

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE
MÉXICO
FACULTAD DE QUÍMICA
DOCTORADO EN CIENCIA DE MATERIALES



“MATERIAL ZEOLÍTICO MODIFICADO CON NANOPARTÍCULAS DE ZnO
EMPLEADO EN LA REMOCIÓN DE AMARILLO 5 Y EVALUACIÓN DE SU
COMPORTAMIENTO TÓXICO EN LA ESPECIE *LACTUCA SATIVA*”

TESIS QUE PRESENTA

ADRIÁN ALCÁNTARA COBOS

PARA OBTENER EL GRADO DE
DOCTOR EN CIENCIA DE MATERIALES

DIRIGIDA POR:
DRA. EDITH GUTIÉRREZ SEGURA
DR. MARCOS JOSÉ SOLACHE RÍOS

JUNIO 2021

CONTENIDO	PAGINAS
RESUMEN	5
INTRODUCCIÓN	7
1.- ANTECEDENTES	12
1.1.- ZEOLITAS	12
1.2.- OXIDO DE ZINC (ZnO)	17
1.3.- CONTAMINACION DEL AGUA.....	20
1.4.- AGUAS RESIDUALES	22
1.5.- COLORANTES.....	24
1.5.1.-COLORANTES AZOICOS.....	26
1.6.- NANOTECNOLOGÍA	30
1.6.1.- USOS Y APLICACIONES DE LOS NANOMATERIALES.....	32
1.6.2.- EFECTOS NOCIVOS DE LAS NANOPARTÍCULAS	33
1.6.3.- FACTORES QUE AFECTAN A LA TOXICIDAD INTRÍNSECA DE LAS NANOPARTÍCULAS	35
1.7.- EVALUACIÓN DEL EFECTO TOXICO	38
1.7.1.- ORGANISMO DE PRUEBA LECHUGA (<i>Lactuca sativa</i>)	39
1.8.- PROCESO DE ADSORCIÓN	40
1.7.1.- CINÉTICA DE ADSORCIÓN.....	41
1.8.1.- ISOTERMAS DE SORCIÓN	44
1.9.- FOTOCATÁLISIS	47
1.10.- EVALUACIÓN DEL EFECTO TOXICO DEL ÓXIDO DE ZINC	48
1.10.1.- ORGANISMO DE PRUEBA LECHUGA (<i>Lactuca sativa</i>).....	50
2.- JUSTIFICACIÓN HIPÓTESIS Y OBJETIVOS	53
2.1.- JUSTIFICACIÓN	53
2.2.- HIPÓTESIS.....	54
2.3.- OBJETIVO GENERAL.....	54
2.4.- OBJETIVOS PARTICULARES.....	54
3.- EXPERIMENTAL	57
3.1.- MATERIALES Y REACTIVOS	57
3.2.- PREPARACIÓN DE MUESTRAS	57
3.3.- CARACTERIZACIÓN	58
3.4.- PUNTO DE CARGA CERO	58
3.5.- EVALUACIÓN DE LA REMOCIÓN (ADSORCIÓN)	59

3.7.- EVALUACIÓN DE LA TOXICIDAD	60
4.- RESULTADOS.....	62
4.3.- DISCUSIÓN DE RESULTADOS	135
5.- CONCLUSIONES.....	138
REFERENCIAS	141

RESUMEN

Para la primera parte del proyecto se prepararon dos materiales nanopartículas de ZnO (nanZnO) y un material compuesto (Ze-nanZnO), los dos materiales se prepararon por el método de precipitación química; sin embargo, el compuesto se realizó en presencia de zeolita natural. Los materiales se caracterizaron por difracción de rayos X (XRD), microscopía electrónica de barrido (SEM), microscopía electrónica de transmisión (TEM), espectroscopía infrarroja por transformación de Fourier (FT-IR), espectroscopía UV-Vis (UV-Vis) y área de superficie BET. Estos materiales fueron evaluados para la eliminación de tartrazina en solución acuosa, este colorante se usó porque se considera un contaminante peligroso. Todos los experimentos se realizaron en proceso por lotes. Se estudiaron los efectos de diferentes parámetros, como el tiempo de contacto, la concentración inicial de colorante, el pH, además de los parámetros termodinámicos, para determinar las mejores condiciones experimentales. El nanZnO muestra una mayor capacidad de adsorción que el compuesto Ze-nanZnO, sin embargo, la separación de las fases fue difícil cuando se usaron nanopartículas. Según los datos cinéticos, el mecanismo para el nanZnO es la fisisorción y para el compuesto Ze-nanZnO es la quimisorción. Los resultados muestran que esta es una técnica útil para la eliminación de colorante Tartrazina.

Para la segunda parte del proyecto se prepararon nuevamente y caracterizaron nanopartículas de ZnO (nanZnO) y un material compuesto de nanopartículas de ZnO sobre zeolita natural (Ze-nanZnO). Estos materiales se usaron para la eliminación de

tartrazina de soluciones acuosas mediante un proceso acoplado de adsorción-fotocatálisis. La adsorción usando nanZnO mostró una disminución rápida de la concentración de tartrazina y la adsorción usando el compuesto Ze-nanZnO fue más lenta. La degradación de la tartrazina mediante el uso de ambos materiales en presencia de luz ultravioleta parece ser un proceso altamente eficiente para ambos materiales, se observó una degradación de 87 y 81% para nanZnO y Ze- nanZnO respectivamente, aunque el primer material parece ser más eficiente que el segundo, este primer material es difícil de eliminar de la solución acuosa después del proceso. La mineralización se controló midiendo el carbono orgánico total a diferentes tiempos de contacto e irradiación. La degradación del colorante fue alta entre 85 y 90%, se observó una mayor degradación usando Ze-nanZnO como catalizador que nanZnO. Las especies "Lactuca sativa" sufrieron "baja toxicidad" cuando estuvieron en contacto con soluciones que contienen el colorante y toxicidad moderada cuando estuvieron en presencia de nanZnO.

INTRODUCCIÓN

En la actualidad los colorantes son usados en muchas áreas de la industria de alimentos, textil, caucho, papel, plásticos, colorantes entre otros (Zhang et al., 2016). Al desechar estas sustancias sobre cuerpos de agua causa graves consecuencias tanto sociales, económicas y ambientales, incluso cantidades tan pequeñas como de 1 mg/L son capaces de causar efectos negativos al medio ambiente (He et al., 2018). Los colorantes azoicos son el grupo de colorantes más frecuentemente vertidos a los efluentes de agua, se ha estimado que alrededor del mundo se producen millones de toneladas de colorantes sintéticos de los cuales la mitad de estos son colorantes azoicos (Sahnoun et al., 2018). La gran mayoría de colorantes azoicos y sus subproductos de degradación son altamente tóxicos y presentan efectos mutagénicos y cancerígenos que preocupan de manera alarmante, el colorante amarillo 5 (Tartrazina) fue elegido como colorante modelo ya que es altamente soluble en agua, difícil de degradarse de manera natural y usado en una gran cantidad de productos de consumo humano (Wawrzkievicz & Hubicki, 2009). Debido a la compleja estructura y su procedencia sintética los colorantes azoicos son difíciles de degradar, además de que su presencia en solución afecta la penetración de la luz en los cuerpos de agua dificultando el proceso de fotosíntesis afectando de manera directa a las plantas que allí habitan e indirectamente con ello a los animales que en estos existen (Wawrzkievicz & Hubicki, 2009).

La eliminación de colorantes de las aguas residuales se puede realizar por varias técnicas como son adsorción, precipitación, floculación, coagulación, intercambio iónico y separación con membranas especiales de los cuales la adsorción usando zeolitas naturales ha demostrado un buen desempeño (Pinedo & Solache, 2012).

Uno de los métodos más eficientes para la eliminación de colorantes azoicos de las aguas residuales que se ha reportado es la adsorción con zeolitas naturales y modificadas que son consideradas dentro del grupo de aluminosilicatos, las cuales resultan ser adsorbentes atractivos debido a su alta estabilidad mecánica y química además velocidad de adsorción que es relativamente rápida, cuentan con una gran área superficial sobre la cual existe una alta capacidad de intercambiar iones, son accesibles por sus bajos costos y facilidad de operación, además que como ventaja adicional no libera contaminantes secundarios que resulten dañinos al medio ambiente (Violet & Zeolite, 2017) .

Las zeolitas con microporos regulares son ampliamente usadas en la adsorción de metales, colorantes, tratamiento de drenajes ácidos, incluso en el tratamiento de licores radiactivos provenientes de centrales nucleares, además de su uso en la industria petroquímica debido a su alta estabilidad térmica, fuerte acidez y selectividad (Van Speybroeck et al., 2015); sin embargo, la presencia exclusiva de este tipo de poros sobre las zeolitas puede provocar la limitación de la adsorción, lo que conduce a una baja utilización de los sitios activos y una capacidad de adsorción deficiente. Además, en el caso de las moléculas grandes como los colorantes el diámetro de los poros de las zeolitas es inferior al tamaño molecular de los colorantes (Aysan et al., 2016).

Recientemente se han publicado varios artículos sobre la eliminación de colorantes utilizando adsorbentes como es el estudio de adsorción utilizando carbón activado usado como soporte para nanopartículas de ZnO sintetizadas por método hidrotermal en el cual utilizaron dos colorantes naranja G y Rodamina B obteniendo

altas capacidades de adsorción de 153.8 y 128.2 mg/g, respectivamente (Saini et al., 2017), otro estudio propone el material compuesto basado zeolita como soporte de TiO_2 para el uso en la remoción de sulfamonometoxina de aguas residuales de un efluente real emanado de la industria acuícola (Nomura et al., 2017). También se ha estudiado la adsorción de rojo de bromofenol en tres adsorbentes que incluyen nanopartículas de óxido de paladio, zinc y plata soportadas sobre carbón activado, una sola etapa en el proceso por lotes fue eficiente y adecuada para obtener una adsorción máxima de 143 mg/g, 200 mg/g y 250 mg/g, respectivamente (Ghaedi et al., 2015a). Incluso se han sintetizado materiales compuestos de zeolita y ZnO dopados con metales de transición por el método de coprecipitación de los cuales se reportó un aumento considerable en el área superficial, además de que la adsorción de estos materiales sobre colorante azul de metileno se incrementó con el aumento de la cantidad de ZnO los datos experimentales se ajustaron al modelo cinético de pseudo-segundo-orden, los datos de isoterma de adsorción de ajustaron de mejor manera a modelo de Freundlich (Goes et al., 1998). Aunque todos estos materiales muestran una aceptable eficiencia se necesitan adsorbentes económicos y mucho más eficientes. Este estudio se enfocó en la remoción de colorante utilizando nanopartículas de ZnO y un material compuesto de zeolita natural y nanopartículas de ZnO, específicamente se realizó la síntesis de nanopartículas de óxido de zinc mediante el método de precipitación química, las nanopartículas fueron soportadas sobre zeolita natural para posteriormente evaluar el mecanismo de adsorción. Además, en el presente trabajo, se evaluó la capacidad de remoción comparando para nanopartículas de óxido de zinc y nanopartículas de óxido de zinc soportadas sobre zeolitas naturales. Con la finalidad de aprovechar las ventajas de las zeolitas y por consiguiente superar las limitaciones de capacidades de adsorción relativamente bajas mencionadas anteriormente, se obtuvo un compósito basado en nanopartículas de óxido de zinc soportadas sobre zeolita natural para su posterior

utilización en la remoción del colorante azoico amarillo 5 (Tartrazina) y su evaluación de un proceso acoplado de adsorción-fotocatálisis.

Aunque la adsorción es un método ampliamente explotado para el tratamiento de efluentes que contienen colorantes, transfiere el contaminante de la fase acuosa a la sólida por lo tanto conduciendo a la contaminación secundaria (Kant et al., 2014). Por otro lado, la fotocatalisis es un proceso de oxidación avanzada puede ofrecer la eliminación del colorante remanente y además siendo un proceso en el interfaz, puede eliminar colorante que se mantiene en la superficie del adsorbente (Liang et al., 2016).

1. - ANTECEDENTES

1.- ANTECEDENTES

1.1.- ZEOLITAS

Las zeolitas son los materiales microporosos más conocidos, según el origen se clasifican en naturales y artificiales. La característica más importante de estos materiales es la existencia de un sistema de microporos como parte de su estructura tridimensional. Los poros pueden tener diámetros que oscilan entre 2 a 20 Å lo cual les confiere a estos materiales propiedades de tamices moleculares en procesos de separación y catálisis.

Las zeolitas se encuentran naturalmente formando parte de yacimientos de origen ígneos y en menor proporción se encuentran los yacimientos sedimentarios; sin embargo, son los que cuentan con un contenido de zeolita más abundante, otro aspecto importante es que los yacimientos sedimentarios cuentan con una relativa alta pureza de fases zeolíticas en su estructura (García Franco et al., 2018).

Las zeolitas se conocen tradicionalmente como una familia de aluminosilicatos de marco abierto. Las celdas de las zeolitas se construyen a partir de tetraedros interconectados, que comprenden átomos de aluminio, silicio y oxígeno diferentes formas de conexión de tetraedros conducen a una diversidad de tipos de estructuras de zeolita basadas en varias composiciones. Hasta la fecha se han identificado 235 tipos distintos de zeolita tanto naturales o sintéticas, a cada una de las cuales se le ha asignado un código de tres letras según la Asociación Internacional de Zeolitas (Figura 1). La estructura cristalina de la zeolita está construida a partir de $[AlO_4]^{5-}$ y $[SiO_4]^{4-}$ de tal manera que los cuatro átomos de oxígeno ubicados en las esquinas de cada tetraedro se comparten con los cristales tetraédricos adyacentes, como se muestra en la Figura 2 (Y. Li et al., 2017). En las estructuras de las zeolitas, algunos

de los cationes de Si^{4+} se reemplazan por Al^{3+} , dando lugar a una deficiencia de carga positiva. La carga desarrollada se equilibra con la presencia de carga individual y/o doble cationes, como el sodio (Na^+), potasio (K^+), calcio (Ca^{2+}) y magnesio (Mg^{2+}). La fórmula general de una zeolita es $\text{M}_{e2/n}\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{SiO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ (*Basics of Zeolites*, n.d.), donde, M_e es cualquier átomo de metal alcalino o alcalinotérreo, n es la carga en ese átomo, x es el número de tetraedros de Si, y el número de moléculas de agua varían de 2 a 7. Las celdas de las zeolitas se pueden descomponer en anillos de diferentes tamaños, que corresponden al poro. Según sus ventanas de poros más grandes, Las zeolitas se pueden clasificar en poros pequeños (8 anillos), poros medios (anillos 10) y zeolitas de poros grandes (12 anillos) y de poros extragrandes (> 12 anillos). Las cargas negativas de las celdas de zeolita generalmente son compensadas por cationes que pueden ser intercambiados por otros cationes (Nizami et al., 2016).

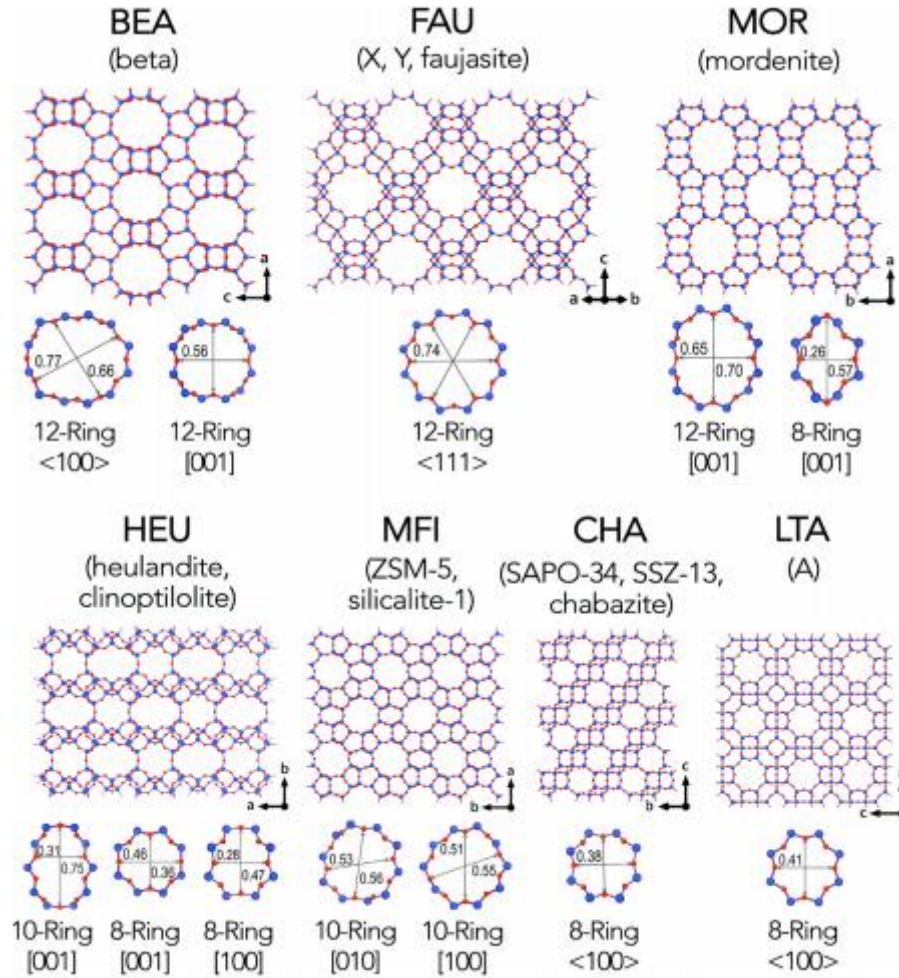


Figura 1. Para cada tipo de celda, el código de tres letras fue asignado por la Asociación Internacional de Zeolitas, que pertenecen al tipo de celda correspondiente. Las esferas azules indican átomos de Al o Si, y las esferas rojas representan átomos de oxígeno. También se da el tamaño del anillo (en nm) y las direcciones de los poros.

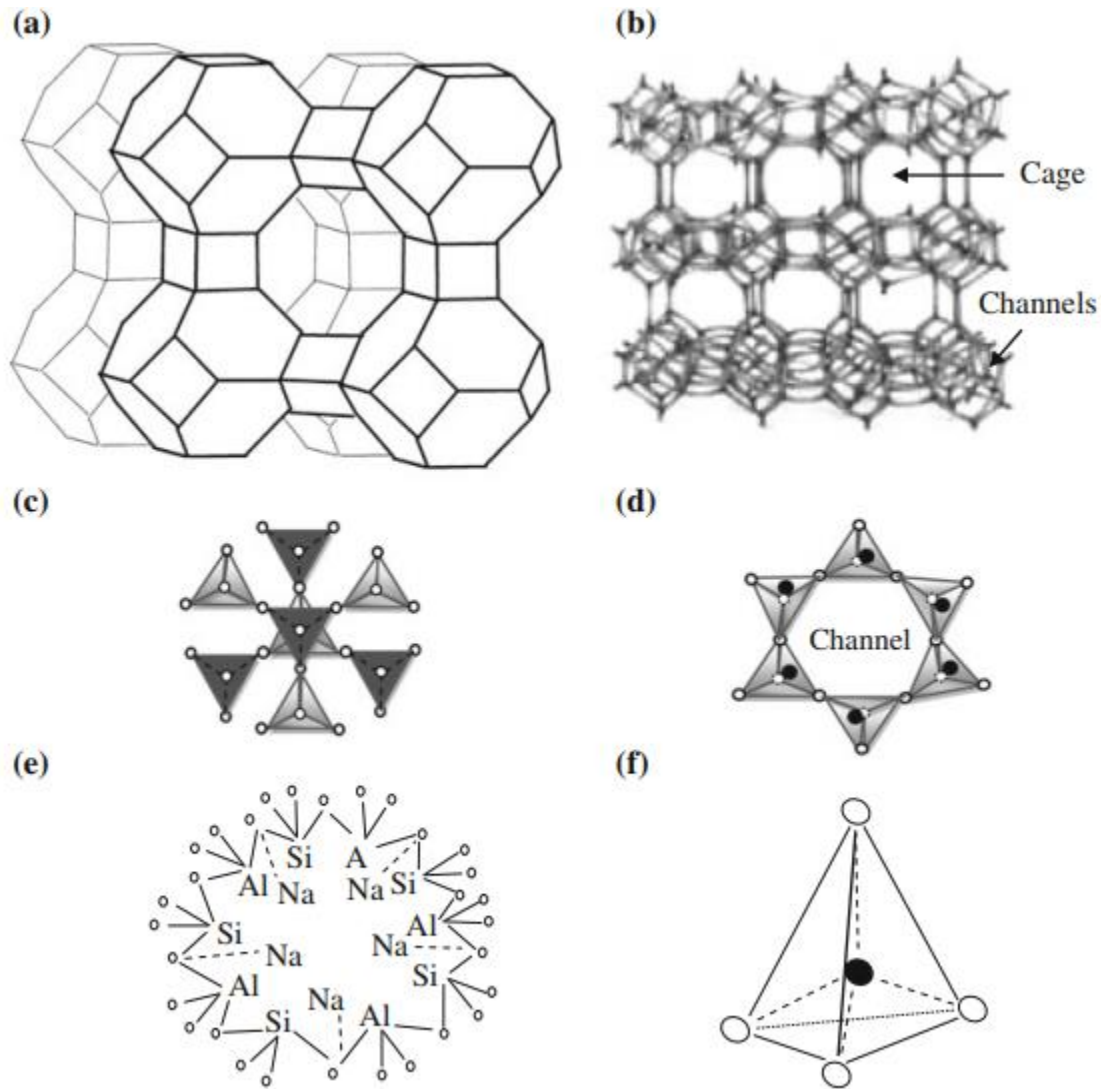


Figura 2. Estructura cristalina de zeolita 2a) y 2b) estructura zeolita típica mostrando jaulas tridimensionales y canales 2c) Estructura de tectosilicato básico de zeolita 2d) estructura de tetraedro de anillo único. 2e) Anillo de zeolita sódica y 2f) Vista tridimensional de un tetraedro con átomos de Si o Al ubicados centralmente.

De una gran variedad de minerales zeolíticos existentes, la clinoptilolita es la zeolita más abundante en suelos y sedimentos, más abundante en yacimientos en México y usada en el presente trabajo. La estructura clinoptilolita es un mineral zeolítico de la familia de la heulandita, son materiales muy porosos. La composición química de

la serie heulandita-clinoptilolita tiene cambios característicos (Tabla 1) en la relación silicio y aluminio. Existen especies de baja sílice enriquecidas con calcio en cambio las de alto contenido de sílice están enriquecidas con K, Na y Mg (Rojas-Pavón et al., 2015).

PROPIEDADES	HEULANDITA		CLINOPTILOLITA	
	ALTA SÍLICE		BAJA SÍLICE (Ca)	
Si/Al	2.7-3.5	3.5-4.0	4.0-4.5	4.5-5.5
Ca :Na :K	Ca >>Na > K	Ca >Na ≥K	Ca >Na ≤K	Ca <Na <, >K
	METAHEULANDITA B			
FORMACIÓN, °C	200	250	300	700
DESCOMPOSICIÓN, °C	350	400	450-550	750
ESTABILIDAD A 20 °C	días	minutos	no encontrado	
MESES A AÑOS				
DTA,	200 y 340 °C		160 °C	
EFFECTOS				
ENDOTÉRMICOS				
INDICE DE REFRACCIÓN	1.507-1.496		1.490-1.478	
PROMEDIO				
	α → b		β → b	
	CAMBIO DE TEMPERATURA DURANTE LA DESHIDRATACIÓN*			
CON H₂O	+	-	+	+
CON CH₃OH	-	-	+	+
v, cm⁻¹	1035	1050	1065	1075

Tabla 1.- Nomenclatura y propiedades de la serie heulandita-clinoptilolita

La clinoptilolita está constituida por celdas elementales de tetraedros de aluminio y silicio. Clinoptilolita tiene algunos cationes intercambiables tales como Na⁺, K⁺, Ca²⁺ y Mg²⁺ (Tsitsishvilli et al., 1992). Tales cationes dan una alta capacidad del intercambio catiónico a la clinoptilolita, por lo tanto, pueden ser intercambiados por los cationes orgánicos e inorgánicos (Bullent et al., 2004)

En la estructura clinoptilolita la ocupación simultánea de sitios de cationes adyacentes está prohibido. El máximo número de cationes en la celda es 6 y es válido para todas las muestras naturales. El grado de ocupación de los sitios catiónicos posibles en diferentes muestras naturales varía entre 70 y 98% que interesante para

el análisis del comportamiento cinético del intercambio iónico. En cuanto a los iones de intercambio, éstos ocupan primero los sitios catiónicos dependiendo de su radio y si estos sitios son suficientes, los cationes pueden ocupar también (Rojas-Pavón et al., 2015)(Rojas-Pavón et al., 2015)(Rojas-Pavón et al., 2015) sitios de moléculas de agua (Rojas-Pavón et al., 2015) Figura 3.

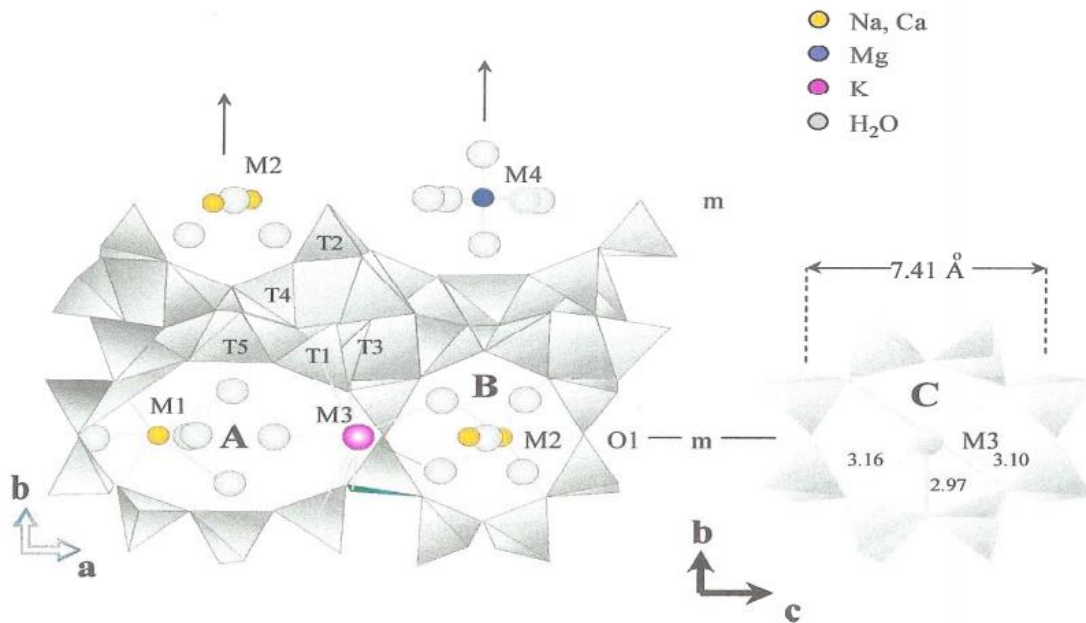


Figura 3. Estructura de clinoptilolita-heulandita

1.2.- OXIDO DE ZINC (ZnO)

ZnO es un miembro importante del grupo de semiconductores de band gap directo (El electrón sólo necesita ganar energía igual al ancho de banda prohibida para pasar de la banda de valencia a la banda de conducción), presenta un band gap de 3.37 eV, ha sido objeto de atención en la óptica y electrónica debido a su propiedad semiconductor, piezoeléctrica y piroeléctrica (Tsoncheva et al., 2006). Las

nanoestructuras de ZnO poseen varias ventajas únicas tales como una alta superficie específica, estabilidad química y actividad electroquímica.

El ZnO en su forma cristalina de wurzita tiene una estructura hexagonal como se observa en la Figura 3. Los parámetros de red para esta estructura son $a= 0.3296$ y $c=0.5206$ nm. Su estructura se puede describir como una serie de planos alternados que se componen por iones de oxígeno (O^{2-}) y iones de zinc (Zn^{2+}) que son alternados en el eje c. Dicha estructura tetraédrica coordinada es lo que les da baja simetría y que genera sus propiedades piroeléctricas y piezoeléctricas. La estructura de ZnO puede ser descrita como un compuesto basado en iones O^{2-} y Zn^{2+} tetraédricamente coordinados. En ZnO el zinc actúa como un aceptor de electrones y el oxígeno actúa como un donante de electrones. Por esta razón también puede ser utilizado como un material que puede ser aprovechado en la degradación de compuestos orgánicos (Saleh, 2018). Muchos semiconductores binarios del tipo II-VI cristalizan tanto en la estructura de blenda de zinc como en wurzita hexagonal, en donde cada anión se encuentra rodeado de cuatro cationes en las esquinas de un tetraedro, y viceversa. Esta coordinación tetraédrica es la típica del enlace covalente con hibridación sp^3 . Sin embargo, estos materiales también poseen un carácter sustancialmente iónico (Sakthivel et al., 2018). Las estructuras cristalinas que presenta el ZnO son wurzita, blenda de zinc y sal de roca, que se muestran en la Figura 3. En condiciones ambientales normales la fase más estable es la estructura tipo wurzita. La estructura de blenda de zinc puede ser obtenida creciendo el ZnO sobre sustratos con estructura cristalina cúbica, y la estructura de sal de roca (ZnO) puede obtenerse a presiones relativamente altas (Özgür et al., 2005).

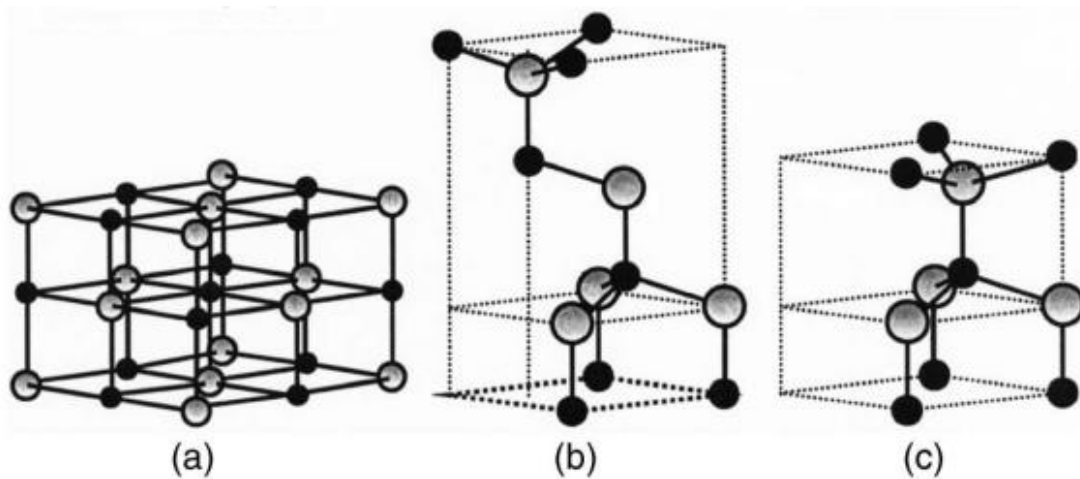


Figura 3. Representación de estructuras cristalinas de ZnO: a) cúbica sal de roca, b) blenda de zinc cúbica y c) wurtzita hexagonal. Las esferas sombreadas grises y negras denotan los átomos de O^{2-} y Zn^{2+} , respectivamente.

La estructura wurtzita tiene una celda unitaria hexagonal con dos parámetros de red, a y c, en la relación de $c/a = 8/3 = 1.633$ y pertenece al grupo espacial de C_{6v}^4 o $P6_3mc$. Una representación esquemática de la estructura wurtzítica ZnO se muestra en la Figura 4. La estructura está compuesta por un empaquetamiento cerrado hexagonal, cada uno consiste en un tipo de átomo desplazado con respecto a entre sí a lo largo del triple del eje por la cantidad de $u = 3/8 = 0.375$ en una estructura de wurtzita ideal en coordenadas fraccionarias, el parámetro u se define como la longitud del enlace paralelo al eje c, en unidades de c.

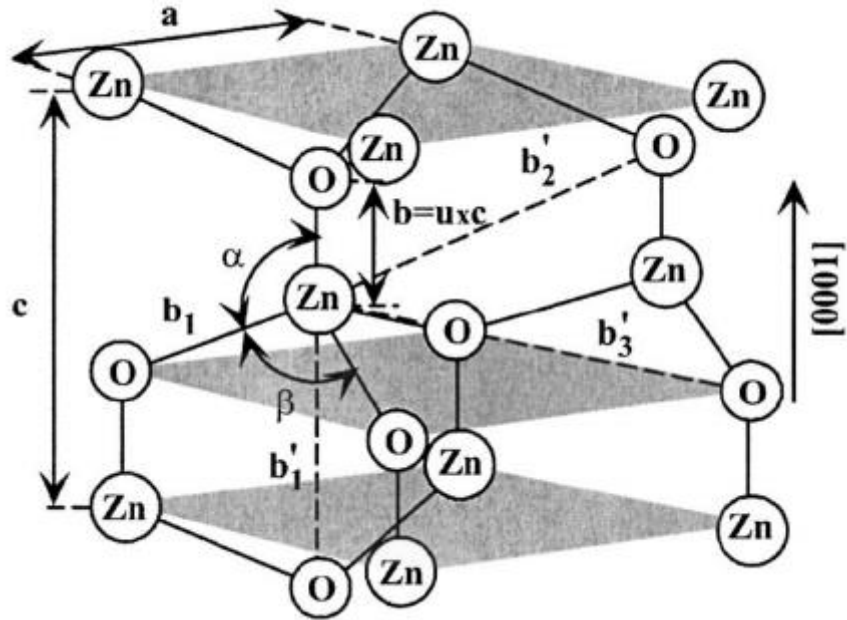


Figura 4. Representación esquemática de una estructura wurtzítica ZnO que tiene un plano basal y c en la dirección basal; u parámetro es expresado como la longitud del enlace o la distancia vecina más cercana b dividida por c (0.375 en cristal ideal), y 109.47° para α en un cristal ideal es el ángulo de enlace.

El ZnO muestra diversas propiedades que lo hacen un material de gran interés para la síntesis de nanopartículas y atractivo para muchas áreas, sus aplicaciones se extienden desde sensores de gas, celdas solares, sensores químicos, biosensores, cosméticos, almacenamiento, dispositivos ópticos y eléctricos entrega de fármacos y en los últimos años a sido aprovechado en la degradación de compuestos orgánicos (Yu et al., 2004).

1.3.- CONTAMINACION DEL AGUA

El agua es el recurso más preciado por los seres vivos, el requerimiento fisiológico básico de agua por persona es de 2.5 L/día; aunque la carga de trabajo y las

condiciones climáticas, pueden aumentar esta cantidad. En todo el país, se extraen anualmente más de 185,000 millones de metros cúbicos de aguas superficiales. El 61% se utiliza en la generación de energía hidroeléctrica, el 30% para riego, el 5% para la industria y solamente el 4% para el suministro de agua potable a las poblaciones. La cantidad de agua que no retorna a las corrientes es de 5.3×10^9 m³. De acuerdo a este balance, la generación de aguas residuales es de 2×10^9 m³ aproximadamente y proviene de desecho agrícola, industrial y doméstico. Las aguas residuales, industriales y domésticas son fácilmente captadas y conducidas a instalaciones para su tratamiento (AGUA, 2012).

Una de las características de las aguas residuales industriales es su gran heterogeneidad y esta depende del tipo de industrias implantadas en la zona, pudiendo variar su composición desde un agua residual orgánica, con un alto contenido en nutrientes hasta una gran variedad de compuestos químicos de diferentes características de composición, peso molecular, toxicidad y biodegradación lo que hace que sean muy difíciles de tratar (Ubay et al., 2008).

La contaminación del agua se relaciona con la cantidad de una sustancia contaminante y la cantidad de agua sobre la cual es liberada. Una pequeña cantidad de un químico tóxico puede tener poco impacto si se derrama en el océano. Sin embargo la cantidad equivalente de la sustancia química puede tener un impacto mucho mayor al ser arrojada en un lago o río, donde hay menos agua limpia para dispersarla (Xiong et al., 2019). Los colorantes están presentes en una gran variedad de aguas residuales industriales y pueden ser originados desde la industria textil, alimenticia y la fabricación de pinturas y fármacos. La industria textil requiere gran

cantidad de agua para sus procesos productivos, de 100 a 200L de agua son necesarios para producir un kilogramo de productos textiles (Tatiane et al., 2016). Los tratamientos de aguas residuales textiles convencionales involucran la coagulación química con sales de hierro o aluminio combinada con procesos biológicos o adsorción (Bansal & Verma, 2018). El proceso de coagulación es eficiente para la remoción de coloides y sólidos suspendidos; diferentes estudios reportan que este tipo de contaminantes representan alrededor de 50 % del total de un efluente textil (Gilpavas et al., 2019). Por lo tanto, se emplea generalmente como etapa de pretratamiento, de ahí que sea necesario efectuar un tratamiento posterior con el objeto de eliminar los contaminantes remanentes y satisfacer la legislación ambiental. Después del proceso de adsorción, los compuestos orgánicos remanentes en este tipo de efluentes son compuestos con estructuras aromáticas complejas y detergentes con alta solubilidad en agua, resistentes a la degradación mediante procesos biológicos (Hassan et al., 2018).

