

# Parámetros que intervienen en la reacción de fotodegradación de colorantes con nanopartículas de óxido de zinc

## Parameters involved in the photodegradation reaction of dyes with zinc oxide nanoparticles

Alejandro Valdivieso-Oviedo<sup>1</sup>, José Luis García-Rivas<sup>2</sup>, Luisa Elena Silva-De Hoyos<sup>3</sup>, Nayely Torres-Gómez<sup>4\*</sup>

Fecha de recepción: 23 de enero de 2024

Fecha de aceptación: 26 de abril de 2024

**Resumen** - En la actualidad, los colorantes son ampliamente usados en la industria, pero al ser altamente reactivos, solubles y estables, los métodos convencionales del tratamiento de agua no son eficientes en la eliminación de este tipo de compuestos. En este sentido, la fotocatalisis heterogénea se presenta como un método "verde" que puede contribuir a la mitigación de contaminación producida por colorantes. Las nanopartículas (NPs) de óxido de zinc (ZnO) se han empleado como catalizador en la fotodegradación de colorantes debido a sus excelentes propiedades físicas y químicas. En este trabajo se describen los parámetros que afectan a la reacción fotocatalítica de degradación de colorantes utilizando NPs de ZnO, como son el tamaño y la forma

**Abstract** - Currently, dyes are widely used in the industry, but being highly reactive, soluble, and stable, conventional water treatment methods are not efficient for the removal of this type of compound. The heterogeneous photocatalysis is presented as a "green" method that can contribute to the mitigation of contamination produced by dyes. Zinc oxide (ZnO) nanoparticles (NPs) have been used as a catalyst for the photodegradation of dyes due to their excellent physical and chemical properties. This paper describes the factors that affect the photocatalytic reaction of dye degradation using ZnO NPs, such as the size and morphology of the NPs, initial concentration of the dye and catalyst, energy and irradiation intensity, initial pH and temperature of the solution, and the

1 Tecnológico Nacional de México - Instituto Tecnológico de Toluca • Av. Tecnológico s/n, Col. Agrícola Bellavista, C.P. 52149, Metepec, Estado de México, México • valdivio@gmail.com • ORCID: 0000-0001-6556-6.

2 Tecnológico Nacional de México - Instituto Tecnológico de Toluca • Av. Tecnológico s/n, Col. Agrícola Bellavista, C.P. 52149, Metepec, Estado de México, México • jgarciar@toluca.tecnm.mx • ORCID: 0000-0003-4849-7370.

3 Tecnológico Nacional de México - Instituto Tecnológico de Toluca • Av. Tecnológico s/n, Col. Agrícola Bellavista, C.P. 52149, Metepec, Estado de México, México • luisa.sh@toluca.tecnm.mx • ORCID: 0000-0002-8511-2284.

4 Tecnológico Nacional de México - Instituto Tecnológico de Toluca - División de Estudios de Posgrado e Investigación • Av. Tecnológico s/n, Col. Agrícola Bellavista, C.P. 52149, Metepec, Estado de México, México • \*Autora de correspondencia: nash.togoz@gmail.com • ORCID: 0000-0002-3945-2552.

de las NPs, la concentración inicial del colorante y el catalizador, la energía y la intensidad de irradiación, el pH inicial y la temperatura de la solución y la adición de otras sustancias durante la reacción.

**Palabras claves:** Fotocatálisis, colorante, ZnO.

addition of other substances during the reaction.

**Keywords:** Photocatalysis, dye, ZnO.

## INTRODUCCIÓN

En la actualidad, los nanomateriales han ganado relevancia debido a sus propiedades químicas, físicas y biológicas. Estos materiales han sido estudiados para su aplicación en diferentes campos de estudio, como la fotocatalisis heterogénea, que es una reacción en donde se generan radicales libres en la superficie de un catalizador por reacciones redox que se producen debido a la exposición a la luz ultravioleta y/o visible. Los catalizadores que se emplean en las reacciones fotocatalíticas principalmente son óxidos de metales de transición, los cuales, son de especial interés por su relación metal-oxígeno y por presentar un gran número de fases cristalinas de diferentes estructuras.

En este sentido, las nanopartículas (NPs) de óxido de zinc (ZnO) son uno de los óxidos metálicos más estudiados, debido a sus características químicas y físicas. Las NPs de ZnO constituyen un excelente fotocatalizador debido a su bajo costo y alta capacidad oxidativa (Rajbongshi *et al.*, 2014), alta estabilidad química, un amplio rango de adsorción de radiación, un alto coeficiente de acoplamiento electroquímico y una alta estabilidad térmica y mecánica a temperatura ambiente; lo cual, las hace atractivas para su uso en tecnologías optoelectrónicas, electrónicas y láser (Kołodziejczak-Radzimska & Jesionowski, 2014). Las NPs de ZnO son un semiconductor tipo n y se han aplicado para celdas solares y para convertidores y generadores de energía (Wang, 2008). Sin embargo, sólo son fotoactivas en el rango de luz ultravioleta —en una longitud de onda entre 265 y 370 nm— ya que se requiere más energía para excitar a los electrones generando que pasen de la banda de valencia a la banda de conducción, debido a que el *band gap*<sup>1</sup> de las NPs de ZnO es de 3.37 eV y su energía de excitación es de 60 meV (Alam *et al.*, 2019).

