

Green synthesis of ZnO nanoparticles and their photocatalytic evaluation on methyl yellow degradability using low power UV-A lamp

Asmat-Campos, D.^{1,2}

¹ Universidad Privada del Norte, Dirección de Investigación y Desarrollo, Trujillo, Perú

² Universidad Privada del Norte, Grupo de Investigación en Ciencias Aplicadas y Nuevas Tecnologías, Trujillo, Perú

Abstract– The objective of the study is to evaluate the photocatalytic property related to the degradability of methyl yellow using ZnO nanoparticles (NP ZnO) synthesized by the green route method, using the aqueous extract of Coriandrum sativum as input. The degradation effect was under the influence of UV-A light using low power lamp. Spectrophotometric evaluation of the nanostructured material shows the typical absorbance peak for ZnO; Likewise, the characterization by scanning electron microscopy shows a highly defined spherical geometry with an average size of 97.77 nm. Elemental analysis by EDS shows the peak corresponding to Zn. The photocatalytic activity suggests a very good efficiency in the photodegradability of methyl yellow when 7mL of the NP ZnO catalyst is used, reaching an efficiency of 86.64%.

Keywords: ZnO, photocatalysis, organic degradation

Digital Object Identifier (DOI):

<http://dx.doi.org/10.18687/LACCEI2021.1.1.13>

ISBN: 978-958-52071-8-9 ISSN: 2414-6390

Green synthesis of ZnO nanoparticles and their photocatalytic evaluation on methyl yellow degradability using low power UV-A lamp

Síntesis verde de nanopartículas de ZnO y su evaluación fotocatalítica en la degradabilidad de amarillo de metilo usando lámpara UV-A de baja potencia

Asmat-Campos, D.^{1,2}

¹ Universidad Privada del Norte, Dirección de Investigación y Desarrollo, Trujillo, Perú

² Universidad Privada del Norte, Grupo de Investigación en Ciencias Aplicadas y Nuevas Tecnologías, Trujillo, Perú

Resumen- El estudio tiene como objetivo evaluar la propiedad fotocatalítica relacionado a la degradabilidad del amarillo de metilo usando nanopartículas de ZnO (NP ZnO) sintetizadas por el método de ruta verde, usando como insumo el extracto acuoso de *Coriandrum sativum*. El efecto de degradación fue bajo influencia de luz UV-A usando lámpara de baja potencia. La evaluación espectrofotométrica del material nanoestructurado muestra el pico de absorbancia típico para el ZnO; asimismo, la caracterización por microscopía electrónica de barrido muestra una geometría esférica altamente definida con tamaño promedio de 97.77 nm. El análisis elemental por EDS muestra el pico correspondiente al Zn. La actividad fotocatalítica sugiere una muy buena eficiencia en la fotodegradabilidad de amarillo de metilo cuando se usa 7mL del catalizador NP ZnO, alcanzando una eficiencia del 86.64%.

Palabras clave: ZnO, fotocatalisis, degradación orgánica.

Abstract- The objective of the study is to evaluate the photocatalytic property related to the degradability of methyl yellow using ZnO nanoparticles (NP ZnO) synthesized by the green route method, using the aqueous extract of *Coriandrum sativum* as input. The degradation effect was under the influence of UV-A light using low power lamp. Spectrophotometric evaluation of the nanostructured material shows the typical absorbance peak for ZnO; Likewise, the characterization by scanning electron microscopy shows a highly defined spherical geometry with an average size of 97.77 nm. Elemental analysis by EDS shows the peak corresponding to Zn. The photocatalytic activity suggests a very good efficiency in the photodegradability of methyl yellow when 7mL of the NP ZnO catalyst is used, reaching an efficiency of 86.64%.