1.4.- AGUAS RESIDUALES

En general, las aguas residuales en México y en varias zonas del mundo son generadas por diferentes sectores industriales y deben ser tratadas antes de su descarga, con la finalidad de disminuir su impacto en el ambiente [NMX-AA-036-SCFI-2001], debido a la gran variedad de compuestos inorgánicos y orgánicos que se usan, ya sea de origen natural o sintético tienen el inconveniente de que algunos de ellos son muy estables y persistentes en el ambiente. Se estima que en México se producen 209 m³/s de aguas residuales urbanas de las cuales el 58% no reciben algún tipo de tratamiento antes de su vertido (CONAGUA, 2011). En 2015 se tenían

registradas 2029 plantas tratadoras en operación, teniendo como procesos predominantes a las lagunas de estabilización y los lodos activados.

Las aguas residuales contienen diversas sustancias de origen natural o artificial que pueden ser dañinas para el hombre, los animales, y el ambiente. Los constituyentes del agua residual municipal pueden clasificarse como:

A) Constituyentes convencionales. Se considera como convencionales aquellos constituyentes que sus concentraciones son expresadas en mg/L y que sirven de base para diseñar las plantas de tratamiento de aguas residuales. Están incluidos a los sólidos suspendidos totales, sólidos coloidales, amonio, nitrato, nitritos, fosfatos, compuestos bioquímicamente oxidables, compuestos químicamente oxidables, bacterias, protozoarios y virus.

B) Constituyentes no convencionales. Son aquellos constituyentes que pueden ser removidos o reducidos usando procesos de tratamiento avanzado. Se incluye a los compuestos orgánicos refractarios, compuestos orgánicos volátiles, surfactantes, metales, sólidos disueltos totales.

C) Contaminantes emergentes. Son la clase de compuestos cuyas concentraciones se expresan en $\mu\text{g/L}$ o mg/L , rangos en que pueden presentar un problema a largo plazo para la salud humana y ambiental. Algunos de estos compuestos pueden no ser removidos eficientemente con tratamientos convencionales o avanzados. Los más comunes son los fármacos prescritos y no prescritos, productos de limpieza para el hogar, antibióticos para uso del hombre y para animales, productos industriales, hormonas, esteroides, medicamentos endócrinos, etcétera (Gitis & Hankins, 2018).

1.5.- COLORANTES

Los colorantes son sustancias diseñadas para impregnar color a materiales tales como telas, papel, alimentos y algunos fármacos. Esto es posible ya que los colorantes pueden adherirse a estos tipos de materiales (Yagub et al., 2014). Los colorantes han sido utilizados por los seres humanos durante más de mil años para varias aplicaciones, en esa época antiguas los colorantes se producían generalmente en pequeña escala a partir de las materias naturales disponibles, tales como insectos o plantas y se conocen como tintes naturales. Sin embargo, el inconveniente con tintes naturales fue su variedad limitada, así como los tonos apagados que se desvanecen cuando se exponen a luz solar y lavado (Solís et al., 2012).

Existen muchos tipos de tintes sintéticos y se pueden clasificar en función de su composición química y también son clasificados por su aplicación o incluso por su solubilidad Tabla 2. (Rauf & Ashraf, 2012). Entre todos los tipos de colorantes, los colorantes azoicos son los colorantes de mayor producción con una tasa de producción del 70% (Clematis et al., 2018).

Clasificación Química	Clasificación de Uso
Azoicos	Ácidos
Antraquinónicos	Básicos
Heterocíclicos	Dispersos
Indigoides	Directos
Derivados de ftalocianina	Reactivos
Polimetínicos	a la Cuba

Estilbénicos	Sulfurosos
Sulfurosos	Azoicos sobre fibra
Trifenilmetánicos	Pigmentos

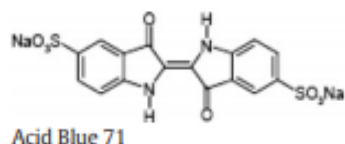
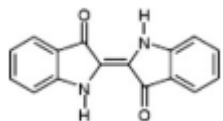
Tabla 1: Clasificación de los colorantes de acuerdo a su solubilidad.

Los colorantes sintéticos exhiben una considerable diversidad estructural Tabla 2. Los tintes empleados con frecuencia a escala industrial son los colorantes azo, antraquinona, azufre, indigoide, trifenilmetilo, ftalocianina y derivados, es de destacar que la mayoría de los colorantes sintéticos utilizados actualmente en la industria son derivados azoicos. Desafortunadamente, la cantidad exacta de colorantes producidos en el mundo no se conoce, pero se estima en más de 10,000 toneladas por año. Los datos exactos sobre la cantidad de colorantes descargados en el medio ambiente tampoco están disponibles. Los colorantes sintéticos pueden causar una considerable contaminación ambiental con graves factores de riesgo para la salud (Oros et al., 2004) .

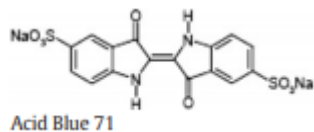
Tabla2.- Clasificación de los colorantes según la estructura química.

CLASE	CROMOFORO	ejemplo
Colorante azo		 Reactive Black 5
Colorantes de antraquinona		 Reactive Blue 4

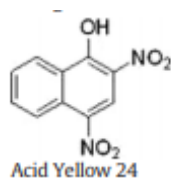
Colorantes indigoides



Colorantes nitrosos

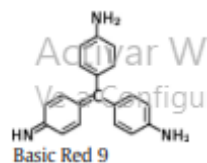
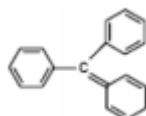


Colorantes nitros



Colorantes triarilmetano

de



1.5.1.-COLORANTES AZOICOS

Los colorantes azoicos forman parte de una familia de sustancias químicas orgánicas caracterizadas por la presencia de un grupo peculiar que contiene nitrógeno unido a anillos aromáticos (A. Ayati et al., 2016). Los colorantes azoicos constituyen el grupo más extenso, de todos los colorantes orgánicos disponibles en el mercado. La estructura química de este tipo de colorantes, se caracteriza por la presencia del grupo azo $-N=N-$. La fabricación de los colorantes azo tiene lugar mediante la diazotación de una arilamina primaria, obteniéndose la sal de diazonio. Para la diazotación, se emplea ácido nitroso, que se obtiene por disolución de nitrito sódico en agua y posterior adición de ácido clorhídrico, éste se hace reaccionar con una amina aromática o un compuesto alcohólico, con objeto de formar el colorante. Esta reacción es denominada de “acoplamiento” o “copulación”, se realiza en medio ácido en el caso de las aminas y en medio básico en el caso de alcoholes (Øllgaard et

al., 1998). El grupo azo característico de los colorantes azoicos, es susceptible de reducirse, dando lugar a la formación de aminas aromáticas. Algunas de estas arilaminas aromáticas, tienen potencial cancerígeno (M. Joshi et al., 2004).

Los colorantes azo se pueden dividir en clases según la presencia de uno o más enlaces azo ($-N=N-$) como monoazo, diazo y triazo, se encuentran en varias categorías, es decir, ácidos, básicos, directos, dispersos, azoicos y pigmentos (Konstantinou & Albanis, 2004a). Algunos colorantes azo y sus precursores son carcinógenos humanos, ya que forman aminas aromáticas tóxicas (Rawat et al., 2018). Por lo tanto, los colorantes azoicos se consideran contaminantes de alto impacto ambiental.

Las aguas residuales con colorantes provienen comúnmente de la industria textil, alimentaria y laboratorios, contienen múltiples sustancias orgánicas recalcitrantes y no biodegradables (Fatima et al., 2017), por lo que su descarga directa sobre los ecosistemas es una fuente de contaminación con alto impacto ambiental que puede inducir perturbaciones en la vida acuática. Adicionalmente, la mayoría de las sustancias que componen las aguas residuales con colorantes azoicos son poco fotolizables y poseen tiempos de vida media mayores a 2000 h cuando son expuestos a la luz solar (Ferrão, 2017). Las aguas residuales coloridas no sólo son resistentes a la oxidación biológica sino también a tratamientos químicos convencionales como la hidrólisis ácida o básica y aunque los tratamientos con adsorbentes como el carbón activado granular son eficientes para la remoción de contaminantes orgánicos, sin embargo muchas veces son costosos, no degradativos o únicamente transfieren el contaminante de una fase acuosa a una sólida, lo que demanda un tratamiento posterior (Sahel et al., 2014). Por lo tanto, es necesaria la aplicación de tratamientos que degraden los contaminantes. Recientemente, la aplicación de la fotocatalisis con

TiO₂ a colorantes, fármacos, fenoles, pesticidas y compuestos órganoclorados ha mostrado resultados promisorios, en los que el contaminante es transformado hasta CO₂ y H₂O (Solís-casados & Alcantara-cobos, 2016).

1.5.1.1.- AMARILLO 5 (TARTRAZINA)

El colorante tartrazina también conocido como E102 o FD&C Yellow 5 se muestra en la Tabla 3 es un derivado del alquitrán de hulla, colorante azoico: generalmente presente en medicamentos, productos alimenticios, cosméticos, bebidas gaseosas, budines instantáneos, mezclas para pasteles, natillas en polvo, sopas, salsas, helados, caramelos, chicle, mazapán, mermelada, gelatina, mostaza, yogur y muchos alimentos de conveniencia, es más barato que el betacaroteno y por lo tanto se utiliza como alternativa al betacaroteno para lograr un color similar. Además, se utiliza la Tartrazina soluble en agua en medicamentos especialmente carcasas de cápsulas medicinales, jarabes y productos cosméticos. Debido a su gran aplicabilidad en diversos procesos industriales y su naturaleza soluble en agua aumentan sus posibilidades de ser encontrado como contaminante en efluentes industriales, su presencia se puede considerar como una amenaza en los efluentes (Mittal et al., 2007). El contacto con este colorante puede provocar varios tipos de problemas de salud como la hipersensibilidad, efectos mutagénicos y carcinogénicos, alergia y asma, eczema de la piel y los efectos inmunosupresores (Banerjee & Chattopadhyaya, 2013).

Tabla 3. Características del colorante tartrazina.

Pico máximo de adsorción en Uv-vis (nm)	Fórmula molecular (g/mol)	Nombre comercial	Fórmula empírica	Fórmula estructural
428	534.385	Acid yellow 23	$C_{16}H_9N_4O_9$ S_2Na_3	

Se conocen varios métodos de tratamiento para la eliminación de tartrazina, con el fin de disminuir su impacto en el entorno, estos son adsorción, coagulación / floculación, fotocatalisis, ozonización, descomposición microbiana, oxidación por aire húmedo, sonoquímica y métodos electroquímicos. Entre estos métodos de eliminación de tartrazina, se ha reportado que la adsorción es el método más eficaz que proporciona resultados prometedores. Entre los materiales adsorbentes, uno de los más explorados es carbón activado. Sin embargo, su uso es limitado debido a su alto costo, por lo que se buscan materiales adsorbentes de bajo costo como alternativas al carbón activado. Muchos científicos han investigado la viabilidad de sustitutos como la cáscara de coco, cáscara de naranja, salvado de trigo, hojas de té etc. para la eliminación de colorante tartrazina en soluciones acuosas (Banerjee & Chattopadhyaya, 2013).

En varios trabajos se reporta que la degradación fotocatalítica de la tartrazina obedece a un pseudo primer-orden en su cinética de degradación y que dicha

degradación se produce principalmente en la superficie de las nanopartículas (Aoudjit et al., 2018).

1.6.- NANOTECNOLOGÍA

Se ha definido provisionalmente a la nanotecnología como toda tecnología relacionada con materiales, sistemas y procesos que operan a una escala de 100 nanómetros (nm) o menos. Los nanomateriales han sido definidos como aquellos que tienen una o más dimensiones que miden 100 nm o menos, o que tienen al menos una dimensión a esta escala que afecta el comportamiento y las propiedades de los materiales (Záyago-Lau & Foladori, 2010). En la actualidad, la definición de nanotecnología no se ha restringido al rango de las moléculas o átomos, se incluye el estudio de estructuras de un tamaño comprendido entre 1 y 100 nm. Se denomina nanoestructura a un objeto físico que presenta al menos una dimensión en escala nanométrica (Agarwal et al., 2019).

Las nanopartículas regularmente tienden a formar aglomerados para reducir su alto cociente superficie/volumen, es por ello que comúnmente se emplea un sustrato que incorpore en su matriz partículas de tamaño nanométrico. Para su aplicación tecnológica, se deben:

- i) Depositar sobre un sustrato o dispersar en soluciones con agentes antiaglomerantes para evitar los aglomerados de nanopartículas.
- ii) Desarrollar vías de protección con el fin de estabilizar químicamente las nanopartículas y evitar su degradación durante o después de su fabricación.

El recubrimiento de las nanopartículas puede ser realizado tanto con especies orgánicas, incluyendo surfactantes o polímeros, así como con aminas inorgánicas. En la mayoría de estos sistemas heteroestructurados, no sólo ha permitido estabilizar las nanopartículas, sino que la combinación de más de un material, ha permitido obtener nuevas propiedades e incluso, la funcionalización de dichos sistemas, de este modo, se altera la naturaleza de la matriz, influyendo en las propiedades finales del sistema global (Brar et al., 2010).

La fabricación y el estudio de las propiedades de nanopartículas metálicas es una de las líneas de trabajo más importantes en nanociencia. Dentro de sus posibilidades tecnológicas, se incluyen ejemplos como terapia médica, tecnología de almacenamiento de datos, biosensores u optoelectrónica. El uso combinando de las nanopartículas metálicas con sustratos, denominados composites, ha permitido fabricar nuevos materiales con las propiedades deseadas (Yousefi et al., 2011).

Las nanopartículas basadas en óxidos metálicos se utilizan ampliamente en celdas solares, pinturas, recubrimientos, cosméticos, filtros solares y remediación ambiental. Esto es debido a sus propiedades fisicoquímicas, estabilidad, reactividad y propiedades fotoquímicas. Algunos óxidos metálicos tienen aplicaciones más específicas y se usan como biosensores para diagnósticos clínicos, administración de fármacos, sensores químicos y en ocasiones como agentes transfectantes de ADN o agentes terapéuticos para enfermedades priónicas (Sengul & Asmatulu, 2020). En el presente trabajo se usó ZnO nanoparticulado para remediación ambiental, por sus propiedades fisicoquímicas de estabilidad, reactividad y fotoquímicas.

1.6.1.- USOS Y APLICACIONES DE LOS NANOMATERIALES

En la actualidad el inventario de productos para el consumo indica que hay 1317 productos que contienen nanomateriales. Las principales aplicaciones se muestran en la Figura 5 (Khan et al., 2019).



Figura 5. Principales aplicaciones de la nanotecnología (Prabhu et al., 2018)

Productos para la electrónica, la informática, la industria textil, la industria alimentaria, en medicina, etc. En concreto, en la industria alimentaria la nanotecnología tiene su aplicación en áreas como la calidad y seguridad alimentaria, el desarrollo de nuevos alimentos. Se espera que las aplicaciones de la nanotecnología proporcionen beneficios al sector alimentario, entre ellos, un menor

uso de grasas, nuevos sabores y texturas, así como mejoras en la absorción de nutrientes y en el envasado (Weir et al., 2012).

1.6.2.- EFECTOS NOCIVOS DE LAS NANOPARTÍCULAS

Los efectos nocivos de los nanomateriales y nanopartículas se han estudiado en diferentes sistemas biológicos, tanto en cultivos celulares y en diferentes organismos, que incluyen roedores, seres humanos y especies acuáticas, tales como el pez cebra, pez gato, algas y los macrófagos. El carbón y los nanomateriales metálicos y óxidos metálicos son algunos de los tipos más utilizados en ingeniería de los nanomateriales, nanopartículas de oro (Nano-Au), nanopartículas de plata (nano-Ag), nano-cobre, nano-aluminio, nano níquel, nano-cobalto y otras nanopartículas, también han sido ampliamente estudiadas. Las nanopartículas metálicas son materiales industriales importantes que son ampliamente utilizadas como aditivos en productos cosméticos, farmacéuticos y colorantes alimenticios. La piel puede ser expuesta a nanopartículas sólidas mediante la aplicación de lociones o cremas que contienen nano-TiO₂ o nano-ZnO como componente protector solar o materiales fibrosos recubiertos de sustancias a nanoescala para el agua o propiedades antimanchas. Además de la exposición debido al uso de productos de consumo, fabricación y uso de nanopartículas, inevitablemente conduce a un aumento en exposición ambiental a este tipo de estructuras nanopartículadas, la presencia de nanopartículas puede proceder de diversas fuentes como se muestra en la Figura 6 (Houdeau et al., 2018).

LIBERACIÓN DE NANOPARTÍCULAS AL MEDIO AMBIENTE		
NATURAL	ACCIDENTAL	INTENCIONAL
Fuego forestal	Emisiones de vehículos	Ingeniería de nanopartículas en varias aplicaciones industriales

Erupción volcánica	Carbón/petróleo/gas de calderas	Remediación de aguas subterráneas
Polvo mineral de desierto	Pilas de combustibles	Suministro de medicamentos
Erosión del suelo por viento y/o agua	Diversos procesos industriales	Diagnóstico e imágenes biomédicas

Figura 6. Fuentes comunes de nanopartículas en el medio ambiente.

La toxicidad de las nanopartículas de óxidos metálicos, tales como nano-TiO₂, nano-CuO, nano-CuZn, nano-Fe₃O₄, y nano-Fe₂O₃ demostraron tener alto grado de toxicidad en contacto con algunas especies biológicas (Majumdar & Botez, 2013) cada material presenta diferente toxicidad, que depende en gran manera de la vía de contacto; sin embargo, las más relevantes son vías de exposición oral, respiratoria y térmica como se muestra en la Figura 7.



Figura 7. Principales vías de exposición del cuerpo humano a nanopartículas (Majumdar & Botez, 2013).

En recientes estudios se ha comparado la toxicidad de tres óxidos metálicos, nanoCuO, nano-CdO y nano-TiO₂ y se encontró que el Nano-CuO demostró ser el más potente en parámetros de citotoxicidad y daño en el ADN, dando lugar a la formación de 8-hidroxi-20-desoxyguanosina (8-OHdG), mientras que el nano-TiO₂ fue menos potente, sin inducir un nivel significativo de 8-OHdG. Por otro lado, la producción de nanotubos de carbono (CNT) y el óxido de grafeno se están convirtiendo en materiales de importancia comercial. En algunas condiciones experimentales, los investigadores han encontrado que los CNT y óxido de grafeno son potencialmente tóxicos (S. Kim et al., 2012). Estudios previos reportan que las nanopartículas de ZnO y Cu elemental tienen la capacidad de disminuir la actividad metanogénica de microorganismos presentes en lodos activados (Aravantinou et al., 2015). Recientemente se han estudiado de manera intensa, así como los mecanismos subyacentes a la toxicidad de los nanomateriales. Un mecanismo importante de nanotoxicidad es la generación de especies reactivas de oxígeno (ERO's), resultando en la formación posterior de estrés oxidativo en tejidos (Carlson et al., 2008). Este trabajo se enfoca en particular en la toxicidad de nanopartículas de óxido de zinc sobre la especie *Lactuca sativa*. Las nanopartículas son desechadas al ambiente y abundan en el agua residual, pero su fitotoxicidad es poco conocida, uno de los objetivos de esta investigación fue evaluar la respuesta fisiológica de la especie *Lactuca sativa* a la presencia de nanopartículas de ZnO y diferentes soluciones después del tratamiento.

1.6.3.- FACTORES QUE AFECTAN A LA TOXICIDAD INTRÍNSECA DE LAS NANOPARTÍCULAS

Investigaciones previas sugieren que existen diversas propiedades físico-químicas de las nanopartículas que están involucradas en su toxicidad intrínseca, como son:

TAMAÑO

El tamaño es una de las propiedades más importantes de las nanopartículas. Se ha destacado una publicación donde los estudios han mostrado que la toxicidad de las nanopartículas de Ag depende de su tamaño. Además, el tamaño de las nanopartículas de Ag también influye en la distribución tisular, en la penetración dermal e intestinal y en la captación celular de mamíferos. En general, mayores efectos tóxicos han sido observados con las nanopartículas más pequeñas (Chithrani et al., 2006).

SUPERFICIE ESPECÍFICA

El tamaño y la superficie específica de las nanopartículas están en estrecha relación, ya que conforme disminuye el tamaño de las nanopartículas la superficie específica aumenta dejando un mayor número de átomos expuestos en la superficie, que estarán disponibles para las reacciones redox, reacciones fotoquímicas y para interacciones fisicoquímicas con las células. Además, también puede fomentar la disolución de los materiales, y por tanto dar lugar a liberación de iones, que son potencialmente tóxicos. Se menciona que si las nanopartículas se almacenan en estado seco, no se disolverán, esto afecta la toxicidad de las nanopartículas de plata funcionalizadas debido a problemas de redispersión de las nanopartículas, lo cual deriva en disminución de la toxicidad (Epple, 2010).

ESTADO DE AGLOMERACIÓN

La estabilidad de las nanopartículas también influye en la toxicidad. Las nanopartículas tienen una tendencia natural a formar aglomerados o agregados. Los aglomerados son grupos de partículas unidas mediante fuerzas relativamente débiles de tipo Van der Waals, electrostáticas o de tensión superficial, que pueden redispersarse por medios mecánicos. Mientras que los agregados son grupos de partículas fuertemente asociadas cuya

redispersión por medios mecánicos no resulta fácil. Estos dos fenómenos pueden cambiar el lugar de depósito de las nanopartículas en el organismo, ya que un agregado o aglomerado de nanopartículas se depositan en unas zonas u otras debido al distinto diámetro hidrodinámico. Además, también modifica la toxicidad, ya que al ser una estructura relativamente compacta, el área superficial es menor y por tanto la toxicidad también será menor (Complutense & Veterinarias, 2013).

MORFOLOGÍA

La forma también influye en la toxicidad de las nanopartículas. Se ha comprobado en estudios de nanopartículas de plata que las morfologías de triángulo truncado son más tóxicas que las morfologías esféricas y alargadas, ya que contienen más caras y por tanto son más reactivas. Siendo las morfologías esféricas las que presentan menor toxicidad. En resumen las nanopartículas con diferente morfología causan diversas reacciones a nivel celular por ejemplo nanopartículas de plata con morfología triangular causan disfunción mitocondrial por consiguiente generación de especies reactivas de oxígeno y reducción potencial de membrana mitocondrial, mientras que en estudios preliminares sugieren que nanopartículas de plata en forma esférica no generan respuesta tóxica (Hussain, 2005).

SOLUBILIDAD

La solubilidad en fluidos biológicos (diferentes pH, o presencia de sales) es otro parámetro importante. Cuando las nanopartículas se disuelven pierden su estructura de nanopartícula y las propiedades toxicológicas específicas de estas, siguiendo entonces consideraciones toxicológicas similares a las de otro contaminante con efectos sistémicos. La liberación de nanopartículas requiere más investigaciones, ya que todavía es difícil de interpretar si la toxicidad observada de las nanopartículas es debido a la liberación de iones.

1.7.- EVALUACIÓN DEL EFECTO TOXICO

El zinc es un micronutriente esencial para varios procesos celulares y es necesario para los animales y el crecimiento de las plantas. En particular, el Zn sirve como un cofactor para reacciones enzimáticas implicadas en el metabolismo de hidratos de carbono y de energía, transferencia de energía, la síntesis de proteínas, plegamiento de proteínas, y la regulación de la expresión génica; sin embargo, a concentraciones más altas, el Zn es tóxico para las plantas (Salgueiro et al., 2000). La respuesta primaria de toxicidad al Zn es la inhibición del crecimiento y se caracteriza por la reducción de crecimiento de las raíces, el compactamiento de la raíz, y el deterioro de las células. El Zn tiene una alta similitud química con el Fe y Mg y puede sustituir a estos dos iones metálicos en los sitios activos de enzimas y de ese modo interferir con las funciones celulares. La toxicidad de zinc se ha reportado en plantas como *A. thaliana*, *Beta vulgaris* (betabel), *Populus euramericana* (Álamos negros) y *Noccaea caerulea* (Sagardoy et al., 2009).

Estudios han mostrado que los iones en solución de Zn^{2+} liberados de las nanopartículas de ZnO fueron altamente tóxicos para organismos acuáticos. Por lo tanto, la disociación de nanopartículas de ZnO causó la interrupción de la homeostasis celular, lisosomal, daño mitocondrial y la muerte celular. En otro estudio también se determinó que la disolución tiene un papel importante en la citotoxicidad inducida por ZnO (Fu et al., 2014).

Las nanopartículas son desechadas al ambiente y abundan en aguas residuales, pero su fitotoxicidad es poco conocida, Las partículas de óxido metálico más comunes son las nanopartículas de óxido de titanio (TiO_2) y de óxido de zinc (ZnO) y son las más usadas en la industria farmacéutica (Y. Huang et al., 2013). Para evaluar el impacto de la exposición a nanopartículas en la salud humana es necesario detectar y monitorear nanomateriales en el aire, agua y suelo, lo cual requiere de varios tipos de estudios (Minetto et al., 2016). El mecanismo por el cual un nanomaterial puede ser tóxico y alterar los sistemas biológicos, depende de su tamaño, composición, forma, y propiedades superficiales (Ma et al., 2013).

La toxicidad de un contaminante a organismos vivos está influenciada por su solubilidad en agua, la unión específica a un sitio biológico y su morfología. Los efectos tóxicos de un contaminante como nanopartículas están definidos por cambios en la funcionalidad o cambios morfológicos en el cuerpo humano, a consecuencia de la ingesta, inhalación y absorción o introducción a través de un agente biológico (Teng et al., 2019).

1.7.1.- ORGANISMO DE PRUEBA LECHUGA (*Lactuca sativa*)

La lechuga "*Lactuca sativa*" es una planta hortaliza empleada en la dieta humana, para su desarrollo necesita de diferentes nutrientes y minerales, los cuales pueden ser absorbidos directamente del suelo o mediante cultivos en hidroponía (Cruz Mendoza, 2016). La producción de cultivos en invernadero suele acompañarse de tecnología hidropónica, en donde en vez de suelo se usa un sustrato y los fertilizantes que se agregan como una solución nutritiva junto con el riego; incluso en este sistema puede o no usarse un sustrato como soporte de las plantas. Con esta tecnología se puede favorecer el ambiente en que se desarrolla la raíz de las plantas y al mismo tiempo se minimizan los problemas que ocasiona un suelo, tales como la incidencia de plagas y enfermedades; y cambios desfavorables en sus propiedades físico-químicas.

Las variables evaluadas en un bioensayo, están definidas como índices de toxicidad y van desde 1 (fitotoxicidad máxima) hasta >0 (hormesis), fueron la germinación de semillas (SG) y el alargamiento de la raíz (ER) e hipocótilo (EH) de la plántula de lechuga parámetros resultan ser buenos indicadores de toxicidad utilizando las ecuaciones:

$$ER = \frac{(Rlong_{muestra(i)} - Rlong_{control})}{Rlong_{control}} \quad \text{Ecuación 1.1}$$

$$EH = \frac{(Hlong_{muestra(i)} - Hlong_{control})}{Hlong_{control}} \quad \text{Ecuación 1.2}$$

Donde:

$Relong_{muestra(i)}$ = Longitud promedio de la radícula para cada muestra (mm)

$Helong_{muestra(i)}$ = Longitud promedio del hipocótilo para cada muestra (mm)

$Relong_{control}$ = Longitud promedio de la radícula para el control negativo (mm)

$Helong_{control}$ = Longitud promedio del hipocótilo para el control negativo (mm)

1.8.- PROCESO DE ADSORCIÓN

El término adsorción se refiere a la acumulación de una sustancia en el interfaz entre dos fases (interfaz líquido-sólido o gas-sólido). La sustancia que se acumula en la interfaz se llama adsorbato y el sólido en el que se produce la adsorción es el adsorbente. La adsorción se puede clasificar en dos tipos: adsorción química y adsorción física. Se entiende a la adsorción química o quimisorción como la formación de fuertes asociaciones químicas entre moléculas o iones de adsorbato a la superficie del adsorbente, que generalmente se debe a el intercambio de electrones, y por lo que la adsorción química en general es irreversible. La adsorción física o fisorción se caracteriza por enlaces intraparticulares débiles de van der Waals entre adsorbato y adsorbente y, por lo tanto, reversibles en la mayoría de los casos. Las principales fuerzas físicas que intervienen en la adsorción son las fuerzas de van der Waals, los enlaces de hidrógeno, la polaridad, la interacción dipolo-dipolo (Aljeboree et al., 2014). Este proceso proporciona una alternativa atractiva para el tratamiento de aguas contaminadas, especialmente si el adsorbente es de bajo costo y no requiere de tratamiento previo adicional antes de su aplicación. En cuanto a los fines de remediación ambiental, las técnicas de adsorción se usan ampliamente para eliminar ciertas clases de contaminantes químicos de las aguas, especialmente aquellos que prácticamente no se ven afectados por las aguas residuales biológicas convencionales (El-aila et al., 2011). Se ha encontrado que la adsorción es superior a otras técnicas en términos de flexibilidad y simplicidad de diseño, costo inicial,

insensibilidad a los contaminantes tóxicos y facilidad de operación. Además de que no produce sustancias nocivas. Factores que influyen en la eficiencia de adsorción incluye la interacción adsorbato-adsorbente, área de superficie del adsorbente, relación de adsorbente a adsorbato, tamaño de partícula del adsorbente, temperatura, pH y tiempo de contacto (Jiang et al., 2019).

1.7.1.- CINÉTICA DE ADSORCIÓN

El estudio de la cinética de adsorción es importante ya que permite determinar el mecanismo de reacción. Es importante para determinar el tiempo en el que el adsorbato será removido de la solución acuosa. La cinética de adsorción está controlada por las siguientes etapas:

Transporte externo: Es el transporte de la masa por difusión de las moléculas del adsorbato desde la fase fluida de la superficie del sólido lo mismo sucede de manera inversa.

Transporte interno: El transporte del adsorbato en el interior de la partícula, por migración de las moléculas de la superficie externa del adsorbente, hacia la superficie dentro de los poros y/o por difusión de las moléculas del adsorbato a través de los poros de la partícula (N. Flores-Alamo, M. J. Solache-Ríos, R.M. Gómez-Espinosa, 2000).

Proceso de adsorción: Las moléculas en los poros son adsorbidas de la solución a la fase sólida, esta etapa suele ser bastante rápida comparada con las dos primeras etapas; se asume el equilibrio local entre las dos fases (Rafatullah et al., 2010).

La aplicación del modelo cinético sólo depende de la concentración inicial y final de las soluciones a diferentes intervalos de tiempo. Existen modelos matemáticos empíricos que se usan para la obtención de parámetros cinéticos que son útiles para obtener información

importante del proceso. Con la finalidad de comprender el mecanismo de adsorción se utilizaron los modelos de pseudo-primer orden, segundo orden y pseudo-segundo orden para ajustar los datos experimentales.

1.7.1.1.- MODELO DE PSEUDO-PRIMER ORDEN

En el modelo de pseudo-primer orden la velocidad de sorción es proporcional a la concentración del material a adsorber. Si el proceso de adsorción sigue una cinética de primer orden, las constantes de sorción de este modelo se obtienen por medio de la ecuación 1.3, conocida como ecuación de Lagergren (Kamari et al., 2009). Este modelo, es de aplicación general en procesos de fisorción.

$$q_t = q_e \cdot (1 - e^{-k \cdot t}) \quad \text{Ecuación 1.3}$$

donde:

q_t y q_e = cantidad de colorante adsorbido en el equilibrio y en el tiempo t respectivamente.

k = constante de adsorción de pseudo-primer orden (h^{-1}).

1.7.1.2.- MODELO DE SEGUNDO ORDEN O ELOVICH

Este modelo ha sido usado comúnmente en cinéticas de quimisorción de gases sobre sólidos. Sin embargo, algunas investigaciones han aplicado este modelo a un sistema de sorción del tipo líquido – sólido (Gutiérrez-Segura et al., 2009). Este modelo se representa por la siguiente ecuación:

$$q_t = \frac{1}{b}(1 - abt)$$

Ecuación 1.4

donde:

q_t = Cantidad de colorante adsorbido a un tiempo t

a = Constante de sorción (mg g^{-1})

b = Constante de desorción (g mg^{-1})

1.7.1.3.- MODELO DE PSEUDO-SEGUNDO ORDEN O HO MCKAY

En el modelo de pseudo-segundo orden, la constante de velocidad de sorción de pseudo-segundo orden se obtiene de la siguiente ecuación. Este modelo se ajusta generalmente en procesos de quimisorción (Kamari et al., 2009).

$$q_t = \frac{q_e^2 K_2 t}{1 + K_2 \cdot q_e t}$$

Ecuación 1.5

donde:

K_2 = Constante de pseudo – segundo orden ($\text{g mg}^{-1}\text{h}^{-1}$)

q_e = Cantidad de contaminante retenido al equilibrio (mg g^{-1})

q_t = Cantidad de contaminante retenido a un tiempo t (mg g^{-1})

1.7.1.4.- MODELO DE DIFUSIÓN INTRAPARTÍCULA

El modelo cinético de difusión intraparticular diseñado por Weber y Morris (1963) es, como su nombre indica, un modelo cinético basado en la difusión del adsorbato hasta penetrar en el adsorbente. La ecuación 1.4 de Weber y Morris es la que rige el proceso. Según Weber y Morris, si la difusión intraparticular es el paso limitante de velocidad del proceso, la representación gráfica del adsorbato retenido frente a la raíz cuadrada del tiempo de

contacto debería dar una línea recta, que pasará por el origen de coordenadas cuando la difusión intraparticular sea el único paso limitante de velocidad del proceso en la eliminación del adsorbato (Vasco et al., 2014).

$$q_t = k_t t^{1/2} + C$$

Ecuación 1.6

Donde:

q_t = Cantidad de contaminante retenido a un tiempo t (mg g^{-1})

k_t = Constante de velocidad de difusión intrapartícula ($\text{mg g}^{-1} \text{h}^{-1/2}$)

t = Tiempo (h)

1.8.1.- ISOTERMAS DE SORCIÓN

Los modelos cinéticos permiten obtener el tiempo de equilibrio de un material en función de la adsorción, sin embargo, los modelos de isoterma permiten definir la capacidad de sorción de los materiales. Para ello, se han propuesto ecuaciones y modelos matemáticos que se ajustan a las distintas isotermas experimentales. Algunos de estos modelos de isotermas son: Langmuir, Freundlich, Langmuir-Freundlich. El contaminante adsorbido está en función de la concentración de la disolución, si esta relación es de proporcionalidad directa, se genera una isoterma que se conoce como isoterma lineal, si no sucede esto, existen aproximaciones no lineales para describir esta relación entre adsorbato y adsorbente.

1.8.1.1.- ISOTERMA DE LANGMUIR

Los modelos no lineales más sencillos fueron desarrollados para sistemas en los cuales la adsorción conduce a la deposición de una capa de moléculas de soluto en la superficie del sorbente. Este modelo considera que la energía de sorción de cada molécula es la misma independientemente de la superficie que se cubre, la adsorción se produce solamente en determinados lugares y no hay una interacción entre las moléculas retenidas Ecuación 1.5 (Zafar et al., 2018). El modelo comúnmente se ajusta para moléculas que intercambian químicamente con todos los sitios activos de un material.

El modelo de Langmuir asume las siguientes consideraciones:

- La adsorción ocurre en sitios localizados sobre la superficie del material.
- Cada sitio puede retener sólo una molécula de las especies adsorbidas, la energía de adsorción es la misma en todos los sitios (no existen enlaces entre la superficie y la especie adsorbida).
- No hay fuerza de interacción entre moléculas adyacentes de soluto

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad \text{Ecuación 1.7}$$

Donde:

q_m = Cantidad de soluto adsorbido por unidad de peso adsorbente necesaria para formar una monocapa en la superficie (mg g^{-1}).

K_L = Constante de langmuir relacionada con la energía o la entalpía neta de la adsorción (L mg^{-1}).

C_e = Concentración de adsorbato en la solución al equilibrio (mg L^{-1}).

1.8.1.2.- ISOTERMA DE FREUNDLICH

Es el modelo más utilizado como modelo de isoterma no lineal, ya que ha demostrado ser termodinámicamente riguroso para los casos de sorción en superficies heterogéneas, en donde las variaciones de las energías de sorción están como función de la superficie cubierta, y son estrictamente debidas a las variaciones en el calor de adsorción (Parimal et al., 2010).