Por otro lado, los principales colorantes empleados en la industria textil se caracterizan por formar una unión éter con la fibra, lo que garantiza una mayor duración del color en el tejido, pero son altamente reactivos, solubles en medios acuosos y estables en el ambiente; en consecuencia, los métodos tradicionales de floculación, sedimentación o adsorción no son útiles en la remoción de dichos compuestos (O'Neill *et al.*, 1999). Debido a esto, otros métodos se han desarrollado, como la coagulación química, la oxidación electroquímica, la ultrafiltración, la electrocoagulación y los procesos de oxidación avanzada, entre los que se encuentra la fotocatalisis heterogénea (Robinson *et al.*, 2001).

Los procesos de oxidación avanzada son altamente efectivos para la eliminación de contaminantes recalcitrantes en comparación con los sistemas convencionales de tratamiento de agua (Malato *et al.*, 2016). Estos métodos se basan en la generación de especies químicas altamente reactivas y de baja selectividad como los radicales hidroxilos (OH<sup>-</sup>), el superóxido (O<sub>2</sub><sup>-</sup>) o el peróxido de hidrógeno (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) (Oller *et al.*, 2011). La fotocatalisis heterogénea es una reacción fotoquímica que convierte la energía irradiada en energía química en la superficie de un catalizador que acelera la velocidad de reacción.

Durante el proceso de fotocatalisis ocurren reacciones de oxidación y reducción, presentando cuatro etapas: 1) Absorción de luz para generar pares electrón-hueco; 2) Separación de los portadores de carga; 3) Transferencia de electrones y huecos en la superficie semiconductor; y 4) Uso de las cargas superficiales en reacciones redox. Al final, se recombinan los pares electrón-hueco, en consecuencia, la energía potencial se libera como calor o fotones debido a la inestabilidad de la conexión entre el electrón y el hueco, lo que influye directamente en la eficiencia cuántica de la fotocatalisis (Ghosh *et al.*, 2017).

<sup>1</sup> No hay un consenso para la traducción al español, por lo cual, se emplea la expresión en inglés, se define como la *diferencia de energía entre la parte superior de la banda de valencia y la parte inferior de la banda de conducción*.

Las vías rédox específicas, que son inducidas por las cargas superficiales fotogeneradas, están determinadas por las características del fotocatalizador y el receptor de dichas cargas (Adhikari *et al.*, 2015; Kandjani *et al.*, 2015; Li *et al.*, 2020; Qi *et al.*, 2017 & Sun *et al.*, 2016).

Para que un fotocatalizador semiconductor induzca a que un electrón de la banda de valencia pase a la banda de conducción y genere los portadores de carga, se necesita un fotón con energía igual o mayor que el *band gap* del fotocatalizador (Pirhashemi & Habibi-Yangjeh, 2018). Cuando las NPs de ZnO son irradiadas, electrones de la banda de valencia absorben energía y pasan a la banda de conducción en una pequeña cantidad de tiempo –femtosegundos,  $1 \times 10^{-15}$ s–, lo que da como resultado, la generación de un número equivalente de agujeros en la banda de valencia, a la par se lleva a cabo el transporte y desacoplamiento de los portadores de carga en la superficie de las NPs de ZnO.

Debido a lo anterior, la fotodegradación catalítica es considerada como un proceso complejo, ya que su eficiencia depende de varios factores, los cuales, de manera aislada, sólo se pueden analizar de forma teórica.

En modelos experimentales, estos factores interactúan con el medio –la solución acuosa y el ambiente– y entre sí durante alguna de las etapas del proceso de reacción, por lo cual, a continuación se describen los parámetros que afectan la degradación fotocatalítica de colorantes empleando NPs de ZnO.

## DESARROLLO

### TAMAÑO Y MORFOLOGÍA DE LAS NPS DE ZNO

La actividad fotocatalítica se ve favorecida con la disminución del tamaño de partícula a escala nanométrica –menor a 100 nm en alguna de sus dimensiones–, ya que se incrementa el área de superficie específica y los sitios activos disponibles de las NPs (Dodd *et al.*, 2006). Sin embargo, si las partículas se encuentran por debajo de los 10 nm, el *band gap* de éstas aumenta de manera exponencial conforme decrece el tamaño, exhibiendo las propiedades de un aislante (Lin *et al.*, 2005).

Por otro lado, la morfología de las NPs también tiene un efecto en la eficiencia fotocatalítica, las partículas con formas poliédricas presentan una mayor actividad en los planos 001 y 00 que en los perpendiculares a éstos –100 y 101– (McLaren *et al.*, 2009), los cuales adsorben más iones OH<sup>-</sup> y presentan una alta vacancia de oxígeno que funciona como trampa de electrones (Xu *et al.*, 2020), favoreciendo la separación de los portadores de carga y mejorando la tasa de degradación (McLaren *et al.*, 2009).

En este sentido, se ha reportado el efecto de la longitud de nanovarillas de ZnO en la actividad fotocatalítica, en donde varillas de 30-50 nm de longitud presentan una eficiencia de degradación del 99.3% de azul de metileno (AM), en comparación con varillas de 100 nm, las cuales presentan una eficiencia del 56.9% (Zhang *et al.*, 2014). Además, se ha reportado que la eficiencia de degradación de naranja de metilo con NPs de ZnO con morfología tipo flor es 10% mayor, en comparación con NPs de morfología parecida a balones de rugby (Xie *et al.*, 2011).