Keywords: ZnO, photocatalysis, organic degradation

I. INTRODUCCION

En la actualidad la actividad relacionada a la industria textil está considerada dentro de los procesos productivos que tienen altos niveles de contaminación [1], [2], esto debido a que arrojan grandes cantidades de productos químicos y en especial tintes orgánicos en los efluentes hídricos [3]–[5], contaminando de esta forma este recurso tan importante; considerando también que indirectamente se afecta a la salud humana, pues hay poblaciones que viven del consumo de este recurso. Es así como esta problemática ha motivado a diversos investigadores a la ardua tarea de estudiar diversas metodologías que tengan como objetivo la eliminación de tintes orgánicos [6]–[9]; la nanotecnología no es ajeno a ello, pues se presenta como un gran aliado para lograr niveles altamente eficientes de fotodegradabilidad debido a sus propiedades físicas [10]–[12]; sin embargo, su producción por los métodos convencionales tiene grado de contaminación química. Es así como de forma alternativa, se presentan los protocolos de síntesis verde de nanoestructuras [13]–[17], las cuáles reducen en gran proporción el uso de compuestos químicos, reemplazándolos por compuestos orgánicos obtenidos de diversos extractos provenientes de frutas y hortalizas [18], es así como la síntesis verde postula como un aliado en favor de disminuir el uso de agentes contaminantes; no obstante, las aplicaciones son diversas, siendo dentro de ellas lo relacionado a la fotodegradación o eliminación de colorantes orgánicos por intermedio del uso de nanopartículas de óxido de zinc (NP ZnO) [19], [20], los cuáles vienen demostrando una alta eficiencia en la descontaminación de aguas contaminadas por tintes. Las metodologías propuestas por este método sostenible

son muchas, usando diversidad de extractos orgánicos, sin embargo, es importante lograr un buen manejo del proceso de reducción del agente precursor para obtener nanopartículas con geometrías definidas, estables y de alta monodispersidad, lo cual generaría una mejor eficiencia en diversidad de aplicaciones.

En esta investigación se evalúa el proceso de síntesis verde de nanopartículas de óxido de zinc (NP ZnO), mediante el uso de extracto de *Coriandrum sativum*, el mismo que ha sido aplicado en el proceso de fotodegradación de amarillo de metilo, con el objetivo de presentar una nueva propuesta y eficiencia en este proceso de degradabilidad de tintes orgánicos.

II. MATERIALES Y MÉTODOS

A. Preparación del extracto

Se recolectó hojas frescas de *C. sativum* de los alrededores de la provincia de Trujillo en Perú; las mismas que fueron lavadas tres veces con agua ultrapura con el objetivo de eliminar partículas de polvo, paso seguido fueron llevadas al proceso de secado en horno a 35°C durante 10 horas. Las hojas secas se sometieron a trituración y tamizado mecánico para obtener un polvo fino. En la elaboración del extracto se disolvieron 5g de polvo seco en 83.33 mL de agua ultrapura, la mezcla se calentó en un hotplate con stirring durante 4 horas a 70°C, finalmente la mezcla se enfrió (temperatura ambiente) y filtró usando papel filtro Whatman N°3, el excedente de extracto fue llevado a refrigeración (12°C) para su posterior uso en futuras síntesis. El extracto se utilizó como reductor en el proceso de síntesis de nanopartículas de ZnO sin añadir otros compuestos químicos.

B. Síntesis verde de nanopartículas ZnO (NP ZnO)

El proceso de síntesis fue mediante el uso del precursor químico acetato de zinc ACS Merck (N° CAS 5979-45-6) a concentración de 0.21M, para ello se diluyó el precursor en agua ultrapura y fue llevado a un hotplate hasta alcanzar la temperatura de 70°C, con agitación magnética (stirring) constante (450 rpm); paso seguido, se añadió gota a gota 20 mL de extracto acuoso de *C. sativum*, el cual sugirió aumentar la agitación a 600 rpm, esto debido al proceso de reducción del precursor. La mezcla en mención se mantuvo durante 4 horas a la misma temperatura inicial. Finalmente, la muestra fue llevado a un horno mufla para su calcinación durante 2 horas a 500°C.

C. Caracterización de nanopartículas de plata

El coloide de NP ZnO fue inicialmente caracterizado por espectrofotometría UV-Vis (Hewlett Packard, 8452, CA, EE.UU) en el rango de 340-800 nm, con el objetivo de evaluar la presencia del pico de absorbancia óptica, asimismo se ha

considerado evaluar la forma y el tamaño de las nanoestructuras mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) y análisis de composición elemental por EDS (Tescan Vega 3, Brno, Rep. Checa), la identificación de materiales (grupos funcionales) en función a su absorción en el espectro de infrarrojo fue por FTIR (Thermo Scientific, Nicolet iS50, Alemania).

D. Fotodegradación de amarillo de metilo y su caracterización

Para evaluar la fotodegradabilidad, se contaminó muestras de agua destilada con colorante orgánico amarillo de metilo, la mezcla fue sometida a agitación magnética (400 rpm) por 15 min. Luego, se sacaron alícuotas de 2 mL, las mismas que fueron mezcladas con nanopartículas coloidales de ZnO con volúmenes de 5, 7 y 10 mL, la mezcla se homogenizó en ultrasonido 40KHz por 60 minutos a temperatura ambiente, evitando la exposición a luz directa o indirecta.

