

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE SINALOA

COLEGIO DE INGENIERÍA Y TECNOLOGÍA

Facultad de Ingeniería Mochis

Programa de Doctorado en Ciencias de la Ingeniería



“Síntesis verde de nanocompositos óxido metálico-grafeno utilizando extracto de *Rubus glaucus* para la degradación fotocatalítica de colorantes sintéticos en medio acuoso”

TESIS

Que como requisito para obtener el grado de
DOCTOR EN CIENCIAS DE LA INGENIERÍA

Presenta

M. C. Estefanía Rosario Silva Osuna

Director de tesis

Dr. Andrés Castro Beltrán

Codirector de tesis

Dr. Priscy Alfredo Luque Morales

Los Mochis, Sinaloa, septiembre de 2023.



Dirección General de Bibliotecas
Ciudad Universitaria
Av. de las Américas y Blvd. Universitarios
C. P. 80010 Culiacán, Sinaloa, México.
Tel. (667) 713 78 32 y 712 50 57
dgbuas@uas.edu.mx

UAS-Dirección General de Bibliotecas

Repositorio Institucional Buelna

Restricciones de uso

Todo el material contenido en la presente tesis está protegido por la Ley Federal de Derechos de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

Queda prohibido la reproducción parcial o total de esta tesis. El uso de imágenes, tablas, gráficas, texto y demás material que sea objeto de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente correctamente mencionando al o los autores del presente estudio empírico. Cualquier uso distinto, como el lucro, reproducción, edición o modificación sin autorización expresa de quienes gozan de la propiedad intelectual, será perseguido y sancionado por el Instituto Nacional de Derechos de Autor.

Esta obra está bajo una Licencia Creative Commons Atribución-No Comercial
Compartir Igual, 4.0 Internacional



AGRADECIMIENTOS

A mis padres, por todos los sacrificios que han hecho y continúan haciendo para que logre cumplir mis metas, sin ustedes hoy no estaría aquí.

A mis directores de tesis el Dr. Andrés Castro Beltrán y el Dr. Priscy Alfredo Luque Morales por ser mis guías e inspiración en el ámbito de la investigación, gracias por prestarme su apoyo y colaboración durante todos estos años.

A mi comité de tesis el Dr. Rody Abraham Soto Rojo, el Dr. Jesús Adrián Baldenebro López, el Dr. Clemente Guadalupe Alvarado Beltrán y el Dr. Joaquín Flores Valenzuela, por dedicar su tiempo y atención a este trabajo.

A mis compañeros, por su compañía y apoyo a lo largo de todas las horas de trabajo, aprendizaje, estrés y logros.

A la Universidad Autónoma de Sinaloa, mi segunda casa, por todas las oportunidades y experiencias vividas en estos años de estudio e investigación.

A mis amigos, quienes estuvieron siempre conmigo dándome ánimos en todo lo que me propuse.

DEDICATORIA

A mi familia:

Gracias por su amor, trabajo y sacrificio en todos estos años, por su confianza, gracias a ustedes es que he podido lograr llegar hasta aquí y convertirme en lo que soy.

A mi director y co-director de tesis:

Dr. Andrés Castro Beltrán y Dr. Priscy Alfredo Luque Morales por su apoyo y orientación tanto dentro como fuera del laboratorio.

A mis amigos:

Quienes siempre estuvieron apoyándome para poder terminar este trabajo.

A todos aquellos interesados en la investigación:

“El conocimiento no es una vasija que se llena, sino un fuego que se enciende” -Plutarco

RESUMEN

En los últimos años, la síntesis de nanocompuestos basados en óxido de grafeno reducido (rGO) y nanopartículas (NPs) de óxidos semiconductores han ganado atención como una alternativa para aplicaciones en fotocatalisis. Este trabajo presenta un proceso de síntesis verde para la obtención de nanocompuestos SnO₂-rGO y ZnO-rGO utilizando extracto de *Rubus glaucus* como un agente reductor y estabilizador. Las micrografías TEM muestran la presencia tanto del rGO como de NPs de SnO₂, para SnO₂-rGO, mientras que para ZnO-rGO solo se observó la presencia del ZnO. Además, la evaluación del rendimiento fotocatalítico de SnO₂-rGO y ZnO-rGO mostró una mejora en la degradación de un contaminante orgánico común en comparación con el SnO₂ y ZnO sin modificar, es decir, mientras que el SnO₂ degradó el 11 % del azul de metileno tras 120 min de exposición a la luz solar, el SnO₂-rGO logró una degradación de hasta el 97 % en el mismo tiempo. Estos resultados confirman que los nanocompuestos SnO₂-rGO obtenidos por este procedimiento sustentable son una alternativa viable para aplicaciones fotocatalíticas con luz visible.

Palabras Clave: síntesis verde, nanocompuestos, rGO, foto sensibilización, fotocatalisis

ABSTRACT

In recent years, the synthesis of nanocomposites based on reduced graphene oxide (rGO) and semiconductor oxide nanoparticles (NPs) have gained attention as an alternative for applications in photocatalysis. This work presents a green synthesis process to obtain SnO₂-rGO and ZnO-rGO nanocomposites using *Rubus glaucus* extract as a reducing and stabilizing agent. TEM micrographs show the presence of both rGO and SnO₂ NPs, for SnO₂-rGO, while for ZnO-rGO only the presence of ZnO was depleted. In addition, evaluation of the common photocatalytic performance of SnO₂-rGO and ZnO-rGO showed an improvement in the degradation of an organic contaminant compared to unmodified SnO₂ and ZnO, that is, while SnO₂ degraded 11 % of the MB after 120 min of exposure to sunlight, the SnO₂-rGO enhanced degradation to 97 % in the same time. These results confirm that the SnO₂-rGO nanocomposites obtained by this sustainable procedure are a viable alternative for photocatalytic applications with visible light.

Keywords: green synthesis, nanocomposites, rGO, photosensitization, photocatalysis

OBJETIVOS

Objetivo General

Obtener nanocompuestos de óxido metálico-grafeno mediante síntesis verde utilizando extractos de *Rubus glaucus* para evaluar su actividad fotocatalítica en la degradación de colorantes sintéticos en medio acuoso.

Objetivos Específicos

1. Sintetizar el óxido de grafeno utilizando el método modificado de Hummers.
2. Comprobar la obtención de GO mediante FTIR, UV-vis, TGA, TEM y XPS.
3. Obtención del extracto de colorante natural a partir de *Rubus glaucus*.
4. Comprobar la obtención del extracto mediante FTIR y UV-vis.
5. Sintetizar nanopartículas de ZnO y SnO₂ mediante síntesis verde utilizando extracto de *Rubus glaucus*.
6. Conocer la estructura, morfología y band gap de las nanopartículas de ZnO y SnO₂ mediante Raman, TEM, FTIR, DRX y UV-vis.
7. Sintetizar los nanocompuestos de ZnO-rGO y SnO₂-rGO mediante síntesis verde utilizando extractos de *Rubus glaucus*.
8. Conocer las propiedades estructurales y morfológicas de los nanocompuestos mediante TEM, FTIR, UV-vis, XPS, Raman y DRX.
9. Evaluar el desempeño de los fotocatalizadores para la degradación de colorantes sintéticos en medio acuoso mediante fotocatalisis bajo irradiación con luz UV y solar.

ÍNDICE

| | |
|--|-------|
| Carta Repositorio Institucional..... | ii |
| Carta Cesión de derechos | iii |
| Aprobación tema y comité..... | v |
| Aprobación examen de grado..... | vii |
| AGRADECIMIENTOS..... | viii |
| DEDICATORIA..... | ix |
| RESUMEN | x |
| ABSTRACT | xi |
| OBJETIVOS..... | xii |
| ÍNDICE..... | xiii |
| ÍNDICE DE TABLAS..... | xvi |
| ÍNDICE DE FIGURAS | xviii |
| 1 INTRODUCCIÓN..... | 1 |
| 1.1 Generalidades..... | 1 |
| 1.2 Antecedentes y estado del arte | 3 |
| 2 ASPECTOS TEÓRICOS..... | 6 |
| 2.1 Contaminación del agua..... | 6 |
| 2.1.2 Métodos de tratamiento de aguas | 12 |
| 2.2 Semiconductores | 15 |
| 2.2.1 Óxido de estaño (SnO ₂)..... | 16 |
| 2.2.2 Óxido de zinc (ZnO)..... | 16 |
| 2.3 Grafeno | 19 |
| 2.3.1 Óxido de Grafeno (GO)..... | 21 |

| | | |
|-------|--|----|
| 2.3.2 | Óxido de grafeno reducido (rGO) | 24 |
| 2.3.3 | Métodos de Reducción | 24 |
| 3 | METODOLOGÍA | 28 |
| 3.1 | Material requerido | 28 |
| 3.2 | Infraestructura | 28 |
| 3.2.1 | Laboratorios y equipos | 28 |
| 3.3 | Metodología | 29 |
| 3.3.1 | Obtención del extracto de <i>Rubus glaucus</i> | 29 |
| 3.3.2 | Síntesis hidrotermal de SnO ₂ | 29 |
| 3.3.3 | Síntesis verde de las NPs de SnO ₂ | 30 |
| 3.3.4 | Síntesis química de nanopartículas de ZnO | 31 |
| 3.3.5 | Síntesis verde de nanopartículas de ZnO | 32 |
| 3.3.6 | Síntesis de óxido de grafeno (GO) | 33 |
| 3.3.7 | Síntesis verde de nanocompuestos SnO ₂ -rGO | 34 |
| 3.3.8 | Síntesis verde de nanocompuestos ZnO-rGO | 34 |
| 3.3.9 | Eliminación fotocatalítica de contaminantes del agua | 35 |
| 3.4 | Técnicas de caracterización | 37 |
| 3.4.1 | Espectroscopía UV-vis | 37 |
| 3.4.2 | Espectroscopía de Infrarrojo (FTIR) | 37 |
| 3.4.3 | Análisis Termogravimétrico (TGA) | 38 |
| 3.4.4 | Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM) | 38 |
| 3.4.5 | Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) | 39 |
| 3.4.6 | Difracción de Rayos X (DRX) | 39 |
| 3.4.7 | Espectroscopía Raman | 40 |

| | | |
|-------|--|-----|
| 3.4.8 | Espectroscopía de Fotoelectrones de Rayos X (XPS)..... | 40 |
| 4 | RESULTADOS Y DISCUSIÓN | 41 |
| 4.1 | Estudio del extracto de <i>Rubus glaucus</i> | 41 |
| 4.1.1 | Espectroscopía UV-Vis | 41 |
| 4.1.2 | Espectroscopía de infrarrojo (FTIR)..... | 43 |
| 4.2 | Óxido de Estaño (SnO ₂)..... | 44 |
| 4.2.1 | Caracterización | 44 |
| 4.2.2 | Actividad fotocatalítica del SnO ₂ | 57 |
| 4.2.3 | Mecanismo de degradación | 67 |
| 4.3 | Óxido de Zinc (ZnO)..... | 70 |
| 4.3.1 | Caracterización | 70 |
| 4.3.2 | Actividad fotocatalítica del ZnO | 83 |
| 4.4 | Nanocompuestos SnO ₂ -rGO y ZnO-rGO | 95 |
| 4.4.1 | Caracterización | 95 |
| 4.4.2 | Actividad fotocatalítica de los nanocompuestos | 108 |
| 5 | CONCLUSIONES | 130 |
| 6 | BIBLIOGRAFÍA | 132 |
| 7 | ANEXOS | 156 |

ÍNDICE DE TABLAS

| | |
|---|----|
| Tabla 2.1. Tipos de contaminantes del agua..... | 7 |
| Tabla 2.2. Contaminantes encontrados en las descargas de aguas de la industria textil..... | 9 |
| Tabla 2.3. Clasificación de los métodos de tratamiento de aguas..... | 12 |
| Tabla 2.4 Contenido fenólico de los frutos de <i>Rubus glaucus</i> | 27 |
| Tabla 3.1. Nomenclatura, extracto y cantidad utilizado para la síntesis verde de las NPs de SnO ₂ | 30 |
| Tabla 3.2. Nomenclatura, extracto y cantidad utilizado para la síntesis verde de las NPs de ZnO..... | 32 |
| Tabla 4.1. Porcentajes de pérdida de peso para las nanopartículas de SnO ₂ puro y SnO ₂ modificado con extracto de <i>Rubus glaucus</i> | 46 |
| Tabla 4.2. Degradación fotocatalítica bajo irradiación UV y constantes de degradación para las NPs de de SnO ₂ puro y SnO ₂ modificado con extracto de <i>Rubus glaucus</i> | 61 |
| Tabla 4.3. Síntesis verde de SnO ₂ aplicadas en la degradación fotocatalítica de diferentes colorantes bajo luz UV..... | 61 |
| Tabla 4.4. Degradación fotocatalítica bajo irradiación solar para las NPs de de SnO ₂ puro y SnO ₂ modificado con extracto de <i>Rubus glaucus</i> bajo luz solar..... | 66 |
| Tabla 4.5. Síntesis verde de SnO ₂ aplicadas en la degradación fotocatalítica de diferentes colorantes bajo luz solar..... | 67 |
| Tabla 4.6. Degradación fotocatalítica bajo irradiación UV y constantes de degradación para las NPs de de ZnO puro y ZnO modificado con extracto de <i>Rubus glaucus</i> | 87 |
| Tabla 4.7. Síntesis verde de ZnO aplicadas en la degradación fotocatalítica de diferentes colorantes bajo luz UV..... | 87 |

| | |
|--|-----|
| Tabla 4.8. Degradación fotocatalítica bajo irradiación solar y constantes de degradación para las NPs de de ZnO puro y ZnO modificado con extracto de <i>Rubus glaucus</i> | 92 |
| Tabla 4.9. Síntesis verde de ZnO aplicadas en la degradación fotocatalítica de diferentes colorantes bajo luz solar..... | 92 |
| Tabla 4.10. Degradación fotocatalítica bajo irradiación UV y constantes de degradación para las NPs de de SnO ₂ , SnO ₂ -R y SnO ₂ -rGO..... | 112 |
| Tabla 4.11. Fotocatalizadores base SnO ₂ aplicados en la degradación fotocatalítica de diferentes colorantes bajo luz UV..... | 112 |
| Tabla 4.12. Degradación fotocatalítica bajo irradiación UV y constantes de degradación para las NPs de SnO ₂ , SnO ₂ -R y SnO ₂ -rGO. | 116 |
| Tabla 4.13. Fotocatalizadores base SnO ₂ aplicados en la degradación fotocatalítica de diferentes colorantes bajo luz solar..... | 117 |
| Tabla 4.14. Degradación fotocatalítica bajo irradiación UV y constantes de degradación para las NPs de ZnO, ZnO-R y ZnO-rGO..... | 125 |
| Tabla 4.15. Fotocatalizadores base ZnO aplicados en la degradación fotocatalítica de diferentes colorantes bajo luz UV..... | 125 |
| Tabla 4.16. Degradación fotocatalítica bajo irradiación solar y constantes de degradación para las NPs de ZnO, ZnO-R y ZnO-rGO..... | 129 |
| Tabla 4.17. Fotocatalizadores base ZnO aplicados en la degradación fotocatalítica de diferentes colorantes bajo luz solar..... | 129 |

ÍNDICE DE FIGURAS

| | |
|---|----|
| Figura 2.1. Distribución del agua en el planeta. | 6 |
| Figura 2.2. Fuentes de contaminación del agua. | 8 |
| Figura 2.3. Estructura molecular del colorante azul de metileno (MB). | 10 |
| Figura 2.4. Estructura molecular del colorante naranja de metilo (MO). | 10 |
| Figura 2.5. Estructura molecular del colorante Rodamina B (RhB). | 11 |
| Figura 2.6 Esquema del proceso fotocatalítico. | 14 |
| Figura 2.7. Estructura del SnO ₂ en su fase rutilo tetragonal. | 16 |
| Figura 2.8. Estructura del ZnO en su fase wurtzita tetragonal. | 17 |
| Figura 2.9. Esquema representativo del mecanismo de fotosensibilización de un semiconductor por un colorante. | 18 |
| Figura 2.10. Representación esquemática de la estructura de una capa de grafeno. | 20 |
| Figura 2.11. Representación de la estructura del óxido de grafeno. | 22 |
| Figura 2.12. Esquema del proceso de síntesis de óxido de grafeno por el método de Tour. | 23 |
| Figura 2.13. Esquema del proceso de reducción del GO a rGO. | 24 |
| Figura 2.14. Estructura molecular de algunas antocianidinas comunes. | 26 |
| Figura 2.15. Frutos de <i>Rubus glaucus</i> | 27 |
| Figura 3.1. Preparación del extracto de <i>Rubus glaucus</i> : a) frutos lavados y cortados, mezcla de frutos y agua a 95 °C y c) filtrado del extracto obtenido. | 29 |
| Figura 3.2. Procedimiento para la síntesis hidrotérmica de las NPs de SnO ₂ : a) Solución de SnCl ₂ y CH ₃ COOH en agitación, b) autoclave con la solución dentro de un horno a 200 °C, c) lavados con centrifugación y d) secado del material en una cajita Petri. | 30 |

| | |
|---|----|
| Figura 3.3. Procedimiento para la síntesis verde de las NPs de SnO ₂ : a) uso del extracto, b) tratamiento térmico de la solución con agitación, c) lavados con centrífuga y d) secado del material en una cajita Petri. | 31 |
| Figura 3.4. Procedimiento para la síntesis química de las NPs de ZnO: a) Solución de agua y precursor, b) evaporación de la solución en baño de agua a 60 °C, c) tratamiento térmico a 400 °C y d) triturado del material con mortero. | 31 |
| Figura 3.5. Procedimiento para la síntesis verde de las NPs de ZnO: a) Solución de extracto y precursor, b) evaporación de la solución en baño de agua a 60 °C, c) tratamiento térmico a 400 °C y d) triturado del material con mortero. | 32 |
| Figura 3.6. Síntesis del GO mediante método de Tour: a) adición de H ₂ SO ₄ , b) adición de KMnO ₄ , c) reacción en oxidación, d) neutralización de la reacción, e) GO neutralizado, f) GO precipitado, g) lavados de GO y h) dispersión de GO obtenida..... | 33 |
| Figura 3.7. Procedimiento para la síntesis verde de los compósitos SnO ₂ -rGO: a) Solución de GO y extracto, b) solución en agitación a 60 °C, c) lavados con centrífuga y d) secado a temperatura ambiente. | 34 |
| Figura 3.8. Procedimiento para la síntesis verde de ZnO-rGO: a) Solución de GO y precursor, b) evaporación de la solución en baño de agua a 60 °C, c) tratamiento térmico a 400 °C y d) polvos de ZnO-rGO..... | 35 |
| Figura 3.9 Degradación fotocatalítica de colorantes bajo irradiación UV: a) Soluciones de colorante, b) agitación en la oscuridad, c) exposición a irradiación UV y d) muestras tomadas a diferentes tiempos..... | 36 |
| Figura 3.10. Degradación fotocatalítica de colorantes bajo irradiación UV: a) Soluciones de colorante, b) agitación en la oscuridad, c) exposición a irradiación UV y d) muestras tomadas a diferentes tiempos..... | 36 |
| Figura 3.11. Espectrofotómetro UV-Vis Perkin-Elmer Lambda 365..... | 37 |
| Figura 3.12. Espectrofotómetro FTIR Perkin-Elmer Spectrum Two. | 37 |

| | |
|--|----|
| Figura 3.13. Equipo de análisis termogravimétrico TA SDT Q600 TGA-DSC..... | 38 |
| Figura 3.14. Microscopio HITACHI Nanotech modelo 7700..... | 38 |
| Figura 3.15. Microscopio JEOL JSM-6310LV..... | 39 |
| Figura 3.16. Difractómetro Panalytical X-Pertsystem..... | 39 |
| Figura 3.17. Espectrómetro microRaman HR LabRam..... | 40 |
| Figura 3.18. Espectrofotómetro XPS SPECS PHOIBOS 1000..... | 40 |
| Figura 4.1. Espectros UV-vis de los extractos de <i>Rubus glaucus</i> obtenidos utilizando a) 10 g, b) 25 g, c) 50 g y d) 100 g de fruto..... | 42 |
| Figura 4.2. Espectro FTIR del extracto de <i>Rubus glaucus</i> | 43 |
| Figura 4.3. Espectro FTIR de las NPs de SnO ₂ puro y SnO ₂ modificado con extracto de <i>Rubus glaucus</i> | 45 |
| Figura 4.4. Termograma de las NPs de SnO ₂ puro y SnO ₂ modificado con extracto de <i>Rubus glaucus</i> | 46 |
| Figura 4.5. Micrografías TEM con distribución de tamaños en inset, y distancia interplanar con patrones de difracción SAED en inset para a,b) SnO ₂ , c,d) SnO ₂ - R10, e,f) SnO ₂ -R10 y g,h) SnO ₂ -R30..... | 48 |
| Figura 4.6. Micrografías SEM y composición química EDX de a) SnO ₂ , b) SnO ₂ - R10, c) SnO ₂ -R20 y d) SnO ₂ -R30..... | 49 |
| Figura 4.7. Patrones DRX de las NPs de SnO ₂ puro y SnO ₂ modificado con extracto de <i>Rubus glaucus</i> | 50 |
| Figura 4.8. Espectros de Raman de las NPs de SnO ₂ puro y SnO ₂ modificado con extracto de <i>Rubus glaucus</i> | 51 |
| Figura 4.9. Espectro general XPS para las NPs de SnO ₂ puro y SnO ₂ modificado con extracto de <i>Rubus glaucus</i> | 52 |
| Figura 4.10. Deconvolución de los picos Sn3d (a) y O1s (b) de las NPs de SnO ₂ puro y SnO ₂ modificado con extracto de <i>Rubus glaucus</i> | 54 |

| | |
|---|----|
| Figura 4.11. Espectro UV-Vis de las NPs de SnO ₂ puro y SnO ₂ modificado con extracto de <i>Rubus glaucus</i> | 55 |
| Figura 4.12. Gráficas de Tauc y valores de band gap de a) SnO ₂ , b) SnO ₂ -R10, c) SnO ₂ -R20 y d) SnO ₂ -R30. | 56 |
| Figura 4.13. Degradación fotocatalítica UV de MB utilizando las NPs de SnO ₂ puro y modificado con extracto de <i>Rubus glaucus</i> | 58 |
| Figura 4.14. Degradación fotocatalítica UV de MO utilizando las NPs de SnO ₂ puro y modificado con extracto de <i>Rubus glaucus</i> | 59 |
| Figura 4.15. Degradación fotocatalítica UV de RhB utilizando las NPs de SnO ₂ puro y modificado con extracto de <i>Rubus glaucus</i> | 60 |
| Figura 4.16. Degradación fotocatalítica solar de MB utilizando las NPs de SnO ₂ puro y modificado con extracto de <i>Rubus glaucus</i> | 63 |
| Figura 4.17. Degradación fotocatalítica solar de MO utilizando las NPs de SnO ₂ puro y modificado con extracto de <i>Rubus glaucus</i> | 64 |
| Figura 4.18. Degradación fotocatalítica solar de RhB utilizando las NPs de SnO ₂ puro y modificado con extracto de <i>Rubus glaucus</i> | 65 |
| Figura 4.19. Mecanismo de degradación de colorantes bajo irradiación UV para las NPs de SnO ₂ modificadas con extracto de <i>Rubus glaucus</i> | 68 |
| Figura 4.20. Mecanismo de degradación de colorantes bajo irradiación solar para las NPs de SnO ₂ modificadas con extracto de <i>Rubus glaucus</i> | 69 |
| Figura 4.21. Espectro FTIR de las NPs de ZnO puro y ZnO modificado con extracto de <i>Rubus glaucus</i> | 71 |
| Figura 4.22. Termograma de las NPs de ZnO puro y ZnO modificado con extracto de <i>Rubus glaucus</i> | 72 |
| Figura 4.23. Micrográficas TEM con distribución de tamaños en inset, y distancia interplanar con patrones de difracción SAED en inset para a,b) ZnO, c,d) ZnO-R3, e,f) ZnO-R5 y g,h) ZnO-R8. | 74 |

| | |
|---|----|
| Figura 4.24. Micrografías SEM de a) ZnO, b) ZnO ₂ -R3, c) ZnO-R5 y d) ZnO-R8 con su composición química EDX en inset. | 75 |
| Figura 4.25. Patrones DRX de las NPs de ZnO puro y ZnO modificado con extracto de <i>Rubus glaucus</i> | 77 |
| Figura 4.26. Espectros de Raman de las NPs de ZnO puro y ZnO modificado con extracto de <i>Rubus glaucus</i> | 78 |
| Figura 4.27. Espectro general XPS para las NPs de ZnO puro y ZnO modificado con extracto de <i>Rubus glaucus</i> | 79 |
| Figura 4.28. Deconvolución de los picos Zn2p (a) y O1s (b) de las NPs de ZnO puro y ZnO modificado con extracto de <i>Rubus glaucus</i> | 80 |
| Figura 4.29. Espectros UV-vis de las NPs de ZnO puro y ZnO modificado con extracto de <i>Rubus glaucus</i> | 81 |
| Figura 4.30. Gráficas de Tauc y valores de band gap de a) ZnO, b) ZnO-R3, c) ZnO-R5 y d) ZnO-R8. | 82 |
| Figura 4.31. Degradación fotocatalítica de MB bajo irradiación UV para las NPs de ZnO puro y ZnO modificado con extracto de <i>Rubus glaucus</i> | 84 |
| Figura 4.32. Degradación fotocatalítica de MO bajo irradiación UV para las NPs de ZnO puro y ZnO modificado con extracto de <i>Rubus glaucus</i> | 85 |
| Figura 4.33. Degradación fotocatalítica de RhB bajo irradiación UV para las NPs de ZnO puro y ZnO modificado con extracto de <i>Rubus glaucus</i> | 86 |
| Figura 4.34. Degradación fotocatalítica de MB bajo irradiación solar para las NPs de ZnO puro y ZnO modificado con extracto de <i>Rubus glaucus</i> | 89 |
| Figura 4.35. Degradación fotocatalítica de MO bajo irradiación solar para las NPs de ZnO puro y ZnO modificado con extracto de <i>Rubus glaucus</i> | 90 |
| Figura 4.36. Degradación fotocatalítica de RhB bajo irradiación solar para las NPs de ZnO puro y ZnO modificado con extracto de <i>Rubus glaucus</i> | 91 |

| | |
|---|-----|
| Figura 4.37 Mecanismo de degradación de colorantes para las NPs de ZnO modificadas con extracto de <i>Rubus glaucus</i> bajo irradiación UV/solar. | 93 |
| Figura 4.38. Espectros FTIR de GO, SnO ₂ -rGO y ZnO-rGO..... | 96 |
| Figura 4.39. Curvas de análisis termogravimétrico para GO, SnO ₂ -rGO y ZnO-rGO. | 97 |
| Figura 4.40. Micrografías TEM y distribución de tamaños para a-b) SnO ₂ , c-d) SnO ₂ -rGO, e-f) ZnO y g-h) ZnO-rGO. | 99 |
| Figura 4.41. Patrones de difracción de rayos X para GO (en inset), SnO ₂ -rGO y ZnO-rGO..... | 100 |
| Figura 4.42. Espectros Raman para a,b) SnO ₂ , SnO ₂ -rGO c y d) ZnO, ZnO-rGO..... | 102 |
| Figura 4.43. Espectros de XPS para GO, SnO ₂ -rGO y ZnO-rGO. | 103 |
| Figura 4.44. Deconvoluciones de los picos principales a) C1s, b) O1s, c) Sn3d y d) Zn2p para GO, SnO ₂ -rGO y ZnO-rGO..... | 105 |
| Figura 4.45. Espectros UV-vis de GO, SnO ₂ -rGO y ZnO-rGO. | 106 |
| Figura 4.46. Gráficas de Tauc y valores de band gap obtenidos para a) SnO ₂ -R30, a) SnO ₂ -rGO, b) ZnO- R8 y d) ZnO-rGO..... | 107 |
| Figura 4.47. Degradación de MB bajo irradiación UV para las NPs de SnO ₂ , SnO ₂ -R y SnO ₂ -rGO. | 109 |
| Figura 4.48. Degradación de MO bajo irradiación UV para las NPs de SnO ₂ , SnO ₂ -R y SnO ₂ -rGO. | 110 |
| Figura 4.49. Degradación de RhB bajo irradiación UV para las NPs de SnO ₂ , SnO ₂ -R y SnO ₂ -rGO. | 111 |
| Figura 4.50. Degradación de MB bajo irradiación solar para las NPs de SnO ₂ , SnO ₂ -R y SnO ₂ -rGO..... | 113 |
| Figura 4.51. Degradación de MO bajo irradiación solar para las NPs de SnO ₂ , SnO ₂ -R y SnO ₂ -rGO. | 114 |

| | |
|---|-----|
| Figura 4.52. Degradación de RhB bajo irradiación solar para las NPs de SnO ₂ , SnO ₂ -R y SnO ₂ -rGO. | 115 |
| Figura 4.53. Mecanismo de degradación fotocatalítica de colorantes para el nanocompuesto de SnO ₂ -rGO bajo luz UV. | 119 |
| Figura 4.54. Mecanismo de degradación fotocatalítica de colorantes para el nanocompuesto SnO ₂ -rGO bajo luz solar..... | 120 |
| Figura 4.55. Degradación de MB bajo irradiación UV para las NPs de ZnO, ZnO-R y ZnO-rGO. | 122 |
| Figura 4.56. Degradación de MO bajo irradiación UV para las NPs de ZnO, ZnO-R y ZnO-rGO. | 123 |
| Figura 4.57. Degradación de RhB bajo irradiación UV para las NPs de ZnO, ZnO-R y ZnO-rGO. | 124 |
| Figura 4.58. Degradación de MB bajo irradiación solar para las NPs de ZnO, ZnO-R y ZnO-rGO. | 126 |
| Figura 4.59. Degradación de MO bajo irradiación solar para las NPs de ZnO, ZnO-R y ZnO-rGO. | 127 |
| Figura 4.60. Degradación de RhB bajo irradiación solar para las NPs de ZnO, ZnO-R y ZnO-rGO. | 128 |
| Figura 7.1. Espectros UV-vis de los extractos de <i>Rubus glaucus</i> obtenidos utilizando a) 3 g ,b) 5g y c) 10 g de fruto. | 156 |

1 INTRODUCCIÓN

1.1 Generalidades

Uno de los mayores retos en la actualidad, es el suministro de agua potable a la población. Si bien el agua se trata de un recurso indispensable para la vida humana, se estima que aproximadamente 844 millones de personas carecen de agua potable [1]. El cambio climático y crecimiento exponencial de la población en los últimos años se han vuelto grandes limitantes para el acceso al agua, pero la contaminación continúa siendo uno de los principales problemas [2]. Esta contaminación proviene en gran medida de los desechos generados por las actividades de diversas industrias. Entre ellas, la industria textil genera la descarga de una gran cantidad de desechos, principalmente metales pesados y colorantes [3]. Estos colorantes generalmente son compuestos sintéticos con estructuras aromáticas, las cuales son resistentes a tratamientos biológicos y al encontrarse en exceso en un efluente de agua pueden causar diversos problemas tanto al ecosistema como a la salud [4-5]. Por lo tanto, resulta de gran interés su eliminación. Sin embargo, los métodos comúnmente utilizados presentan desventajas: los métodos físicos no son destructivos y únicamente transfieren el colorante de un medio a otro, mientras que los métodos químicos generan desechos secundarios en la forma de lodos [6]. Por lo tanto, los procesos de oxidación avanzados (AOP) [7] como la fotocatalisis ha destacado como una alternativa simple, de baja toxicidad y alta eficiencia en la degradación de colorantes [8]. Este proceso consiste en la degradación de colorantes a través de un material fotocatalizador [9].

Los fotocatalizadores más comúnmente utilizados son los óxidos semiconductores [10], entre los cuales resaltan el SnO_2 [1] y ZnO [2] debido a sus buenas propiedades químicas, térmicas y excelente actividad fotocatalítica, además de no ser tóxicos [3], [4]. Sin embargo, estos materiales presentan algunos inconvenientes. El primero es su amplio valor de band gap (3.2 eV y 3.6 eV para ZnO y SnO_2 , respectivamente) [5], el cual limita su aplicación en luz solar, debido a que solo puede ser activado bajo irradiación de luz ultravioleta (UV). La segunda es la rápida recombinación del par electrón-hueco (e^-h^+), lo que reduce significativamente su eficiencia fotocatalítica [6]. Por ello, han surgido diferentes propuestas para resolver los problemas antes mencionados y así mejorar la actividad fotocatalítica solar de estos materiales, entre los cuales se encuentra: el dopaje (con iones metálicos y no metálicos)

[7][8], la sensibilización (con colorantes naturales) [9], y la formación de nanocompuestos (con óxidos semiconductores y/o materiales a base de carbono) [10], [11]. En particular, el grafeno se ha convertido en uno de los materiales más ampliamente estudiados en los últimos años, debido a sus excelentes propiedades mecánicas, térmicas, ópticas y eléctricas [12], así como una morfología bidimensional y una excelente movilidad de portadores de cargas [13]. Debido a estas propiedades, el grafeno se ha utilizado ampliamente como un soporte efectivo para la formación de nanocompuestos y uno de los precursores más comunes para su obtención es el óxido de grafeno (GO) [14]. Este es un material que contiene una gran cantidad de grupos funcionales a base de oxígeno (hidroxilos, epoxis, carbonilos y carboxilos), así como un conjunto de defectos estructurales en la superficie [15], los cuales pueden ser eliminados tras un proceso de reducción para obtener óxido de grafeno reducido (rGO) con propiedades muy similares al grafeno [16]. Gracias a la presencia de los grupos funcionales, el GO puede interactuar con diversos precursores y/o moléculas [17] para la formación de nanocompuestos semiconductor-rGO [18]. Se ha reportado que estos nanocompuestos presentan varias ventajas respecto a otros incluyendo mayor área superficial, adsorción mejorada [19] y reducción del band gap [20], además de funcionar como un aceptor de electrones [21]. Como resultado de estas ventajas, una gran variedad de nanocompuestos de semiconductor-rGO han sido estudiados para su aplicación en fotocatalisis [22]. Para la síntesis de estos nuevos nanocompuestos, se han utilizado diferentes métodos [23]. Sin embargo, recientemente ha cobrado interés el uso de los métodos de síntesis “verdes”, llamados así por sustituir reactivos químicos tóxicos, por sustancias naturales. Estos métodos se han convertido en una alternativa sustentable, de bajo costo, eficiente y naturalmente versátil para la obtención de diversos nanomateriales [24], debido a que usan biocomponentes que pueden provenir de hongos, levaduras o plantas. Entre estos, los más comúnmente utilizados son las plantas, ya que se puede utilizar desde las hojas, frutos, raíces, tallo o semillas para obtener extractos con grandes cantidades de compuestos fitoquímicos como flavonoides, compuestos fenólicos, aminoácidos y colorantes naturales. Estos compuestos pueden actuar como agentes quelantes (compuestos químicos cuyas estructuras permiten la unión de dos o más átomos donantes al mismo ión metálico simultáneamente), lo cual le permite formar complejos con los iones metálicos durante la síntesis de las NPs [25]. Existe una gran cantidad de extractos de plantas que se han utilizado como agentes

reductores o precursores en la síntesis verde de óxidos metálicos [26]–[28], incluidos SnO₂ y ZnO [29], [30]. El *Rubus glaucus* es una planta nativa a América perteneciente a la familia *Rosacea* y cuyos frutos de color rojo oscuro son comúnmente utilizados en la elaboración de mermeladas y vinos [31]. Estos frutos están considerados como una buena fuente de antioxidantes, debido a que se ha reportado que contienen altos niveles de compuestos fenólicos, como ácido elágico, taninas, elagitaninas, quercetina, ácido gálico, antocianinas y cianidinas [32] y han sido utilizados en la síntesis verde [33] y fotosensibilización de óxidos metálicos.

En el presente trabajo, mediante síntesis verde se obtuvieron nanocompuestos de nanopartículas de semiconductores de óxidos metálicos con hojas de rGO (semiconductor-rGO) utilizando extracto de *Rubus glaucus* y se evaluó su efecto en la degradación fotocatalítica de los colorantes sintéticos en medio acuoso bajo irradiación UV y visible.

1.2 Antecedentes y estado del arte

El concepto del grafeno ha existido desde 1947, cuando P. R. Wallace por primera vez propone un modelo del grafeno, su estructura y propiedades [34], pero es hasta 2004 cuando Andre Geim y Konstantin Novoselov logran separar una capa individual de una muestra de grafito a través de exfoliación mecánica [35].

En 1859 Benjamin Brodie preparó óxido de grafito por primera vez utilizando una mezcla de grafito, clorato de potasio y ácido nítrico [36]. Este procedimiento fue mejorado por W. S. Hummers en 1958, quien cambió los reactivos para disminuir la producción de gases tóxicos [37]. En 2010, Tour *et al.* publicaron un método modificado basado en el propuesto por Hummers, con una reacción más controlable que produce un material con menos defectos [38].

La reducción de GO mediante métodos verdes ha sido ampliamente reportada, utilizando una gran variedad de extractos de plantas como agentes reductores: como la cáscara de naranja [39], Capsicum [40], té verde [41], entre otros [42]. En 2015, Xu *et al* [16], compararon la reducción del GO utilizando 3 diferentes agentes reductores verdes (ácido ascórbico, glucosa y polifenoles provenientes del té verde), y encontraron que los 3 son muy efectivos para la

eliminación de los grupos funcionales a base de oxígeno, restaurando su conductividad eléctrica.

Por otra parte, los materiales catalizadores han existido en alguna forma desde la antigüedad, en la producción del queso y la fermentación de alcohol [43]. El término “catálisis” y su definición fueron propuestos en 1926 por J. J. Berzelius [44]. Mientras tanto, la fotocatalisis fue estudiada inicialmente por Eibner en 1911 [45] y, posteriormente, por Honda y Fujishima en 1972, quienes estudiaron reacciones catalíticas utilizando óxidos metálicos y una fuente de luz [46]. Desde entonces se han llevado a cabo una variedad de estudios de fotocatalisis utilizando una variedad de semiconductores.

En 2010, Yang *et al.* sintetizaron un fotocatalizador de ZnO mediante calentamiento por microondas. Los resultados indicaron que la degradación fotocatalítica del ZnO preparado fue mayor que la del polvo de ZnO comercial [47]. En 2016, Abdelkader, *et al.*, utilizaron un método sol-gel para obtener NPs de SnO₂, las cuales utilizaron en la degradación del colorante rojo Congo, obteniendo buena actividad fotocatalítica [48]. En 2020, Mirzeifard *et al.*, obtuvieron NPs de ZnO dopados con azufre y evaluaron su desempeño en la para fotocatalisis, encontrando excelente actividad fotocatalítica bajo luz visible [49]. En 2022, Arif, *et al.*, sintetizaron NPs de SnO₂ puro y dopado con Cu para la degradación de Rodamina B. Sus resultados muestran buen desempeño fotocatalítico bajo irradiación UV y visible [50]. En 2023, Bi, *et al.* repararon fotocatalizadores de ZnO con vacantes de oxígeno a través de calcinación en diferentes atmósferas. Descubrieron que la eficiencia de foto degradación mejora significativamente debido a las vacancias [51].

En la síntesis verde de ZnO se han utilizado una gran cantidad de extractos de plantas y frutos como el jugo de limón [52], extracto de aguacate [53], tomate [54], cítricos [10], entre muchos otros [55]. Para la síntesis verde de SnO₂ se han utilizado diversos extractos naturales, provenientes de plantas y frutos como el limón [56], *Litsea cubeba* [57] *Plectranthus amboinicus* [58], *Aspalathus linearis* [59].

En 2016, Salem *et al.* [60] sintetizaron un nanocompuesto de TiO₂-rGO, utilizando el extracto de *Rubus glaucus* como agente reductor y evaluaron su desempeño en la degradación de colorantes y encontraron que presentan mayor actividad fotocatalítica. En 2018 [61],

Gomathi y Kumaraguru sintetizaron un nanocompósitos de rGO/SnO₂ utilizando extracto de *Musa paradisiaca* y evaluaron la degradación fotocatalítica del azul de metileno y naranja de metilo, obteniendo una degradación total a 20 min bajo luz solar. Ramanathan *et al.* [10], en 2019 sintetizaron un nanocompósitos de rGO/ZnO a partir de síntesis verde y evaluaron la degradación fotocatalítica de Rodamina B, obtuvieron una degradación superior al 90 % durante 2 horas bajo radiación solar.

Mientras tanto en 2009, Riihinen, *et al.* [62], realizaron un estudio de los compuestos fenólicos presentes en plantas de la familia Rosaceae, incluyendo *Rubus glaucus*, encontrando para éstas principalmente taninas y cianidinas. En 2011, Zozio, *et al.* analizaron la estabilidad de antocianinas extraídas de *Rubus glaucus* y *Daucus carota*, ellos reportaron que las antocianinas presentes en los extractos obtenidos no sufren degradación durante almacenamiento a 4 °C hasta 10 semanas [63]. En 2017, Ertz *et al.* [64], analizaron los compuestos fenólicos presentes en dos variedades de blackberry, incluyendo *Rubus glaucus*, sus resultados muestran altos contenidos de elagitaninas y ANCs. En 2015, Sengupta *et al.* [65] obtuvieron extractos de clorofila y betalaína a partir de espinacas y betabel, respectivamente, y los usaron como un sensibilizador en celdas solares de ZnO, encontrando que estos extractos tienen un buen desempeño. En 2015, Teoli *et al.* [66], impregnaron extractos de diferentes frutos, incluyendo *Rubus glaucus* sobre una película de TiO₂ y se utilizó como fotosensibilizador en celdas solares, demostraron que las antocianinas presentes en los extractos son efectivos en la sensibilización de estos dispositivos. En 2017, Sathyajothi *et al.* [67], fabricaron celdas solares basadas en TiO₂ y utilizaron un colorante basado en henna y *Beta vulgaris* como sensibilizador, las cuales mostraron un buen desempeño. En 2023, Montagni, *et al.* utilizaron antocianinas extraídas de arándanos en la sensibilización de celdas solares de TiO₂ y descubrieron una mejora la eficiencia de conversión de la celda [68].

2 ASPECTOS TEÓRICOS

2.1 Contaminación del agua

El agua es uno de los recursos necesarios para la vida en el planeta. Si bien se estima que alrededor del 70 % de la superficie del planeta está compuesta por agua, en su mayor parte esta es agua salada, inadecuada tanto para beber como para su uso en la agricultura [69]. De lo que resta, la mayoría se encuentra en los glaciares de montañas, o los polos Norte y Sur, por lo que resultan inaccesibles (ver Figura 2.1). Entonces, los recursos de agua dulce que puede ser utilizada por los seres humanos constituyen únicamente el 0.06 % del total, lo equivalente a 0.8 millones de km³ de agua [70]. Se ha reportado que alrededor del 71 % de la población mundial vive en condiciones de escasez de agua de moderada a grave al menos 1 mes al año. De ellos, se estima que en México, al menos 90 millones de personas sufren de un escasez de agua grave [71]. Entre las principales limitantes del acceso al agua potable se encuentran el cambio climático, la sobrepoblación, falta de infraestructura y la contaminación del agua [72]. Se puede denominar contaminante del agua aquellas sustancias que impiden dar un uso específico al agua. Solo es necesaria una pequeña cantidad de contaminante impedir que el agua pueda ser utilizada para consumo humano [73].

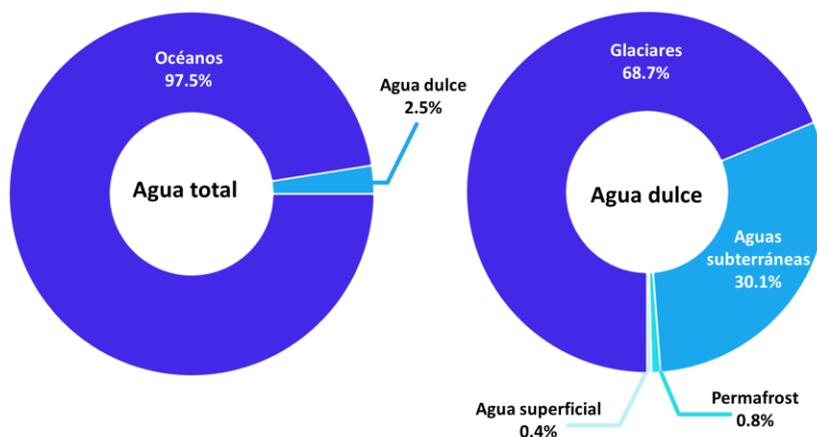


Figura 2.1. Distribución del agua en el planeta.

Existe una amplia variedad de sustancias que pueden ser consideradas contaminantes y podemos dividirlos según su tipo en físicos, químicos o biológicos (ver Tabla 2.1). También podemos dividir a los contaminantes según su fuente de origen, ya sea agrícola, urbano o industrial (ver Figura 2.2) [74].

Tabla 2.1. Tipos de contaminantes del agua.

| Tipo | Ejemplos |
|-----------|---|
| Físico | Calor, partículas de suelo, caucho, cuero, madera, restos animales |
| Químico | Metales pesados, detergentes, plástico, pesticidas, colorantes y tintes |
| Biológico | Microorganismos, gusanos, algas |

Contaminantes de origen agrícola: Estos son generados por las actividades relacionadas con la agricultura e incluye el riego de cultivos, el arado de los campos y otras actividades que eliminan la cubierta vegetal y alteran el suelo. Estas actividades son responsables del consumo de una gran cantidad de recursos hídricos, además de que La sedimentación debida al escurrimiento de las zonas agrícolas afecta la calidad del agua y produce la descarga de grandes cantidades de agroquímicos, nutrientes, materia orgánica, sedimentos y patógenos [75]. Estos contaminantes disminuyen la capacidad de los cuerpos de agua dulce y también disminuye la penetración de la luz en el agua debido a que se altera la flora subacuática. Entonces, los peces y otra fauna que se alimenta de esa flora también se ven perturbados y toda la cadena alimentaria se ve afectada. Las partículas de sedimento también se adhieren a las branquias de los peces causando su muerte [76].

Contaminantes de origen urbano: Estos provienen principalmente del uso antropogénico del agua y están asociados al manejo de diferentes sustancias utilizadas en la vida cotidiana [77]. La mayor parte de los residuos domésticos proceden de fugas de aguas residuales o fosas sépticas que acaban en las aguas naturales e incluyen desechos corporales humanos, comida, plásticos, sustancias químicas sintéticas o naturales como detergentes, aceites, productos farmacéuticos, productos de cuidado personal, insecticidas domésticos, bloqueadores UV, etc [78]. Adicionalmente, en la actualidad muchas personas vierten su basura en arroyos, lagos, ríos y mares, convirtiendo así a los cuerpos de agua en el lugar de descanso final de latas, botellas, plásticos y otros productos del hogar. El agua descargada de aguas residuales sin tratar puede ser fuente de contagio para enfermedades infecciosas como fiebre tifoidea, cólera, disentería y enfermedades de la piel [69].