## CONCENTRACIÓN INICIAL DEL COLORANTE Y CATALIZADOR

Si se tiene una alta concentración inicial de colorante en la solución, la tasa de degradación se reduce por la disminución de la relación entre las moléculas de colorante y los radicales reactivos fotogenerados, debido al impedimento de absorción de luz en la superficie del catalizador, principalmente en la parte más profunda de la solución, lo que disminuye la generación de portadores de carga y la eficiencia de degradación. Además, los iones  $\text{OH}^-$  pueden competir por la adsorción con las moléculas de colorantes aniónicos, lo que da lugar a una generación reducida de  $\text{OH}^-$  y una menor eficiencia de degradación (Abdelsamad *et al.*, 2018).

Por otro lado, con el aumento de la cantidad de catalizador se puede mejorar la velocidad de degradación del colorante, por el incremento de la capacidad de adsorción de éste y el número de sitios activos disponibles en la superficie, los cuales favorecen la generación de más radicales  $\text{OH}^-$  y  $\text{O}_2^-$  (Behnajady & Tohidi, 2015). Sin embargo, agregar una cantidad superior a la óptima de catalizador puede reducir la eficiencia debido a la formación de aglomeraciones de NPs y a la dispersión de la luz producida por la turbidez de la solución (Singh *et al.*, 2015).

En relación con lo anterior, se ha reportado el efecto de la concentración inicial de rodamina B –38.22-383.21 ppm– en la eficiencia de fotodegradación con NPs de ZnO, en donde hay un aumento del 21% en la eficiencia de degradación con el incremento de la concentración inicial del colorante (Byrappa *et al.*, 2006). De igual manera, se ha reportado un aumento del 58% al 76% de la eficiencia de degradación de AM cuando sólo se modifica la cantidad de NPs de ZnO de 1 mg/mL a 6 mg/mL (Chakrabarti & Dutta, 2004).

## ENERGÍA E INTENSIDAD DE IRRADIACIÓN

Otro factor es la energía incidente de la luz, esta debe ser igual o mayor que la energía del *band gap* del semiconductor para activar al catalizador. Así mismo, la luz debe tener intensidad suficiente para llevar a cabo la reacción fotocatalítica. La energía de la luz está relacionada con su longitud de onda, a mayor energía, la longitud de onda es más corta y viceversa. Las NPs de ZnO al tener un *band gap* ancho, deben absorber luz en la región ultravioleta del espectro electromagnético, pero menos energía o una longitud de onda más larga pueden inducir la fotoexcitación de electrones por la presencia de defectos en la red cristalina. Así mismo, la reacción puede ser afectada por el cromóforo del colorante, ya que éste absorbe la luz visible y se excita, en consecuencia, suministra electrones en la banda de conducción de las NPs de ZnO, por lo cual, existe una competencia entre el colorante y las NPs por la absorción de la luz.

Por otro lado, la entrada total de energía en el sistema de fotorreacción está definida por la intensidad de la luz, la cual, se refiere a la cantidad de energía entregada por unidad de área por unidad de tiempo. Cuanto mayor sea la intensidad, mayor será el número de pares electrón-hueco y radicales reactivos fotogenerados, por ende, la tasa de degradación será mayor. Al dejar fijos otros parámetros, la tasa de degradación aumenta con la intensidad, sin embargo, después de un cierto valor de umbral, la velocidad de la reacción permanece constante, independiente del aumento de la intensidad, a causa de la saturación de la superficie del catalizador por los portadores fotogenerados, limitando la transferencia de masa en los procesos de adsorción y desorción (Chong *et al.*, 2010).

En este sentido, se ha reportado la influencia del aumento de la intensidad de irradiación de luz solar, utilizando 5,000 y 45,000 Lux, observándose una reducción de una quinta parte en el tiempo necesario para alcanzar la

degradación del 100% de naranja de acridina en una solución (Pare *et al.*, 2008). También se ha reportado un incremento de 60 a 90% en la eficiencia de degradación de tartrazina aumentando de 8.6 a 45.3 W/m<sup>2</sup> la intensidad de irradiación de NPs de ZnO (Behnajady *et al.*, 2006).

### PH INICIAL DE LA SOLUCIÓN

El pH de la solución afecta la carga superficial y la adsorción de los colorantes en la superficie de las NPs de ZnO, además de influir en la carga de las moléculas de colorantes y la concentración de radicales OH<sup>-</sup> en la solución (Jia *et al.*, 2016). Al ser un óxido anfótero –reacciona ya sea como un ácido o como una base– las NPs de ZnO se pueden disolver en un ambiente con valores de pH bajos (< 3) o altos (> 11) (Kumar *et al.*, 2014); por lo tanto, puede haber una reducción de la eficiencia catalítica de las NPs de ZnO en medios de pH extremo. El punto de carga cero, definido como el pH donde hay igual concentración de grupos superficiales protonados y desprotonados de las NPs de ZnO es  $9.0 \pm 0.3$ ; por lo tanto, su carga superficial será positiva por debajo de este pH y negativa por encima (Fatehah *et al.*, 2014). En consecuencia, los colorantes catiónicos se adsorben más fuertemente cuando el pH es alcalino y los colorantes aniónicos si el pH es ácido (Mohaghegh *et al.*, 2014).

La actividad fotocatalítica en función del pH no puede explicarse por completo únicamente considerando la interacción electrostática y la adsorción. Otros factores que deben tomarse en consideración son la disolución en medios altamente ácidos o alcalinos, la posible formación de una capa de hidróxido de zinc (Zn(OH)<sub>2</sub>) fotocatalíticamente inerte en la superficie de las NPs de ZnO tras la irradiación con luz ultravioleta y la corrosión fotoquímica producida por la oxidación de ZnO por agujeros fotogenerados (Zong *et al.*, 2014).

