degradación fue más efectiva bajo luz UV debido a la mayor energía fotónica disponible. Sin embargo, algunas muestras mostraron eficiencia similar bajo luz solar, sugiriendo una posible aplicación en entornos exteriores. Investigar la fotocatalisis puede ser una herramienta valiosa para desarrollar soluciones sostenibles y eficientes para la protección ambiental. Además, los resultados destacan el potencial de las ZnO-NPs en tecnologías de tratamiento de aguas residuales y la eliminación de contaminantes ambientales. Las ZnO-NPs sintetizadas utilizando extracto de *Vaccinium macrocarpon* proporcionan un gran potencial para ser utilizadas en tecnologías de tratamiento de aguas residuales.

## REFERENCIAS

- [1] J. Li, F. Yahya, M. Waqas, «Exploring the nexus of globalization and natural resource scarcity in driving green technology innovation: Insights from advanced panel data techniques», *Nat. Resour. Forum*, vol. 49, p. 1965-1995 doi: 10.1111/1477-8947.12463
- [2] M. Alger, D. Velegol, R. Shi, «Sustainable energy corps: Building a global collaboration to accelerate transition to a low carbon world», *Chem. Eng. Sci. X*, vol. 10, p. 100099, may 2021, doi: 10.1016/j.cesx.2021.100099
- [3] K. Bedu-Addo, L. B. Okofo, A. Ntiamoah, H. Mensah, «Pollution of water bodies and related impacts on aquatic ecosystems and ecosystem services: The case of Ghana's booming 'galamsey' industry», *Heliyon*, vol. 10, n. °24, p. e40880, dic. 2024, doi: 10.1016/j.heliyon.2024.e40880
- [4] C. J. M. Silva *et al.*, «Microplastics in freshwater sediments: Effects on benthic invertebrate communities and ecosystem functioning assessed in artificial streams», *Sci. Total Environ.*, vol. 804, p. 150118, ene. 2022, doi: 10.1016/j.scitotenv.2021.150118
- [5] J. N. Hitchcock, «Microplastics can alter phytoplankton community composition», *Sci. Total Environ.*, vol. 819, p. 153074, may 2022, doi: 10.1016/j.scitotenv.2022.153074
- [6] N. A. Khan *et al.*, «Hospital effluent guidelines and legislation scenario around the globe: A critical review», *J. Environ. Chem. Eng.*, vol. 9, n.º 5, p. 105874, oct. 2021, doi: 10.1016/j.jece.2021.105874
- [7] S. Moyo, «An enigma: A meta-analysis reveals the effect of ubiquitous microplastics on different taxa in aquatic systems», *Front. Environ. Sci.*, vol. 10, sep. 2022, doi: 10.3389/fenvs.2022.999349
- [8] L. Ribba, M. Lopretti, G. Montes de Oca-Vásquez, D. Batista, S. Goyanes, J. R. Vega-Baudrit, «Biodegradable plastics in aquatic ecosystems: latest findings, research gaps, and recommendations», *Environ. Res. Lett.*, vol. 17, n.º 3, p. 033003, mar. 2022, doi: 10.1088/1748-9326/ac548d
- [9] D. J. Marchant, A. Martínez Rodríguez, P. Francelle, J. I. Jones, P. Kratina, «Contrasting the effects of microplastic types, concentrations and nutrient enrichment on freshwater communities and ecosystem functioning», *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, vol. 255, p. 114834, abr. 2023, doi: 10.1016/j.ecoenv.2023.114834

- [10] S. Mansingh, S. Sultana, R. Acharya, M. K. Ghosh, K. M. Parida, «Efficient Photon Conversion via Double Charge Dynamics CeO<sub>2</sub>-BiFeO<sub>3</sub> p-n Heterojunction Photocatalyst Promising toward N<sub>2</sub> Fixation and Phenol-Cr(VI) Detoxification», *Inorg. Chem.*, vol. 59, n.º 6, pp. 3856-3873, 2020, doi: 10.1021/acs.inorgchem.9b03526