Contaminantes de origen industrial: Son aquellas sustancias que provienen de los desechos de la industria y son una de las principales fuentes de contaminantes del agua. Se estima que en países en vías de desarrollo, cerca 70 % de los desechos industriales se vierten sin tratar en las aguas [79]. Las industrias manufactureras como la química, la refinación de petróleo, el acero, etc. contribuyen con muchos de los contaminantes más tóxicos, incluida una variedad de productos químicos orgánicos y metales pesados [80]. Los desechos químicos provenientes de fábricas regularmente requieren de tratamiento especializado, ya que las plantas de tratamiento de aguas negras no están preparadas para ello [81].



Figura 2.2. Fuentes de contaminación del agua.

La industria textil es una de las que más contribuyen a la contaminación del agua, ya que los procesos de blanqueo, teñido y acabado utilizan agua como medio principal para aplicar tintes y productos químicos en los tejidos [82]. Esto resulta no sólo en un consumo de agua extremadamente alto, sino que además genera una elevada descarga de aguas residuales con alto potencial de contaminación. Una fábrica textil de tamaño medio con capacidad de procesamiento de aproximadamente 8,000 kg de textiles al día consume alrededor de 1.6 millones de litros de agua diarios [79]. Actualmente se utilizan miles de productos químicos diferentes en la industria textil, los cuales son descargados en la forma de aguas negras a los mantos acuíferos (ver Tabla 2.2) [83]. Se ha reportado que cerca del 93 % de los efluentes provenientes de la industria textil se compone de residuos pigmentados y el resto se compone de otros complejos químicos como metales pesados [84].

Tabla 2.2. Contaminantes encontrados en las descargas de aguas de la industria textil.

| Clasificación | | Contaminantes |
|---------------------------------|---|--|
| Desechos de la industria textil | Sustancias perjudiciales para la calidad del agua | Cobre, plomo, mercurio, compuestos de cianuro, compuestos de cromo hexavalente, compuestos de cadmio y calcio, diclorometano, cloroformo, 1,4-dioxano, ftalato de dietilhexilo (DEHP), acrilonitrilo, naftaleno, formaldehído, y epiclohidrina |
| | Contaminantes del agua | Materia orgánica, sólidos en suspensión, nitrógeno, fósforo, aceites minerales, animales y vegetales, níquel, manganeso, bario, flúor, detergentes, zinc, hierro, cromo, perclorato, fenoles y ácidos y álcalis (pH) |

Los colorantes textiles son en su gran mayoría compuestos orgánicos sintéticos, con una coloración específica y la propiedad de adherirse a varias superficies y fibras. La coloración de estos compuestos proviene de la absorción selectiva de energía por parte de ciertos grupos de átomos llamados grupos cromóforos. Por ejemplo, los dobles enlaces conjugados son estructuras cromóforas, por lo que los colorantes suelen contener grupos aromáticos, pero pueden presentar estructuras químicas diversas con propiedades químicas y físicas muy variadas [85]. Los colorantes sintéticos se clasifican en diferentes grupos según su estructura química (azo, antraquinona, azufre, ftalocianina y triarilmetano) y según su modo de aplicación (reactivo, directo, disperso, etc.) [86]. Se estima que más de 10,000 toneladas de colorantes sintéticos son utilizados anualmente a nivel mundial [87].

2.1.1.1 Azul de metileno

El azul de metileno es uno de los colorantes más utilizados, y tiene gran variedad de aplicaciones potenciales en las industrias textil, farmacéutica, papelera, de teñido, de impresión, de pintura, médica y alimentaria [88]. Este es un colorante con una estructura aromática heterocíclica y un peso molecular de 319.85 g/mol. Su fórmula molecular es $C_{16}H_{18}N_3Cl$ (ver Figura 2.3), y presenta su pico de absorción máximo a los 663 nm, en la región visible. Es altamente soluble en agua y está considerado como un compuesto catiónico [89]. El MB tiene diversos efectos nocivos en la salud, su ingestión puede provocar náuseas, diarrea, vómitos, gastritis, sudoración profusa, confusión mental y metahemoglobinemia [90]. El contacto con la piel puede provocar enrojecimiento, picazón, e incluso quemaduras en los ojos que pueden ser responsables de lesiones permanentes llevando a ceguera. Mientras que su inhalación puede dar lugar a períodos cortos de respiración rápida o dificultosa [91].

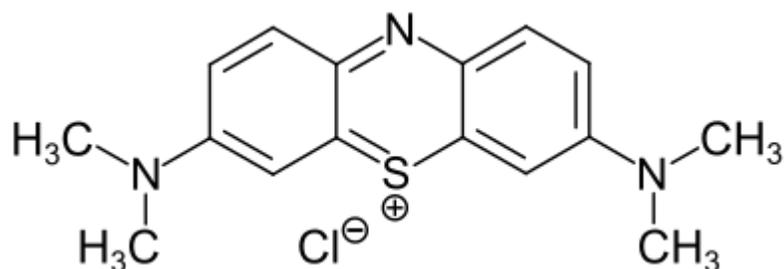


Figura 2.3. Estructura molecular del colorante azul de metileno (MB).

2.1.1.2 Naranja de metilo (MO)

El naranja de metilo es un colorante tipo azo con carga aniónica de uso común en el teñido de textiles. Debido a su carácter aniónico, no se retiene de manera eficiente en la coloración de fibras naturales, por lo que una gran proporción de este compuesto termina en aguas residuales. Su estructura está dada por la fórmula $C_{14}H_{14}N_3NaO_3S$ (ver Figura 2.4), la cual contiene grupos aromáticos y el cromóforo $-N=N-$ [92]. Este compuesto se considera altamente tóxico, cancerígeno y teratogénicos, por lo que resulta dañino tanto para el medio ambiente como los seres vivos [93].

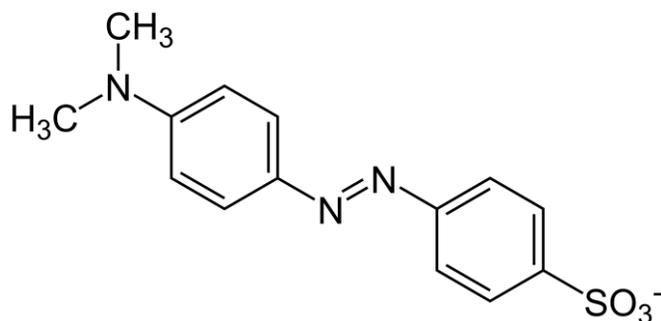


Figura 2.4. Estructura molecular del colorante naranja de metilo (MO).

2.1.1.3 Rodamina B

La rodamina B es un colorante rojo básico altamente soluble en agua. Se usa ampliamente como colorante en textiles y alimentos, y también es un conocido marcador de agua fluorescente [94]. Pertenece al grupo de los xantenos y su fórmula es $C_{28}H_{31}ClN_2O_3$ (ver Figura 2.5). Es nocivo si es ingerido por seres humanos y animales, y causa irritación en la piel, los ojos y las vías respiratorias [95].

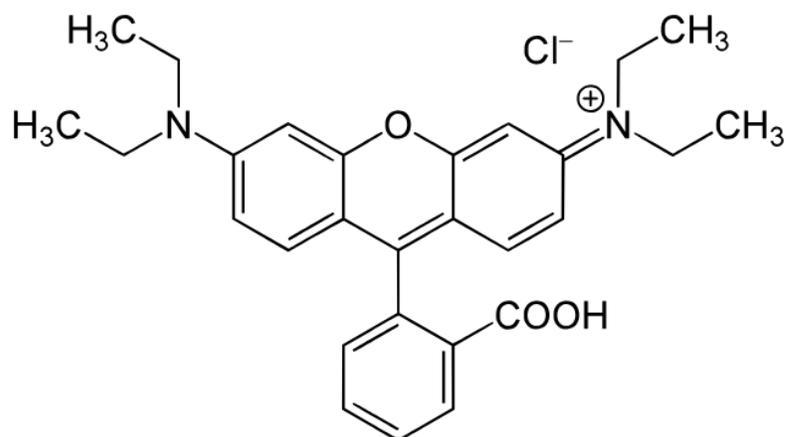


Figura 2.5. Estructura molecular del colorante Rodamina B (RhB).

En general, los colorantes conducen a una serie de problemas ambientales y de salud. La presencia de cantidades muy pequeñas de colorantes en el agua es muy visible, afectando la calidad y transparencia de lagos, ríos y otros cuerpos de agua [96]. Además, las altas concentraciones de estos compuestos en cuerpos de agua detienen la capacidad de oxigenación del agua y limitan la penetración de luz solar, alterando así la actividad biológica en la vida acuática y también el proceso de fotosíntesis de plantas acuáticas o algas, lo cual puede resultar en la eutrofización del ecosistema [97]. Por otra parte, la acumulación de estos compuestos en sedimentos y en el agua conduce a su ingestión por peces u otras formas de vida acuática, los cuales son luego consumidos por otros animales o seres humanos. Al ser ingeridos son metabolizados por microorganismos intestinales, causando problemas que van desde dolores de cabeza, vómito o diarrea, hasta la muerte [98]. Además muchos colorantes y sus productos de descomposición son cancerígenos, mutagénicos y/o tóxicos [83].

Debido a su estructura aromática compleja, muchos estos compuestos son difíciles de eliminar del medio ambiente. Los efluentes textiles crudos son notoriamente difíciles de manejar debido a su contenido diverso, poco biodegradable y peligroso [99]. Por lo tanto, resulta importante la eliminación de estos compuestos del agua.

2.1.2 Métodos de tratamiento de aguas

Existen diferentes métodos de tratamiento de aguas que han sido utilizados para la eliminación de colorantes y otros contaminantes, los cuales se pueden dividir a grandes rasgos en físicos, químicos y biológicos (ver Tabla 2.3) [100].

Tabla 2.3. Clasificación de los métodos de tratamiento de aguas.

| TIPO DE TRATAMIENTO O MÉTODO | TRATAMIENTO MÉTODO |
|------------------------------|-------------------------|
| Físicos | Adsorción |
| | Filtración por membrana |
| | Intercambio iónico |
| | Sedimentación |
| Químicos | Electroquímico |
| | Oxidación |
| | Coagulación-Floculación |
| | Bio degradación |
| | Enzimáticos |

2.1.2.1 Tratamientos físicos

Adsorción: Este es un proceso por el cual las moléculas de un compuesto disuelto se adhieren a la superficie de un sólido adsorbente. La adsorción ocurre cuando las fuerzas de atracción del adsorbente son mayores que las del líquido. Comúnmente se utiliza carbón activado como adsorbente, pero existe una gran cantidad de materiales que pueden ser utilizados [101].

Filtración por membranas: Consiste en una barrera física que separa el agua de los contaminantes, no requieren de compuestos químicos adicionales y la demanda energética es menor a otros tratamientos. Sin embargo, tiene un alto costo de operación y es ineficiente para la remoción de sólidos libres, especialmente a bajas concentraciones [102].

Intercambio iónico: es un proceso en el cual un ion de una solución se intercambia por un ion con carga similar unido a una partícula sólida inmóvil. Este proceso no ha sido utilizado ampliamente para el tratamiento de colorantes, debido principalmente a que los intercambiadores iónicos no se pueden tratar la amplia gama de colorantes existentes, además de ser costoso y de difícil implementación [103].

Sedimentación: Es un proceso en el cual la velocidad de flujo del agua es disminuida por debajo de la velocidad de suspensión, con lo que las partículas suspendidas se depositan debido a la gravedad, los sólidos depositados son removidos como lodo [104].

Coagulación-floculación: Esta consiste en la adición de productos químicos llamados coagulantes, tales como el sulfato de aluminio o hidrocloreuro de aluminio, los cuales aglomeran los sólidos suspendidos y permiten su eliminación [105].

2.1.2.2 Tratamientos químicos

Procesos electroquímicos: Utilizan electricidad para producir una reacción química que eliminara el contaminante presente en el agua, el proceso está formado por un ánodo, donde ocurre la oxidación, un cátodo, donde tiene lugar la reducción y una fuente de corriente continua encargada de suministrar la electricidad. Usa diferentes procesos de descontaminación como electrodeposición, electrocoagulación, electro flotación, electro oxidación y electro desinfección [106].

Oxidación: Consisten en la adición de un agente oxidante al agua contaminada para oxidar los contaminantes, los más típicamente utilizados son el cloro, el cual tiene la ventaja de ser de bajo costo y eliminar microorganismos, el permanganato de potasio y peróxido de hidrógeno [107].

2.1.2.3 Tratamientos biológicos

Biodegradación: Estos procesos se encargan por lo general de eliminar impurezas orgánicas. Consisten en la degradación de estos contaminantes a través de microorganismos, mientras que los enzimáticos son aquellos que utilizan enzimas como, peroxidasas, mono oxigenasas y dioxigenasas para la degradación de contaminantes en aguas residuales. Son eficientes, sin embargo, estos procesos pueden producir una alta cantidad de lodos de desecho [108].

Mientras tanto, los procesos de oxidación avanzada (AOP) están definidos como aquellos procesos en condiciones cercanas a temperatura y presión ambiente que implican la generación de radicales reactivos (especialmente radicales hidroxilos) en cantidad suficiente para efecto de purificación de agua. Los radicales hidroxilos son especies extraordinariamente reactivas que atacan la mayoría de las moléculas orgánicas [109]. Uno de los AOPs más ampliamente estudiados es la fotocatalisis.

2.1.2.4 Fotocatálisis

La fotocatalisis heterogénea es un tipo de reacción catalítica el cual depende de la absorción de energía radiante (luz) llevar a cabo procesos de oxidación y reducción en la superficie de un material fotocatalizador (ver) [110]. Este método ha sido utilizado en una variedad de aplicaciones tales como transferencia de hidrógeno, reducción de metales, generación de energía y en el tratamiento de aguas [111]. El proceso de la fotocatalisis heterogénea (ver Figura 2.6) generalmente se puede dividir en los siguientes pasos [112]: (1) La adsorción de los compuestos orgánicos sobre la superficie del fotocatalizador. (3) Absorción de luz con energía fotónica mayor que el band gap del fotocatalizador y producción de pares electrón-hueco (e^- - h^+). (3) Migración de e^- y h^+ a la superficie del fotocatalizador para participar en la reacción redox y, simultáneamente, la recombinación de algunos portadores fotogenerados desde la superficie y el interior del fotocatalizador. (4) Oxidación y reducción de moléculas de H_2O y O_2 adsorbidas en la superficie del fotocatalizador a radicales hidroxilos ($\cdot OH$) y radicales superóxidos ($\cdot O_2^-$) por los h^+ y e^- . (5) Degradación de los contaminantes en moléculas pequeñas. (6) Desorción de las moléculas pequeñas degradadas de la superficie y continuación de la reacción.

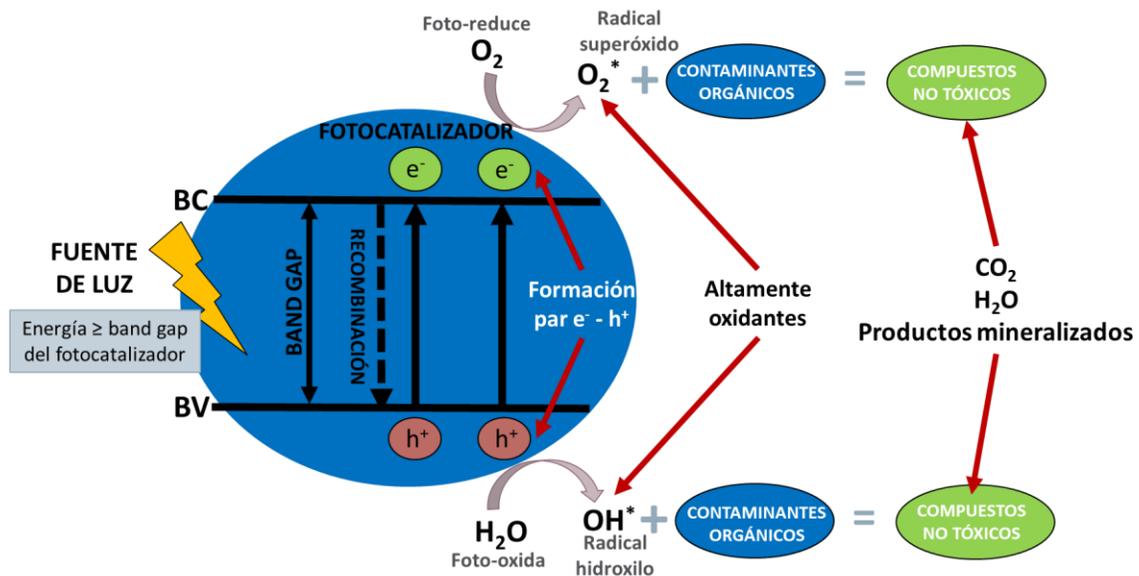


Figura 2.6 Esquema del proceso fotocatalítico.

Para poder llevar a cabo la fotocatalisis es necesaria la presencia de un una fuente de luz y un material fotocatalizador [113]. El término fotocatalizador es una combinación de dos palabras: foto, relacionada al fotón, y catalizador, se refiere a una sustancia que acelera la velocidad de una reacción química. Por lo tanto, podemos definir a un fotocatalizador como un material que acelera la velocidad de una reacción química en presencia de luz [114]. Para que un material sea considerado un fotocatalizador eficiente debe de cumplir con una serie de requisitos [115]:

- Debe tener un potencial redox en la banda de conducción bastante positiva para producir los radicales hidroxilos y en el caso de la banda de valencia bastante negativa para producir radicales superóxidos.
- Debe tener un valor de band gap tal que le permita ser activado mediante radiación UV o visible.
- Resistencia a la corrosión.
- Ser insoluble.
- Baja toxicidad.
- Bajo costo.

De la gran variedad de materiales que han sido utilizados como fotocatalizadores, los más comunes son los semiconductores.

2.2 Semiconductores

Los semiconductores son materiales sólidos cuya conductividad y band gap se encuentran entre los materiales aislantes y los conductores [116]. Debido a su valor de band gap relativamente bajo, las propiedades eléctricas de los materiales semiconductores pueden modificarse mediante la aplicación de estímulos externos como la temperatura, la presión, los campos eléctricos o la luz [117]. Esta propiedad le permite a estos materiales ser utilizados en procesos fotocatalíticos [118]. Si bien se han utilizados una variedad de semiconductores como fotocatalizadores, los óxidos metálicos han los más ampliamente estudiados. Esto debido a su abundancia, bajo costo, alta estabilidad química y su elevada actividad fotocatalítica [119]. Entre los óxidos metálicos más utilizados para la eliminación de los colorantes sintéticos se incluyen el dióxido de titanio (TiO_2) [120], óxido de hierro

(Fe₂O₃) [121], óxido de zirconia (ZrO₂) [122], óxido de vanadio (V₂O₅) [123], pentóxido de niobio (Nb₂O₅) [124], óxido de estaño (SnO₂) [1] y el óxido de zinc (ZnO) [2].

2.2.1 Óxido de estaño (SnO₂)

El óxido de estaño (SnO₂) es un semiconductor de tipo n con un band gap de alrededor de 3.6 eV a 300K, excelentes propiedades mecánicas, ópticas y eléctricas, además de buena estabilidad química y térmica [125]. Este material comúnmente se presenta en fase rutilo, la cual es un tipo de casiterita tetragonal con buena estabilidad a temperatura y presión ambiental. Esta estructura presenta un número de coordinación séxtuple y simetría tetragonal (ver Figura 2.7) [126]. Este material se ha utilizado en una variedad de aplicaciones: desde celdas solares, reducción de iones metálicos, water splitting, como sensores químicos de estado sólido, fotocatalisis [127].

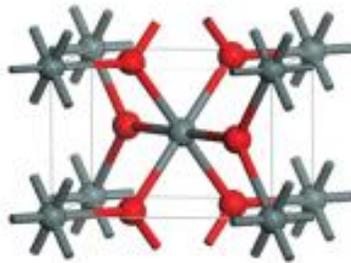


Figura 2.7. Estructura del SnO₂ en su fase rutilo tetragonal.

2.2.2 Óxido de zinc (ZnO)

El óxido de zinc es un material semiconductor que comúnmente se presenta como un polvo de color blanco, el cual es insoluble. Tiene un valor de band gap amplio (3.0 eV), alta movilidad de portadores de carga (100 cm²V⁻¹s⁻¹) y se cristaliza en dos formas principalmente, wurtzita hexagonal y blenda de zinc cúbica. La estructura wurtzita (ver Figura 2.8) es más estable en condiciones ambiente y por lo tanto es más común. Para ambas estructuras, el centro del zinc y el óxido son tetraédricos, con parámetros de red a y c iguales a 3.2495 Å y 5.2062 Å , respectivamente [128]. El arreglo de la red se puede describir como dos redes hexagonales entrelazadas de Zn y O estrechamente empaquetadas, dispuestas de tal manera que cada ion Zn²⁺ está coordinado por cuatro iones O²⁻ en una disposición tetraédrica y, del mismo modo, cada ion O²⁻ está coordinado por cuatro iones Zn²⁺ en de la misma manera. Los enlaces son enlaces sp³ de carácter casi igualmente iónico y covalente

[129]. Este material ha sido ampliamente utilizado en una variedad de aplicaciones que van desde su uso como bloqueador UV en cremas y lociones de protección solar, dispositivos electrónicos, celdas solares, como fuente láser, en sensores de gas y también como fotocatalizador [55].

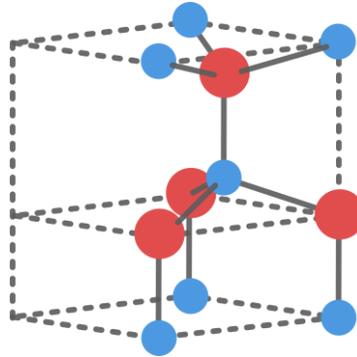


Figura 2.8. Estructura del ZnO en su fase wurtzita tetragonal.

Sin embargo, existen algunas limitantes para la aplicación industrial a gran escala de estos óxidos metálicos en el campo de la fotocatalisis. Por una parte, la rápida recombinación del par electrón-hueco reduce significativamente la eficiencia fotocatalítica del material [130]. Por otra parte, su band gap solo permite la absorción de luz en la región ultravioleta, con lo que se reduce su eficiencia en aplicaciones solares, ya que la región UV representa únicamente alrededor de 4-6 % del total de la radiación solar [131]. Para resolver estos problemas, se han estudiado varias alternativas como el dopaje, la fotosensibilización mediante colorantes, la introducción de vacancias o defectos estructurales, o la formación de compósitos [8].

Dopaje: Es una modificación que involucra la adición de impurezas impurezas como iones metálicos o no metálicos en un semiconductor puro. El dopaje con iones metálicos y no metálicos produce nuevos niveles de energía intermedios entre la banda de valencia y la banda de conducción. Estos nuevos niveles reducen el valor de band gap, permitiendo a los electrones desplazarse del estado de impureza a la banda de conducción [132].

Fotosensibilización: Ocurre cuando un material fotosensibilizador que se encuentra adsorbido o unido a la superficie de un semiconductor se excita por la incidencia de un fotón de luz visible. Después, el electrón excitado pasa del HOMO (orbital molecular ocupado de

más energía) al LUMO (orbital molecular desocupado de menor energía) del fotosensibilizador, pasando de un estado basal a un estado excitado. Posteriormente, el electrón excitado es inyectado a la BC del semiconductor, mientras que su BV no es afectada. Por último, el electrón que fue inyectado a la BC del semiconductor reacciona con el oxígeno disuelto en el agua resultando en la generación de especies oxidativas (ver Figura 2.9) [29]. Para que un fotosensibilizador pueda considerarse como un buen candidato en aplicaciones catalíticas este debe presentar ciertas características: (a) alta absorción en el espectro visible o la región infrarrojo cercano del espectro solar, (b) alta fotoestabilidad, (c) grupos químicos capaces de enlazar con otro material, (d) el LUMO del sensibilizador debe coincidir con la BC del semiconductor para minimizar la pérdida de energía potencial durante la transferencia de electrones y (e) el HOMO del sensibilizador debe ser lo suficientemente bajo para aceptar electrones donados por un electrólito o un hueco en el material conductor [133]. Es posible utilizar colorantes sintéticos o naturales como fotosensibilizadores. Sin embargo, los colorantes sintéticos son más costosos y dañinos para el medio ambiente, además de ser más difíciles de obtener que los naturales [134]. Por lo que en años recientes los colorantes naturales se han posicionado como una buena alternativa, al ser fáciles de obtener, no-tóxicos, de bajo costo, y completamente biodegradables [135].

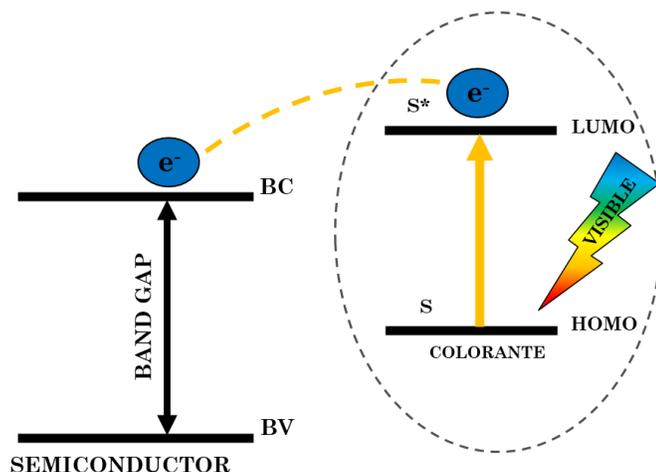


Figura 2.9. Esquema representativo del mecanismo de fotosensibilización de un semiconductor por un colorante.

Vacancias de oxígeno: Las vacancias de oxígeno (OV) tienen un efecto significativo en las propiedades fisicoquímicas de los óxidos metálicos. Se ha reportado que las OV pueden actuar como un nivel de impureza en la estructura de las bandas de energía de estos materiales, reduciendo el valor de band gap y actuando como una trampa para capturar electrones fotogenerados, lo que previene la recombinación y mejora el rendimiento fotocatalítico [136]. Además, estos defectos proporcionan sitios de adsorción en la superficie del semiconductor [137].

Formación de compósitos: Consiste en el acoplamiento de un semiconductor con otro material, ya sea otro semiconductor, metales, no-metales, o materiales a base de carbono. En particular, los nanocompósitos grafeno-óxido metálico han ganado interés, ya que se ha reportado que estos materiales presentan excelentes propiedades [21].

2.3 Grafeno

El carbono es un material que tiene la peculiaridad de presentarse en varias formas alotrópicas diferentes en la naturaleza. Entre ellas, las más comunes son el diamante y el grafito. Sin embargo, el grafeno es el alótropo del carbono que más atención ha atraído en las últimas décadas [138]. El grafeno es un material compuesto por un solo plano atómico de carbono, y se puede asociar con otros materiales grafiticos como los fullerenos y los nanotubos de carbono. La estructura del grafeno está formada por átomos de carbono con una hibridación sp^2 dándole su apariencia característica de “panal de abeja” (ver Figura 2.10) [139]. Debido su estructura única, el grafeno monocapa exhibe propiedades ejemplares: área superficial elevada ($2630 \text{ m}^2/\text{g}$), excelente conductividad eléctrica ($\sim 200 \text{ S/m}$), propiedades ópticas notables ($\sim 98 \%$ de transparencia), fuerza intrínseca ultra alta (módulo de Young de 1 TPa y resistencia de 130.5 GPa), conductividad térmica superior y movilidad de portadores de carga extremadamente alta [140]. Se lo considera como un semiconductor de band gap cero.

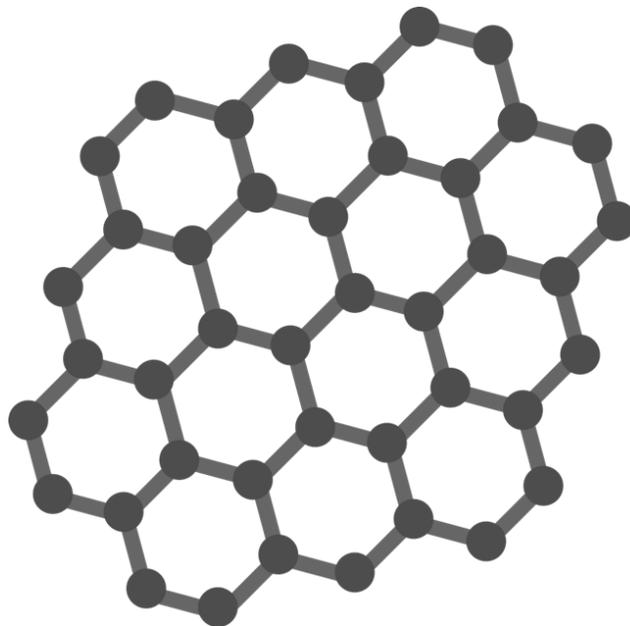


Figura 2.10. Representación esquemática de la estructura de una capa de grafeno.

Sin embargo, el grafeno en su estado puro es insoluble, se descompone antes de llegar al punto de fusión y tiende a formar arrugas o a apilarse mediante interacciones π - π e hidrofóbicas sin un material soporte. Además, el grafeno es un material de banda prohibida cero con un desempeño fotocatalítico pobre e interacciones débiles con otras moléculas pequeñas como los colorantes. Por lo tanto, la modificación del grafeno es un requisito previo para sus aplicaciones en fotocatalisis [141].

Por otra parte, la síntesis del grafeno resulta complicada. Si bien se han desarrollado una variedad de procesos métodos para su obtención, estos tienen sus ventajas y limitantes. Entre los más utilizados se encuentran la exfoliación mecánica, deposición química de vapor (CVD), crecimiento epitaxial y reducción de óxido de grafeno (GO) [138], [142].

Exfoliación mecánica: En este método se obtienen las láminas de grafeno a partir de grafito. Consiste en aplicar fuerza mecánica sobre el grafito utilizando herramientas como cintas adhesivas o dispositivos especiales, con el fin de separar capas individuales de grafeno. La exfoliación mecánica es un método relativamente simple y económico para producir grafeno, pero tiene limitaciones en términos de tamaño de las láminas obtenidas y escalabilidad. Además, puede resultar en la presencia de impurezas y defectos en el grafeno exfoliado [143].

Deposición química de vapor (CVD): Este es un método escalable capaz de producir grafeno con una calidad comparable a la del grafeno exfoliado mecánicamente. Consiste en exponer un sustrato metálico a un hidrocarburo. Esto resulta en la formación de una capa de grafeno a medida que los hidrocarburos se descomponen en la superficie del metal. El crecimiento CVD del grafeno involucra varios parámetros, y las propiedades del grafeno pueden verse afectadas por las condiciones de crecimiento, incluido el sustrato, la fuente de carbono, el transporte de masa de gas y la presión parcial. Además, el proceso de transferencia de grafeno puede afectar en gran medida las propiedades finales del grafeno [144].

Crecimiento epitaxial: En este método, una capa de carburo de silicio (SiC) se calienta a temperaturas elevadas en una atmósfera controlada. El calor induce la descomposición del SiC, y los átomos de carbono se reorganizan en una estructura de grafeno en la superficie del sustrato de SiC. Este método permite obtener capas de grafeno de alta calidad, con un control preciso sobre el tamaño, la orientación y la uniformidad de las láminas sintetizadas [145].

Reducción del GO: En este método se basa en la reducción de óxido de grafito, el cual se obtiene tras un proceso de oxidación controlada. Para obtener grafeno, es necesario reducir el GO y eliminar la mayor parte de los grupos funcionales. Esto se logra mediante métodos de reducción química o térmica, como la reducción con hidrazina o la exposición a altas temperaturas en un horno, resultando en un material con propiedades muy similares al grafeno. Este método es una técnica ampliamente utilizada para la producción de óxido de grafeno y grafeno a gran escala [146].

2.3.1 Óxido de Grafeno (GO)

El óxido de grafito es un material estructuralmente muy similar al grafito, está compuesto de capas de átomos de carbono apilados, pero estos contienen grupos funcionales a base de oxígeno unidos a los bordes y superficie de la red gráfica (ver Figura 2.11) [15]. La presencia de estos grupos funcionales oxigenados le confiere al óxido de grafeno propiedades distintas al grafeno, como una mayor hidrofiliidad y reactividad química. Además, los grupos funcionales oxigenados incrementan el espaciado interplanar entre las capas de grafito, lo que resulta en una mayor interacción con el agua y la capacidad de dispersarse en

solventes polares, como el agua, sin la necesidad de surfactantes o agentes estabilizadores [147].

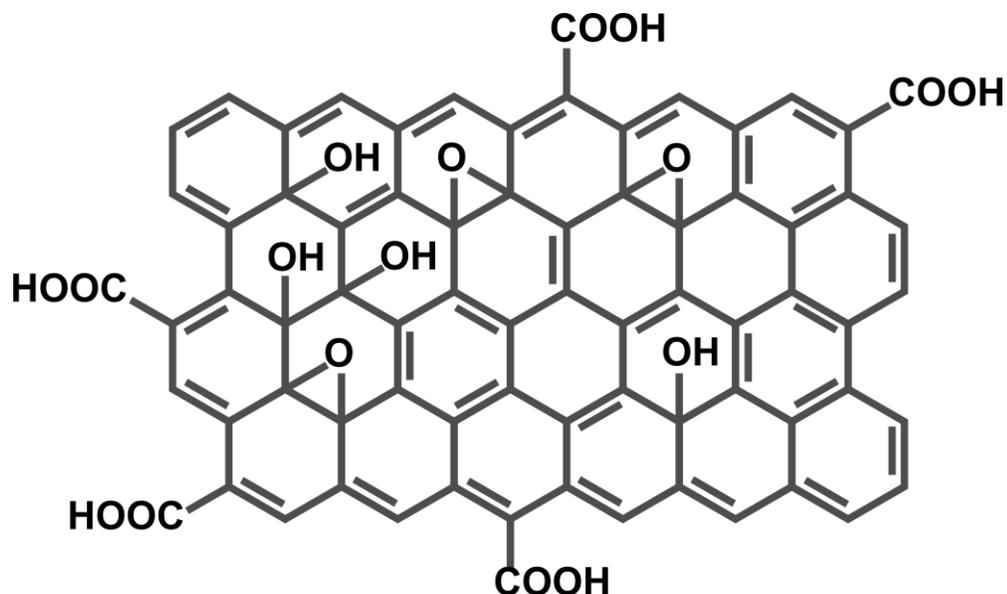


Figura 2.11. Representación de la estructura del óxido de grafeno.

Si bien la estructura química del óxido de grafeno es compleja debido a la presencia de los grupos funcionales y las variaciones en los métodos de síntesis y condiciones de oxidación, se pueden identificar algunos componentes principales en su estructura. En general, el óxido de grafeno consiste en capas de grafeno (compuestas por átomos de carbono dispuestos en estructura hexagonal) que están unidas por grupos funcionales oxigenados, como hidroxilos (-OH), epóxidos (-O-), cetonas (-C=O) y carboxilos (-COOH). Estos grupos funcionales se enlazan a los átomos de carbono del grafito y están distribuidos de manera irregular en las capas. Lerf-Klinowski propone el modelo que es más ampliamente utilizado, en el cual describe al GO como un material no estequiométrico con regiones aromáticas que contienen anillos de benceno no oxidados y regiones con anillos alifáticos de seis miembros. La proporción relativa de estas dos regiones varía según el grado de oxidación del GO. Los grupos funcionales, como hidroxilos y epóxidos, se localizan en el plano basal del GO, mientras que los grupos carbonilos y carboxilos se encuentran en los bordes o como defectos en la estructura de la hoja del GO [148].

Para la obtención del GO se sigue una ruta en el cual las partículas de grafito se mezclan con un agente oxidante fuerte, como el ácido sulfúrico (H_2SO_4) o el ácido nítrico (HNO_3). Las versiones más comúnmente usadas el llamado método de Brodie, que utiliza una combinación de KClO_3 y HNO_3 , o el método de Hummers, que utiliza KMnO_4 con H_2SO_4 , pero más recientemente ha cobrado interés el método de Tour et al, en el que se utiliza una combinación de H_2SO_4 con H_3PO_4 , dando un mayor grado de oxidación y menor cantidad de defectos [149].

El proceso se describe de la siguiente manera (ver Figura 2.12): en primer lugar, se dispersa el grafito en ácido sulfúrico en presencia de un agente oxidante, lo que resulta en la intercalación del ácido sulfúrico entre las capas de grafito. Esto genera un compuesto intercalado grafítico (GIC) y provoca un aumento en el espacio entre las capas de grafito, lo que activa el material. El agente oxidante, como KMnO_4 o Mn_2O_7 formado in situ, desempeña un papel como oxidante y forma ésteres de manganeso. La mezcla se somete a agitación y calentamiento suave, lo que permite que los ácidos reaccionen con el grafito y oxidan selectivamente los grupos funcionales presentes en el material [150]. Después de la oxidación, se añade agua u otro agente de exfoliación al sistema, lo que provoca la ruptura de las capas de grafito oxidado y la formación de óxido de grafeno (GO) y, finalmente el GO se separa del resto de los componentes mediante técnicas de filtración o centrifugación. El GO obtenido contiene grupos funcionales y una alta concentración de oxígeno, por lo que es necesario reducir llevar a cabo un proceso de reducción [151].

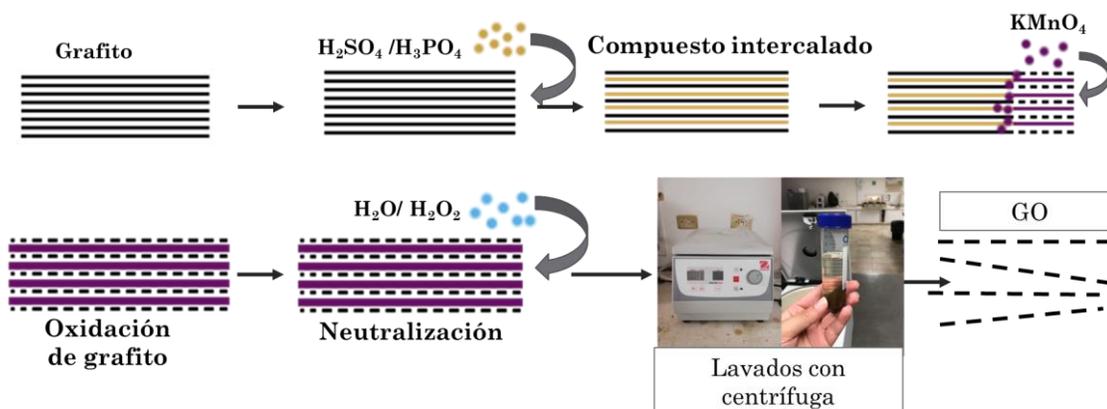


Figura 2.12. Esquema del proceso de síntesis de óxido de grafeno por el método de Tour.

2.3.2 Óxido de grafeno reducido (rGO)

El óxido de grafeno reducido (rGO, por sus siglas en inglés) es un material derivado del óxido de grafeno que ha sido sometido a un proceso de reducción para eliminar parcialmente los grupos funcionales oxigenados presentes en el óxido de grafeno (ver Figura 2.13). El material resultante conserva la estructura bidimensional del grafeno, pero con la presencia residual de defectos y heterogeneidades resultantes de la reducción. Aunque el óxido de grafeno reducido no posee las mismas propiedades y características del grafeno puro, aún exhibe propiedades interesantes, como la alta conductividad eléctrica, la alta área superficial y la capacidad de interacción con otras moléculas o materiales [152].

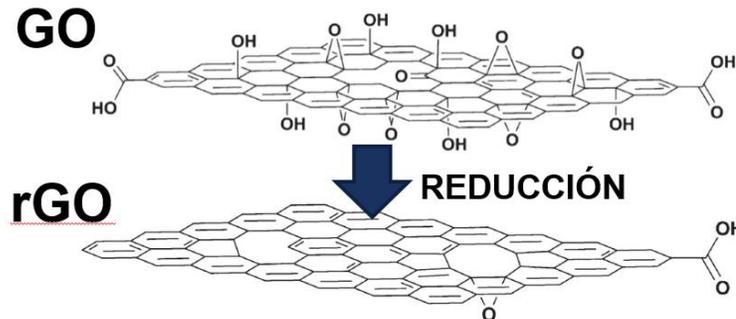


Figura 2.13. Esquema del proceso de reducción del GO a rGO.

El óxido de grafeno reducido se utiliza en una amplia gama de aplicaciones, como dispositivos electrónicos flexibles, sensores, baterías, supercondensadores, catalizadores y materiales compuestos, debido a sus propiedades mejoradas en comparación con el óxido de grafeno, aunque no alcance todas las propiedades del grafeno puro [153].

2.3.3 Métodos de Reducción

Reducción térmica: este proceso implica someter a un tratamiento térmico con el propósito de descomponer los grupos funcionales que poseen átomos de oxígeno unidos al plano del carbono en gases, generando así una elevada presión entre las capas y logrando su exfoliación [14].

Reducción química: este método se basa en las reacciones entre reactivos químicos y GO. Entre los reactivos más comúnmente utilizados se encuentran la hidrazina, varios hidruros, hidroquinonas, soluciones alcalinas, urea, tiurea, etc [152].

Lamentablemente, estos productos químicos pueden representar riesgos potenciales tanto para la salud de las personas como para el cuidado del medio ambiente. Por lo tanto, se vuelve importante el desarrollo de alternativas más sustentables o “métodos verdes” [39].

2.3.3.1 Métodos verdes

Los llamados métodos verdes comúnmente se basan en la utilización de materias primas renovables, solventes no tóxicos y catalizadores eficientes, así como el uso de condiciones de reacción suaves, como temperaturas y presiones moderadas. Mientras tanto, el término síntesis verde comúnmente se refiere a un enfoque de síntesis química en el cual reemplaza el uso de reactivos peligrosos por sustancias naturales [154]. Podemos dividir estos procesos principalmente en 3 grupos, según la fuente de los biocomponentes en biosíntesis, la cual utiliza organismos como microbios, bacterias, hongos y levaduras; el uso de plantillas como membranas o el ADN de virus y la fitosíntesis, en la cual se utilizan extractos de plantas.

Estos representan una alternativa sustentable, de bajo costo, eficiente y naturalmente versátil no solo para la reducción del GO, sino también para la obtención de diversos nanomateriales. Si bien se pueden utilizar hongos, levaduras e incluso bacterias para este propósito, las plantas en particular son ricas en compuestos orgánicos como flavonoides, fenoles, aminoácidos [27], que pueden actuar como un agente quelante, es decir, un agente químico compuesto cuya estructura permite la unión de dos o más átomos donantes al mismo ion metálico simultáneamente, que luego pueden formar complejos con iones metálicos durante la síntesis de NPs [25].

Por otra parte, los extractos de plantas también son ricos en colorantes naturales que son capaces de absorber la luz visible, principalmente clorofila, betalaínas y antocianinas (Figura 2.14) [155]. En particular, las antocianinas son un compuesto perteneciente a los flavonoides que generalmente contienen grupos hidroxilos, metoxi, o carboxilos junto con un catión flavilio en su estructura y se pueden encontrar comúnmente en una gran variedad de flores, frutas, vegetales y raíces [156].

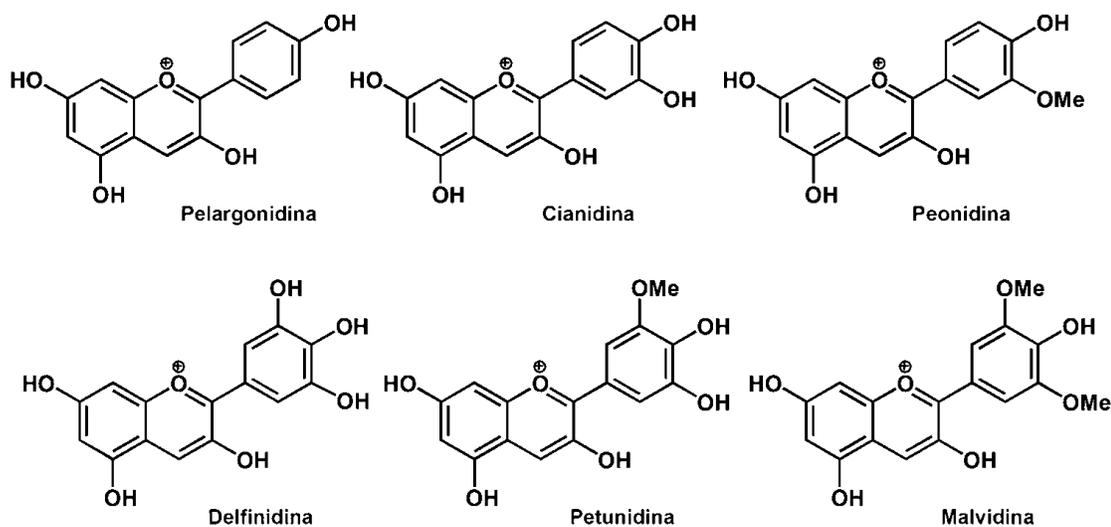


Figura 2.14. Estructura molecular de algunas antocianidinas comunes.

2.3.3.2 *Rubus glaucus* (blackberry)

El *Rubus glaucus* es una planta comúnmente conocida como zarzamora o blackberry (ver Figura 2.15), la cual pertenece a la familia Rosacea. Esta planta es ampliamente cultivada en países de América Latina como México, Ecuador, y Colombia [157]. Sus frutos se presentan en la forma de bayas pequeñas y redondas, con un tamaño de 1.0 a 2.5 cm. Una vez maduros, los frutos tienen una coloración roja oscura o morada, con una textura suave, aroma frutal intenso y sabor agridulce [158].

Los frutos del género *Rubus* son considerados alimentos nutritivos y saludables por sus propiedades biológicas, ya que contienen una gran variedad de compuestos antioxidantes (ver Tabla 2.4), incluyendo ácidos fenólicos (ácidos hidroxibenzoico e hidroxicinámico), flavonoides (antocianinas, flavanoles y flavonoles), taninos condensados (proantocianinas), estilbenoides y taninos hidrolizables (elagitaninos y galotaninos) [159]. El efecto antioxidante de los compuestos fenólicos está relacionado con su capacidad para eliminar los radicales libres y para reducir y quelar los cationes de metales de transición. Por son un candidato ideal para utilizarse en la síntesis verde de óxidos metálicos y la reducción del GO [160]. Los extractos de este fruto también son ricos en antocianinas como la cianidina-3-glucosida y cianidina-3-rutinosida, lo que le permitiría ser utilizado no solo como agente reductor y estabilizador, sino también como fotosensibilizador [135].



Figura 2.15. Frutos de *Rubus glaucus*.

Tabla 2.4 Contenido fenólico de los frutos de *Rubus glaucus*.

| Compuesto | mg/g |
|-----------------------|------------|
| Ácido gálico | 31.5 ± 1.5 |
| Ácidos hidroxinámicos | 2.6 ± 0.3 |
| Ácido elágico | 43.8 ± 0.2 |
| Flavonoles | 51 ± 2 |
| Cianidinas | 630 ± 20 |
| Elagitaninas | 245 ± 10 |

3 METODOLOGÍA

3.1 Material requerido

Para la síntesis del óxido de grafeno se utilizaron hojuelas de grafito (Sigma-Aldrich), permanganato de potasio (99 %, FagaLab), ácido sulfúrico (98.5 %, FagaLab), ácido fosfórico (85 %, FagaLab), ácido clorhídrico (99 %, FagaLab), aceite mineral (FagaLab), peróxido de hidrógeno (30 %, FagaLab) y agua desionizada. Mientras que para la obtención del extracto se utilizaron frutos de zarzamoras (*Rubus glaucus*, adquiridos en un supermercado) y agua desionizada (SumiLab). Por otro lado, para la síntesis de las nanopartículas (NPs) de óxidos metálicos se utilizó nitrato de zinc ($Zn(NO_3)_2$, 98 %) como precursor del ZnO y cloruro de estaño ($SnCl_2$, 99.2 %) como precursor del SnO_2 . Cabe mencionar que ambos reactivos fueron adquiridos en FagaLab. Por último, para las pruebas de degradación fotocatalítica se utilizaron 3 diferentes colorantes: azul de metileno (327.34 g/mol, 85 % pureza), naranja de metilo (373.9 g/mol, 99 % pureza) y rodamina B (479.01 g/mol, 85 % pureza), los cuales fueron adquiridos en FagaLab.