Considerando lo anterior, se ha reportado que sólo incrementando el pH de 2.9 a 7.1 se reduce en un 60% el tiempo de degradación de naranja de acridina empleando NPs de ZnO (Pare *et al.*, 2008). Así mismo, se ha reportado que el pH óptimo para la degradación de AM es 11 y para rodamina B y verde de bromocresol es 8 cuando se emplean NPs de ZnO manteniendo constantes los demás parámetros involucrados (Kazeminezhad & Sadollahkhani, 2016).

### TEMPERATURA

La degradación de colorantes puede mejorar con el aumento de la temperatura de reacción, debido al incremento de la tasa de oxidación en la interfaz del sólido en la solución, al impedimento de la recombinación de cargas y al aumento de la formación de radicales libres. Sin embargo, la adsorción de especies orgánicas y la baja disolución de oxígeno a temperaturas altas disminuyen la velocidad de la reacción. De acuerdo con la teoría de Arrhenius, se espera que la velocidad de fotocatalisis acelere con el incremento de la temperatura. Además, la desorción de oxígeno y otras especies puede ser grande a temperaturas más altas, lo cual disminuye la velocidad de reacción (Reza *et al.*, 2017).

Se ha reportado que la degradación de negro brillante se favorece un 8% cuando la temperatura de reacción es de 45°C en comparación con la de 5°C, empleado NPs de ZnO, pero se disminuye en 25% la adsorción del colorante en la superficie del catalizador (Khezrianjoo *et al.*, 2019). También se ha reportado un incremento en un 26% en la eficiencia de degradación de naranja de metilo empleando NPs de ZnO aumentando la temperatura de reacción de 20 a 50°C, pero a una temperatura de 70°C sólo aumenta en un 10% (Chen *et al.*, 2011).

## AIREACIÓN Y AGITACIÓN

La presencia de oxígeno disuelto en la solución mejora la eficiencia de fotoexcitación de los pares electrón-hueco mediante la captura de electrones en la banda de conducción para la generación de  $O_2^-$  y, posteriormente, el radical oxidante hidroperoxilo ( $HOO\cdot$ ) e  $HO\cdot$  (Ravishankar *et al.*, 2014). Por lo tanto, una vez formado el  $O_2^-$ , también se forman otros radicales a través de la transferencia de carga a las especies adsorbidas, lo que da como resultado una mejora general de la eficiencia de degradación y la tasa de catálisis. La agitación de la mezcla durante la reacción fotocatalítica también aumenta la tasa de degradación, debido a que permite que se disuelva más oxígeno en la solución por la introducción de un vórtice de aire causado por la agitación con un patrón de flujo axial. Por otro lado, aumenta la velocidad con la que las moléculas de colorante se mueven a los sitios activos por medio de mecanismos de transferencia de masa y difusión (Ghaedi *et al.*, 2014).

En este sentido, se ha reportado un aumento del 21% en la eficiencia de degradación de AM empleando NPs de ZnO cuando se adiciona un flujo de 400 mL/min de aire (Chiang & Lin, 2013). De igual forma, se ha reportado que el porcentaje de eliminación de naranja de metilo con NPs de ZnO aumenta en un 30% con la agitación (Nasrollahzadeh *et al.*, 2018).

## NPs DE ZnO EN SOPORTES

Un problema que afecta la degradación fotocatalítica es la aglomeración de las NPs, que puede ocurrir cuando se encuentran en una alta concentración en una suspensión (Yahya *et al.*, 2018). Este problema se ha mitigado formando compuestos con materiales denominados *soportes*, los cuales intervienen en el proceso de fotocatalisis y/o adsorción de los colorantes. Así mismo, el soporte puede reducir la tasa de recombinación de los portadores fotogenerados o favorecer la formación de éstos; además, puede extender la vida útil del catalizador y su reutilización. Por lo tanto, la actividad fotocatalítica de las NPs de ZnO soportadas aumenta debido a que más compuestos contaminantes son atraídos a la superficie del catalizador por el aumento del área de la superficie específica (Mohaghegh *et al.*, 2014).

De igual manera, se han reportado los efectos en la eficiencia de degradación de rodamina B con NPs de ZnO cuando son soportadas en óxido de grafeno, obteniendo un incremento del 50 al 95% (Long *et al.*, 2022). Del mismo modo, se reportado un aumento del 20% en la eficiencia de degradación de AM cuando las NPs de ZnO son soportadas en zeolita (Liu *et al.*, 2014).

## DOPAJE Y ACOPLAMIENTO DE NPs DE ZnO

Las NPs de ZnO son eficientes para la fotodegradación de una amplia variedad de colorantes debido a su fotosensibilidad y propiedades catalíticas, pero están limitadas por su rápida recombinación de pares fotoexcitados y el transporte deficiente de los portadores de carga a los sitios de reacción de la superficie (Trandafilović *et al.*, 2017). Para mejorar la actividad catalítica de las NPs de ZnO, se emplea el dopaje y el acoplamiento con otros semiconductores. El dopaje se refiere a la introducción intersticial de impurezas en el semiconductor para cambiar sus propiedades (Gilja *et al.*, 2018). Cuando las NPs de ZnO se dopa o co-dopa con una cantidad adecuada de átomos de algún elemento, su eficiencia fotocatalítica puede mejorar por los átomos de impurezas que dificultan la tasa de recombinación de los pares fotoinducidos al actuar como puntos de captura de electrones y huecos.