- [11] Y. Ma X. You, «Microplastics in freshwater ecosystems: A significant force of disrupting health and altering trophic transfer patterns by reduced assimilation efficiency of aquatic organisms», *Aquaculture*, vol. 594, p. 741463, ene. 2025, doi: 10.1016/j.aquaculture.2024.741463
- [12] Y. Tang *et al.*, «Emerging pollutants in water environment: Occurrence, monitoring, fate, and risk assessment», *Water Environ. Res. Res. Publ. Water Environ. Fed.*, vol. 91, n.º 10, pp. 984-991, oct. 2019, doi: 10.1002/wer.1163
- [13] A. M. S. Jorge, K. K. Athira, M. B. Alves, R. L. Gardas, J. F. B. Pereira, «Textile dyes effluents: A current scenario and the use of aqueous biphasic systems for the recovery of dyes», *J. Water Process Eng.*, vol. 55, p. 104125, oct. 2023, doi: 10.1016/j.jwpe.2023.104125
- [14] A. Taha S. Gouda, «Eco-Friendly Dye Removal: Impact of Dyes on Aquatic and Human Health and Sustainable Fungal Treatment Approaches», *Egypt. J. Aquat. Biol. Fish.*, vol. 29, n.º 1, pp. 2733-2763, ene. 2025, doi: 10.21608/ejabf.2025.414816
- [15] Y. Tang *et al.*, «Emerging pollutants in water environment: Occurrence, monitoring, fate, and risk assessment», *Water Environ. Res. Res. Publ. Water Environ. Fed.*, vol. 91, n.º 10, pp. 984-991, oct. 2019, doi: 10.1002/wer.1163
- [16] J. Sharma, S. Sharma, V. Soni, «Classification and impact of synthetic textile dyes on Aquatic Flora: A review», *Reg. Stud. Mar. Sci.*, vol. 45, p. 101802, jun. 2021, doi: 10.1016/j.rsma.2021.101802
- [17] M. Faraday, «X. The Bakerian Lecture. Experimental relations of gold (and other metals) to light», *Philos. Trans. R. Soc. Lond.*, vol. 147, pp. 145-181, ene. 1997, doi: 10.1098/rstl.1857.0011
- [18] I. Ijaz, Gilani, Ezaz, Nazir, Ammara, A. and Bukhari, «Detail review on chemical, physical and green synthesis, classification, characterizations and applications of nanoparticles», *Green Chem. Lett. Rev.*, vol. 13, n.º 3, pp. 223-245, jul. 2020, doi: 10.1080/17518253.2020.1802517
- [19] S. A. Ahire, A. A. Bachhav, T. B. Pawar, B. S. Jagdale, A. V. Patil, P. B. Koli, «The Augmentation of nanotechnology era: A concise review on fundamental concepts of

- nanotechnology and applications in material science and technology», *Results Chem.*, vol. 4, p. 100633, ene. 2022, doi: 10.1016/j.rechem.2022.100633
- [20] V. K., S. S., M. G., K. K. M., «Effect of biosynthesis of ZnO nanoparticles via Cucurbita seed extract on *Culex tritaeniorhynchus* mosquito larvae with its biological applications», *J. Photochem. Photobiol. B*, vol. 200, p. 111650, nov. 2019, doi: 10.1016/j.jphotobiol.2019.111650
- [21] S. V. Gudkov, D. E. Burmistrov, D. A. Serov, M. B. Rebezov, A. A. Semenova, A. B. Lisitsyn, «A Mini Review of Antibacterial Properties of ZnO Nanoparticles», *Front. Phys.*, vol. 9, mar. 2021, doi: 10.3389/fphy.2021.641481
- [22] A. Saravanan *et al.*, «A review on synthesis methods and recent applications of nanomaterial in wastewater treatment: Challenges and future perspectives», *Chemosphere*, vol. 307, p. 135713, nov. 2022, doi: 10.1016/j.chemosphere.2022.135713
- [23] K. Velsankar, S. Sudhakar, G. Parvathy, R. Kaliyammal, «Effect of cytotoxicity and antibacterial activity of biosynthesis of ZnO hexagonal shaped nanoparticles by *Echinochloa frumentacea* grains extract as a reducing agent», *Mater. Chem. Phys.*, vol. 239, p. 121976, ene. 2020, doi: 10.1016/j.matchemphys.2019.121976