3.2 Infraestructura

3.2.1 Laboratorios y equipos

La Facultad de Ingeniería Mochis cuenta especialmente con un laboratorio de química el cual tiene acceso a equipos menores como hornos, campana de ventilación, parrillas de agitación, etc. Mientras que en la Universidad Autónoma de Baja California se cuenta con acceso al laboratorio de bioingeniería donde se cuenta con equipos menores tales como hornos, baño térmico parrillas de agitación, etc. Además, se cuenta con acceso a equipos de caracterización como el FTIR y UV-vis.

3.3 Metodología

3.3.1 Obtención del extracto de *Rubus glaucus*

Para la obtención del extracto de *Rubus glaucus*, primero se lavaron los frutos con abundante agua para eliminar la suciedad. Después los frutos se cortaron en pequeños trozos para que su extracción fuera más eficiente (Figura 3.1a). Posteriormente se pesaron 100 g los frutos cortados y se colocaron en 100 ml de agua desionizada a 95 °C durante 1 h (Figura 3.1b). Una vez transcurrido el tiempo, el material fue filtrado para eliminar los sólidos y almacenado en un refrigerador para su posterior uso (Figura 3.1c).

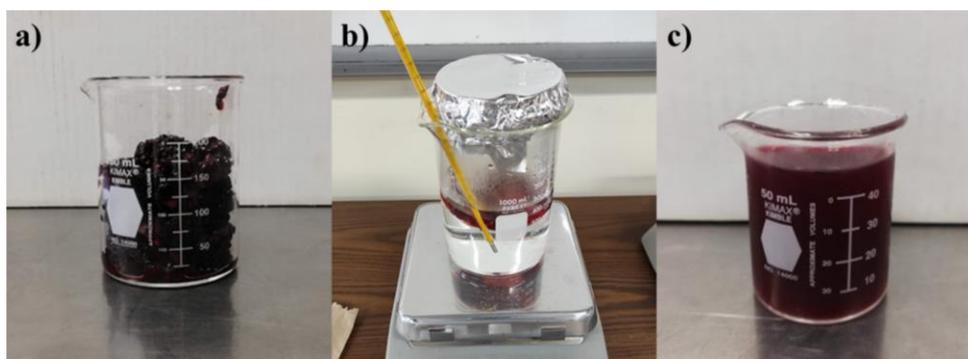


Figura 3.1. Preparación del extracto de *Rubus glaucus*: a) frutos lavados y cortados, mezcla de frutos y agua a 95 °C y c) filtrado del extracto obtenido.

3.3.2 Síntesis hidrotermal de SnO₂.

Para llevar a cabo la síntesis de las NPs de SnO₂ se utilizó el método hidrotermal. Primero, se pesó 3.35 g de cloruro de estaño (SnCl₂) y después se disolvió en 25.4 ml de agua desionizada mediante agitación mecánica durante 20 min. Posteriormente, a la solución se le agregó 3.39 ml de ácido acético (CH₃COOH) y se colocó en agitación mecánica durante 30 min hasta obtener una solución homogénea (Figura 3.2a). Después, la solución obtenida se transfirió a una autoclave de acero inoxidable recubierta de teflón de 50 ml y se colocó dentro de un horno a 200° C durante 6 horas (Figura 3.2b). Una vez transcurrido el tiempo, la autoclave se dejó enfriar a temperatura ambiente y se recuperó el precipitado de color amarillo. Enseguida, se le dio lavados al precipitado mediante 3 ciclos de centrifugación con agua desionizada y se secó a temperatura ambiente en una cajita Petri (Figura 3.2c). Por último, la muestra se trituroó manualmente con un pistilo hasta obtener un polvo fino (Figura 3.2d).

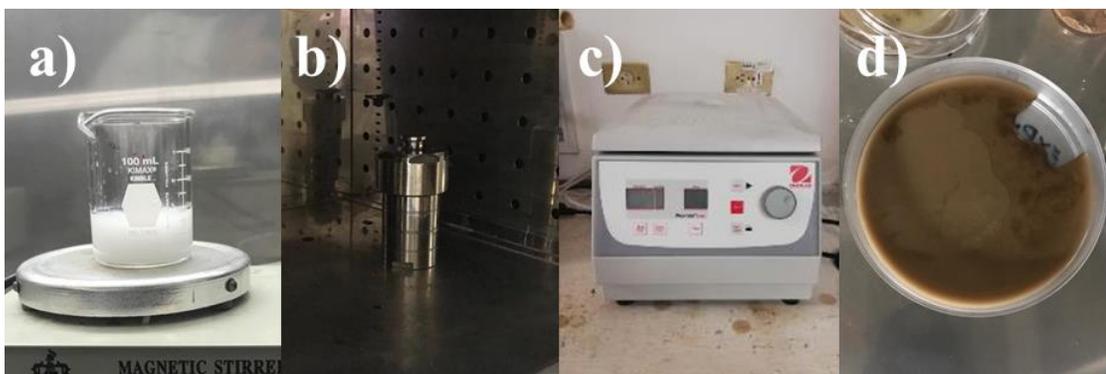


Figura 3.2. Procedimiento para la síntesis hidrotermal de las NPs de SnO₂: a) Solución de SnCl₂ y CH₃COOH en agitación, b) autoclave con la solución dentro de un horno a 200 °C, c) lavados con centrifuga y d) secado del material en una cajita Petri.

3.3.3 Síntesis verde de las NPs de SnO₂

Para llevar a cabo la síntesis de las NPs de SnO₂ se utilizó un nuevo método de síntesis verde utilizando extracto de *Rubus glaucus*. Primero, en un vaso de precipitado se colocó extracto *Rubus glaucus* almacenado (ver Tabla 3.1), después se aforó a 40 ml con agua desionizada y se agitó durante 10 min para obtener una solución homogénea (Figura 3.3a). Posteriormente, la solución se colocó en una parrilla a 60 °C y se añadió lentamente 2 g de cloruro de estaño (SnCl₂) hasta que se disolvió completamente. Después la mezcla se dejó bajo agitación magnética durante 4 horas (Figura 3.3b). Una vez transcurrido el tiempo, la solución se dejó enfriar a temperatura ambiente y se procedió a recuperar el precipitado. Una vez que se obtuvo el precipitado, se le dieron lavados con abundante agua mediante 3 ciclos de centrifugación de 10 min a 6000 rpm y se secó a temperatura ambiente en una cajita Petri (Figura 3.3c). Por último, la muestra se trituró manualmente con un pistilo hasta obtener un polvo fino de color morado (Figura 3.3d).

Tabla 3.1. Nomenclatura, extracto y cantidad utilizado para la síntesis verde de las NPs de SnO₂

| Nomenclatura | Cantidad de extracto (ml) |
|-----------------------|---------------------------|
| SnO ₂ -R10 | 10 |
| SnO ₂ -R20 | 20 |
| SnO ₂ -R30 | 30 |



Figura 3.3. Procedimiento para la síntesis verde de las NPs de SnO₂: a) uso del extracto, b) tratamiento térmico de la solución con agitación, c) lavados con centrifuga y d) secado del material en una cajita Petri.

3.3.4 Síntesis química de nanopartículas de ZnO

Para llevar a cabo la síntesis de las NPs de ZnO se utilizó un método químico. Primero, en un vaso de precipitado se colocó 40 ml de agua desionizada y se agregó 2 g de nitrato de zinc (Zn(NO₃)₂). Después, la solución se dejó bajo agitación mecánica durante 1 hora (Figura 3.4a). Una vez transcurrido el tiempo, la solución se colocó en un baño de agua a 60 °C, donde se dejó evaporar durante 14 horas hasta obtener una consistencia viscosa (Figura 3.4b). Por último, el material resultante se transfirió a una cápsula de porcelana y sometido a un tratamiento térmico a 400 °C por 1 h (Figura 3.4c). Por último, la muestra obtenida se trituró manualmente con un pistilo en un mortero hasta obtener un polvo fino (Figura 3.4d).



Figura 3.4. Procedimiento para la síntesis química de las NPs de ZnO: a) Solución de agua y precursor, b) evaporación de la solución en baño de agua a 60 °C, c) tratamiento térmico a 400 °C y d) triturado del material con mortero.

3.3.5 Síntesis verde de nanopartículas de ZnO

Para llevar a cabo la síntesis de las NPs de ZnO se utilizó un método de síntesis verde utilizando extracto de *Rubus glaucus*. Primero, en un vaso de precipitado se colocó extracto de *Rubus glaucus* (Tabla 3.2), y se aforó a 40 ml con agua desionizada. Después, se le dio agitación mecánica durante 10 min para obtener una solución homogénea. Posteriormente a la solución se le agregó 2 g de nitrato de zinc ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$) y se dejó bajo agitación mecánica durante 1 hora (Figura 3.5a). Una vez transcurrido el tiempo, la solución se colocó en un baño de agua a 60 °C, donde se dejó evaporar durante 14 horas hasta obtener una consistencia viscosa (Figura 3.5b). Por último, el material resultante se transfirió a una cápsula de porcelana y se sometió a un tratamiento térmico a 400 °C por 1 h (Figura 3.5c). Finalmente, la muestra obtenida se trituró manualmente con un pistilo en un mortero hasta obtener un polvo fino (Figura 3.5d).

Tabla 3.2. Nomenclatura, extracto y cantidad utilizado para la síntesis verde de las NPs de ZnO.

| Nomenclatura | Cantidad de extracto (ml) |
|--------------|---------------------------|
| ZnO-R3 | 3 |
| ZnO-R5 | 5 |
| ZnO-R8 | 8 |



Figura 3.5. Procedimiento para la síntesis verde de las NPs de ZnO: a) Solución de extracto y precursor, b) evaporación de la solución en baño de agua a 60 °C, c) tratamiento térmico a 400 °C y d) triturado del material con mortero.

3.3.6 Síntesis de óxido de grafeno (GO)

La síntesis del GO se llevó a cabo mediante el método de Tour [38]. Primero, en un vaso de precipitado de 1 L se agregó 5 g de grafito, 200 ml de ácido sulfúrico (H_2SO_4) y 40 ml de ácido fosfórico (H_3PO_4), y se le dio agitación mecánica durante 10 min (Figura 3.6a). Posteriormente a la mezcla se añadió 25 g de permanganato de potasio ($KMnO_4$) lentamente, cuidando que la temperatura se mantuviera por debajo de $55^\circ C$ (Figura 3.6b). Después, la mezcla se calentó a una temperatura de $48^\circ C$ y se dejó agitando durante 16 horas (ver Figura 3.6c). Una vez transcurrido el tiempo, la reacción se dejó enfriar a temperatura ambiente y luego se agregó lentamente una solución de 600 ml de agua con 40 ml de peróxido de hidrógeno al 30 % para neutralizar y eliminar el exceso de $KMnO_4$ de la reacción (Figura 3.6d-e). Luego, la mezcla se dejó en reposo durante 24 h (ver Figura 3.6f). Una vez finalizado este tiempo, se decantó el sobrenadante y se reemplazó el volumen con agua desionizada y ácido clorhídrico al 4 % en volumen y se le dio agitación mecánica por una hora. Por último, se dieron ciclos de lavado con abundante agua en una centrífuga a 6000 rpm hasta alcanzar un pH de 6 (Figura 3.6g) para finalmente obtener el GO (Figura 3.6h).

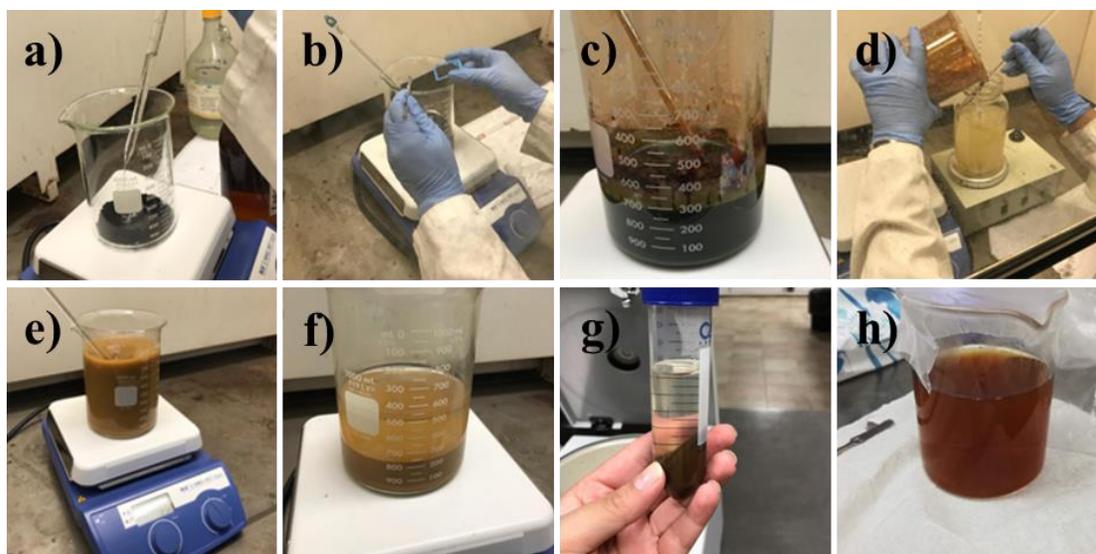


Figura 3.6. Síntesis del GO mediante método de Tour: a) adición de H_2SO_4 , b) adición de $KMnO_4$, c) reacción en oxidación, d) neutralización de la reacción, e) GO neutralizado, f) GO precipitado, g) lavados de GO y h) dispersión de GO obtenida.

3.3.7 Síntesis verde de nanocompuestos SnO₂-rGO

Para obtener los nanocompuestos de SnO₂-rGO se utilizó un método de síntesis verde utilizando extracto de *Rubus glaucus*. Primeramente, en un vaso de precipitado se agregaron 20 mg de GO en 10 ml de agua desionizada y se les dio agitación durante 30 min. Posteriormente, se agregaron 30 ml de extracto y se continuó la agitación durante 30 min más (Figura 3.7a). A continuación, la solución se colocó en una parrilla a 60 °C y se añadieron lentamente 2 g de cloruro de estaño (SnCl₂) hasta que se disolvió completamente (Figura 3.7b). Esta mezcla se dejó bajo agitación magnética durante 4 horas. Una vez transcurrido el tiempo, la solución se dejó enfriar a temperatura ambiente y se procedió a lavar con abundante agua mediante 3 ciclos de centrifugación de 10 min a 6000 rpm (Figura 3.7c). Una vez concluidos los ciclos se recuperó el precipitado y se dejó secar a temperatura ambiente en una caja Petri. Finalmente, el material fue triturado manualmente con un pistilo en un mortero hasta obtener un polvo fino de color morado oscuro (Figura 3.7d).

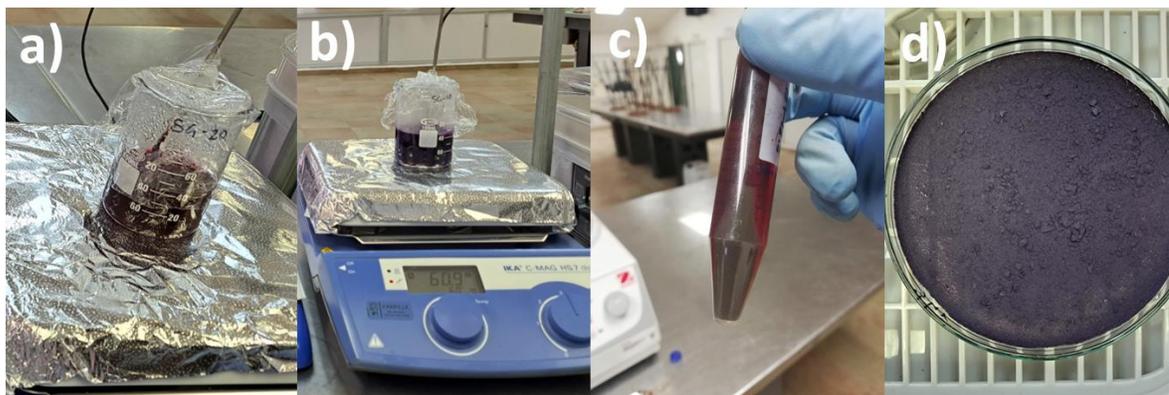


Figura 3.7. Procedimiento para la síntesis verde de los compósitos SnO₂-rGO: a) Solución de GO y extracto, b) solución en agitación a 60 °C, c) lavados con centrifuga y d) secado a temperatura ambiente.

3.3.8 Síntesis verde de nanocompuestos ZnO-rGO

Para obtener las nanopartículas de ZnO se utilizó un método de síntesis verde utilizando extracto de *Rubus glaucus*. Primeramente, en un vaso de precipitado se agregaron 20 mg de GO en 40 ml de agua desionizada y se les dio agitación durante 30 min, después se agregaron 8 ml de extracto de *Rubus glaucus* y se mantuvo la agitación durante 30 min más. A continuación, se agregaron 2 g de nitrato de zinc (Zn(NO₃)₂) a la solución y se dejó bajo agitación magnética durante 1 hora (Figura 3.8a). Una vez transcurrido el tiempo, la solución fue colocada en un baño de agua a 60 °C, donde se dejó evaporar durante 14 horas hasta

obtener una consistencia viscosa (Figura 3.8b). Por último, el material fue transferido a una cápsula de porcelana y sometido a un tratamiento térmico a 400 °C por 1 h (Figura 3.8c). Finalmente, la muestra obtenida fue triturada manualmente con un pistilo en un mortero hasta obtener un polvo fino de color claro (Figura 3.8d).

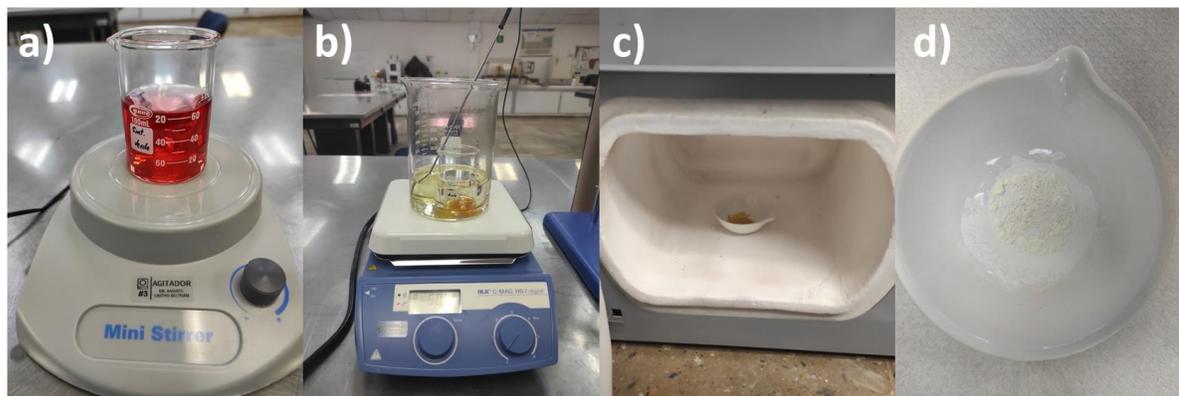


Figura 3.8. Procedimiento para la síntesis verde de ZnO-rGO: a) Solución de GO y precursor, b) evaporación de la solución en baño de agua a 60 °C, c) tratamiento térmico a 400 °C y d) polvos de ZnO-rGO.

3.3.9 Eliminación fotocatalítica de contaminantes del agua

3.3.9.1 Preparación de colorantes

Se prepararon soluciones de los colorantes azul de metileno, naranja de metilo y rodamina B. Para esto, en un litro de agua desionizada se agregaron 15 mg del MB para obtener una concentración de 15 ppm. A continuación, se colocó la solución en agitación durante 30 min para disolver el colorante completamente. Cabe mencionar que este mismo procedimiento se siguió para todos los colorantes.

3.3.9.2 Degradación fotocatalítica de colorantes mediante irradiación UV

Primero, se colocó 50 mL de la solución del colorante en un vaso de precipitado. Después, se le agregó 50 mg del SnO₂ (fotocatalizador) y la reacción se dejó en agitación durante 30 min en la oscuridad para alcanzar el equilibrio de adsorción-desorción del sistema. Posteriormente, la reacción fue expuesta a luz de una lámpara UV (Polaris Scientific, 10 W, 250nm) por 180 min. Durante este periodo se tomaron 2 mL de muestra cada 10 min durante los primeros 30 min y cada 30 min hasta los 180 min. Por último, se analizaron las muestras mediante un espectrofotómetro UV-vis monitoreando el pico absorción a 664 nm para

cuantificar la degradación. Cabe mencionar que se siguió el mismo procedimiento para todos los fotocatalizadores obtenidos en este trabajo.



Figura 3.9 Degradación fotocatalítica de colorantes bajo irradiación UV: a) Soluciones de colorante, b) agitación en la oscuridad, c) exposición a irradiación UV y d) muestras tomadas a diferentes tiempos.

3.3.9.3 Degradación fotocatalítica de colorantes mediante irradiación solar

Primero, se colocó 50 mL de la solución del colorante en un vaso de precipitado. Después, se le agregó 50 mg del SnO_2 (fotocatalizador) y la reacción se dejó en agitación durante 30 min en la oscuridad para alcanzar el equilibrio de adsorción-desorción del sistema. Posteriormente, para evaluar la degradación bajo irradiación solar la reacción fue expuesta a luz solar el día 23 de septiembre del 2021 en un periodo de tiempo de 11:00 a.m. a 2:00 p.m. en Ensenada, Baja California, México. Durante este tiempo se tomaron 2 mL de muestra cada 10 min durante los primeros 30 min y cada 30 min hasta los 180 min. Por último, se analizaron las muestras mediante un espectrofotómetro UV-vis monitoreando el pico absorción a 664 nm para cuantificar la degradación. Cabe mencionar que se siguió el mismo procedimiento para todos los fotocatalizadores obtenidos.



Figura 3.10. Degradación fotocatalítica de colorantes bajo irradiación UV: a) Soluciones de colorante, b) agitación en la oscuridad, c) exposición a irradiación UV y d) muestras tomadas a diferentes tiempos.

3.4 Técnicas de caracterización

3.4.1 Espectroscopía UV-vis

Las propiedades ópticas de las muestras se obtuvieron mediante espectroscopía de ultravioleta-visible (UV-vis). Primero se depositó 1 mL de la muestra en una celda de cuarzo. Después, los espectros fueron adquiridos en modo de absorbancia en un espectrofotómetro UV-Vis Perkin-Elmer Lambda 365 (Figura 3.11). Para la adquisición de los espectros se utilizó un intervalo de longitud de onda de 200 nm a 800 nm con un ancho de colección de 2 nm y una velocidad de barrido de 480 nm/min.



Figura 3.11. Espectrofotómetro UV-Vis Perkin-Elmer Lambda 365.

3.4.2 Espectroscopía de Infrarrojo (FTIR)

Los espectros de infrarrojo fueron adquiridos en un espectrofotómetro FTIR marca Pelkin Elmer Spectrum Two (Figura 3.12). Las muestras fueron analizadas en el modo de ATR. Los espectros fueron adquiridos tomando como promedio 16 barridos con una resolución de 4 cm^{-1} en un intervalo de 4000 a 500 cm^{-1} .

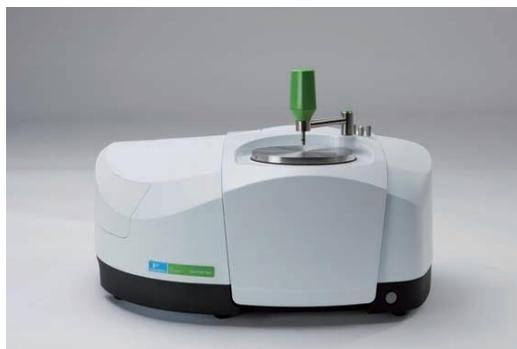


Figura 3.12. Espectrofotómetro FTIR Perkin-Elmer Spectrum Two.

3.4.3 Análisis Termogravimétrico (TGA)

Los análisis termogravimétricos fueron realizados en un equipo TA SDT Q600 TGA-DSC (Figura 3.13). Se utilizó una atmósfera de nitrógeno, con una velocidad de calentamiento de 10 °C/min, en un rango de temperatura de 25-800 °C utilizando un crisol de platino como porta muestras.

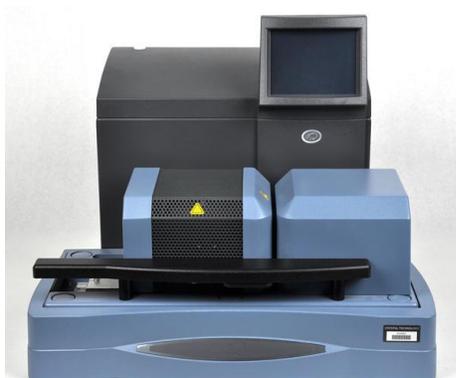


Figura 3.13. Equipo de análisis termogravimétrico TA SDT Q600 TGA-DSC.

3.4.4 Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)

Las imágenes para el análisis de la morfología fueron adquiridas en un equipo de microscopía electrónica de transmisión marca HITACHI Nanotech modelo 7700 (Figura 3.14) equipado con un corrector de aberración esférica en la lente condensadora y operado a un voltaje de aceleración de 200 kV.



Figura 3.14. Microscopio HITACHI Nanotech modelo 7700.

3.4.5 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

La morfología superficial y la composición química se determinaron mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) y espectroscopía de energía dispersiva (EDX), respectivamente, utilizando un microscopio JEOL JSM-6310LV (Figura 3.15), operando a 200 kV.

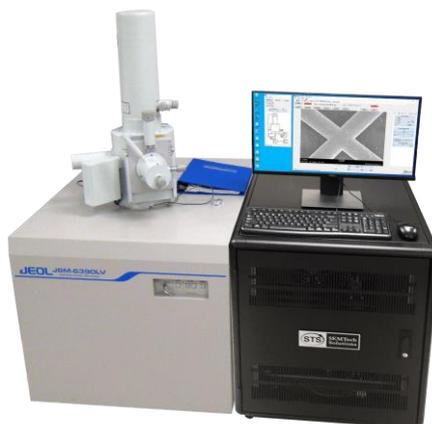


Figura 3.15. Microscopio JEOL JSM-6310LV.

3.4.6 Difracción de Rayos X (DRX)

La estructura y fases cristalinas de las muestras obtenidas se caracterizaron por difracción de rayos X (DRX) en un difractor Panalytical X-Pertsystem (Figura 3.16), usando radiación $\text{Cu K}\alpha$ a 40 kV y 35 mA, con una variación de ángulo de barrido 2θ entre 10° y 80° .



Figura 3.16. Difractor Panalytical X-Pertsystem.

3.4.7 Espectroscopía Raman

La espectroscopía Raman se llevó a cabo con un espectrómetro microRaman HR LabRam (Figura 3.17), con un láser de excitación de 632 nm y una potencia de 14 mW, con un rango de barrido de 100 a 2400 cm^{-1} , utilizando un objetivo de 100x y una abertura de ~ 1 micra.



Figura 3.17. Espectrómetro microRaman HR LabRam.

3.4.8 Espectroscopía de Fotoelectrones de Rayos X (XPS)

Los espectros de espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (XPS) de amplio rango y los datos de alta resolución de los elementos principales se obtuvieron utilizando un analizador XPS SPECS PHOIBOS 100 (Figura 3.18) con una fuente monocromática de $\text{Al K}\alpha$. Las muestras fueron analizadas en una presión de ultra alto vacío (8×10^{-9} Torr), y los espectros fueron corregidos usando como referencia el pico principal del carbono (C1s) a una energía de enlace de 284.5 eV.

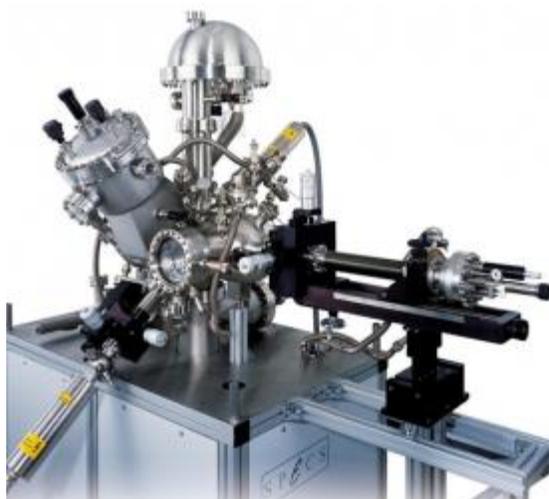


Figura 3.18. Espectrofotómetro XPS SPECS PHOIBOS 1000.

4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1 Estudio del extracto de *Rubus glaucus*

4.1.1 Espectroscopía UV-Vis

En la Figura 4.1 se observan los espectros UV-vis de los extractos de *Rubus glaucus* obtenidos con diferentes cantidades (10 g, 25 g, 50 g y 100 g) y diferentes tiempos de tratamientos (5, 10, 20, 30, 60 y 90 min). En el espectro UV-vis del extracto de *Rubus glaucus* con 10 g de frutos a 90 min (Figura 4.1a), se observa un pico de absorción alrededor de los 516 nm, el cual se atribuye a la presencia de las antocianinas en el extracto [33]. Mientras que en los espectros UV-vis del extracto de *Rubus glaucus* con 25 g, 50 g y 100 g de frutos a 90 min (Figura 4.1b-d), se observa la presencia de este mismo pico de absorción (antocianinas). Sin embargo, se muestra un aumento en la intensidad del pico a mayor cantidad de fruto (25 g-100 g). Cabe mencionar que este mismo efecto se observa visualmente en las fotografías, donde para la muestra con 10 g se observa una coloración roja y al momento de aumentar la cantidad de fruto de 25 g a 100 g, la coloración va aumentando su intensidad hasta llegar a un color violeta-rojizo (100 g), lo cual concuerda con lo reportado para este fruto [33]. Estos resultados nos indican, que al incrementar la cantidad de fruto se obtiene una mayor cantidad de extracto.

Por otra parte, en los espectros UV-vis del extracto de *Rubus glaucus* con 10 g, 20 g, 50 g y 100 g de frutos, se observa que al aumentar el tiempo de extracción se obtiene una mayor intensidad de los espectros UV-vis, lo que significa que aumenta la cantidad de extracto y por ende se obtiene una mayor concentración de antocianinas. Sin embargo, el tiempo máximo de tratamiento que se le tiene que dar durante su extracción es de 60 min para todas las muestras, ya que a los 90 min no se observa un cambio considerable en la intensidad en relación con la observada en los 60 min. Cabe mencionar que este mismo efecto se observa visualmente en las fotografías. Estos resultados nos indican que la cantidad de fruto y el tiempo de extracción ideal son de 100 g y 60 min, respectivamente.

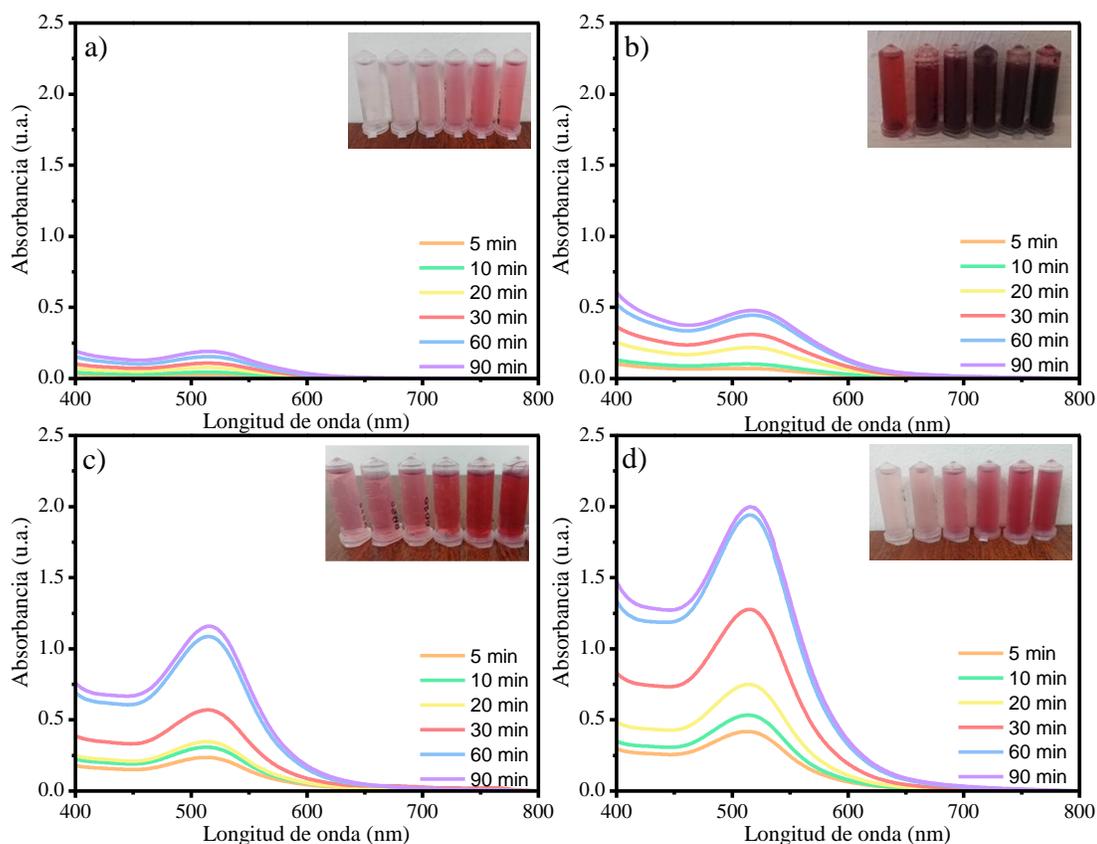


Figura 4.1. Espectros UV-vis de los extractos de *Rubus glaucus* obtenidos utilizando a) 10 g, b) 25 g, c) 50 g y d) 100 g de fruto.

Es necesario mencionar que también se llevó a cabo un estudio de extracción utilizando frutos secos (anexo, Figura 7.1). En el caso de los extractos obtenidos a partir de frutos secos, no se pudo observar el pico de absorción asociado a las antocianinas, sino un hombro ancho, además de otra señal en el rango UV, correspondiente a otros compuestos encontrados en los frutos, lo cual indica que en los frutos secos se tiene una menor cantidad de antocianinas en comparación con los frutos frescos. Este resultado nos indica que el tratamiento de secado hace que pierda una gran cantidad de antocianinas, por lo que se descartó esta metodología para pruebas posteriores.

4.1.2 Espectroscopía de infrarrojo (FTIR)

En la Figura 4.2 se muestra el espectro FTIR del extracto de *Rubus glaucus*, donde se observan unas bandas a 3276 cm^{-1} y 2932 cm^{-1} correspondientes a las vibraciones de los enlaces OH y C-H de los grupos fenólicos. Por otra parte, la banda a 1408 cm^{-1} se atribuyen a las vibraciones del enlace C=C de los anillos aromáticos, mientras que las bandas a 1622 cm^{-1} y 1360 cm^{-1} se atribuyen a las vibraciones de los enlaces C=O y OH, los cuales son característicos de los polifenoles, respectivamente. Finalmente, las bandas a 1122 cm^{-1} y 1024 cm^{-1} se asignaron a los enlaces C-O y OH de los grupos fenólicos. Cabe mencionar que estos resultados coinciden con lo reportado en la literatura para el extracto de *Rubus glaucus*, lo que confirma su obtención exitosa [161].

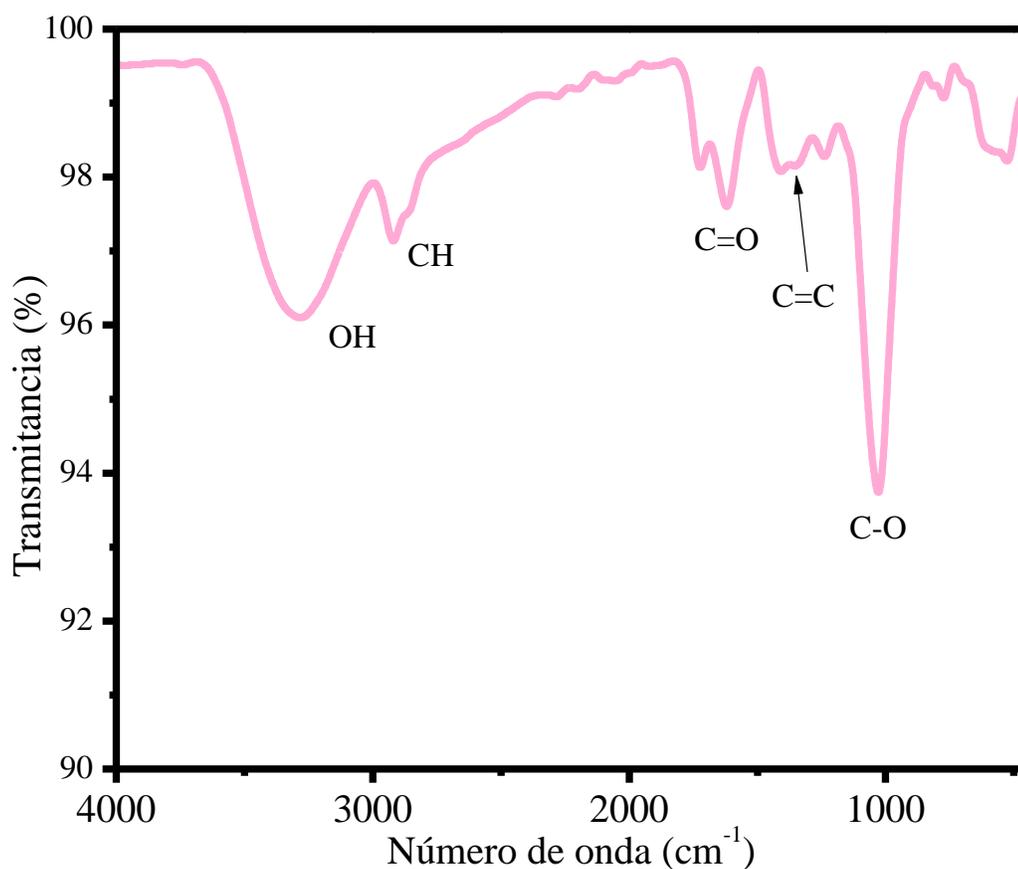


Figura 4.2. Espectro FTIR del extracto de *Rubus glaucus*.

4.2 Óxido de Estaño (SnO₂)

4.2.1 Caracterización

4.2.1.1 Espectroscopía de infrarrojo (FTIR)

En la Figura 4.3 se pueden observar los espectros FTIR de las muestras SnO₂, SnO₂-R10, SnO₂-R20 y SnO₂-R30. En el espectro FTIR del SnO₂ se observa la presencia de una banda a 500 cm⁻¹ la cual es característica del enlace Sn-O-Sn, lo que nos indica que se ha obtenido el SnO₂ [57]. Para el espectro FTIR del SnO₂-R10 se observa una banda a 502 cm⁻¹, la cual es característica del enlace Sn-O. Además, se observa la presencia de unas bandas a 3276 cm⁻¹, 1442 cm⁻¹, 1647 cm⁻¹, 1122 cm⁻¹ y 1024 cm⁻¹ las cuales se atribuyen a las vibraciones de estiramiento del enlace OH de los polifenoles, C=C de los anillos aromáticos, C-O-C y OH de los grupos fenólicos, respectivamente. Cabe mencionar que todas estas bandas son característicos del extracto de *Rubus glaucus* [31]. La presencia de las bandas antes mencionadas confirman la síntesis y funcionalización del SnO₂ utilizando el extracto de *Rubus glaucus* [162], [163]. Por otra parte, en los espectros FTIR del SnO₂-R20 y SnO₂-R30, se observan las misma bandas que las mencionadas para la muestra SnO₂-R10 pero con un ligero aumento en la intensidad, esto nos indica que probablemente se funcionalizó una mayor cantidad de componentes orgánicos en la superficie del SnO₂ [164].

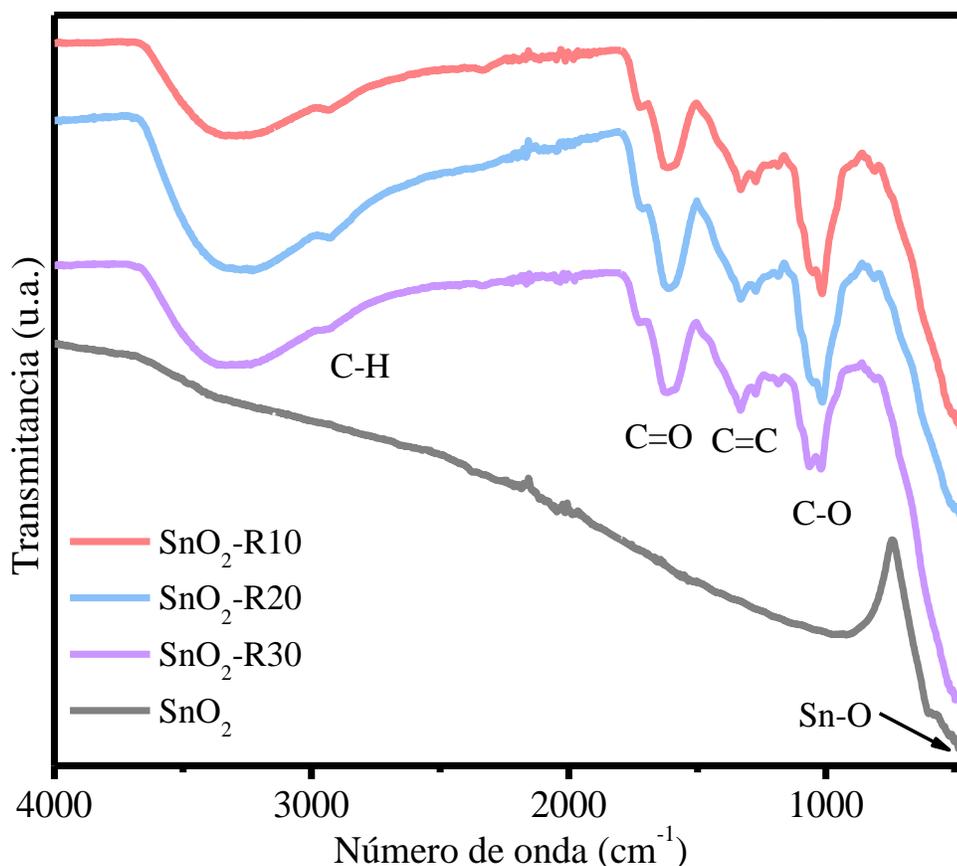


Figura 4.3. Espectro FTIR de las NPs de SnO₂ puro y SnO₂ modificado con extracto de *Rubus glaucus*.

4.2.1.2 Análisis Termogravimétrico (TGA)

En la Figura 4.4 se observan los termogramas de las muestras SnO₂, SnO₂-R10, SnO₂-R20 y SnO₂-R30. En el termograma del SnO₂ se observa una pequeña pérdida alrededor de los 100 °C, la cual se atribuye a la presencia de agua adsorbida en la superficie de las NPs [165]. La segunda pérdida se encuentra en un intervalo entre 100 °C y 500 °C, la cual se atribuye a la pérdida de agua químicamente enlazada. Mientras que a mayores temperaturas el material se mantiene estable. Estos resultados concuerdan con lo reportado para este material [166]. Para el termograma de SnO₂-R10 se observa una pérdida alrededor de 100 °C, que corresponde al agua adsorbida. Una segunda pérdida se observa en el intervalo de 200 °C a 400 °C, la cual se atribuye a la descomposición de los compuestos orgánicos provenientes del extracto *Rubus glaucus* [167]. Por último, se observa que a partir de los 500 °C la muestra se mantiene estable, indicando que únicamente queda la parte inorgánica de las NPs de SnO₂ [168]. Mientras que para los termogramas de las muestras SnO₂-R20 y SnO₂-R30 se observan

resultados similares a los de la muestra SnO₂-R20. Sin embargo, en todas las muestras se observa un aumento en el porcentaje de pérdidas en el intervalo de 200 °C a 400 °C, debido al aumento en la cantidad de extracto utilizada durante la síntesis verde (ver Tabla 4.1), por lo que se puede afirmar que se tiene una mayor cantidad de extracto en la muestra SnO₂-R30 [169]. Estos resultados nos indican que se obtuvieron NPs de SnO₂ con éxito y además el extracto de *Rubus glaucus* se funcionalizó en la superficie del SnO₂.

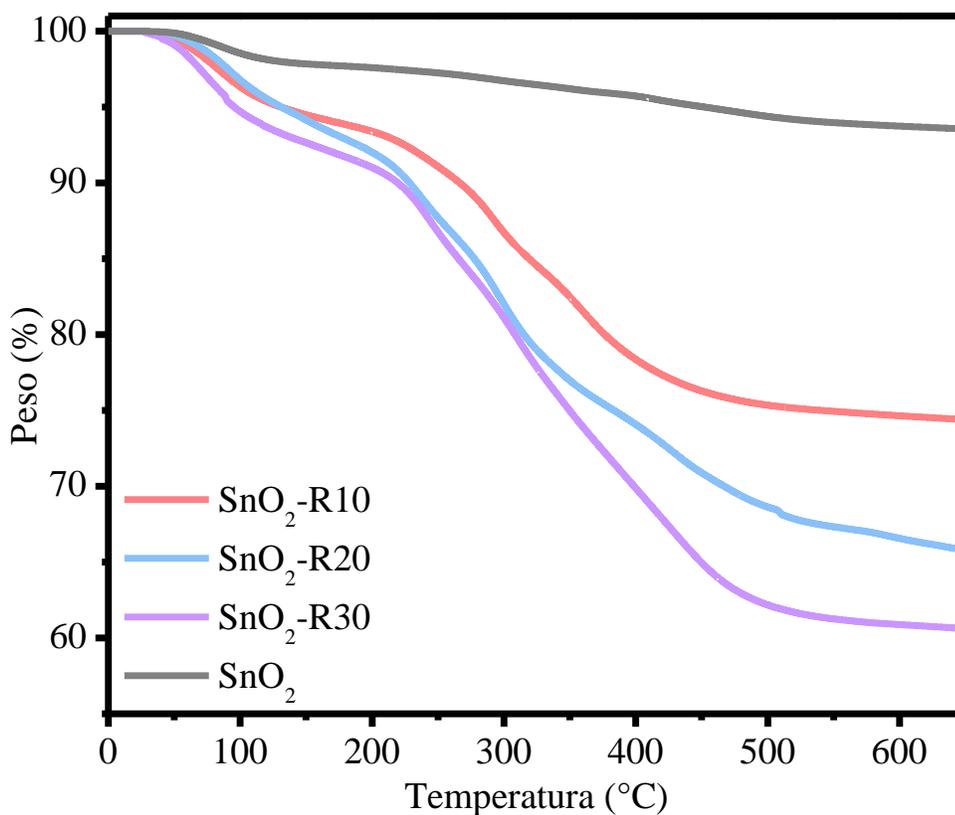


Figura 4.4. Termograma de las NPs de SnO₂ puro y SnO₂ modificado con extracto de *Rubus glaucus*.