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad \text{Ecuación 1.8}$$

Donde:

q_e = Cantidad de adsorbato por unidad de peso de adsorbente (mg g^{-1})

K_F = Constante de Freundlich de equilibrio que indica la capacidad de adsorción

n = Constante de adsorción, cuyo recíproco indica la intensidad de la adsorción

C_e = Concentración de adsorbato en solución al equilibrio (mg L^{-1})

1.8.1.3.- ISOTERMA DE LANGMUIR- FREUNDLICH

El modelo de Langmuir–Freundlich también conocido como isoterma de sips ha sido usado extensivamente en numerosas investigaciones (Azizian et al., 2018). La ecuación 1.9 representa a este modelo.

$$q_e = \frac{K C_e^{1/n}}{1 + b C_e^{1/n}} \quad \text{Ecuación 1.9}$$

Donde:

q_e = Cantidad de adsorbato por unidad de peso de adsorbente (mg g^{-1})

C_e = Concentración de adsorbato en solución al equilibrio (mg L^{-1})

K y b = Constantes empíricas

1.9.- FOTOCATÁLISIS

El proceso de fotocatalisis heterogénea está basado en la excitación de un fotocatalizador, que es un semiconductor, el cual mediante la irradiación con luz con energía igual o superior a su band-gap, produce la transición de un electrón de la banda de valencia a la banda de conducción formando pares electrón-hueco. El par hueco-electrón generados pueden migrar a la superficie del catalizador y reaccionar con especies adsorbidas o próximas a la superficie, pero también pueden sufrir procesos de recombinación, que disminuirían la eficiencia de la reacción fotocatalítica. Los huecos formados en la banda de valencia del semiconductor, pueden reaccionar con especies dadoras de electrones, como son las moléculas de agua adsorbidas, generando radicales hidroxilo ($\bullet\text{OH}$), muy reactivos, capaces de degradar materia orgánica (Faraldos Izquierdo, 2016).

La fotocatalisis pertenece al grupo de los procesos de oxidación avanzada los cuales han tenido un gran auge en la actualidad ya que mediante el uso de un semiconductor se pueden formar radicales altamente oxidantes en el interfaz sólido-líquido los cuales son capaces de degradar moléculas orgánicas mediante mineralización de contaminantes orgánicos. Estos métodos pueden descomponer efectivamente las moléculas de colorantes, en agua y dióxido de carbono. La fotocatalisis usando un óxido de metal semiconductor como fotocatalizador se ha convertido en los últimos años en una manera efectiva para la eliminación de colorantes orgánicos Figura 9 (B. Ayati & Ansari, 2018).

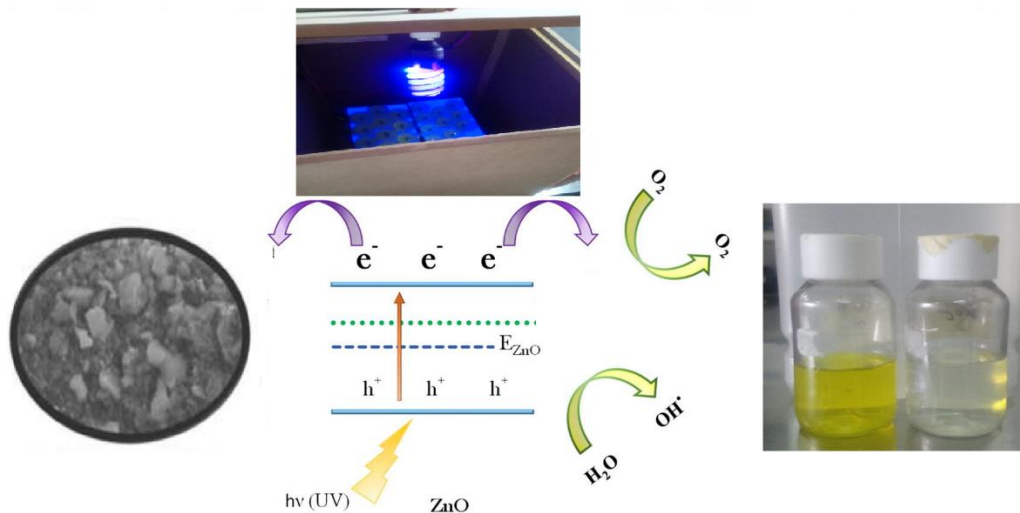


Figura 9.- Proceso de degradación fotocatalítico.

El óxido de zinc en como ya se mencionó anteriormente es un semiconductor que es capaz participar en el procesos de fotocatalisis generando degradación de contaminantes orgánicos, sin embargo se ha estudiado poco su funcionalidad en forma nanoparticulada. La morfología de las nano partículas parece favorecer el proceso fotocatalítico en su forma coasiesferica mientras que en forma que en otras formas como es específicamente triangular parece generar comportamiento toxico sobre especies bilógicas (Mihailova et al., 2011).

1.10.- EVALUACIÓN DEL EFECTO TOXICO DEL ÓXIDO DE ZINC

El zinc es un micronutriente esencial para varios procesos celulares y es necesario para los animales y el crecimiento de las plantas. En particular, el Zn sirve como un cofactor para reacciones enzimáticas implicadas en el metabolismo de hidratos de carbono y de energía, transferencia de energía, la síntesis de proteínas, plegamiento de proteínas, y la regulación de la expresión génica; sin embargo, a concentraciones más altas, el Zn es tóxico para las plantas (Lin & Xing, 2008). La respuesta primaria de toxicidad a él Zn es la inhibición del crecimiento y se caracteriza por la reducción de crecimiento de las raíces, el

compactamiento de la raíz, y el deterioro de las células. El Zn tiene una alta similitud química con el Fe y Mg y puede sustituir a estos dos iones metálicos en los sitios activos de enzimas y de ese modo interferir con las funciones celulares. La toxicidad de zinc se ha reportado en plantas como *A. thaliana*, *Beta vulgaris* (betabel), *Populus euramericana* (Álamos negros) y *Noccaea caerulescens* (Wang et al., 2010).

Estudios han mostrado que los iones en solución de Zn^{2+} liberados de las nanopartículas de ZnO fueron altamente tóxicos para organismos acuáticos. Por lo tanto, la disociación de nanopartículas de ZnO causó la interrupción de la homeostasis celular, lisosomal, daño mitocondrial y la muerte celular (Bai et al., 2010). En otro estudio también se determinó que la disolución tiene un papel importante en la citotoxicidad inducida por ZnO (Fu et al., 2014).

Las partículas de óxido metálico más comunes son las nanopartículas de óxido de titanio (TiO_2) y de óxido de zinc (ZnO) y son las más usadas en la industria farmacéutica (Y. Huang et al., 2013). Para evaluar el impacto de la exposición a nanopartículas en la salud humana es necesario detectar y monitorear nanomateriales en el aire, agua y suelo, lo cual requiere de varios tipos de estudios (Minetto et al., 2016). El mecanismo por el cual un nanomaterial puede ser tóxico y alterar los sistemas biológicos, depende de su tamaño, composición, forma, y propiedades superficiales (Ma et al., 2013). La toxicidad de un contaminante a organismos vivos está influenciada por su solubilidad en agua, la unión específica a un sitio biológico y su morfología. Los efectos tóxicos de un contaminante como nanopartículas están definidos por cambios en la funcionalidad o cambios morfológicos en el cuerpo humano, a consecuencia de la ingesta, inhalación y absorción o introducción a través de un agente biológico (Teng et al., 2019).

1.10.1.- ORGANISMO DE PRUEBA LECHUGA (*Lactuca sativa*)

La lechuga (*Lactuca sativa*) es una planta hortaliza empleada en la dieta humana, para su desarrollo necesita de diferentes nutrientes y minerales, los cuales pueden ser absorbidos directamente del suelo o mediante cultivos en hidroponía (Filho et al., 2009). La producción de cultivos en invernadero suele acompañarse de tecnología hidropónica, en donde en vez de suelo se usa un sustrato y los fertilizantes que se agregan como una solución nutritiva junto con el riego; incluso en este sistema puede o no usarse un sustrato como soporte de las plantas. Con esta tecnología se puede favorecer el ambiente en que se desarrolla la raíz de las plantas y al mismo tiempo se minimizan los problemas que ocasiona un suelo, tales como la incidencia de plagas y enfermedades; y cambios desfavorables en sus propiedades físico-químicas. Para evaluar efecto tóxico en la especie *Lactuca sativa* se mide la longitud de las radículas y los hipocótilos de las semillas germinadas en contacto con las muestras a evaluar. Los datos se usan para establecer índices de toxicidad (Bagur-González et al., 2011) mediante las siguientes ecuaciones.

SG fue calculado por la ecuación 1.8: En términos estadísticos, este Representa el porcentaje residual normalizado de germinado de semillas después del experimento.

$$SG = \frac{(Germ_{muestra(i)} - Germ_{control})}{Germ_{control}} \quad \text{Ecuación 1.8}$$

Donde:

$Germ_{muestra(i)}$ = El número promedio de semillas germinadas para cada solución (i)

$Germ_{control}$ = El número promedio de semillas germinadas para el control negativo

RE y HE calculado por la ecuación 1.9 y 1.10 respectivamente: En términos estadísticos, este representa el alargamiento residual normalizado de la radícula e hipocótilo de las semillas germinadas después del experimento.

$$RE = \frac{(Relong_{muestra(i)} - Relong_{control})}{Relong_{control}} \quad \text{Ecuación 1.9}$$

$$HE = \frac{(Helong_{muestra(i)} - Helong_{control})}{Helong_{control}} \quad \text{Ecuación 1.10}$$

Donde:

$Relong_{muestra(i)}$ = Longitud promedio de la radícula para cada muestra (mm)

$Helong_{muestra(i)}$ = Longitud promedio del hipocótilo para cada muestra (mm)

$Relong_{control}$ = Longitud promedio de la radícula para el control negativo (mm)

$Helong_{control}$ = Longitud promedio del hipocótilo para el control negativo (mm)

2. – JUSTIFICACIÓN HIPÓTESIS Y OBJETIVOS

2.- JUSTIFICACIÓN HIPÓTESIS Y OBJETIVOS

2.1.- JUSTIFICACIÓN

Las zeolitas son ampliamente estudiadas por su actividad como adsorbentes, en este proyecto se usará como matriz para incorporar nanopartículas buscando darles estabilidad química a estas estructuras y obtener un material con uso potencial en la adsorción de contaminantes presentes en aguas contaminadas. Además de que con la presencia de las nanopartículas de ZnO, se busca utilizar la propiedad que tiene este compuesto como fotocatalizador para degradar compuestos orgánicos presentes generando un efecto sinérgico entre las zeolitas y las nanopartículas de ZnO el cual se comparará con el material compuesto de zeolita-ZnO y nanopartículas de ZnO. Las zeolitas se pueden obtener de manera relativamente sencilla ya que están presentes en la naturaleza y son de fácil accesibilidad. Se empleará un método de síntesis de nanopartículas que permita obtener una mejor estabilidad química en el compósito, que la morfología característica de las nanopartículas presente menor toxicidad; además de que sea un método de bajo costo.

Existen muchos materiales que han probado ser eficaces en procesos de remoción y degradación de contaminantes, sin embargo, es importante en el área de ciencia de materiales probar que el efecto de dos o más propiedades de estos materiales se puede potencializar si se genera un compósito con las propiedades adecuadas para generar sinergia entre estos. Por tal motivo en este proyecto se utilizó una zeolita natural como soporte y adsorbente del colorante amarillo 5 y además aprovechar también las propiedades que tienen las nanopartículas óxido de zinc que pueden actuar como fotocatalizador al ser irradiadas con luz ultravioleta ya que poseen una energía de banda prohibida de 3.3 eV y degradar compuestos orgánicos como los colorantes presentes en aguas contaminadas.

Existen muchos estudios hechos sobre materiales nanoestructurados para diversas aplicaciones los cuales han demostrado ser eficientes. Sin embargo, son pocos los estudios

hechos sobre los efectos causados por estas estructuras cuando entran en contacto con el medio ambiente específicamente con organismos vivos. Lo cual es de gran importancia ya que estos materiales pueden presentar un desempeño adecuado y a la vez dañar de manera indirecta algunas características funcionales de organismos vivos con los que se encuentran en contacto. En este proyecto se evaluaron los efectos tóxicos de estos materiales en un medio de cultivo (hidroponía) de la especie lechuga (*Lactuca sativa*) que es una hortaliza comercial y capaz bioacumular componentes tóxicos los cuales a ser consumida pueden incrementar el daño sobre otras especies vivas.

2.2.- HIPÓTESIS

El material compuesto a base de zeolitas y nanopartículas de ZnO es eficiente en la remoción del colorante amarillo 5 y no es tóxico en el desarrollo de plantas de lechuga (*Lactuca sativa*).

2.3.- OBJETIVO GENERAL

Preparar un material compuesto a base de zeolitas y nanopartículas de ZnO para aplicarlo en la remoción del colorante amarillo 5 y evaluar su toxicidad en la especie *Lactuca sativa*.

2.4.- OBJETIVOS PARTICULARES

- Obtener los compuestos químicamente estables: zeolita-nanopartícula ZnO, zeolita- ZnO y nanopartículas de ZnO.
- Caracterizar los materiales mediante diferentes técnicas DRX, BET, MEB, MET y XPS con la finalidad de estudiar el cambio en sus propiedades morfológicas, texturales, área superficial, presencia de material nanoparticulado e interacción química de los materiales.

- Evaluar el efecto en el crecimiento de la especie (*Lactuca sativa*) dentro de un medio de cultivo hidropónico al entrar en contacto con el material compuesto zeolita-ZnO.

3. - EXPERIMENTAL

3.- EXPERIMENTAL

3.1.- MATERIALES Y REACTIVOS

La zeolita natural fue obtenida de un yacimiento de Etila en el estado de Oaxaca se trató mecánicamente, triturándola en un mortero de ágata para posteriormente tamizarla utilizando tamices analíticos, así separar partículas entre 0.85 y 0.60 mm. Se empleó $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Zn}$ y NaOH (marca Merck) en la síntesis de nanopartículas. El colorante utilizado fue amarillo 5 (CAS 1934-21-0), (marca Sensient Food Colors) sin purificación adicional.

3.2.- PREPARACIÓN DE MUESTRAS

Las muestras de nanopartículas (nan-ZnO) y compuesto de zeolita con nanopartículas de ZnO (Ze-nanZnO) se prepararon según el proceso de precipitación química, utilizando 5 g de zeolita natural. Posteriormente, la zeolita natural, fue acondicionada con una solución de NaCl 1M bajo condiciones de reflujo por tres periodos de 6 horas cada uno cambiando la solución fresca cada periodo a fin de garantizar el intercambio de los iones de compensación por iones Na^+ . Una vez concluido el tiempo de contacto ambas fases fueron separadas por decantación, los sólidos fueron lavados con agua destilada repetidamente hasta la ausencia de iones Cl^- (mediante prueba de cloruros usando una solución de nitrato de plata 0.1 M). La zeolita homoionizada se colocó en contacto con una solución 0.5 M de acetato de zinc, a esta solución se le agregaron 50 mL de una solución 0.5 M de NaOH usando un goteo controlado de 1 mL/min, la mezcla se sometió a una agitación magnética continua durante 2 horas y se calentó a 80 °C durante 12 h para propiciar el reflujo. El precipitado se centrifugó y se lavó cuatro veces con agua desionizada y etanol. El material obtenido se secó a 80 °C durante 12 h para obtener el precursor hidróxido de zinc sobre zeolita. Finalmente, este material se calcinó a 300 °C con una velocidad de calentamiento de 2 °C min^{-1} , esta temperatura se mantuvo durante 2 h para obtener nanopartículas de

óxido de zinc (nan-ZnO) y el material compuesto zeolita con nanopartículas de ZnO (Ze-nanZnO).

3.3.- CARACTERIZACIÓN

La estructura cristalina de la zeolita natural y modificada con nanopartículas de ZnO se analizó mediante patrones de difracción de rayos X de polvo (DRX), usando un difractor D500 con radiación de línea $K\alpha$ de ánodo de Cu ($\lambda=1.54 \text{ \AA}$). Se analizó en un intervalo angular de $20^\circ < 2\theta < 90^\circ$ con una velocidad de $2^\circ/\text{min}$. La morfología de la superficie de las muestras se estudió utilizando un microscopio electrónico de barrido (JEOL JSM-5900-LD) acoplado a un zonda EDS DX-4. La caracterización de nanopartículas de ZnO se llevó a cabo mediante TEM y SAED y fue llevada a cabo con un Microscopio Electrónico de Transmisión JEOL 2010 operado a un voltaje de aceleración de 200 kV. El análisis por espectrofotometría infrarroja se realizó a temperatura ambiente en el rango de longitud de onda de 4000 a 400 cm^{-1} utilizando un espectrofotómetro Bruker modelo TENSOR 27. Para determinar el área específica de los materiales, así como el diámetro y volumen de poro, se utilizó un equipo BEL JAPAN INSTRUMENTS; las muestras fueron calentadas a $200 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 2 horas antes su determinación del área específica. La determinación del band gap de los materiales nanZnO y Ze-nanZnO se determinó por espectrofotometría Ultravioleta-Visible (UV-Vis) usando el método Kubelka-Munk, los espectros fueron adquiridos en modo reflectancia difusa usando la esfera de integración acoplada al equipo Perkin Elmer Lambda 35. Todos los experimentos se realizaron a temperatura ambiente.

3.4.- PUNTO DE CARGA CERO

La determinación del punto de carga cero de las muestras de nanopartículas de ZnO y compuesto Ze-nanZnO, se llevó a cabo con una solución 0.1 M de NaCl, con diferentes valores de pH inicial comprendidos en un intervalo de 1-12, con incrementos de una unidad, el ajuste de pH se realizó con soluciones acuosas 0.5 M y 1 M de NaOH y HCl empleando un

pH-metro HANNA HI 2210. Los experimentos se realizaron por duplicado poniendo en contacto 0.1 g de cada material con 10 mL de la solución de NaCl por 48 h con agitación constante de 120 rpm y temperatura de 25 °C. El pH final de las soluciones fue medido y graficado contra el pH inicial. El punto de carga cero fue determinado por el método de la deriva del pH, evaluando un intervalo de pH entre 1 y 12.

3.5.- EVALUACIÓN DE LA REMOCIÓN (ADSORCIÓN)

Los estudios cinéticos por adsorción se realizaron colocando 0.1 g de Zeolita-NanZnO en contacto con 10 mL de solución de colorante a diferentes intervalos de tiempo (0-48 horas). Los estudios de isotermas de adsorción se llevaron a cabo añadiendo 0.1 g de Zeolita-NanZnO en 10 mL de solución de colorante a diferentes concentraciones iniciales (1-800 mg/L). Los efectos del pH en la eficiencia de adsorción de los colorantes se estudiaron mediante la adición de 0.1 g de Zeolita-ZnO en 10 mL de solución de colorante (60 mg / L) a diferentes valores de pH (2.0-12.0) y temperatura de 25 °C. El líquido sobrenadante se muestreó con una pipeta Pasteur y el sobrenadante se centrifugó para separar completamente el compuesto Zeolita-nanZnO, y luego se determinaron las concentraciones de colorante mediante espectrofotometría UV-Vis. La cantidad de adsorción se calculó usando la diferencia en la concentración de colorante en la solución acuosa antes y después de la adsorción.

3.6.- EVALUACIÓN DEL PROCESO FOTOCATALÍTICO

Los materiales nanZnO y Ze-nanZnO usados como fotocatalizadores se colocaron dentro de un reactor conteniendo cajas Petri de polietileno para permitir el paso de la radiación Uv con 100 mg de fotocatalizador y 10 mL de la solución de amarillo 5 con una concentración de 10 mg/L, las muestras se dejaron en contacto durante el tiempo de equilibrio de adsorción (3h para nanZnO y 24h para Ze-nanZnO) después del equilibrio se irradió con luz ultravioleta usando una lampara Tecno lite con una potencia de 20 W la cual irradia luz Uv

con longitud de onda de 375 nm, se cuantificó la degradación después de la adsorción en los siguientes tiempos (15, 30 minutos, 1, 3, 5, 7, 12 14 h) todo el proceso se realizó a temperatura ambiente posteriormente se determinó la cantidad de colorante remanente mediante análisis por espectroscopia ultravioleta-visible.

3.7.- EVALUACIÓN DE LA TOXICIDAD

Las pruebas de toxicidad aguda se llevaron a cabo usando el procedimiento evaluación de efectos fitotóxicos en donde se determina la inhibición de la germinación, elongación de la radícula y el hipocótilo. El procedimiento fue el siguiente, se colocó en una caja Petri de 110 mm un disco de papel filtro, se colocaron 5 mL de diferentes soluciones sobre el papel filtro (0.1g de nanopartículas en suspensión, solución de amarillo 5 de concentración 10 mg/L y soluciones después del proceso acoplado adsorción-fotocatálisis con las siguientes diluciones al 100, 75, 50, 25, 12.5 %) se colocaron cuidadosamente con 20 semillas con espacio adecuado para el crecimiento de radícula e hipocótilo, se cubrieron las cajas para evitar la pérdida de humedad e incidencia de luz durante todo el periodo del ensayo, se incubaron por 7 días a 22°C usando 3 repeticiones por cada solución. Posteriormente se determinó la longitud de radícula e hipocótilo empleando un equipo vernier, a estas mediciones se les dio tratamiento bioestadístico para determinar el efecto tóxico de cada una de las soluciones evaluadas.

4 . - RESULTADOS

4.- RESULTADOS

Los resultados de esta investigación han sido publicados en dos revistas indexadas y se presentan a continuación:

1. A. Alcantara-Cobos, M. Solache-Rios, E. Gutiérrez-Segura. Nobel materials (ZnO nanoparticles and ZnO nanoparticles supported on a zeolite) for the removal of tartrazine from aqueous solutions. *Water Air Soil Pollut* (2019) 230:199. <https://doi.org/10.1007/s11270-019-4252-4>.
2. A. Alcantara-Cobos, E. Gutiérrez-Segura, M. Solache-Ríos, A. Amaya-Chávez, D. A. Solís-Casados. Tartrazine removal by ZnO nanoparticles and a zeolite-ZnO nanoparticles composite and the phytotoxicity of ZnO nanoparticles. *Microporous and Mesoporous Materials* 302 (2020) 110212. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2020.110212>.



Nobel Materials (ZnO Nanoparticles and ZnO Nanoparticles Supported on a Zeolite) for the Removal of Tartrazine from Aqueous Solutions

A. Alcántara-Cobos · M. Solache-Ríos ·
E. Gutiérrez-Segura

Received: 31 May 2019 / Accepted: 29 July 2019
© Springer Nature Switzerland AG 2019

Abstract Two materials (ZnO nanoparticles (nanZnO) and a composite (Ze-nanZnO)) were prepared; the composite was prepared by chemical precipitation on a natural zeolite. The materials were characterized by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscopy (TEM), Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), UV-Vis spectroscopy (UV-Vis), and Brunauer-Emmett-Teller (BET) surface area. These materials were evaluated for the removal of tartrazine; this dye was used because it is considered a dangerous contaminant. All experiments were done in batch process. The effect of different parameters such as the contact time, the initial dye concentration, and pH, in addition to the thermodynamic parameters, were studied in order to determine the best experimental conditions. The nanZnO shows a higher adsorption capacity than the Ze-nanZnO composite; however, the separation of the phases was difficult when nanoparticles were used. According to the

kinetic data, the mechanism for the nanZnO is physisorption and for the Ze-nanZnO composite is chemisorption. The results show that this is a useful technique for the removal of this dye.

Keywords Tartrazine · ZnO nanoparticles · Composite · Removal · Zeolites

1 Introduction

Dyes are used in many industrial areas like food, textile, rubber, paper, plastics, and other industries (Li et al. 2014). The discharge of effluents contaminated with dyes on bodies of water causes serious social, economic, and environmental consequences; even small amounts as 1 mg/L can cause negative effects on the environment (Kim et al. 2018). Azo dyes are the group most frequently discharged into water effluents; it has been estimated that millions of tons of synthetic dyes are produced around the world, half of which are azo (Sahnoun et al. 2018). The majority of azo dyes and their degradation byproducts are highly toxic, mutagenic and carcinogenic. Due to the complex structure and its synthetic origin, azo dyes are difficult to degrade, and their presence in solution affects the penetration of light in water bodies, affecting the process of photosynthesis and directly the aquatic plants and indirectly the animals (Saroj et al. 2014). Tartrazine was chosen as a model dye; it is highly soluble in water and difficult to degrade (Wawrzkiwicz and Hubicki 2009).

A. Alcántara-Cobos
Ciencia de Materiales de la Facultad de Química, Universidad Autónoma del Estado de México, Paseo Colón y Tollocaán s/n., 50000 Toluca, Estado de México, México

M. Solache-Ríos
Departamento de Química, Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares, Carretera México-Toluca S/N La Marquesa, 52750 Ocoyoacac, México

E. Gutiérrez-Segura
Facultad de Química, Universidad Autónoma del Estado de México, Paseo Colón y Tollocaán s/n., 50000 Toluca, Estado de México, México
e-mail: egutierrez@uamex.mx

Nobel materials (ZnO nanoparticles and ZnO nanoparticles supported on a zeolite) for the removal of tartrazine from aqueous solutions

A. Alcantara-Cobos¹, M. Solache-Rios², E. Gutiérrez-Segura^{3*}

¹ Doctorado en Ciencia de Materiales de la Facultad de Química, Universidad Autónoma del Estado de México, Paseo Colón y Tollocan s/n., Toluca, Estado de México, México. C.P. 50000

² Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares, Departamento de Química. Carretera México-Toluca S/N La Marquesa, Ocoyoacac, México C. P. 52750.

³ Facultad de Química, Universidad Autónoma del Estado de México, Paseo Colón y Tollocan s/n., Toluca, Estado de México, México. C.P. 50000.

Abstract

Two materials (ZnO nanoparticles (nanZnO) and a composite (Ze-nanZnO)) were prepared, the composite was prepared by chemical precipitation on a natural zeolite. The materials were characterized by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscopy (TEM), Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR), UV-vis spectroscopy (UV-vis) and BET surface area. These materials were evaluated for the removal of tartrazine, this dye was used because it is considered a dangerous contaminant. All experiments were done in batch process. The effect of different parameters such as the contact time, the initial dye concentration, pH, in addition to the thermodynamic parameters were studied in order to determine the best experimental conditions. The nanZnO shows a higher adsorption capacity than the Ze-nanZnO composite, however the separation of the phases was difficult when nanoparticles were used. According to the kinetic data, the mechanism for the nanZnO is physisorption and for the Ze-nanZnO composite is chemisorption. The results show that this is an useful technique for the removal of this dye.

* Corresponding author. Tel.: +52 7222173890.

E-mail address: eegutierrez@uaemex.mx (E. Gutiérrez-Segura.)

Keywords

Tartrazine; ZnO nanoparticles; composite; removal; zeolites.

1 Introduction

Dyes are used in many industrial areas like: food, textile, rubber, paper, plastics, and other industries (S. Q. Li et al., 2014). The discharge of effluents contaminated with dyes on bodies of water causes serious social, economic and environmental consequences, even small amounts as 1 mg/L can cause negative effects to the environment (T. Kim et al., 2018). Azo dyes are the group most frequently discharged into water effluents, it has been estimated that millions of tons of synthetic dyes are produced around the world, half of which are azo (Sahnoun et al., 2018). The majority of azo dyes and their degradation byproducts are highly toxic, mutagenic and carcinogenic. Due to the complex structure and its synthetic origin, azo dyes are difficult to degrade, and their presence in solution affects the penetration of light in water bodies, affecting the process of photosynthesis and directly the aquatic plants and indirectly the animals (Saroj et al., 2014). Tartrazine was chosen as a model dye, it is highly soluble in water and difficult to degrade (Wawrzkiwicz & Hubicki, 2009).

The removal of dyes from wastewater can be done by various techniques such as adsorption, precipitation, flocculation, coagulation, ion exchange and separation by using special membranes. One of the most efficient method for the removal of azo dyes from the wastewater is the adsorption with zeolites (Torres et al., 2008), they are aluminosilicates, and are attractive adsorbents due to their high mechanical and chemical stability plus the rate of adsorption that is relatively fast, they have large surface areas, are accessible because of their low costs and ease of operation, and as an additional advantage do not release secondary pollutants harmful to the environment (Kussainova et al., 2019). Zeolites have regular micropores, they are widely used on the adsorption of metals, dyes, treatment of acid drainages, even in the treatment of radioactive liquors from nuclear power plants, in addition to their use in the petrochemical industry due to their high thermal stability, strong acidity and shape selectivity (Van Speybroeck et al., 2015); however, the exclusive type of pores of the zeolites can cause limitation on the adsorption processes, which may result in poor adsorption capacities. Furthermore, in the case of large molecules such as dyes, the pore diameter of the zeolites may be smaller than the molecular size of the dyes (Aysan et al., 2016).

Recently, many papers have been published on the removal of dyes from aqueous solutions by using activated carbons as adsorbents and ZnO nanoparticles synthesized by hydrothermal method and supported on activated

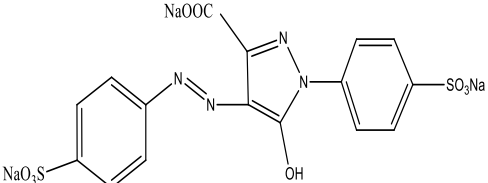
carbon, these materials were used to remove orange G and Rhodamine B dyes, the adsorption capacities were 153.8 and 128.2 mg/g, respectively (Saini et al., 2017), another study proposes the zeolite-based composite material as TiO₂ support for the removal of sulfamonomethoxine from wastewater of a real effluent emanating from the aquaculture industry (Nomura et al., 2017). The adsorption of bromophenol by using three adsorbents including palladium oxide, zinc and silver nanoparticles supported on activated carbon red has also been studied, the maximum adsorption capacities for the materials were 143, 200 and 250 mg/g, respectively (Ghaedi et al., 2015b). Zeolites and ZnO doped with transition metals have been synthesized by the method of coprecipitation and a considerable increase in surface area was reported, the adsorption methylene blue dye by these materials increased with the increase of the amount of ZnO, the kinetic data were adjusted to the kinetic model of pseudo-second order and the adsorption isotherm data to Freundlich model (Goes et al., 1998). Hybrid materials such as ZnO nanoparticles and biochars have been used as photocatalyst of various dye contaminant removal due to that combining the advantages of biochar with semiconductors, the hybrid material shows structure, outstanding conductivity and stability, and special electronic and optical properties (Q. Huang et al., 2019). Although all these materials show acceptable adsorption efficiencies, adsorbents with better adsorption properties are needed. Therefore, this study focused on the removal of a dye using a composite, the synthesis of zinc oxide nanoparticles was performed by the chemical precipitation method, and the nanoparticles were supported on natural zeolite. The removal capacities of tartrazine by using nanZnO and Ze-nanZnO composite were compared.

2 Materials and Methods

2.1 Chemicals

The natural zeolite (Ze) obtained from the Etna zone in the state of Oaxaca, Mexico was mechanically milled in an agate mortar and sieved, particles between 0.85 and 0.60 mm were selected. (CH₃COO)₂Zn·2H₂O and NaOH (Fermont brand) were used in the synthesis of nanoparticles. The dye was tartrazine (CAS 1934-21-0), (Sensient Food Colors brand). Acid–base behavior of tartrazine dye was evaluated by potentiometric titrations, using a 0.1M NaOH solution (Hilal et al., 1999). Table 1 displays the characteristics and structure of this dye.

Table 1. Characteristics of tartrazine.

Absorption maximum (nm)	Formula weight (g/mol)	C.I. name	Empirical formula	Structural formula
428	534.385	Acid yellow 23	$C_{16}H_9N_4O_9S_2 Na_3$	

2.2 Adsorbent preparations

The Ze-nanZnO composite was prepared by chemical precipitation process. The natural zeolite was conditioned with a 1 M solution of NaCl under reflux for three periods of 6 hours each, fresh solution was used in each period in order to guarantee the exchange of the compensation ions for Na⁺ ions. Once the contact time was over, both phases were separated by decantation, the solids were washed with distilled water until the elimination of chloride ions (Cl⁻). The sodic homoionized zeolite (Ze-Na) was placed in contact with a 0.5 M solution of zinc acetate, 50 ml of a 0.5 M NaOH solution was added using a controlled drip of 1 mL/min, the mixture was stirred for 2 hours and then refluxed at 80°C for 12 h. The precipitate was separated by centrifuged and washed four times with deionized water and ethanol and then dried at 80°C for 12 h to obtain the precursor zinc hydroxide on zeolite. The material was calcined at 300°C with a heating rate of 2°C min⁻¹, this temperature was maintained for 2 h to obtain the Ze-nanZnO composite material.

2.3 Characterization

2.3.1 X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), X-ray energy dispersion spectroscopy (EDS) and transmission electron microscopy (TEM)

The crystalline structures of the nanZnO were analyzed by using a D500 diffractometer with K α line radiation of Cu anode ($\lambda = 1.54 \text{ \AA}$), the angular range was $20^\circ < 2\theta < 90^\circ$ with a speed of 2 °/min. The characterization of

nanZnO was carried out by using a JEOL 2010 Transmission Electron Microscope operated at an acceleration voltage of 200 kV. The morphology of the surface of the samples Ze, Ze-Na, nanZnO and Ze-nanZnO composite were studied using a scanning electron microscope (JEOL JSM-5900-LD). The elemental semi-quantitative analysis of the materials was done by X-ray energy dispersion spectroscopy (EDS) using an EDS DX-4 zonda coupled to the scanning electron microscope. All the experiments were carried out at room temperature.

2.4 Specific surface area by the Branauer-Emmett-Teller (BET) method

The determination of the specific area of the nanZnO and Ze-nanZnO composite was carried out by the Branauer-Emmett-Teller method by using a Belsorp-max equipment, BEL JAPAN INSTRUMENTS, prior to the analysis of the samples, they were subjected to a degassing process in a Belprep II equipment at a temperature of 200 ° C for 1 h.

2.5. Infrared spectroscopy (FT-IR)

Infrared spectroscopy analysis (FT-IR) of the nanZnO and Ze-nanZnO composite before and after contact with the tartrazine dye solution was done by using a BRUKER TENSOR spectrometer 27 with a platinum model accessory with attenuated total reflectance (ATR) in a range 4000 – 400 cm^{-1} .

2.6 Point of zero charge (pzc)

The determination of the point of zero charge of Ze and Ze-nanZnO composite was carried out with a 0.1 M NaCl solution, with different initial pH values ranging from 2 to 12, with increments of one unit, the pH adjustment was made with 0.1 M NaOH or HCl aqueous solutions and the pH was measured by using a HANNA HI 2550 pH meter. The experiments were carried out in duplicate by contacting 0.1 g of each material with 10 mL of the NaCl solution for 24 h with constant agitation of 120 rpm and 25°C. The final pH of the solutions was measured and plotted against the initial pH. The point of zero charge was determined where the initial pH was equal to the equilibrium pH.

2.7 Diffuse Reflectance Spectroscopy (DRS)

The nanZnO were placed in colloidal suspension and sonicated for 15 min to disperse them and then the spectrum was obtained in diffuse reflectance mode, in a range from 250 to 500 nm by using a UV/Vis Genesys 10s spectrophotometer.

2.8 Adsorption experiments

Kinetic studies were performed by placing 0.1 g of each material in contact with 10 mL of a solution of 10 mg/L of tartrazine dye at different time intervals (0.16, 0.25, 0.5, 0.66, 0.83, 1.16, 1.5, 1.83, 3, 5 and 7 hours) for nanZnO and (0.16, 0.25, 0.5, 1, 2, 3, 5, 7, 24, 48 and 72 hours) for Ze-nanZnO composite. The adsorption isotherm studies were carried out by using 0.1 g of each material (nanZnO and Ze-nanZnO composite) with 10 mL of tartrazine dye solution at different initial concentrations (1, 5, 10, 30, 60, 100, 150, 200, 300, 500, 600, 750, 800 mg / L), the mixtures were stirred during 3 hours for nanZnO and 24 hours for the Ze-nanZnO composite. The effect of pH on the dye adsorption efficiency was determined as follows: 0.1 g of each material were left in contact with 10 mL of a 60 mg/L tartrazine dye solution at different pH values (2, 4, 6, 8, 10, 12) and temperature (25 °C), the contact times were 3 hours for nanZnO nanoparticles and 24 hours for the Ze-nanZnO composite. The mixtures were centrifuged (6000 rpm for 10 min), and the phases separated and finally the dye concentrations were determined by UV-Vis spectrophotometry using a UV/Vis Genesys 10s spectrophotometer. The amount of adsorption was calculated by using the following equation:

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{W} \quad \text{Equation (1)}$$

q_e = Equilibrium concentration of the dye in the adsorbent (mg/g)

C_0 and C_e = Initial and equilibrium concentrations of the dye in solution (mg/L)

V = Volume of the dye solution (L)

W = Amount of the adsorbent (g)

Adsorption kinetic models

The experimental data were adjusted to the following kinetic models from the literature:

Pseudo first order kinetic model equation (Wan Ngah et al., 2012).

$$q_t = q_e \cdot (1 - e^{-k \cdot t}) \quad \text{Equation (2)}$$

Second order or Elovich model (Gutiérrez-Segura et al., 2009).

$$q_t = \frac{1}{b} (1 - abt) \quad \text{Equation (3)}$$

Pseudo-second order model (Kamari et al., 2009).

$$q_t = \frac{q_e^2 K_2 t}{1 + K_2 \cdot q_e t} \quad \text{Equation (4)}$$

Intraparticle diffusion model (Vasco et al., 2014).

$$q_t = k_t t^{1/2} + C \quad \text{Equation (5)}$$

where:

q_e = Adsorption capacity of the adsorbent at equilibrium (mg/g)

k = Adsorption constant of pseudo first order (h^{-1})

t = Time (h)

q_t = Amount of adsorbate retained at time t (mg/g)

a = Adsorption constant (mg/g*h)

b = Desorption constant (mg/g)

K_2 = Adsorption constant of pseudo second order (g/mg h)

K_t = Intraparticle diffusion rate constant (mg/g $\text{h}^{-1/2}$)

Isotherms adsorption models

Isotherm adsorption models used to treat the experimental data were:

Isotherm of Langmuir model (Zafar et al., 2018).