Una vez obtenido la mezcla, se procedió a evaluar por espectrofotometría UV-Vis para analizar y cuantificar el contenido inicial de contaminación por colorante amarillo de metilo. Finalmente, el contenido se vació en una placa Petri debidamente cerrada y expuesta a lámpara ultravioleta (UV) de baja potencia con longitud de onda en el rango de 365nm. La evaluación de la degradabilidad fue en base a tiempos estandarizados para cada evaluación, extrayendo 2 mL de mezcla para su análisis por espectrofotometría.

III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Se sintetizaron nanopartículas de óxido de zinc (NP ZnO) por el método de ruta verde, o comúnmente llamado síntesis verde o biosíntesis, un método con menor impacto ambiental debido al mínimo uso de compuestos químicos altamente nocivos (para el investigador debido a la inhalación de gases tóxicos), como también para el medio ambiente, teniendo como primer objetivo el reemplazar dentro del proceso de fabricación de las nanoestructuras al agente reductor químico por uno orgánico que permita obtener material nanoestructurado con las mismas características o hasta inclusive mejores que las comúnmente síntesis químicas, es así como primera caracterización se realizó espectrofotometría tal y como lo muestra la Fig. 1, en donde se logra observar un pico de absorbancia ubicado alrededor de 391 nm, típico para este tipo de nanopartícula; asimismo, el valor de la absorbancia indica la producción de este tipo de nanomaterial, lo cual resultó estar por encima de lo esperado, comparado con protocolos químicos [21], [22], demostrándose de esta forma que este novedoso proceso implica una alta eficiencia para lograr una síntesis completa, lo que significa, reducir el agente precursor (acetato de zinc).

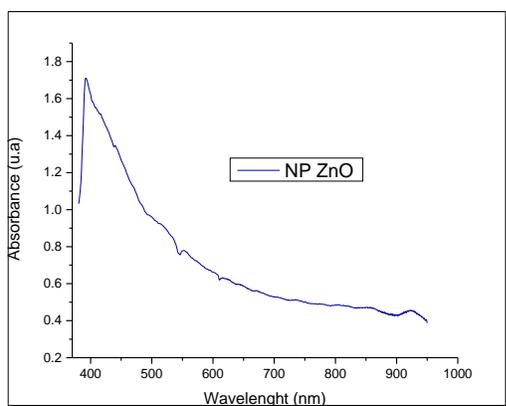


Fig. 1. Espectrofotometría de NP ZnO sintetizadas por ruta verde, usando extracto *C. sativum*.

También se llevó a cabo la caracterización morfológica del material nanoestructurado, para ello se utilizó microscopía electrónica de barrido (SEM) para determinar la forma y tamaño. En la Fig. 2 se puede observar que las nanopartículas tienen geometría esférica y de tamaño homogéneo, lo que podría indicar ser monodisperso; asimismo, el tamaño promedio es de 97.77 nm.

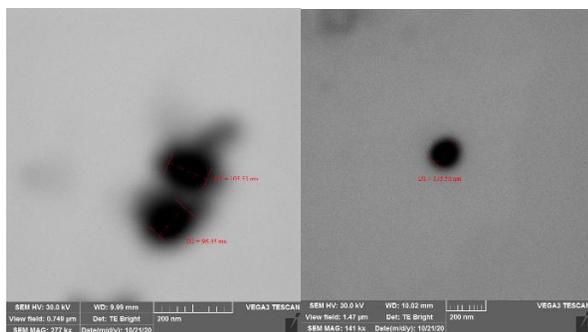


Fig. 2. Imágenes SEM de NP ZnO sintetizadas por ruta verde, resolución aumento SEM 200 nm.

No obstante, al margen de los resultados iniciales que definen en una primera instancia el haber logrado nanopartículas del material en mención, es necesario precisar con exactitud si realmente es posible encontrar el material en estudio, para ello se realizó el análisis elemental por EDS (Fig. 3), obteniéndose de forma pronunciada los picos correspondientes al zinc. Esto corrobora con precisión haber logrado el nanomaterial buscado. También podemos observar la presencia de pequeños picos correspondientes a elementos como el silicio y carbono, que están presentes en la rejilla donde se monta la muestra para su análisis, la presencia de oxígeno es típico en todo análisis por EDS. Cabe destacar que esta evaluación se realizó para diferentes sectores de la muestra, resultando ser en gran proporción idénticos.