- [24] H. Agarwal, S. Venkat Kumar, S. Rajeshkumar, «A review on green synthesis of zinc oxide nanoparticles An eco-friendly approach», *Resour.-Effic. Technol.*, vol. 3, n.º 4, pp. 406-413, dic. 2017, doi: 10.1016/j.refit.2017.03.002
- [25] A. Król, P. Pomastowski, K. Rafińska, V. Railean-Plugaru, B. Buszewski, «Zinc oxide nanoparticles: Synthesis, antiseptic activity and toxicity mechanism», *Adv. Colloid Interface Sci.*, vol. 249, pp. 37-52, nov. 2017, doi: 10.1016/j.cis.2017.07.033
- [26] N. Y. Y. Lim, S. L. Chiam, C. P. Leo, C. K. Chang, «Recent modification, mechanisms, and performance of zinc oxide-based photocatalysts for sustainable dye degradation», *Hybrid Adv.*, vol. 7, p. 100318, dic. 2024, doi: 10.1016/j.hybadv.2024.100318
- [27] N. Yusoff, L.-N. Ho, S.-A. Ong, Y.-S. Wong, y W. Khalik, «Photocatalytic activity of zinc oxide (ZnO) synthesized through different methods», *Desalination Water Treat.*, vol. 57, n.º 27, pp. 12496-12507, jun. 2016, doi: 10.1080/19443994.2015.1054312
- [28] W. Shah, S. M. Faraz, Z. H. Awan, «Photovoltaic properties and impedance spectroscopy of dye sensitized solar cells co-sensitized by natural dyes», *Phys. B Condens. Matter*, vol. 654, p. 414716, abr. 2023, doi: 10.1016/j.physb.2023.414716

- [29] D. Rajamanickam, M. Shanthi, «Photocatalytic degradation of an organic pollutant by zinc oxide solar process», *Arab. J. Chem.*, vol. 9, pp. S1858-S1868, nov. 2016, doi: 10.1016/j.arabjc.2012.05.006
- [30] S. Siva Kumar, V. Ranga Rao, G. Nageswara Rao, «Effect of morphology, crystallite size and optical band gap on photocatalytic activity of ZnO nanostructures for decolorization of R6G», *Mater. Today Proc.*, vol. 62, pp. 5494-5502, ene. 2022, doi: 10.1016/j.matpr.2022.04.220
- [31] F. A. M. Alahdal, M. T. A. Qashqoosh, Y. K. Manea, M. A. S. Salem, A. M. T. Khan, S. Naqvi, «Eco-friendly synthesis of zinc oxide nanoparticles as nanosensor, nanocatalyst and antioxidant agent using leaf extract of *P. austroarabica*», *OpenNano*, vol. 8, p. 100067, nov. 2022, doi: 10.1016/j.onano.2022.100067
- [32] N. A. A. Yusof, N. M. Zain, N. Pauzi, «Synthesis of ZnO nanoparticles with chitosan as stabilizing agent and their antibacterial properties against Gram-positive and Gram-negative bacteria», *Int. J. Biol. Macromol.*, vol. 124, pp. 1132-1136, mar. 2019, doi: 10.1016/j.ijbiomac.2018.11.228
- [33] C. Mallikarjunaswamy, V. Lakshmi Ranganatha, R. Ramu, Udayabhanu, G. Nagaraju, «Facile microwave-assisted green synthesis of ZnO nanoparticles: application to photodegradation, antibacterial and antioxidant», *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, vol. 31, n.º 2, pp. 1004-1021, ene. 2020, doi: 10.1007/s10854-019-02612-2
- [34] Marília C R Silva, Samuel Castro-Lopes «Green Synthesis of Er-Doped ZnO Nanoparticles: An Investigation on the Methylene Blue, Eosin, and Ibuprofen Removal by Photodegradation». *Molecules*. 2024 Jan 12;29(2):391. doi: 10.3390/molecules29020391
- [35] M. M. ElFaham, A. M. Mostafa, E. A. Mwafy, «The effect of reaction temperature on structural, optical and electrical properties of tunable ZnO nanoparticles synthesized by hydrothermal method», *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 154, p. 110089, jul. 2021, doi: 10.1016/j.jpcs.2021.110089
- [36] V. N. Jafarova G. S. Orudzhev, «Structural and electronic properties of ZnO: A first-principles density-functional theory study within LDA(GGA) and LDA(GGA)+*U* methods», *Solid State Commun.*, vol. 325, p. 114166, feb. 2021, doi: 10.1016/j.ssc.2020.114166