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad \text{Equation (6)}$$

Freundlich's isotherm adsorption model (Parimal et al., 2010).

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad \text{Equation (7)}$$

Adsorption isotherm model of Langmuir-Freundlich (Jiménez-Cedillo et al., 2011).

$$q_e = \frac{K C_e^{1/n}}{1 + b C_e^{1/n}} \quad \text{Equation (8)}$$

where:

q_e = Amount of dye adsorbed at equilibrium (mg/g)

C_e = Concentration of dye in solution at equilibrium (mg/L)

q_m = Maximum adsorption capacity (mg/g)

K_L = Isotherm constant of Langmuir (L/mg)

K_F = Freundlich constant [(mg/g) (L/mg) $^{1/n}$]

$1/n$ = Intensity of adsorption of the adsorbate by the adsorbent

K and b = Constants of the Langmuir model

$1/n$ = Freundlich coefficient

2.9 Thermodynamic parameters

The thermodynamic parameters such as enthalpy of adsorption (ΔH°), change of entropy (ΔS°) and free energy (ΔG°) for the adsorption of tartrazine by nanZnO and Ze-nanZnO composite were determined using 0.1 g of material and concentrations from 1 to 800 mg/L of tartrazine solution. The mixture was stirred for 3 hours for nanZnO and 24 hours for Ze-nanZnO composite, then the phases were separated and the concentrations of dye in the remnant solutions were measured, these processes were performed at 25, 35 and 45 °C.

3 Results and discussion

3.1 Characterization

In this section, the characterization by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscopy (TEM), Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR), UV-vis spectroscopy (UV-vis) and BET surface area are analyzed.

3.1.1 X-ray diffraction analysis

The crystalline phase of nanZnO was determined by XRD analysis. The diffractogram of Figure 1 shows characteristic diffraction peaks at $2\theta = 31.8^\circ$, 34.4° , 36.3° , 47.5° , 56.6° , 62.9° and 69.1° , which can be assigned to planes (100), (002), (101), (102), (110), (103) and (201) of hexagonal wurtzite of ZnO (JCPDS 36-1451) which indicates that the material is completely transformed to nanZnO after calcination at 300°C. The size of the nanZnO crystals was estimated using the Debye-Scherrer equation (R. Joshi, 2018):

$$d_c = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta} \quad \text{Equation (9)}$$

where k is the Scherrer constant (0.89); λ is the X-ray wavelength of the Cu $K\alpha$ anode (1.5405 Å); β is the width of the average height of the highest peak (FWHM) of the diffractogram, and θ is the diffraction angle, the particle size crystal was calculated considering the diffraction peak of plane (101) with a $2\theta = 36.3^\circ$ and was about 28.28 nm.

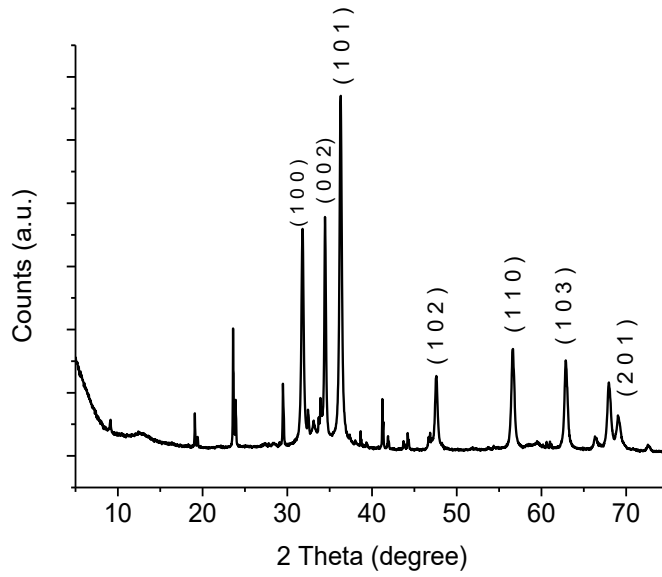


Figure 1. XRD pattern corresponding to nanZnO synthesized by the chemical precipitation method

3.1.2 Analysis by scanning electron microscopy (SEM) and elemental analysis by scattered energy X-ray spectrometry (EDS).

Figures 2 a), 2 b), 2 c) and 2 d) show the images of natural zeolite (Ze), sodium zeolite (Ze-Na), nanZnO and Ze-nanZnO composite, respectively. Grains have heterogeneous morphologies of different sizes and shapes. Crystals in the shape of coffin characteristic of zeolites rich in crystals of clinoptilolite type are observed (Corral-Capulin et al., 2018) for the Ze. The Ze-Na and the Ze-nanZnO composite show some modifications, which makes difficult to observe the aforementioned crystals, similar results were reported elsewhere (Khodami & Nezamzadeh-ejhieh, 2015).

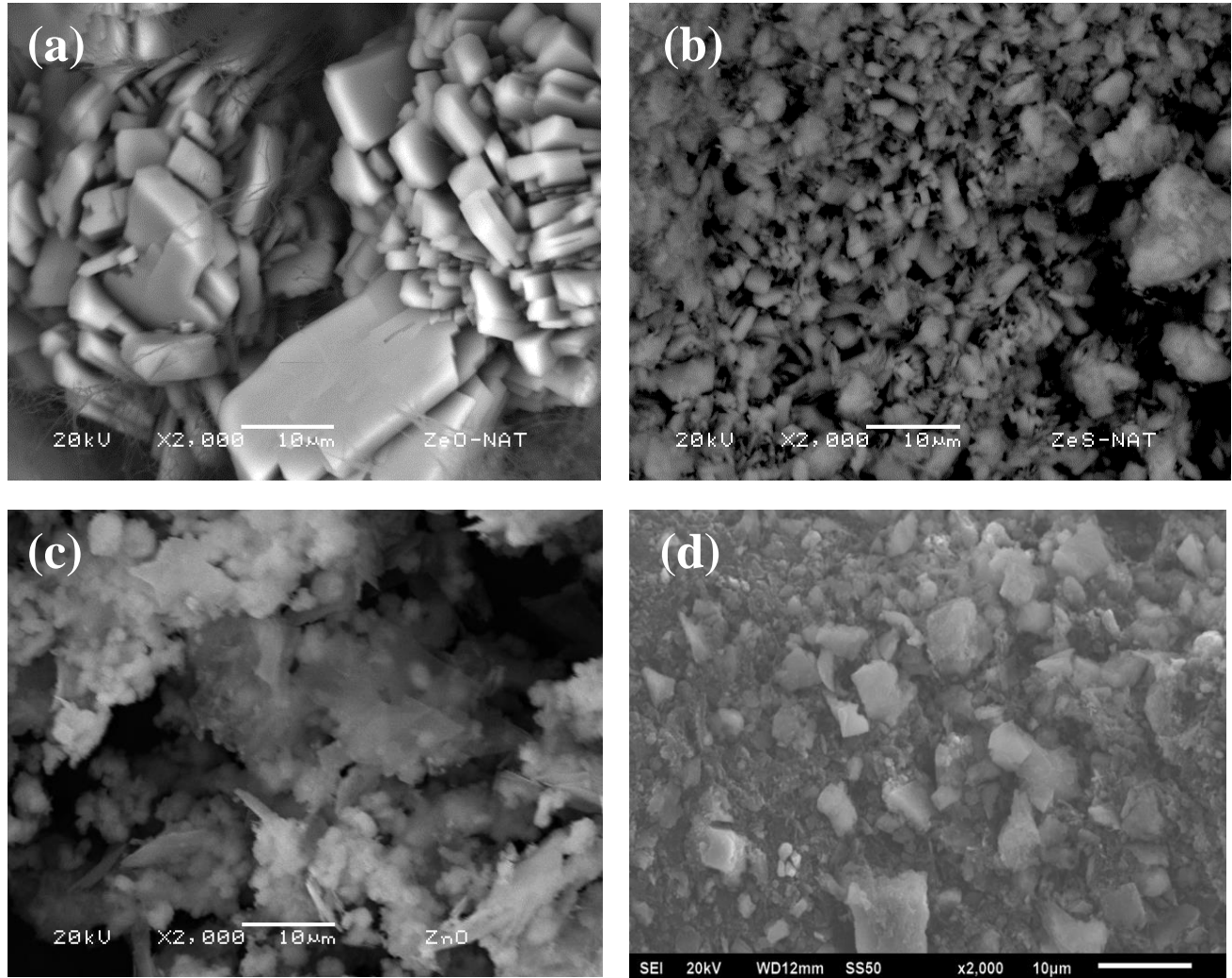


Figure 2. SEM images at 2000 magnifications of a) Ze, b) Ze-Na, c) nanZnO and d) Ze-nanZnO composite.

Table 2 shows the elemental analysis determined by EDS (Energy X-ray Dispersive Spectroscopy), the main elements found in the samples are: silicon, aluminum and oxygen, these elements form the structure of the natural zeolite (Sun et al., 2015), potassium and iron are also present.

Table 2. Chemical composition (wt %) of the materials: Ze, Ze-Na, nanZnO and Ze-nanZnO composite.

Element	Ze	Ze-Na	nanZnO	Ze-nanZnO
Chemical composition (% wt)				
O	43.46±0.64	41.44±0.97	23.27±1.98	73.65±0.60
Al	19.71±1.68	7.73±0.29	1.64±0.72	2.75±0.70

Si	33.10±1.12	42.89±0.92	7.16±3.53	9.30±2.05
K	0.63±0.63	2.70±0.43	3.69±1.47	-
Ti	1.70±0.19	-	-	-
Fe	1.36±0.30	1.76±0.34	-	-
Na	-	2.70±0.20	2.37±0.44	2.75±0.40
Ca	-	0.75±0.15	-	-
Zn	-	-	61.84±1.59	11.10±3.27

This table shows that the material Ze-Na presents an increase in the sodium content which was expected due to the homoionization process of the natural zeolite, this behavior agrees with the work done by (Corral-Capulin et al., 2018). On the other hand, the nanZnO and Ze-nanZnO materials have high oxygen and zinc contents, which suggests the presence of zinc oxide in both materials; however, the zinc content in the composition is lower than in nanZnO. Other authors found Zn in a proportion of 11.3% wt in ZnO nanoparticles supported on a synthetic Y zeolite (Sigma-Aldrich) (Fereshteh et al., 2013).

Table 3. Surface area, total pore volume and mean pore diameter of pores obtained by BET analysis.

Material	S_{BET} (m ² /g)	Pore volume (cm ³ /g)	Mean pore diameter (nm)
nanZnO	17.33	9.23x10 ⁻²	21.30
Ze-nanZnO composite	8.97	8.22x10 ⁻²	36.66

3.1.3 Analysis by transmission electron microscopy (TEM)

In several cases, the effective use of nanoparticulate material depends on the size of the particles and their morphology. The process of chemical precipitation allowed to obtain quasi-spherical zinc oxide with a size in

the order of about 70 nm or less, as verified by means of TEM analyzes. However, the nanoparticles obtained tend to agglomerate, which can hinder their characterization and subsequent use. Figure 3 shows the size and morphology of the synthesized nanoparticles by the chemical precipitation method.

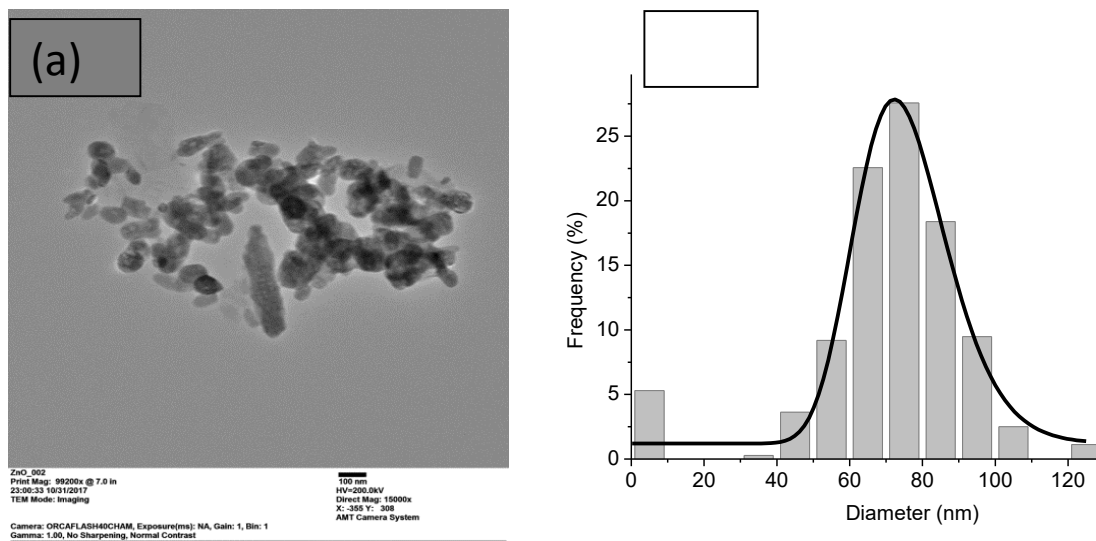


Figure 3. a) Micrograph of TEM of the nanZnO b) Dispersion of the size of the nanZnO.

The nanoparticles tend to agglomerate as they are shown in all the cases in this figure. (Sharmila & Tharayil, 2014) used the method of chemical precipitation of ZnO nanoparticles but they used zinc sulfate as a precursor. In this case, the nanoparticles of ZnO were synthesized and heated at 300°C and their size obtained was of the order of 50 nm. (Bagabas et al., 2013) used zinc nitrate hexahydrate as precursor and stirring of 4 days, the particles obtained were between 15 and 30 nm, smaller than those obtained by using zinc sulfate as precursor; however, the stirring time was quite long. Then, the processes used in the present work allow obtaining particles with a relatively small size and low cost using a relatively simple process.

3.1.4 Diffuse Reflectance Spectroscopy (DRS)

Figure 4 shows the UV-Vis absorption spectrum of the particles in suspension nanZnO, the absorption is displaced to the UV region of the electromagnetic spectrum. The effect of quantum size are responsible for this behavior and that the average particle size is in the quantum range (Mohaghegh et al., 2014). It is notable in Figure 4 that the absorption peak of nanZnO changes to a higher wavelength in comparison to the absorption spectra of bulk ZnO (Vijayakumar et al., 2014).

The average particle radius in a colloid can be determined from the start of the absorption using the effective mass model where the band gap in (eV) and Equation 10.

$$(E)^\phi = E_g^{bulk} + \frac{h^2}{2er^2} \left(\frac{1}{m_e^\phi m_0} + \frac{1}{m_h^\phi m_0} \right) - \frac{1.8e}{4\pi\epsilon\epsilon_0 r} - \frac{0.124e^3}{h^2(\pi\epsilon\epsilon_0)^2} \left(\frac{1}{m_e^\phi m_0} + \frac{1}{m_h^\phi m_0} \right)^{-1} \quad \text{Equation (10)}$$

where E_g^{bulk} is the banded energy of ZnO in bulk (3.4 eV), h is the Planck constant, r is the particle radius, m_e^ϕ and m_h^ϕ are the effective mass of the electron and the hole respectively, m_0 is the mass of the free electron, e is the charge of the electron, ϵ is the relative permittiveness, ϵ_0 is the permittiveness of free space. The particle size calculated using eq. 9 was between 40 and 50 nm. The particle size determined for nanZnO by XDR, TEM y DRS was lower than 100 nm in all cases, therefore they are nanoparticles.

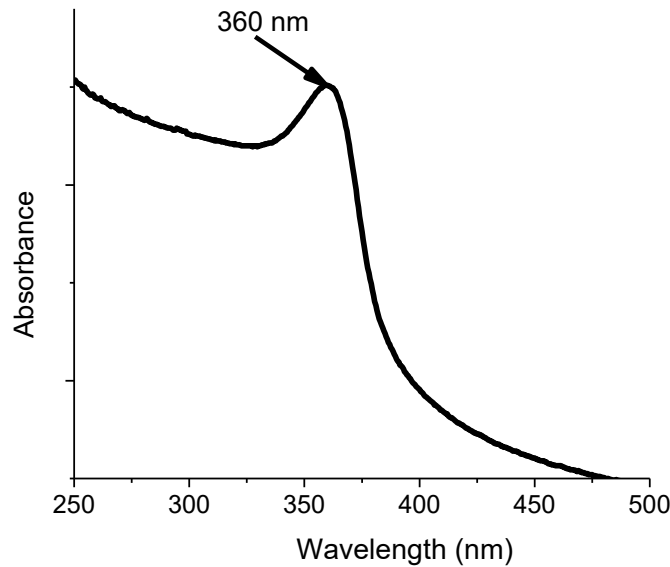


Figure 4. UV-Vis absorption spectrum of nanZnO.

3.2 Point of zero charge (pzc)

The points of zero charge values found were 5.71 and 7.55 for Ze and Ze-nanZnO composite respectively. The point of zero charge corresponds to a balance of charges on the surface of the adsorbent, pH values higher than the point of zero charge generate a negatively charged surface, while a pH lower than the point of zero positively

charged surface (Alberto et al., 2016). Hence, the determination of this parameter is of great help to establish the pH value that allows achieving an efficient removal of a particular dye. Therefore, it is expected that dyes of an anionic nature will be retained at a lower pH than 5.71 and 7.55 by Ze and Ze-nanZnO composite, respectively and that the removal of the cationic dyes will be favored at pH higher than 5.71 and 7.55 for Ze and Ze-nanZnO composition. The adsorption of tartrazine should be higher at alkaline pH values because this is a cationic dye as mentioned elsewhere (Gómez et al., 2012).

3.3 Specific Surface Area

The BET analysis was carried out to determine the specific surface areas of nanZnO and Ze-nanZnO composite. In order to evaluate the effect on the textural properties; after, nanZnO were supported on the zeolitic matrix. Table 3 shows that the surface area for nanZnO is almost twice higher than the composite material, this due to the nanometric size of ZnO. The specific surface area of the natural zeolite has been reported to be 20.09 m²/g (Corral-Capulín et al., 2018), the specific surface area of the natural zeolite decreased after it was treated with nanZnO, the accumulation of nanoparticles on the surfaces and in the channels of the zeolitic material is responsible for this behavior.

3.4 Infrared spectroscopy (FT-IR)

The IR spectra of the nanZnO and Ze-nanZnO composite before and after contact with the dye solutions are shown in Figure 5, it can be observed that in all the spectra, the peak located at about 1640 cm⁻¹ correspond to the vibration mode of the water adsorbed on the surface of the samples. The strongest absorption peak for the composite at 1040 cm⁻¹ is related to the stretching vibration band of the Si-Al-O framework of zeolite that does not change during the removal process, it indicates the high stability of the structure of the zeolite. In general, weak band located between 400 and 600 cm⁻¹ are attributed to the Zn-O stretching modes, this peak has been observed for ZnO in different composites (Salehi et al., 2010). The peak at 3400 cm⁻¹ belongs to the stretching vibration of O-H from water molecules. nanZnO shows IR absorption bands at 457 and 480 cm⁻¹ (Zafar et al., 2018) attributed to the Zn-O vibrations, these vibrations prevail before and after contact with the dye solution which indicates that nanZnO is present before and after the adsorption process. The infrared spectra do not show significant changes before and after contact with the tartrazine solution, this is important since it could indicate that the structure of the material is not altered and it could be used again (Dotto et al., 2012). Only the

characteristic stretching band of the azo group between 1300 and 1500 cm^{-1} can be observed after contact with the dye (Abdullmajed et al., 2011).

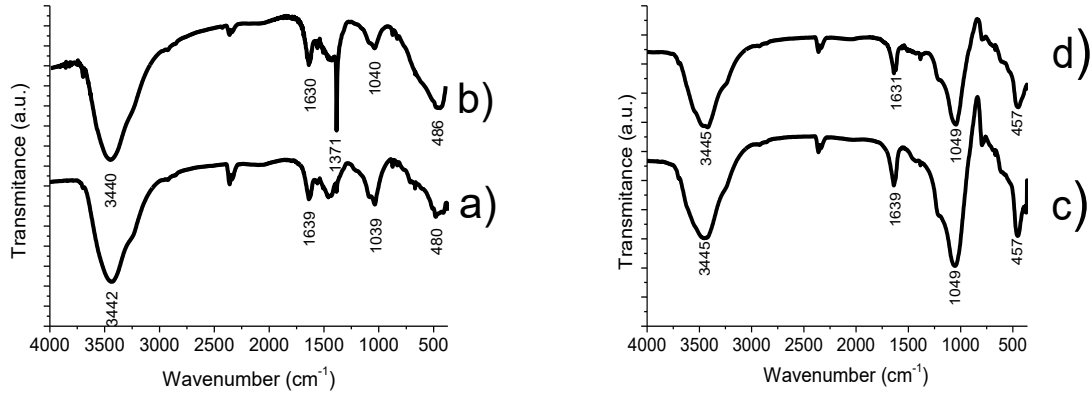


Figure 5. Spectra FT-IR nanZnO before (a) and after (b) contact with the solution of tartrazine and Ze-nanZnO composite before (c) and after (d) contact with the solution of tartrazine.

3.5 Effect of pH on the adsorption of tartrazine

Figure 6 shows the adsorption behavior as a function of pH. The maximum removal of tartrazine dye by the nanoparticles and the Ze-nanZnO composite was at high pH values. In general, the removal increases as the pH in the solutions increases, the excess of H^+ ions that compete with the cations of the dye molecule for the sorption sites can be responsible for this behavior. As the pH of the system increases, the number of negatively charged sites also increases, and the adsorption of cations the dye cations present in the solution increases due to electrostatic attractions (Alberto et al., 2016).

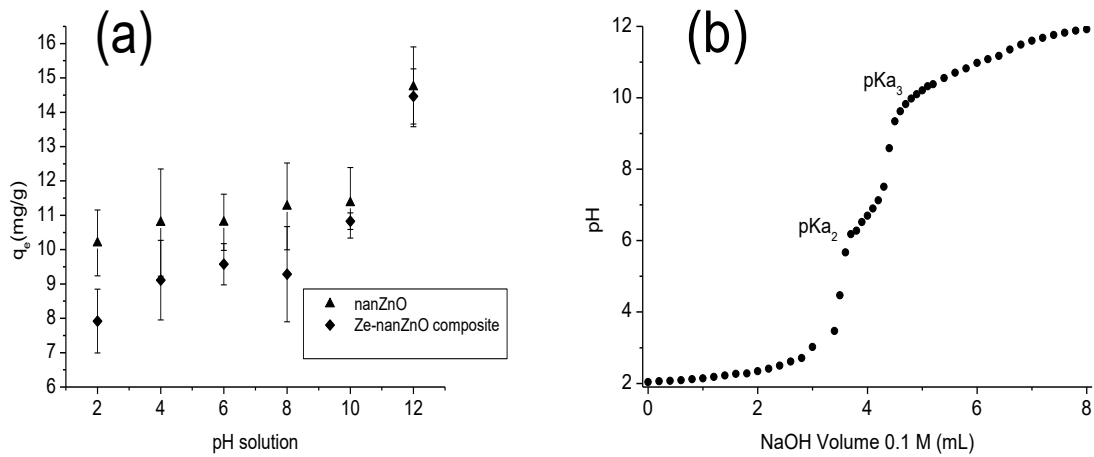


Figure 6. (a) Effect of pH on adsorption on the adsorption of tartrazine on (\blacktriangle) nanZnO and (\blacklozenge) Ze-nanZnO composite and (b) Titration curve the tartrazine in solution 200 mg/L.

Tartrazine shows strong sulfonic acid groups (pKa₁, one acetate weak acid group (pKa₂ 5), and one azo group (pKa₃ 10.86) (Sahnoun et al., 2018). The pKa was determined directly from the titration curve, the pKa₂ and pKa₃ value obtained were 4.34 and 9.89, respectively. Only the azo group its protonated at pH > 9.89, according to the results found during this study. The results show that adsorption capacities for both materials increases with increasing the pH which indicates that the sorption is favorable at basic pH. A mechanism on the adsorption of azo dyes by nanZnO has been proposed where can take place by the attraction of the sulfonate group by a positive surface charge of the particle and by the protonation of the azo group and its subsequent attraction by the negative surface charge (Saini et al., 2017) generated on the surface of the particle (Figure 7).

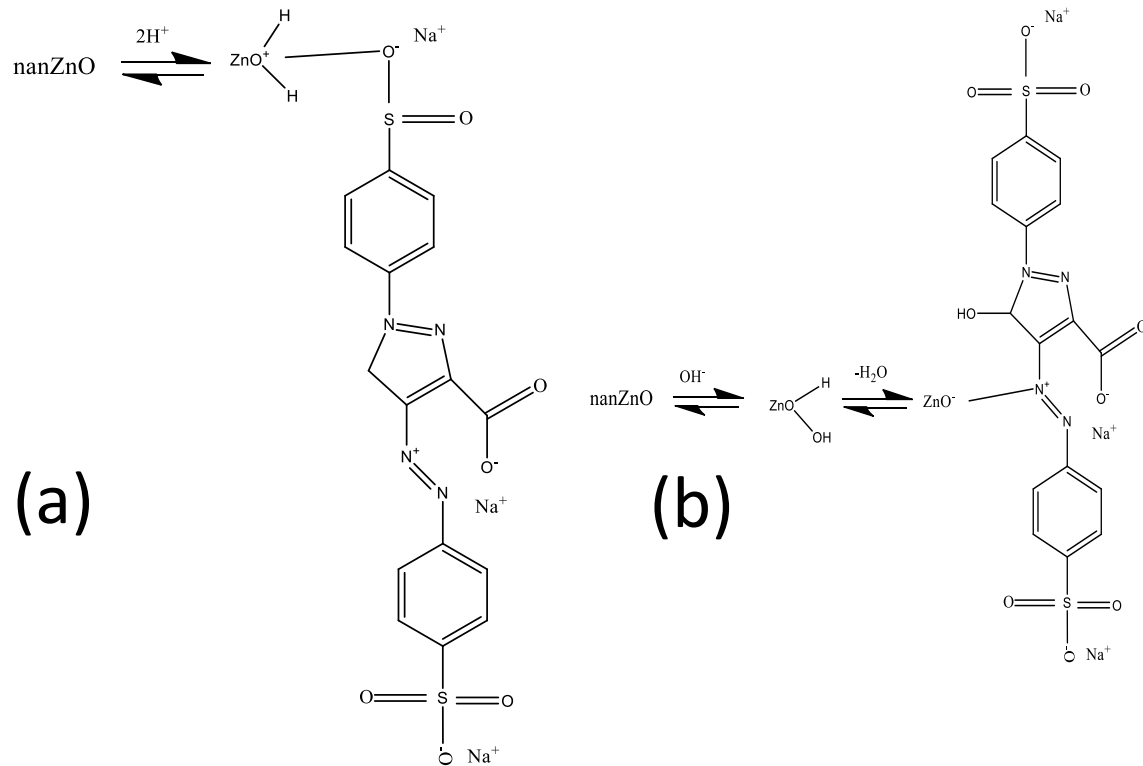


Figure 7. Possible adsorption mechanism of tartrazine onto nanZnO and Ze-nanZnO composite (a) acid medium and (b) basic medium.

3.6 Adsorption kinetics

Figure 8a and 8b show the relationship between the contact time and the sorption capacities of nanZnO and the Ze-nanZnO composite, respectively. According to Figure 8 it is observed that the equilibrium was reached in about 3 h of contact time for the nanZnO while for the composite the equilibrium was achieved in about 24 hours. The nanZnO shows a higher adsorption capacity at equilibrium than the composite, however the separation of nanZnO from the aqueous solution is much more difficult than the separation of the composite. The adsorption kinetics of tartrazine by nanZnO and Ze-nanZnO composite was analyzed by the pseudo-first order, pseudo-second order and second order models. The model with a relatively high value of correlation coefficients and the agreement with the values of the model with respect to the experimental ones is adequate to describe the process of adsorption kinetics.

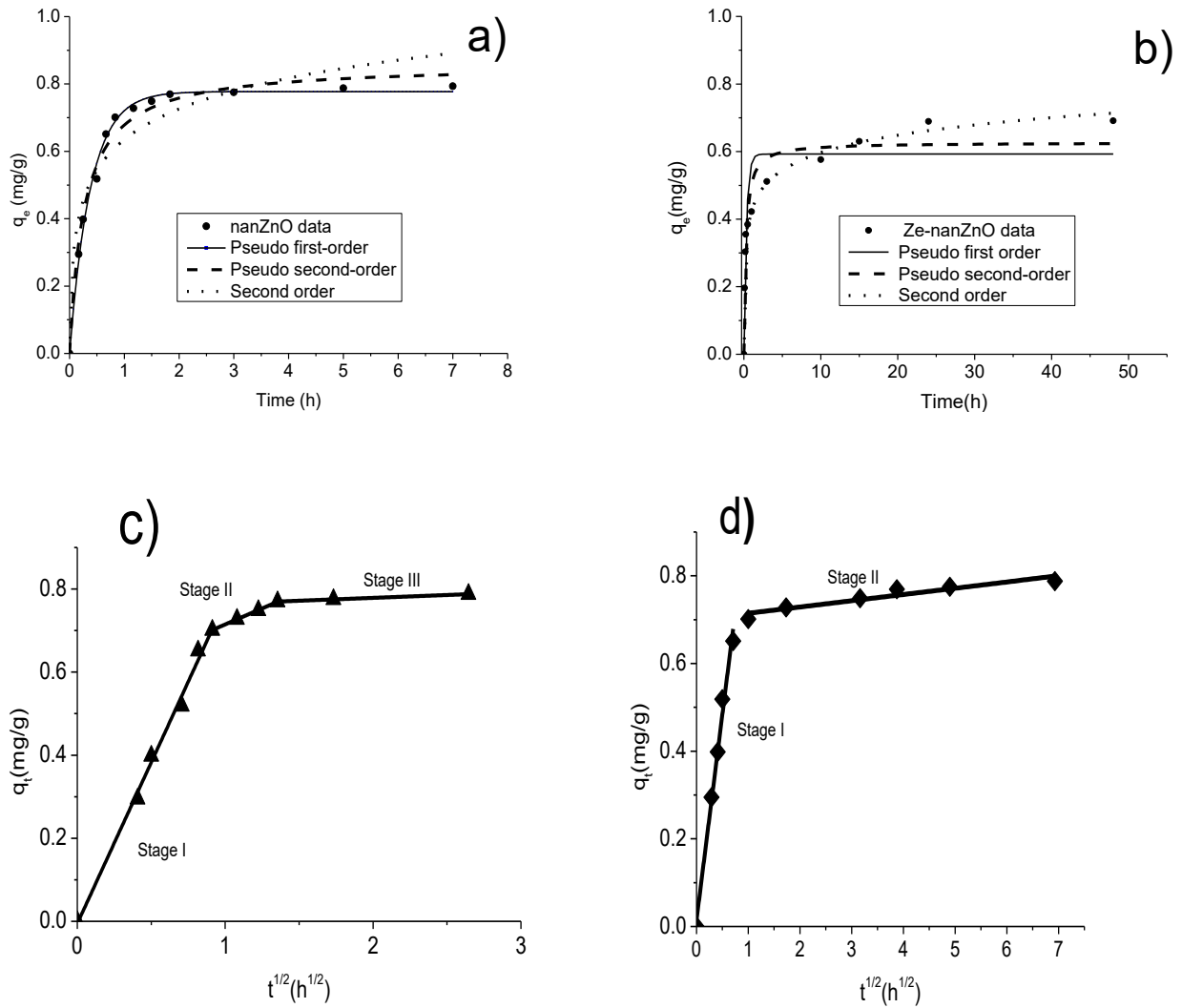


Figure 8. Adsorption capacity as a function of time using a solution of tartrazine of 10 mg / L with a) nanZnO and b) Ze-nanZnO composite c) Adjustment of experimental data to linear model of intraparticle diffusion of tartrazine over nanZnO d) Adjustment to linear model of intraparticle diffusion of tartrazine over Ze-nanZnO composite.

The results of the adjustments of the experimental data to the models are shown in Tables 4 for the models: pseudo-first order, pseudo-second order and second order (equations (2), (3) and (4) respectively) as well as the adsorption capacities at equilibrium.

Table 4. Parameters of the kinetic data corresponding to the adsorbent nanZnO and Ze-nanZnO composite.

Material	Pseudo-first order	Pseudo-second order	Second order
nanZnO	$q_e=0.77 \text{ mg/g}$	$q_e=0.85 \text{ mg/g}$	$a=16.06 \text{ mg/g}^*\text{h}$
	$k=2.61 \text{ h}^{-1}$	$k= 4.36 \text{ h}^{-1}$	$b=7.57 \text{ mg/g}$
	$R^2= 0.9929$	$R^2= 0.9823$	$R^2= 0.9137$
Ze-nanZnO composite	$q_e=0.59 \text{ mg/g}$	$q_e=0.62 \text{ mg/g}$	$a=22.08 \text{ mg/g}^*\text{h}$
	$k=3.05 \text{ h}^{-1}$	$k= 6.70 \text{ h}^{-1}$	$b=13.39 \text{ mg/g}$
	$R^2= 0.8478$	$R^2= 0.9320$	$R^2= 0.9877$

The data from nanZnO adsorbent are best fitted to the pseudo-first order model, while for the Ze-nanZnO composite, the kinetics is best fitted to the second order model, which suggests physisorption and chemisorption respectively. The results show that the adsorption is higher for nanZnO than the composite material. The addition of nanZnO to the zeolitic matrix seems to increase the adsorption rate (Table 4), an opposite behavior was observed elsewhere (Salehi et al., 2010).

Several studies report that the adsorption can be divided into different steps, which include the transference of the contaminant to the surface of the adsorbent particle, then to the active center of the adsorbent and finally the immobilization in the active center through complexation (Hu et al., 2018). Intraparticle diffusion reflects the steps that take place in the removal process of a specific contaminant. In Figures 8c and 8d shows that for the nanZnO the adsorption takes place in three stages while for the Ze-nanZnO composite, the adsorption takes place in two stages.

Table 5 shows the parameters obtained from the experimental data and the intraparticle diffusion model multi-step. The results show in the first stage that the adsorption speed (K_I) of the composition Ze-nanZnO is greater than K_I of nanZnO and later the speeds of final adsorption (K_{II} and K_{III}) have similar values to K_{II} of the composite.

Table 5. Parameters of the intraparticle dispersion model for adsorption of tartrazine on nanZnO and Ze-nanZnO composite.

Material	Stage	K (mg/g h ^{1/2})	C	R ²
nanZnO	I	0.77	0.005	0.9935
	II	0.15	0.560	0.9999
	III	0.01	0.750	0.9988
Ze-nanZnO	I	0.93	0.051	0.9879
composite	II	0.01	0.700	0.9691

3.7 Adsorption isotherm

The experimental data of the adsorption isotherms of tartrazine on nanZnO and Ze-nanZnO composite at three temperatures (25, 35 and 45 ° C) were treated with the isothermal equations of Langmuir, Freundlich and Langmuir-Freundlich (Eq. 5, Eq. 6 and Eq 7 respectively), they are commonly used to describe the non-linear behavior of the adsorption equilibrium of a single component. The Origin Pro 8 computer package was used for the adjustment of the experimental data to each of the models and the evaluation of the parameters; figures 9 a), b), c), d), e) and f) show the graphs the isotherms and their corresponding adjustment to the models, the adsorption decreases as the temperature decreases in both materials and the adsorption is higher for nanZnO than Ze-nanZnO composite.