Tabla 4.1. Porcentajes de pérdida de peso para las nanopartículas de SnO₂ puro y SnO₂ modificado con extracto de *Rubus glaucus*.

| Muestra | Pérdida de Peso (%) | | |
|-----------------------|---------------------|-------------------|-------|
| | Agua Adsorbida | Material Orgánico | Total |
| SnO ₂ | 1.46 | 1.87 | 6.45 |
| SnO ₂ -R10 | 3.67 | 15.03 | 25.61 |
| SnO ₂ -R20 | 3.21 | 17.95 | 34.24 |
| SnO ₂ -R30 | 5.31 | 21.16 | 39.39 |

4.2.1.3 Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)

La Figura 4.5 muestra las micrografías TEM de las muestras SnO₂, SnO₂-R10, SnO₂-R20 y SnO₂-R30. En la micrografía TEM de SnO₂ (Figura 4.5a), se observa la presencia de nanopartículas con una morfología cuasi-esférica y tamaño promedio de alrededor de 7 nm. Mientras tanto, la micrografía TEM de SnO₂ (Figura 4.5c,e,g) muestra de manera similar la presencia de NPs aglomeradas con una morfología irregular cuasi-esférica con tamaños promedio alrededor de 71.2 nm, 44.9 nm y 29.5 nm para SnO₂-R10, SnO₂-R20 y SnO₂-R30, respectivamente. Estos resultados indican que la cantidad de extracto tiene un efecto directo en el tamaño de las NPs obtenidas, es decir, al aumentar la concentración de *Rubus glaucus*, el tamaño de las NPs disminuye. Esto se atribuye a que hay una mayor cantidad de moléculas orgánicas disponibles, las cuales limitan el crecimiento de las NPs durante la síntesis verde [170]. Por otra parte, en la micrografías de alta resolución del TEM (HRTEM) del SnO₂ (Figura 4.5b) se observa claramente la presencia de varios planos cristalográficos con una distancia interplanar alrededor de 0.27 nm y 0.33 nm, las cuales corresponden a los planos 110 y 101 que son característicos del SnO₂ en su estructura rutilo [171]. Además, en el inset de la Figura 4.5b se muestra el patrón de difracción (SAED), donde se puede observar claramente un patrón de puntos y anillos definidos por la difracción de los planos 101, 110, 200, 211 y 210, los cuales pertenecen a la estructura del SnO₂ en su fase rutilo según la tarjeta JCPDS 41-1445 [115]. Estos resultados confirman que se obtuvo de forma exitosa NPs cristalinas de SnO₂. Para las micrografías HRTEM del SnO₂-R10, SnO₂-R20 y SnO₂-R30 (Figura 4.5d,f,h) se observó la presencia de forma aislada de algunos planos cristalográficos con una distancia interplanar alrededor de 0.33 nm, la cual corresponde al plano 101 del SnO₂. Esto se puede atribuir a que las muestras tienen un carácter policristalino de corto alcance, el cual se ve interrumpido por la presencia de las moléculas orgánicas del extracto que se encuentran funcionalizadas a la superficie de las NPs de SnO₂ [28]. Los patrones SAED mostrados para dichas muestras presentan un patrón de anillos difusos, siendo la de menor intensidad la muestra SnO₂-R30, esto concuerda con lo observado en las imágenes de HRTEM, donde las muestras sintetizadas con mayor cantidad de extracto presentan más desorden atómico, producto de la presencia de moléculas orgánicas [172].

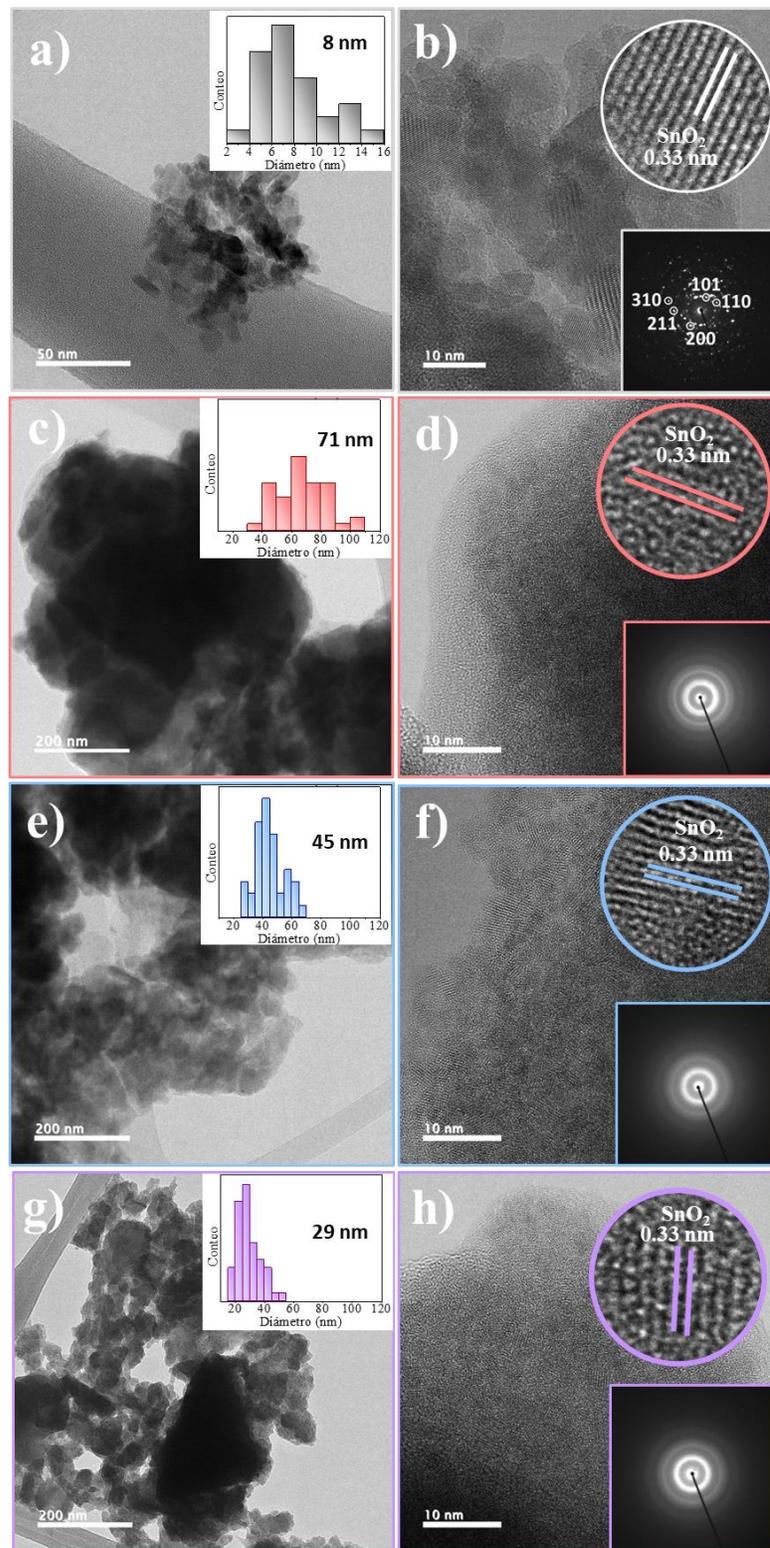


Figura 4.5. Micrografías TEM con distribución de tamaños en inset, y distancia interplanar con patrones de difracción SAED en inset para a,b) SnO₂, c,d) SnO₂-R10, e,f) SnO₂-R10 y g,h) SnO₂-R30.

4.2.1.4 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

En la Figura 4.6 se muestran las micrografías SEM y un análisis EDX de las muestras SnO₂, SnO₂-R10, SnO₂-R20 y SnO₂-R30. En la micrografía SEM del SnO₂ se observa una morfología globular de nanopartículas aglomeradas de SnO₂. Mientras que para las micrografías de SnO₂-R10, SnO₂-R20 y SnO₂-R30 se observan nanopartículas aglomeradas en forma de película, esto se atribuye a la presencia del extracto sobre las nanopartículas. Por otro lado, en el análisis EDX de todas las muestras se observa la presencia de los siguientes elementos: Sn y O, atribuido a las nanopartículas de SnO₂. Además, se observa la presencia de Cl, el cual se atribuye a residuos de iones Cl provenientes del precursor SnCl₂. Mientras que el C se atribuye a las diversas moléculas orgánicas ricas en carbono provenientes del extracto [173]. Estos resultados confirman la obtención exitosa del SnO₂ y la presencia del extracto en el mismo material.

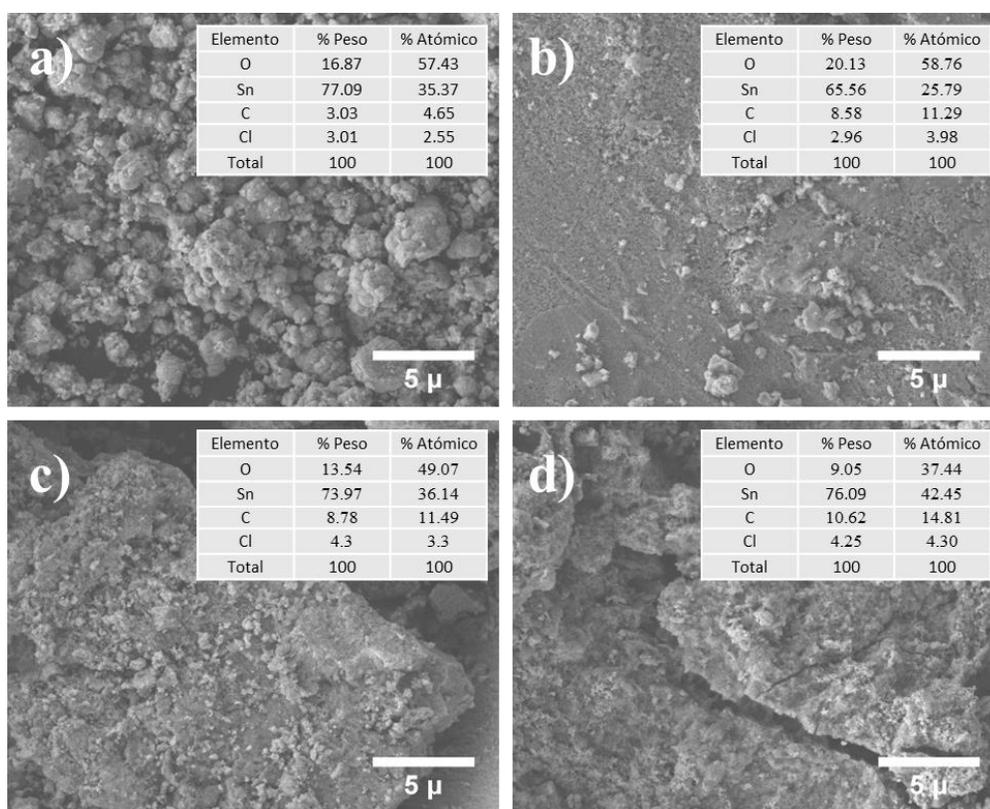


Figura 4.6. Micrografías SEM y composición química EDX de a) SnO₂, b) SnO₂-R10, c) SnO₂-R20 y d) SnO₂-R30.

4.2.1.5 Difracción de Rayos X (DRX)

En la Figura 4.7 se muestran los difractogramas de las muestras SnO_2 , $\text{SnO}_2\text{-R10}$, $\text{SnO}_2\text{-R20}$ y $\text{SnO}_2\text{-R30}$. En el difractograma del SnO_2 se observa la presencia de picos bien definidos a 26.4° , 33.7° , 37.7° , 51.8° , 54.8° , 61.8° , 65.9° , 71.0° y 78.3° , los cuales están asociados con los planos (110), (101), (200), (211), (220), (310), (301), (202) y (222), respectivamente. Esto nos indica que se obtuvieron nanopartículas de SnO_2 totalmente cristalinas con una estructura tetragonal en fase rutilo, según la tarjeta JCPDS No. 41-1445 [174]. Además, no se observa la presencia de otras fases, lo que nos indica que el material es puro. Por otra parte, para los difractogramas de $\text{SnO}_2\text{-R10}$, $\text{SnO}_2\text{-R20}$ y $\text{SnO}_2\text{-R30}$ se puede observar la presencia únicamente de dos picos anchos a 28.6° y 51.9° , los cuales coinciden con los planos de difracción (110) y (200) característico del SnO_2 . Cabe mencionar que el ensanchamiento de los picos se atribuye a la presencia del extracto que se encuentra enlazado en la matriz del SnO_2 interrumpe el arreglo cristalográfico del semiconductor, resultando en un arreglo de corto alcance [175].

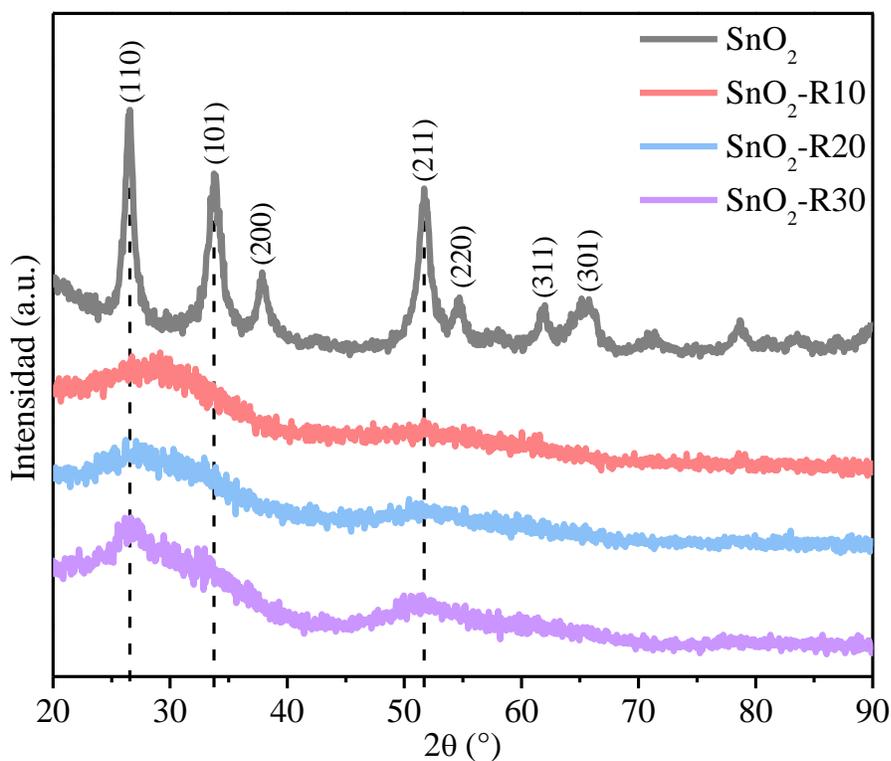


Figura 4.7. Patrones DRX de las NPs de SnO_2 puro y SnO_2 modificado con extracto de *Rubus glaucus*.

4.2.1.6 Espectroscopía Raman

En la Figura 4.8 se muestran los espectros de Raman de las muestras SnO₂, SnO₂-R10, SnO₂-R20 y SnO₂-R30. En el espectro Raman del SnO₂ se muestra los modos de vibración convencionales de E_g y A_{1g} centrados en 472 cm⁻¹ y 627 cm⁻¹, respectivamente [176], [177]. Estos resultados confirman la obtención de SnO₂ en su fase rutilo y coinciden con lo que se ha reportado en la literatura [178]. Mientras que para los espectros Raman del SnO₂-R10, SnO₂-R20 y SnO₂-R30 se observa una banda alrededor de los 614 cm⁻¹, la cual se asocia con el modo principal A_{1g} característico del SnO₂ en su fase rutilo [59]. Esto confirma que se obtuvo con éxito el SnO₂ con forma cristalina [179].

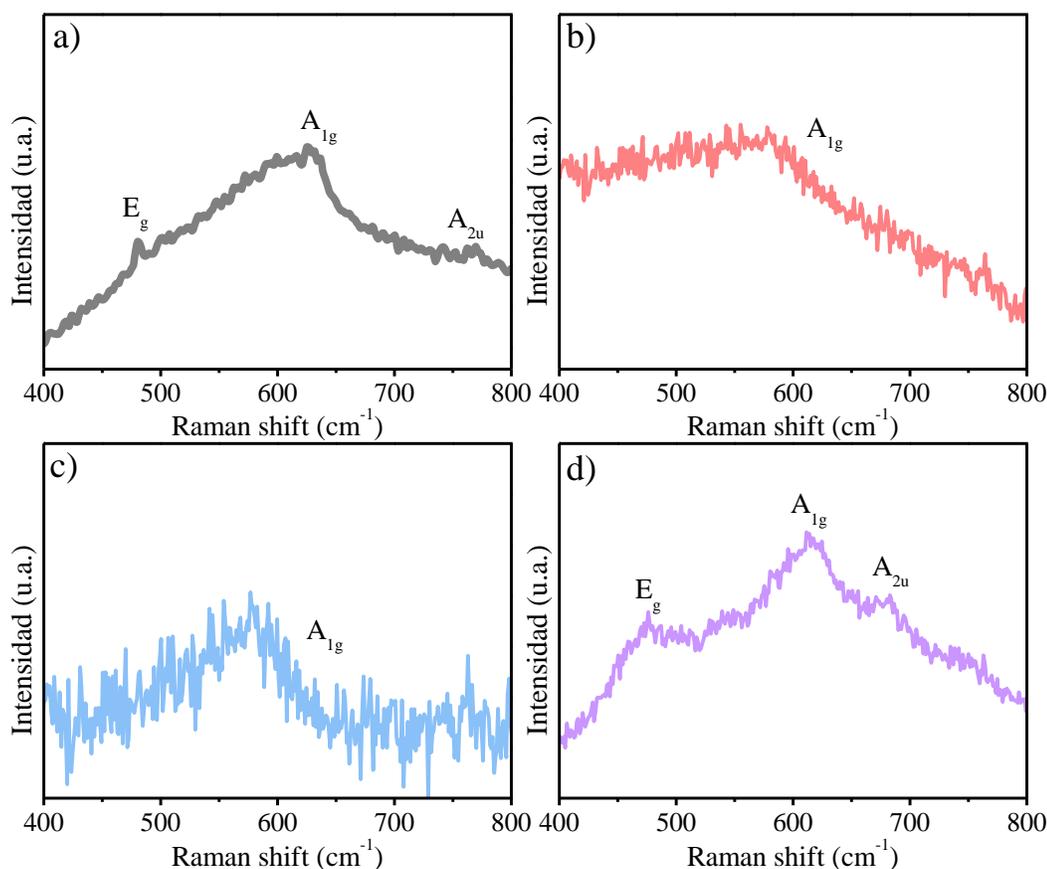


Figura 4.8. Espectros de Raman de las NPs de SnO₂ puro y SnO₂ modificado con extracto de *Rubus glaucus*.

4.2.1.7 Espectroscopia de fotoelectrones de rayos X (XPS)

En la Figura 4.9 se muestran los espectros XPS de las muestras SnO₂, SnO₂-R10, SnO₂-R20 y SnO₂-R30. En el espectro XPS del SnO₂ se observa los picos principales del Sn (3d) y O (1s) a 490 eV y 531 eV, respectivamente, los cuales son característicos del SnO₂ [180]. Mientras que los espectros XPS del SnO₂-R10, SnO₂-R20 y SnO₂-R30 se observan los picos principales antes mencionados Sn3d y O1s, los cuales son característicos del SnO₂. Además, se observa el pico principal del C1s a 284 eV. La presencia de carbono en estas muestras es atribuida a los componentes orgánicos del extracto [134]. Estos resultados nos indican que se obtuvo con éxito nanopartículas de SnO₂ funcionalizado con extracto.

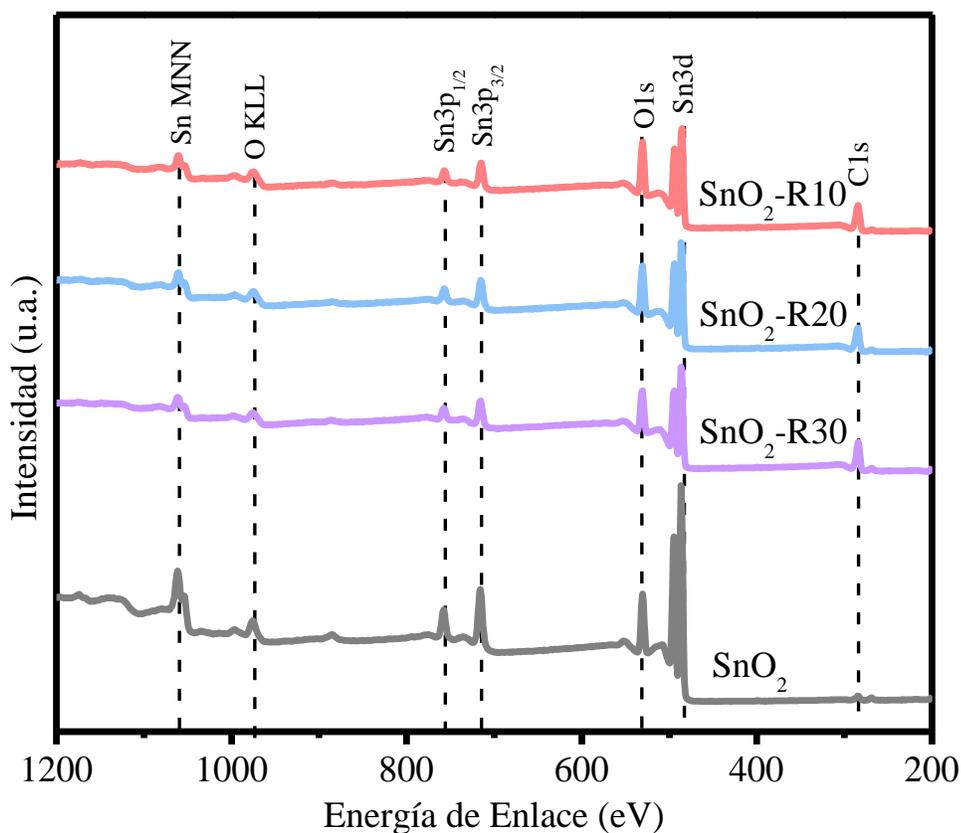


Figura 4.9. Espectro general XPS para las NPs de SnO₂ puro y SnO₂ modificado con extracto de *Rubus glaucus*.

En la Figura 4.10 se muestran los picos principales de alta resolución del Sn3d y O1s de los espectros XPS del SnO₂, SnO₂-R10, SnO₂-R20 y SnO₂-R30. En el espectro XPS de alta resolución del SnO₂ (Figura 4.10a) se deconvolucionó el pico principal de Sn, donde se observa una sola componente a una energía de enlace de 495.1 eV y 486.7 eV, esto se atribuye a las especies Sn⁴⁺ lo que nos confirma que el material es SnO₂ [181]. Mientras que para los espectros XPS de alta resolución del SnO₂-R10, SnO₂-R20 y SnO₂-R30 se deconvolucionó el pico principal del Sn, donde se observan dos componentes, la primera en una energía de enlace de 485.59 eV y 495.0 eV, mientras que la segunda componente se observa a una energía de enlace de 486.9 eV y 495.4 eV, los cuales fueron asignados a las especies Sn²⁺ y Sn⁴⁺, respectivamente [182]. La presencia de la componente Sn²⁺ sugiere que durante la síntesis verde también produce otras especies de Sn que se incorporan a la red del SnO₂. Además se puede observar que la energía de enlace de la componente Sn²⁺ disminuye a medida que aumenta la cantidad de extracto durante su síntesis con un valor de 495.1 eV y 486.7 eV para el SnO₂, 495.0 y 486.6 eV para el SnO₂-R10, 494.1 eV y 485.7 eV para SnO₂-R20 y 494.0 y 485.6 eV para el SnO₂-R30, lo cual es consistente con lo reportado en la literatura [183]. Por otra parte, en la Figura 4.10b se muestra el espectro XPS del pico principal de alta resolución del O1s para para todas las muestras. En el espectro XPS del SnO₂ se deconvolucionó el pico principal de O, donde se observan dos componentes a una energía de enlace alrededor de 530.0 eV y 530.7 eV, atribuidas a los aniones de oxígeno (O²⁻) de la red del SnO₂ y a los iones de oxígeno (O²⁻ y O⁻) causadas por vacancias de oxígeno, respectivamente [166]. Mientras que para los espectros XPS del SnO₂-R10, SnO₂-R20 y SnO₂-R30 se deconvolucionó el pico principal del O, donde se observan tres componentes a una energía de enlace de 529.5 eV, 530.8 eV y 532.5 eV, las cuales están asociadas al oxígeno presente en la red, vacancias de oxígeno y especies de oxígeno adsorbidas como moléculas de agua, respectivamente [184]. Cabe mencionar que la intensidad del pico de las vacancias de oxígeno del SnO₂ producidas por síntesis verde es mayor que las producidas por el SnO₂ puro, debido a que las vacancias de oxígeno pueden ocurrir durante el proceso de síntesis por la baja temperatura y el uso del SnCl₂ como precursor. Los iones Sn²⁺ de la sal metálica no se oxidan por completo, lo que da como resultado la introducción de especies de Sn²⁺ en la matriz de SnO₂, con las correspondientes vacantes de oxígeno para mantener la neutralidad de la carga [185]. Además, la intensidad del pico de las vacancias aumentan a mayor cantidad

de extracto utilizado durante la síntesis, lo que sugiere que se integró el material orgánico del extracto en la matriz del óxido metálico [186].

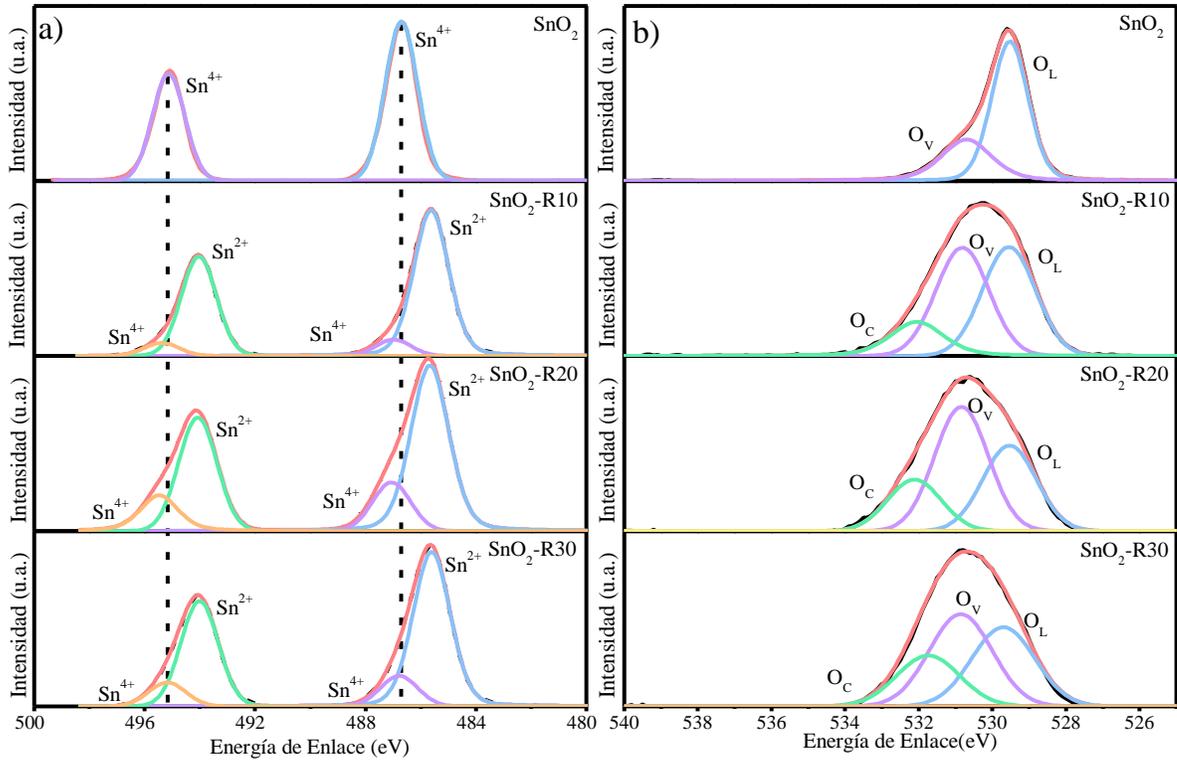


Figura 4.10. Deconvolución de los picos Sn3d (a) y O1s (b) de las NPs de SnO₂ puro y SnO₂ modificado con extracto de *Rubus glaucus*.

4.2.1.8 Espectroscopía UV-Vis y cálculo de bandgap

En la Figura 4.11 se muestran los espectros UV-Vis de las muestras SnO₂, SnO₂-R10, SnO₂-R20 y SnO₂-R30. En el espectro UV-vis del SnO₂ se observa una banda de absorción en la región UV alrededor de los 286 nm, esta banda es característica de las transiciones electrónicas del SnO₂ [187]. Mientras que para los espectros UV-vis de SnO₂-R10, SnO₂-R20 y SnO₂-R30 se observan dos bandas. La primera se encuentra ubicada en la región UV alrededor de los 285 nm, y se atribuye a las transiciones electrónicas del SnO₂. La segunda banda, está ubicada en la región visible alrededor de 550 nm, la cual es característica de las antocianinas que se encuentran presente en el extracto [188], [189]. Estos resultados confirman la síntesis y funcionalización de SnO₂ utilizando el extracto de *Rubus glaucus*.

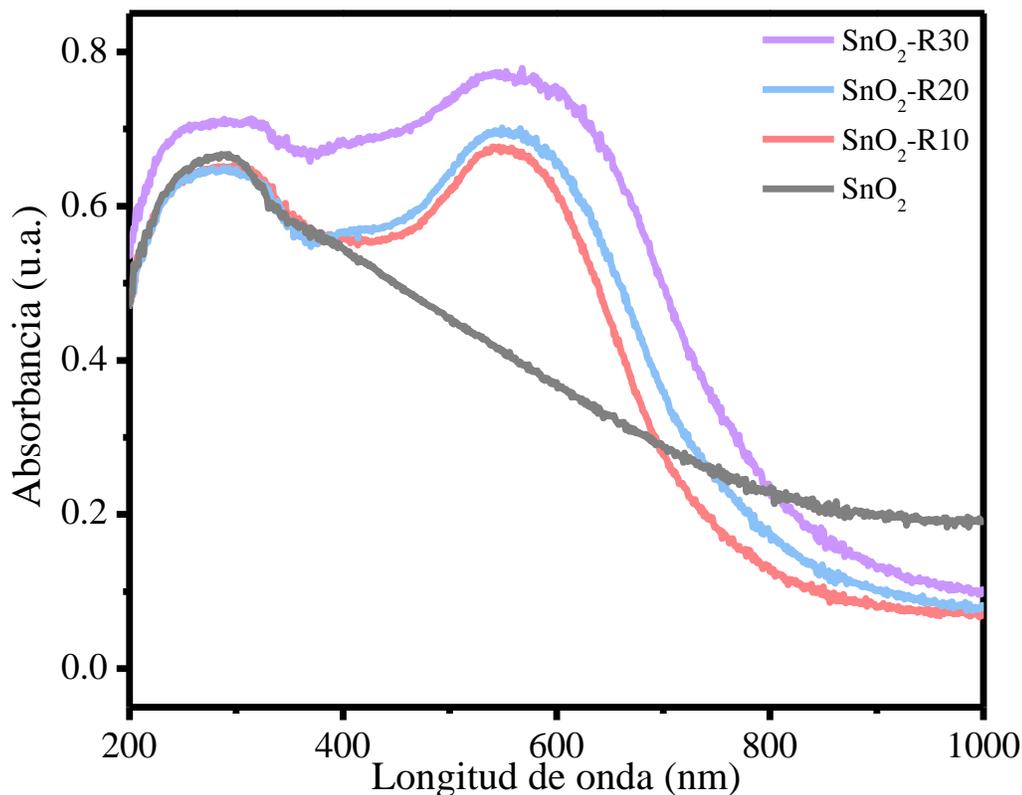


Figura 4.11. Espectro UV-Vis de las NPs de SnO₂ puro y SnO₂ modificado con extracto de *Rubus glaucus*. Por otro lado, se calcularon los valores de band gap para cada una de las muestras a partir de los datos de absorbancia de los espectros UV-vis siguiendo el modelo de Tauc, el cual utiliza la siguiente ecuación:

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

donde E_g es el valor de bandgap, $h\nu$ es la energía del fotón incidente, K es una constante y $\alpha(\nu)$ es el coeficiente de absorción que se define mediante la ley de Beer-Lambert [190].

En la Figura 4.12 se muestran los diagramas de Tauc para las muestras SnO₂, SnO₂-R10, SnO₂-R20 y SnO₂-R30. En el diagrama Tauc del SnO₂, el valor de band gap calculado fue de 3.0 eV, el cual se encuentra dentro del rango de valores previamente reportados en la literatura para NPs de SnO₂ [191]. Mientras que en los diagramas de Tauc del SnO₂-R10, SnO₂-R20 y SnO₂-R30 se calcularon dos valores de band gap. El primero fue de 1.8 eV, 1.75 eV y 1.6 eV y se atribuye a la presencia del SnO [192], el cual ya fue identificado y mencionado en el análisis de XPS (ver Figura 4.10). El segundo fue de 2.76 eV, 2.65 eV y 2.49 eV y se atribuye a la presencia del SnO₂ [168]. Cabe mencionar, que ya se ha reportado

que el SnO presenta valores de band gap menores que el SnO₂ [186]. Estos resultados muestran que el valor de band gap del SnO₂ por síntesis verde se reduce en comparación con las NPs de SnO₂, lo cual se atribuye a dos factores. El primero se atribuye a la presencia de defectos estructurales (vacancias de oxígeno, dopaje por iones Sn²⁺, los cuales generan estados de energía intermedios [166]. El segundo se atribuye a que las antocianina del extracto están actuando como un fotosensibilizador ya que este presenta interacciones con la superficie de las NP de SnO₂, lo que provoca una disminución del band gap [193]. Además, existe una relación entre la cantidad de extracto utilizado durante la síntesis verde del SnO₂ y el valor de band gap, es decir, a medida que aumenta cantidad de extracto, menor es el valor de band gap, lo que significa que el extracto influye fuertemente en las propiedades ópticas del material.

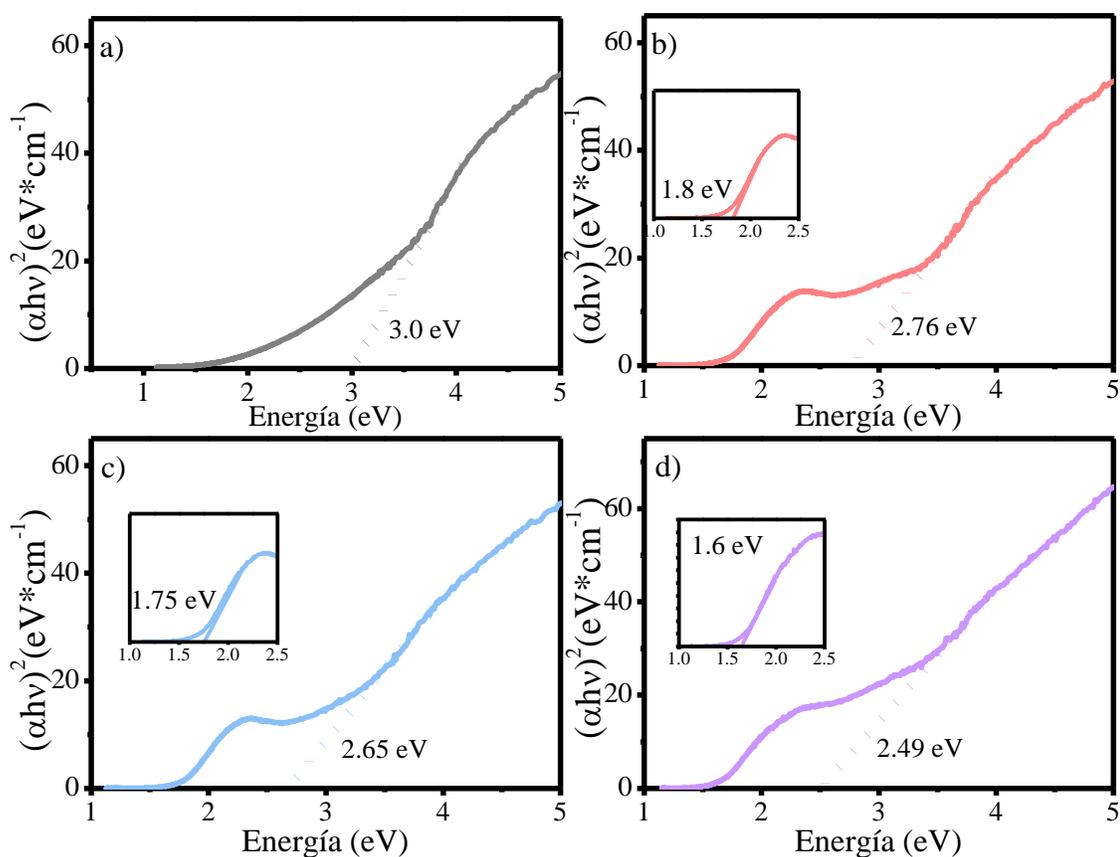


Figura 4.12. Gráficas de Tauc y valores de band gap de a) SnO₂, b) SnO₂-R10, c) SnO₂-R20 y d) SnO₂-R30.

4.2.2 Actividad fotocatalítica del SnO₂

4.2.2.1 Degradación bajo irradiación UV

Se estudió la actividad fotocatalítica de las NPs de SnO₂ obtenidas mediante la degradación de diferentes colorantes bajo irradiación UV. La Figura 4.13 muestra la degradación fotocatalítica de MB bajo la luz UV para SnO₂, SnO₂-R10, SnO₂-R20, y SnO₂-R30. Para las NPs de SnO₂ durante los primeros 30 min en ausencia de luz UV, no se observa adsorción inicial debido a que no existen ninguna interacción entre el fotocatalizador y las moléculas de colorante MB [194]. Cuando el SnO₂ es irradiado con luz UV se observa una degradación fotocatalítica de MB del 71.3 % en 120 min, esto se atribuye a que el band gap del SnO₂ le permite absorber la luz UV. En cambio, para las NPs de SnO₂-R10, SnO₂-R20, y SnO₂-R30 se observa una adsorción inicial de alrededor del 8.8 %, 19.1 % y 27.8 %, y una degradación fotocatalítica alrededor de 86.3 %, 95.1 % y 97.3 % de MB después de 120 min, respectivamente. Estos resultados nos indican que el aumento en la adsorción y en la degradación fotocatalítica del MB en comparación con las NPs de SnO₂, se debe a la presencia del extracto en las NPs de SnO₂. Además, se puede observar un aumento en el porcentaje de degradación fotocatalítica cuando se utilizan una mayor cantidad de extracto durante su síntesis (SnO₂-R30). Esto confirma que el uso del extracto durante la síntesis tiene un efecto significativo en el rendimiento fotocatalítico del SnO₂ en la degradación del MB.

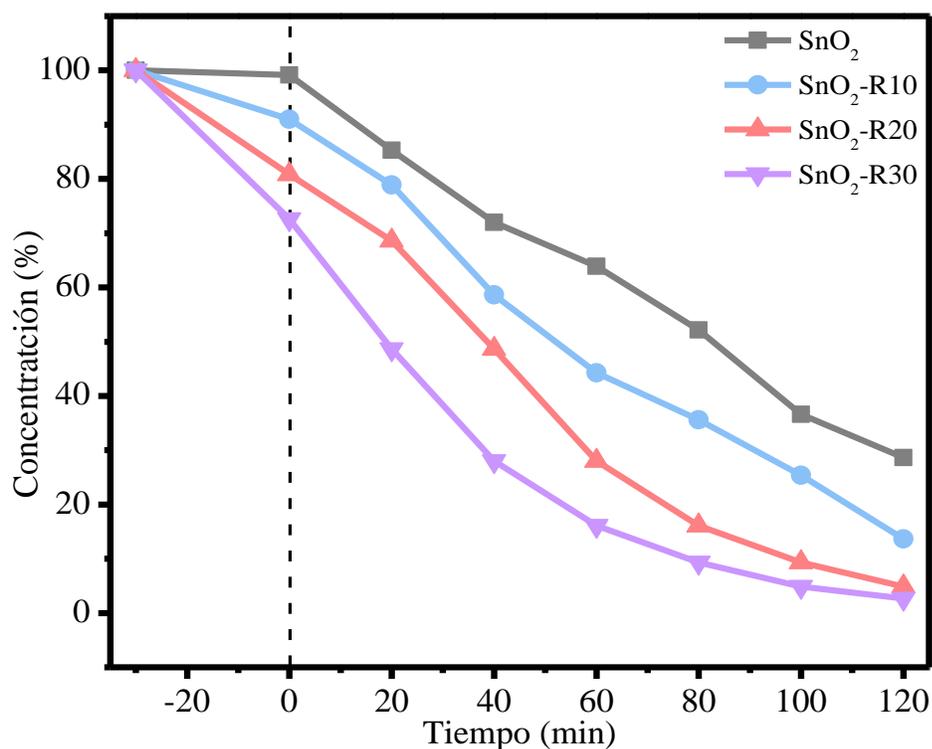


Figura 4.13. Degradación fotocatalítica UV de MB utilizando las NPs de SnO₂ puro y modificado con extracto de *Rubus glaucus*.

En la Figura 4.14 se muestra la degradación fotocatalítica de MO bajo la luz UV para SnO₂, SnO₂-R10, SnO₂-R20, y SnO₂-R30. Similar a lo observado en la degradación de MB, para las NPs de SnO₂ durante los primeros 30 min en ausencia de luz UV, no se observa adsorción inicial debido a la falta de interacciones entre el fotocatalizador y el colorante MO. Cuando el SnO₂ es irradiado con luz UV se observa una degradación fotocatalítica de MO del 51.3 % en 120 min, esto se atribuye a que el band gap del SnO₂ le permite absorber la luz UV. Mientras que para las NPs de SnO₂-R10, SnO₂-R20, y SnO₂-R30 se observa una adsorción inicial del 3.9 %, 5.5 % y 6.4 %, y una degradación fotocatalítica alrededor de 87.3 %, 95.0 % y 97.0 % de MO después de 120 min, respectivamente. La disminución en la adsorción inicial comparada con lo observado para MB se debe a que el MO no tiene afinidad con las moléculas provenientes del extracto de *Rubus glaucus*. Además, se puede observar un aumento en el porcentaje de degradación fotocatalítica cuando se utilizan una mayor cantidad de extracto durante su síntesis (SnO₂-R30). Esto confirma que el uso del extracto durante la síntesis tiene un efecto significativo en el rendimiento fotocatalítico del SnO₂ en la degradación del MO.

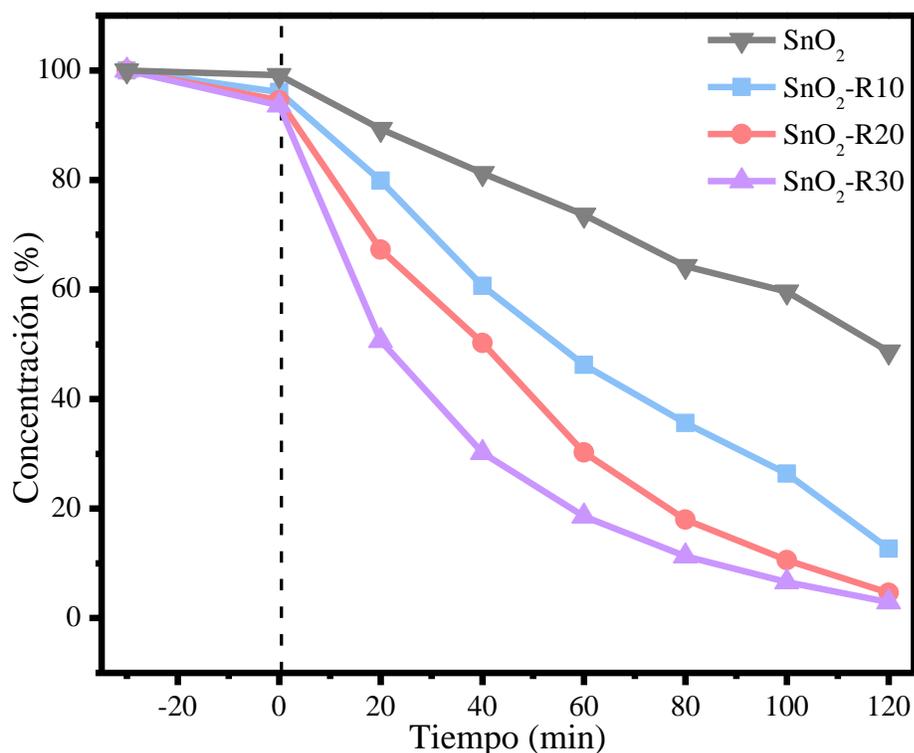


Figura 4.14. Degradación fotocatalítica UV de MO utilizando las NPs de SnO₂ puro y modificado con extracto de *Rubus glaucus*.

En la Figura 4.15 se muestra la degradación fotocatalítica de RhB bajo la luz UV para SnO₂, SnO₂-R10, SnO₂-R20, y SnO₂-R30. De manera similar a lo observado con el MB y MO, para las NPs de SnO₂ durante los primeros 30 min en ausencia de luz UV, no se observó adsorción inicial debido a que no hay interacciones entre el fotocatalizador y las moléculas de colorante RhB [50]. Cuando el SnO₂ es irradiado con luz UV se observa una degradación fotocatalítica de RhB del 57.3 % en 120 min, esto se atribuye a que el band gap del SnO₂ le permite absorber la luz UV. Mientras que para las NPs de SnO₂-R10, SnO₂-R20, y SnO₂-R30 se observa una adsorción inicial del 7.9 %, 19.6 % y 27.9 % y una degradaron fotocatalítica alrededor de 97.3 %, 95.4 % y 96.7 % de RhB después de 120 min, respectivamente. Estos resultados nos indican que el aumento en la adsorción y en la degradación fotocatalítica del RhB en comparación con las NPs de SnO₂, se debe a la presencia del extracto en las NPs de SnO₂. Además, se puede observar un aumento en el porcentaje de degradación fotocatalítica cuando se utiliza una mayor cantidad de extracto durante la síntesis (SnO₂-R30). Esto confirma que el uso del extracto durante la síntesis tiene un efecto significativo en el rendimiento fotocatalítico del SnO₂ en la degradación del RhB.