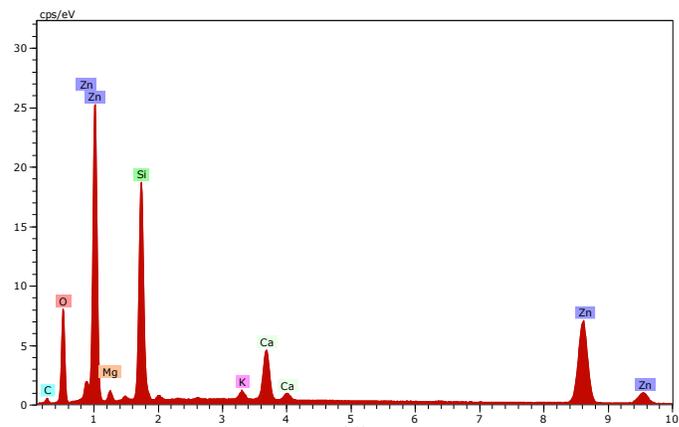


Fig. 3. Espectro EDS de solución coloidal de NP ZnO sintetizadas por ruta verde.

Las líneas espectrales FTIR de las nanopartículas de ZnO sintetizadas por ruta verde, medido a temperatura ambiente, se muestra en el rango de 300-4000 cm^{-1} (Fig. 4). El resultado representa la aparición de los valores máximos de 400 a 600 muestran la presencia de ZnO, los valores máximos en 1638 y 1525 cm^{-1} corresponden a (C=C) y (C-C) respectivamente, correspondiente al grupo citrato restante en la superficie del nanomaterial [23]. El pico en 3412 cm^{-1} define el estiramiento OH que posee un grupo hidroxilo enlazado con hidrógeno, esto posiblemente al estrés molecular del agua o al grupo hidroxilo absorbido en la superficie del ZnO, en la síntesis de NP ZnO.

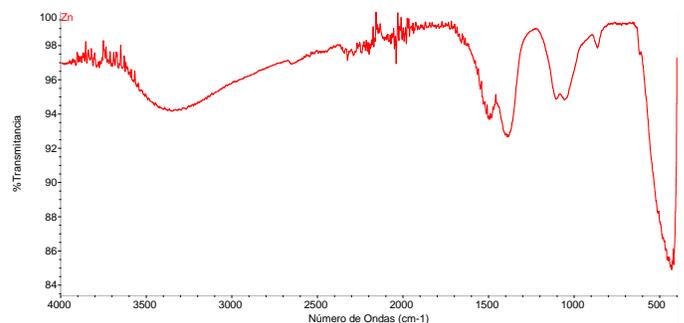


Fig. 4. Espectro FTIR de NP ZnO sintetizadas por ruta verde.

La espectrofotometría UV-vis es una técnica empleada para evaluar la propiedad óptica de los nanomateriales. Las nanopartículas semiconductoras experimentan un cambio en la propiedad óptica en comparación con su contraparte a granel debido al confinamiento cuántico [24].

La capacidad fotocatalítica de las NP ZnO se determina mediante la degradación de soluciones contaminantes orgánicas, tales como el azul de metileno, anaranjado de metilo, fenoles, entre otros; en el caso de esta investigación se ha trabajado con amarillo de metilo, bajo la influencia de una lámpara UV-A de baja potencia; para ello se prepararon tres muestras con el mismo volumen de colorante amarillo de metilo

(2mL), mezclado con volúmenes de solución coloidal de NP ZnO con valores de 5, 7 y 10 mL. Cabe mencionar que la mezcla fue homogenizada por ultrasonido y en condiciones de oscuridad.

La degradación fotocatalítica de las soluciones contaminantes orgánicas, se determina por la disminución de los picos máximos de absorción.

En la Fig. 5 se muestra el primer caso donde se usa 5mL de catalizador de NP ZnO sobre 2 mL de colorante orgánico; para ello se parte de la evaluación de la muestra a t=0 (inicial), hasta sacar alícuotas en base al transcurrir el tiempo. Es posible observar que la muestra inicial tenía valor elevado de absorbancia (2.62 u.a), sin embargo, ante la presencia de luz UV-A durante los 60 primeros minutos hay disminución rápida del pico de absorbancia, esto se repite en proporción intermedia respecto a la inicial con la muestra cuyo tiempo es de 4 horas; a partir de ese momento la velocidad de fotodegradación disminuye, llegando a su valor más bajo 0.31 u.a. que desde el punto de vista de su eficiencia alcanza un valor de 86.64%.