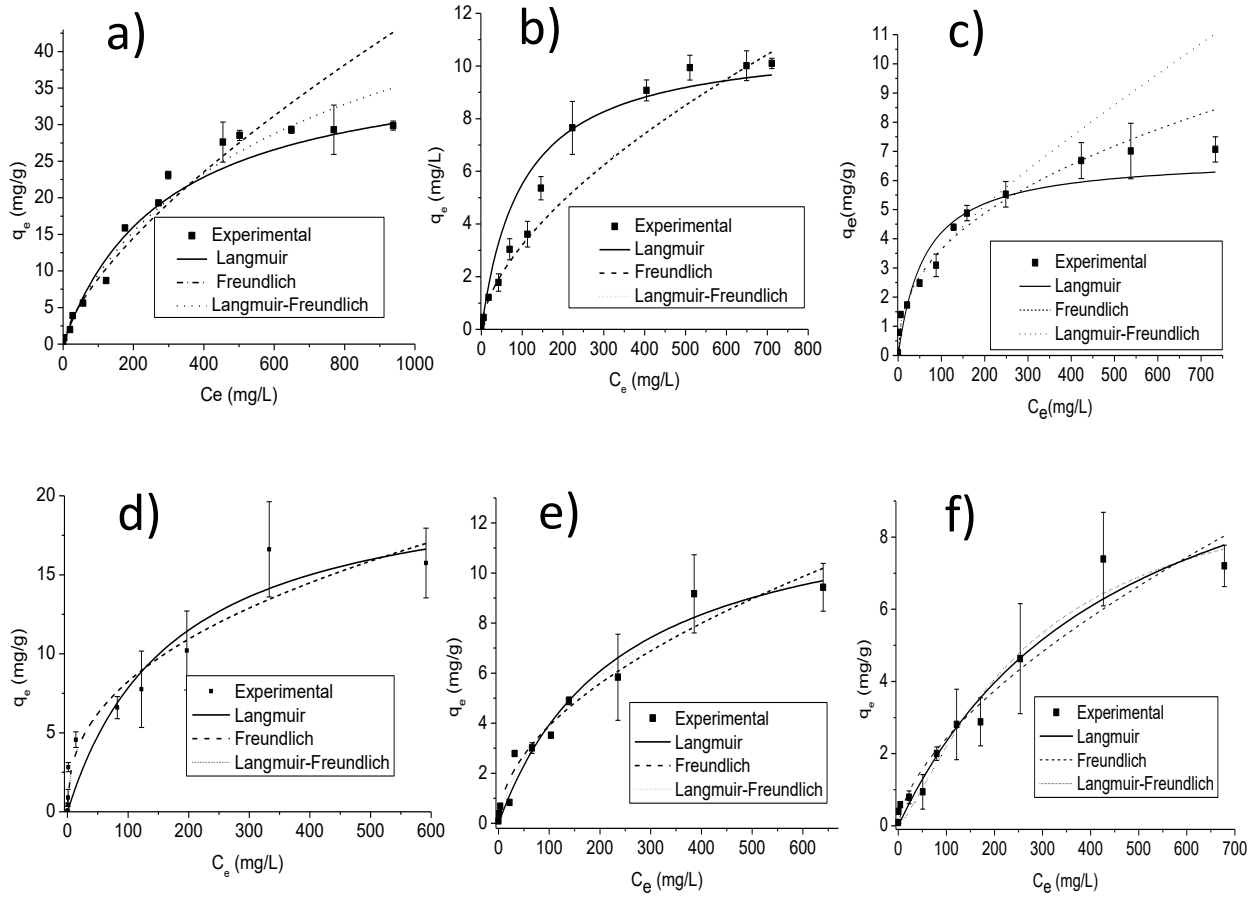


Figure 9. Adjustments of the experimental data to models of adsorption isotherms of Langmuir, Freundlich and Langmuir-Freundlich for a) nanZnO to 25°C , b) nanZnO to 35°C, c) nanZnO to 45°C d) Ze-nanZnO to 25°C, e) Ze-nanZnO to 35°C y f) Ze-nanZnO to 45°C.

Table 6 summarizes the parameters obtained from the experimental data and the models. Although the data could be adjusted to the Langmuir, Freundlich and Langmuir-Freundlich models, the best adjustment of the data was for the last model which indicates that the material is heterogeneous, and the mechanism is chemisorption (Parimal et al., 2010).

Table 6. Langmuir, Freundlich and Langmuir-Freundlich constant values of adsorbents.

Material	T (°C)	Langmuir	Freundlich	Langmuir-Freundlich
nanZnO	25	$q_0 = 45.11 \text{ mg/g}$	$K = 0.36 \text{ L/mg}$	$K = 7.53 \times 10^{-4} \text{ L/g}$
		$b = 0.03 \text{ L/mg}$	$1/n = 0.51$	$1/n = 2.04$
		$R^2 = 0.9716$	$R^2 = 0.9601$	$a = 2.36 \times 10^{-5} \text{ mg/L}$ $R^2 = 0.9897$
	35	$q_0 = 11.02 \text{ mg/g}$	$K = 0.19 \text{ L/mg}$	$K = 0.19 \text{ L/g}$
		$b = 0.02 \text{ L/mg}$	$1/n = 0.60$	$1/n = 0.62$
		$R^2 = 0.9474$	$R^2 = 0.9315$	$a = 0.87 \times 10^{-5} \text{ mg/L}$ $R^2 = 0.9513$
	45	$q_0 = 6.8156 \text{ mg/g}$	$K = 0.52 \text{ L/mg}$	$K = 0.52 \text{ L/g}$
		$b = 0.009 \text{ L/mg}$	$1/n = 0.42$	$1/n = 0.36$
		$R^2 = 0.9515$	$R^2 = 0.9868$	$a = 0.04 \text{ mg/L}$ $R^2 = 0.9900$
Ze-nanZnO composite	25	$q_0 = 24.45 \text{ mg/g}$	$K = 0.84 \text{ L/mg}$	$K = 0.97 \text{ L/g}$
		$b = 0.004 \text{ L/mg}$	$1/n = 0.47$	$1/n = 0.43$
		$R^2 = 0.9558$	$R^2 = 0.9663$	$a = 0.009 \text{ mg/L}$ $R^2 = 0.9622$
	35	$q_0 = 17.32 \text{ mg/g}$	$K = 0.28 \text{ L/mg}$	$K = 0.12 \text{ L/g}$
		$b = 0.0034 \text{ L/mg}$	$1/n = 0.57$	$1/n = 0.79$
		$R^2 = 0.9607$	$R^2 = 0.9599$	$a = 0.004 \text{ mg/L}$ $R^2 = 0.9581$
	45	$q_0 = 10.07 \text{ mg/g}$	$K = 0.21 \text{ L/mg}$	$K = 0.003 \text{ L/g}$
		$b = 0.002 \text{ L/mg}$	$1/n = 0.54$	$1/n = 2.33$
		$R^2 = 0.9641$	$R^2 = 0.9193$	$a = 0.67 \text{ mg/L}$ $R^2 = 0.9657$

3.8 Thermodynamic parameters

The thermodynamic parameters constants were calculated from the values of $\ln K_L$ (isotherm constant of Langmuir) vs. $1/T$, the values of ΔH° and ΔS° were obtained from the slope and the intercept respectively by using equation 11 while free energy ΔG° was calculated with equation 12 (Nibou et al., 2010).

$$\ln K_L = \left(\frac{\Delta S^\circ}{R} \right) - \left(\frac{\Delta H^\circ}{RT} \right) \quad \text{Equation (11)}$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad \text{Equation (12)}$$

Where R is the universal constant of ideal gases (8.314 J/mol K) and T is the temperature (Kelvin).

The values of ΔH° and ΔS° were obtained from the slope and the intercept of K vs. $1/T$ for nanZnO and Ze-nanZnO composite. The values of the thermodynamic parameters for the sorption of tartrazine by the nanZnO and Ze-nanZnO composite are given in Table 7. The results show that ΔG° is positive and increases with the increase of temperature which indicates that the sorption is less favorable at high temperatures. Furthermore, the negative value of ΔH° indicates that the adsorption of the tartrazine on the nanZnO and Ze-nanZnO composite is an exothermic sorption process. The negative values of ΔS° suggest that probably that the adsorption is favorable without structural change in the solid-liquid interface.

Table 7. Thermodynamic parameters for the adsorption of tartrazine on nanZnO and Ze-nanZnO composite as function temperature.

Material	Parameter	298 K	308 K	318 K
nanZnO	ΔG°	7976 J/mol	9896 J/mol	11816 J/mol
	ΔS°		-192 J/mol K	
	ΔH°		-49269 J/mol	
Ze-nanZnO composite	ΔG°	13646 J/mol	14600 J/mol	15553 J/mol
	ΔS°		- 95.32 J/mol K	
	ΔH°		- 14773 J/mol	

Conclusions

nanZnO nanoparticles were synthesized by the chemical precipitation method, then they were supported on a natural zeolite, the materials were used for the removal of tartrazine from aqueous solutions. The results show that the nanZnO have a higher adsorption capacity than the Ze-nanZnO composite; however, the separation of the nanoparticles from the aqueous medium is not easy. The analysis of the adsorption kinetics by using nanZnO suggests that physical adsorption takes place and for Ze-nanZnO composite the adsorption mechanism is chemisorption. The adsorption processes by both nanZnO and Ze-nanZnO composite are exothermic, then the processes are efficient at room temperature. The mechanism of adsorption is apparently due to an electrostatic interaction caused by the interaction of nanoparticles with the tartrazine dye solution. It is possible the negative charged nanoparticles interact with the azo group of the dye; this is the mechanism that prevails over the process.

Acknowledgment

We acknowledge financial support from Universidad Autónoma del Estado de México (Grant No. 4523/2018/CI) and Conacyt (project 254665 and scholarship Grant No. 303739 for AAC).

References

- Abdullmajed, H., Al-ahmad, A. Y., & Hussain, K. A. (2011). *The Preparation , Characterization and the Study of the Linear Optical Properties of a New Azo Compound*. 37(April), 64–73.
- Agarwal, H., Nakara, A., & Shanmugam, V. K. (2019). *Biomedicine & Pharmacotherapy Anti-inflammatory mechanism of various metal and metal oxide nanoparticles synthesized using plant extracts : A review*. 109(November 2018), 2561–2572.
- AGUA, C. N. DEL. (2012). Inventario Nacional de Plantas Municipales de Potabilización y de Tratamiento de Aguas Residuales en Operación. *COMISIÓN NACIONAL DEL AGUA*, 66, 37–39.
- Alberto, F., Villa, A., & Anaguano, A. H. (2016). Determination of the point of zero charge and isoelectric point of two agricultural wastes and their application in the removal of colorants D eterminación del punto de carga cero y punto isoeléctrico de dos residuos agrícolas y su aplicación en la remoci. *Revista*

de Investigación Agraria y Ambiental, 4, 27–36.

Aljeboree, A. M., Alshirifi, A. N., & Alkaim, A. F. (2014). *Kinetics and equilibrium study for the adsorption of textile dyes on coconut shell activated carbon.*

Alswata, A. A., Ahmad, M. Bin, Al-Hada, N. M., Kamari, H. M., Hussein, M. Z. Bin, & Ibrahim, N. A. (2017). Preparation of Zeolite/Zinc Oxide Nanocomposites for toxic metals removal from water. *Results in Physics*, 7(February), 723–731. <https://doi.org/10.1016/j.rinp.2017.01.036>

Aoudjit, L., Martins, P. M., Madjene, F., Petrovykh, D. Y., & Lanceros-Mendez, S. (2018). Photocatalytic reusable membranes for the effective degradation of tartrazine with a solar photoreactor. *Journal of Hazardous Materials*, 344, 408–416. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2017.10.053>

Aravantinou, A. F., Tsarpali, V., Dailianis, S., & Manariotis, I. D. (2015). *Ecotoxicology and Environmental Safety Effect of cultivation media on the toxicity of ZnO nanoparticles to freshwater and marine microalgae.* 114, 109–116.

Awasthi, A., Bansal, S., Jangir, L. K., Awasthi, G., Awasthi, K. K., & Awasthi, K. (2017). Effect of ZnO Nanoparticles on Germination of *Triticum aestivum* Seeds. *Macromolecular Symposia*, 376(1), 1–5. <https://doi.org/10.1002/masy.201700043>

Ayati, A., Shahrak, M. N., Tanhaei, B., & Sillanpää, M. (2016). Emerging adsorptive removal of azo dye by metal–organic frameworks. *Chemosphere*, 160, 30–44. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.06.065>

Ayati, B., & Ansari, M. (2018). *PT SC.*

Aysan, H., Edebali, S., Ozdemir, C., & Karakaya, M. C. (2016). Use of Chabazite, a Naturally Abundant Zeolite, for the Investigation of Adsorption Kinetics and Mechanism of Methyl Blue dye. *Microporous and Mesoporous Materials*, 235, 78–86.

Azizian, S., Eris, S., & Wilson, L. D. (2018). Re-evaluation of the century-old Langmuir isotherm for modeling adsorption phenomena in solution. *Chemical Physics*, 513(May), 99–104.

<https://doi.org/10.1016/j.chemphys.2018.06.022>

- Bagabas, A., Alshammari, A., Aboud, M. F., & Kosslick, H. (2013). Room-temperature synthesis of zinc oxide nanoparticles in different media and their application in cyanide photodegradation. *Nanoscale Research Letters*, 8, 516–531.
- Bagur-González, M. G., Estepa-Molina, C., Martín-Peinado, F., & Morales-Ruano, S. (2011). Toxicity assessment using *Lactuca sativa* L. bioassay of the metal(loid)s As, Cu, Mn, Pb and Zn in soluble-in-water saturated soil extracts from an abandoned mining site. *Journal of Soils and Sediments*, 11(2), 281–289. <https://doi.org/10.1007/s11368-010-0285-4>
- Bai, W., Zhang, Z., Tian, W., He, X., Ma, Y., Zhao, Y., & Chai, Z. (2010). Toxicity of zinc oxide nanoparticles to zebrafish embryo: A physicochemical study of toxicity mechanism. *Journal of Nanoparticle Research*, 12(5), 1645–1654. <https://doi.org/10.1007/s11051-009-9740-9>
- Banerjee, S., & Chattopadhyaya, M. C. (2013). *Adsorption characteristics for the removal of a toxic dye , tartrazine from aqueous solutions by a low cost agricultural by-product.*
- Bansal, P., & Verma, A. (2018). *Chemosphere N , Ag co-doped TiO 2 mediated modified in-situ dual process (modified photocatalysis and photo-Fenton) in fixed-mode for the degradation of Cephalexin under solar irradiations. 212, 611–619.*
- Basics of Zeolites.* (n.d.). <https://doi.org/10.1007/978-981-10-1404-8>
- Bojer, C., Schöbel, J., Martin, T., Lunkenbein, T., & Daniel, R. (2017). *AC SC.*
<https://doi.org/10.1016/j.polymer.2017.09.008>.This
- Brar, S. K., Verma, M., Tyagi, R. D., & Surampalli, R. Y. (2010). *Engineered nanoparticles in wastewater and wastewater sludge – Evidence and impacts. 30, 504–520.*
<https://doi.org/10.1016/j.wasman.2009.10.012>
- Bulgariu, L., Escudero, L. B., Bello, O. S., Iqbal, M., Nisar, J., Adegoke, K. A., Alakhras, F., Kornaros, M., & Anastopoulos, I. (2019). The utilization of leaf-based adsorbents for dyes removal: A review. *Journal of*

Molecular Liquids, 276, 728–747. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.12.001>

- Carlson, C., Hussain, S. M., Schrand, A. M., Hess, K. L., Jones, R. L., & Schlager, J. J. (2008). *Unique Cellular Interaction of Silver Nanoparticles : Size-Dependent Generation of Reactive Oxygen Species*. 13608–13619.
- Chithrani, B. D., Ghazani, A. A., & Chan, W. C. W. (2006). *Determining the Size and Shape Dependence of Gold Nanoparticle Uptake into Mammalian Cells*.
- Clematis, D., Cerisola, G., Rodrigo, M. A., & Panizza, M. (2018). *Electrochimica Acta Removal of Procion Red MX-5B dye from wastewater by conductive-diamond electrochemical oxidation*. 263, 1–7.
- Complutense, R., & Veterinarias, C. (2013). *Issn: 1988-2688*. 7(2), 1–23.
- Corral-Capulin, N. G., Vilchis-Nestor, A. R., Gutiérrez-Segura, E., & Solache-Ríos, M. (2018). The influence of chemical and thermal treatments on the fluoride removal from water by three mineral structures and their characterization. *Journal of Fluorine Chemistry*, 213, 42–50.
- Cruz Mendoza, A. (2016). EVALUACION DE TRES VARIEDADES DEL CULTIVO DE LECHUGA (*Lactuca sativa* L.) EN DOS SISTEMAS DE HIDROPONIA BAJO AMBIENTE SEMI CONTROLADO EN EL CENTRO EXPERIMENTAL CHOCLOCA. *Universidad Autónoma Juan Misael Saracho*, 7(Univ. Autónoma Juan Misael Saracho), 31–39.
- Danwittayakul, S., Jaisai, M., & Dutta, J. (2015). Efficient solar photocatalytic degradation of textile wastewater using ZnO/ZTO composites. *Applied Catalysis B: Environmental*, 163, 1–8. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2014.07.042>
- Doğaroğlu, Z. G., Eren, A., & Baran, M. F. (2019). Effects of ZnO Nanoparticles and Ethylenediamine- N , N '-Disuccinic Acid on Seed Germination of Four Different Plants . *Global Challenges*, 3(9), 1800111. <https://doi.org/10.1002/gch2.201800111>
- Dotto, G. L., Vieira, M. L. G., & Pinto, L. A. A. (2012). Kinetics and Mechanism of Tartrazine Adsorption onto Chitin and Chitosan. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 51, 6862–6868.

- El-aila, H. J., Elsousy, K. M., & Hartany, K. A. (2011). *Kinetics , equilibrium , and isotherm of the adsorption of cyanide by MDFSD*. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2011.03.002>
- Epple, M. (2010). *Toxicity of Silver Nanoparticles Increases during Storage Because of Slow Dissolution under Release of Silver Ions*. *15*, 4548–4554. <https://doi.org/10.1021/cm100023p>
- Faraldos Izquierdo, M. (2016). Fotocatálisis: nanomateriales para combatir la contaminación y obtener energía. *Boletín Del Grupo Español Del Carbón*, *41*, 9–11.
- Fatima, M., Farooq, R., Lindström, R. W., & Saeed, M. (2017). A review on biocatalytic decomposition of azo dyes and electrons recovery. *Journal of Molecular Liquids*, *246*, 275–281. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2017.09.063>
- Fereshteh, Z., Loghman-Estarki, M. R., Shoja Razavi, R., & Taheran, M. (2013). Template synthesis of zinc oxide nanoparticles entrapped in the zeolite y matrix and applying them for thermal control paint. *Materials Science in Semiconductor Processing*, *16*, 547–553.
- Ferrão, P. (2017). *ScienceDirect ScienceDirect Thermal characteristic in solar air heater fitted with plate baffles and Assessing the feasibility of using the heat demand-outdoor heating corrugated surface temperature function for a long-term district heat b demand forecast*.
- Filho, B. G. S., Lobato, A. K. S., Silva, R. B., Schimidt, D., Costa, R. C. L., Alves, G. A. R., & Neto, C. F. O. (2009). Growth of lettuce (*Lactuca Sativa L.*) in protected cultivation and open field. *Journal of Applied Sciences Research*, *5*(5), 529–533.
- Fu, P. P., Xia, Q., Hwang, H., & Ray, P. C. (2014). *ScienceDirect Mechanisms of nanotoxicity : Generation of reactive oxygen species* 5. 2.
- García-Gómez, C., Obrador, A., González, D., Babín, M., & Fernández, M. D. (2018). Comparative study of the phytotoxicity of ZnO nanoparticles and Zn accumulation in nine crops grown in a calcareous soil and an acidic soil. *Science of the Total Environment*, *644*, 770–780. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.06.356>

- García Franco, R., Hernández, M. Á., Portillo Reyes, R., Petranovskii, V., Rubio, E., & Quiroz Estrada, K. F. (2018). Adsorption of CO₂, H₂ Y CH₄ on narrow pore natural zeolites. *Revista Internacional de Contaminacion Ambiental*, 34(4), 685–696. <https://doi.org/10.20937/RICA.2018.34.04.10>
- Ghaedi, M., Nasab, A. G., Khodadoust, S., Sahraei, R., & Daneshfar, A. (2015a). Palladium, silver, and zinc oxide nanoparticles loaded on activated carbon as adsorbent for removal of bromophenol red from aqueous solution. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 21, 986–993. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2014.05.006>
- Ghaedi, M., Nasab, A. G., Khodadoust, S., Sahraei, R., & Daneshfar, A. (2015b). Palladium, silver, and zinc oxide nanoparticles loaded on activated carbon as adsorbent for removal of bromophenol red from aqueous solution. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 21, 986–993.
- Gilpavas, E., Dobrosz-gómez, I., & Gómez-garcía, M.-ángel. (2019). *Science of the Total Environment Optimization and toxicity assessment of a combined electrocoagulation , H₂ O₂ / Fe²⁺ / UV and activated carbon adsorption for textile wastewater treatment*. 651, 551–560.
- Gitis, V., & Hankins, N. (2018). *Journal of Water Process Engineering Water treatment chemicals : Trends and challenges*. 25(February), 34–38.
- Goes, M. F., Sinhoreti, M. A., Consani, S., & Silva, M. A. (1998). Morphological effect of the type, concentration and etching time of acid solutions on enamel and dentin surfaces. *Brazilian Dental Journal*, 9(1), 3–10. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/755/1/011001>
- Gómez, M., Arancibia, V., Rojas, C., & Nagles, E. (2012). Adsorptive stripping voltammetric determination of tartrazine and sunset yellow in gelatins and soft drink powder in the presence of cetylpyridinium bromide. *International Journal of Electrochemical Science*, 7, 7493–7502.
- Gutiérrez-Segura, E., Solache-Ríos, M., & Colín-Cruz, A. (2009). Sorption of indigo carmine by a Fe-zeolitic tuff and carbonaceous material from pyrolyzed sewage sludge. *Journal of Hazardous Materials*, 170, 1227–1235.
- Hassan, T. A. A., Naje, S., Kheireddine, M., Aroua, T., Naje, A. S., Kheireddine, M., & Aroua, T. (2018).

Accepted Manuscript.

- He, X., Song, C., Li, Y., Wang, N., Xu, L., Han, X., & Wei, D. (2018). Efficient degradation of Azo dyes by a newly isolated fungus *Trichoderma tomentosum* under non-sterile conditions. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, *150*(December 2017), 232–239.
<https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2017.12.043>
- Hernandez-Viezcas, J. A., Castillo-Michel, H., Servin, A. D., Peralta-Videa, J. R., & Gardea-Torresdey, J. L. (2011). Spectroscopic verification of zinc absorption and distribution in the desert plant *Prosopis juliflora-velutina* (velvet mesquite) treated with ZnO nanoparticles. *Chemical Engineering Journal*, *170*(2–3), 346–352. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2010.12.021>
- Hilal, S. H., Karickhoff, S. W., & Carreira, L. A. (1999). Estimation of microscopic, zwitterionic ionization constants, isoelectric point and molecular speciation of organic compounds. *50*, 827–840.
- Houdeau, E., Lamas, B., Lison, D., & Pierre, F. (2018). *Nanoparticules et alimentation : un risque émergent en santé humaine ?* 1–10.
- Hu, T., Liu, Q., Gao, T., Dong, K., Wei, G., & Yao, J. (2018). Facile Preparation of Tannic Acid–Poly(vinyl alcohol)/Sodium Alginate Hydrogel Beads for Methylene Blue Removal from Simulated Solution. *ACS Omega*, *3*, 7523–7531.
- Huang, Q., Song, S., Chen, Z., Hu, B., Chen, J., & Wang, X. (2019). Biochar-based materials and their applications in removal of organic contaminants from wastewater: state-of-the-art review. *Biochar*, *1*(1), 45–73. <https://doi.org/10.1007/s42773-019-00006-5>
- Huang, Y., Lenaghan, S. C., Xia, L., Burriss, J. N., Stewart, C. N., & Zhang, M. (2013). Characterization of physicochemical properties of ivy nanoparticles for cosmetic application. *Journal of Nanobiotechnology*, *11*(1), 1. <https://doi.org/10.1186/1477-3155-11-3>
- Hussain, S. M. (2005). *In vitro toxicity of nanoparticles in BRL 3A rat liver cells*. *19*, 975–983.
<https://doi.org/10.1016/j.tiv.2005.06.034>

- Javed, R., Usman, M., Yücesan, B., Zia, M., & Gürel, E. (2017). Effect of zinc oxide (ZnO) nanoparticles on physiology and steviol glycosides production in micropropagated shoots of *Stevia rebaudiana* Bertoni. *Plant Physiology and Biochemistry*, *110*, 94–99. <https://doi.org/10.1016/j.plaphy.2016.05.032>
- Jiang, N., Shang, R., Heijman, S. G. J., & Rietveld, L. C. (2019). Adsorption of triclosan, trichlorophenol and phenol by high-silica zeolites: Adsorption efficiencies and mechanisms. *Separation and Purification Technology*, *235*(October 2019), 116152. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2019.116152>
- Jiménez-Cedillo, M. J., Olguín, M. T., Fall, C., & Colín, A. (2011). Adsorption capacity of iron- or iron-manganese-modified zeolite-rich tuffs for As(III) and As(V) water pollutants. *Applied Clay Science*, *54*, 206–216.
- Joshi, M., Bansal, R., & Purwar, R. (2004). *Colour removal from textile effluents*. *29*(June), 239–259.
- Joshi, R. (2018). Facile photochemical synthesis of ZnO nanoparticles in aqueous solution without capping agents. *Materialia*, *2*, 104–110.
- Kamari, A., Ngah, W. S. W., Chong, M. Y., & Cheah, M. L. (2009). *Sorption of acid dyes onto GLA and H2SO4 cross-linked chitosan beads*. *249*, 1180–1189.
- Kant, S., Pathania, D., & Singh, P. (2014). *Applied Catalysis B : Environmental Removal of malachite green and methylene blue by using coupled adsorption and photocatalysis*. *147*, 340–352.
- Khan, I., Saeed, K., & Khan, I. (2019). Nanoparticles: Properties, applications and toxicities. *Arabian Journal of Chemistry*, *12*(7), 908–931. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2017.05.011>
- Khatamian, M., Divband, B., & Jodaei, A. (2012). Degradation of 4-nitrophenol (4-NP) using ZnO nanoparticles supported on zeolites and modeling of experimental results by artificial neural networks. *Materials Chemistry and Physics*, *134*(1), 31–37. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2012.01.091>
- Khodami, Z., & Nezamzadeh-ejhieh, A. (2015). Journal of Molecular Catalysis A : Chemical Investigation of photocatalytic effect of ZnO – SnO₂ / nano clinoptilolite system in the photodegradation of aqueous mixture of 4-methylbenzoic acid / 2-chloro-5-nitrobenzoic acid. *Journal of Molecular Catalysis A*, *409*,

59–68.

- Kim, S., Lee, S., & Lee, I. (2012). *Alteration of Phytotoxicity and Oxidant Stress Potential by Metal Oxide Nanoparticles in Cucumis sativus*. 2799–2806. <https://doi.org/10.1007/s11270-011-1067-3>
- Kim, T., Song, H. J., Dar, M. A., & Lee, H. (2018). Fast adsorption kinetics of highly dispersed ultrafine nickel / carbon nanoparticles for organic dye removal. *Applied Surface Science*, 18, 169–189.
- Konstantinou, I. K., & Albanis, T. A. (2004a). *TiO₂-assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution : kinetic and mechanistic investigations A review*. 49, 1–14. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2003.11.010>
- Konstantinou, I. K., & Albanis, T. A. (2004b). *TiO₂-assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: Kinetic and mechanistic investigations: A review*. *Applied Catalysis B: Environmental*, 49(1), 1–14. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2003.11.010>
- Kussainova, M. Z., Jussipbekov, U. Z., Pasa, S., Jussipbekov, U. Z., & Pasa, S. (2019). Structural Investigation of Raw Clinoptilolite over the Pb²⁺ Adsorption Process from Phosphoric Acid. *Journal of Molecular Structure*, 1184, 49–58. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2019.02.012>
- Lam, S. M., Sin, J. C., Satoshi, I., Abdullah, A. Z., & Mohamed, A. R. (2014). Enhanced sunlight photocatalytic performance over Nb₂O₅/ZnO nanorod composites and the mechanism study. *Applied Catalysis A: General*, 471, 126–135. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2013.12.001>
- Leulescu, M., Rotaru, A., Pălărie, I., Moanță, A., Cioateră, N., Popescu, M., Morîntale, E., Bubulică, M. V., Florian, G., Hărăbör, A., & Rotaru, P. (2018). Tartrazine: physical, thermal and biophysical properties of the most widely employed synthetic yellow food-colouring azo dye. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 134(1), 209–231. <https://doi.org/10.1007/s10973-018-7663-3>
- Li, S. Q., Zhou, P. J., Zhang, W. S., Chen, S., & Peng, H. (2014). Effective photocatalytic decolorization of methylene blue utilizing ZnO/rectorite nanocomposite under simulated solar irradiation. *Journal of Alloys and Compounds*, 616, 227–234.

- Li, Y., Li, L., & Yu, J. (2017). *Applications of Zeolites in Sustainable Chemistry*. 928–949.
- Liang, P., Zhang, C., Sun, H., Liu, S., Tadé, M., & Wang, S. (2016). Photocatalysis of C, N-doped ZnO derived from ZIF-8 for dye degradation and water oxidation. *RSC Advances*, 6(98), 95903–95909. <https://doi.org/10.1039/c6ra20667k>
- Lin, D., & Xing, B. (2007). Phytotoxicity of nanoparticles: Inhibition of seed germination and root growth. *Environmental Pollution*, 150(2), 243–250. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2007.01.016>
- Lin, D., & Xing, B. (2008). Root uptake and phytotoxicity of ZnO nanoparticles. *Environmental Science and Technology*, 42(15), 5580–5585. <https://doi.org/10.1021/es800422x>
- Liu, J., Wang, N., Zhang, H., & Baeyens, J. (2019). Adsorption of Congo red dye on Fe_xCo_{3-x}O₄ nanoparticles. *Journal of Environmental Management*, 238(February), 473–483. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2019.03.009>
- Ma, H., Williams, P. L., & Diamond, S. A. (2013). Ecotoxicity of manufactured ZnO nanoparticles - A review. *Environmental Pollution*, 172, 76–85. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2012.08.011>
- Majumdar, S., & Botez, C. E. (2013). *Ac ce p te d us ip t*. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2013.11.067>
- Mihailova, I., Gerbreder, V., Tamanis, E., & Sledevskis, E. (2011). Obtaining ZnO/CIS heterostructures. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 357(11), 2215–2218. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2010.12.018>
- Minetto, D., Volpi Ghirardini, A., & Libralato, G. (2016). Saltwater ecotoxicology of Ag, Au, CuO, TiO₂, ZnO and C₆₀ engineered nanoparticles: An overview. *Environment International*, 92–93, 189–201. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2016.03.041>
- Mittal, A., Kurup, L., & Mittal, J. (2007). *Freundlich and Langmuir adsorption isotherms and kinetics for the removal of Tartrazine from aqueous solutions using hen feathers*. 146, 243–248. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.12.012>
- Moghaddasi, S., Fotovat, A., Khoshgoftarmansh, A. H., Karimzadeh, F., Khazaei, H. R., & Khorassani, R.

- (2017). Bioavailability of coated and uncoated ZnO nanoparticles to cucumber in soil with or without organic matter. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 144(June), 543–551.
<https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2017.06.074>
- 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.
- N. Flores-Alamo, M. J. Solache-Ríos, R.M. Gómez-Espinosa, B. G.-G. (2000). Competitive adsorption study of copper and zinc in aqueous solution using q/pva/egde. *Revista Mexicana de Ingeniería Química*, 14, 801–811.
- Nagaraja, R., Kottam, N., Girija, C. R., & Nagabhushana, B. M. (2012). Photocatalytic degradation of Rhodamine B dye under UV/solar light using ZnO nanopowder synthesized by solution combustion route. *Powder Technology*, 215–216, 91–97. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2011.09.014>
- Nezamzadeh-Ejehie, A., & Khodabakhshi-Chermahini, F. (2014). Incorporated ZnO onto nano clinoptilolite particles as the active centers in the photodegradation of phenylhydrazine. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 20(2), 695–704. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2013.05.035>
- Nibou, D., Mekatel, H., Amokrane, S., Barkat, M., & Trari, M. (2010). Adsorption of Zn²⁺ ions onto NaA and NaX zeolites: Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies. 173, 637–646.
- Nizami, A. S., Ouda, O. K. M., Rehan, M., El-Maghraby, A. M. O., Gardy, J., Hassanpour, A., Kumar, S., & Ismail, I. M. I. (2016). The potential of Saudi Arabian natural zeolites in energy recovery technologies. *Energy*, 108, 162–171. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2015.07.030>
- Nomura, Y., Fukahori, S., Fukada, H., & Fujiwara, T. (2017). Removal behaviors of sulfamonomethoxine and its degradation intermediates in fresh aquaculture wastewater using zeolite/TiO₂ composites. *Journal of Hazardous Materials*, 340, 427–434.
- Øllgaard, B. H., Frost, L., & Galster, J. (1998). *Survey of azo-colorants in Denmark: Consumption, use, health and environmental aspects*. Xx.

- Oros, G., Forgacs, E., & Cserha, T. (2004). *Removal of synthetic dyes from wastewaters : a review*. 30, 953–971. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2004.02.001>
- Özgür, Ü., Alivov, Y. I., Liu, C., Teke, A., Reshchikov, M. A., Doğan, S., Avrutin, V., Cho, S., & Morkoç, H. (2005). *A comprehensive review of ZnO materials and devices APPLIED PHYSICS REVIEWS A comprehensive review of ZnO materials and devices*. 041301. <https://doi.org/10.1063/1.1992666>
- Pan, M., & Chu, L. M. (2016). Phytotoxicity of veterinary antibiotics to seed germination and root elongation of crops. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 126, 228–237. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2015.12.027>
- Parimal, S., Prasad, M., & Bhaskar, U. (2010). Prediction of Equilibrium Sorption Isotherm: Comparison of Linear and Nonlinear Methods. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 49, 2882–2888.
- Pinedo, S., & Solache, M. (2012). Sorption Behavior of Brilliant Blue FCF by a Fe-Zeolitic Tuff. *Water Air Soil Pollut*, 223, 467–475.
- Pokhrel, L. R., & Dubey, B. (2013). Evaluation of developmental responses of two crop plants exposed to silver and zinc oxide nanoparticles. *Science of the Total Environment*, 452–453, 321–332. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.02.059>
- Prabhu, S. M., Khan, A., Hasmath Farzana, M., Hwang, G. C., Lee, W., & Lee, G. (2018). Synthesis and characterization of graphene oxide-doped nano-hydroxyapatite and its adsorption performance of toxic diazo dyes from aqueous solution. *Journal of Molecular Liquids*, 269, 746–754. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.08.044>
- Rafatullah, M., Sulaiman, O., Hashim, R., & Ahmad, A. (2010). Adsorption of methylene blue on low-cost adsorbents: A review. *Journal of Hazardous Materials*, 177(1–3), 70–80. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.12.047>
- Rao, S., & Shekhawat, G. S. (2014). Toxicity of ZnO engineered nanoparticles and evaluation of their effect on growth, metabolism and tissue specific accumulation in *Brassica juncea*. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2(1), 105–114. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2013.11.029>

- Rauf, M. A., & Ashraf, S. S. (2012). *Survey of recent trends in biochemically assisted degradation of dyes*. 209, 520–530.
- Rawat, D., Sharma, R. S., Karmakar, S., & Arora, L. S. (2018). *Ecotoxicology and Environmental Safety*. *Ecotoxic potential of a presumably non-toxic azo dye*. 148(October 2017), 528–537.
- Rojas-Pavón, C. X., Olgúin, M. T., Jiménez-Cedillo, M. J., Maubert, A. M., & México, D. F. (2015). Sorption Properties of Modified Clinoptilolite-and Mordenite-Rich Tuffs for Manganese Removal From Aqueous Systems. *Research and Reviews in Materials Science and Chemistry*, 5(1), 29–61.
- Sagardoy, R., Morales, F., López-Millán, A. F., Abadía, A., & Abadía, J. (2009). Effects of zinc toxicity on sugar beet (*Beta vulgaris* L.) plants grown in hydroponics. *Plant Biology*, 11(3), 339–350.
<https://doi.org/10.1111/j.1438-8677.2008.00153.x>
- Sahel, K., Bouhent, M., Belkhadem, F., Ferchichi, M., Dappozze, F., Guillard, C., & Figueras, F. (2014). *Applied Clay Science Photocatalytic degradation of anionic and cationic dyes over TiO₂ P25, and Ti-pillared clays and Ag-doped Ti-pillared clays*. 95, 205–210.
- Sahnoun, S., Boutahala, M., & Boutahala, M. (2018). Accepted Manuscript. *Biological Macromolecules*, 17, 330–339.
- Saini, J., Garg, V. K., Gupta, R. K., & Kataria, N. (2017). Removal of Orange G and Rhodamine B dyes from aqueous system using hydrothermally synthesized zinc oxide loaded activated carbon (ZnO-AC). *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 5, 884–892.
- Sakthivel, T., Venugopal, G., Durairaj, A., Vasanthkumar, S., & Huang, X. (2018). *Journal of Industrial and Engineering Chemistry Utilization of the internal electric field in semiconductor photocatalysis : A short review*.
- Saleh, S. M. (2018). *PT US CR*.
- Salehi, R., Arami, M., Mahmoodi, N. M., Bahrami, H., & Khorramfar, S. (2010). Novel biocompatible composite (Chitosan-zinc oxide nanoparticle): Preparation, characterization and dye adsorption

- properties. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 80, 86–93.
- Salgueiro, M. J., Zubillaga, M., Lysionek, A., Sarabia, M. I., Caro, R., De Paoli, T., Hager, A., Weill, R., & Boccio, J. (2000). Zinc as an essential micronutrient: A review. *Nutrition Research*, 20(5), 737–755. [https://doi.org/10.1016/S0271-5317\(00\)00163-9](https://doi.org/10.1016/S0271-5317(00)00163-9)
- Saroj, S., Kumar, K., Pareek, N., Prasad, R., & Singh, R. P. (2014). Biodegradation of azo dyes Acid Red 183, Direct Blue 15 and Direct Red 75 by the isolate *Penicillium oxalicum* SAR-3. *Chemosphere*, 107, 240–248.
- Sengul, A. B., & Asmatulu, E. (2020). Toxicity of metal and metal oxide nanoparticles: a review. *Environmental Chemistry Letters*, 18(5), 1659–1683. <https://doi.org/10.1007/s10311-020-01033-6>
- Sharmila, P. P., & Tharayil, N. J. (2014). DNA Assisted Synthesis, Characterization and Optical Properties of Zinc Oxide Nanoparticles. *International Journal of Materials Science and Engineering*, 2, 147–151.
- Singh, J., Kumar, S., Alok, A., Upadhyay, S. K., Rawat, M., Tsang, D. C. W., Bolan, N., & Kim, K. H. (2019). The potential of green synthesized zinc oxide nanoparticles as nutrient source for plant growth. *Journal of Cleaner Production*, 214, 1061–1070. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.01.018>
- Sokolowska-gajda, J., Freeman, H. S., & Reife, A. (1996). *Synthetic Dyes Based on Environmental Considerations. Part 2: Iron Complexed Formazan Dyes**. 30(1), 1–20.
- Solís-casados, D. A., & Alcantara-cobos, A. (2016). Síntesis de catalizadores basados en TiO₂ modificado con Sn: Caracterización y evaluación de su desempeño fotocatalítico en la degradación de AINEs presentes en aguas residuales. *Superficies y Vacío*, 29(1), 24–31.
- Solís, M., Solís, A., Inés, H., Manjarrez, N., & Flores, M. (2012). *Microbial decolouration of azo dyes : A review*. 47, 1723–1748.
- Sun, Q., Hu, X., Zheng, S., Sun, Z., Liu, S., & Li, H. (2015). Influence of calcination temperature on the structural, adsorption and photocatalytic properties of TiO₂ nanoparticles supported on natural zeolite. *Powder Technology*, 274, 88–97.