- [37] M. S. Diarra, Y. I. Hassan, G. S. Block, J. C. G. Drover, P. Delaquis, B. D. Oomah, «Antibacterial activities of a polyphenolic-rich extract prepared from American cranberry

- (*Vaccinium macrocarpon*) fruit pomace against *Listeria* spp.», *LWT*, vol. 123, p. 109056, abr. 2020, doi: 10.1016/j.lwt.2020.109056
- [38] G. Borges, A. Degeneve, W. Mullen, A. Crozier, «Identification of flavonoid and phenolic antioxidants in black currants, blueberries, raspberries, red currants, and cranberries», *J. Agric. Food Chem.*, vol. 58, n.º 7, pp. 3901-3909, abr. 2010, doi: 10.1021/jf902263n
- [39] L. Chen, X. Xin, H. Zhang, Q. Yuan, «Phytochemical properties and antioxidant capacities of commercial raspberry varieties», *J. Funct. Foods*, vol. 5, n.º 1, pp. 508-515, ene. 2013, doi: 10.1016/j.jff.2012.10.009
- [40] S. I. Wilkanowicz, K. T. Saud, «Cricket Flour and Pullulan Microparticle Formation via Electro-Blow Spinning as a New Method for the Protection of Antioxidant Compounds from Fruit Extracts», doi: 10.31883/pjfns/175550
- [41] A. Narwojsz, M. Tańska, B. Mazur, E. J. Borowska, «Fruit Physical Features, Phenolic Compounds Profile and Inhibition Activities of Cranberry Cultivars (*Vaccinium macrocarpon*) Compared to Wild-Grown Cranberry (*Vaccinium oxycoccus*)», *Plant Foods Hum. Nutr.*, vol. 74, n.º 3, pp. 300-306, sep. 2019, doi: 10.1007/s11130-019-00737-7
- [42] S. Skrovankova, D. Sumczynski, J. Mlcek, T. Jurikova, J. Sochor, «Bioactive Compounds and Antioxidant Activity in Different Types of Berries», *Int. J. Mol. Sci.*, vol. 16, n.º 10, Art. n.º 10, oct. 2015, doi: 10.3390/ijms161024673
- [43] W. Z. and, S. Y. Wang\*, «Oxygen Radical Absorbing Capacity of Phenolics in Blueberries, Cranberries, Chokeberries, and Lingonberries», *J Agric Food Chem.* 2003 Jan 15;51(2):502-9. doi: 10.1021/jf020728u
- [44] M. Angonese *et al.*, «Organic dragon fruits (*Hylocereus undatus* and *Hylocereus polyrhizus*) grown at the same edaphoclimatic conditions: Comparison of phenolic and organic acids profiles and antioxidant activities», *LWT*, vol. 149, p. 111924, sep. 2021, doi: 10.1016/j.lwt.2021.111924
- [45] G. Abeywickrama, S. C. Debnath, P. Ambigaipalan, F. Shahidi, «Phenolics of Selected Cranberry Genotypes (*Vaccinium macrocarpon* Ait.) and Their Antioxidant Efficacy», *J. Agric. Food Chem.*, vol. 64, n.º 49, pp. 9342-9351, dic. 2016, doi: 10.1021/acs.jafc.6b04291
- [46] R. A. Moyer, K. E. Hummer, C. E. Finn, B. Frei, R. E. Wrolstad, «Anthocyanins, Phenolics, and Antioxidant Capacity in Diverse Small Fruits: *Vaccinium*, *Rubus*, and *Ribes*», *J. Agric. Food Chem.*, vol. 50, n.º 3, pp. 519-525, ene. 2002, doi: 10.1021/jf011062r

- [47] S. H. Nile y S. W. Park, «Edible berries: Bioactive components and their effect on human health», *Nutrition*, vol. 30, n.º 2, pp. 134-144, feb. 2014, doi: 10.1016/j.nut.2013.04.007
- [48] Z. B. Shao, C. Y. Wang, S. D. Geng, X. D. Sun, S. J. Geng, «Fabrication of nanometer-sized zinc oxide at low decomposing temperature», *J. Mater. Process. Technol.*, vol. 178, n.º 1, pp. 247-250, sep. 2006, doi: 10.1016/j.jmatprotec.2006.03.174