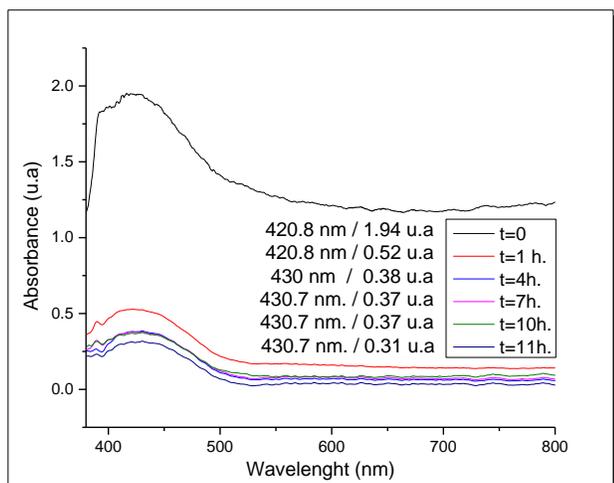


Fig. 5. Patrones espectrales de absorción de amarillo de metilo bajo influencia de NP ZnO (5mL) y luz UV de baja potencia.

Se agregó en un segundo ensayo 7mL de catalizador NP ZnO, manteniendo constante el volumen del colorante amarillo de metilo (2mL), en este caso se analizó sacando alícuotas de muestras con los mismos márgenes de tiempo que los demás casos, esto con el objetivo de uniformizar y evaluar con mayor precisión la velocidad de degradabilidad y por ende la eficiencia, es así como en la Fig. 6 se muestra el decaimiento progresivo de la concentración del colorante, en este caso se logró una eficiencia de absorción del 86.64% respecto al primer caso que fue de un 84.02%. La mezcla inició con un valor de absorbancia de 2.62 u.a pasando finalmente, luego de 11 horas a un valor de 0.35 u.a., también es notorio un corrimiento del pico de resonancia de plasmón superficial hacia la derecha, esto posiblemente debido a la acumulación de nanopartículas que

traen consigo la formación de clústers, pues si bien es cierto, hay una disminución del colorante, pero aún existen cargas superficiales confinadas en la interface metal-semiconductor que motiva ese agregamiento.

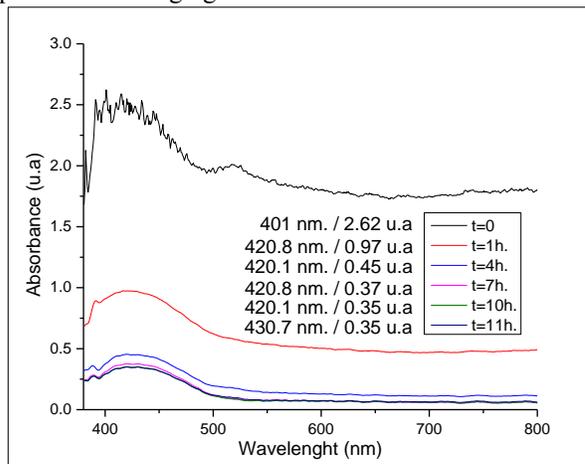


Fig. 6. Patrones espectrales de absorción de amarillo de metilo bajo influencia de NP ZnO (7mL) y luz UV de baja potencia.

También cabe mencionar que hay umbrales máximos de concentración en volumen del catalizador NP ZnO, los cuáles a pesar de ser mayores ya no cumplen una eficiencia en la fotodegradación del colorante orgánico, es así como para el caso mostrado en la Fig. 7, se añadió 10 mL de ZnO manteniendo constante el volumen de colorante (2 mL) iniciándose con una absorbancia máxima en 1.99 u.a y final de 0.401 u.a., la eficiencia de la fotodegradabilidad en este caso es de 79.84%, siendo este el valor más bajo respecto a las dos primeras muestras, lo que conlleva a demostrar que existe una saturación en la concentración de nanopartículas de ZnO, y por ende una interacción plasmónica generalizada que implica posiblemente un proceso mucho más lento y por ende ineficiente para poder degradar el colorante.