- Tatiane, M., Souza, F. De, Andrade, C., Almeida, D., Ambrosio, E., Domingos, D., Maria, G., Carvalho, D., & Carla, J. (2016). *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* Extraction and use of *Cereus peruvianus cactus mucilage* in the treatment of textile effluents. 67, 174–183.
- Teng, C., Jia, J., Wang, Z., Sharma, V. K., & Yan, B. (2019). Size-dependent maternal-fetal transfer and fetal developmental toxicity of ZnO nanoparticles after oral exposures in pregnant mice. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 182(May), 109439. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2019.109439>
- Torres, J., Solache, M., & Colín, A. (2008). *Sorption and Desorption of Dye Remazol Yellow onto a Mexican Surfactant-modified Clinoptilolite-rich Tuff and a Carbonaceous Material from Pyrolysis of Sewage Sludge*. 303–313. <https://doi.org/10.1007/s11270-007-9518-6>
- Tsoncheva, T., Areva, S., Dimitrov, M., Paneva, D., Mitov, I., Linden, M., & Minchev, C. (2006). *MCM-41 silica modified with copper and iron oxides as catalysts for methanol decomposition*. 246, 118–127. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2005.10.028>
- Ubay, E., Karahan, O., & Orhon, D. (2008). *The effect of mixing pharmaceutical and tannery wastewaters on the biodegradation characteristics of the effluents*. 156, 292–299. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.12.037>
- USEPA. (1996). Ecological Effects Test Guideline. *United States Environmental Protection Agency* :, April, 1–11.
- Van Speybroeck, V., Hemelsoet, K., Joos, L., Waroquier, M., Bell, R. G., & Catlow, C. R. A. (2015). Advances in theory and their application within the field of zeolite chemistry. *Chemical Society Reviews*, 44, 7044–7111.
- Vasco, A. P., Betancur, M. V, & Ambientales, G. D. I. (2014). Kinetic studies for the adsorptive of indigo carmine by abrasive. *Grupo de Investigaciones Ambientales; Universidad Pontificia Bolivariana*, 8, 131–139.
- Vijayakumar, S., Vinoj, G., Malaikozhundan, B., Shanthi, S., Vaseeharan, B., Vinoj, G., Malaikozhundan, B., Shanthi, S., & Vaseeharan, B. (2014). *Plectranthus amboinicus* leaf extract mediated synthesis of zinc

- oxide nanoparticles and its control of methicillin resistant *Staphylococcus aureus* biofilm and blood sucking mosquito larvae. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular Biomolecular Spectroscopy*, 15, 258–267.
- Violet, C., & Zeolite, Z. S. M. (2017). Adsorption of Crystal Violet Dye onto a Mesoporous ZSM-5 Zeolite Synthesized using Chitin as Template. *Colloid and Interface Science*, 22, 303–313.
- Wan Ngah, W. S., Teong, L. C., Toh, R. H., & Hanafiah, M. A. K. M. (2012). Utilization of chitosan-zeolite composite in the removal of Cu(II) from aqueous solution: Adsorption, desorption and fixed bed column studies. *Chemical Engineering Journal*, 209, 46–53.
- Wang G, Liu S, He T, Liu X, Deng Q, Mao Y, Wang S, E. (2018). Enhanced visible-light-driven photocatalytic activities of Bi₂Fe₄O₉/g-C₃N₄ composite photocatalysts. *Materials Research Bulletin*, 104, 104–111.
- Wang, X., Li, B., Ma, Y., & Hua, L. (2010). Development of a biotic ligand model for acute zinc toxicity to barley root elongation. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 73(6), 1272–1278.
<https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2010.05.016>
- Wawrzekiewicz, M., & Hubicki, Z. (2009). Removal of tartrazine from aqueous solutions by strongly basic polystyrene anion exchange resins. *Journal of Hazardous Materials Journal*, 164, 502–509.
- Weir, A., Westerhoff, P., Fabricius, L., Hristovski, K., & Goetz, N. Von. (2012). *Titanium Dioxide Nanoparticles in Food and Personal Care Products*.
- Xiong, W., Ni, P., Chen, Y., Gao, Y., Li, S., & Zhan, A. (2019). Biological consequences of environmental pollution in running water ecosystems: A case study in zooplankton. *Environmental Pollution*, 252, 1483–1490. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2019.06.055>
- Yagub, M. T., Sen, T. K., Afroze, S., & Ang, H. M. (2014). *Dye and its removal from aqueous solution by adsorption : A review*. 209, 172–184.
- Yousef, R. I., El-Eswed, B., & Al-Muhtaseb, A. H. (2011). Adsorption characteristics of natural zeolites as

- solid adsorbents for phenol removal from aqueous solutions: Kinetics, mechanism, and thermodynamics studies. *Chemical Engineering Journal*, 171(3), 1143–1149. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.05.012>
- Yousefi, H., Faezipour, M., Nishino, T., Shakeri, A., & Ebrahimi, G. (2011). *All-cellulose composite and nanocomposite made from partially dissolved micro- and nanofibers of canola straw*. November 2010, 559–564. <https://doi.org/10.1038/pj.2011.31>
- Yu, D., Cai, R., & Liu, Z. (2004). Studies on the photodegradation of Rhodamine dyes on nanometer-sized zinc oxide. *Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 60(7), 1617–1624. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2003.09.003>
- Zafar, M. N., Dar, Q., Nawaz, F., Zafar, M. N., Iqbal, M., & Nazar, M. F. (2018). Effective adsorptive removal of azo dyes over spherical ZnO nanoparticles. *Journal of Materials Research and Technology*, 7, 1–13.
- Záyago-Lau, E., & Foladori, G. (2010). La nanotecnología en México: un desarrollo incierto. *Economía Sociedad y Territorio*, 143–178. <https://doi.org/10.22136/est002010155>
- Zhang, F., Chen, X., Wu, F., & Ji, Y. (2016). High adsorption capability and selectivity of ZnO nanoparticles for dye removal. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 509, 474–483. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2016.09.059>



Contents lists available at ScienceDirect

Microporous and Mesoporous Materials

journal homepage: <http://www.elsevier.com/locate/micromeso>



Tartrazine removal by ZnO nanoparticles and a zeolite-ZnO nanoparticles composite and the phytotoxicity of ZnO nanoparticles

A. Alcantara-Cobos^a, E. Gutiérrez-Segura^a, M. Solache-Ríos^{b,*}, A. Amaya-Chávez^a, D. A. Solís-Casados^c

^a Facultad de Química, Universidad Autónoma del Estado de México, Paseo Colón y Toluca s/n, C.P. 50000, Toluca, Estado de México, Mexico

^b Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares, Departamento de Química, Carretera México-Toluca 5/N La Marquena, Ocoyucac, C.P. 52750, Mexico

^c Centro Conjunto de Investigación en Química Sustentable UAEM-UNAM, Carretera Toluca, Atlacomulco Km 14.5, Unidad San Cayetano, Toluca, Estado de México, Mexico

ARTICLE INFO

Keywords:
ZnO nanoparticles
Tartrazine
Phytotoxicity
Adsorption
Photocatalysis

ABSTRACT

ZnO nanoparticles (nanZnO) and a zeolite-ZnO nanoparticles composite (Ze-nanZnO) were prepared and characterized. These materials were used for the removal of tartrazine from aqueous solutions by an adsorption-photocatalysis coupled process.

The adsorption using nanZnO showed a rapid decrease of the concentration of tartrazine and the adsorption by using the composite Ze-nanZnO was slower. The degradation of tartrazine by using both materials in the presence of ultraviolet light seems to be a highly efficient process for both materials, 87 and 81% degradation were observed for nanZnO and Ze-nanZnO respectively, although the first material seems to be more efficient than the second, this first material is difficult to remove from the aqueous solution after the process. The mineralization was monitored by measuring the total organic carbon at different contact and irradiation times. The degradation of the dye was high between 85 and 90%, higher degradation was observed using Ze-nanZnO as catalyst than nanZnO.

"*Lactuca sativa*" species suffer "low toxicity" when they are in contact with solutions containing the dye and solutions that were in contact with nanZnO.

1. Introduction

The dyes are important contaminants from the textile, food, paper, paint, pharmaceutical industries, among others, since in many cases, they are discharged directly to the effluents, causing environmental and aesthetic pollution [1]. They are classified as anionic (azoic, acid, direct and reactive dyes), cationic (basic dyes), and nonionic (disperse dyes) according to their dissociation in aqueous medium [2]. Azo dyes are more than a half of the dye species in textile wastewater [3]; its treatment is difficult because the sulphonic acid groups makes the dyes polar and more soluble in water. Therefore, these dyes are not easily adsorbed on an activated carbon with nonpolar surface. Then, dyes should be degraded and their degradation products (aromatic amines) removed by adsorption [4].

Tartrazine dye is a typical azo dye, commonly used as an additive in the food industry; such as, moisturizing and energizing beverages, bread, chips, sweet ice cream, chewing gums, gelatins and yoghurt, in

addition it is used in capsule in the pharmaceutical industry [5]. Some reports indicate that tartrazine can cause allergy and asthma, hypersensitivity, mutagenic and carcinogenic effects, skin eczema and immunosuppressive effects [6]. In general, there are several methods to remove dyes from water, such as biological, membranes, coagulation, adsorption and photocatalysis, among others processes [1]. Adsorption is one of the most promising methods, since it is efficient, simple to design, economical and does not have toxic effects [7]. Various adsorbents have been developed for the removal of dyes from wastewater with favorable results, among them zeolites [8]. Photocatalysts are semiconductors, which respond to a light stimulus with an energy equal or higher than their band gap interval, producing hollow-electron pairs. Some of these charges migrate to the surface of the crystal where they participate in oxide-reduction reactions of the adsorbed species, like mineralization (carbon dioxide and water) of the polluting organic molecules [9,10]. TiO₂, ZnO, Fe₂O₃ or V₂O₅ are considered to be the most important photocatalysts in the environmental field and ZnO is an

* Corresponding author.

E-mail address: marcos.solache@tin.gob.mx (M. Solache-Ríos).

Adsorption-photocatalysis coupled process for the removal of tartrazine dye by using ZnO nanoparticles and a zeolite-ZnO nanoparticles composite and the phytotoxicity of ZnO nanoparticles on the *Lactuca sativa* species.

A. Alcantara-Cobos¹, E. Gutiérrez-Segura¹, M. Solache-Ríos^{2*}, A. Amaya-Chávez¹, D.A. Solís-Casados³

¹ Facultad de Química, Universidad Autónoma del Estado de México, Paseo Colón y Tollocan s/n., C.P. 50000 Toluca, Estado de México, Mexico.

² Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares, Departamento de Química. Carretera México-Toluca S/N La Marquesa, Ocoyoacac, México C. P. 52750.

³ Centro Conjunto de Investigación en Química Sustentable UAEM-UNAM, Carretera Toluca, Atlacomulco Km 14.5, Unidad San Cayetano, Toluca, Estado de México, Mexico.

Abstract

ZnO nanoparticles (nanZnO) and a zeolite-ZnO nanoparticles composite (Ze-nanZnO) were prepared and characterized. These materials were used for the removal of tartrazine from aqueous solutions by an adsorption-photocatalysis coupled process.

The adsorption using nanZnO showed a rapid decrease of the concentration of tartrazine and the adsorption by using the composite Ze-nanZnO was slower. The degradation of tartrazine by using both materials in the presence of ultraviolet light seems to be a highly efficient process for both materials, 87 and 81% degradation were observed for nanZnO and Ze-

*Corresponding author. marcos.solache@inin.gob.mx, Tel.: +52 5553297200x2262; fax:+525553297301

nanZnO respectively, although the first material seems to be more efficient than the second, this first material is difficult to remove from the aqueous solution after the process. The mineralization was monitored by measuring the total organic carbon at different contact and irradiations times. The degradation of the dye was high between 85 and 90 %, higher degradation was observed using Ze-nanZnO as catalyst than nanZnO.

"*Lactuca sativa*" species suffer "low toxicity" when they are in contact with solutions containing the dye and solutions that were in contact with nanZnO

Keywords

ZnO nanoparticles; Tartrazine; Phytotoxicity; Adsorption; Photocatalysis.

1. Introduction

The dyes are important contaminants from the textile, food, paper, paint, pharmaceutical industries, among others, since in many cases, they are discharged directly to the effluents, causing environmental and aesthetic pollution (Bulgariu et al., 2019). They are classified as anionic (azoic, acid, direct and reactive dyes), cationic (basic dyes), and nonionic (disperse dyes) according to their dissociation in aqueous medium (Prabhu et al., 2018). Azo dyes are more than a half of the dye species in textile wastewater (Konstantinou & Albanis, 2004b); its treatment is very difficult because the sulphonic acid groups makes the dyes polar and more soluble in water. Therefore, these dyes are not easily adsorbed on an activated carbon with nonpolar surface. Then, dyes should be degraded and their degradation products (aromatic amines) removed by adsorption (Sokolowska-gajda et al., 1996).

Tartrazine dye is a typical azo dye, commonly used as an additive in the food industry; such as, moisturizing and energizing beverages, bread, chips, sweet ice cream, chewing gums, gelatins and yoghurt, in addition it is used in capsule in the pharmaceutical industry (Wawrzkiwicz & Hubicki, 2009). Some reports indicate that tartrazine can cause allergy and asthma, hypersensitivity, mutagenic and carcinogenic effects, skin eczema and immunosuppressive effects (Banerjee & Chattopadhyaya, 2013). In general, there are several methods to remove dyes from water, such as biological, membranes, coagulation, adsorption and photocatalysis, among others processes (Bulgariu et al., 2019). Adsorption is one of the most promising methods, since it is efficient, simple to design, economical and does not have toxic effects (Liu et al., 2019). Various adsorbents have been developed for the removal of dyes from wastewater with favorable results, among them zeolites (Yousef et al., 2011). Photocatalysts are semiconductors, which respond to a light stimulus with an energy equal or higher than their band gap interval, producing hollow-electron pairs. Some of these charges migrate to the surface of the crystal where they participate in oxide-reduction reactions of the adsorbed species, like mineralization (carbon dioxide and water) of the polluting organic molecules (Nezamzadeh-Ejhih & Khodabakhshi-Chermahini, 2014; Wang G, Liu S, He T, Liu X, Deng Q, Mao Y, Wang S, 2018). TiO_2 , ZnO , Fe_2O_3 or V_2O_5 are considered to be the most important photocatalysts in the environmental field and ZnO is an important direct broadband semiconductor II-VI with a band interval of 3.2 eV (Bojer et al., 2017). Recently ZnO of nanometric size has received important attention due to its low cost and high photochemical activity, due to its high surface area derived from the particle size, this material was used in the degradation of the rhodamine dyes type with high efficiency (Nagaraja et al., 2012). The removal of AB92 azo dye was achieved by using

ZnO/Mordenita photocatalyst (Mohaghegh et al., 2014). 80% photodegradation of methylene blue by ZnO in 180 minutes was also reported (Danwittayakul et al., 2015). On the other hand, it is important to consider the toxicity of both the nanoparticles and the degradation products of the dyes. In America, the presence of ZnO nanoparticles has not been reported, while in Europe, concentrations of 0.01 g L^{-1} have been reported in surface water and 0.432 g L^{-1} in wastewater, specifically in Switzerland, and in other effluents a concentration of 0.441 g L^{-1} has been detected (Ma et al., 2013). A study of ZnO nanoparticles in contact with *Prosopis juliflora-velutina* increased the antioxidant activity of catalase (CAT) and ascorbate peroxidase (APOX), mainly in the root where the highest absorption of nanoparticles was observed (Hernandez-Viezcas et al., 2011). On the other hand, the effect of ZnO nanoparticles of size $17.4 \pm 4.9 \text{ nm}$ on maize (*Zea mays Leaf*) and cabbage (*Brassica oleraceae var. Capitata L.*) was negative, the maize cells of the roots showed structural damage but did not affect the germination in cabbage (the elongation of the root did not change) (Pokhrel & Dubey, 2013). The toxic effects of nanoparticles of ZnO and Zn^{2+} were also evaluated in *Lactuca sativa*, with concentration of 2000 mg L^{-1} , the presence of these materials reduces the germination and growth rate of the plant (Lin & Xing, 2007).

In a previous paper [19], both nanZnO and Ze-nanZnO were used as adsorbents for the removal of tartrazine from aqueous solutions and the adsorption was higher for the nanoparticles of ZnO than the composite. Therefore, the purpose of this research was to use a hybrid photocatalysts formed by nanometric ZnO deposited on a zeolite, this composite can combine the adsorption and photocatalytic degradation processes on the removal of tartrazine dye from aqueous solutions and to compare the degradation behavior with nanZnO.

Furthermore the toxic effects of the ZnO nanoparticles on the seed germination of lettuce (*Lactuca sativa*) were studied.

2. Materials and methods

2.1. Materials

The zeolite from the Etila zone in the State of Oaxaca, Mexico was crushed and sieved, the particles between 0.85 and 0.60 mm were selected. The $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Zn}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and NaOH were from Merck and tartrazine (CAS 1934-21-0) was Sensient Food Colors brand.

2.2. Samples preparation

ZnO nanoparticles-zeolite composite was prepared as reported elsewhere [19] by the chemical precipitation. Clinoptilolite type zeolite was left in contact with a zinc acetate solution, then a NaOH solution was added (1 mL/min), the mixture was stirred for 2 hours and refluxed. The precipitate was washed with deionized water and ethanol, dried at 80°C and calcined at 300°C to obtain the ZnO nanoparticles-zeolite composite (Ze-nanZnO). The ZnO nanoparticles (nanZnO) were prepared in the same way without adding the zeolitic material.

2.3. Characterization

The ZnO nanoparticles (nanZnO) and the zeolite-ZnO nanoparticles composite (Ze-nanZnO) were analyzed by powder X-ray diffraction patterns (XRD), using a D500 diffractometer with radiation of $K\alpha$ line of Cu anode ($\lambda = 1.54 \text{ \AA}$) in the range of $20^\circ < 2\theta < 90$ with a speed

of 2°/ min. The samples were analyzed by using a scanning electron microscope (JEOL JSM-5900-LD) coupled to a Zonda EDS DX-4. The TEM images of the ZnO nanoparticle samples were obtained by using a transmission electron microscope (JEOL-2010). The band gaps energy of the nanZnO and Ze-nanZnO materials were determined from the UV-Vis (DRS) spectra by using the Kubelka-Munk function, the spectra were acquired in the diffuse reflectance mode using a sphere of integration in a Perkin Elmer Lambda 35 spectrophotometer. The characteristic binding vibrations were determined by infrared spectroscopy (IR), with a Bruker model TENSOR 27 equipped with a total attenuated reflection accessory (ATR), in the range of 400-4000 cm^{-1} with a resolution of 3 cm^{-1} and 300 scanning. The nanZnO material was placed in colloidal suspension and sonicated for 15 minutes to disperse the sample and then the spectrum was obtained in diffuse reflectance mode (DRS), in a range of 250 - 500 nm using a UV / Vis Genesys 10s spectrophotometer. The total organic carbon (TOC) was measured in the samples (Filters Millipore-Miliex-GN Nylon 0.2 mm) by using a Shimadzu-5050A TOC analyzer.

2.4. Evaluation of the adsorption photocatalysis process

100 mg of nanZnO or Ze-nanZnO materials, used as photocatalyst, were left in contact different times with 10 mL of the tartrazine dye solution with a concentration of 10 mg/L, then the mixtures were irradiated with ultraviolet light using a Tecno Lite lamp that radiates energy of 3.35 eV and a power of 20 W, the degradation after 15, 30 min, 1, 3, 5, 7, 12, 14 h was evaluated by measuring the absorbance at $\lambda_{\text{max}} = 426.7$ nm in the remaining solutions by using an UV-Vis Genesis 10S spectrophotometer.

The degradation percentage was calculated by using the Equation 1:

$$\% \text{ Degradation} = \frac{(C_i - C_t)}{C_i} * 100 \quad \text{Equation 1}$$

where:

C_i = Initial concentration of the dye in solution (mg L^{-1})

C_t = Concentration of the dye in solution at time t (mg L^{-1})

Mineralization of tartrazine dye was monitored by measuring the total organic carbon (TOC) in each sample by using a Shimadzu VCSN/CPN Model TOC analyzer. All plots were generated by the help of Origin Pro 8.

2.5. Bioassay on the species "*Lactuca sativa*"

Lactuca sativa (seed germination > 90 %) were used in the current study. This bioassay was performed using the remaining aqueous solution from the treatments of the dye solutions with nanZnO and following the US EPA procedure (1996) [20, 21], germination of seeds for acute toxicity and elongation of hypocotyl and radicle for toxicity subacute. The toxicity is related to the solubility in water of the contaminant and reflects the behavior of a contaminant, the high risk of dispersion as well as the solubilization and bioavailability of the contaminant in the environment. 20 seeds of *Lactuca sativa* were placed on filter paper in 90 mm diameter Petri dishes, four milliliters of the following samples were deposited in each recipient; control (-): distilled water, control (+): 10 mg/L of tartrazine solution, nanoparticles in aqueous medium: remaining aqueous solutions after treatments and diluted (100, 75, 50, 25 and 12.5%), subsequently they were placed in an incubator (40050-IP-20 Memmert, Bundesrepublik Deutschland, Germany) for 120 h at 22 ± 0.1 °C, all experiments were done in triplicate. Finally, seeds that germinated were counted, and the lengths of the

radicles and the hypocotyls of the germinated seeds were measured. The data were used to establish two toxicity indexes:

Seed germination (SG) was calculated by using Equation 2: In statistical terms, it represents the normalized residual percentage of seed germination after the experiment.

$$SG = \frac{(Germ_{sample(i)} - Germ_{control})}{Germ_{control}} \quad \text{Equation 2}$$

where:

$Germ_{sample(i)}$ = The average number of seeds germinated for each solution (i)

$Germ_{control}$ = The average number of seeds germinated for the control (-)

Root and hypocotyl elongation (RE and HE) were calculated by Equation 3 and 4 respectively: In statistical terms, they represent the normalized residual elongation of the radicle and hypocotyl of the seeds germinated after the experiments.

$$RE = \frac{(Relong_{sample(i)} - Relong_{control})}{Relong_{control}} \quad \text{Equation 3}$$

$$HE = \frac{(Helong_{sample(i)} - Helong_{control})}{Helong_{control}} \quad \text{Equation 4}$$

where

$Relong_{sample(i)}$ = Average length of the radicle for each solution (mm)

$Helong_{sample(i)}$ = Average hypocotyl length for each solution (mm)

$Relong_{control}$ = Average length of the radicle for the negative control (mm)

$Helong_{control}$ = Average hypocotyl length for the negative control (mm)

2.6. Statistical analysis

The elongation results are presented as mean \pm standard error of the mean values (SE) of the eight independent treatments. Differences between elongation means were evaluated for significance by one-way analysis of variance (ANOVA) and Dunnett test for multiple comparisons using Minitab 17.2.1 statistical software (USA). Differences were considered statistically significant when $p < 0.05$.

3. Results and discussion

3.1. Characterization

3.1.1. X-Ray diffraction analysis

X-ray diffraction patterns of nanZnO obtained by chemical precipitation is shown in Fig. 1(a), reflection peaks correspond to the crystal structure of ZnO in hexagonal wurzite phase for nanZnO according to the JCPDS 36-1451 as reported elsewhere [19]. The diffraction patterns of Ze-nanZnO is shown in Fig. 1(b), the structure of zeolite corresponds to clinoptilolite [JCPDS No. 39-1383] and ZnO to the wurzite phase. In addition, other phases are present, such as quartz and heulandite zeolite.

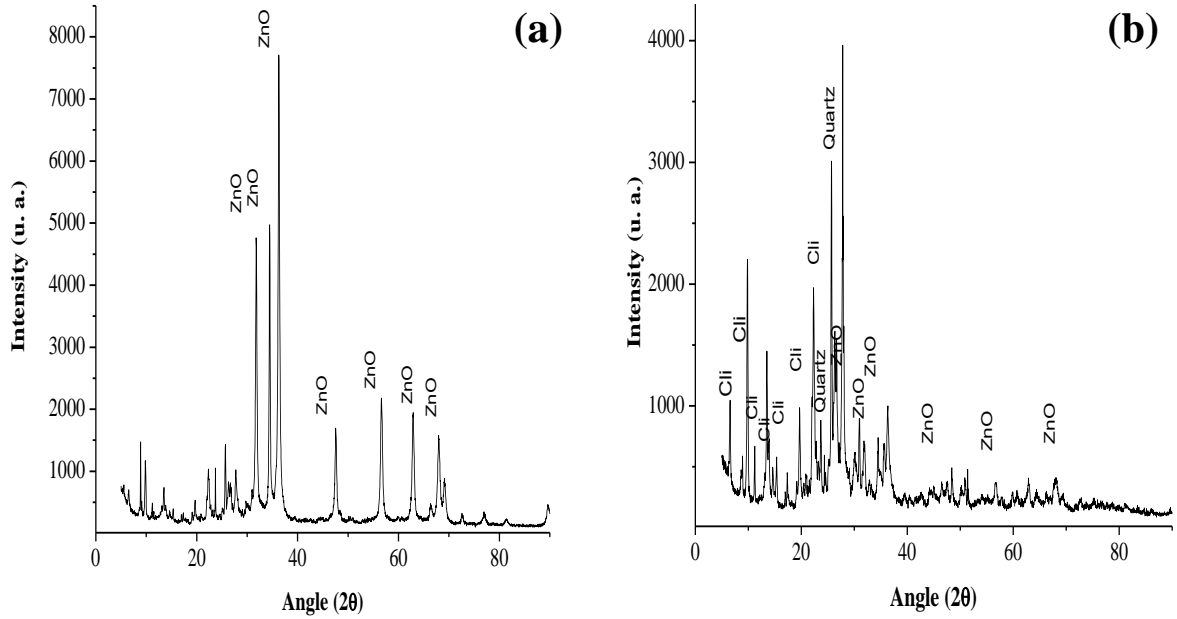


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of (a) nanZnO and (b) Ze-nanZnO composite (Cli=Clinoptilolite).

The average size of the nanZnO particles was around 42.7 nm and the distribution of the size of the nanoparticles was similar as reported elsewhere [19]. The average size was determined by using the width at the mean height of the most intense peak of the diffractogram and the Scherrer equation (Equation 5). A size of 28.28 nm was reported elsewhere [19].

$$d_c = \frac{k\lambda}{\beta \cos\Theta} \tag{Equation 5}$$

3.1.2. Scanning electron microscopy and elemental analysis by X-rays dispersive energy (EDS).

Fig. 2 (a-d) shows the images of nanZnO and Ze-nanZnO before and after the coupled adsorption-photocatalysis process, the images show grains of heterogeneous morphology and different sizes and shapes for both materials and the presence of smaller particles

agglomerated on the surface of the material (2-10 μm). In general, there are not any important morphological differences in the material after the deposition process of the ZnO nanoparticles on the surface of the zeolite (Fig. 2(c)). The surface of the materials after the treatment of the aqueous solutions of the dye are shown in Figs. 2(b) and 2(d), a non-uniform layer on the surface of the materials is observed.

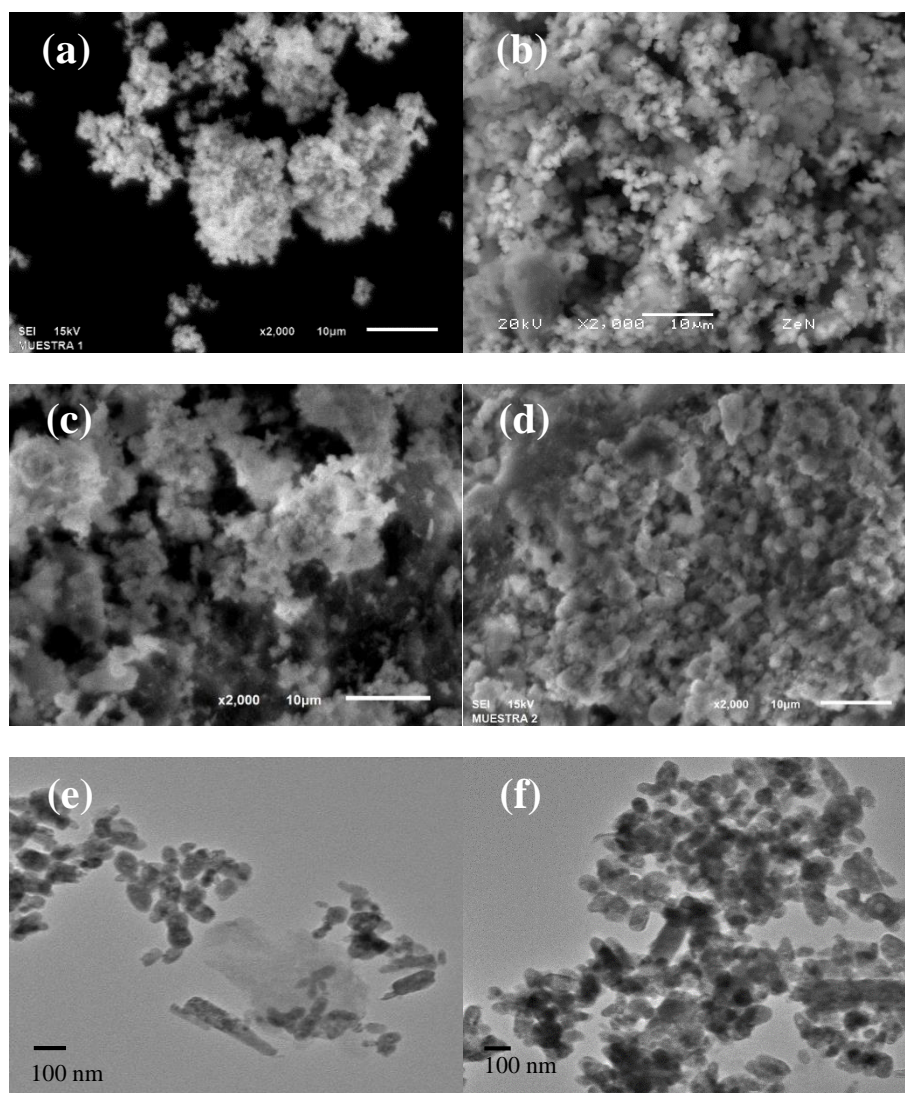


Fig. 2. SEM images (2 000X) of (a) nanZnO (b), nanZnO-tartrazine, (c) Ze-nanZnO, (d) Ze-nanZnO-tartrazine and (e) and (f) TEM images of nanZnO particles.

The composition percentage of the synthesized nanoparticles was evaluated by EDS analysis. The EDS patterns of the nanZnO and Ze-nanZnO show that the content of zinc was 76.4 and 9.3%, respectively. Other chemical elements (Al, Si, and K) are also present in the Ze-nanZnO sample, they correspond to the natural zeolite and may be important in the removal processes. It is important to note that significant amounts of carbon appear in the materials after the removal process (Table 1), this indicates that a part of the dye is fixed on the surface of the material by adsorption and other part is mineralized by the photocatalysis process.

Table 1. Elemental analysis of the nanZnO and Ze-nanZnO before and after tartrazine removal by EDS.

Element	% nanZnO	Tartrazine	
		% nanZnO-	% Ze-nanZnO
O	23.5±2.7	47.2±3.7	47.3±2.8
C	-	26.2±6.7	-
Al	-	-	5.7±0.5
Si	-	-	32.3±1.8
K	-	-	5.6±0.9
Zn	76.5±2.7	26.5±10.2	9.3±2.1

3.1.3. Transmission Electron Microscopy (TEM)

In many cases, the behavior of the nanoparticles depends on their shape and size, the nanZnO material was characterized by TEM in order to have a more accurate estimation of the size

and shape of the ZnO particles. The corresponding images are shown in the Fig. 2(e-f), the main ZnO particles have a quasi-spherical shape and an average size of 68 ± 6.74 nm. However, these particles tend to agglomerate, which can reduce their efficiency as adsorbents and catalysts (Fig. 2(f)). The mean size is similar to the one reported for ZnO nanoparticles (75 nm) obtained by suspension method in basic medium [22]. ZnO nanoparticles synthesized by poly acrylamide pyrolysis showed a mean diameter of 58 nm and demonstrated that these nanoparticles usually tend to aggregate at high calcination temperature [23].

3.1.4. UV-Vis Spectroscopy

Fig. 3 shows the adsorption spectra of nanZnO and commercial ZnO (Baker), both materials show a characteristic absorption edge of the ZnO semiconductor located below 400 nm.

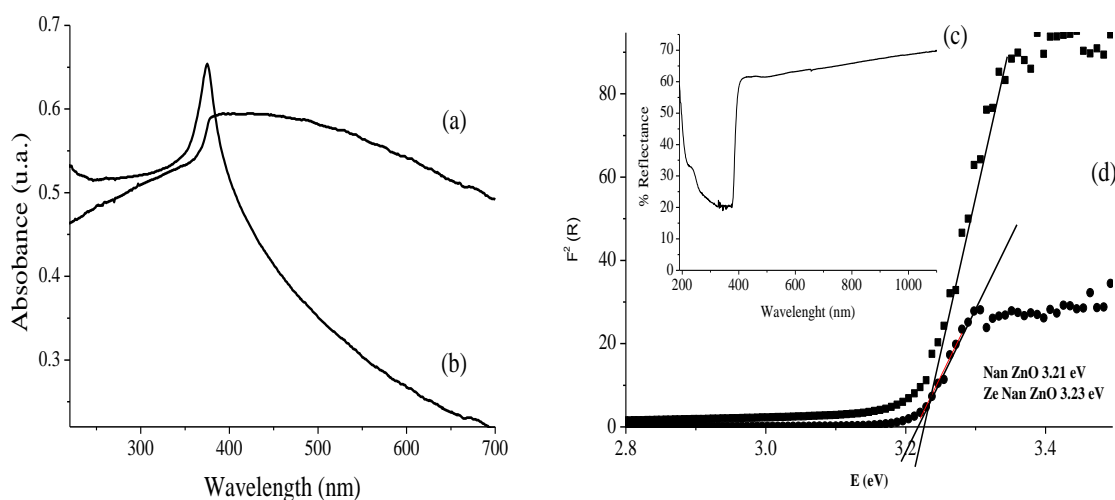


Fig. 3. (a) UV-Vis spectrum of Baker commercial ZnO, (b) UV-Vis spectrum of NanZnO, (c) Diffuse reflectance spectra of nanZnO as a function of wavelength, (d) Energy band gap of NanZnO and Ze-NanZnO composite calculated by Kubelka-Munk function.