Por otro lado, los dopantes también sirven como transportadores de cargas, facilitando el desplazamiento de electrones y huecos a los sitios de reacción en las NPs de ZnO. Además, el *band gap* se estrecha debido a la introducción de niveles de energía cerca de la parte superior de la banda de valencia o la parte inferior del potencial de la banda de conducción. Por lo anteriormente mencionado, se permite la absorción de una porción más amplia del espectro electromagnético, incrementando así la cantidad de radicales reactivos responsables de la degradación de colorantes.

De igual manera, el acoplamiento de las NPs de ZnO con semiconductores de *band gap* menor da como resultado una separación más eficiente de los pares electrón-hueco. Dicha separación se logra por la transferencia de electrones fotogenerados desde la banda de conducción del semiconductor acoplado a la banda de conducción de las NPs de ZnO; la difusión de huecos de la banda de valencia en la dirección inversa en una estructura de *band gap* escalonado y la acumulación de campo eléctrico interno en estructuras de heterounión anisotipo –formada por un semiconductor tipo p y uno tipo n– (Ahmed & Haider, 2018).

En este sentido, se han acoplado las NPs de ZnO con óxido de cobre (II), con lo cual se ha reportado una reducción del tiempo de degradación de AM de 100 a 25 min, en comparación con las NPs sin acoplar (Mardikar *et al.*, 2020). Además, se ha reportado el dopaje de NPs de ZnO con plata al 4%, donde se mejoró la eficiencia de degradación de AM en un 2.7%, en comparación con las NPs de ZnO sin dopaje (Shelar *et al.*, 2020).

### ADICIÓN DE OXIDANTES

Los oxidantes pueden ser agregados a los sistemas de reacción fotocatalítica para mejorar la velocidad de degradación, por ejemplo, el peróxido de hidrógeno ( $H_2O_2$ ), el cual, si se agrega una cantidad óptima en la mezcla de reacción, acelera la velocidad de degradación de los colorantes. No obstante, si la cantidad es superior a la óptima, retardará la degradación. Este efecto potenciador se debe a su capacidad de formación de  $OH\cdot$  reactivo, mediante la eliminación de electrones de la banda de conducción de las NPs, la reacción con  $O_2$  o la ruptura fotoasistida de su enlace para dar dos  $OH\cdot$  por molécula. Por otro lado, su efecto inhibitorio cuando se agrega en exceso, se debe a la interacción de un  $OH\cdot$  y electrones de la banda de valencia del catalizador, produciendo  $HOO\cdot$ , el cual es un oxidante mucho más débil que el  $OH\cdot$ , y por lo tanto, se reduce la tasa de degradación (Behnajady *et al.*, 2006).

Así mismo, se ha reportado un aumento del 7.4% en la eficiencia de degradación de AM empleando NPs de ZnO con la adición de  $H_2O_2$  a la reacción (Ali & Boon Siew, 2006). Por otro lado, se ha reportado que la adición de 70 mg/L de  $H_2O_2$  incrementa la eficiencia de degradación de tartrazina de 60 a 90% (Behnajady *et al.*, 2006).

### SUSTANCIAS QUE INTERFIEREN EN LA REACCIÓN

Con la presencia de sustancias como los surfactantes, ácidos orgánicos de bajo peso molecular y sales metálicas disociadas –ion y contraión–, se puede reducir la eficiencia de degradación de colorantes mediante la desactivación de los sitios activos en la superficie del catalizador.

Estas sustancias compiten por la adsorción con los colorantes, al ser fotodegradados por el catalizador o actuando como eliminadores de  $OH\cdot$ . La reducción de la eficiencia de degradación depende de la concentración de las sustancias interferentes en la solución (Jiang *et al.*, 2008; Krishnakumar & Swaminathan, 2012 & Singh *et al.*, 2015).

Se ha reportado la reducción de la eficiencia de degradación de rojo de metileno con NPs de ZnO en presencia de azida de sodio y benzoquinona en un 60 y 40% respectivamente (Singh *et al.*, 2015). De igual modo se ha reportado una reducción del 5% en la eficiencia de degradación en plantas piloto de aguas residuales municipales empleando NPs de ZnO, debido a la presencia de aniones, cationes y materia orgánica disuelta (Vela *et al.*, 2018).

## CONCLUSIÓN

Las NPs de ZnO se han empleado como catalizador para la degradación fotocatalítica de colorantes por su bajo costo, sin embargo, presentan limitaciones para su aplicación en remediaciones de cuerpos de agua afectados por dicha contaminación. Es por esto, que las tendencias actuales de investigación son el estudio de materiales compuestos con NPs de ZnO, soporte y dopantes. Como se ha discutido a lo largo de este trabajo, la optimización de los parámetros de reacción permitirá la obtención de materiales nanoestructurados y procesos con una alta eficiencia de fotodegradación.

## AGRADECIMIENTOS

AVO agradece al CONAHCyT por la beca 826138 otorgada para la Maestría en Ciencias de la Ingeniería (SNP: 003942); LAF agradece al Programa de Investigadoras e investigadores por México (Cátedras) CONAHCyT; y todos(as) los(as) autores agradecen a la División de Estudios de Posgrado e Investigación y al Tecnológico Nacional de México–Instituto Tecnológico de Toluca.