- [49] T. S. Aldeen, H. E. Ahmed Mohamed, M. Maaza, «ZnO nanoparticles prepared via a green synthesis approach: Physical properties, photocatalytic and antibacterial activity», *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 160, p. 110313, ene. 2022, doi: 10.1016/j.jpcs.2021.110313
- [50] D. Li, H. Haneda, «Morphologies of zinc oxide particles and their effects on photocatalysis», *Chemosphere*, vol. 51, n.º 2, pp. 129-137, abr. 2003, doi: 10.1016/S0045-6535(02)00787-7
- [51] M. Naseer, U. Aslam, B. Khalid, B. Chen, «Green route to synthesize Zinc Oxide Nanoparticles using leaf extracts of Cassia fistula and Melia azadarach and their antibacterial potential», *Sci. Rep.*, vol. 10, n.º 1, p. 9055, jun. 2020, doi: 10.1038/s41598-020-65949-3
- [52] X. Li, A. Kraslawski, «Conceptual process synthesis: past and current trends», *Chem. Eng. Process. Process Intensif.*, vol. 43, n.º 5, pp. 583-594, may 2004, doi: 10.1016/j.cep.2003.05.002
- [53] S. Arya *et al.*, «Review Influence of Processing Parameters to Control Morphology and Optical Properties of Sol-Gel Synthesized ZnO Nanoparticles», *ECS J. Solid State Sci. Technol.*, vol. 10, n.º 2, p. 023002, feb. 2021, doi: 10.1149/2162-8777/abe095
- [54] B. Dindar, S. İçli, «Unusual photoreactivity of zinc oxide irradiated by concentrated sunlight», *J. Photochem. Photobiol. Chem.*, vol. 140, n.º 3, pp. 263-268, may 2001, doi: 10.1016/S1010-6030(01)00414-2
- [55] H. Yang, «A short review on heterojunction photocatalysts: Carrier transfer behavior and photocatalytic mechanisms», *Mater. Res. Bull.*, vol. 142, p. 111406, oct. 2021, doi: 10.1016/j.materresbull.2021.111406
- [56] Z. N. Kayani, H. Bashir, S. Riaz, S. Naseem, «Optical properties and antibacterial activity of V doped ZnO used in solar cells and biomedical applications», *Mater. Res. Bull.*, vol. 115, pp. 121-129, jul. 2019, doi: 10.1016/j.materresbull.2019.03.016

- [57] B. V. Nemzer, F. Al-Taher, A. Yashin, I. Revelsky, Y. Yashin, «Cranberry: Chemical Composition, Antioxidant Activity and Impact on Human Health: Overview», *Molecules*, vol. 27, n.º 5, Art. n.º 5, ene. 2022, doi: 10.3390/molecules27051503
- [58] D. Chatterjee S. Dasgupta, «Visible light induced photocatalytic degradation of organic pollutants», *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.*, vol. 6, n.º 2, pp. 186-205, oct. 2005, doi: 10.1016/j.jphotochemrev.2005.09.001
- [59] S. Skrovankova, D. Sumczynski, J. Mlcek, T. Jurikova, J. Sochor, «Bioactive Compounds and Antioxidant Activity in Different Types of Berries», *Int. J. Mol. Sci.*, vol. 16, n.º 10, Art. n.º 10, oct. 2015, doi: 10.3390/ijms161024673
- [60] R. Šedbarė, I. Pašakinskienė, V. Janulis, «Changes in the Composition of Biologically Active Compounds during the Ripening Period in Fruit of Different Large Cranberry (*Vaccinium macrocarpon* Aiton) Cultivars Grown in the Lithuanian Collection», *Plants*, vol. 12, n.º 1, Art. n.º 1, ene. 2023, doi: 10.3390/plants12010202
- [61] S. C. Debnath, D. An, «Antioxidant properties and structured biodiversity in a diverse set of wild cranberry clones», *Heliyon*, vol. 5, n.º 4, p. e01493, abr. 2019, doi: 10.1016/j.heliyon.2019.e01493
- [62] E. C. da Silva *et al.*, «Synthesis of ZnO Nanoparticles by the Sol-Gel Protein Route: A Viable and Efficient Method for Photocatalytic Degradation of Methylene Blue and Ibuprofen», *J. Braz. Chem. Soc.*, vol. 31, pp. 1648-1653, jul. 2020, doi: <https://doi.org/10.21577/0103-5053.20200050>