Adsorption is displaced to the blue zone of the electromagnetic spectrum compared to commercial zinc oxide in bulk, this effect is attributed to the particle size, since it is in the quantum regime. The average particle radius of nanoparticles in colloidal suspension can be determined by using the effective mass model in eV and the Equation 6 (Mohaghegh et al., 2014):

$$(E)^\phi = E_g^{bulk} + \frac{h^2}{2er^2} \left(\frac{1}{m_e^\phi m_0} + \frac{1}{m_h^\phi m_0} \right) - \frac{1.8e}{4\pi\epsilon\epsilon_0 r} - \frac{0.124e^3}{h^2(\pi\epsilon\epsilon_0)^2} \left(\frac{1}{m_e^\phi m_0} + \frac{1}{m_h^\phi m_0} \right)^{-1} \quad \text{Equation 6}$$

where E_g^{bulk} bulk is the band gap energy of ZnO in bulk (3.2 eV), h is Planck's constant, r is the radius of the particle, m_e^ϕ and m_h^ϕ are the effective mass of the electron and gap, respectively, m_0 is the mass of the free electron, e is the charge of the electron, ϵ_0 is the permittiveness of the free space. Using the effective mass model, a particle radius of 32 nm was determined for nanZnO. According to the calculations, the average crystallite size of nanZnO was lower than the value obtained by TEM characterization.

3.1.5. Analysis of nanZnO and Ze-nanZnO by UV-Vis spectroscopy in diffuse reflectance mode (Kubelka-Munk function)

The UV-Vis spectra of nanZnO and Ze-nanZnO are shown in Fig. 3 (c-d). The absorbance spectra (Fig. 3(c)) evidenced the characteristic reflectance of nanZnO located between 375 and 400 nm. UV-Vis spectral data in the diffuse reflectance mode were transformed to the Kubelka-Munk function (F^2) to separate the extent of light absorption from scattering [24]. The values of band gap of nanZnO and Ze-nanZnO are found to be 3.21 and 3.23 eV, respectively (Fig. 3(d)), these values are similar to other reported elsewhere [24,25].

Values similar of band gap between nanZnO and Ze-ZnO composite indicate that the cations from the zeolite were exchanged by Zn^{2+} , and their presence enhances the photocatalytic

activity due to the enhanced formation of the photo-electrons and photo-holes (Nezamzadeh-Ejhi & Khodabakhshi-Chermahini, 2014).

3.1.6. Infrared spectroscopy (FT-IR)

The FT-IR spectra of nanZnO and Ze-nanZnO composite are shown in the Fig. 4(a-b). Vibration bands at 3349 and 1648 cm^{-1} are assigned to O-H stretching due to H_2O located within the pores of both nanZnO and zeolite. Bands between 400 and 500 cm^{-1} are assigned to Si-O-Si bending vibrations [26].

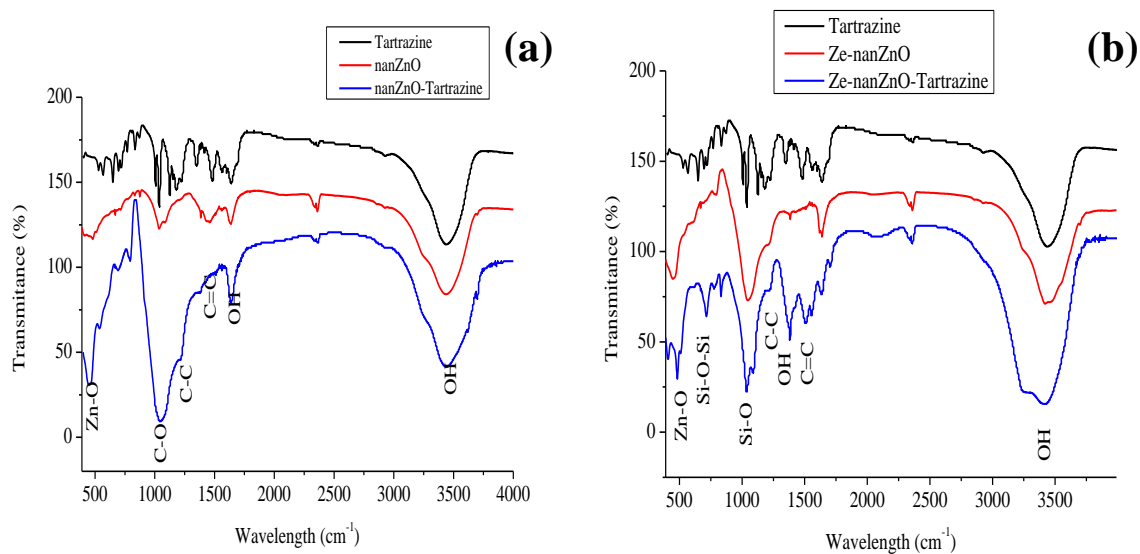


Fig. 4. (a) IR spectrum of tartrazine, nanZnO and the nanZnO treated with tartrazine and (b) IR spectrum of tartrazine, Ze-nanZnO and Ze-nanZnO treated with tartrazine.

Comparing the FT-IR spectra of the nanZnO and Ze-nanZnO composite shows that, the small decrease in the intensity, widening and displacement of the peaks between 400 and 500 cm^{-1} are due to the presence of nanZnO on the porous system of crystalline structure of the zeolite; this behavior has been observed elsewhere [27]. On the other hand the IR spectra of

the materials after the adsorption process show bands at 1176, 1124, 1035, 1006 cm^{-1} , which are related to $\text{C}_6\text{H}_5\text{-N}=\text{N-}$, -C-C- , $\text{-C}=\text{C-}$ respectively, which overlap and they form a single peak between 900 and 1400 cm^{-1} . Between 500 and 700 cm^{-1} there is an increase in the intensity of the peaks that are related to $\text{C}_6\text{H}_5\text{-SO}_2\text{-}$, -CCO , $\text{S}=\text{O}$, $\text{R-SO}_3\text{-Na}^+$ and groups $\text{C}_6\text{H}_5\text{-}$, $\text{R-C}_6\text{H}_4\text{-R}_1$. Typical bands related to $\text{-N}=\text{N}$, are observed at about 1000 and 500 cm^{-1} [28].

3.2. Evaluation of the adsorption-photocatalysis coupled process

The characteristic absorption peaks of the tartrazine were used to monitor its adsorption and degradation over time. The successive decrease of the peak intensity of the most representative peak of the dye molecule during the adsorption and degradation processes indicates its removal from the aqueous solution. Tartrazine is a cationic dye, the most intense peak is at 426.7 nm (Fig. 5), in the first hours of the process, a large amount of the dye is removed, and this is because initially more active sites are available for the adsorption of dye molecules. It was also observed that the degradation of the dye was intense at the beginning of irradiation with direct ultraviolet light and the equilibrium was reached in almost 24 hours. After 12 hours of contact, a shoulder was observed at 370 nm, which may indicate the photodegradation reaction generates byproducts.

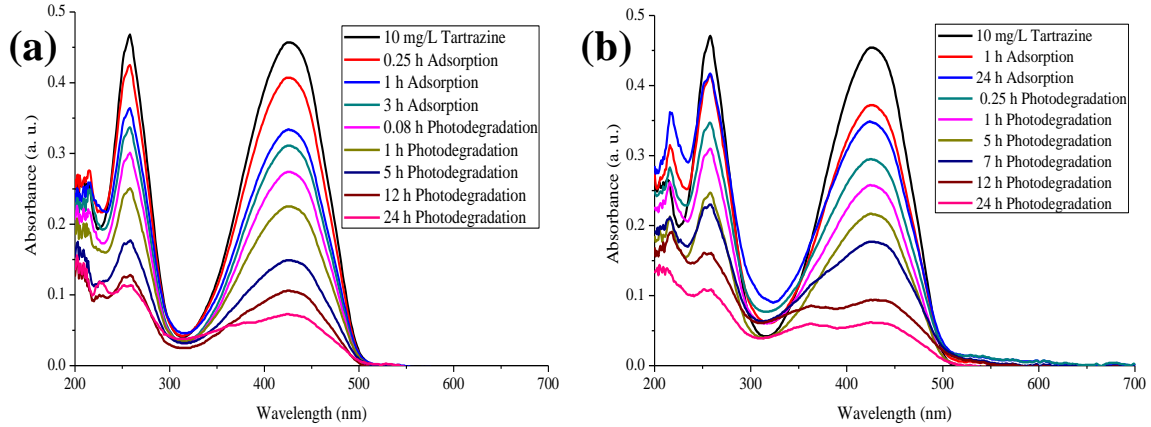


Fig. 5. UV–Vis spectra of tartrazine during the adsorption-photocatalytic dye degradation at different time intervals by using a) nanZnO and (b) Ze-nanZnO.

Fig. 6(a, b) shows the results on the adsorption and photocatalytic degradation of tartrazine in solution by using nanZnO and Ze-nanZnO, respectively. The adsorption using nanZnO showed a rapid decrease of the concentration of tartrazine and the adsorption with the composite Ze-nanZnO was slower and the equilibrium was reached in 24 hours. The degradation of tartrazine by using nanZnO and Ze-nanZnO in the presence of ultraviolet light after adsorption seems to be a highly efficient process for the two materials, 87 and 81% of degradation were observed for nanZnO and Ze-nanZnO respectively, although the first material seems to be more efficient than the second, this first material is difficult to remove from the aqueous solution after the process.

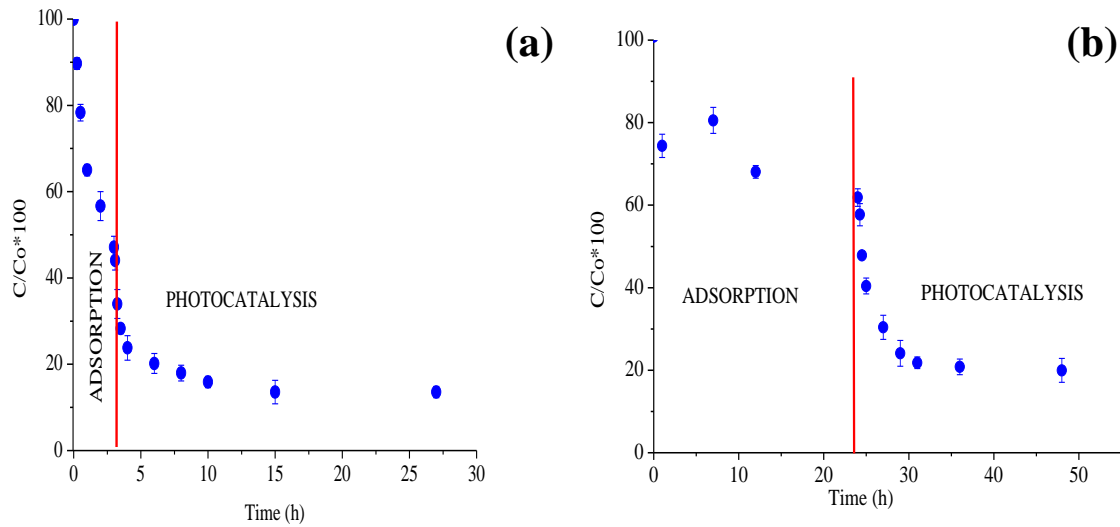


Fig. 6. Concentration of tartrazine during the adsorption-photocatalytic degradation by (a) nanZnO and (b) Ze-nanZnO .

3.3 Total organic carbon (TOC)

The total degradation of a dye can be determined by quantifying the total organic carbon (TOC) present in the treated remaining aqueous solutions. The mineralization of the organic compound produces CO_2 and H_2O , the degradation kinetics of the dye was monitored by measuring the total organic carbon at different contact and irradiations times (Fig. 7).

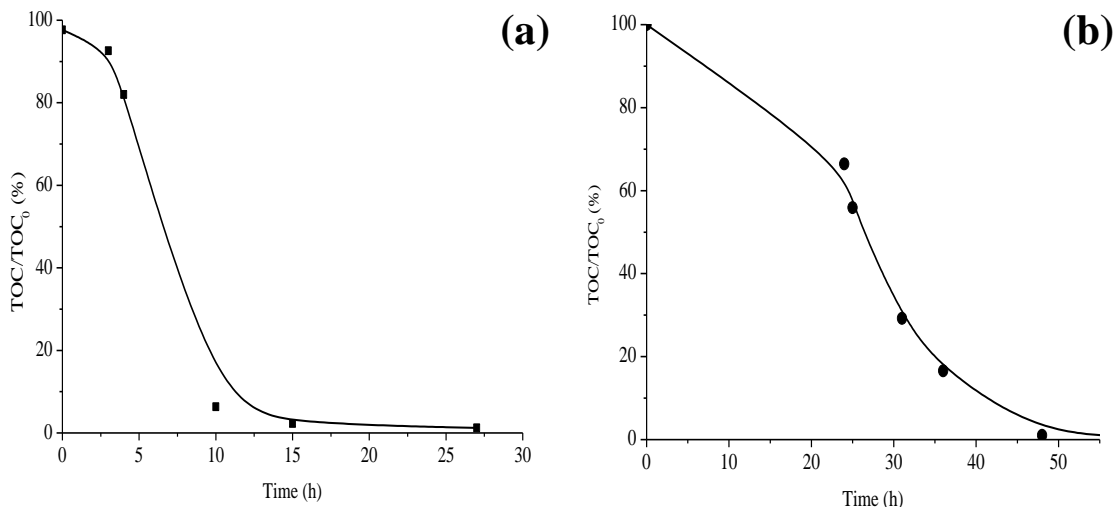


Fig. 7. TOC abatement by the adsorption-photocatalytic process as a function of time for the mineralization of tartrazine by using nanZnO (a) or Ze-nanZnO (b).

The degradation of the dye was high (85 and 90 %), it is important to note that the degradation process by using the nanZnO material is faster than Ze-nanZnO, however higher degradation was observed using the last material.

3.4. Bioassay on the species "*Lactuca sativa*"

Zn is an essential micronutrient that plays a vital role in maintaining cell membrane integrity and cell elongation, protein synthesis, and stress tolerance in plants [29]. The statistical analysis of the data was adjusted to normal distribution. Seed germination and elongation (root and hypocotyl) of *Lactuca sativa* are influenced by the contact with nanZnO. The results obtained when 10 mg/L of tartrazine solution, and aqueous solution treated by the adsorption-photocatalysis coupled process and diluted (100, 75, 50, 25 and 12.5%) were left with seeds

of *Lactuca sativa* for 120 hours are shown in Figs. 8 and 9, the results were compared with the control (-).

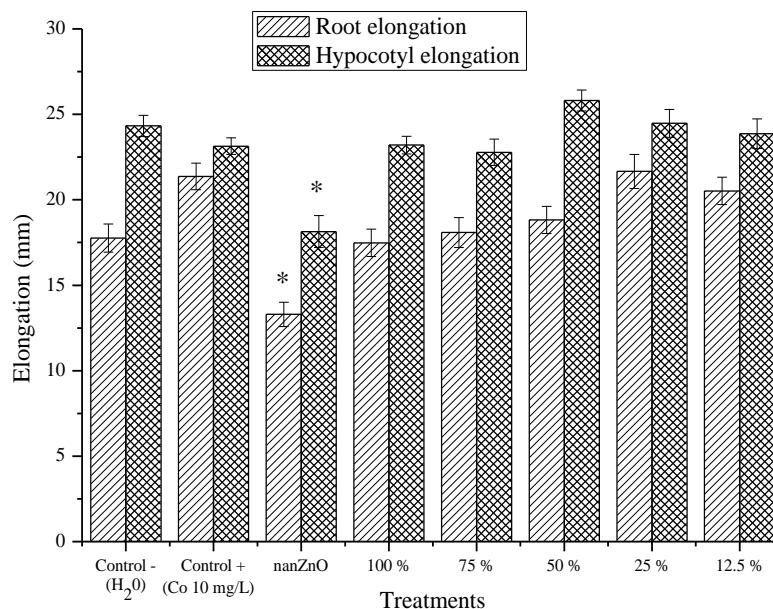


Fig. 8. Mean elongation \pm SE (root and hypocotyl) of *Lactuca sativa* for the eight solutions (*indicates significance at the $p < 0.05$ level compared to the negative controls).

The results show a decrease in hypocotyl and root growth of the “*Lactuca sativa*” that was put in contact with the nanoparticle. There were no significant differences for all treatments (10 mg / L of tartrazine solution, treated and diluted aqueous solution (100, 75, 50, 25 and 12.5%) except for the nanZnO exposure ($p < 0.05$) compared with the control (-).

Similar results were obtained for ZnO engineered nanoparticles (500 - 1500 mg/L) on the growth of *Brassica juncea* which might be due to the dose and tolerability of the plant species [30]. Therefore, the toxicity of nanZnO depends on the extent of dissolved Zn that is bioavailable to plants [29]. The toxicity of nanZn and nano-ZnO has been reported for different plants, such as radish, rape, ryegrass, lettuce, corn, and cucumber, a significant

inhibition of seed germination and an inhibition of root growth of most plants were observed, resulting in a decrease in the biomass (Lin & Xing, 2007).

All data were statistically analyzed by one-way ANOVA with post-hoc Dunnett test. It can be observed that with the remaining aqueous solution without dilution (100%), there is not any significant difference in the growth of radicle and hypocotyl with respect to the control (-), which indicates that the treatment decreases the sensitivity of the "*Lactuca sativa*" to the contaminant.

Fig. 9 shows the growth of plants (%) with respect to the control (-). It can be observed that the initial 10 mg/L tartrazine solution showed a grow increase of 20% in comparison to the control (-) and in both radicle and hypocotyl growth inhibition was observed when the seeds were in contact with nanZnO.

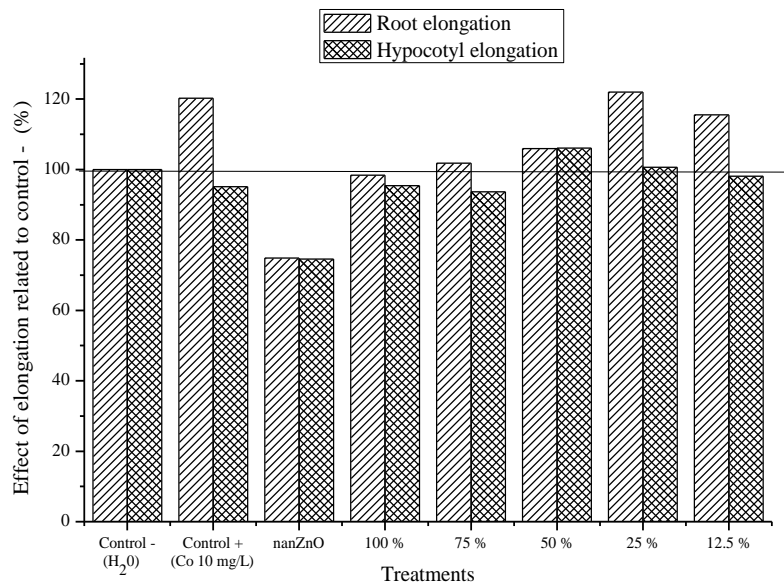


Fig. 9. Percentages of root and hypocotyl elongations.

In addition, it was found that the majority of the samples that contained the highest amount of the dye in solution showed a stimulation on the growth of hypocotyl and radicle, this is a phytotoxic effect known as hormesis [21]. Some organic compounds (antibiotics) such as tetracycline and norfloxacin at 0.01 mg/L exhibited hormesis (growth of different plants) [31].

An study on the effect of ZnO nanoparticles on wheat plant (*Triticum aestivum*) in hydroponics media shows that ZnO nanoparticles in concentrations between 50 and 100 mg/L have positive effect on seed germination, roots and biomass in comparison with the negative control (distilled water) [32].

In contrast, a study reported that ZnO nanoparticles have more toxic effects on bread wheat and rye than ethylenediamine disuccinic acid (EDDS), while barley is positively affected by ZnO nanoparticles and EDDS. This behavior can be contradictory and therefore the effects of ZnO nanoparticles varied depending on plants species and other factors, such as concentration, size, etc. [33].

Table 2 shows the toxicity indices of nanZnO in solution, the distributions of toxicity indices for RE are different, RE shows a great variability from -0.45 to -0.06 which indicates that they are sensible to the composition of the pollutant and SG varies from -0.26 to 0.12. The individual toxicity indices for SG and RE show that the toxicity is higher in root than in hypocotyl. These indices are designed in such a way that their values can vary from $-1 > 0$.

Table 2. Toxicity indices for *Lactuca sativa* bioassay.

Samples	SG	RE	Toxicity
Control (-)	0	0	-
Control (+)	-0.05	-0.10	low
nanZnO	-0.26	-0.45	moderate
100%	-0.05	-0.27	moderate
75%	-0.05	-0.20	low
50%	0.12	-0.19	low
25%	0.01	-0.06	low
12.5%	-0.01	-0.12	low

In addition, if there is a 50% reduction in the variables studied (SG or RE) in relation to the control (-), this is considered as chronic toxicity, the term chronic is used to the long-term influence of these pollutants on the environment. The results did not show SG and RE elongation, the percentages were lower than 50% for both radicle and hypocotyl. Bagur-González et al. [21] established a phytotoxicity scale: 0 to -0.25 low toxicity, -0.25 to -0.5 moderate toxicity, -0.5 to -0.75 high toxicity and -0.75 to -1 very high toxicity and values >0 would indicate stimulation of the growth of the seed (hormesis). The results suggest that the "*Lactuca sativa*" species is suffering "low toxicity" when they are in contact with the solutions containing the dye and the remaining and diluted aqueous solutions (75 - 12.5 %) and the values obtained from the nanZnO and the remaining aqueous solution (100%) with the "*Lactuca sativa*" samples showed a growth inhibition in the seeds and a moderate index of toxicity.

ZnO nanoparticles added to natural soils can cause damage to germination, growth and alter the content of photosynthetic pigments due to the influence of soil pH, since in an acidic environments, the metals are more soluble and the entry of metals through the root and movement through the shoots is easier [34].

4. Conclusions

NanZnO and Ze-nanZnO were used for the removal of tartrazine from aqueous solutions by an adsorption-photocatalysis coupled process.

The tartrazine adsorption kinetics shows that the process is faster by using nanZnO than the composite Ze-nanZnO. The degradation of tartrazine in the adsorption-photocatalysis coupled process is efficient, 87 and 81% degradation were observed for nanZnO and Ze-nanZnO respectively, it is important to note that nanZnO is difficult to remove from the aqueous solution after the process. The mineralization of the dye was determined by analyzing the total organic carbon and it was between 85 and 90 %.

NanZnO affects "*Lactuca sativa*" species, the results indicate that the material produces "low toxicity" to this species.

Acknowledgements

This study received financial support from Conacyt (project 254665) and scholarship Grant No. 303739 for AAC.

References

- [1] L. Bulgariu, L.B. Escudero, O.S. Bello, M. Iqbal, J. Nisar, K.A. Adegoke, F. Alakhras, M. Kornaros, I. Anastopoulos, The utilization of leaf-based adsorbents for dyes

- removal: A review, *J. Mol. Liq.* 276 (2019) 728–747.
- [2] S.M. Prabhu, A. Khan, M. Hasmath Farzana, G.C. Hwang, W. Lee, G. Lee, Synthesis and characterization of graphene oxide-doped nano-hydroxyapatite and its adsorption performance of toxic diazo dyes from aqueous solution, *J. Mol. Liq.* 269 (2018) 746–754.
- [3] I.K. Konstantinou, T.A. Albanis, TiO₂-assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: Kinetic and mechanistic investigations: A review, *Appl. Catal. B Environ.* 49 (2004) 1–14.
- [4] J. Sokolowska-Gajda, H.S. Freeman, A. Reife, Synthetic Dyes Based on Environmental Considerations. Part 2: Iron Complexed Formazan Dyes*, 30 (1996) 1–20.
- [5] M. Wawrzekiewicz, Z. Hubicki, Removal of tartrazine from aqueous solutions by strongly basic polystyrene anion exchange resins, *J. Hazard. Mater.* 164 (2009) 502–509.
- [6] S. Banerjee, M.C. Chattopadhyaya, Adsorption characteristics for the removal of a toxic dye, tartrazine from aqueous solutions by a low cost agricultural by-product, *Arab. J. Chem.* 10 (2017) S1629–S1638.
- [7] J. Liu, N. Wang, H. Zhang, J. Baeyens, Adsorption of Congo red dye on Fe_xCo_{3-x}O₄ nanoparticles, *J. Environ. Manage.* 238 (2019) 473–483.
- [8] R.I. Yousef, B. El-Eswed, A.H. Al-Muhtaseb, Adsorption characteristics of natural zeolites as solid adsorbents for phenol removal from aqueous solutions: Kinetics, mechanism, and thermodynamics studies, *Chem. Eng. J.* 171 (2011) 1143–1149.
- [9] A. Nezamzadeh-Ejhi, F. Khodabakhshi-Chermahini, Incorporated ZnO onto nano

- clinoptilolite particles as the active centers in the photodegradation of phenylhydrazine, *J. Ind. Eng. Chem.* 20 (2014) 695–704.
- [10] Wang G, Liu S, He T, Liu X, Deng Q, Mao Y, Wang S, Enhanced visible-light-driven photocatalytic activities of Bi₂Fe₄O₉/g-C₃N₄ composite photocatalysts, *Mater. Res. Bull.* 104 (2018) 104–111.
- [11] C. Bojer, J. Schöbel, T. Martin, T. Lunkenbein, D. R. Wagner, A. Greiner, J. Breu, H. Schmalz, Mesoporous ZnO/Au nanoparticle composites with enhanced photocatalytic activity, *J. Phys. Chem. C* 128 (2017) 65–70.
- [12] R. Nagaraja, N. Kottam, C.R. Girija, B.M. Nagabhushana, Photocatalytic degradation of Rhodamine B dye under UV/solar light using ZnO nanopowder synthesized by solution combustion route, *Powder Technol.* 215–216 (2012) 91–97.
- [13] N. Mohaghegh, M. Tasviri, E. Rahimi, M.R. Gholami, Nano sized ZnO composites: Preparation, characterization and application as photocatalysts for degradation of AB92 azo dye, *Mater. Sci. Semicond. Process.* 21 (2014) 167–179.
- [14] S. Danwittayakul, M. Jaisai, J. Dutta, Efficient solar photocatalytic degradation of textile wastewater using ZnO/ZTO composites, *Appl. Catal. B Environ.* 163 (2015) 1–8.
- [15] H. Ma, P.L. Williams, S.A. Diamond, Ecotoxicity of manufactured ZnO nanoparticles - A review, *Environ. Pollut.* 172 (2013) 76–85.
- [16] J.A. Hernandez-Viezcas, H. Castillo-Michel, A.D. Servin, J.R. Peralta-Videa, J.L. Gardea-Torresdey, Spectroscopic verification of zinc absorption and distribution in the desert plant *Prosopis juliflora-velutina* (velvet mesquite) treated with ZnO nanoparticles, *Chem. Eng. J.* 170 (2011) 346–352.

- [17] L.R. Pokhrel, B. Dubey, Evaluation of developmental responses of two crop plants exposed to silver and zinc oxide nanoparticles, *Sci. Total Environ.* 452–453 (2013) 321–332.
- [18] D. Lin, B. Xing, Phytotoxicity of nanoparticles: Inhibition of seed germination and root growth, *Environ. Pollut.* 150 (2007) 243–250.
- [19] A. Alcantara-Cobos, M. Solache-Ríos, E. Gutiérrez-Segura, Nobel materials (ZnO nanoparticles and ZnO nanoparticles supported on a zeolite) for the removal of tartrazine from aqueous solutions, *Water, Air & Soil Pollut.* (2019) 230:199.
- [20] USEPA, Ecological Effects Test Guideline, United States Environ. Prot. Agency . (1996) 1–11.
- [21] M.G. Bagur-González, C. Estepa-Molina, F. Martín-Peinado, S. Morales-Ruano, Toxicity assessment using *Lactuca sativa* L. bioassay of the metal(loid)s As, Cu, Mn, Pb and Zn in soluble-in-water saturated soil extracts from an abandoned mining site, *J. Soils Sediments.* 11 (2011) 281–289.
- [22] S. Moghaddasi, A. Fotovat, A.H. Khoshgoftarmanesh, F. Karimzadeh, H.R. Khazaei, R. Khorassani, Bioavailability of coated and uncoated ZnO nanoparticles to cucumber in soil with or without organic matter, *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 144 (2017) 543–551.
- [23] M. Khatamian, B. Divband, A. Jodaei, Degradation of 4-nitrophenol (4-NP) using ZnO nanoparticles supported on zeolites and modeling of experimental results by artificial neural networks, *Mater. Chem. Phys.* 134 (2012) 31–37.
- [24] R. Javed, M. Usman, B. Yücesan, M. Zia, E. Gürel, Effect of zinc oxide (ZnO) nanoparticles on physiology and steviol glycosides production in micropropagated shoots of *Stevia rebaudiana* Bertoni, *Plant Physiol. Biochem.* 110 (2017) 94–99.

- [25] S.M. Lam, J.C. Sin, I. Satoshi, A.Z. Abdullah, A.R. Mohamed, Enhanced sunlight photocatalytic performance over Nb₂O₅/ZnO nanorod composites and the mechanism study, *Appl. Catal. A Gen.* 471 (2014) 126–135.
- [26] A.A. Alswata, M. Bin Ahmad, N.M. Al-Hada, H.M. Kamari, M.Z. Bin Hussein, N.A. Ibrahim, Preparation of Zeolite/Zinc Oxide Nanocomposites for toxic metals removal from water, *Results Phys.* 7 (2017) 723–731.
- [27] M.N. Zafar, Q. Dar, F. Nawaz, M.N. Zafar, M. Iqbal, M.F. Nazar, Effective adsorptive removal of azo dyes over spherical ZnO nanoparticles, *J. Mater. Res. Technol.* (2018) 1–13.
- [28] M. Leulescu, A. Rotaru, I. Pălărie, A. Moanță, N. Cioateră, M. Popescu, E. Morîntale, M.V. Bubulică, G. Florian, A. Hărăbor, P. Rotaru, Tartrazine: physical, thermal and biophysical properties of the most widely employed synthetic yellow food-colouring azo dye, *J. Therm. Anal. Calorim.* 134 (2018) 209–231.
- [29] J. Singh, S. Kumar, A. Alok, S.K. Upadhyay, M. Rawat, D.C.W. Tsang, N. Bolan, K.H. Kim, The potential of green synthesized zinc oxide nanoparticles as nutrient source for plant growth, *J. Clean. Prod.* 214 (2019) 1061–1070.
- [30] S. Rao, G.S. Shekhawat, Toxicity of ZnO engineered nanoparticles and evaluation of their effect on growth, metabolism and tissue specific accumulation in Brassica juncea, *J. Environ. Chem. Eng.* 2 (2014) 105–114.
- [31] M. Pan, L.M. Chu, Phytotoxicity of veterinary antibiotics to seed germination and root elongation of crops, *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 126 (2016) 228–237.
- [32] A. Awasthi, S. Bansal, L.K. Jangir, G. Awasthi, K.K. Awasthi, K. Awasthi, Effect of ZnO Nanoparticles on Germination of Triticum aestivum Seeds, *Macromol. Symp.*

376 (2017) 1–5.

- [32] Z.G. Doğaroğlu, A. Eren, M.F. Baran, Effects of ZnO Nanoparticles and Ethylenediamine- N , N '-Disuccinic Acid on Seed Germination of Four Different Plants , Glob. Challenges. 3 (2019) 1800111.
- [33] C. García-Gómez, A. Obrador, D. González, M. Babín, M.D. Fernández, Comparative study of the phytotoxicity of ZnO nanoparticles and Zn accumulation in nine crops grown in a calcareous soil and an acidic soil, Sci. Total Environ. 644 (2018) 770–780.

5. – DISCUSIÓN DE RESULTADOS

4.3.- DISCUSIÓN DE RESULTADOS

El objetivo general del proyecto fue sintetizar, caracterizar nanopartículas de ZnO y material compuesto con nanopartículas soportadas sobre zeolita natural homoionizada y evaluar la remoción y degradación del colorante Amarillo 5 (Tartrazina) en soluciones acuosas. Para esto se sintetizaron nanopartículas y compósito usando el método de precipitación química usando como acetato de zinc e hidróxido de sodio como agente reductor en presencia de zeolita natural homoionizada.

La zeolita natural se trituró y se tamizó, se seleccionó un diámetro de partícula entre 0.8 y 1.0 mm. Posteriormente, la zeolita natural, fue acondicionada con una solución 1 M de NaCl bajo condiciones de reflujo por tres periodos de 6 horas. La zeolita homoionizada se colocó en contacto con una solución 0.5 M de acetato de zinc, a esta solución se le agregaron 50 mL de una solución de compósito NaOH 0.5 M usando un goteo controlado, la mezcla se sometió a una agitación magnética continua durante 2 horas y se calentó a 80 °C durante 12 h para propiciar el reflujo. El material obtenido se secó para obtener el precursor hidróxido de zinc sobre zeolita. Finalmente, este material se calcinó a 300° C.

Se realizó la caracterización de la morfología de los materiales obtenidos se observó mediante SEM la presencia de cristales característicos de zeolita topo clinoptilolita en forma cubica poliédrica en forma de ataúd lo que coincide con lo reportado por varios autores. En el análisis de zeolita homoionizada se observó un recubrimiento de una capa adicional, sin embargo, no se encontró cambio en la morfología mientras que en el material compuesto se cubre casi totalmente los cristales de zeolita aparentemente con óxido de zinc nanoparticulado. Al realizar el análisis por EDS se determinó la presencia de los componentes principales de la zeolita Al, Si, y O además de Zn aportado por el material soportado.

Los resultados de microscopia electrónica de transmisión muestran que las dimensiones de las nanopartículas se encuentran entre 50 y 70 nm, por lo que se encuentran en el régimen cuántico con una morfología cuasi esférica. Esto fue corroborado con análisis DRS y usando el modelo físico de masa efectiva se determinó un radio de partícula aproximado de 30 nm. La presencia de la estructura clinoptilolita en la zeolita natural y wurzita del óxido de zinc nanoparticulado se determinó usando difracción de rayos x, además usando la ecuación de Sherrer se demostró un tamaño de cristal de 39 nm.

Los materiales preparados fueron evaluados en la remoción de amarillo 5 (Tartrazina) de soluciones acuosas en un proceso por lotes se realizaron cinéticas de adsorción para evaluar la capacidad máxima de adsorción de los materiales.

Se evaluó la toxicidad de soluciones con diferentes concentraciones de nanopartículas de ZnO, Zn-ZnO no se observó la inhibición significativa de semillas de la especie "*Lactuca sativa*" sin embargo se observó la disminución del crecimiento de hipocotilo y radícula en los organismos que se pusieron en contacto con nanopartículas de ZnO. Los resultados no mostraron disminución significativa en el alargamiento inferiores al 50% para radícula e hipocotilo. Estos resultados sugieren que la especie *Lactuca sativa* está sufriendo toxicidad moderada cuando está en contacto con nanopartículas de ZnO mientras que en contacto con soluciones con altas concentraciones de colorante presenta una estimulación en el crecimiento conocido como proceso de hormesis esto se atribuye a la presencia de carbono en el colorante evaluado.

5. – CONCLUSIONES

5.- CONCLUSIONES

Los materiales Ze-nanZnO y nanZnO se sintetizaron por el método de precipitación química usando acetato de zinc como precursor y en presencia de NaOH como agente reductor. Los materiales fueron caracterizados por SEM, TEM, DRX, IR, DRS Y BET. La caracterización por DRX para el material compuesto demostró la presencia de cristales atribuidos a zeolita tipo clinoptilolita mientras que se presentan además picos de difracción correspondientes a la fase wurzita de ZnO. Usando microscopia electrónica de transmisión se determinó la morfología cuasi esférica con tamaños alrededor de 70 nm para el material nanZnO, lo cual se pudo constatar usando nanopartículas en suspensión y em modelo de masa efectiva determinado un radio de partícula aproximado de 40 nm.

La evaluación de la adsorción del colorante tartrazina sobre los materiales nanZnO y Ze-nanZnO se evaluó en un proceso por lotes. La adsorción se dio con mayor velocidad para nanZnO mientras que usando el material compuesto se alcanza una capacidad de adsorción semejante sin embargo es muy complicado retirar las nanopartículas de ZnO del medio después del proceso. Mediante el análisis de las cinéticas de adsorción se determinó que usando nanZnO el proceso se lleva a cabo por fisisorción en comparación con el material compuesto Ze-nanZnO se da por quimisorción. El proceso de adsorción para nanZnO y Ze-nanZnO es exotérmico por lo que es un proceso rentable para aplicarse a temperatura ambiente. El mecanismo de adsorción se da aparentemente por interacción electrostática entre la molécula de colorante Tartrazina en solución y las nanopartículas de ZnO. Es posible que la carga negativa de las nanopartículas interactúe con el grupo azo del colorante, y este sea el mecanismo que prevalece durante todo el proceso.

En la segunda parte del proyecto se evaluó el proceso acoplado adsorción-fotocatálisis para la eliminación de colorante Tartrazina usando nanZnO y Ze-nanZnO. Las cinéticas de adsorción mostraron que se presenta un proceso más rápido usando el material nan-ZnO en comparación con en compuesto Ze-nanZnO. Para la degradación de Tartrazina al final del proceso acoplado presento una eficiencia una eficiencia de degradación 87 y 81% para

nanZnO y Ze-nanZnO respectivamente nuevamente es importante señalar la dificultad de remover las nanopartículas de la solución después del tratamiento. La mineralización del colorante fue determinada usando el análisis de carbono orgánico total encontrándose una eliminación de entre 85 y 90% para ambos materiales. Las nanopartículas de ZnO presentaron una baja toxicidad, pero significativa toxicidad sobre la especie "*Lactuca sativa*" sin embargo en contacto con las soluciones de colorante presenta un efecto de hormesis que representa un crecimiento anormal del organismo.