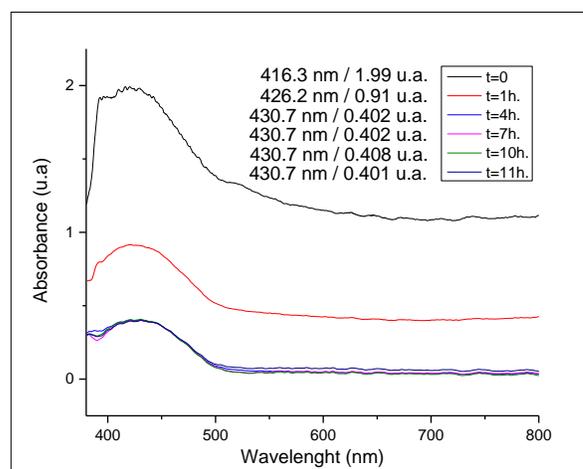


Fig. 7. Patrones espectrales de absorción de amarillo de metilo bajo influencia de NP ZnO (10mL) y luz UV de baja potencia.

La evaluación fotocatalítica se realizó mediante caracterización espectrofotométrica, en donde se pudo observar el decrecimiento del nivel de concentración del colorante orgánico. En ese sentido, la ecuación de Langmuir-Hinshelwood es la expresión más utilizada para evaluar el comportamiento de la cinética de los procesos catalíticos homogéneos [25], el mismo que se describe con la siguiente ecuación:

$$\frac{dC}{dt} = kC_t$$

Donde C_t y k es la concentración del contaminante orgánico, y "t" el tiempo de irradiación (en minutos). La Fig. 8 muestra la relación C/C_0 en función del tiempo de los tres procesos con volúmenes diferentes de catalizador NP ZnO, es donde se corrobora que para el caso de 7mL la velocidad de degradaciones mayor respecto a las otras dos muestras, las mismas que han sido previamente analizadas en las Fig. 6 y 7.

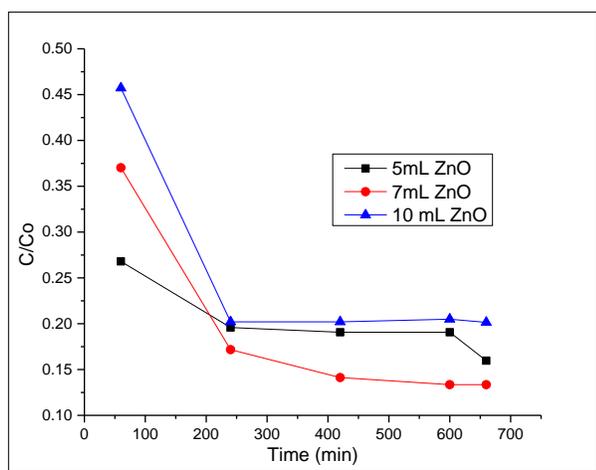
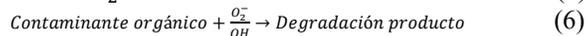
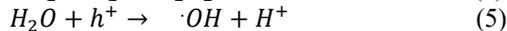
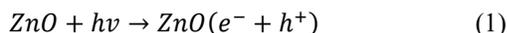


Fig. 8. Actividad fotocatalítica de las NP ZnO.

Los parámetros importantes en el proceso de fotodegradación están indicados en las ecuaciones 1-6 [21], en donde el electrón (e^-), el agujero (h^+) y el radical $\cdot OH$ son los que motivan al proceso en estudio para el catalizador ZnO.



IV. CONCLUSIONES

Se sintetizó por ruta verde nanopartículas de ZnO, usando como agente reductor el extracto de *C. sativum*, método que permitió obtener nanoestructuras con geometría esférica altamente definida y con tamaño promedio de 97.77 nm.; asimismo, el análisis elemental por EDS muestra la presencia de Zn, el cual muestra una correcta síntesis. La actividad fotocatalítica de las NP ZnO se evaluó a través de la fotodegradación del colorante orgánico amarillo de metilo, variándose el volumen del catalizador NP ZnO, para ello el volumen de 7mL de NP fue el que logró la mejor eficiencia alcanzando el 86.64% de degradación.

AGRADECIMIENTOS

Esta investigación se desarrolló gracias al apoyo otorgado por la Universidad Privada del Norte - Dirección de Investigación e Innovación. Un agradecimiento especial a los investigadores Daniel Delfin y Luisa Juárez por su apoyo y soporte técnico; asimismo, a los revisores cuyas sugerencias están a permitiendo mejorar el manuscrito.