- [63] N. Cheng *et al.*, «Adsorption of emerging contaminants from water and wastewater by modified biochar: A review», *Environ. Pollut.*, vol. 273, 2021, doi: 10.1016/j.envpol.2021.116448
- [64] R. S. de Lima, C. L. de Paiva e Silva Zanta, L. Meili, P. V. dos Santos Lins, G. E. de Souza dos Santos, J. Tonholo, «Fenton-based processes for the regeneration of biochar from *Syagrus coronata* biomass used as dye adsorbent», *Desalination Water Treat.*, vol. 162, pp. 391-398, 2019, doi: 10.5004/dwt.2019.24343
- [65] K. Rambabu, G. Bharath, F. Banat, 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, p. 123560, ene. 2021, doi: 10.1016/j.jhazmat.2020.123560

- [66] N. O. Sanjeev, A. E. Valsan, S. Zachariah, S. T. Vasu, «Synthesis of Zinc Oxide Nanoparticles from *Azadirachta indica* Extract: A Sustainable and Cost-Effective Material for Wastewater Treatment», *J. Hazard. Toxic Radioact. Waste*, vol. 27, n.º 4, p. 04023027, oct. 2023, doi: 10.1061/JHTRBP.HZENG-1217
- [67] M. Sultan *et al.*, «Linear and crosslinked Polyurethanes based catalysts for reduction of methylene blue», *J. Hazard. Mater.*, vol. 344, pp. 210-219, feb. 2018, doi: 10.1016/j.jhazmat.2017.10.019
- [68] B. Khennaoui *et al.*, «Heterogeneous photo-Fenton process for degradation of azo dye: Methyl orange using a local cheap material as a photocatalyst under solar light irradiation», *Optik*, vol. 137, pp. 6-16, may 2017, doi: 10.1016/j.ijleo.2017.02.081
- [69] S. N. Tan, M. L. Yuen, R. A. Ramli, «Photocatalysis of dyes: Operational parameters, mechanisms, and degradation pathway», *Green Anal. Chem.*, vol. 12, p. 100230, mar. 2025, doi: 10.1016/j.greeac.2025.100230
- [70] A. Umar, V. Sabrina, Y. Yulizar, «Synthesis of ZnO nanoparticles using *Sapindus rarak* DC fruit pericarp extract for rhodamine B photodegradation», *Inorg. Chem. Commun.*, vol. 141, p. 109593, jul. 2022, doi: 10.1016/j.inoche.2022.109593
- [71] N. S. Bhaskar *et al.*, «Removal of Rhodamine 6G from wastewater using solar irradiations in the presence of different additives», *Desalination Water Treat.*, vol. 57, n.º 39, pp. 18275-18285, ago. 2016, doi: 10.1080/19443994.2015.1090923
- [72] A. Das, N. S.k., R. G. Nair, «Influence of surface morphology on photocatalytic performance of zinc oxide: A review», *Nano-Struct. Nano-Objects*, vol. 19, p. 100353, jul. 2019, doi: 10.1016/j.nanoso.2019.100353
- [73] S. Kohzadi *et al.*, «Doping zinc oxide (ZnO) nanoparticles with molybdenum boosts photocatalytic degradation of Rhodamine b (RhB): Particle characterization, degradation kinetics and aquatic toxicity testing», *J. Mol. Liq.*, vol. 385, p. 122412, sep. 2023, doi: 10.1016/j.molliq.2023.122412
- [74] E. Y. Shaba, J. O. Jacob, J. O. Tijani, M. A. T. Suleiman, «A critical review of synthesis parameters affecting the properties of zinc oxide nanoparticle and its application in wastewater treatment», *Appl. Water Sci.*, vol. 11, n.º 2, p. 48, feb. 2021, doi: 10.1007/s13201-021-01370-z

- [75] J. Iqbal *et al.*, «Nano-zerovalent manganese/biochar composite for the adsorptive and oxidative removal of Congo-red dye from aqueous solutions», *J. Hazard. Mater.*, vol. 403, p. 123854, feb. 2021, doi: 10.1016/j.jhazmat.2020.123854
- [76] M. Yuan, S. Wang, X. Wang, L. Zhao, T. Hao, «Removal of organic dye by air and macroporous ZnO/MoO<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> hybrid under room conditions», *Appl. Surf. Sci.*, vol. 257, n.° 18, pp. 7913-7919, jul. 2011, doi: 10.1016/j.apsusc.2011.03.044