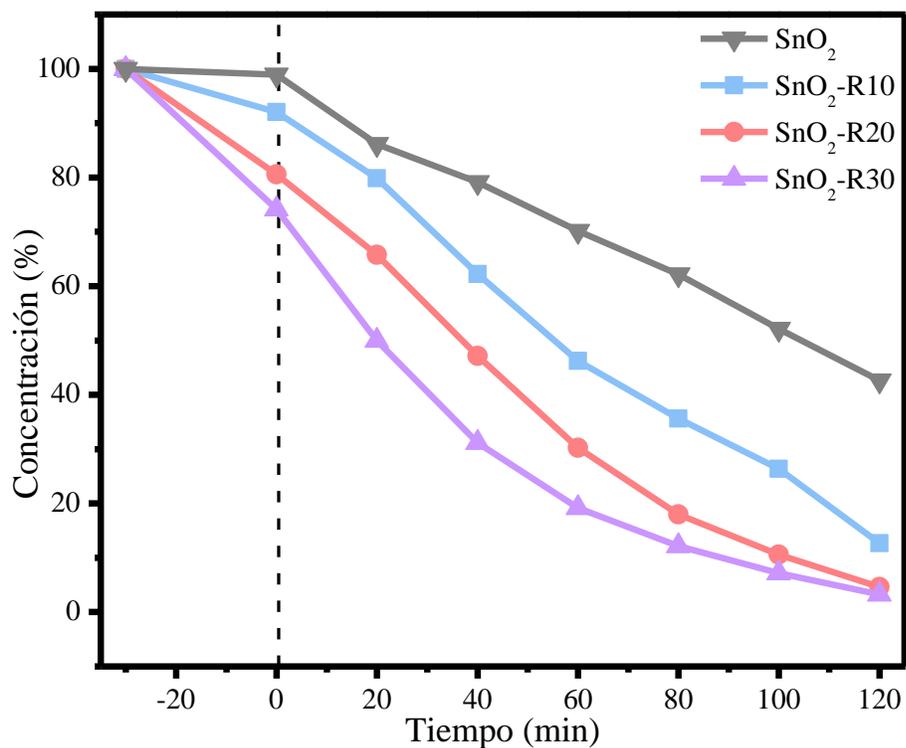


Figura 4.15. Degradación fotocatalítica UV de RhB utilizando las NPs de SnO₂ puro y modificado con extracto de *Rubus glaucus*.

Los resultados de los experimentos de degradación fotocatalítica bajo luz UV utilizando las NPs de SnO₂ se muestran resumidos en la Tabla 4.2. Comparando el desempeño de los fotocatalizadores en la degradación de los tres colorantes, podemos observar que las NPs de SnO₂ tuvieron la menor eficiencia fotocatalítica en la degradación de MO. Esta disminución del rendimiento se puede atribuir a una baja adsorción inicial debido a la naturaleza aniónica del colorante MO, el cual no presenta afinidad con las moléculas del extracto, disminuyendo la eficiencia fotocatalítica en comparación con lo observado para MB y RhB, los cuales son moléculas catiónicas [195]. En general, los valores obtenidos demuestran que las NPs de SnO₂ obtenidas mediante síntesis verde tienen una mayor adsorción y una alta eficiencia fotocatalítica en comparación con las NPs de SnO₂ puras. Por otro lado, los valores de la constante de degradación (k) para el SnO₂ fueron de 0.0108, 0.0054, y 0.0065 correspondientes al MB, MO y RhB, respectivamente (Tabla 4.2), donde se puede observar que las NPs de SnO₂ por síntesis verde presentan un valor más alto que el SnO₂ puro. En particular, la muestra SnO₂-R30 presenta un valor de k de hasta 2.8, 4.8 y 3.7 veces mayor en comparación con el SnO₂ puro para la degradación MB, MO y RhB bajo luz UV,

respectivamente. Estos resultados se pueden atribuir principalmente a la presencia de moléculas orgánicas de extracto, las cuales se encuentran funcionalizadas a la superficie del semiconductor. Estas moléculas actúan como adsorbentes, reduciendo así la distancia entre el colorante y la superficie de las NPs, lo cual es uno de los principales requisitos para mejorar la eficiencia fotocatalítica [189], [196], [197].

Tabla 4.2. Degradación fotocatalítica bajo irradiación UV y constantes de degradación para las NPs de de SnO₂ puro y SnO₂ modificado con extracto de *Rubus glaucus*.

| Muestra | Degradación a los 120 min (%) | | | Constantes de degradación k (min ⁻¹) | | |
|----------------------------|-------------------------------|------|------|--|--------|--------|
| | MB | MO | RhB | MB | MO | RhB |
| SnO₂ | 71.3 | 51.3 | 57.3 | 0.0108 | 0.0054 | 0.0065 |
| SnO₂-R10 | 86.3 | 87.3 | 87.4 | 0.0156 | 0.0154 | 0.0153 |
| SnO₂-R20 | 95.1 | 95.0 | 94.5 | 0.0244 | 0.0239 | 0.0231 |
| SnO₂-R30 | 97.3 | 97.0 | 96.7 | 0.0302 | 0.0261 | 0.0242 |

La Tabla 4.3 muestra una comparativa del desempeño de NPs de SnO₂ obtenidas por síntesis verde en la degradación de colorantes bajo luz UV, donde podemos observar que las NPs obtenidas en este trabajo presentan excelente actividad fotocatalítica comparadas con lo que ha sido reportado en la literatura.

Tabla 4.3. Síntesis verde de SnO₂ aplicadas en la degradación fotocatalítica de diferentes colorantes bajo luz UV.

| Extracto | Colorante | Degradación (%) | Tiempo de degradación (min) | Año | Referencia |
|--------------------------------|-----------|-----------------|-----------------------------|------|--------------|
| Rubus glaucus | MB | 97.35 | 120 | 2023 | Este trabajo |
| Rubus glaucus | MO | 97.07 | 120 | 2023 | Este trabajo |
| Rubus glaucus | RhB | 96.74 | 120 | 2023 | Este trabajo |
| Peltophorum pterocarpum | RhB | 46 | 120 | 2022 | [198] |
| Randia echinocarpa | MB | 80 | 120 | 2021 | [199] |
| Syzygium cumini | MO | 88 | 180 | 2023 | [200] |

4.2.2.2 Degradación bajo irradiación solar

También se estudió la actividad de las NPs de SnO₂ mediante la degradación de diferentes colorantes bajo irradiación solar. La Figura 4.16 muestra la degradación fotocatalítica de MB bajo luz solar para SnO₂, SnO₂-R10, SnO₂-R20, y SnO₂-R30. Para las NPs de SnO₂ durante los primeros 30 min en ausencia de luz solar, no se observa adsorción inicial debido a que no existe ninguna interacción entre el fotocatalizador y las moléculas del colorante MB. Cuando el SnO₂ es irradiado con luz solar se observa una degradación fotocatalítica del MB alrededor del 6.6 % en 120 min, esto se atribuye a que las NPs de SnO₂ solo se puede activar con luz UV y la radiación solar solo contiene el 5% de luz UV [196]. En cambio, para las NPs de SnO₂-R10, SnO₂-R20 y SnO₂-R30 se observa una adsorción inicial de alrededor de 3.6 %, 17.0 % y 27.3 % y una degradación fotocatalítica alrededor de 42.4 %, 53.9 % y 96.0 % de MB después de 120 min de irradiación con luz solar, respectivamente. Estos resultados nos muestran que la adsorción y la degradación fotocatalítica del MB son mucho mejores en comparación con el SnO₂, debido a que el extracto actúa como fotosensibilizador [201], [202]. Además, se puede observar que el porcentaje de degradación aumenta cuando se utiliza una mayor cantidad de extracto durante su síntesis (SnO₂-R30) presentando la mejor actividad fotocatalítica. Esto confirma que la presencia del extracto tiene un efecto significativo en el desempeño fotocatalítico del SnO₂ bajo luz solar [203], [204].

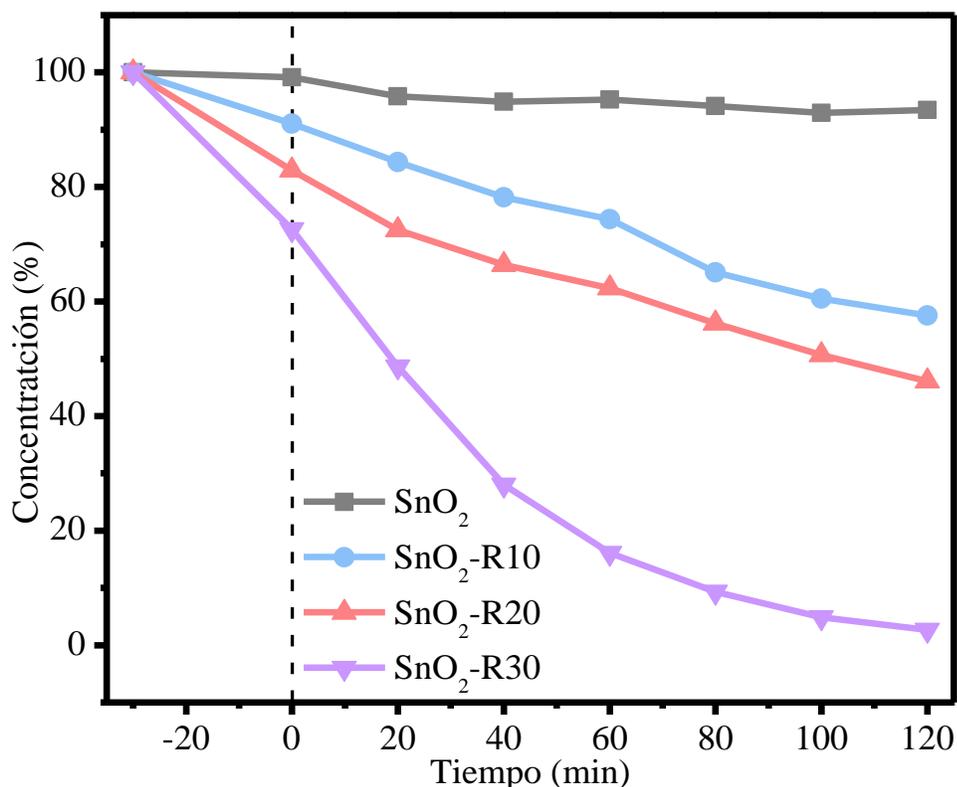


Figura 4.16. Degradación fotocatalítica solar de MB utilizando las NPs de SnO₂ puro y modificado con extracto de *Rubus glaucus*.

La Figura 4.17 presenta la degradación fotocatalítica de MO bajo la luz solar para SnO₂, SnO₂-R10, SnO₂-R20, y SnO₂-R30. Similar a lo observado en el experimento de degradación de MB, el SnO₂ puro no se observó adsorción antes de la irradiación solar debido a la falta de interacciones entre el fotocatalizador y las moléculas de colorante. Cuando el SnO₂ es irradiado con luz solar se observa una degradación fotocatalítica del MO alrededor del 6.65 % en 120 min, esto se atribuye a que las NPs de SnO₂ solo se puede activar con luz UV y la radiación solar solo contiene el 5 % de luz UV [196]. En cambio, para las NPs de SnO₂-R10, SnO₂-R20, y SnO₂-R30 se observa una adsorción inicial del 3.7 %, 5.1 % y 6.2 %, y una degradación fotocatalítica alrededor de 44.5 %, 65.6 % y 91.4 % después de 120 min. La disminución en la adsorción inicial comparada con lo observado para MB se debe a que el MO es un colorante aniónico, por lo que no presenta buena afinidad con las moléculas con cargas negativas provenientes del extracto de *Rubus glaucus*. Estos resultados nos muestran que el aumento en la adsorción y en la degradación fotocatalítica del MO son mucho mejores en comparación con el SnO₂, debido a que el extracto actúa como fotosensibilizador [201],

[202]. Además, se puede observar que el porcentaje de degradación aumenta cuando se utiliza una mayor cantidad de extracto durante su síntesis ($\text{SnO}_2\text{-R30}$) presentando la mejor actividad fotocatalítica. Esto confirma que la presencia del extracto tiene un efecto significativo en el rendimiento fotocatalítico del SnO_2 en la degradación de MO bajo luz solar [203], [204].

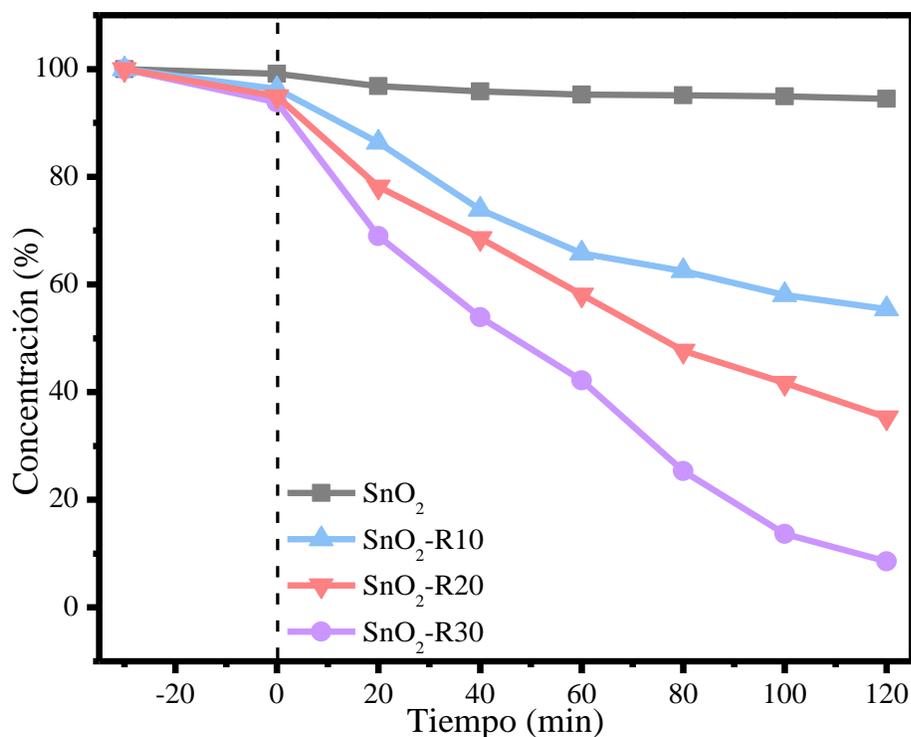


Figura 4.17. Degradación fotocatalítica solar de MO utilizando las NPs de SnO_2 puro y modificado con extracto de *Rubus glaucus*.

En la Figura 4.18 se muestra la degradación fotocatalítica de RhB bajo la luz solar para SnO_2 , $\text{SnO}_2\text{-R10}$, $\text{SnO}_2\text{-R20}$, y $\text{SnO}_2\text{-R30}$. De manera similar a lo observado con el MB y MO, para las NPs de SnO_2 durante los primeros 30 min en ausencia de luz UV, no se observó adsorción inicial debido a que no hay interacciones entre el fotocatalizador y las moléculas de colorante RhB [50]. Cuando el SnO_2 es irradiado con luz UV se observa una degradación fotocatalítica de RhB del 5.5 % a los 120 min, lo cual se atribuye a que las NPs de SnO_2 solo se puede activar con luz UV y la radiación solar solo contiene el 5 % de luz UV [196]. En cambio, para las NPs de $\text{SnO}_2\text{-R10}$, $\text{SnO}_2\text{-R20}$, y $\text{SnO}_2\text{-R30}$ se observa una adsorción inicial del 5.8 %, 9.6 % y 17.9 % y una degradación fotocatalítica alrededor de 53.9 %, 64.8 % y 95.8 % para el RhB en 120 min

La adsorción inicial observada para SnO₂-R10, SnO₂-R20, y SnO₂-R30 se debe a que de igual manera que el MB el colorante RhB es una molécula catiónica, por lo que tiene buena afinidad con las moléculas orgánicas del extracto. Estos resultados nos muestran que el aumento en la adsorción y en la degradación fotocatalítica del MB son mucho mejores en comparación con el SnO₂, debido a que el extracto actúa como fotosensibilizador [201], [202]. Además, se puede observar que el porcentaje de degradación aumenta cuando se utiliza una mayor cantidad de extracto durante su síntesis (SnO₂-R30) presentando la mejor actividad fotocatalítica. Esto confirma que la presencia del extracto tiene un efecto significativo en el desempeño fotocatalítico del SnO₂ bajo luz solar [203], [204].

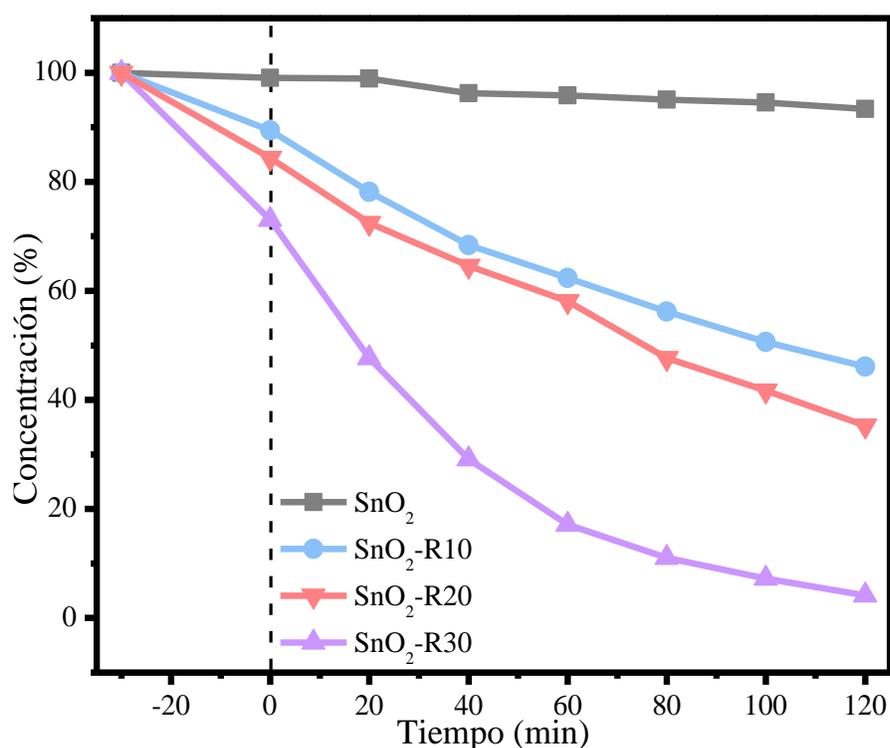


Figura 4.18. Degradación fotocatalítica solar de RhB utilizando las NPs de SnO₂ puro y modificadas con extracto de *Rubus glaucus*.

Los resultados de los experimentos de degradación fotocatalítica bajo luz solar utilizando las NPs de SnO₂, así como las constantes de velocidad de degradación se muestran resumidos en la Tabla 4.4. Comparando el desempeño de los fotocatalizadores en la degradación de los tres colorantes, podemos observar que las NPs de SnO₂ tuvieron la menor eficiencia fotocatalítica en la degradación de MO. Esta disminución del rendimiento se puede atribuir

a una baja adsorción inicial debido a la naturaleza aniónica del colorante MO, el cual no presenta afinidad con las moléculas del extracto, disminuyendo la eficiencia fotocatalítica en comparación con lo observado para MB y RhB, los cuales son moléculas catiónicas [195]. En general, los valores obtenidos demuestran que las NPs de SnO₂ obtenidas mediante síntesis verde tienen una mayor adsorción y una alta eficiencia fotocatalítica en comparación con las NPs de SnO₂ puras. Por otro lado, los valores de la constante de degradación (k) para el SnO₂ fueron de 0.0013, 0.002, y 0.0004 correspondientes al MB, MO y RhB, respectivamente (Tabla 4.4), donde se puede observar que las NPs de SnO₂ por síntesis verde presentan un valor más alto que el SnO₂ puro. En particular, la muestra SnO₂-R30 presenta un valor de k de hasta 23, 10 y 56 veces mayor en comparación con el SnO₂ puro para la degradación de MB, MO y RhB bajo luz solar, respectivamente. Estos resultados se pueden atribuir principalmente a la presencia de moléculas orgánicas de extracto, las cuales se encuentran funcionalizadas a la superficie del semiconductor. Estas moléculas actúan como adsorbentes, reduciendo así la distancia entre el colorante y la superficie de las NPs, lo cual es uno de los principales requisitos para mejorar la eficiencia fotocatalítica [189], [196], [197], además de actuar como un fotosensibilizador, lo que les permite absorber la luz visible proveniente del sol [205].

Tabla 4.4. Degradación fotocatalítica bajo irradiación solar para las NPs de de SnO₂ puro y SnO₂ modificado con extracto de *Rubus glaucus* bajo luz solar.

| Muestra | Degradación a los 120 min (%) | | | Constantes de degradación k (min ⁻¹) | | |
|-----------------------|-------------------------------|------|------|--|--------|--------|
| | MB | MO | RhB | MB | MO | RhB |
| SnO ₂ | 6.6 | 5.3 | 5.5 | 0.0013 | 0.002 | 0.0004 |
| SnO ₂ -R10 | 42.4 | 44.5 | 53.9 | 0.0044 | 0.0041 | 0.005 |
| SnO ₂ -R20 | 53.9 | 65.6 | 64.8 | 0.0055 | 0.0076 | 0.0068 |
| SnO ₂ -R30 | 96.0 | 91.4 | 95.8 | 0.0303 | 0.0196 | 0.0223 |

La Tabla 4.5 muestra una comparativa del desempeño de NPs de SnO₂ obtenidas por síntesis verde en la degradación de colorantes bajo luz UV, donde podemos observar que las NPs obtenidas en este trabajo presentan excelente actividad fotocatalítica comparadas con lo que ha sido reportado en la literatura.

Tabla 4.5. Síntesis verde de SnO₂ aplicadas en la degradación fotocatalítica de diferentes colorantes bajo luz solar.

| Extracto | Colorante | Degradación (%) | Tiempo de degradación (min) | Año | Referencia |
|-----------------------------|-----------|-----------------|-----------------------------|------|--------------|
| <i>Rubus glaucus</i> | MB | 96.25 | 120 | 2023 | Este trabajo |
| <i>Rubus glaucus</i> | MO | 91.46 | 120 | 2023 | Este trabajo |
| <i>Rubus glaucus</i> | RhB | 95.84 | 120 | 2023 | Este trabajo |
| <i>Tinospora cordifolia</i> | RhB | 68.2 | 120 | 2022 | [206] |
| <i>Citrus paradisi</i> | MB | 46 | 120 | 2021 | [207] |
| <i>Magnifera indica</i> | MB | 25 | 120 | 2021 | [208] |

4.2.3 Mecanismo de degradación

Tomando en cuenta los resultados obtenidos anteriormente, se ha propuesto un mecanismo de degradación de colorantes (MB, MO y RhB) mediante NPs de SnO₂ bajo irradiación con luz UV y solar (ver Figura 4.19). El aumento en la degradación fotocatalítica de los colorantes se atribuye principalmente a los diferentes roles (absorbente y fotosensibilizador) que desempeña el extracto de *Rubus glaucus* en las NPs de SnO₂.

Primero, el colorante se adsorbe en grandes cantidades sobre la superficie del SnO₂ a través del extracto de *Rubus glaucus*. La excelente capacidad de adsorción del extracto se atribuye a la adsorción química originada por las interacciones electrostáticas entre las cargas positivas del colorante y las cargas negativas del extracto [209]. El proceso de adsorción aumenta la concentración del colorante sobre el extracto, generando una cercanía a la superficie fotocatalítica de SnO₂ y el colorante, lo cual es un requisito muy importante para aumentar la actividad fotocatalítica.

Cuando las NPs de SnO₂ se irradian con luz UV, los electrones de la banda de valencia (VB) entran en un estado excitado y se desplazan hacia la banda de conducción (CB) del SnO₂, generando un hueco (h⁺) en la VB y electrones fotogenerados (e⁻) en la CB (ver Ec. 1). Los electrones fotogenerados que se encuentran en la CB foto-reducen el oxígeno (O₂) diluido en el agua, produciendo radicales superóxidos (O₂^{•-}) (ver Ec. 2). Los cuales son altamente reactivos y pueden formar radicales hidroxilos (OH[•]) al interactuar con H₂O (ver Ec. 3). Simultáneamente, los huecos (h⁺) que se encuentran en el VB foto-oxidan las moléculas de H₂O para producir más OH[•] (ver Ec. 4). Finalmente, estos radicales reaccionan con los colorantes produciendo productos no tóxicos como H₂O, CO₂ y otras especies (ver Ec. 5 y 6)

[210]. Las principales reacciones del mecanismo fotocatalítico se resumen en las siguientes ecuaciones:

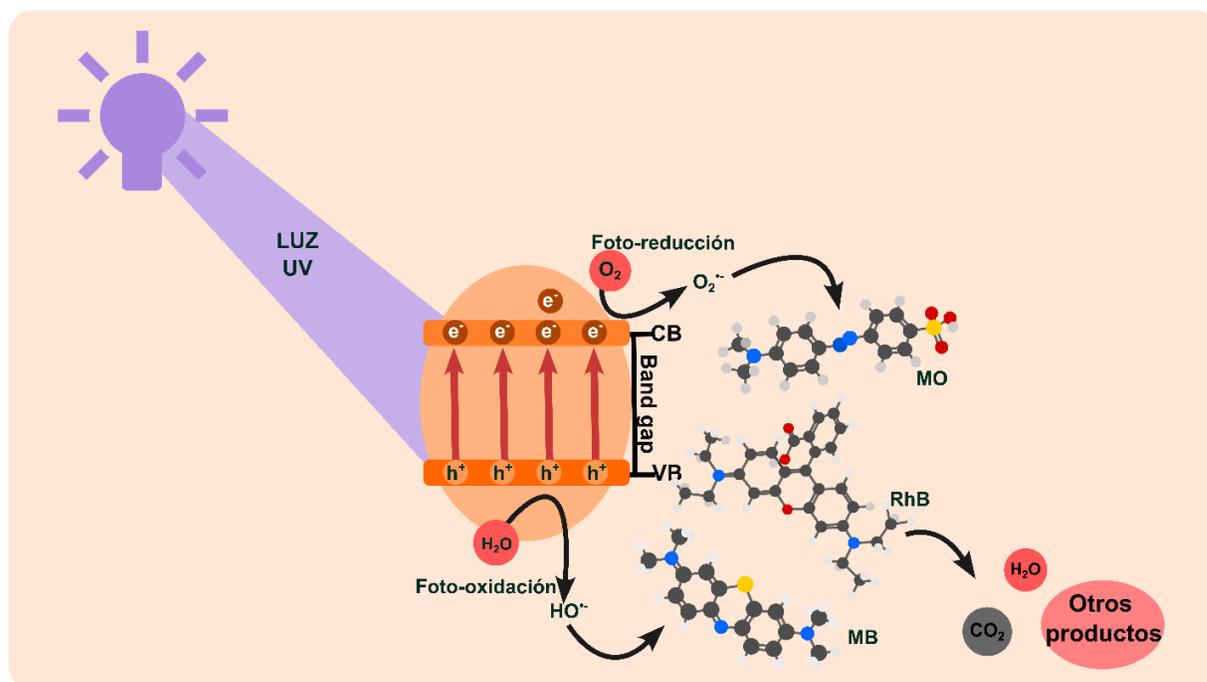
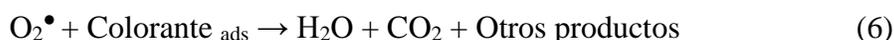
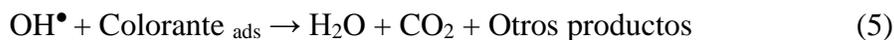


Figura 4.19. Mecanismo de degradación de colorantes bajo irradiación UV para las NPs de SnO₂ modificadas con extracto de *Rubus glaucus*.

Cuando las NPs de SnO₂ se irradian con luz solar, ocurren simultáneamente dos tipos de respuestas fotocatalíticas (Figura 4.20). La primera respuesta se lleva a cabo mediante luz UV en la superficie del SnO₂, la cual ya ha sido descrita anteriormente (ver Figura 4.19). Sin embargo, esta respuesta no es tan significativa en la degradación fotocatalítica solar de colorantes, debido a que la radiación UV se compone únicamente del 5 % del total de la luz solar. La segunda respuesta se lleva a cabo mediante luz visible en las antocianinas del

extracto de *Rubus glaucus* actuando como un fotosensibilizador, lo que genera que los electrones se exciten desde el orbital molecular ocupado más alto (HOMO) hasta el orbital molecular desocupado más bajo (LUMO) de las antocianinas presentes en el extracto (ver Ec. 7). Posteriormente, los electrones que se encuentran en el LUMO se inyectan en la CB del SnO₂ (ver Ec. 8) [211]. Los electrones fotogenerados que se encuentran en la CB foto-reducen el oxígeno (O₂) diluido en el agua, produciendo radicales superóxidos (O₂^{•-}) (ver Ec. 2). Los cuales son altamente reactivos y pueden formar radicales hidroxilos (OH[•]) al interactuar con H₂O (ver Ec. 3). Finalmente, estos radicales reaccionan con los colorantes produciendo productos no tóxicos como H₂O, CO₂ y otras especies (ver Ec. 5 y 6) [210]. Las principales reacciones del mecanismo fotocatalítico se resumen en las siguientes ecuaciones:

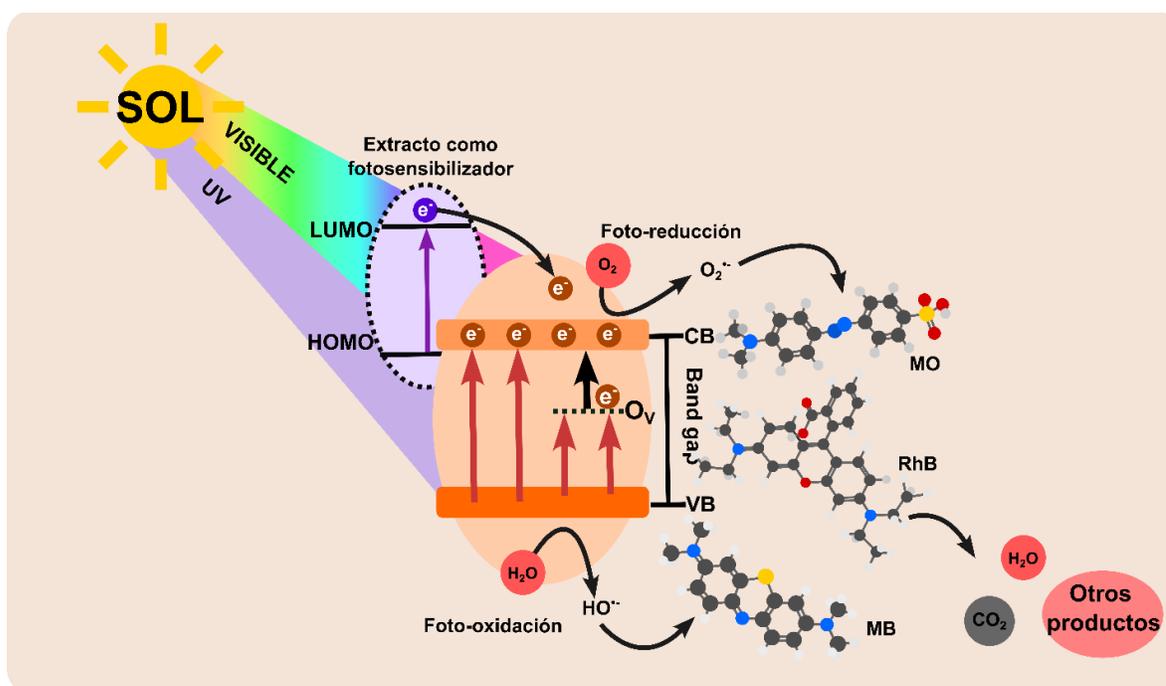
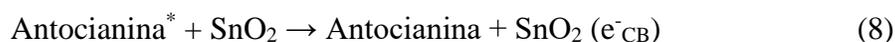


Figura 4.20. Mecanismo de degradación de colorantes bajo irradiación solar para las NPs de SnO₂ modificadas con extracto de *Rubus glaucus*.

4.3 Óxido de Zinc (ZnO)

4.3.1 Caracterización

4.3.1.1 Espectroscopía de Infrarrojo (FTIR)

En la Figura 4.21 se pueden observar los espectros FTIR de ZnO, ZnO-R3, ZnO-R5 y ZnO-R8. En el espectro FTIR de ZnO se observa la presencia de una banda a 613 cm^{-1} , la cual es característica de las vibraciones del enlace Zn-O, lo que nos indica que se ha obtenido el ZnO [212]. Para el espectro FTIR de ZnO-R3 se observa una banda a los 600 cm^{-1} , la cual corresponde al enlace Zn-O. Además, se observa la presencia de unas bandas a 3276 cm^{-1} , 1647 cm^{-1} , 1442 cm^{-1} , 1362 cm^{-1} , 1122 cm^{-1} y 1024 cm^{-1} , las cuales corresponden a las vibraciones de estiramiento del enlace OH, enlaces C=C de los anillos aromáticos, grupos OH de los polifenoles, y enlaces C-O-C. Estos resultados concuerdan con los reportados en la literatura para el extracto de *Rubus glaucus* [33]. La presencia de las bandas antes mencionadas confirman la síntesis del ZnO utilizando el extracto de *Rubus glaucus* [162], [163], así como la presencia de compuestos orgánicos residuales tras la calcinación. Por otra parte, en los espectros FTIR del ZnO-R5 y ZnO-R8 se observan las mismas bandas que las mencionadas para el espectro FTIR ZnO-R3, pero con un ligero aumento en la intensidad relativa de las bandas asociadas a los grupos funcionales del extracto a medida que aumenta la concentración, esto nos indica que una mayor cantidad de compuestos orgánicos residuales han quedado en la superficie del ZnO [213].

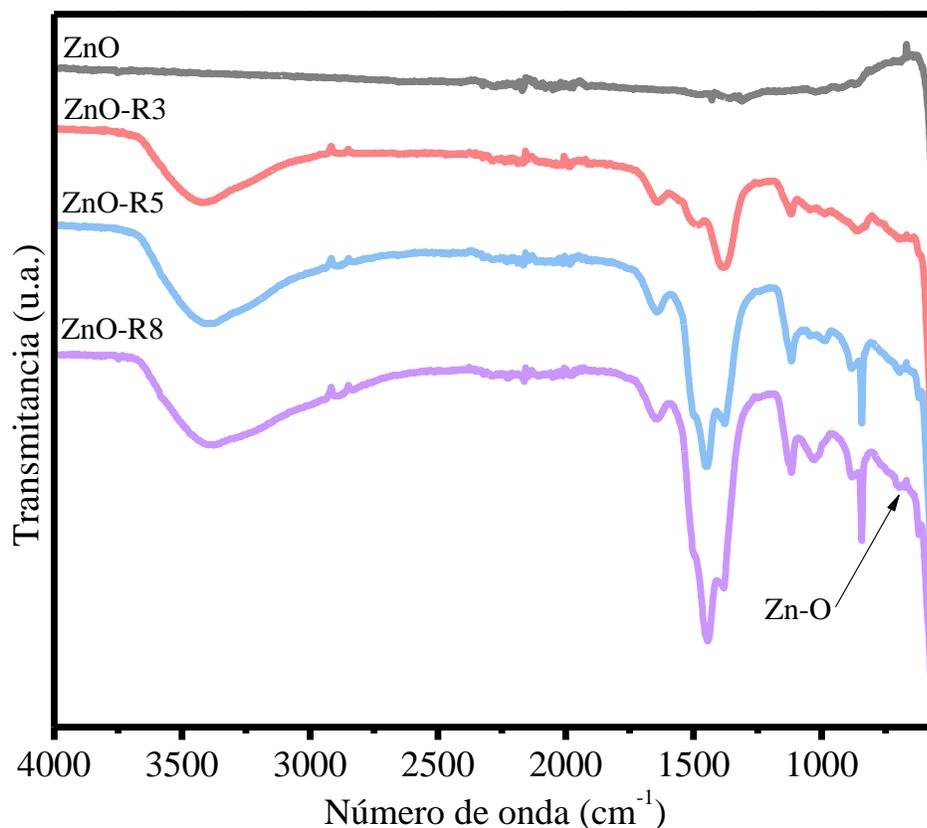


Figura 4.21. Espectro FTIR de las NPs de ZnO puro y ZnO modificado con extracto de *Rubus glaucus*.

4.3.1.2 Análisis Termogravimétrico (TGA)

En la Figura 4.22 se muestran los termogramas del ZnO, ZnO-R3, ZnO-R5 y ZnO-R8. En el termograma del ZnO se observa que la pérdida total es menor al 1 % indicando que el material es extremadamente estable a altas temperaturas. Para el termograma ZnO-R3, se observa una primera pérdida de peso alrededor de los 100 °C, la cual está asociada a la evaporación del agua adsorbida. La segunda pérdida de peso ocurre en el rango de 340 a 500 °C, la cual puede atribuirse a la descomposición de las moléculas orgánicas de *Rubus glaucus* que aún se encuentran presentes en el material, pero en una muy pequeña cantidad [30]. Mientras que para los termogramas ZnO-R5 y ZnO-R8 se observa las mismas pérdidas que para la muestra ZnO-R3. Cabe señalar que la pérdida de peso total de las tres muestras de ZnO obtenidas por síntesis verde es inferior al 1 %, lo que indica que la cantidad de extracto se puede despreciar y que las NPs obtenidas tienen una alta pureza y una excelente estabilidad térmica [214].

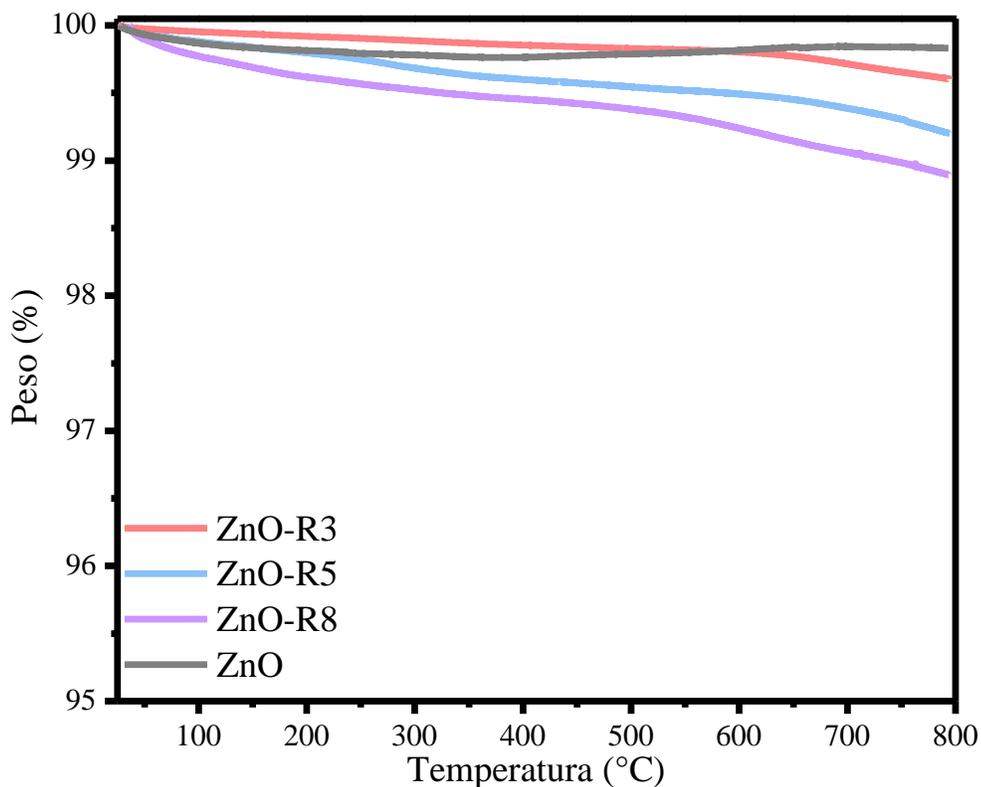


Figura 4.22. Termograma de las NPs de ZnO puro y ZnO modificado con extracto de *Rubus glaucus*.

4.3.1.3 Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)

La Figura 4.23 muestra micrografías TEM de ZnO, ZnO-R3, ZnO-R5 y ZnO-R8. En la micrografía TEM del ZnO (Figura 4.23a) se observan NPs aglomeradas con forma esférica y con un tamaño promedio alrededor de 49 nm. Mientras que para las micrografías TEM del ZnO-R3, ZnO-R5 y ZnO-R8 (Figura 4.23c,e,g) se observan NPs aglomeradas con una forma esférica y un tamaño promedio alrededor de 43 nm, 39 nm y 28 nm, respectivamente. Estos resultados nos indican que la cantidad de extracto tiene un efecto directo en el tamaño de las NPs obtenidas, es decir, al aumentar la concentración de *Rubus glaucus*, el tamaño de las NPs disminuye. Esto se atribuye a que hay una mayor cantidad de moléculas orgánicas disponibles, las cuales limitan el crecimiento de las NPs durante la síntesis verde [30]. Por otra parte, en la micrografía HRTEM de ZnO (Figura 4.23b), se observa claramente la presencia de planos cristalográficos con distancia interplanar alrededor de 0.253 nm, la cual corresponde al plano 101 del ZnO en su estructura wurtzita [215]. Además, en el inset de la Figura 4.23b se muestra el patrón SAED del ZnO, donde se observa claramente un patrón de

puntos y anillos definidos por la difracción de los planos 101, 110, 100 y 102, los cuales pertenecen a la estructura del ZnO en su fase wurtzita [216]. Estos resultados confirman que se obtuvo de forma exitosa NPs cristalinas de ZnO. Para las micrografías HRTEM de ZnO-R3, ZnO-R5 y ZnO-R8 se observan planos cristalográficos bien definidos con una distancia interplanar alrededor de 0.254 nm, 0.255 nm y 0.253 nm, respectivamente, las cuales coinciden con el plano 101 característico de la fase wurtzita del ZnO. De igual manera, en los patrones SAED de ZnO-R3, ZnO-R5 y ZnO-R8 se observan patrones de puntos y anillos muy bien definidos, los cuales fueron asignados a los planos 101, 110, 100 y 102, los cuales son característicos de la fase wurtzita del ZnO. Estos resultados confirman que se obtuvo de forma exitosa NPs cristalinas de ZnO utilizando el extracto de *Rubus glaucus*.

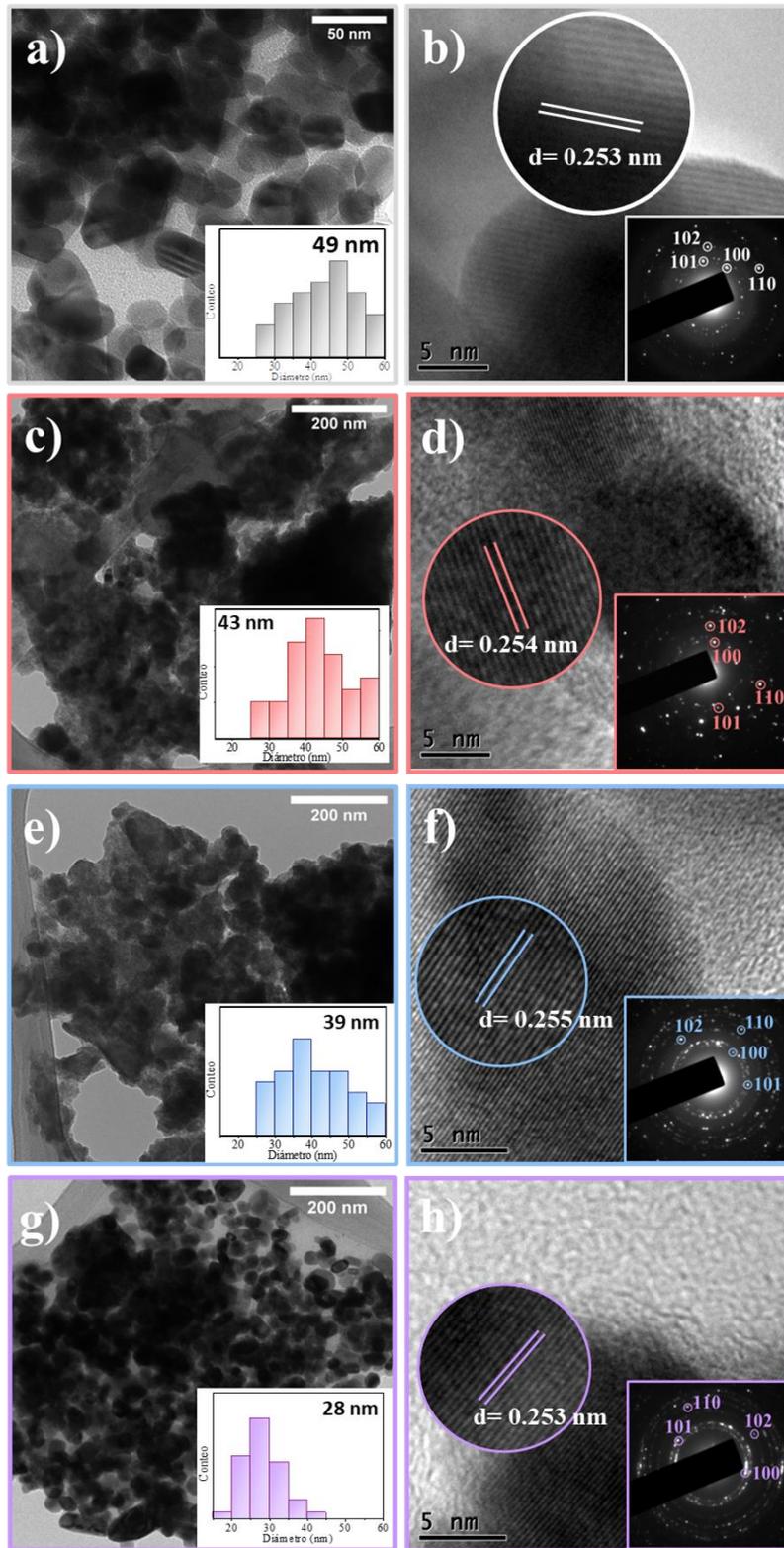


Figura 4.23. Micrografías TEM con distribución de tamaños en inset, y distancia interplanar con patrones de difracción SAED en inset para a,b) ZnO, c,d) ZnO-R3, e,f) ZnO-R5 y g,h) ZnO-R8.

4.3.1.4 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

En la Figura 4.24 se muestran las micrografías SEM y un análisis EDX de las muestras ZnO, ZnO-R3, ZnO-R5 y ZnO-R8. En la micrografía SEM del ZnO se observan morfología globular de nanopartículas aglomeradas de ZnO, similar a lo que ha sido reportado en la literatura [42]. Mientras que para las micrografías SEM de ZnO-R3, ZnO-R5 y ZnO-R8 se observan de manera similar una morfología globular de nanopartículas aglomeradas, lo cual nos indica que el extracto no modifico la morfología. Por otro lado, el análisis EDX del ZnO muestra que contienen los elementos Zn y O, lo cual confirma que el material obtenido es ZnO. Sin embargo, en el análisis EDX de ZnO-R3, ZnO-R5 y ZnO-R8 se observa la presencia de los siguientes elementos: Zn y O, la cual se atribuyen a las NPs de ZnO [43]. Estos resultados confirman la obtención exitosa del ZnO.