## REFERENCIAS

1. Abdelsamad, A. M. A., Gad-Allah, T. A., Mahmoud, F. A., & Badawy, M. I. (2018). Enhanced photocatalytic degradation of textile wastewater using Ag/ZnO thin films. *Journal of Water Process Engineering*, 25, 88-95. DOI: 10.1016/j.jwpe.2018.07.002
2. Adhikari, S., Sarkar, D., & Madras, G. (2015). Highly efficient WO<sub>3</sub>-ZnO mixed oxides for photocatalysis. *RSC advances*, 5(16), 11895-11904. DOI: 10.1039/C4RA13210F
3. Ahmed, S. N., & Haider, W. (2018). Heterogeneous photocatalysis and its potential applications in water and wastewater treatment: a review. *Nanotechnology*, 29(34), 342001. DOI: 10.1088/1361-6528/aac6ea
4. Alam, U., Shah, T. A., Khan, A., & Muneer, M. (2019). One-pot ultrasonic assisted sol-gel synthesis of spindle-like Nd and V codoped ZnO for efficient photocatalytic degradation of organic pollutants. *Separation and Purification Technology*, 212, 427-437. DOI: 10.1016/j.seppur.2018.11.048
5. Ali, R., & Boon Siew, O. (2006). Photodegradation of new methylene blue N in aqueous solution using zinc oxide and titanium dioxide as catalyst. *Jurnal Teknologi*, 45. DOI: 10.11113/jt.v45.339

6. Behnajady, M. A., Modirshahla, N., & Hamzavi, R. (2006). Kinetic study on photocatalytic degradation of C.I. Acid Yellow 23 by ZnO photocatalyst. *Journal of Hazardous Materials*, 133(1), 226-232. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2005.10.022
7. Behnajady, M. A., & Tohidi, Y. (2015). The effect of operational parameters in the photocatalytic activity of synthesized Mg/ZnO-SnO<sub>2</sub> nanoparticles. *Desalination and Water Treatment*, 53(5), 1335-1341. DOI: 10.1080/19443994.2013.852482
8. Byrappa, K., Subramani, A. K., Ananda, S., Rai, K. M. L., Dinesh, R., & Yoshimura, M. (2006). Photocatalytic degradation of rhodamine B dye using hydrothermally synthesized ZnO. *Bulletin of Materials Science*, 29(5), 433-438. DOI: 10.1007/BF02914073
9. Chakrabarti, S., & Dutta, B. K. (2004). Photocatalytic degradation of model textile dyes in wastewater using ZnO as semiconductor catalyst. *Journal of Hazardous Materials*, 112(3), 269-278. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2004.05.013
10. Chen, C., Liu, J., Liu, P., & Yu, B. (2011). Investigation of photocatalytic degradation of methyl orange by using nano-sized ZnO catalysts. *Advances in Chemical Engineering and Science*, 1(01), 9. DOI: 10.4236/aces.2011.11002
11. Chiang, Y.-J., & Lin, C.-C. (2013). Photocatalytic decolorization of methylene blue in aqueous solutions using coupled ZnO/SnO<sub>2</sub> photocatalysts. *Powder Technology*, 246, 137-143. DOI: 10.1016/j.powtec.2013.04.033
12. Chong, M. N., Jin, B., Chow, C. W. K., & Saint, C. (2010). Recent developments in photocatalytic water treatment technology: A review. *Water Research*, 44(10), 2997-3027. DOI: 10.1016/j.watres.2010.02.039
13. Dodd, A. C., McKinley, A. J., Saunders, M., & Tsuzuki, T. (2006). Effect of Particle Size on the Photocatalytic Activity of Nanoparticulate Zinc Oxide. *Journal of Nanoparticle Research*, 8(1), 43-51. DOI: 10.1007/s11051-005-5131-z
14. Fatehah, M. O., Aziz, H. A., & Stoll, S. (2014). Stability of ZnO Nanoparticles in Solution. Influence of pH, Dissolution, Aggregation and Disaggregation Effects. *Journal of Colloid Science and Biotechnology*, 3(1), 75-84. DOI: 10.1166/jcsb.2014.1072
15. Ghaedi, M., Negintaji, G., karimi, H., & Marahel, F. (2014). Solid phase extraction and removal of brilliant green dye on zinc oxide nanoparticles loaded on activated carbon: New kinetic model and thermodynamic evaluation. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 20(4), 1444-1452. DOI: 10.1016/j.jiec.2013.07.030
16. Ghosh, A., Nayak, A. K., & Pal, A. (2017). Nano-particle-mediated wastewater treatment: a Review. *Current Pollution Reports*, 3(1), 17-30. DOI: 10.1007/s40726-016-0045-1
17. Gilja, V., Vrban, I., Mandić, V., Žic, M., & Hrnjak-Murgić, Z. (2018). Preparation of a PANI/ZnO Composite for Efficient Photocatalytic Degradation of Acid Blue. *Polymers*, 10(9). DOI: 10.3390/polym10090940