REFERENCIAS

- [1] L. Chen, F. Caro, C. J. Corbett, and X. Ding, "Estimating the environmental and economic impacts of widespread adoption of potential technology solutions to reduce water use and pollution: Application to China's textile industry," *Environmental Impact Assessment Review*, vol. 79. Elsevier Inc., p. 106293, Nov. 01, 2019, doi: 10.1016/j.eiar.2019.106293.
- [2] L. Chen, L. Wang, X. Wu, and X. Ding, "A process-level water conservation and pollution control performance evaluation tool of cleaner production technology in textile industry," *J. Clean. Prod.*, vol. 143, pp. 1137-1143, Feb. 2017, doi: 10.1016/j.jclepro.2016.12.006.
- [3] K. Aqeel *et al.*, "Electrochemical removal of brilliant green dye from wastewater," in *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, Jul. 2020, vol. 888, no. 1, p. 012036, doi: 10.1088/1757-899X/888/1/012036.
- [4] S. da S. M. de Paiva, I. B. da Silva, E. C. M. de M. Santos, I. M. V. Rocha, C. A. Martínez-Huitle, and E. Vieira dos Santos, "Coupled Electrochemical Processes for Removing Dye from Soil and Water," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 165, no. 9, pp. E318-E324, Jun. 2018, doi: 10.1149/2.0391809jes.
- [5] J. Marcos Rosa, S. Ivone Borrelly, and M. De Campos Araújo, "Assessment of toxicity of raw textile wastewater and after its reuse," in *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, Nov. 2017, vol. 254, no. 19, p. 192015, doi: 10.1088/1757-899X/254/19/192015.