REFERENCIAS

REFERENCIAS

- Abdullmaged, H., Al-ahmad, A. Y., & Hussain, K. A. (2011). *The Preparation , Characterization and the Study of the Linear Optical Properties of a New Azo Compound*. 37(April), 64–73.
- Agarwal, H., Nakara, A., & Shanmugam, V. K. (2019). *Biomedicine & Pharmacotherapy Anti-inflammatory mechanism of various metal and metal oxide nanoparticles synthesized using plant extracts : A review*. 109(November 2018), 2561–2572.
- AGUA, C. N. DEL. (2012). Inventario Nacional de Plantas Municipales de Potabilización y de Tratamiento de Aguas Residuales en Operación. *COMISIÓN NACIONAL DEL AGUA*, 66, 37–39.
- Alberto, F., Villa, A., & Anaguano, A. H. (2016). Determination of the point of zero charge and isoelectric point of two agricultural wastes and their application in the removal of colorants D eterminación del punto de carga cero y punto isoelectrico de dos residuos agrícolas y su aplicación en la remoci. *Revista de Investigación Agraria y Ambiental*, 4, 27–36.
- Aljeboree, A. M., Alshirifi, A. N., & Alkaim, A. F. (2014). *Kinetics and equilibrium study for the adsorption of textile dyes on coconut shell activated carbon*.
- Alswata, A. A., Ahmad, M. Bin, Al-Hada, N. M., Kamari, H. M., Hussein, M. Z. Bin, & Ibrahim, N. A. (2017). Preparation of Zeolite/Zinc Oxide Nanocomposites for toxic metals removal from water. *Results in Physics*, 7(February), 723–731. <https://doi.org/10.1016/j.rinp.2017.01.036>
- Aoudjit, L., Martins, P. M., Madjene, F., Petrovykh, D. Y., & Lanceros-Mendez, S. (2018). Photocatalytic reusable membranes for the effective degradation of tartrazine with a solar photoreactor. *Journal of Hazardous Materials*, 344, 408–416. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2017.10.053>
- Aravantinou, A. F., Tsarpali, V., Dailianis, S., & Manariotis, I. D. (2015). *Ecotoxicology and Environmental Safety Effect of cultivation media on the toxicity of ZnO nanoparticles to freshwater and marine microalgae*. 114, 109–116.
- Awasthi, A., Bansal, S., Jangir, L. K., Awasthi, G., Awasthi, K. K., & Awasthi, K. (2017). Effect of ZnO Nanoparticles on Germination of Triticum aestivum Seeds. *Macromolecular Symposia*, 376(1), 1–5. <https://doi.org/10.1002/masy.201700043>
- Ayati, A., Shahrak, M. N., Tanhaei, B., & Sillanpää, M. (2016). Emerging adsorptive removal of azo dye by metal–organic frameworks. *Chemosphere*, 160, 30–44. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.06.065>
- Ayati, B., & Ansari, M. (2018). *PT SC*.
- Aysan, H., Edebali, S., Ozdemir, C., & Karakaya, M. C. (2016). Use of Chabazite , a Naturally Abundant Zeolite , for the Investigation of Adsorption Kinetics and Mechanism of Methyl Blue dye. *Microporous and Mesoporous Materials*, 235, 78–86.
- Azizian, S., Eris, S., & Wilson, L. D. (2018). Re-evaluation of the century-old Langmuir isotherm for modeling adsorption phenomena in solution. *Chemical Physics*, 513(May), 99–104.

<https://doi.org/10.1016/j.chemphys.2018.06.022>

- Bagabas, A., Alshammari, A., Aboud, M. F., & Kosslick, H. (2013). Room-temperature synthesis of zinc oxide nanoparticles in different media and their application in cyanide photodegradation. *Nanoscale Research Letters*, *8*, 516–531.
- Bagur-González, M. G., Estepa-Molina, C., Martín-Peinado, F., & Morales-Ruano, S. (2011). Toxicity assessment using *Lactuca sativa* L. bioassay of the metal(loid)s As, Cu, Mn, Pb and Zn in soluble-in-water saturated soil extracts from an abandoned mining site. *Journal of Soils and Sediments*, *11*(2), 281–289. <https://doi.org/10.1007/s11368-010-0285-4>
- Bai, W., Zhang, Z., Tian, W., He, X., Ma, Y., Zhao, Y., & Chai, Z. (2010). Toxicity of zinc oxide nanoparticles to zebrafish embryo: A physicochemical study of toxicity mechanism. *Journal of Nanoparticle Research*, *12*(5), 1645–1654. <https://doi.org/10.1007/s11051-009-9740-9>
- Banerjee, S., & Chattopadhyaya, M. C. (2013). Adsorption characteristics for the removal of a toxic dye, tartrazine from aqueous solutions by a low cost agricultural by-product.
- Bansal, P., & Verma, A. (2018). *Chemosphere N*, Ag co-doped TiO₂ mediated modified in-situ dual process (modified photocatalysis and photo-Fenton) in fixed-mode for the degradation of Cephalexin under solar irradiations. *212*, 611–619.
- Basics of Zeolites*. (n.d.). <https://doi.org/10.1007/978-981-10-1404-8>
- Bojer, C., Schöbel, J., Martin, T., Lunkenbein, T., & Daniel, R. (2017). *AC SC*. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2017.09.008>. This
- Brar, S. K., Verma, M., Tyagi, R. D., & Surampalli, R. Y. (2010). *Engineered nanoparticles in wastewater and wastewater sludge – Evidence and impacts*. *30*, 504–520. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2009.10.012>
- Bulgariu, L., Escudero, L. B., Bello, O. S., Iqbal, M., Nisar, J., Adegoke, K. A., Alakhras, F., Kornaros, M., & Anastopoulos, I. (2019). The utilization of leaf-based adsorbents for dyes removal: A review. *Journal of Molecular Liquids*, *276*, 728–747. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.12.001>
- Carlson, C., Hussain, S. M., Schrand, A. M., Hess, K. L., Jones, R. L., & Schlager, J. J. (2008). *Unique Cellular Interaction of Silver Nanoparticles : Size-Dependent Generation of Reactive Oxygen Species*. 13608–13619.
- Chithrani, B. D., Ghazani, A. A., & Chan, W. C. W. (2006). *Determining the Size and Shape Dependence of Gold Nanoparticle Uptake into Mammalian Cells*.
- Clematis, D., Cerisola, G., Rodrigo, M. A., & Panizza, M. (2018). *Electrochimica Acta Removal of Procion Red MX-5B dye from wastewater by conductive-diamond electrochemical oxidation*. *263*, 1–7.
- Complutense, R., & Veterinarias, C. (2013). *Issn: 1988-2688*. *7*(2), 1–23.
- Corral-Capulin, N. G., Vilchis-Nestor, A. R., Gutiérrez-Segura, E., & Solache-Ríos, M. (2018). The influence of chemical and thermal treatments on the fluoride removal from water by three

- mineral structures and their characterization. *Journal of Fluorine Chemistry*, 213, 42–50.
- Cruz Mendoza, A. (2016). EVALUACION DE TRES VARIEDADES DEL CULTIVO DE LECHUGA (*Lactuca sativa* L.) EN DOS SISTEMAS DE HIDROPONIA BAJO AMBIENTE SEMI CONTROLADO EN EL CENTRO EXPERIMENTAL CHOCLOCA. *Universidad Autónoma Juan Misael Saracho*, 7(Univ. Autónoma Juan Misael Saracho), 31–39.
- Danwittayakul, S., Jaisai, M., & Dutta, J. (2015). Efficient solar photocatalytic degradation of textile wastewater using ZnO/ZTO composites. *Applied Catalysis B: Environmental*, 163, 1–8. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2014.07.042>
- Doğaroğlu, Z. G., Eren, A., & Baran, M. F. (2019). Effects of ZnO Nanoparticles and Ethylenediamine- N , N '-Disuccinic Acid on Seed Germination of Four Different Plants . *Global Challenges*, 3(9), 1800111. <https://doi.org/10.1002/gch2.201800111>
- Dotto, G. L., Vieira, M. L. G., & Pinto, L. A. A. (2012). Kinetics and Mechanism of Tartrazine Adsorption onto Chitin and Chitosan. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 51, 6862–6868.
- El-aila, H. J., Elsouly, K. M., & Hartany, K. A. (2011). Kinetics , equilibrium , and isotherm of the adsorption of cyanide by MDFSD. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2011.03.002>
- Epple, M. (2010). Toxicity of Silver Nanoparticles Increases during Storage Because of Slow Dissolution under Release of Silver Ions. 15, 4548–4554. <https://doi.org/10.1021/cm100023p>
- Faraldos Izquierdo, M. (2016). Fotocatálisis: nanomateriales para combatir la contaminación y obtener energía. *Boletín Del Grupo Español Del Carbón*, 41, 9–11.
- Fatima, M., Farooq, R., Lindström, R. W., & Saeed, M. (2017). A review on biocatalytic decomposition of azo dyes and electrons recovery. *Journal of Molecular Liquids*, 246, 275–281. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2017.09.063>
- Fereshteh, Z., Loghman-Estarki, M. R., Shoja Razavi, R., & Taheran, M. (2013). Template synthesis of zinc oxide nanoparticles entrapped in the zeolite y matrix and applying them for thermal control paint. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 16, 547–553.
- Ferrão, P. (2017). *ScienceDirect ScienceDirect Thermal characteristic in solar air heater fitted with plate baffles and Assessing the feasibility of using the heat demand-outdoor heating corrugated surface temperature function for a long-term district heat b demand forecast.*
- Filho, B. G. S., Lobato, A. K. S., Silva, R. B., Schimidt, D., Costa, R. C. L., Alves, G. A. R., & Neto, C. F. O. (2009). Growth of lettuce (*Lactuca Sativa* L.) in protected cultivation and open field. *Journal of Applied Sciences Research*, 5(5), 529–533.
- Fu, P. P., Xia, Q., Hwang, H., & Ray, P. C. (2014). *ScienceDirect Mechanisms of nanotoxicity : Generation of reactive oxygen species* 5. 2.
- García-Gómez, C., Obrador, A., González, D., Babín, M., & Fernández, M. D. (2018). Comparative study of the phytotoxicity of ZnO nanoparticles and Zn accumulation in nine crops grown in a calcareous soil and an acidic soil. *Science of the Total Environment*, 644, 770–780. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.06.356>

- García Franco, R., Hernández, M. Á., Portillo Reyes, R., Petranovskii, V., Rubio, E., & Quiroz Estrada, K. F. (2018). Adsorption of CO₂, H₂ Y CH₄ on narrow pore natural zeolites. *Revista Internacional de Contaminacion Ambiental*, 34(4), 685–696. <https://doi.org/10.20937/RICA.2018.34.04.10>
- Ghaedi, M., Nasab, A. G., Khodadoust, S., Sahraei, R., & Daneshfar, A. (2015a). Palladium, silver, and zinc oxide nanoparticles loaded on activated carbon as adsorbent for removal of bromophenol red from aqueous solution. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 21, 986–993. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2014.05.006>
- Ghaedi, M., Nasab, A. G., Khodadoust, S., Sahraei, R., & Daneshfar, A. (2015b). Palladium, silver, and zinc oxide nanoparticles loaded on activated carbon as adsorbent for removal of bromophenol red from aqueous solution. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 21, 986–993.
- Gilpavas, E., Dobrosz-gómez, I., & Gómez-garcía, M.-ángel. (2019). *Science of the Total Environment Optimization and toxicity assessment of a combined electrocoagulation , H 2 O 2 / Fe 2 + / UV and activated carbon adsorption for textile wastewater treatment*. 651, 551–560.
- Gitis, V., & Hankins, N. (2018). *Journal of Water Process Engineering Water treatment chemicals : Trends and challenges*. 25(February), 34–38.
- Goes, M. F., Sinhoreti, M. A., Consani, S., & Silva, M. A. (1998). Morphological effect of the type, concentration and etching time of acid solutions on enamel and dentin surfaces. *Brazilian Dental Journal*, 9(1), 3–10. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/755/1/011001>
- Gómez, M., Arancibia, V., Rojas, C., & Nagles, E. (2012). Adsorptive stripping voltammetric determination of tartrazine and sunset yellow in gelatins and soft drink powder in the presence of cetylpyridinium bromide. *International Journal of Electrochemical Science*, 7, 7493–7502.
- Gutiérrez-Segura, E., Solache-Ríos, M., & Colín-Cruz, A. (2009). Sorption of indigo carmine by a Fe-zeolitic tuff and carbonaceous material from pyrolyzed sewage sludge. *Journal of Hazardous Materials*, 170, 1227–1235.
- Hassan, T. A. A., Naje, S., Kheireddine, M., Aroua, T., Naje, A. S., Kheireddine, M., & Aroua, T. (2018). *Accepted Manuscript*.
- He, X., Song, C., Li, Y., Wang, N., Xu, L., Han, X., & Wei, D. (2018). Ecotoxicology and Environmental Safety Efficient degradation of Azo dyes by a newly isolated fungus *Trichoderma tomentosum* under non-sterile conditions. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 150(December 2017), 232–239. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2017.12.043>
- Hernandez-Viezcas, J. A., Castillo-Michel, H., Servin, A. D., Peralta-Videa, J. R., & Gardea-Torresdey, J. L. (2011). Spectroscopic verification of zinc absorption and distribution in the desert plant *Prosopis juliflora-velutina* (velvet mesquite) treated with ZnO nanoparticles. *Chemical Engineering Journal*, 170(2–3), 346–352. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2010.12.021>
- Hilal, S. H., Karickhoff, S. W., & Carreira, L. A. (1999). *Estimation of microscopic , zwitterionic*

ionization constants , isoelectric point and molecular speciation of organic compounds. 50, 827–840.

- Houdeau, E., Lamas, B., Lison, D., & Pierre, F. (2018). *Nanoparticules et alimentation : un risque émergent en santé humaine ?* 1–10.
- Hu, T., Liu, Q., Gao, T., Dong, K., Wei, G., & Yao, J. (2018). Facile Preparation of Tannic Acid–Poly(vinyl alcohol)/Sodium Alginate Hydrogel Beads for Methylene Blue Removal from Simulated Solution. *ACS Omega*, 3, 7523–7531.
- Huang, Q., Song, S., Chen, Z., Hu, B., Chen, J., & Wang, X. (2019). Biochar-based materials and their applications in removal of organic contaminants from wastewater: state-of-the-art review. *Biochar*, 1(1), 45–73. <https://doi.org/10.1007/s42773-019-00006-5>
- Huang, Y., Lenaghan, S. C., Xia, L., Burris, J. N., Stewart, C. N., & Zhang, M. (2013). Characterization of physicochemical properties of ivy nanoparticles for cosmetic application. *Journal of Nanobiotechnology*, 11(1), 1. <https://doi.org/10.1186/1477-3155-11-3>
- Hussain, S. M. (2005). *In vitro toxicity of nanoparticles in BRL 3A rat liver cells. 19, 975–983.* <https://doi.org/10.1016/j.tiv.2005.06.034>
- Javed, R., Usman, M., Yücesan, B., Zia, M., & Gürel, E. (2017). Effect of zinc oxide (ZnO) nanoparticles on physiology and steviol glycosides production in micropropagated shoots of *Stevia rebaudiana* Bertoni. *Plant Physiology and Biochemistry*, 110, 94–99. <https://doi.org/10.1016/j.plaphy.2016.05.032>
- Jiang, N., Shang, R., Heijman, S. G. J., & Rietveld, L. C. (2019). Adsorption of triclosan, trichlorophenol and phenol by high-silica zeolites: Adsorption efficiencies and mechanisms. *Separation and Purification Technology*, 235(October 2019), 116152. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2019.116152>
- Jiménez-Cedillo, M. J., Olguín, M. T., Fall, C., & Colín, A. (2011). Adsorption capacity of iron- or iron-manganese-modified zeolite-rich tuffs for As(III) and As(V) water pollutants. *Applied Clay Science*, 54, 206–216.
- Joshi, M., Bansal, R., & Purwar, R. (2004). *Colour removal from textile effluents. 29(June), 239–259.*
- Joshi, R. (2018). Facile photochemical synthesis of ZnO nanoparticles in aqueous solution without capping agents. *Materialia*, 2, 104–110.
- Kamari, A., Ngah, W. S. W., Chong, M. Y., & Cheah, M. L. (2009). *Sorption of acid dyes onto GLA and H2SO4 cross-linked chitosan beads. 249, 1180–1189.*
- Kant, S., Pathania, D., & Singh, P. (2014). *Applied Catalysis B : Environmental Removal of malachite green and methylene blue by using coupled adsorption and photocatalysis. 147, 340–352.*
- Khan, I., Saeed, K., & Khan, I. (2019). Nanoparticles: Properties, applications and toxicities. *Arabian Journal of Chemistry*, 12(7), 908–931. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2017.05.011>
- Khatamian, M., Divband, B., & Jodaei, A. (2012). Degradation of 4-nitrophenol (4-NP) using ZnO nanoparticles supported on zeolites and modeling of experimental results by artificial neural

- networks. *Materials Chemistry and Physics*, *134*(1), 31–37.
<https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2012.01.091>
- Khodami, Z., & Nezamzadeh-ejhieh, A. (2015). Journal of Molecular Catalysis A : Chemical Investigation of photocatalytic effect of ZnO – SnO₂ / nano clinoptilolite system in the photodegradation of aqueous mixture of 4-methylbenzoic acid / 2-chloro-5-nitrobenzoic acid. *Journal of Molecular Catalysis A*, *409*, 59–68.
- Kim, S., Lee, S., & Lee, I. (2012). *Alteration of Phytotoxicity and Oxidant Stress Potential by Metal Oxide Nanoparticles in Cucumis sativus*. 2799–2806. <https://doi.org/10.1007/s11270-011-1067-3>
- Kim, T., Song, H. J., Dar, M. A., & Lee, H. (2018). Fast adsorption kinetics of highly dispersed ultrafine nickel / carbon nanoparticles for organic dye removal. *Applied Surface Science*, *18*, 169–189.
- Konstantinou, I. K., & Albanis, T. A. (2004a). *TiO₂-assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution : kinetic and mechanistic investigations A review*. *49*, 1–14.
<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2003.11.010>
- Konstantinou, I. K., & Albanis, T. A. (2004b). *TiO₂-assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: Kinetic and mechanistic investigations: A review*. *Applied Catalysis B: Environmental*, *49*(1), 1–14. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2003.11.010>
- Kussainova, M. Z., Jussipbekov, U. Z., Pasa, S., Jussipbekov, U. Z., & Pasa, S. (2019). Structural Investigation of Raw Clinoptilolite over the Pb²⁺ Adsorption Process from Phosphoric Acid. *Journal of Molecular Structure*, *1184*, 49–58. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2019.02.012>
- Lam, S. M., Sin, J. C., Satoshi, I., Abdullah, A. Z., & Mohamed, A. R. (2014). Enhanced sunlight photocatalytic performance over Nb₂O₅/ZnO nanorod composites and the mechanism study. *Applied Catalysis A: General*, *471*, 126–135.
<https://doi.org/10.1016/j.apcata.2013.12.001>
- Leulescu, M., Rotaru, A., Pălărie, I., Moanță, A., Cioateră, N., Popescu, M., Morîntale, E., Bubulică, M. V., Florian, G., Hărăbor, A., & Rotaru, P. (2018). Tartrazine: physical, thermal and biophysical properties of the most widely employed synthetic yellow food-colouring azo dye. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, *134*(1), 209–231.
<https://doi.org/10.1007/s10973-018-7663-3>
- Li, S. Q., Zhou, P. J., Zhang, W. S., Chen, S., & Peng, H. (2014). Effective photocatalytic decolorization of methylene blue utilizing ZnO/rectorite nanocomposite under simulated solar irradiation. *Journal of Alloys and Compounds*, *616*, 227–234.
- Li, Y., Li, L., & Yu, J. (2017). *Applications of Zeolites in Sustainable Chemistry*. 928–949.
- Liang, P., Zhang, C., Sun, H., Liu, S., Tadé, M., & Wang, S. (2016). Photocatalysis of C, N-doped ZnO derived from ZIF-8 for dye degradation and water oxidation. *RSC Advances*, *6*(98), 95903–95909. <https://doi.org/10.1039/c6ra20667k>
- Lin, D., & Xing, B. (2007). Phytotoxicity of nanoparticles: Inhibition of seed germination and root growth. *Environmental Pollution*, *150*(2), 243–250.

<https://doi.org/10.1016/j.envpol.2007.01.016>

- Lin, D., & Xing, B. (2008). Root uptake and phytotoxicity of ZnO nanoparticles. *Environmental Science and Technology*, 42(15), 5580–5585. <https://doi.org/10.1021/es800422x>
- Liu, J., Wang, N., Zhang, H., & Baeyens, J. (2019). Adsorption of Congo red dye on Fe_xCo_{3-x}O₄ nanoparticles. *Journal of Environmental Management*, 238(February), 473–483. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2019.03.009>
- Ma, H., Williams, P. L., & Diamond, S. A. (2013). Ecotoxicity of manufactured ZnO nanoparticles - A review. *Environmental Pollution*, 172, 76–85. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2012.08.011>
- Majumdar, S., & Botez, C. E. (2013). *Ac ce p te d us ip t*. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2013.11.067>
- Mihailova, I., Gerbreder, V., Tamanis, E., & Sledevskis, E. (2011). Obtaining ZnO/CIS heterostructures. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 357(11), 2215–2218. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2010.12.018>
- Minetto, D., Volpi Ghirardini, A., & Libralato, G. (2016). Saltwater ecotoxicology of Ag, Au, CuO, TiO₂, ZnO and C60 engineered nanoparticles: An overview. *Environment International*, 92–93, 189–201. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2016.03.041>
- Mittal, A., Kurup, L., & Mittal, J. (2007). *Freundlich and Langmuir adsorption isotherms and kinetics for the removal of Tartrazine from aqueous solutions using hen feathers*. 146, 243–248. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.12.012>
- Moghaddasi, S., Fotovat, A., Khoshgoftarmanesh, A. H., Karimzadeh, F., Khazaei, H. R., & Khorassani, R. (2017). Bioavailability of coated and uncoated ZnO nanoparticles to cucumber in soil with or without organic matter. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 144(June), 543–551. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2017.06.074>
- 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.
- N. Flores-Alamo, M. J. Solache-Ríos, R.M. Gómez-Espinosa, B. G.-G. (2000). Competitive adsorption study of copper and zinc in aqueous solution using q/pva/egde. *Revista Mexicana de Ingeniería Química*, 14, 801–811.
- Nagaraja, R., Kottam, N., Girija, C. R., & Nagabhushana, B. M. (2012). Photocatalytic degradation of Rhodamine B dye under UV/solar light using ZnO nanopowder synthesized by solution combustion route. *Powder Technology*, 215–216, 91–97. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2011.09.014>
- Nezamzadeh-Ejhi, A., & Khodabakhshi-Chermahini, F. (2014). Incorporated ZnO onto nano clinoptilolite particles as the active centers in the photodegradation of phenylhydrazine. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 20(2), 695–704. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2013.05.035>
- Nibou, D., Mekatel, H., Amokrane, S., Barkat, M., & Trari, M. (2010). *Adsorption of Zn²⁺ ions onto*

NaA and NaX zeolites : Kinetic , equilibrium and thermodynamic studies. 173, 637–646.

Nizami, A. S., Ouda, O. K. M., Rehan, M., El-Maghraby, A. M. O., Gardy, J., Hassanpour, A., Kumar, S., & Ismail, I. M. I. (2016). The potential of Saudi Arabian natural zeolites in energy recovery technologies. *Energy*, 108, 162–171. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2015.07.030>

Nomura, Y., Fukahori, S., Fukada, H., & Fujiwara, T. (2017). Removal behaviors of sulfamonomethoxine and its degradation intermediates in fresh aquaculture wastewater using zeolite/TiO₂ composites. *Journal of Hazardous Materials*, 340, 427–434.

Øllgaard, B. H., Frost, L., & Galster, J. (1998). *Survey of azo-colorants in Denmark : Consumption , use , health and environmental aspects.* Xx.

Oros, G., Forgacs, E., & Cserha, T. (2004). *Removal of synthetic dyes from wastewaters : a review.* 30, 953–971. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2004.02.001>

Özgür, Ü., Alivov, Y. I., Liu, C., Teke, A., Reshchikov, M. A., Doğan, S., Avrutin, V., Cho, S., & Morkoç, H. (2005). *A comprehensive review of ZnO materials and devices APPLIED PHYSICS REVIEWS A comprehensive review of ZnO materials and devices.* 041301. <https://doi.org/10.1063/1.1992666>

Pan, M., & Chu, L. M. (2016). Phytotoxicity of veterinary antibiotics to seed germination and root elongation of crops. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 126, 228–237. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2015.12.027>

Parimal, S., Prasad, M., & Bhaskar, U. (2010). Prediction of Equilibrium Sorption Isotherm: Comparison of Linear and Nonlinear Methods. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 49, 2882–2888.

Pinedo, S., & Solache, M. (2012). Sorption Behavior of Brilliant Blue FCF by a Fe-Zeolitic Tuff. *Water Air Soil Pollut*, 223, 467–475.

Pokhrel, L. R., & Dubey, B. (2013). Evaluation of developmental responses of two crop plants exposed to silver and zinc oxide nanoparticles. *Science of the Total Environment*, 452–453, 321–332. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.02.059>

Prabhu, S. M., Khan, A., Hasmath Farzana, M., Hwang, G. C., Lee, W., & Lee, G. (2018). Synthesis and characterization of graphene oxide-doped nano-hydroxyapatite and its adsorption performance of toxic diazo dyes from aqueous solution. *Journal of Molecular Liquids*, 269, 746–754. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.08.044>

Rafatullah, M., Sulaiman, O., Hashim, R., & Ahmad, A. (2010). Adsorption of methylene blue on low-cost adsorbents: A review. *Journal of Hazardous Materials*, 177(1–3), 70–80. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.12.047>

Rao, S., & Shekhawat, G. S. (2014). Toxicity of ZnO engineered nanoparticles and evaluation of their effect on growth, metabolism and tissue specific accumulation in *Brassica juncea*. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2(1), 105–114. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2013.11.029>

Rauf, M. A., & Ashraf, S. S. (2012). *Survey of recent trends in biochemically assisted degradation of*

dyes. 209, 520–530.

- Rawat, D., Sharma, R. S., Karmakar, S., & Arora, L. S. (2018). *Ecotoxicology and Environmental Safety Ecotoxic potential of a presumably non-toxic azo dye*. 148(October 2017), 528–537.
- Rojas-Pavón, C. X., Olgún, M. T., Jiménez-Cedillo, M. J., Maubert, A. M., & México, D. F. (2015). Sorption Properties of Modified Clinoptilolite-and Mordenite-Rich Tuffs for Manganese Removal From Aqueous Systems. *Research and Reviews in Materials Science and Chemistry*, 5(1), 29–61.
- Sagardoy, R., Morales, F., López-Millán, A. F., Abadía, A., & Abadía, J. (2009). Effects of zinc toxicity on sugar beet (*Beta vulgaris* L.) plants grown in hydroponics. *Plant Biology*, 11(3), 339–350. <https://doi.org/10.1111/j.1438-8677.2008.00153.x>
- Sahel, K., Bouhent, M., Belkhadem, F., Ferchichi, M., Dappozze, F., Guillard, C., & Figueras, F. (2014). *Applied Clay Science Photocatalytic degradation of anionic and cationic dyes over TiO₂ P25, and Ti-pillared clays and Ag-doped Ti-pillared clays*. 95, 205–210.
- Sahnoun, S., Boutahala, M., & Boutahala, M. (2018). Accepted Manuscript. *Biological Macromolecules*, 17, 330–339.
- Saini, J., Garg, V. K., Gupta, R. K., & Kataria, N. (2017). Removal of Orange G and Rhodamine B dyes from aqueous system using hydrothermally synthesized zinc oxide loaded activated carbon (ZnO-AC). *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 5, 884–892.
- Sakhivel, T., Venugopal, G., Durairaj, A., Vasanthkumar, S., & Huang, X. (2018). *Journal of Industrial and Engineering Chemistry Utilization of the internal electric field in semiconductor photocatalysis : A short review*.
- Saleh, S. M. (2018). *PT US CR*.
- Salehi, R., Arami, M., Mahmoodi, N. M., Bahrami, H., & Khorramfar, S. (2010). Novel biocompatible composite (Chitosan-zinc oxide nanoparticle): Preparation, characterization and dye adsorption properties. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 80, 86–93.
- Salgueiro, M. J., Zubillaga, M., Lysionek, A., Sarabia, M. I., Caro, R., De Paoli, T., Hager, A., Weill, R., & Boccio, J. (2000). Zinc as an essential micronutrient: A review. *Nutrition Research*, 20(5), 737–755. [https://doi.org/10.1016/S0271-5317\(00\)00163-9](https://doi.org/10.1016/S0271-5317(00)00163-9)
- Saroj, S., Kumar, K., Pareek, N., Prasad, R., & Singh, R. P. (2014). Biodegradation of azo dyes Acid Red 183, Direct Blue 15 and Direct Red 75 by the isolate *Penicillium oxalicum* SAR-3. *Chemosphere*, 107, 240–248.
- Sengul, A. B., & Asmatulu, E. (2020). Toxicity of metal and metal oxide nanoparticles: a review. *Environmental Chemistry Letters*, 18(5), 1659–1683. <https://doi.org/10.1007/s10311-020-01033-6>
- Sharmila, P. P., & Tharayil, N. J. (2014). DNA Assisted Synthesis, Characterization and Optical Properties of Zinc Oxide Nanoparticles. *International Journal of Materials Science and Engineering*, 2, 147–151.

- Singh, J., Kumar, S., Alok, A., Upadhyay, S. K., Rawat, M., Tsang, D. C. W., Bolan, N., & Kim, K. H. (2019). The potential of green synthesized zinc oxide nanoparticles as nutrient source for plant growth. *Journal of Cleaner Production*, 214, 1061–1070. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.01.018>
- Sokolowska-gajda, J., Freeman, H. S., & Reife, A. (1996). *Synthetic Dyes Based on Environmental Considerations. Part 2: Iron Complexed Formazan Dyes**. 30(1), 1–20.
- Solís-casados, D. A., & Alcantara-cobos, A. (2016). Síntesis de catalizadores basados en TiO₂ modificado con Sn: Caracterización y evaluación de su desempeño fotocatalítico en la degradación de AINEs presentes en aguas residuales. *Superficies y Vacío*, 29(1), 24–31.
- Solís, M., Solís, A., Inés, H., Manjarrez, N., & Flores, M. (2012). *Microbial decolouration of azo dyes : A review*. 47, 1723–1748.
- Sun, Q., Hu, X., Zheng, S., Sun, Z., Liu, S., & Li, H. (2015). Influence of calcination temperature on the structural, adsorption and photocatalytic properties of TiO₂ nanoparticles supported on natural zeolite. *Powder Technology*, 274, 88–97.
- Tatiane, M., Souza, F. De, Andrade, C., Almeida, D., Ambrosio, E., Domingos, D., Maria, G., Carvalho, D., & Carla, J. (2016). *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers Extraction and use of Cereus peruvianus cactus mucilage in the treatment of textile effluents*. 67, 174–183.
- Teng, C., Jia, J., Wang, Z., Sharma, V. K., & Yan, B. (2019). Size-dependent maternal-fetal transfer and fetal developmental toxicity of ZnO nanoparticles after oral exposures in pregnant mice. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 182(May), 109439. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2019.109439>
- Torres, J., Solache, M., & Colín, A. (2008). *Sorption and Desorption of Dye Remazol Yellow onto a Mexican Surfactant-modified Clinoptilolite-rich Tuff and a Carbonaceous Material from Pyrolysis of Sewage Sludge*. 303–313. <https://doi.org/10.1007/s11270-007-9518-6>
- Tsoncheva, T., Areva, S., Dimitrov, M., Paneva, D., Mitov, I., Linden, M., & Minchev, C. (2006). *MCM-41 silica modified with copper and iron oxides as catalysts for methanol decomposition*. 246, 118–127. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2005.10.028>
- Ubay, E., Karahan, O., & Orhon, D. (2008). *The effect of mixing pharmaceutical and tannery wastewaters on the biodegradation characteristics of the effluents*. 156, 292–299. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.12.037>
- USEPA. (1996). Ecological Effects Test Guideline. *United States Environmental Protection Agency* ; April, 1–11.
- Van Speybroeck, V., Hemelsoet, K., Joos, L., Waroquier, M., Bell, R. G., & Catlow, C. R. A. (2015). Advances in theory and their application within the field of zeolite chemistry. *Chemical Society Reviews*, 44, 7044–7111.
- Vasco, A. P., Betancur, M. V., & Ambientales, G. D. I. (2014). Kinetic studies for the adsorptive of indigo carmine by abrasive. *Grupo de Investigaciones Ambientales; Universidad Pontificia Bolivariana*, 8, 131–139.

- Vijayakumar, S., Vinoj, G., Malaikozhundan, B., Shanthi, S., Vaseeharan, B., Vinoj, G., Malaikozhundan, B., Shanthi, S., & Vaseeharan, B. (2014). Plectranthus amboinicus leaf extract mediated synthesis of zinc oxide nanoparticles and its control of methicillin resistant *Staphylococcus aureus* biofilm and blood sucking mosquito larvae. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular Biomolecular Spectroscopy*, *15*, 258–267.
- Violet, C., & Zeolite, Z. S. M. (2017). Adsorption of Crystal Violet Dye onto a Mesoporous ZSM-5 Zeolite Synthesized using Chitin as Template. *Colloid and Interface Science*, *22*, 303–313.
- Wan Ngah, W. S., Teong, L. C., Toh, R. H., & Hanafiah, M. A. K. M. (2012). Utilization of chitosan-zeolite composite in the removal of Cu(II) from aqueous solution: Adsorption, desorption and fixed bed column studies. *Chemical Engineering Journal*, *209*, 46–53.
- Wang G, Liu S, He T, Liu X, Deng Q, Mao Y, Wang S, E. (2018). Enhanced visible-light-driven photocatalytic activities of Bi₂Fe₄O₉/g-C₃N₄ composite photocatalysts. *Materials Research Bulletin*, *104*, 104–111.
- Wang, X., Li, B., Ma, Y., & Hua, L. (2010). Development of a biotic ligand model for acute zinc toxicity to barley root elongation. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, *73*(6), 1272–1278. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2010.05.016>
- Wawrzekiewicz, M., & Hubicki, Z. (2009). Removal of tartrazine from aqueous solutions by strongly basic polystyrene anion exchange resins. *Journal of Hazardous Materials Journal*, *164*, 502–509.
- Weir, A., Westerhoff, P., Fabricius, L., Hristovski, K., & Goetz, N. Von. (2012). *Titanium Dioxide Nanoparticles in Food and Personal Care Products*.
- Xiong, W., Ni, P., Chen, Y., Gao, Y., Li, S., & Zhan, A. (2019). Biological consequences of environmental pollution in running water ecosystems: A case study in zooplankton. *Environmental Pollution*, *252*, 1483–1490. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2019.06.055>
- Yagub, M. T., Sen, T. K., Afroze, S., & Ang, H. M. (2014). *Dye and its removal from aqueous solution by adsorption : A review*. *209*, 172–184.
- Yousef, R. I., El-Eswed, B., & Al-Muhtaseb, A. H. (2011). Adsorption characteristics of natural zeolites as solid adsorbents for phenol removal from aqueous solutions: Kinetics, mechanism, and thermodynamics studies. *Chemical Engineering Journal*, *171*(3), 1143–1149. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.05.012>
- Yousefi, H., Faezipour, M., Nishino, T., Shakeri, A., & Ebrahimi, G. (2011). *All-cellulose composite and nanocomposite made from partially dissolved micro- and nanofibers of canola straw*. *November 2010*, 559–564. <https://doi.org/10.1038/pj.2011.31>
- Yu, D., Cai, R., & Liu, Z. (2004). Studies on the photodegradation of Rhodamine dyes on nanometer-sized zinc oxide. *Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, *60*(7), 1617–1624. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2003.09.003>
- Zafar, M. N., Dar, Q., Nawaz, F., Zafar, M. N., Iqbal, M., & Nazar, M. F. (2018). Effective adsorptive removal of azo dyes over spherical ZnO nanoparticles. *Journal of Materials Research and Technology*, *7*, 1–13.

Záyago-Lau, E., & Foladori, G. (2010). La nanotecnología en México: un desarrollo incierto. *Economía Sociedad y Territorio*, 143–178. <https://doi.org/10.22136/est002010155>

Zhang, F., Chen, X., Wu, F., & Ji, Y. (2016). High adsorption capability and selectivity of ZnO nanoparticles for dye removal. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 509, 474–483. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2016.09.059>