18. Jia, Z., Miao, J., Lu, H. B., Habibi, D., Zhang, W. C., & Zhang, L. C. (2016). Photocatalytic degradation and absorption kinetics of cibacron brilliant yellow 3G-P by nanosized ZnO catalyst under simulated solar light. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 60, 267-274. DOI: 10.1016/j.jtice.2015.10.012
19. Jiang, Y., Sun, Y., Liu, H., Zhu, F., & Yin, H. (2008). Solar photocatalytic decolorization of C.I. Basic Blue 41 in an aqueous suspension of TiO<sub>2</sub>-ZnO. *Dyes and Pigments*, 78(1), 77-83. DOI: 10.1016/j.dyepig.2007.10.009
20. Kandjani, A. E., Sabri, Y. M., Periasamy, S. R., Zohora, N., Amin, M. H., Nafady, A., & Bhargava, S. K. (2015). Controlling Core/Shell Formation of Nanocubic p-Cu<sub>2</sub>O/n-ZnO Toward Enhanced Photocatalytic Performance. *Langmuir*, 31(39), 10922-10930. DOI: 10.1021/acs.langmuir.5b01019
21. Kazeminezhad, I., & Sadollahkhani, A. (2016). Influence of pH on the photocatalytic activity of ZnO nanoparticles. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 27(5), 4206-4215. DOI: 10.1007/s10854-016-4284-0
22. Khezrianjoo, S., Lee, J., Kim, K.-H., & Kumar, V. (2019). Eco-Toxicological and kinetic evaluation of TiO<sub>2</sub> and ZNO nanophotocatalysts in degradation of organic dye. *Catalysts*, 9(10). DOI: 10.3390/catal9100871
23. Kołodziejczak-Radzimska, A., & Jesionowski, T. (2014). Zinc Oxide-from synthesis to Application: A Review. *Materials*, 7(4), 2833-2881. DOI: 10.3390/ma7042833
24. Krishnakumar, B., & Swaminathan, M. (2012). Photodegradation of Acid Violet 7 with AgBr-ZnO under highly alkaline conditions. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 99, 160-165. DOI: 10.1016/j.saa.2012.08.077
25. Kumar, R., Kumar, G., & Umar, A. (2014). Zinc Oxide Nanomaterials for Photocatalytic Degradation of Methyl Orange: A Review. *Nanoscience and Nanotechnology Letters*, 6(8), 631-650. DOI: 10.1166/nnl.2014.1879
26. Li, Z., Jin, D., & Wang, Z. (2020). ZnO/CdSe-diethylenetriamine nanocomposite as a step-scheme photocatalyst for photocatalytic hydrogen evolution. *Applied Surface Science*, 529, 147071. DOI: 10.1016/j.apsusc.2020.147071
27. Lin, K.-F., Cheng, H.-M., Hsu, H.-C., Lin, L.-J., & Hsieh, W.-F. (2005). Band gap variation of size-controlled ZnO quantum dots synthesized by sol-gel method. *Chemical Physics Letters*, 409(4), 208-211. DOI: 10.1016/j.cplett.2005.05.027
28. Liu, Z., Liu, Z., Cui, T., Li, J., Zhang, J., Chen, T., Wang, X., & Liang, X. (2014). Photocatalysis of two-dimensional honeycomb-like ZnO nanowalls on zeolite. *Chemical Engineering Journal*, 235, 257-263. DOI: 10.1016/j.cej.2013.09.022
29. Long, H., Huang, R., Liu, X., & Chen, C. (2022). Preparation and photocatalytic performance of ZnO/CuO/GO heterojunction under visible light. *Inorganic Chemistry Communications*, 136, 109097. DOI: 10.1016/j.inoche.2021.109097

30. Malato, S., Maldonado, M. I., Fernández-Ibáñez, P., Oller, I., Polo, I., & Sánchez-Moreno, R. (2016). Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: The pilot plants of the Plataforma Solar de Almeria. *Materials Science in Semiconductor Processing*, *42*, 15-23. DOI: 10.1016/j.mssp.2015.07.017
31. Mardikar, S. P., Kulkarni, S., & Adhyapak, P. V. (2020). Sunlight driven highly efficient degradation of methylene blue by CuO-ZnO nanoflowers. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, *8*(2), 102788. DOI: 10.1016/j.jece.2018.11.033
32. McLaren, A., Valdes-Solis, T., Li, G., & Tsang, S. C. (2009). Shape and size effects of ZnO nanocrystals on photocatalytic activity. *Journal of the American Chemical Society*, *131*(35), 12540-12541. DOI: 10.1021/ja9052703
33. Mohaghegh, N., Tasviri, M., Rahimi, E., & Gholami, M. R. (2014). Nano sized ZnO composites: Preparation, characterization and application as photocatalysts for degradation of AB92 azo dye. *Materials Science in Semiconductor Processing*, *21*, 167-179. DOI: 10.1016/j.mssp.2013.12.023
34. Nasrollahzadeh, M. S., Hadavifar, M., Ghasemi, S. S., & Arab Chamjangali, M. (2018). Synthesis of ZnO nanostructure using activated carbon for photocatalytic degradation of methyl orange from aqueous solutions. *Applied Water Science*, *8*(4), 104. DOI: 10.1007/s13201-018-0750-6
35. O'Neill, C., Hawkes, F. R., Hawkes, D. L., Lourenço, N. D., Pinheiro, H. M., & Delée, W. (1999). Colour in textile effluents-sources, measurement, discharge consents and simulation: a review. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, *74*(11), 1009-1018. DOI: 10.1002/(SICI)1097-4660(199911)74:11<1009::AID-JCTB153>3.0.CO;2-N
36. Oller, I., Malato, S., & Sánchez-Pérez, J. A. (2011). Combination of Advanced Oxidation Processes and biological treatments for wastewater decontamination: A review. *Science of The Total Environment*, *409*(20), 4141-4166. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2010.08.061
37. Pare, B., Jonnalagadda, S. B., Tomar, H., Singh, P., & Bhagwat, V. W. (2008). ZnO assisted photocatalytic degradation of acridine orange in aqueous solution using visible irradiation. *Desalination*, *232*(1), 80-90. DOI: 10.1016/j.desal.2008.01.007
38. Pirhashemi, M., & Habibi-Yangjeh, A. (2018). Facile fabrication of novel ZnO/CoMoO<sub>4</sub> nanocomposites: Highly efficient visible-light-responsive photocatalysts in degradations of different contaminants. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, *363*, 31-43. DOI: 10.1016/j.jphotochem.2018.05.027
39. Qi, K., Cheng, B., Yu, J., & Ho, W. (2017). Review on the improvement of the photocatalytic and antibacterial activities of ZnO. *Journal of Alloys and Compounds*, *727*, 792-820. DOI: 10.1016/j.jallcom.2017.08.142
40. Rajbongshi, B. M., Ramchiary, A., Jha, B. M., & Samdarshi, S. K. (2014). Synthesis and characterization of plasmonic visible active Ag/ZnO photocatalyst. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, *25*(7), 2969-2973. DOI: 10.1007/s10854-014-1968-1