- [6] Q.-Q. Jin, X.-H. Zhu, X.-Y. Xing, and T.-Z. Ren, "Adsorptive Removal of Cationic Dyes from Aqueous Solutions Using Graphite Oxide," *Adsorpt. Sci. Technol.*, vol. 30, no. 5, pp. 437–447, May 2012, doi: 10.1260/0263-6174.30.5.437.
- [7] M. Saleem, A. Afzal, T. M. Naeem, and F. Mahmood, "Adsorption Characteristics of Organic Dyes on Alumina Powder from Aqueous Solutions," *Adsorpt. Sci. Technol.*, vol. 11, no. 2, pp. 95–104, Jun. 1994, doi: 10.1177/026361749401100203.
- [8] M. Wawrzkiwicz, M. Wiśniewska, and V. M. Gun'ko, "Application of silica–alumina oxides of different compositions for removal of C.I. Reactive Black 5 dye from wastewaters," *Adsorpt. Sci. Technol.*, vol. 35, no. 5–6, pp. 448–457, Jun. 2017, doi: 10.1177/0263617417695271.
- [9] S. Yi, G. Sun, and F. Dai, "Removal and separation of mixed ionic dyes by solvent extraction," *Text. Res. J.*, vol. 88, no. 14, pp. 1641–1649, Jul. 2018, doi: 10.1177/0040517517705631.
- [10] S. Singh, K. C. Barick, and D. Bahadur, "Functional Oxide Nanomaterials and Nanocomposites for the Removal of Heavy Metals and Dyes," *Nanomater. Nanotechnol.*, vol. 3, no. 1, p. 20, Jun. 2013, doi: 10.5772/57237.
- [11] H. Xu, Y. Zhang, Y. Cheng, W. Tian, Z. Zhao, and J. Tang, "Polyaniline/attapulgite-supported nanoscale zero-valent iron for the rival removal of azo dyes in aqueous solution," *Adsorpt. Sci. Technol.*, vol. 37, no. 3–4, pp. 217–235, May 2019, doi: 10.1177/0263617418822917.
- [12] H. Tavakkoli, Z. Zaman, and A. Ghaemi, "Gd_{0.5}Y_{0.5}CrO₃ Perovskite-Type Oxide Nanopowder: A Novel Adsorbent to Remove Organic Dye from Aqueous Media," *J. Chem. Res.*, vol. 40, no. 1, pp. 53–61, Jan. 2016, doi: 10.3184/174751916X14501064417178.
- [13] D. Asmat-Campos, R. Nazario, R. Rengifo, and E. Asmat, "Green synthesis and characterization of silver nanoparticles, by the reductive action of the aqueous extract of blueberry (*Vaccinium corymbosum*)," in *Laccei 2020, Industry, Innovation, And Infrastructure for Sustainable Cities and Communities*, 2019, pp. 24–26, doi: 10.18687/LACCEI2019.1.1.92.
- [14] D. et al Asmat-Campos, "Influence of the type of solvent and pH for the extraction of reducing compounds of wine residues in the production of silver nanoparticles," in *Laccei 2020, Industry, Innovation, And Infrastructure for Sustainable Cities and Communities*, 2020, doi: 10.18687/LACCEI2020.1.1.91.
- [15] P. Praveen Kumar, M. Laxmi Deepak Bhatlu, K. Sukanya, S. Karthikeyan, and N. Jayan, "Synthesis of magnesium oxide nanoparticle by eco friendly method (green synthesis) – A review," *Mater. Today Proc.*, Oct. 2020, doi: 10.1016/j.matpr.2020.08.726.
- [16] A. Rana, K. Yadav, and S. Jagadevan, "A comprehensive review on green synthesis of nature-inspired metal nanoparticles: Mechanism, application and toxicity," *Journal of Cleaner Production*, vol. 272. Elsevier Ltd, p. 122880, Nov. 01, 2020, doi: 10.1016/j.jclepro.2020.122880.
- [17] S. P. Patil, "Ficus carica assisted green synthesis of metal nanoparticles: A mini review," *Biotechnology Reports*, vol. 28. Elsevier B.V., p. e00569, Dec. 01, 2020, doi: 10.1016/j.btre.2020.e00569.
- [18] D. Asmat-Campos *et al.*, "Unraveling the Active Biomolecules Responsible for the Sustainable Synthesis of Nanoscale Silver Particles through Nuclear Magnetic Resonance Metabolomics," *ACS Sustain. Chem. Eng.*, p. accsuschemeng.0c06903, Nov. 2020, doi: 10.1021/acssuschemeng.0c06903.
- [19] M. K. Aulakh, B. Pal, A. Vaishnav, and N. T. Prakash, "Biosynthesized monodispersed spherical Se co-catalyst nanoparticles impregnated over ZnO for 4-chloroguaiacol degradation under solar irradiations," *J. Environ. Chem. Eng.*, vol. 9, no. 1, p. 104892, Feb. 2021, doi: 10.1016/j.jece.2020.104892.
- [20] M. Ahmad *et al.*, "Phytogenic fabrication of ZnO and gold decorated ZnO nanoparticles for photocatalytic degradation of Rhodamine B," *J. Environ. Chem. Eng.*, p. 104725, Nov. 2020, doi: 10.1016/j.jece.2020.104725.
- [21] V. V. Pham, T. D. Nguyen, P. P. Ha La, and M. Thi Cao, "A comparison study of the photocatalytic activity of ZnO nanoparticles for organic contaminants degradation under low-power UV-A lamp," *Adv. Nat. Sci. Nanosci. Nanotechnol.*, vol. 11, no. 1, p. 015005, Mar. 2020, doi: 10.1088/2043-6254/ab6163.
- [22] T. Zaheer *et al.*, "Synthesis, characterization and acaricidal activity of green-mediated ZnO nanoparticles against Hyalomma ticks," *J. Mol. Struct.*, vol. 1227, p. 129652, Nov. 2020, doi: 10.1016/j.molstruc.2020.129652.
- [23] T. Khalafi, F. Buazar, and K. Ghanemi, "Phycosynthesis and Enhanced Photocatalytic Activity of Zinc Oxide Nanoparticles Toward Organosulfur Pollutants," *Sci. Rep.*, vol. 9, no. 1, pp. 1–10, 2019, doi: 10.1038/s41598-019-43368-3.
- [24] J. Osuntokun, D. C. Onwudiwe, and E. E. Ebenso, "Green synthesis of ZnO nanoparticles using aqueous *Brassica oleracea* L. var. *italica* and the photocatalytic activity," *Green Chem. Lett. Rev.*, vol. 12, no. 4, pp. 444–457, Oct. 2019, doi: 10.1080/17518253.2019.1687761.
- [25] A. Ounnar, L. Favier, A. Bouzaza, F. Bentahar, and M. Trari, "Kinetic study of spiramycin removal from aqueous solution using heterogeneous photocatalysis," *Kinet. Catal.*, vol. 57, no. 2, pp. 200–206, Mar. 2016, doi: 10.1134/S0023158416020087.