- [77] A. Sharma, P. Rao, R. P. Mathur, S. C. Ameta, «Photocatalytic reactions of xylydine ponceau on semiconducting zinc oxide powder», *J. Photochem. Photobiol. Chem.*, vol. 86, n.° 1, pp. 197-200, feb. 1995, doi: 10.1016/1010-6030(94)03933-L
- [78] R. R. R. Junior, A. F. Oliveira, S. J. de Andrade, F. da Silva Lisboa, «Congo red dye degradation by the composite Zn(II)/Co(II) layered double hydroxy salt/peanut shell biochar as photocatalyst», *Mater. Today Commun.*, vol. 44, p. 111924, mar. 2025, doi: 10.1016/j.mtcomm.2025.111924
- [79] Amr Fouda, Ebrahim Saied, «Green Synthesis of Zinc Oxide Nanoparticles Using an Aqueous Extract of Punica granatum for Antimicrobial and Catalytic Activity». *J Funct Biomater.* 2023 Apr 7;14(4):205. doi: 10.3390/jfb14040205
- [80] Adnan Majeed, Ahmad H Ibrahim, «Green Organo-Photooxidative Method for the Degradation of Methylene Blue Dye | ACS Omega». *ACS Omega.* 2024 Feb 28;9(10):12069-12083. doi:0.1021/acsomega.3c09989. eCollection 2024 Mar 12
- [81] A. Zafar *et al.*, «Advances in organocatalyzed synthesis of organic compounds», *RSC Adv.*, vol. 14, n.° 28, pp. 20365-20389, 2024, doi: 10.1039/D4RA03046J
- [82] A. Zafar *et al.*, «Synthesis of Group IIB and IVB Metal Complexes of 3-Nitroaniline for Photocatalytic Degradation of Organic Dyes», *ChemistrySelect*, vol. 9, n.° 14, p. e202304566, 2024, doi: 10.1002/slct.202304566
- [83] Kawthar A, Babatunde, Mamo Negash B, «Langmuir-Freundlich Isotherm - an overview | ScienceDirect Topics». *Journal of Environmental Management*, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.petro.2021.109466>
- [84] A. Majeed *et al.*, «Organo-mediated ring-opening polymerization: A cutting-edge technique for green synthesis», *Polymer*, vol. 313, p. 127730, nov. 2024, doi: 10.1016/j.polymer.2024.127730

- [85] R. Sivaranjane, P. S. Kumar, S. Mahalaxmi, «A review on agro-based materials on the separation of environmental pollutants from water system», *Chem. Eng. Res. Des.*, vol. 181, pp. 423-457, may 2022, doi: 10.1016/j.cherd.2022.04.002
- [86] A. Zafar *et al.*, «Advances in organocatalyzed synthesis of organic compounds», *RSC Adv.*, vol. 14, n.º 28, pp. 20365-20389, 2024, doi: 10.1039/D4RA03046J
- [87] S. Aksentijević, J. Kiurski, M. V. Vasić, «Arsenic distribution in water/sediment system of Sevojno», *Environ. Monit. Assess.*, vol. 184, n.º 1, pp. 335-341, ene. 2012, doi: 10.1007/s10661-011-1971-4
- [88] T. Luo, Sun ,Jianxiong, Liu ,Yang, Cui ,Liqiang, Q. and Fu, «Adsorption and transport behavior of arsenate on saline-alkali soils of tidal flat of Yellow Sea, Eastern China», *Environ. Pollut. Bioavailab.*, vol. 31, n.º 1, pp. 166-173, ene. 2019, doi: 10.1080/26395940.2019.1604162
- [89] K. Babaeiveli, A. P. Khodadoust, D. Bogdan, «Adsorption and removal of arsenic (V) using crystalline manganese (II,III) oxide: Kinetics, equilibrium, effect of pH and ionic strength», *J. Environ. Sci. Health - Part ToxicHazardous Subst. Environ. Eng.*, vol. 49, n.º 13, pp. 1462-1473, 2014, doi: 10.1080/10934529.2014.937160
- [90] D. L. Costa Rodrigues *et al.*, «Olive biomass-derived magnetic activated biochar for ciprofloxacin removal: Integrated kinetic, isotherm, thermodynamic, and spectroscopic analysis», *Sep. Purif. Technol.*, vol. 360, p. 131014, jul. 2025, doi: 10.1016/j.seppur.2024.131014