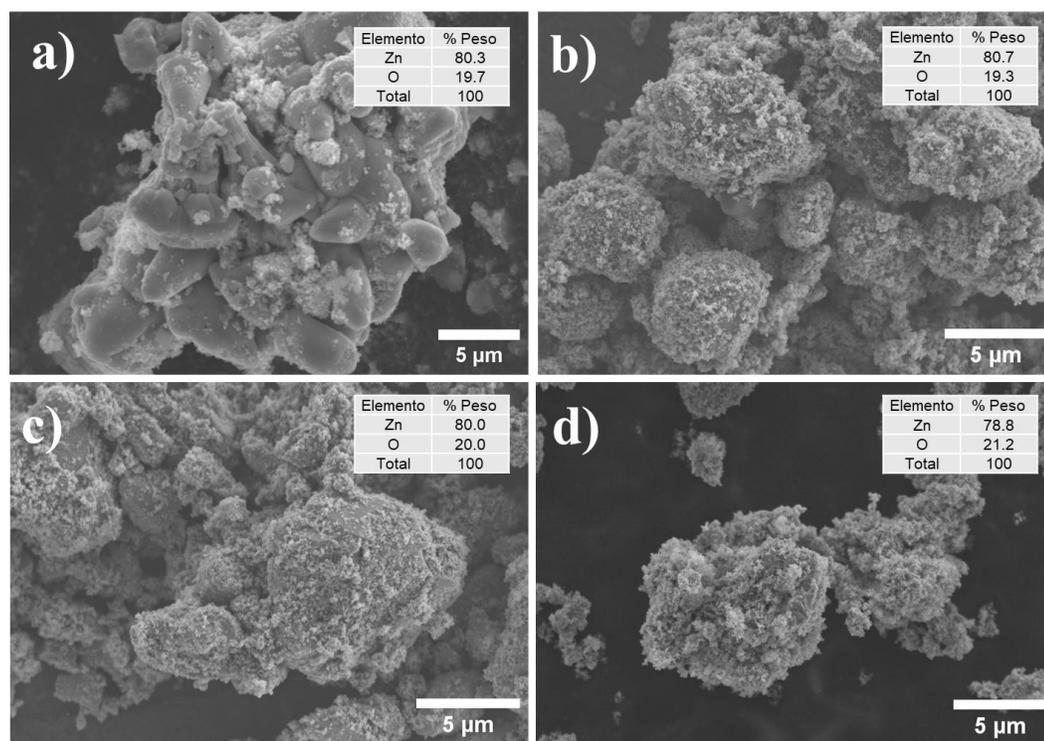


Figura 4.24. Micrografías SEM de a) ZnO, b) ZnO₂-R3, c) ZnO-R5 y d) ZnO-R8 con su composición química EDX en inset.

4.3.1.5 Difracción de rayos X (DRX)

En la Figura 4.25 se muestran los difractogramas de las muestras ZnO, ZnO-R3, ZnO-R5 y ZnO-R8. En el difractograma de ZnO se observa la presencia de picos bien definidos a 31.86° , 34.51° , 36.34° , 47.63° , 56.69° , 62.95° y 68.1° , los cuales están asociados con los planos (100), (002), (101), (102), (110), (103) y (112), respectivamente. Esto nos indica que se obtuvieron nanopartículas de ZnO totalmente cristalinas con una estructura hexagonal en fase wurtzita, según la tarjeta JCPDS no. 36-1451 [217]. Además, no se observa la presencia de otras fases, lo que nos indica que el material es puro [218]. Por otra parte, para los difractogramas de ZnO-R3, ZnO-R5 y ZnO-R8 se observan los mismos picos antes mencionados, lo que indica que todas las muestras son ZnO cristalino en fase hexagonal wurtzita y libres de impurezas. Estos resultados nos indica que el extracto no modifico la estructura cristalina del ZnO durante su síntesis.

Por otro lado, se calculó el tamaño de cristalita utilizando la ecuación de Debye-Scherrer [219]. El tamaño promedio de cristalita para el ZnO fue de 46 nm, este valor es muy similar a lo reportado en la literatura [220]. Mientras que los tamaños promedio de cristalita para ZnO-R3, ZnO-R5 y ZnO-R8 fueron de 42 nm, 37 nm y 26 nm, respectivamente. Además, se observa una disminución en el tamaño de cristalita en comparación con la muestra ZnO, esto se atribuye a las biomoléculas del extracto que actúan como agentes quelantes, lo que limita el crecimiento de los cristales durante la formación de las NPs [221].

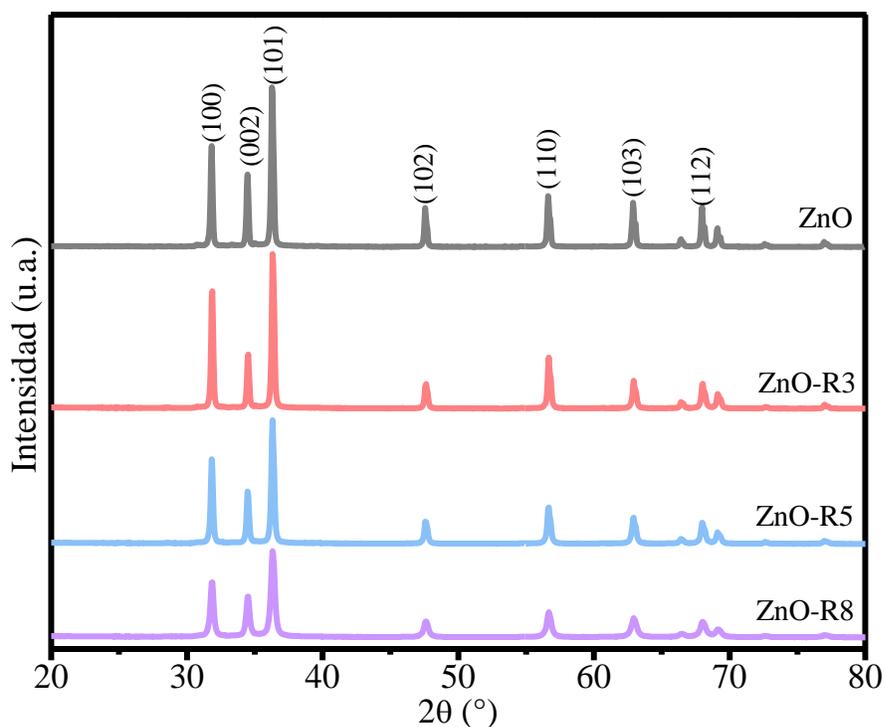


Figura 4.25. Patrones DRX de las NPs de ZnO puro y ZnO modificado con extracto de *Rubus glaucus*.

4.3.1.6 Espectroscopía Raman

En la Figura 4.26 se muestran los espectros Raman del ZnO, ZnO-R3, ZnO-R5 y ZnO-R8. En el espectro Raman de ZnO se observa la presencia de un pico a 332 cm^{-1} , que es característico del proceso multifotónico del modo $E_{2H}-E_{2L}$ (E_{2LOW}). El segundo pico ubicado a los 386 cm^{-1} se atribuye al modo de fonón $A_{1(TO)}$, que está asociado con las vacancias de oxígeno o átomos de zinc intersticiales. Finalmente, el pico ubicado en 443 cm^{-1} corresponde al modo vibratorio E_{2HIGH} característico de la fase wurtzita del ZnO [213], lo que confirma que hemos obtenido ZnO. Mientras que para los espectros Raman del ZnO-R3, ZnO-R5 y ZnO-R8 se observa un pico característico a 443 cm^{-1} , el cual es característico del ZnO en su fase wurtzita hexagonal. Sin embargo, se puede también observar que la intensidad relativa de estos picos disminuye a medida que aumenta la cantidad del extracto, lo cual se atribuye a un mayor desorden en el arreglo cristalográfico debido a defectos en la red causados por el extracto [222]. Cabe mencionar que para la muestra ZnO se observa una mayor intensidad y nitidez en comparación con el resto de las muestras, lo que nos indica su naturaleza cristalina [222]. Estos resultados son consistentes con lo mostrado en los resultados de DRX.

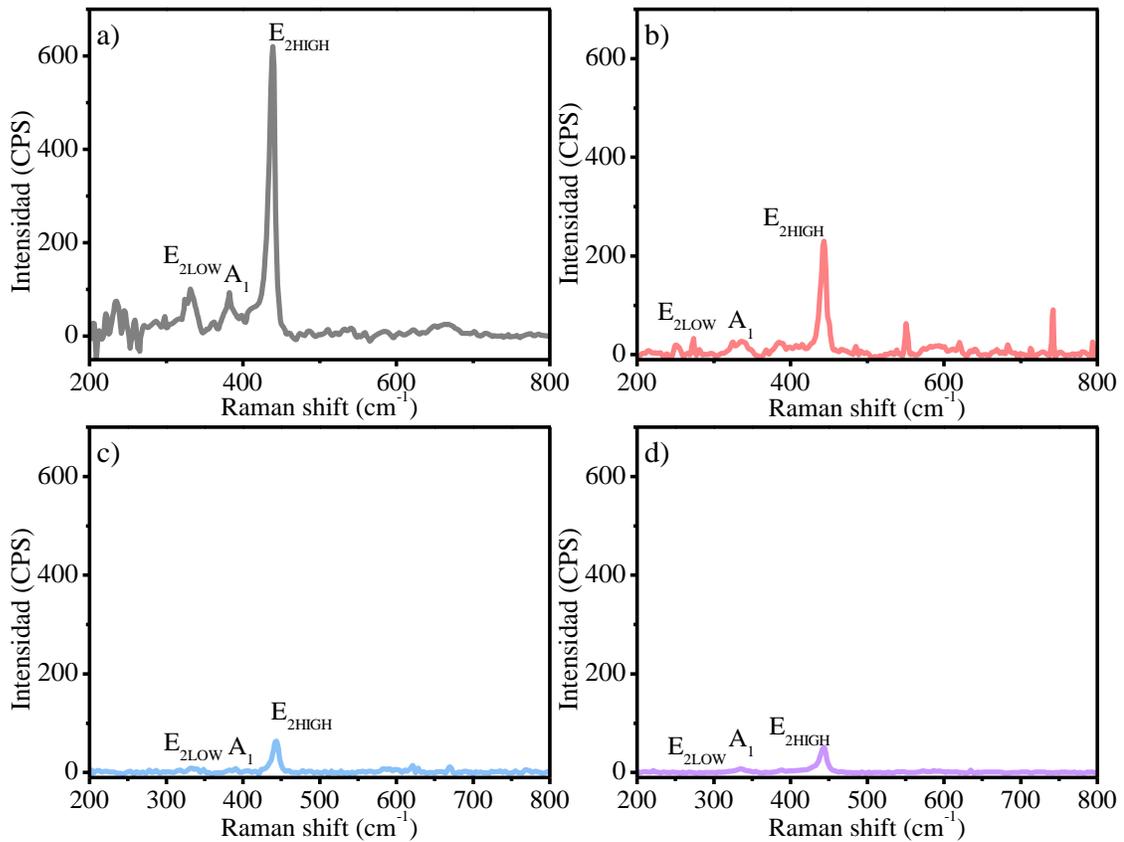


Figura 4.26. Espectros de Raman de las NPs de ZnO puro y ZnO modificado con extracto de *Rubus glaucus*.

4.3.1.7 Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)

En la Figura 4.27 se muestran los espectros XPS del ZnO, ZnO-R3, ZnO-R5 y ZnO-R8. En el espectro XPS del ZnO se observa la presencia del pico principal del Zn2p y O1s a 1043 eV y 1020 eV, respectivamente, los cuales son característicos del ZnO. Mientras que los espectros XPS del ZnO-R3, ZnO-R5 y ZnO-R8, se observaron los picos principales de Zn2p y O1s, lo que confirma la síntesis de ZnO [223]. Además, para las tres muestras se observó el pico principal de C1s, el cual es atribuido al carbono residual de las moléculas orgánicas presentes en el extracto de *Rubus glaucus* [224]. Este resultado coincide con los resultados observados en el FTIR, el cual muestra la presencia de grupos funcionales que contienen carbono.

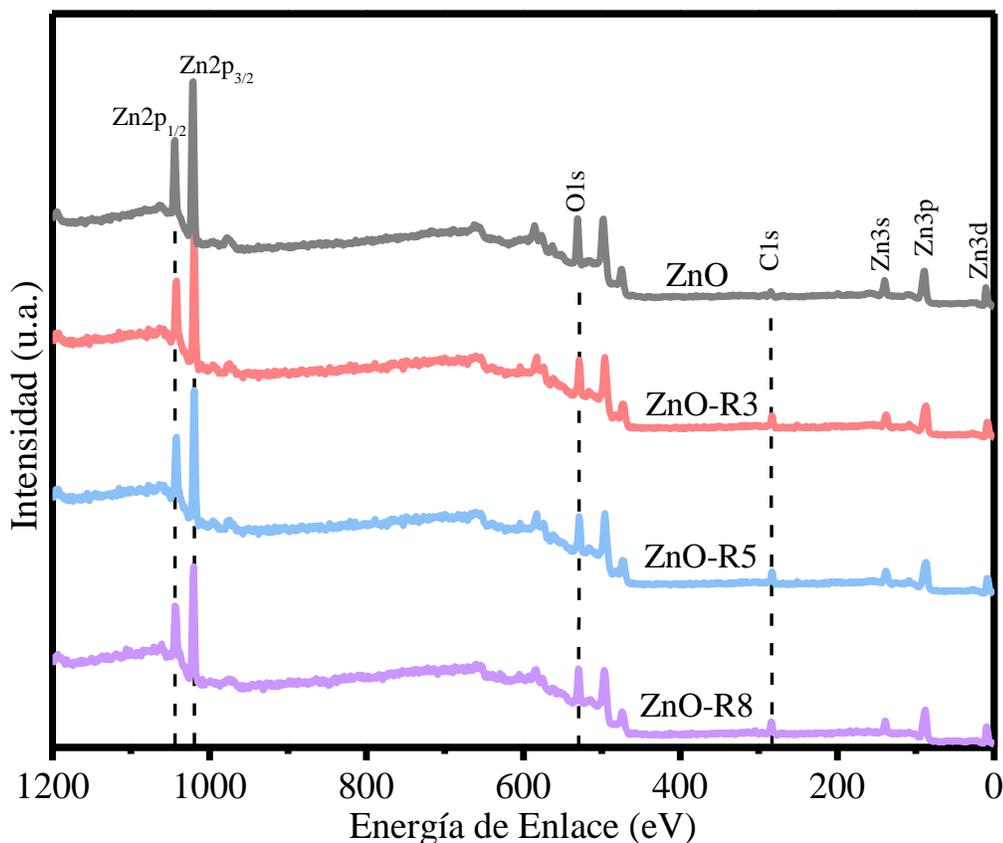


Figura 4.27. Espectro general XPS para las NPs de ZnO puro y ZnO modificado con extracto de *Rubus glaucus*.

En la Figura 4.28 se muestran los picos principales de alta resolución del Zn2p y O1s de los espectros XPS del ZnO-R3, ZnO-R5 y ZnO-R8. En el espectro XPS del ZnO (Figura 4.28a) se deconvolucionó el pico principal de Zn2p, donde se observa una sola componente con su doblete característico (Zn2p_{1/2} y Zn2p_{3/2}) en las posiciones 1043 eV y 1020 eV, respectivamente. La diferencia de energía es de 23 eV entre ambos picos, el cual corresponde a especies de Zn²⁺ lo que nos confirma que el material es ZnO y está libre de impurezas. Cabe mencionar que esto es consistente con lo reportado en la literatura [225]. se deconvolucionó el pico principal Zn2p, donde se observa la misma componente que para la muestra ZnO, esto nos indica que la presencia del extracto durante la síntesis verde no afectó químicamente la formación del material. Por otra parte, en la Figura 4.28b se muestran la deconvolución del pico principal del O1s para todas las muestras de ZnO, donde se observan dos componentes. La primera, se observa a 528.2 eV, y corresponde al oxígeno presente en la red del ZnO. La segunda, se observa a 529.7 eV y está asociada a las vacancias de oxígeno [226].

Además se observa que la cantidad relativa de vacancias de oxígeno aumenta con la cantidad de *Rubus glaucus* utilizada para la síntesis verde del ZnO, lo que sugiere que los defectos estructurales resultan de la oxidación de los compuestos orgánicos del extracto durante la calcinación [227].

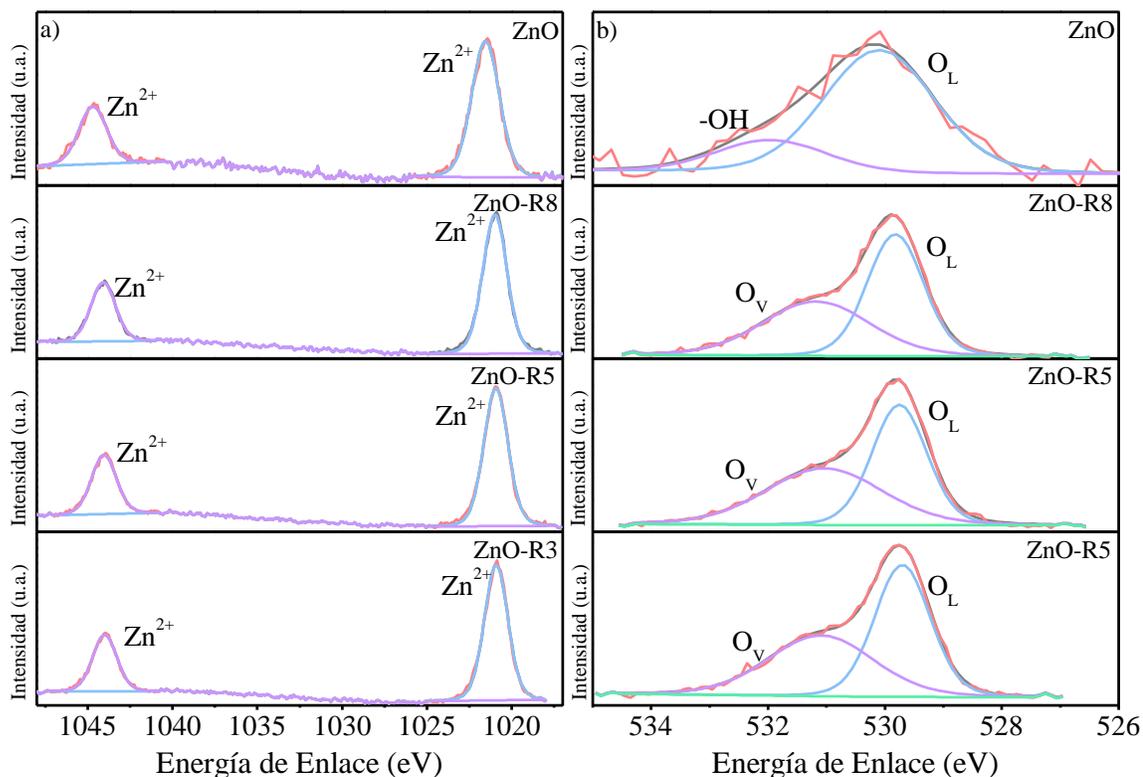


Figura 4.28. Deconvolución de los picos Zn2p (a) y O1s (b) de las NPs de ZnO puro y ZnO modificado con extracto de *Rubus glaucus*.

4.3.1.8 Espectroscopía UV-Vis y cálculo del band gap

La Figura 4.29 muestra los espectros UV-vis para ZnO, ZnO-R3, ZnO-R5 y ZnO-R8. En el espectro para ZnO podemos observar una banda entre 350-400 nm, la cual está asociada a la resonancia del plasmón superficial característica del ZnO y coincide con valores reportados previamente por otros trabajos [228]. Mientras que los espectros UV-vis de ZnO-R3, ZnO-R5 y ZnO-R8 todos presentan esta misma banda. Estos resultados, en conjunto con las otras técnicas de caracterización, confirman la obtención de ZnO. Además, las bandas estrechas y bien definidas son características de partículas con dimensiones nanométricas y buena distribución de tamaño [229].

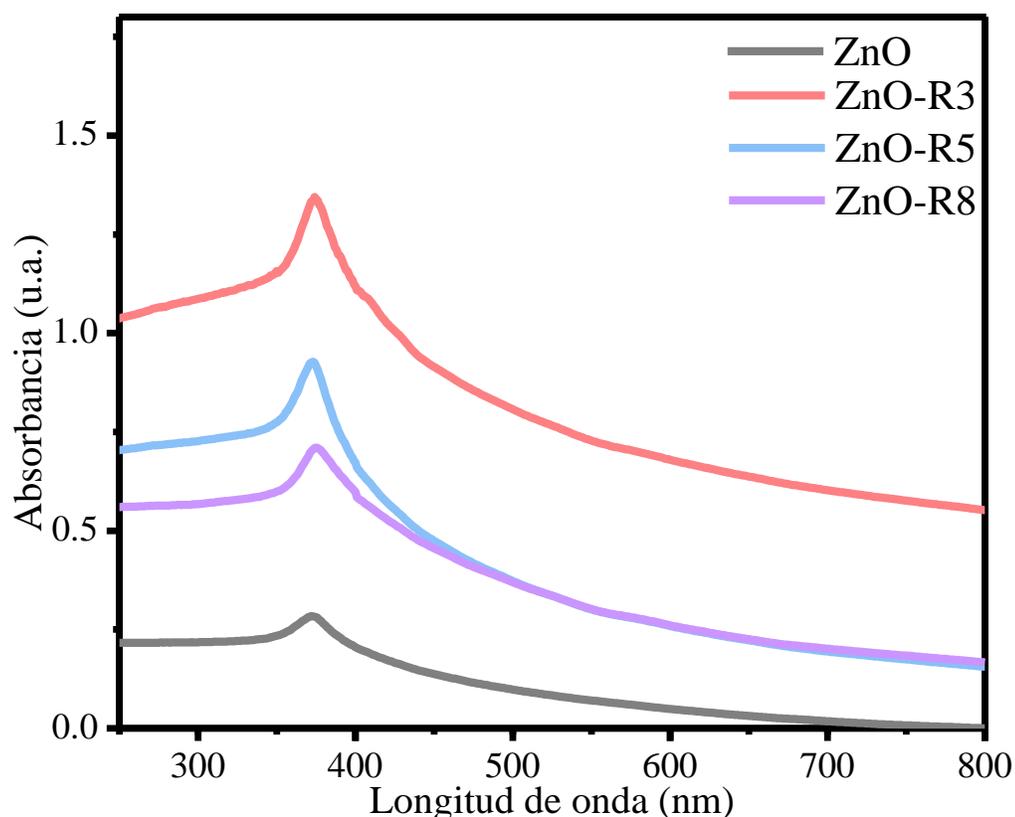


Figura 4.29. Espectros UV-vis de las NPs de ZnO puro y ZnO modificado con extracto de *Rubus glaucus*. Los espectros de absorción UV-vis también se utilizaron para calcular el valor de band gap para las muestras de acuerdo con el modelo Tauc [190]. En la Figura 4.30 se muestran los diagramas de Tauc para las muestras ZnO, ZnO-R3, ZnO-R5 y ZnO-R8. En el diagrama Tauc del ZnO, el valor de band gap calculado fue alrededor de 3.0 eV, el cual se encuentra dentro del rango de valores previamente reportados en la literatura para NPs de ZnO [230]. Mientras que en los diagramas de Tauc de ZnO-R3, ZnO-R5 y ZnO-R8 se obtuvieron valores de 2.88 eV, 2.73 eV y 2.54 eV, respectivamente. Podemos observar que hubo una disminución significativa en el valor de band gap comparado con el ZnO puro (3.0 eV). Esta diferencia en el valor de band gap puede estar relacionada con el confinamiento cuántico causado por la reducción de tamaño observada en los resultados de TEM [180], así como con la presencia de vacantes de oxígeno que quedan durante la calcinación del material orgánico del extracto, lo cual se ha reportado que causa disminución del band gap [136], [231]. Además, existe una relación entre la cantidad de extracto utilizado durante la síntesis verde del ZnO y el valor de band gap, es decir, a medida que aumenta cantidad de extracto, menor es el valor de band

gap, lo que significa que la cantidad de extracto usada durante la síntesis influye fuertemente en las propiedades ópticas del material.

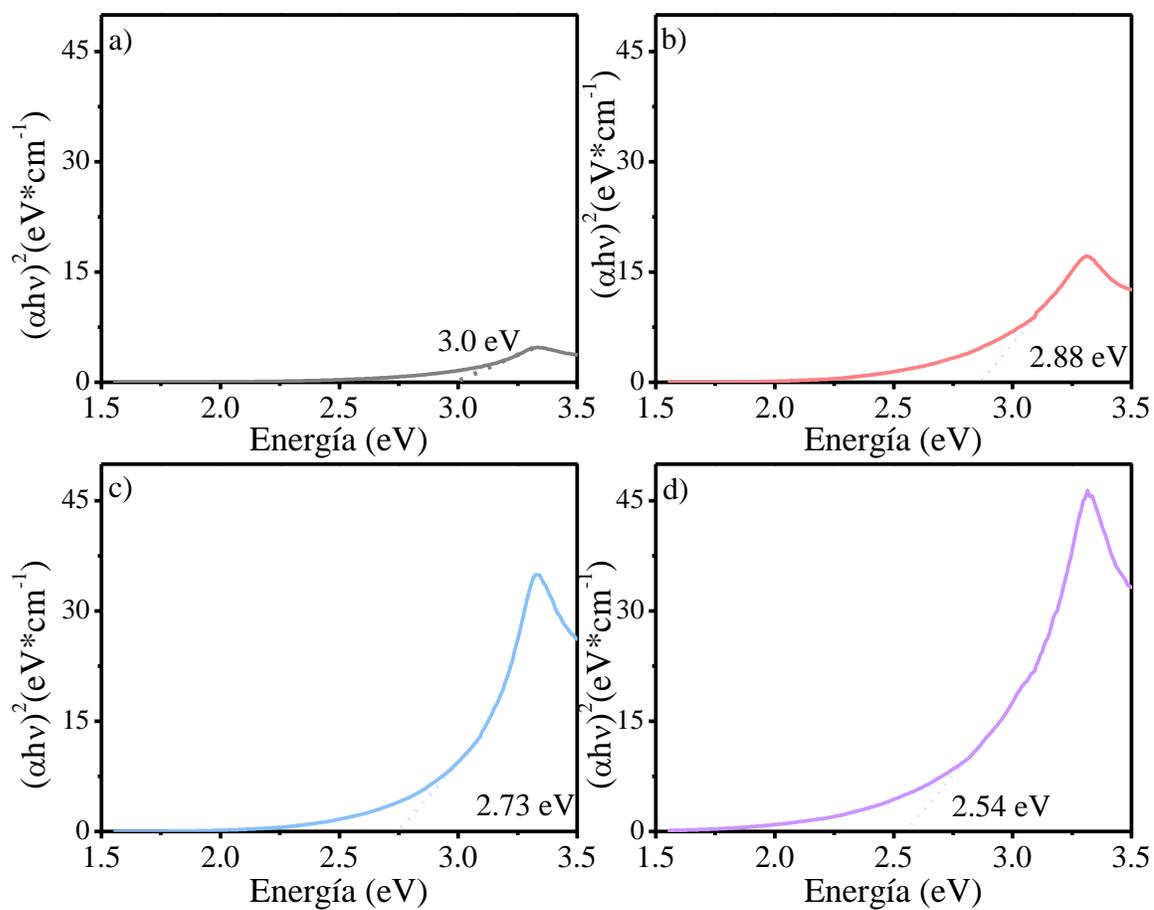


Figura 4.30. Gráficas de Tauc y valores de band gap de a) ZnO, b) ZnO-R3, c) ZnO-R5 y d) ZnO-R8.

4.3.2 Actividad fotocatalítica del ZnO

4.3.2.1 Irradiación UV

Se estudió la actividad fotocatalítica de las NPs de ZnO obtenidas mediante la degradación de diferentes colorantes bajo irradiación UV. La Figura 4.31 muestra la degradación fotocatalítica de MB bajo luz UV para las muestras ZnO, ZnO-R3, ZnO-R5 y ZnO-R8. Para las NPs de ZnO durante los primeros 30 min en ausencia de luz UV, no se observa adsorción inicial debido a que no existen ninguna interacción entre el fotocatalizador y las moléculas de colorante MB [232]. Cuando el ZnO es irradiado con luz UV se observa una degradación fotocatalítica de MB del 53.4 % en 120 min, esto se atribuye a que el band gap de ZnO le permite absorber la luz UV. En cambio, las muestras ZnO-R3, ZnO-R5 y ZnO-R8 muestran pequeño porcentaje de adsorción inicial en un rango del 4 al 9 %, y una degradación de alrededor del 97.4 %, 98.5 % y 99.9 % del MB en 120 min, respectivamente. La adsorción inicial observada para ZnO-R3, ZnO-R5 y ZnO-R8 se puede atribuir a la presencia de las vacancias de oxígeno observadas en los resultados de XPS [233]. Además, se puede observar un aumento en el porcentaje de degradación fotocatalítica cuando se utilizan una mayor cantidad de extracto durante su síntesis (ZnO-R8) debido a que las vacancias de oxígeno retardan la recombinación del par electrón hueco. Esto confirma que la cantidad de extracto utilizado durante la síntesis tiene un efecto significativo en el rendimiento fotocatalítico del ZnO para la degradación del MB.

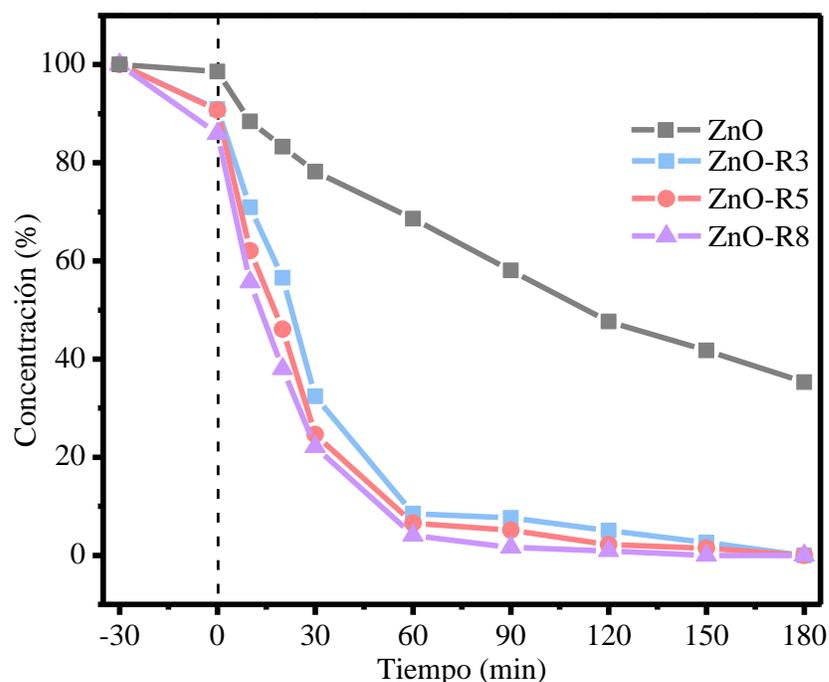


Figura 4.31. Degradación fotocatalítica de MB bajo irradiación UV para las NPs de ZnO puro y ZnO modificado con extracto de *Rubus glaucus*.

En la Figura 4.32 se muestra la degradación fotocatalítica de MO bajo irradiación UV para ZnO, ZnO-R3, ZnO-R5 y ZnO-R8. Similar a lo observado en la degradación de MB, para las NPs de ZnO durante los primeros 30 min en ausencia de luz UV, no se observa adsorción inicial debido a la falta de interacciones entre el fotocatalizador y el colorante MO [232]. Cuando el ZnO es irradiado con luz UV se observa una degradación fotocatalítica de 21.1 % en 120 min, lo cual se atribuye a que el band gap del ZnO le permite absorber la luz UV. Mientras que para las muestras ZnO-R3, ZnO-R5 y ZnO-R8 no se observa ninguna adsorción inicial, pero si una degradación fotocatalítica del MO alrededor de 70.0 %, 93.9 % y 98.9 % en 120 min, respectivamente. La disminución en la adsorción inicial comparada con lo observado para MB se debe a que el MO no tiene ninguna afinidad con las NPs de ZnO. Además, se puede observar un aumento la degradación fotocatalítica cuando se utilizan una mayor cantidad de extracto durante su síntesis (ZnO-R8). Esto se debe a que el uso del extracto durante la síntesis genera una gran cantidad de vacancias de oxígeno lo que aumenta el rendimiento fotocatalítico del ZnO en la degradación del MO.

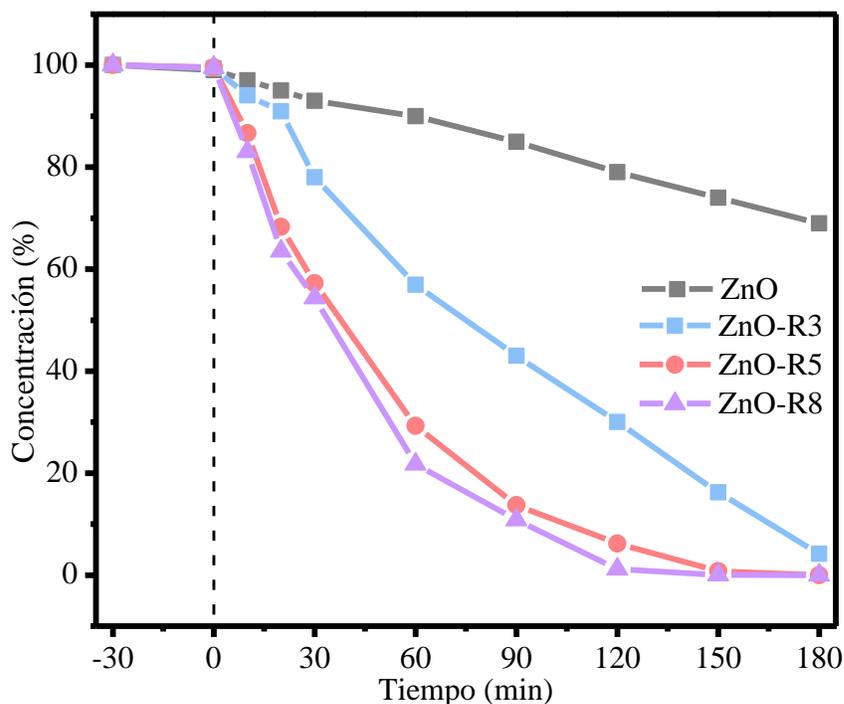


Figura 4.32. Degradación fotocatalítica de MO bajo irradiación UV para las NPs de ZnO puro y ZnO modificado con extracto de *Rubus glaucus*.

En la Figura 4.33 se muestra la degradación fotocatalítica de RhB bajo la luz UV para ZnO, ZnO-R3, ZnO-R5 y ZnO-R8. De manera similar a lo observado con el MB y MO, para las NPs de ZnO durante los primeros 30 min en ausencia de luz UV, no se observó adsorción inicial debido a que no hay interacciones entre el fotocatalizador y las moléculas del RhB [50]. Cuando el ZnO es irradiado con luz UV se observa una degradación fotocatalítica de RhB del 13.6 % en 120 min, esto se atribuye a que el band gap del ZnO le permite absorber la luz UV. Mientras que para las NPs de ZnO-R3, ZnO-R5 y ZnO-R8 se observa una adsorción inicial de 7.9 %, 19.6 % y 27.9 %, y una degradación fotocatalítica del RhB alrededor de 92.9 %, 93.3 % y 94.9 % en 120 min, respectivamente. Estos resultados nos indican que el aumento en la adsorción y en la degradación fotocatalítica del RhB en comparación con las NPs de ZnO, se atribuye a la presencia de las vacancias de oxígeno, las cuales se generaron a partir del uso del extracto durante la síntesis verde de las NPs de ZnO. El aumento en el porcentaje de degradación fotocatalítica en relación con la cantidad de extracto utilizado durante la síntesis verde (ZnO-R8), esto se puede atribuir a que existe una mayor cantidad vacancias de oxígeno y esto se puede observar en los resultados de XPS

[233]. Esto confirma que el uso del extracto durante la síntesis tiene un efecto significativo en el rendimiento fotocatalítico del ZnO en la degradación del RhB.

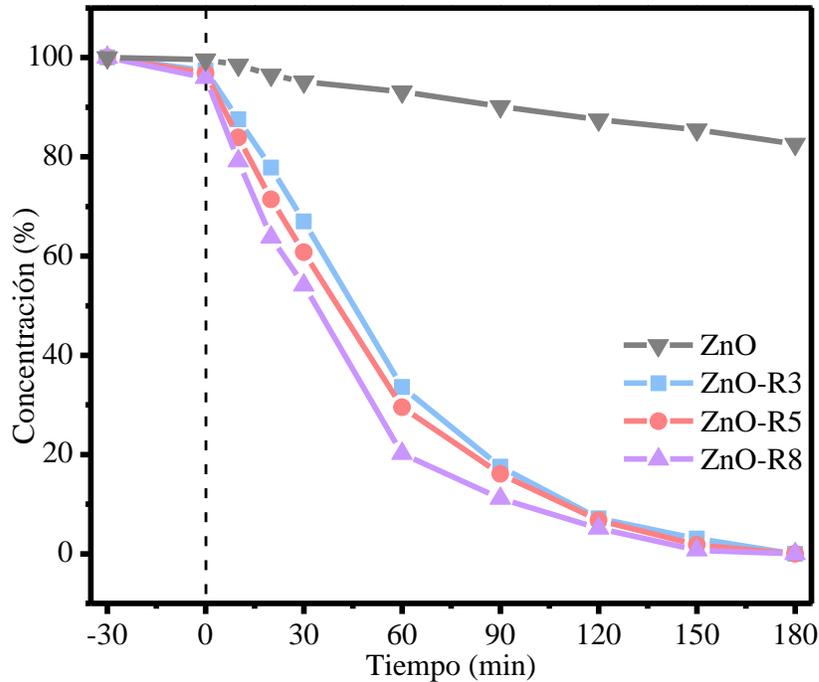


Figura 4.33. Degradación fotocatalítica de RhB bajo irradiación UV para las NPs de ZnO puro y ZnO modificado con extracto de *Rubus glaucus*.

Los resultados de los experimentos de degradación fotocatalítica bajo luz UV y constantes de degradación de las NPs de ZnO se muestran resumidos en la Tabla 4.6. Comparando el desempeño de los fotocatalizadores en la degradación de los tres colorantes, podemos observar que las NPs de ZnO tuvieron la menor eficiencia fotocatalítica en la degradación de MO. Esta disminución del rendimiento se puede atribuir a que no tiene afinidad las NPS de ZnO con el MO, lo que provoca una disminución de la eficiencia fotocatalítica en comparación con lo observado para MB y RhB, los cuales son moléculas catiónicas [195]. En general, los valores obtenidos demuestran que las NPs de ZnO obtenidas mediante síntesis verde tienen una mayor eficiencia fotocatalítica en comparación con las NPs de ZnO puras. Por otro lado, los valores de la constante de degradación (k) para las NPS de ZnO fueron de 0.0056, 0.0017 y 0.001 para MB, MO y RhB, respectivamente (Tabla 4.6), donde se puede observar que las NPs de ZnO obtenidas por síntesis verde presentan un valor más alto que el ZnO puro. En particular, la muestra ZnO-R8 presenta un valor k de hasta 4, 9 y 20 veces mayor que en comparación con el ZnO puro para la degradación de MB, MO y RhB bajo luz

UV, respectivamente. Estos resultados se pueden atribuir principalmente a dos factores. En primer lugar, el menor tamaño de las NPs implica un aumento del área superficial, lo que, combinado con la presencia de vacancias de oxígeno, aumenta los sitios activos disponibles para llevar a cabo las reacciones de oxidación. En segundo lugar, las vacancias de oxígeno generan estados de energía intermedios los cuales actúan como separadores de carga para evitar la recombinación del par electrón-hueco, mejorando así la eficiencia del material [57].

Tabla 4.6. Degradación fotocatalítica bajo irradiación UV y constantes de degradación para las NPs de ZnO puro y ZnO modificado con extracto de *Rubus glaucus*.

| Muestra | Degradación a los 120 min (%) | | | Constantes de degradación k (min ⁻¹) | | |
|---------------|-------------------------------|------|------|--|--------|--------|
| | MB | MO | RhB | MB | MO | RhB |
| ZnO | 53.4 | 21.1 | 13.1 | 0.0056 | 0.0017 | 0.001 |
| ZnO-R3 | 97.4 | 70.0 | 92.9 | 0.0121 | 0.0015 | 0.0024 |
| ZnO-R5 | 98.5 | 93.9 | 93.3 | 0.0224 | 0.0057 | 0.0101 |
| ZnO-R8 | 99.9 | 98.9 | 95.9 | 0.0242 | 0.0164 | 0.0201 |

La Tabla 4.7 muestra una comparativa del desempeño de NPs de ZnO obtenidas por síntesis verde en la degradación de colorantes, donde podemos observar que las NPs obtenidas en este trabajo presentan excelente actividad fotocatalítica comparadas con lo que ha sido reportado en la literatura.

Tabla 4.7. Síntesis verde de ZnO aplicadas en la degradación fotocatalítica de diferentes colorantes bajo luz UV.

| Extracto | Colorante | Degradación (%) | Tiempo de degradación (min) | Año | Referencia |
|---------------------------------|-----------|-----------------|-----------------------------|------|--------------|
| Rubus glaucus | MB | 99.9 | 120 | 2023 | Este trabajo |
| Rubus glaucus | MO | 98.9 | 120 | 2023 | Este trabajo |
| Rubus glaucus | RhB | 95.9 | 120 | 2023 | Este trabajo |
| Hibiscus sabdariffa | RhB | 92 | 120 | 2022 | [234] |
| Artocarpus heterophyllus | MB | 92 | 120 | 2022 | [235] |
| Pithecellobium dulce | MB | 63 | 120 | 2020 | [236] |

4.3.2.1.1 Irradiación solar

También se estudió la actividad de las NPs de ZnO mediante la degradación de diferentes colorantes bajo irradiación solar. La Figura 4.34 muestra la degradación fotocatalítica de MB bajo irradiación solar para ZnO, ZnO-R3, ZnO-R5 y ZnO-R8. Para las NPs de ZnO durante los primeros 30 minutos en ausencia de luz solar, no se observa adsorción significativa, debido a que no hay interacciones entre el fotocatalizador (ZnO) y las moléculas de MB [232]. Cuando el ZnO es irradiado con luz solar se observa una degradación fotocatalítica del MB alrededor del 9.8 % en 120 min, esto se atribuye a que debido a su valor de band gap las NPs de ZnO solo pueden absorber la luz UV, la cual representa sólo el 5 % de la luz solar [196]. En cambio, las muestras ZnO-R3, ZnO-R5 y ZnO-R8 muestran un ligero aumento en la adsorción inicial de 4 %, 5 % y 6 %, y una degradación fotocatalítica de MB alrededor de 95.8 %, 97.4 % y 98.1 % en 120 min, respectivamente. Estos resultados se pueden atribuir a la presencia de las vacancias de oxígeno y a la disminución del band gap, lo que permite adsorber la luz visible [233]. Además, se puede observar un aumento en el porcentaje de degradación fotocatalítica cuando se utilizan una mayor cantidad de extracto durante su síntesis (ZnO-R8). Esto confirma que la cantidad de extracto utilizado durante la síntesis tiene un efecto en el band gap y en el tamaño de las partículas lo que influye directamente en el rendimiento fotocatalítico del ZnO para la degradación del MB [233], [237].

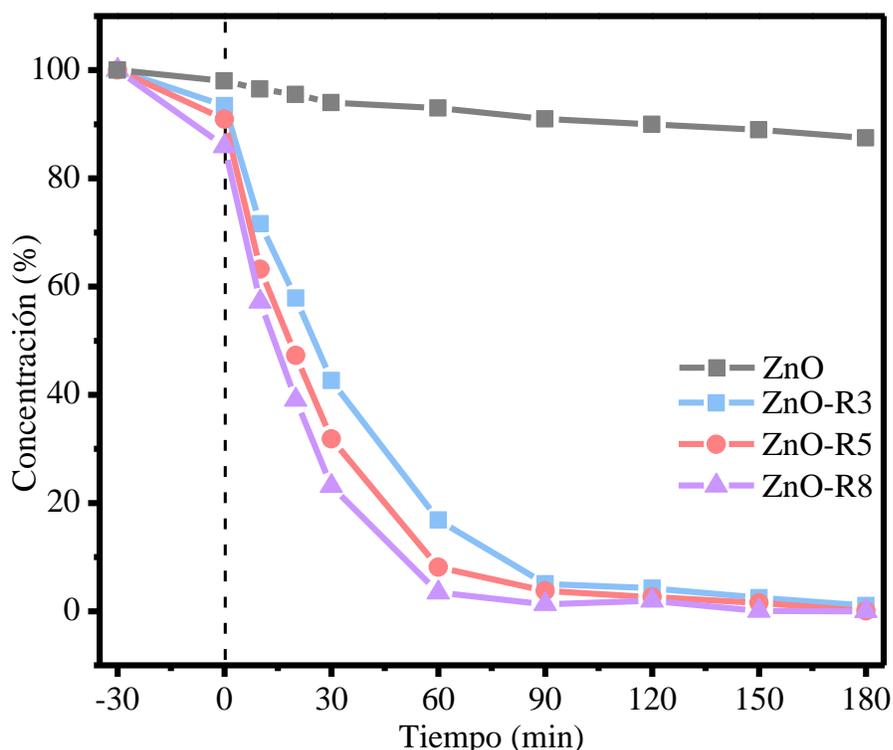


Figura 4.34. Degradación fotocatalítica de MB bajo irradiación solar para las NPs de ZnO puro y ZnO modificado con extracto de *Rubus glaucus*.

En la Figura 4.35 se muestra la degradación fotocatalítica de MO bajo irradiación solar para ZnO, ZnO-R3, ZnO-R5 y ZnO-R8. Similar a lo observado en la degradación de MB, para las NPs de ZnO durante los primeros 30 min en ausencia de luz, no se observa adsorción inicial debido a la falta de interacciones entre el fotocatalizador y el colorante MO [232]. Cuando el ZnO es irradiado con luz solar se observa una degradación fotocatalítica de 9.5 % después de 120 min, lo cual se atribuye a que el band gap del ZnO sólo le permite absorber la luz UV. Mientras tanto, para las muestras ZnO-R3, ZnO-R5 y ZnO-R8 tampoco se observa adsorción inicial. Tras ser irradiados con luz solar ZnO-R3, ZnO-R5 y ZnO-R8 degradaron el 48.7 %, 72.5 % y 86.8 % del MO tras 120 min de exposición a luz solar, respectivamente. La disminución en la adsorción inicial comparada con lo observado para MB se debe a que el MO no tiene afinidad con las NPs de ZnO. Además, se puede observar un aumento en el porcentaje de degradación fotocatalítica cuando se utilizan una mayor cantidad de extracto durante su síntesis (ZnO-R8). Esto confirma que el uso del extracto durante la síntesis tiene un efecto significativo en el rendimiento fotocatalítico del ZnO en la degradación del MO.