41. Ravishankar, T. N., Manjunatha, K., Ramakrishnappa, T., Nagaraju, G., Kumar, D., Sarakar, S., Anandakumar, B. S., Chandrappa, G. T., Reddy, V., & Dupont, J. (2014). Comparison of the photocatalytic degradation of trypan blue by undoped and silver-doped zinc oxide nanoparticles. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 26, 7-17. DOI: 10.1016/j.mssp.2014.03.027
42. Reza, K. M., Kurny, A. S. W., & Gulshan, F. (2017). Parameters affecting the photocatalytic degradation of dyes using TiO<sub>2</sub>: a review. *Applied Water Science*, 7(4), 1569-1578. DOI: 10.1007/s13201-015-0367-y
43. Robinson, T., McMullan, G., Marchant, R., & Nigam, P. (2001). Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative. *Bioresource Technology*, 77(3), 247-255. DOI: 10.1016/S0960-8524(00)00080-8
44. Shelar, S. G., Mahajan, V. K., Patil, S. P., & Sonawane, G. H. (2020). Effect of doping parameters on photocatalytic degradation of methylene blue using Ag doped ZnO nanocatalyst. *SN Applied Sciences*, 2(5), 820. DOI: 10.1007/s42452-020-2634-2
45. Singh, N. K., Saha, S., & Pal, A. (2015). Solar light-induced photocatalytic degradation of methyl red in an aqueous suspension of commercial ZnO: a green approach. *Desalination and Water Treatment*, 53(2), 501-514. DOI: 10.1080/19443994.2013.838520
46. Sun, C., Fu, Y., Wang, Q., Xing, L., Liu, B., & Xue, X. (2016). Ultrafast piezo-photocatalytic degradation of organic pollutions by Ag<sub>2</sub>O/tetrapod-ZnO nanostructures under ultrasonic/UV exposure [10.1039/C6RA13464E]. *RSC advances*, 6(90), 87446-87453. DOI: 10.1039/C6RA13464E
47. Trandafilović, L. V., Jovanović, D. J., Zhang, X., Ptasińska, S., & Dramićanin, M. D. (2017). Enhanced photocatalytic degradation of methylene blue and methyl orange by ZnO:Eu nanoparticles. *Applied Catalysis B: Environmental*, 203, 740-752. DOI: 10.1016/j.apcatb.2016.10.063
48. Vela, N., Calín, M., Yáñez-Gascón, M. J., Garrido, I., Pérez-Lucas, G., Fenoll, J., & Navarro, S. (2018). Photocatalytic oxidation of six endocrine disruptor chemicals in wastewater using ZnO at pilot plant scale under natural sunlight. *Environmental Science and Pollution Research*, 25(35), 34995-35007. DOI: 10.1007/s11356-018-1716-9
49. Wang, Z. L. (2008). Splendid One-Dimensional Nanostructures of Zinc Oxide: A New Nanomaterial Family for Nanotechnology. *ACS Nano*, 2(10), 1987-1992. DOI: 10.1021/nn800631r
50. Xie, J., Li, Y., Zhao, W., Bian, L., & Wei, Y. (2011). Simple fabrication and photocatalytic activity of ZnO particles with different morphologies. *Powder Technology*, 207(1), 140-144. DOI: 10.1016/j.powtec.2010.10.019
51. Xu, Y., Li, H., Sun, B., Qiao, P., Ren, L., Tian, G., Jiang, B., Pan, K., & Zhou, W. (2020). Surface oxygen vacancy defect-promoted electron-hole separation for porous defective ZnO hexagonal plates and enhanced solar-driven photocatalytic performance. *Chemical Engineering Journal*, 379, 122295. DOI: 10.1016/j.cej.2019.122295

52. Yahya, N., Aziz, F., Jamaludin, N. A., A. Mutalib, M., Ismail, A. F., W. Salleh, W. N., Jaafar, J., Yusof, N., & A. Ludin, N. (2018). A review of integrated photocatalyst adsorbents for wastewater treatment. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 6(6), 7411-7425. DOI: 10.1016/j.jece.2018.06.051
53. Zhang, X., Qin, J., Xue, Y., Yu, P., Zhang, B., Wang, L., & Liu, R. (2014). Effect of aspect ratio and surface defects on the photocatalytic activity of ZnO nanorods. *Scientific Reports*, 4(1), 4596. DOI: 10.1038/srep04596
54. Zong, Y., Li, Z., Wang, X., Ma, J., & Men, Y. (2014). Synthesis and high photocatalytic activity of Eu-doped ZnO nanoparticles. *Ceramics International*, 40(7, Part B), 10375-10382. DOI: 10.1016/j.ceramint.2014.02.123