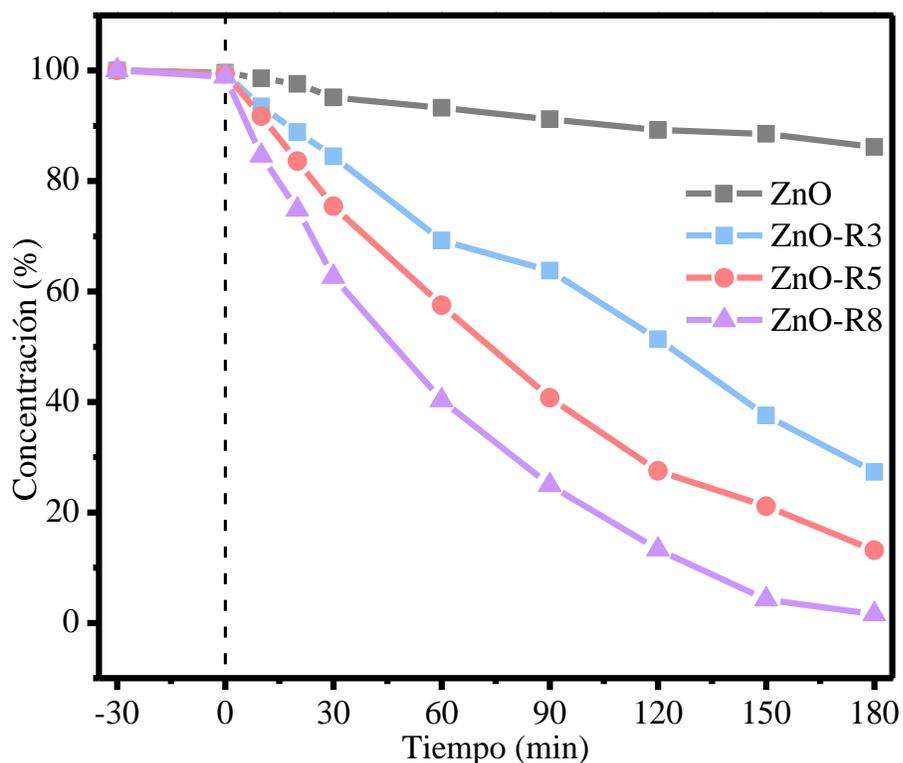


Figura 4.35. Degradación fotocatalítica de MO bajo irradiación solar para las NPs de ZnO puro y ZnO modificado con extracto de *Rubus glaucus*.

En la Figura 4.36 se observa la degradación fotocatalítica de RhB bajo radiación solar para las muestras ZnO, ZnO-R3, ZnO-R5 y ZnO-R8. De manera similar a lo observado con el MB y MO, para las NPs de ZnO durante los primeros 30 min en ausencia de luz solar, no se observó adsorción inicial debido a que no hay interacciones entre el fotocatalizador y las moléculas de colorante RhB [50]. Después de que el ZnO fue irradiado con luz solar se observó una degradación de 10.1 %, mientras que en el caso de las muestras obtenidas por síntesis verde se observó una degradación de 66.9 %, 85.7 % y 99.1 % a los 120 min para ZnO-R3, ZnO-R5 y ZnO-R8, respectivamente. Estos resultados nos indican que el aumento en la adsorción y en la degradación fotocatalítica del RhB en comparación con las NPs de ZnO, está asociado con el uso del extracto en la síntesis de las NPs de ZnO. La adsorción inicial observada para ZnO-R3, ZnO-R5 y ZnO-R8 y el aumento en el porcentaje de degradación fotocatalítica cuando se utiliza una mayor cantidad de extracto durante su síntesis (ZnO-R8) se puede atribuir a la presencia de las vacancias de oxígeno observadas en

los resultados de XPS [233]. Esto confirma que el uso del extracto durante la síntesis tiene un efecto significativo en el rendimiento fotocatalítico del ZnO en la degradación del RhB.

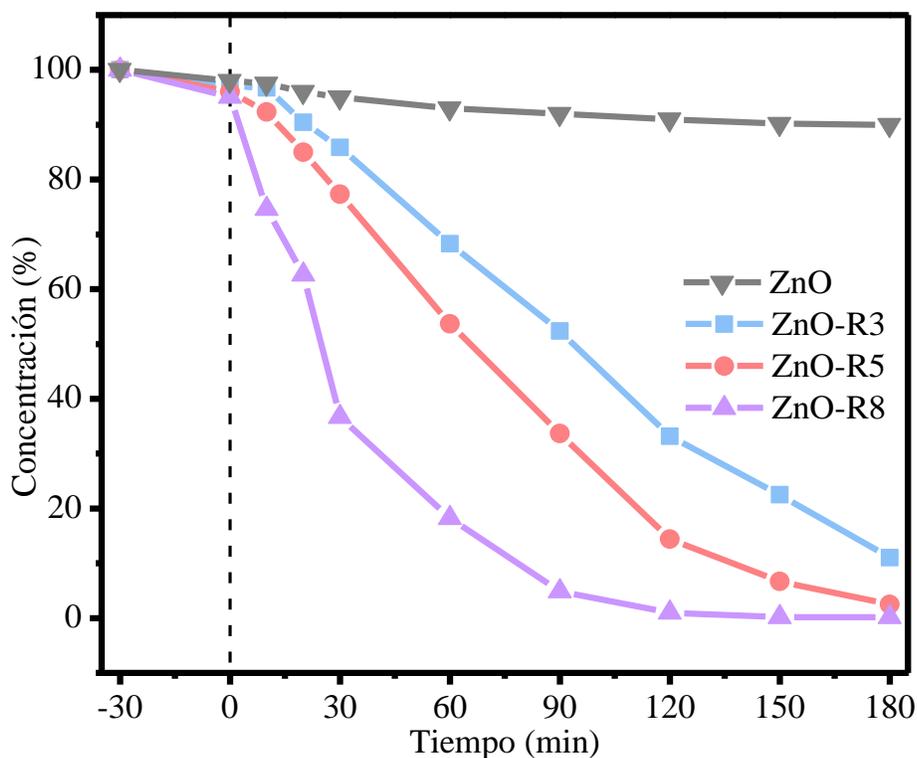


Figura 4.36. Degradación fotocatalítica de RhB bajo irradiación solar para las NPs de ZnO puro y ZnO modificado con extracto de *Rubus glaucus*.

Los resultados de los experimentos de degradación fotocatalítica bajo luz solar utilizando las NPs de ZnO, así como las constantes de velocidad de degradación se muestran resumidos en la Tabla 4.8. Comparando el desempeño de los fotocatalizadores en la degradación de los tres colorantes, podemos observar que al igual que en el experimento con luz UV, las NPs de ZnO tuvieron la menor eficiencia fotocatalítica en la degradación de MO. Esta disminución del rendimiento se puede atribuir a que no tienen afinidad las NPs de ZnO con el colorante MO, lo que provoca una disminución en la eficiencia fotocatalítica en comparación con lo observado para MB y RhB [195]. En general, los valores obtenidos demuestran que las NPs de ZnO obtenidas mediante síntesis verde tienen una mayor eficiencia fotocatalítica en comparación con las NPs de ZnO puras bajo irradiación solar. Por otro lado, los valores de la constante de degradación (k) para ZnO fueron de 0.0006, 0.0009 y 0.003 para MB, MO y RhB, respectivamente (Tabla 4.8), donde se puede observar que las NPs de ZnO obtenidas

por síntesis verde presentan un valor más alto que el ZnO puro. En particular, la muestra ZnO-R8 presenta un valor k de hasta 42, 36 y 15 veces mayor que en comparación con el ZnO puro para la degradación de MB, MO y RhB bajo luz solar, respectivamente. Estos resultados se pueden atribuir principalmente a dos factores. En primer lugar, el menor tamaño de las NPs implica un aumento del área superficial, lo que, combinado con la presencia de vacancias de oxígeno, aumenta los sitios activos disponibles para llevar a cabo las reacciones de oxidación. En segundo lugar, las vacancias de oxígeno generan estados de energía intermedios los cuales producen una disminución en el valor de band gap, lo cual permite la absorción de luz visible, y además actúan como separadores de carga para evitar la recombinación del par electrón-hueco, mejorando así la eficiencia del material [57].

Tabla 4.8. Degradación fotocatalítica bajo irradiación solar y constantes de degradación para las NPs de ZnO puro y ZnO modificado con extracto de *Rubus glaucus*.

| Muestra | Degradación a los 120 min (%) | | | Constantes de degradación k (min ⁻¹) | | |
|---------|-------------------------------|------|------|--|--------|--------|
| | MB | MO | RhB | MB | MO | RhB |
| ZnO | 9.8 | 9.5 | 10.1 | 0.0006 | 0.0009 | 0.003 |
| ZnO-R3 | 95.8 | 48.7 | 66.9 | 0.013 | 0.0094 | 0.0168 |
| ZnO-R5 | 97.4 | 72.5 | 85.7 | 0.0198 | 0.0303 | 0.0322 |
| ZnO-R8 | 98.1 | 86.8 | 99.1 | 0.0252 | 0.0324 | 0.0449 |

La Tabla 4.9 muestra una comparativa del desempeño de NPs de ZnO obtenidas por síntesis verde en la degradación de colorantes, donde podemos observar que las NPs obtenidas en este trabajo presentan excelente actividad fotocatalítica comparadas con lo que ha sido reportado en la literatura.

Tabla 4.9. Síntesis verde de ZnO aplicadas en la degradación fotocatalítica de diferentes colorantes bajo luz solar.

| Extracto | Colorante | Degradación (%) | Tiempo de degradación (min) | Año | Referencia |
|---------------------|-----------|-----------------|-----------------------------|------|--------------|
| Rubus glaucus | MB | 98.1 | 120 | 2023 | Este trabajo |
| Rubus glaucus | MO | 86.8 | 120 | 2023 | Este trabajo |
| Rubus glaucus | RhB | 99.1 | 120 | 2023 | Este trabajo |
| Alchemilla vulgaris | RhB | 75 | 120 | 2022 | [238] |
| Canna indica L. | MB | 90 | 150 | 2021 | [239] |
| Cannabis sativa | MO | 35 | 80 | 2020 | [240] |

4.3.2.1.2 Mecanismo de degradación

Tomando en cuenta los resultados obtenidos anteriormente, se propone un mecanismo de degradación de colorantes para las NPs de ZnO bajo irradiación con luz UV y solar (Figura 4.37). El aumento en la degradación fotocatalítica de los colorantes se atribuye principalmente a las vacancias de oxígeno que se generaron durante la síntesis verde de las NPs de ZnO.

Cuando las NPs de ZnO se irradian con luz UV, los electrones (e^-) de la banda de valencia (VB) son excitados, promoviéndolos a la banda de conducción (CB) y generando un hueco (h^+) en la VB (ver Ec. 1). Al mismo tiempo, algunos de los e^- quedan atrapados temporalmente en las vacancias de oxígeno, lo que impide la recombinación del par e^-h^+ (ver Ec. 2) [241]. Los electrones que se encuentran en la CB interactúan con las moléculas de O_2 disueltas en el medio acuoso para generar radicales de oxígeno reactivos (ver Ec. 3 y 4). Mientras tanto, el h^+ en la VB interactúa con las moléculas de H_2O para generar especies OH^\bullet (ver Ec. 5). Estas especies altamente reactivas luego interactúan con los compuestos orgánicos, descomponiéndolos en compuestos más pequeños, hasta que finalmente se descomponen en CO_2 , H_2O y otros subproductos mineralizados (ver Ec. 6 y 7). Cabe mencionar que este mismo mecanismo se utiliza para las NPs de ZnO cuando se irradia con luz solar, debido a que la disminución en el valor de band gap causada por las vacancias de oxígeno permite la absorción de luz visible.

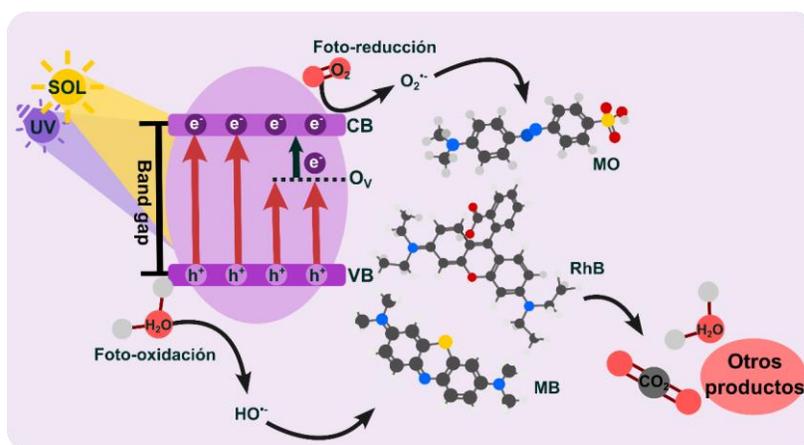
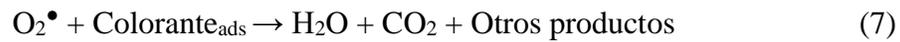
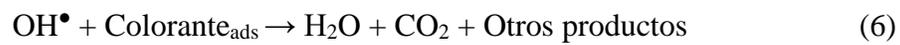
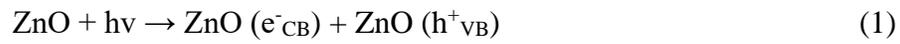


Figura 4.37 Mecanismo de degradación de colorantes para las NPs de ZnO modificadas con extracto de *Rubus glaucus* bajo irradiación UV/solar.

Las principales reacciones del mecanismo fotocatalítico se resumen en las siguientes ecuaciones:



4.4 Nanocompuestos SnO₂-rGO y ZnO-rGO

4.4.1 Caracterización

4.4.1.1 Espectroscopía de Infrarrojo (FTIR)

En la Figura 4.38 se pueden observar los espectros FTIR de las muestras de GO, SnO₂-rGO y ZnO-rGO. Para el espectro del GO se observa una banda ancha a los 3217 cm⁻¹, la cual se atribuye a las vibraciones de estiramiento de los grupos funcionales -OH que se encuentran en todo el plano basal de las hojas y a la presencia del agua adsorbida. También se pueden observar dos bandas a 1736 cm⁻¹ y 1629 cm⁻¹ que corresponden a las vibraciones de estiramiento de los enlaces del grupo carbonilo (C=O) y de los anillos aromáticos de las regiones sp² de la red gráfica (C=C). También se observa una banda a los 1410 cm⁻¹ que es atribuida a la vibración de los enlaces -OH de los grupos carboxilos (-COOH) y una banda a los 1081 cm⁻¹ corresponde a las vibraciones de enlaces C-O [12]. Estos resultados nos indican que este espectro es característico del GO, el cual ya ha sido ampliamente reportado [242]. Por otra parte, en el espectro FTIR del SnO₂-rGO se observan las bandas características del extracto, las cuales fueron mencionadas anteriormente (ver Figura 4.2). Además, se observa la presencia de una banda alrededor de los 500 cm⁻¹ la cual es característica del enlace Sn-O-Sn del SnO₂ [243]. También se observa la presencia de las bandas características del rGO, incluyendo grupos carbonilos (C=O) a los 1739 cm⁻¹, enlaces aromáticos (C=C) a los 1610 cm⁻¹, enlaces -OH de grupos carboxilos a los 1405 cm⁻¹, y enlaces C-O a los 1078 cm⁻¹. Estos resultados nos indican que se ha formado exitosamente el nanocompuesto de SnO₂-rGO, así como la funcionalización del SnO₂ con el extracto. Mientras que en el espectro FTIR del ZnO-rGO, se observan algunas bandas que están asociadas con el extracto de *Rubus glaucus* (ver Figura 4.2), así como una pequeña banda alrededor de 618 cm⁻¹, la cual corresponde a las vibraciones de estiramiento del enlace Zn-O [244], lo que nos indica únicamente que se obtuvo el ZnO.

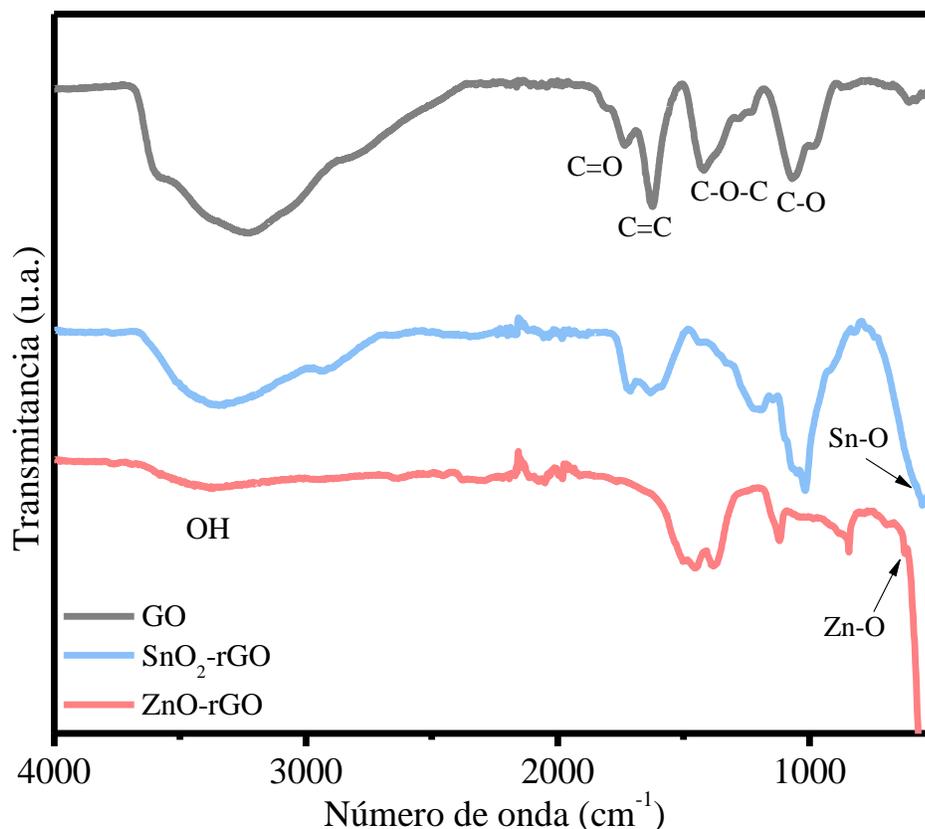


Figura 4.38. Espectros FTIR de GO, SnO₂-rGO y ZnO-rGO.

4.4.1.2 Análisis Termogravimétrico (TGA)

En la Figura 4.39 se observan los termogramas del GO, SnO₂-rGO y ZnO-rGO. En el termograma del GO se pueden observar tres pérdidas de peso las cuales son características del material. La primera ocurre alrededor de 100°C y es atribuida a moléculas de agua que se encuentran absorbidas en la superficie del material. La segunda pérdida se observa en la región de los 200-230 °C y está asociada a la descomposición de los grupos carbonilos y carboxilos, los cuales son los grupos funcionales menos estables [245]. Mientras que la última pérdida de peso se observa después de los 300 °C y se atribuye a la descomposición de los grupos hidroxilos y epoxis que forman enlaces más estables con las hojas de grafeno [12]. Para el termograma de SnO₂-rGO también se observan tres pérdidas. La primera pérdida se observa a 100 °C y se atribuye al agua adsorbida sobre la superficie del material. La segunda pérdida se observa en la región de 200-300 °C causada por la descomposición de las moléculas orgánicas del extracto y los grupos funcionales menos estables. Mientras que la tercera pérdida se observa entre los 300 y 500 °C y se atribuye a la descomposición de grupos

hidroxilos y carbonilos del rGO [246]. Por otra parte, en el termograma de ZnO-rGO se observa una pérdida total menor del 1 %, la cual es similar a lo observado para las muestras de ZnO en la literatura [247]. Esto indica que el material tiene excelente estabilidad térmica y alta pureza, además de sugerir que no hay material orgánico ni grafeno. Estos resultados nos indican que para SnO₂-rGO se logró obtener el compuesto con éxito, mientras que para ZnO-rGO no se observa evidencia de la formación del compuesto.

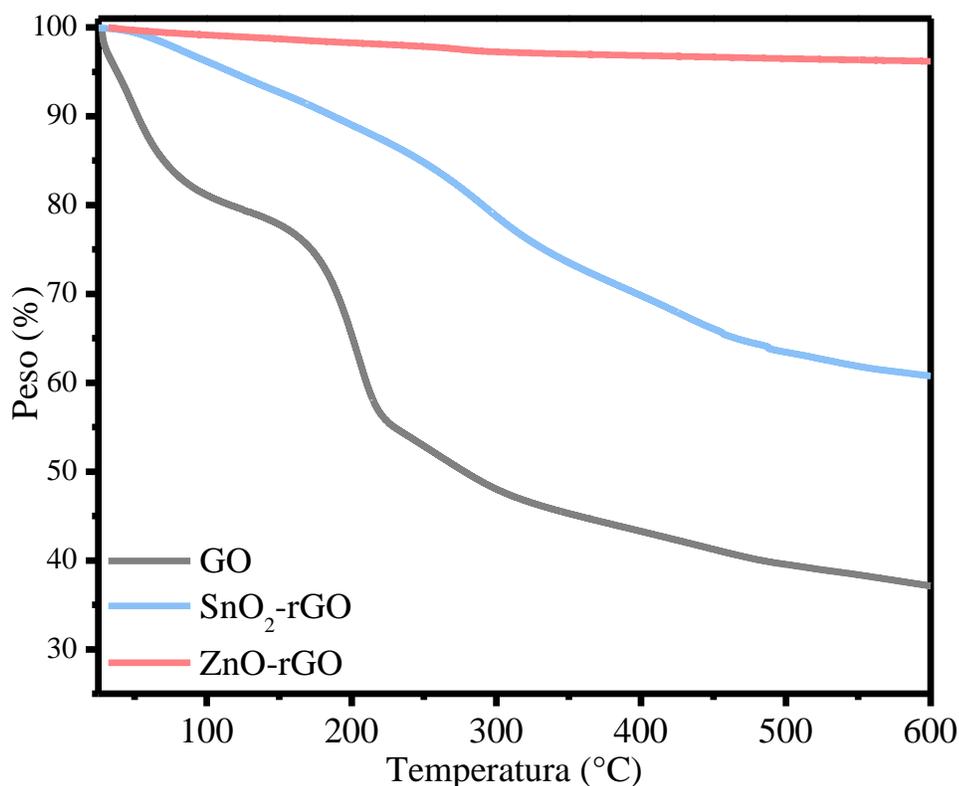


Figura 4.39. Curvas de análisis termogravimétrico para GO, SnO₂-rGO y ZnO-rGO.

4.4.1.3 Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)

En la

Figura 4.40 se muestran las micrografías TEM y la distribución de tamaños promedio de SnO₂, SnO₂-rGO, ZnO y ZnO-rGO. En la micrografía TEM de SnO₂ (Figura 4.40a y b), se observan NPs aglomeradas con forma cuasi-esférica con un tamaño promedio de 29 nm. Mientras que en las micrografías TEM del SnO₂-rGO (

Figura 4.40c y d), se observan NPs esféricas de SnO₂ que están agrupadas sobre la superficie de las hojas de rGO con tamaño promedio de 45 nm. Estos resultados nos indican que se obtuvo de forma exitosa el nanocompuesto, además de que las NPs presentan una buena distribución sobre las hojas de rGO, lo cual se ha reportado que es beneficioso para mejorar la actividad fotocatalítica [248]. Por otra parte, en la micrografía TEM del ZnO (

Figura 4.40e) se observan NPs aglomeradas con forma esférica y con un tamaño promedio alrededor de 24 nm. Mientras que las micrografías de ZnO-rGO muestran NPs esféricas, con tamaño promedio de 11 nm [249]. Cabe mencionar que no se observa la presencia de las hojas de rGO, lo que nos indica que durante la calcinación el rGO se descompuso generando CO₂. Estos resultados nos indican que para la muestra ZnO-rGO no se logró obtener el nanocompuesto.

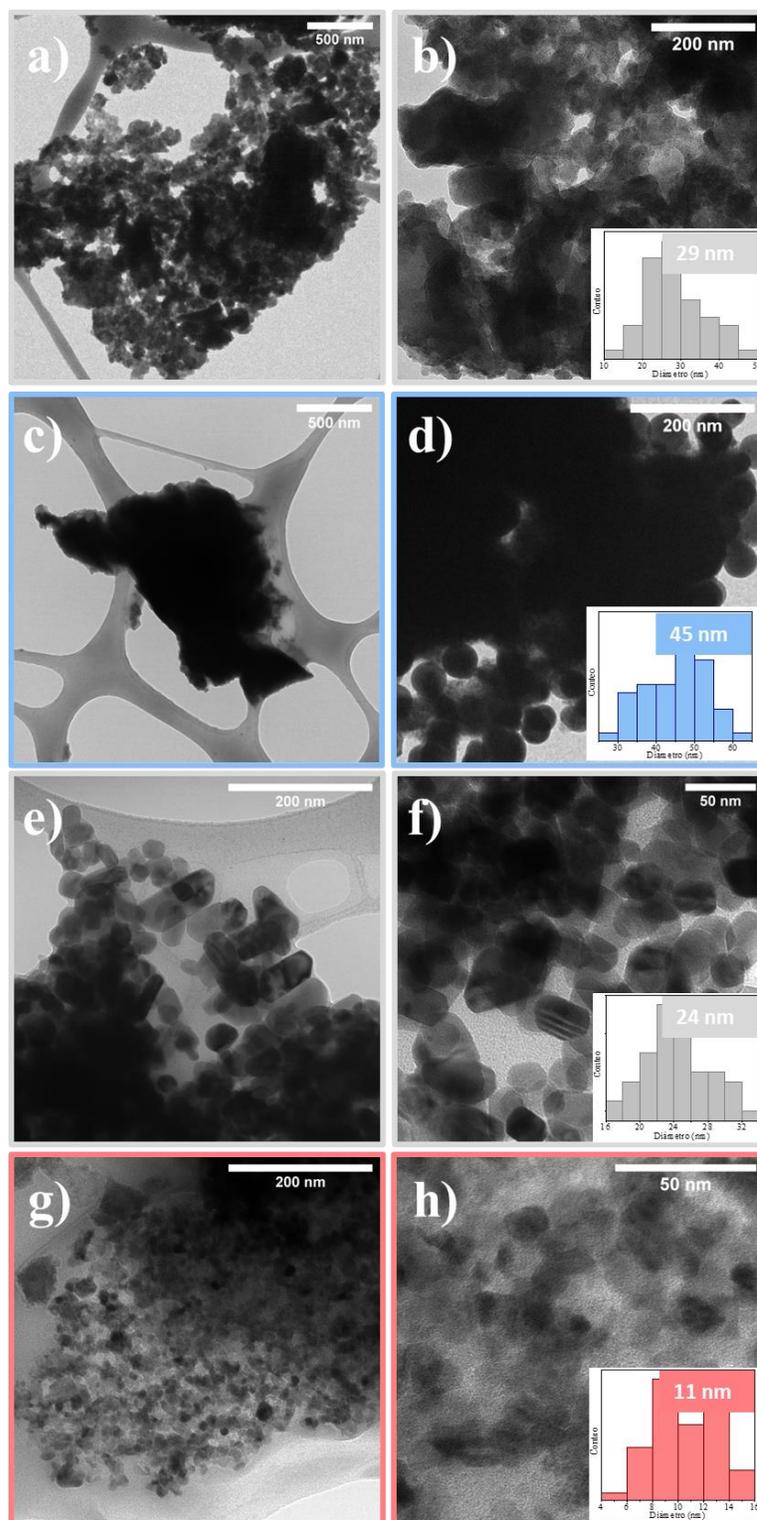


Figura 4.40. Micrografías TEM y distribución de tamaños para a-b) SnO₂, c-d) SnO₂-rGO, e-f) ZnO y g-h) ZnO-rGO.

4.4.1.4 Difracción de rayos X (DRX)

En la Figura 4.41 se muestran los patrones de difracción de SnO₂-rGO y ZnO-rGO. En el patrón de difracción del SnO₂-rGO se observan picos anchos de difracción a 26°, 33°, 53° y 65.9°, los cuales pueden ser asignados a los planos (110), (101), (211) y (301), que corresponden los picos principales del SnO₂ en su fase rutilo tetragonal según la tarjeta JCPDS No. 41-1445 [250]. Es importante mencionar que, si bien no se observa la presencia del pico de difracción característico del rGO, el resto de las técnicas de caracterización confirman la presencia del rGO en el material y la formación del nanocompósito. Por otra parte, en el difractograma de ZnO-rGO, se observa la presencia de picos bien definidos en las posiciones 31.86°, 34.51°, 36.34°, 47.63°, 56.69°, 62.95° y 68.1°, las cuales corresponden con los planos (100), (002), (101), (102), (110), (103) y (112). Estos resultados nos indican que se obtuvo ZnO en fase hexagonal tipo wurtzita, según la tarjeta JCPDS no. 36-1451 [251].

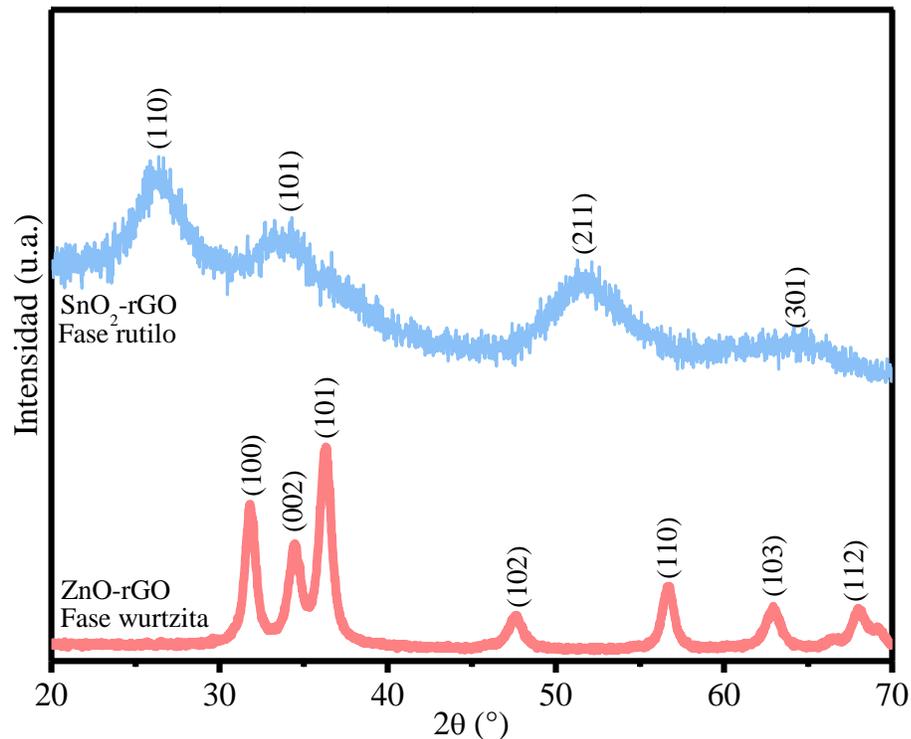


Figura 4.41. Patrones de difracción de rayos X para GO (en inset), SnO₂-rGO y ZnO-rGO.

4.4.1.5 Espectroscopía Raman

En la Figura 4.42 se muestran los espectros de Raman para las muestras de GO, SnO₂, SnO₂-RGO, ZnO y ZnO-rGO. En el espectro Raman del GO se observan dos bandas características, la banda D a 1342 cm⁻¹, que se atribuye al desorden o defectos estructurales presentes en la red de carbono gráfitico provocados por los grupos funcionales a base de oxígeno, mientras que la banda G a los 1597 cm⁻¹ se puede atribuir a la red gráfitica compuesta por los anillos aromáticos que forman las hojas de GO [252]. Para el espectro Raman del SnO₂ se muestran los modos de vibración convencionales E_g y A_{1g} centrados en 472 cm⁻¹ y 627 cm⁻¹, respectivamente. Estos resultados confirman la obtención de SnO₂ en su fase rutilo [24]. Mientras que en el espectro Raman de SnO₂-rGO se observa una banda alrededor de los 614 cm⁻¹, la cual es característica de la banda A_{1g} del SnO₂ en su fase rutilo [59] confirmando su obtención, así como las bandas D y G que son características del GO, lo que nos indica que se formó el nanocompósito. Además se calculó la relación de intensidades de la banda D y G (I_D/I_G) donde se obtuvo una relación de 1.07 para el GO y 1.32 para el SnO₂-rGO, esto nos indica que en el nanocompósito aumentó la cantidad de defectos en la red gráfitica, lo cual se puede atribuir al crecimiento de las NPs de SnO₂ sobre las hojas de rGO [253], [254]. Cabe mencionar que la banda G tuvo un desplazamiento de 10 cm⁻¹, lo cual sugiere que existe transferencia de cargas entre las NPs de SnO₂ y las hojas de rGO lo que indica la formación de enlaces entre el Sn²⁺ y la superficie del rGO [255]. Por otra parte, en el espectro Raman de ZnO se observa la presencia de un pico a 332 cm⁻¹, que es característico del proceso multifotónico del modo E_{2H}-E_{2L} (E_{2LOW}). El segundo pico ubicado a los 386 cm⁻¹ se atribuye al modo de fonón A_{1(TO)}, que está asociado con las vacancias de oxígeno o átomos de zinc intersticiales. Finalmente, el pico ubicado en 443 cm⁻¹ corresponde al modo vibratorio E_{2HIGH} característico de la fase wurtzita del ZnO [213], lo que confirma que hemos obtenido ZnO. Mientras que para el espectro Raman de ZnO-rGO se observa la presencia de la banda E₂^H alrededor de los 443 cm⁻¹ y la banda E₂^L alrededor de los 334 cm⁻¹, las cuales son características del ZnO [53], lo que confirma que se ha obtenido exitosamente el material. Sin embargo, no se observan los picos D y G que son característicos de rGO, lo que nos indica que no se ha obtenido el nanocompósito ZnO-rGO [256]. Cabe mencionar que estos

resultados coinciden con lo observado en el UV-vis y FTIR, donde tampoco fue observada la señal característica del rGO.

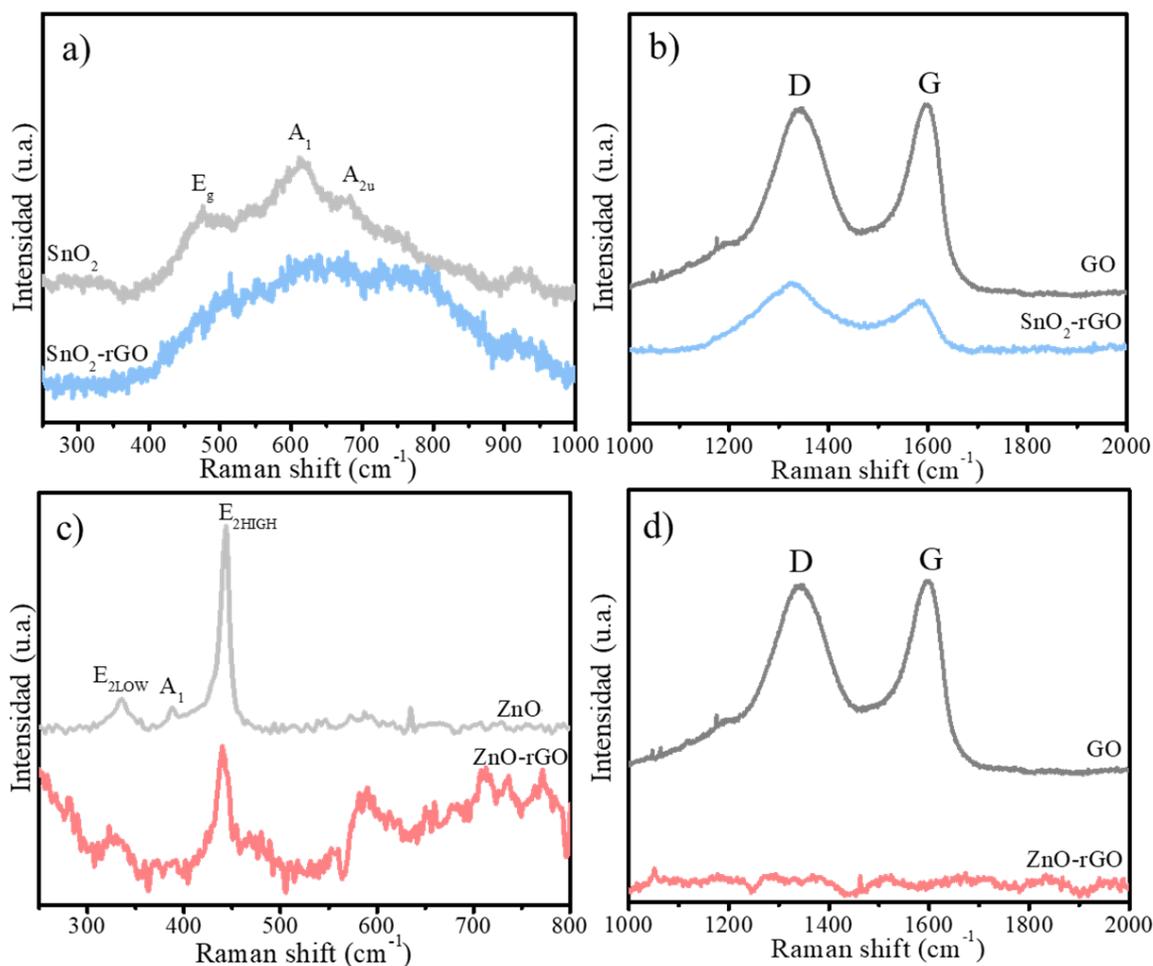


Figura 4.42. Espectros Raman para a,b) SnO₂, SnO₂-rGO c y d) ZnO, ZnO-rGO.

4.4.1.6 Espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (XPS)

En la Figura 4.43 se muestran los espectros generales XPS de las muestras GO, SnO₂-rGO y ZnO-rGO. En el espectro general del GO se puede observar la presencia del pico principal del carbono y oxígeno, localizados a los 284.5 eV y 530.0 eV, respectivamente [257], los cuales se atribuyen a la red gráfica y los grupos funcionales de oxígeno que están unidos a ella. Para el espectro XPS del SnO₂-rGO podemos observar la presencia de los picos principales del estaño Sn3d_{3/2} y Sn3d_{5/2} a 492.6 and 487.2 eV con una separación de 5.4 eV [258]. Adicionalmente, se observa la presencia de los picos C1s y O1s a los 530.1 y 284.5 eV [259]. La presencia de las señales de Sn y O se atribuyen al SnO₂, mientras que el C se

debe a la presencia tanto del GO como de las moléculas orgánicas del extracto de *Rubus glaucus* [187], lo que sugiere la formación exitosa del nanocompósito. Mientras que en el espectro XPS de ZnO-rGO se observa la presencia de los picos principales del Zn $2p_{3/2}$ and $2p_{1/2}$, localizados a 1021.7 eV y 1044.7 eV con una separación de 23 eV [260], además del pico O1s localizado a 530.8 eV, y el pico principal C1s localizado a 284.5 eV [214]. La presencia de las señales de Zn y O se atribuyen al ZnO, mientras que el carbono puede deberse a la presencia residual de moléculas orgánicas del extracto [261].

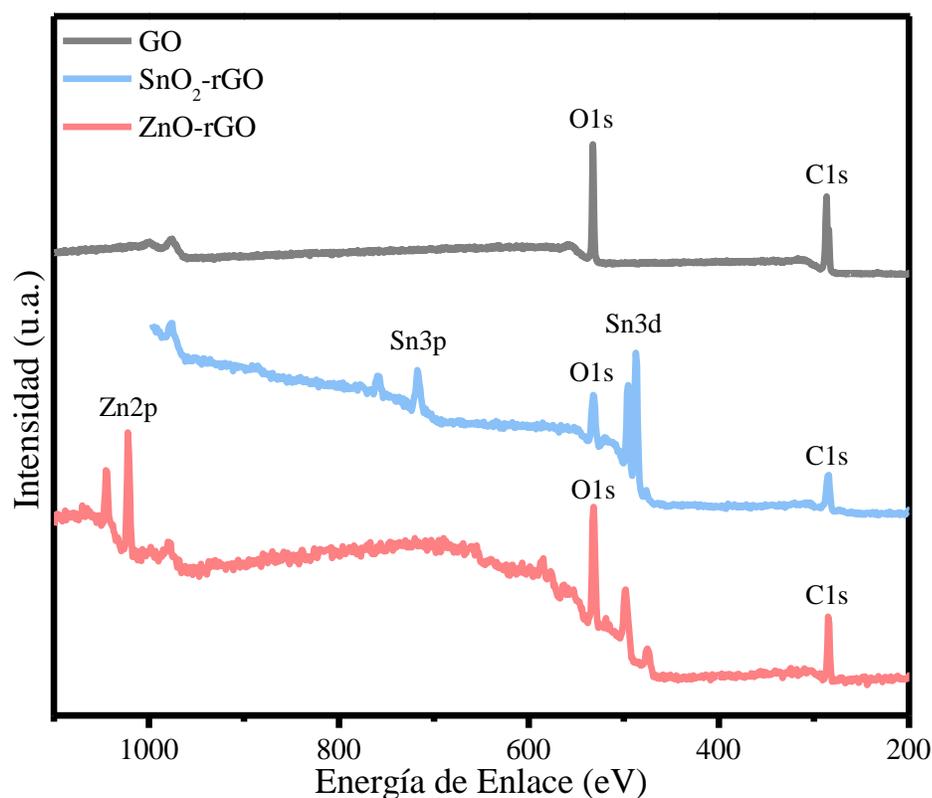


Figura 4.43. Espectros de XPS para GO, SnO₂-rGO y ZnO-rGO.

Se llevaron a cabo deconvoluciones de los picos principales de alta resolución para GO, SnO₂-rGO y ZnO-rGO, las cuales se muestran en la Figura 4.44. En el caso del GO, la deconvolución del pico C1s (Figura 4.44a), donde se producen 4 picos, uno localizado a 283.5 eV que se asocia a los enlaces C-OH de los grupos carboxilos, el pico a los 284.6 eV se atribuye a los enlaces C=C de la red grafítica del material, mientras que el pico a los 286.4 eV se atribuye a los enlaces C-O de los grupos carboxilos y el pico a los 287.1 eV a los enlaces C=O de los grupos carbonilos [257]. Podemos observar también que la componente

correspondiente al enlace C=C tiene una menor intensidad relativa a la del C-OH, indicando un alto grado de oxidación, coincidiendo con los otros resultados. Estos resultados nos indican que se obtuvo el GO [16]. Para el espectro XPS de SnO₂-rGO se llevó a cabo la deconvolución del pico C1s, revelando tres componentes que están asociadas a los enlaces C=C, C-O y C=O [257]. Además se observa que existe una disminución en la intensidad en las componentes con oxígeno comparadas con la componente del enlace C=C, indicando que ha ocurrido una reducción (eliminación de los grupos de oxígeno) del GO [256]. También se llevó a cabo la deconvolución del pico principal de Sn3d (Figura 4.44c) donde se obtuvieron cuatro componentes localizadas a 485.5, 486.8, 495.1 y 495.5 eV, asignados a las energías de enlace de Sn²⁺3d^{5/2}, Sn⁴⁺3d^{5/2}, Sn²⁺3d^{3/2}, y Sn⁴⁺3d^{3/2}, respectivamente [182]. La presencia del componente Sn²⁺ sugiere la presencia de iones Sn en la red SnO₂. Mientras que en el espectro XPS de ZnO-rGO se llevó a cabo la deconvolución del pico C1s, revelando únicamente una sola componente que están asociada al enlace C=C, atribuida al extracto residual que quedó después de la síntesis del material. También se llevó a cabo la deconvolución del pico principal de Zn2p (Figura 4.44d) donde se obtuvo únicamente una sola componente que está asociada a Zn²⁺, atribuida a las NPs de ZnO. Por otra parte, se llevó a cabo la deconvolución del pico principal del O1s del GO (Figura 4.44b), donde se observaron tres componentes. La primera se encuentra alrededor de 534 eV y se atribuye a los enlaces C=O asociados con los grupos carbonilos, mientras que la segunda componente se encuentra a 532.1 eV y se asigna al enlace C-O, y la última componente se encuentra a 531 eV y se asigna al enlace C-OH de los grupos hidroxilos [252]. Mientras que la deconvolución del pico principal O1s de SnO₂-rGO, muestra la presencia de las mismas componentes antes mencionadas, lo que nos indica que si se encuentran presentes las hojas de rGO en la muestra. Sin embargo, en la deconvolución del pico O1s del ZnO-rGO, se muestran únicamente dos componentes, la primera se encuentra ubicada a los 530.5 eV, la cual es característico del enlace Zn-O [225] y la segunda a 532,2 eV y está asociada a las vacancias de oxígeno del ZnO. Estos resultados coinciden con lo observado en las otras caracterizaciones que nos sugieren que para la muestra SnO₂-rGO si se formó con éxito el nanocompuesto y para la muestra ZnO-rGO no.

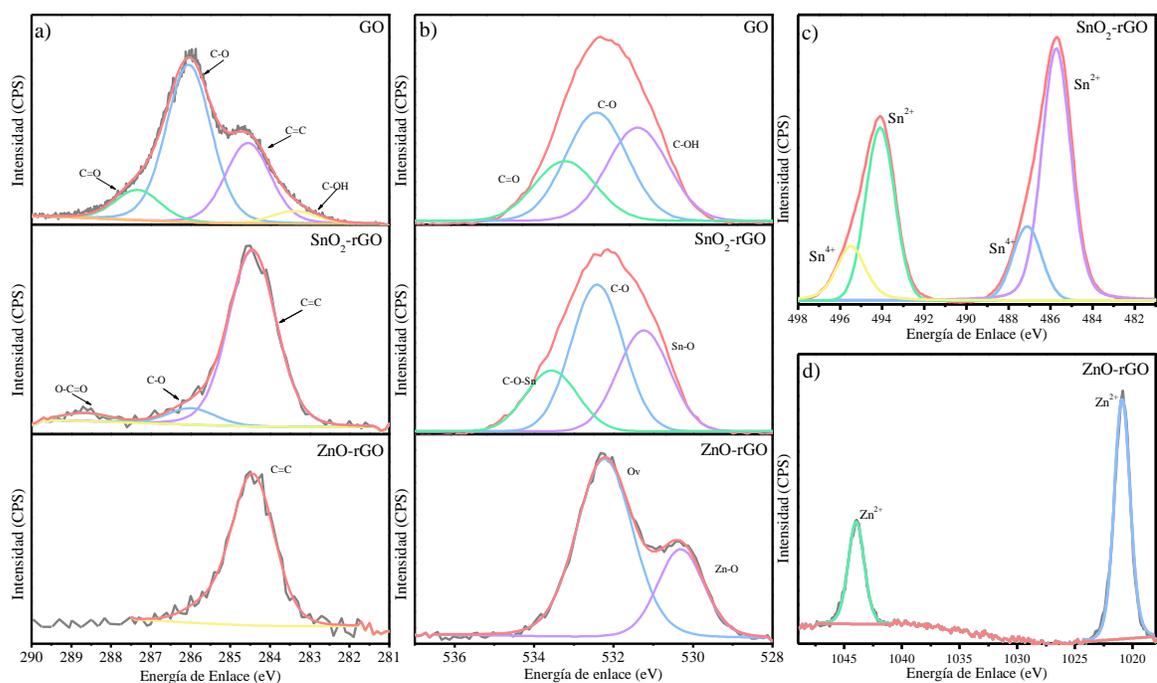


Figura 4.44. Deconvoluciones de los picos principales a) C1s, b) O1s, c) Sn3d y d) Zn2p para GO, SnO₂-rGO y ZnO-rGO.

4.4.1.7 UV-Vis y bandgap

Los espectros UV-vis del GO, SnO₂-rGO y ZnO-rGO se muestran en la Figura 4.45. En el espectro UV-vis del GO se puede observar la presencia de una banda a los 230 nm, la cual se atribuye a transiciones $\pi \rightarrow \pi^*$ características de los enlaces C=C de los anillos aromáticos [262]. Además, se observa un pequeño hombro alrededor de 302 nm, el cual corresponde a las transiciones $n \rightarrow \pi^*$ de los enlaces de los grupos carbonilos (C=O) [263]. Ambas bandas son características del GO y han sido ampliamente reportadas. Mientras tanto, en el espectro UV-vis del SnO₂-rGO muestra la presencia de dos bandas a 560 nm y 235 nm, las cuales son características de las antocianinas y polifenoles del extracto de *Rubus glaucus*, respectivamente [264]. También se observa la presencia de una banda a 283 nm, la cual es característica tanto del rGO (280-290 nm) como de las transiciones del SnO₂ [252], lo que sugiere que hay una fuerte interacción entre el rGO y el SnO₂. Estos resultados nos indican que se ha formado exitosamente el nanocompuesto de SnO₂ con rGO. Finalmente, en el caso de ZnO-rGO se observa una sola banda a 370 nm, la cual es característica del ZnO y confirma su obtención [163]. Sin embargo, cabe mencionar que no se observa la banda característica

del rGO, lo que nos indica que no se encuentra el rGO en este material y, por lo tanto, no se formó el nanocompuesto.

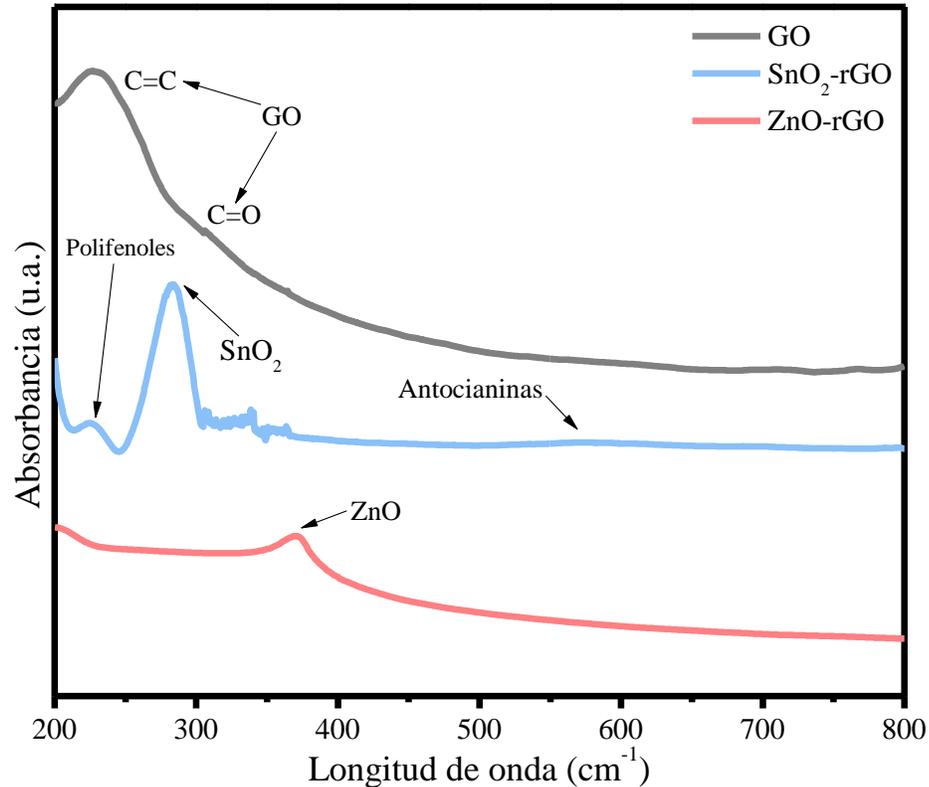


Figura 4.45. Espectros UV-vis de GO, SnO₂-rGO y ZnO-rGO.

La Figura 4.46 se muestran el diagrama Tauc para las muestras SnO₂-R30, SnO₂-rGO, ZnO-R8 y ZnO-rGO. En el diagrama Tauc del SnO₂ (Figura 4.46b), el valor de band gap calculado fue de 2.49 eV. Para el diagrama Tauc del SnO₂-rGO (Figura 4.46a), se obtuvo un valor de band gap alrededor de 1.87 eV, el cual es menor que el valor para el SnO₂, esto se atribuye a dos factores: primero, la interacción entre el semiconductor y las antocianinas provenientes del extracto de *Rubus glaucus*, lo que le permite actuar como un fotosensibilizador bajo luz visible [265], y segundo a la unión entre las hojas de rGO y el SnO₂, lo que confirma la obtención exitosa del nanocompuesto [21]. Por otro lado, en el diagrama Tauc del ZnO (Figura 4.46c), el valor de band gap calculado fue alrededor de 2.85 eV. Mientras que para el diagrama Tauc del ZnO-rGO (Figura 4.46d) se obtuvo un valor de 2.32 eV, lo cual marca una disminución significativa comparado con el ZnO. Esta reducción en el valor de band gap

se atribuye a la presencia de vacancias de oxígeno y otros defectos causados por la oxidación del carbono del GO durante la calcinación [136], [219].

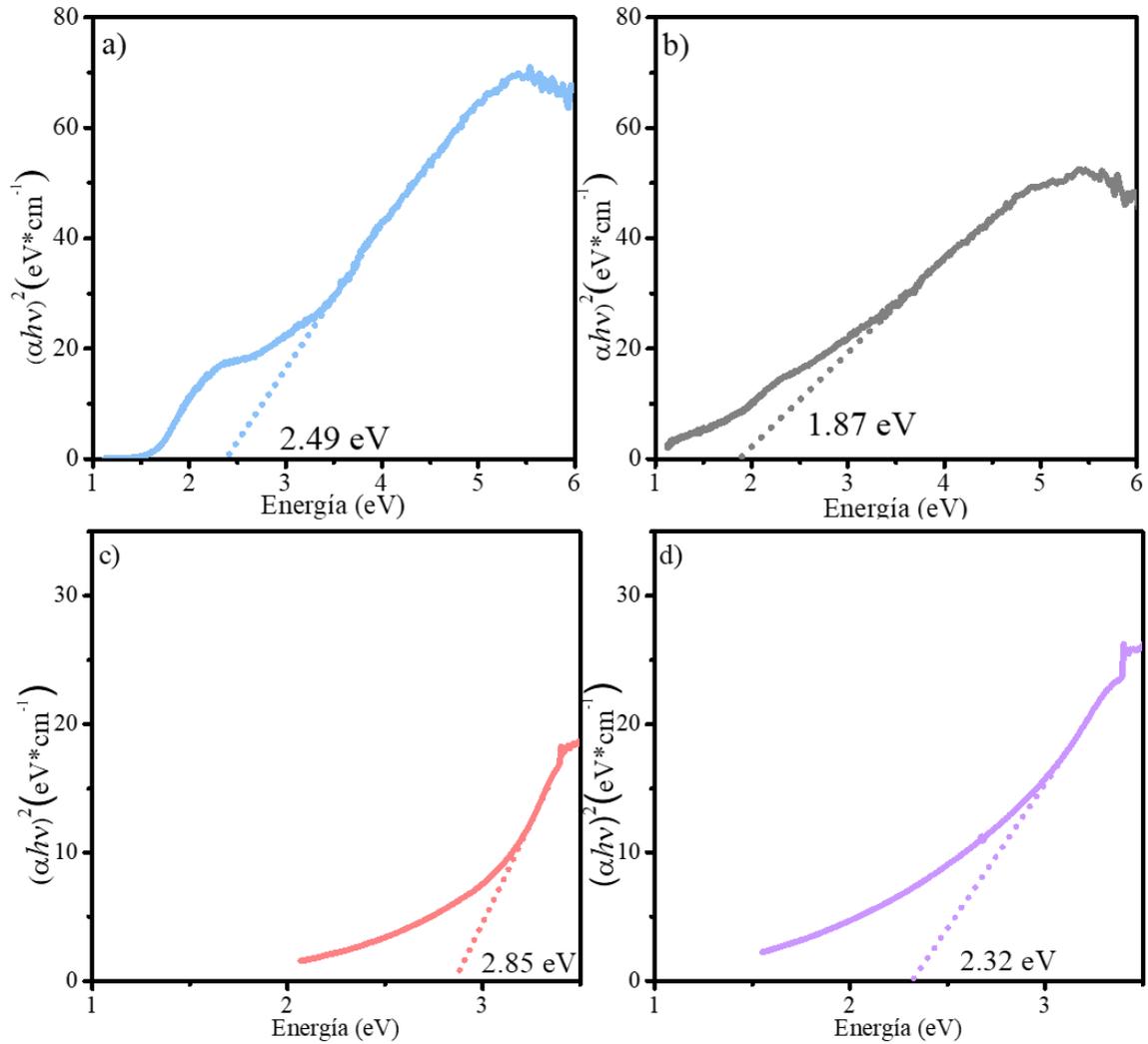


Figura 4.46. Gráficas de Tauc y valores de band gap obtenidos para a) SnO₂-R30, a) SnO₂-rGO, b) ZnO- R8 y d) ZnO-rGO.

4.4.2 Actividad fotocatalítica de los nanocompuestos

4.4.2.1 SnO₂-rGO

4.4.2.1.1 Irradiación UV

Se estudió la actividad fotocatalítica de las NPs de SnO₂-rGO mediante la degradación de diferentes colorantes bajo irradiación UV. La Figura 4.47 muestra la degradación fotocatalítica de MB bajo la luz UV para SnO₂, SnO₂-R, y SnO₂-rGO. Para las NPs de SnO₂ durante los primeros 30 min en ausencia de luz UV, no se observa adsorción inicial debido a que no existen ninguna interacción entre el fotocatalizador y las moléculas de colorante MB [194]. Cuando el SnO₂ es irradiado con luz UV se observa una degradación fotocatalítica de MB del 47.9 % en 60 min, esto se atribuye a que el band gap del SnO₂ le permite absorber la luz UV. En cambio, para la muestra SnO₂-R se observa una adsorción inicial alrededor de 27.8 % y una degradación fotocatalítica alrededor de 90.7 % de MB después de 60 min. Estos resultados nos muestran que el aumento en la adsorción y en la degradación fotocatalítica del MB en comparación con las NPs de SnO₂, se atribuye a la presencia del extracto en las NPs. Por otro lado, para la muestra SnO₂-rGO se observa una adsorción inicial de alrededor de 58 %, y una degradación fotocatalítica alrededor de 99.8 % de MB después de 60 min. Estos resultados nos indican que el aumento en la adsorción y en la degradación fotocatalítica del MB en comparación con las NPs de SnO₂-R, se debe a la presencia de las hojas de rGO que se encuentran soportando las NPs de SnO₂. Esto confirma que la formación del nanocompuesto de SnO₂ con el rGO tiene un efecto positivo para aumentar el rendimiento fotocatalítico del SnO₂ en la degradación del MB.

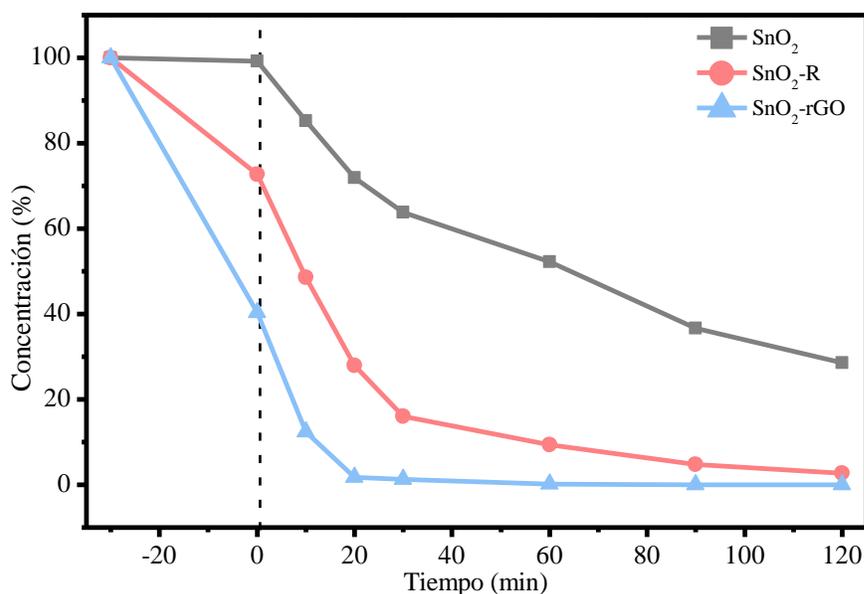


Figura 4.47. Degradación de MB bajo irradiación UV para las NPs de SnO₂, SnO₂-R y SnO₂-rGO.

En la Figura 4.48 se muestra la degradación fotocatalítica de MO bajo la luz UV para SnO₂, SnO₂-R, y SnO₂-rGO. Similar a lo observado en la degradación de MB, para las NPs de SnO₂ durante los primeros 30 min en ausencia de luz UV, no se observa adsorción inicial debido a la falta de interacciones entre el fotocatalizador y el colorante MO. Cuando el SnO₂ es irradiado con luz UV se observa una degradación fotocatalítica de MO del 35.8 % en 60 min, esto se atribuye a que el band gap del SnO₂ le permite absorber la luz UV. Mientras que para las muestras SnO₂-R se observa una adsorción inicial del 6.4 % y una degradación fotocatalítica alrededor de 88.7 % de MO después de 60 min. Estos resultados nos muestran que el aumento en la degradación fotocatalítica del MO en comparación con las NPs de SnO₂, se atribuye a la presencia del extracto en las NPs. Por otro lado, en la muestra de SnO₂-rGO se observa una adsorción inicial de 88.1 %, y una degradación fotocatalítica alrededor de 96.7 % de MO después de 60 min. Estos resultados nos indican que el aumento en la adsorción y en la degradación fotocatalítica del MO en comparación con las NPs de SnO₂-R, se debe a la presencia de las hojas de rGO que se encuentran soportando las NPs de SnO₂. Esto confirma que la formación del nanocompuesto de SnO₂ con el rGO tiene un efecto positivo para aumentar el rendimiento fotocatalítico del SnO₂ en la degradación del MO, similar a lo observado con el MB.

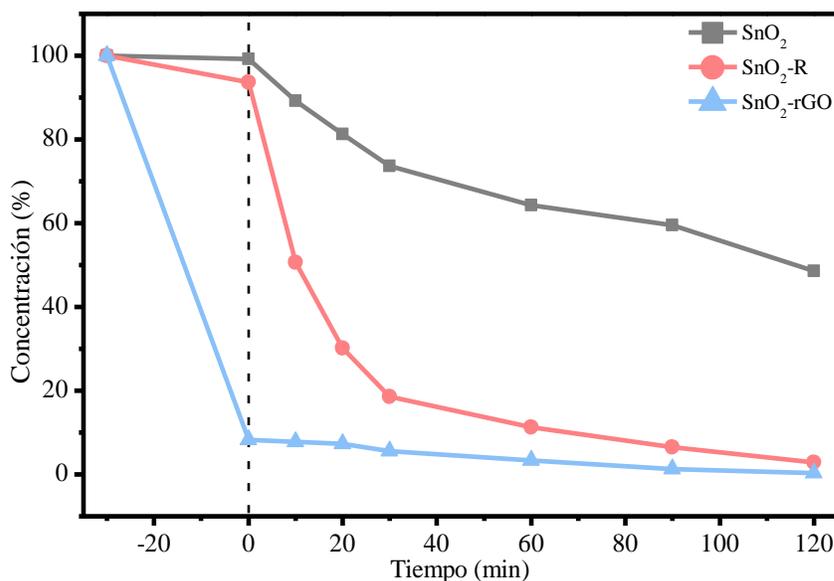


Figura 4.48. Degradación de MO bajo irradiación UV para las NPs de SnO₂, SnO₂-R y SnO₂-rGO.

En la Figura 4.49 se muestra la degradación fotocatalítica de RhB bajo la luz UV para SnO₂, SnO₂-R, y SnO₂-rGO. De manera similar a lo observado con el MB y MO, para las NPs de SnO₂ durante los primeros 30 min en ausencia de luz UV, no se observó adsorción inicial debido a que no hay interacciones entre el fotocatalizador y las moléculas de colorante de RhB [50]. Cuando el SnO₂ es irradiado con luz UV se observa una degradación fotocatalítica de RhB del 37.9 % en 60 min, esto se atribuye a que el band gap del SnO₂ le permite absorber la luz UV. En cambio, para las muestras SnO₂-R se observa una adsorción inicial del 27.9 % y una degradaron fotocatalítica de RhB alrededor de 87.5 % después de 60 min. Estos resultados nos muestran que el aumento en la degradación fotocatalítica del RhB en comparación con las NPs de SnO₂, se atribuye a la presencia del extracto en las NPs. Por otro lado, en la muestra de SnO₂-rGO se observa una adsorción inicial del 59.2 %, y una degradaron fotocatalítica alrededor de 95.4 % de RhB después de 60 min. Estos resultados nos indican que el aumento en la adsorción y en la degradación fotocatalítica del RhB en comparación con las NPs de SnO₂-R, se debe a la presencia de las hojas de grafeno que se encuentran soportando las NPs de SnO₂. Esto confirma que la formación del nanocompósito de SnO₂ con el rGO tiene un efecto positivo para aumentar el rendimiento fotocatalítico del SnO₂ en la degradación del RhB.

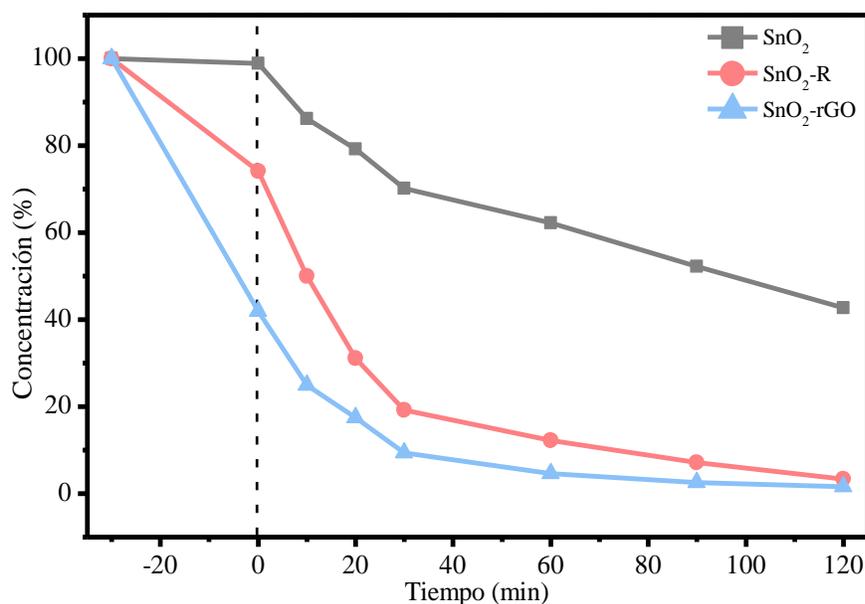


Figura 4.49. Degradación de RhB bajo irradiación UV para las NPs de SnO₂, SnO₂-R y SnO₂-rGO.

Los resultados de los experimentos de degradación fotocatalítica bajo luz UV y constantes de degradación utilizando las NPs de SnO₂ se muestran resumidos en la Tabla 4.10. Comparando el desempeño de las tres muestras en la degradación fotocatalítica de los tres colorantes, podemos colaborar que la muestra de SnO₂-rGO presentó la mejor actividad fotocatalítica para todos los colorantes. Esto se atribuye a que la muestra contenía una gran cantidad de extracto funcionalizado a las NPs lo cual ayudaba a la adsorción inicial de los colorantes [66], [201], [266]. Además de contener hojas de rGO, las cuales además de aumentar el área superficial este actuaba como un aceptor de electrones, retardando la recombinación del par electrón-hueco y así mejorando la eficiencia fotocatalítica [61], [246]. Por otro lado, los valores de la constante de degradación (k) para el SnO₂-R fueron de 0.0302, 0.0261, y 0.0242 correspondientes al MB, MO y RhB, respectivamente (Tabla 4.10), Donde se puede observar que el nanocompuesto SnO₂-rGO presenta un valor más alto de k de hasta 2.7, 1.8 y 2 veces mayor en comparación con el SnO₂-R en la degradación MB, MO y RhB bajo luz UV, respectivamente. Estos resultados se pueden atribuir principalmente a la presencia de las hojas de rGO que se encuentran soportando al SnO₂. Estas actúan como adsorbentes y separador de cargas, lo que retrasa la recombinación del par electrón-hueco y aumenta la eficiencia fotocatalítica [267].

Tabla 4.10. Degradación fotocatalítica bajo irradiación UV y constantes de degradación para las NPs de de SnO₂, SnO₂-R y SnO₂-rGO.

| Muestra | Degradación a los 60 min (%) | | | Constantes de degradación k (min ⁻¹) | | |
|----------------------------|------------------------------|------|------|--|--------|--------|
| | MB | MO | RhB | MB | MO | RhB |
| SnO₂ | 47.9 | 35.8 | 37.9 | 0.0108 | 0.0054 | 0.0065 |
| SnO₂-R30 | 90.7 | 88.7 | 87.5 | 0.0302 | 0.0261 | 0.0242 |
| SnO₂-rGO | 99.8 | 96.7 | 95.4 | 0.0699 | 0.0475 | 0.0467 |

La Tabla 4.11 muestra una comparativa del desempeño de NPs de los nanocompuestos de SnO₂-rGO en la degradación de colorantes bajo luz UV, donde podemos observar que las NPs obtenidas en este trabajo presentan mayor actividad fotocatalítica comparadas con lo que ha sido reportado en la literatura.

Tabla 4.11. Fotocatalizadores base SnO₂ aplicados en la degradación fotocatalítica de diferentes colorantes bajo luz UV.

| Fotocatalizador | Colorante | Degradación (%) | Tiempo (min) | Año | Referencia |
|--|-----------|-----------------|--------------|------|--------------|
| SnO₂-rGO | MB | 99 | 60 | 2023 | Este trabajo |
| SnO₂-rGO | MO | 96 | 60 | 2023 | Este trabajo |
| SnO₂-rGO | RhB | 95 | 90 | 2023 | Este trabajo |
| SnO₂-rGO | RhB | 73 | 120 | 2023 | [268] |
| TiO₂/Nb₂O₅/SnO₂/RGO | MO | 95 | 120 | 2020 | [269] |
| SnO₂-rGO | MO | 99 | 120 | 2023 | [270] |

4.4.2.1.2 Irradiación solar

Se estudió la actividad fotocatalítica de los fotocatalizadores de diferentes colorantes bajo irradiación solar. La Figura 4.50 muestra la degradación fotocatalítica de MB bajo la luz solar para SnO₂, SnO₂-R, y SnO₂-rGO. Para las NPs de SnO₂ durante los primeros 30 min en ausencia de luz solar, no se observa adsorción inicial debido a que no existen ninguna interacción entre el fotocatalizador y las moléculas de colorante MB [194]. Cuando el SnO₂ es irradiado con luz solar se observa una degradación fotocatalítica de MB del 5.9 % en 60 min, esto se atribuye a que el band gap del SnO₂ solo le permite absorber la luz UV. En

cambio, para las muestras SnO₂-R se observa una adsorción inicial de alrededor del 27.8 % y una degradación fotocatalítica alrededor de 90.7 % de MB después de 60 min. Estos resultados nos indican que el aumento en la degradación fotocatalítica del MB en comparación con las NPs de SnO₂, se atribuye a que el extracto actúa como fotosensibilizador en las NPs. Por otro lado, en la muestra SnO₂-rGO se observa una adsorción inicial de alrededor del 58 %, y una degradación fotocatalítica alrededor de 94.6 % de MB después de 60 min. Estos resultados nos indican que el aumento en la adsorción y en la degradación fotocatalítica del MB en comparación con las NPs de SnO₂-R, se debe a que las hojas de rGO actúan como un fotosensibilizador y un separador de cargas en las NPs de SnO₂. Esto confirma que la formación del nanocompuesto de SnO₂ con el rGO tiene un efecto positivo para aumentar el rendimiento fotocatalítico del SnO₂ en la degradación del MB.

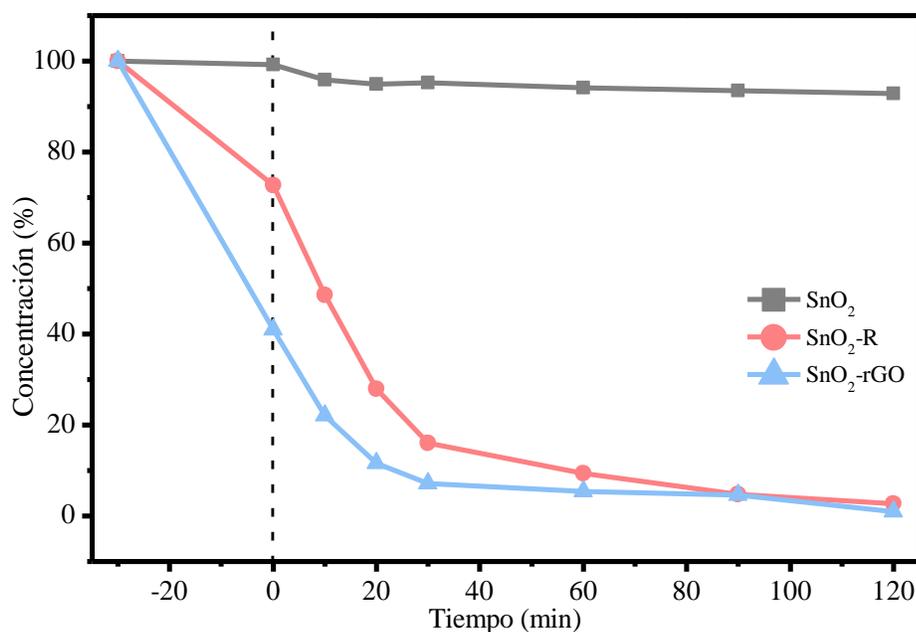


Figura 4.50. Degradación de MB bajo irradiación solar para las NPs de SnO₂, SnO₂-R y SnO₂-rGO. En la Figura 4.51 se muestra la degradación fotocatalítica de MO bajo la luz solar para SnO₂, SnO₂-R, y SnO₂-rGO. Similar a lo observado en la degradación de MB, para las NPs de SnO₂ durante los primeros 30 min en ausencia de luz solar, no se observa adsorción inicial debido a la falta de interacciones entre el fotocatalizador y el colorante MO. Cuando el SnO₂ es irradiado con luz solar se observa una degradación fotocatalítica de MO del 4.8 % en 60 min, esto se atribuye a que el band gap del SnO₂ solo le permite absorber la luz UV. Mientras que

para las muestras SnO₂-R se observa una adsorción inicial del 6.4 % y una degradación fotocatalítica alrededor de 74.7 % de MO después de 60 min. Estos resultados nos indican que el aumento en la degradación fotocatalítica del MO en comparación con las NPs de SnO₂, se atribuye a que el extracto actúa como fotosensibilizador en las NPs. Por otro lado, en la muestra SnO₂-rGO se observa una adsorción inicial del 11.1 %, y una degradación fotocatalítica alrededor de 92.1 % de MO después de 60 min. Estos resultados nos indican que el aumento en la adsorción y en la degradación fotocatalítica del MO en comparación con las NPs de SnO₂-R, se debe a que las hojas de rGO actúan como un fotosensibilizador y un separador de cargas en las NPs de SnO₂. Esto confirma que la formación del nanocompuesto de SnO₂ con el rGO tiene un efecto positivo para aumentar el rendimiento fotocatalítico del SnO₂ en la degradación del MO, similar a lo observado con el MB.

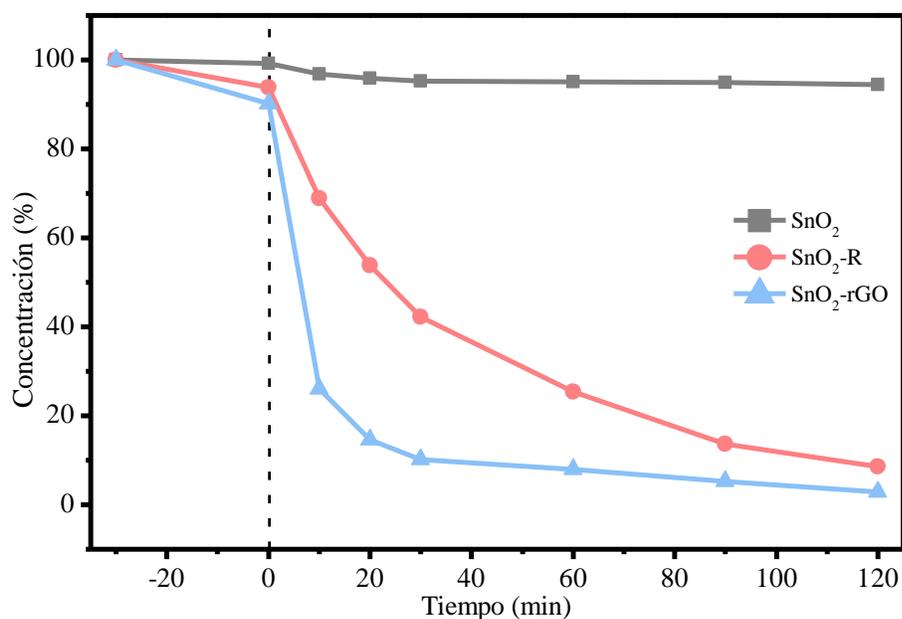


Figura 4.51. Degradación de MO bajo irradiación solar para las NPs de SnO₂, SnO₂-R y SnO₂-rGO.

En la Figura 4.52 se muestra la degradación fotocatalítica de RhB bajo la luz solar para SnO₂, SnO₂-R, y SnO₂-rGO. De manera similar a lo observado con el MB y MO, para las NPs de SnO₂ durante los primeros 30 min en ausencia de luz solar, no se observó adsorción inicial debido a que no hay interacciones entre el fotocatalizador y las moléculas de colorante RhB [50]. Cuando el SnO₂ es irradiado con luz solar se observa una degradación fotocatalítica de RhB del 4.9 % en 60 min, esto se atribuye a que el band gap del SnO₂ solo le permite absorber la luz UV. En cambio, para la muestra SnO₂-R se observa una adsorción inicial del 25.2 % y

una degradación fotocatalítica alrededor de 89.0 % de RhB después de 60 min. Estos resultados nos indican que el aumento en la degradación fotocatalítica del RhB en comparación con las NPs de SnO₂, se atribuye a que el extracto actúa como fotosensibilizador en las NPs. Por otro lado, en la muestra SnO₂-rGO se observa una adsorción inicial del 58.3 %, y una degradación fotocatalítica alrededor de 97.3 % de RhB después de 60 min. Estos resultados nos indican que el aumento en la adsorción y en la degradación fotocatalítica del RhB en comparación con las NPs de SnO₂-R, se debe a que las hojas de rGO actúan como un fotosensibilizador y un separador de cargas en las NPs de SnO₂. Esto confirma que la formación del nanocompósito de SnO₂ con el rGO tiene un efecto positivo para aumentar el rendimiento fotocatalítico del SnO₂ en la degradación del RhB.

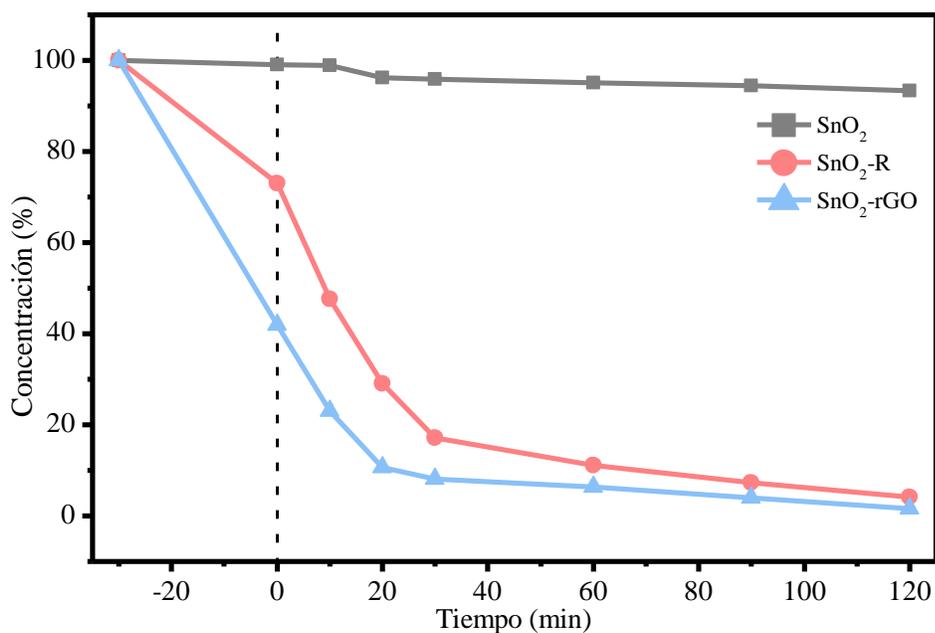


Figura 4.52. Degradación de RhB bajo irradiación solar para las NPs de SnO₂, SnO₂-R y SnO₂-rGO.

Los resultados de los experimentos de degradación fotocatalítica bajo luz solar y constantes de degradación utilizando las NPs de SnO₂ se muestran resumidos en la Tabla 4.12. Comparando el desempeño de todas las muestras en la degradación fotocatalítica de los tres colorantes, podemos observar que la muestra SnO₂-rGO presentó la mejor actividad fotocatalítica en los tres colorantes. Esto se atribuye a que la muestra contenía una gran cantidad de extracto funcionalizado en las NPs lo cual ayudaba a la adsorción inicial de los colorantes [66], [201], [266], Además contiene una gran cantidad de hojas de rGO, las cuales

además de aumentar el área superficial también actúan como un aceptor de electrones, retardando la recombinación del par electrón-hueco y así mejorando la eficiencia fotocatalítica [61], [246]. Por otro lado, los valores de la constante de degradación (k) para el SnO₂-R fueron de 0.0303, 0.0196, y 0.0223 correspondientes al MB, MO y RhB, respectivamente (Tabla 4.12), Donde se puede observar que el nanocompósito SnO₂-rGO presenta un valor más alto que el SnO₂ modificado con el extracto de *Rubus glaucus*. En particular, la muestra SnO₂-rGO presenta un valor de k de hasta 1.8, 1.9 y 2 veces mayor en comparación con el SnO₂-R en la degradación de MB, MO y RhB bajo luz solar, respectivamente. Estos resultados se pueden atribuir principalmente a la presencia de las hojas de rGO que se encuentran soportando al SnO₂, además de actuar como un adsorbente [189], [196], [197] y un separador de cargas [267], lo que retrasa la recombinación del par electrón-hueco y aumenta la eficiencia fotocatalítica [20].

Tabla 4.12. Degradación fotocatalítica bajo irradiación UV y constantes de degradación para las NPs de SnO₂, SnO₂-R y SnO₂-rGO.

| Muestra | Degradación a los 60 min (%) | | | Constantes de degradación k (min ⁻¹) | | |
|----------------------------|------------------------------|------|------|--|--------|--------|
| | MB | MO | RhB | MB | MO | RhB |
| SnO₂ | 5.9 | 4.8 | 4.9 | 0.0013 | 0.0020 | 0.0004 |
| SnO₂-R30 | 90.7 | 74.7 | 89.0 | 0.0303 | 0.0196 | 0.0223 |
| SnO₂-rGO | 94.6 | 92.1 | 93.7 | 0.0553 | 0.0380 | 0.0451 |

La Tabla 4.13 muestra una comparativa del desempeño del nanocompósito de SnO₂-rGO en la degradación de colorantes bajo luz solar, donde podemos observar que las NPs obtenidas en este trabajo presentan mayor actividad fotocatalítica comparadas con lo que ha sido reportado en la literatura.

Tabla 4.13. Fotocatalizadores base SnO₂ aplicados en la degradación fotocatalítica de diferentes colorantes bajo luz solar.

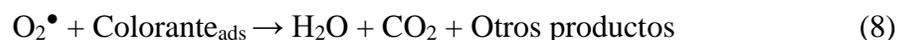
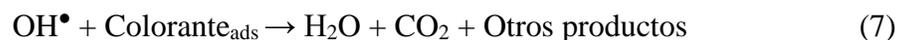
| Fotocatalizador | Colorante | Degradación (%) | Tiempo (min) | Año | Referencia |
|---|-----------|-----------------|--------------|------|--------------|
| SnO ₂ -rGO | MB | 94 | 60 | 2023 | Este trabajo |
| SnO ₂ -rGO | MO | 92 | 60 | 2023 | Este trabajo |
| SnO ₂ -rGO | RhB | 93 | 60 | 2023 | Este trabajo |
| ZnO-SnO ₂ -rGO | MO | 99 | 120 | 2023 | [270] |
| g-C ₃ N ₄ /rGO/SnO ₂ | RhB | 83 | 120 | 2021 | [271] |
| SnO ₂ -rGO | MB | 70 | 60 | 2019 | [272] |

4.4.2.1.3 Mecanismo de degradación

Tomando en cuenta los resultados obtenidos anteriormente, se ha propuesto un mecanismo de degradación de colorantes (MB, MO y RhB) mediante el nanocompósito SnO₂-rGO bajo irradiación con luz UV y solar (ver Figura 4.53). El aumento en la degradación fotocatalítica de los colorantes se atribuye principalmente a los roles diferentes que presenta el extracto y las hojas de rGO. Uno de los principales roles del extracto y las hojas de rGO es que actúan como un adsorbente antes de la irradiación de la luz. Una vez que el material es irradiado con luz, el extracto y las hojas de rGO actúan como un fotosensibilizador [20], [205]. Por último, una vez que se generan los pares electrón-hueco en el semiconductor las hojas de rGO actúan como un separador de cargas [248].

Primero, el colorante se adsorbe en grandes cantidades sobre el extracto de *Rubus glaucus* y las hojas de rGO. La excelente capacidad de adsorción en el extracto se atribuye a las interacciones electrostáticas entre las cargas positivas del colorante y las cargas negativas del extracto [273]. Mientras que la adsorción en las hojas del rGO se atribuye a las interacciones π - π entre las hojas y los colorantes [274]. El proceso de adsorción aumenta la concentración del colorante sobre el nanocompósito, generando una cercanía entre la superficie fotocatalítica del nanocompósito y el colorante, lo cual es un requisito muy importante para aumentar la actividad fotocatalítica.

Cuando el SnO₂-rGO se irradia con luz UV, los electrones de la banda de valencia (VB) entran en un estado excitado y se desplazan hacia la banda de conducción (CB) del SnO₂, generando un hueco (h⁺) en la VB y electrones fotogenerados (e⁻) en la CB (ver Ec. 1). Normalmente el par electrón-hueco generado tiende a recombinarse rápidamente, por lo que solo un pequeño número de ellos (<1 %) participa en la reacción fotocatalítica. Sin embargo, al formar un compuesto con el rGO, los electrones fotogenerados en la CB del SnO₂ pueden transferirse fácilmente a las hojas del rGO (ver Ec. 2) ya que la función de trabajo del rGO es mayor que la de la CB del SnO₂ [23]. Los electrones fotogenerados que se encuentran en la CB foto-reducen el oxígeno (O₂) diluido en el agua, produciendo radicales superóxidos (O₂[•]) (ver Ec. 3 y 4). Los cuales son altamente reactivos y pueden formar radicales hidroxilos (OH[•]) al interactuar con H₂O (ver Ec. 5). Simultáneamente, los huecos (h⁺) que se encuentran en el VB foto-oxidan las moléculas de H₂O para producir más OH[•] (ver Ec. 6). Finalmente, estos radicales reaccionan con los colorantes produciendo productos no tóxicos como H₂O, CO₂ y otras especies (ver Ec. 7 y 8) [210]. Las principales reacciones del mecanismo fotocatalítico se resumen en las siguientes ecuaciones:



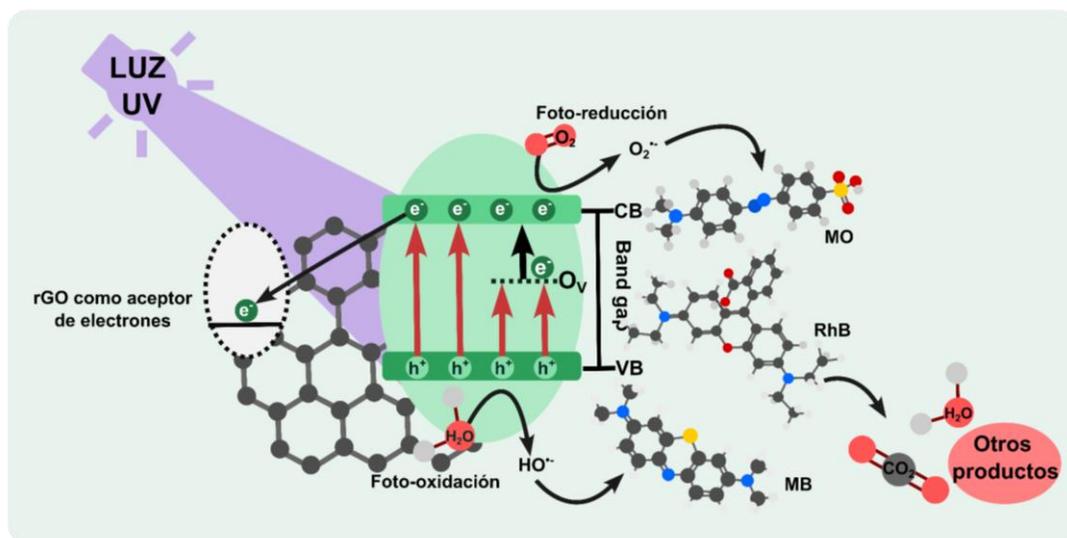


Figura 4.53. Mecanismo de degradación fotocatalítica de colorantes para el nanocompuesto de SnO₂-rGO bajo luz UV.

Cuando el nanocompuesto SnO₂-rGO se irradia con luz solar, ocurren simultáneamente dos tipos de respuestas fotocatalíticas (Figura 4.54). La primera respuesta se lleva a cabo mediante luz UV en la superficie del SnO₂, la cual ya ha sido descrita anteriormente. Sin embargo, esta respuesta no es tan significativa en la degradación fotocatalítica solar de colorantes, debido a que la radiación UV se compone únicamente del 5 % del total de la luz solar. La segunda respuesta se lleva a cabo mediante luz visible tanto en las antocianinas del extracto de *Rubus glaucus*, como en las hojas de rGO, los cuales actúan como un fotosensibilizador. Para las antocianinas, la luz visible hace que los electrones se exciten desde el orbital molecular ocupado más alto (HOMO) hasta el orbital molecular desocupado más bajo (LUMO) (ver Ec. 9). Mientras que para las hojas de rGO, pasa del estado fundamental al estado excitado (ver Ec. 10). Posteriormente, los electrones que se encuentran en el LUMO y en el rGO se inyectan en la CB del SnO₂ (ver Ec. 11 y 12) [211]. Los electrones fotogenerados que se encuentran en la CB foto-reducen el oxígeno (O₂) diluido en el agua, produciendo radicales superóxidos (O₂^{•-}) (ver Ec. 3). Los cuales son altamente reactivos y pueden formar radicales hidroxilos (OH[•]) al interactuar con H₂O (ver Ec. 5). Finalmente, estos radicales reaccionan con los colorantes produciendo productos no tóxicos como H₂O, CO₂ y otras especies (ver Ec. 7 y 8) [210]. Las principales reacciones del mecanismo fotocatalítico se resumen en las siguientes ecuaciones:

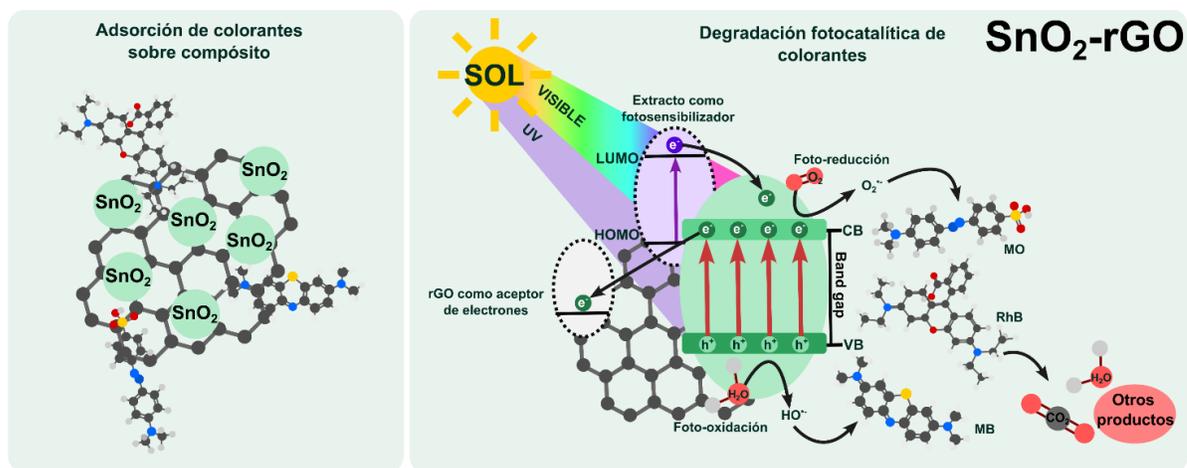
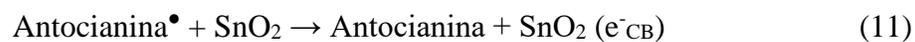


Figura 4.54. Mecanismo de degradación fotocatalítica de colorantes para el nanocompuesto SnO₂-rGO bajo luz solar.

4.4.2.2 ZnO-rGO

4.4.2.2.1 Irradiación UV

Se estudió la actividad fotocatalítica de los fotocatalizadores base ZnO obtenidos mediante la degradación de diferentes colorantes bajo irradiación UV. La Figura 4.55 muestra la degradación fotocatalítica de MB bajo luz UV para las muestras ZnO, ZnO-R y ZnO-rGO. En las NPs de ZnO durante los primeros 30 min en ausencia de luz UV, no se observa adsorción inicial debido a que no existen ninguna interacción entre el fotocatalizador y las moléculas de colorante MB [232]. Cuando el ZnO es irradiado con luz UV, se observa una degradación fotocatalítica de MB del 31.4 % de MB en 60 min, esto se atribuye a que el band gap de ZnO le permite absorber la luz UV. En cambio, para las muestras ZnO-R y ZnO-rGO se observa una adsorción inicial del 12 % y 30 % y una degradación fotocatalítica del MB alrededor de 96 % y 96 % en 60 min, respectivamente. Estos resultados se atribuyen a que ambas muestras presentan vacancias de oxígeno en el band gap, las cuales retardan la recombinación del par electrón-hueco y aumenta la degradación fotocatalítica del MB [219], [233]. Cabe mencionar, que la muestra ZnO-R y ZnO-rGO presentan un desempeño fotocatalítico muy similar, lo que nos indica que únicamente se formaron NPs de ZnO y no un nanocompósito con las hojas de rGO. Este comportamiento es consistente con los resultados de caracterización obtenidos previamente.

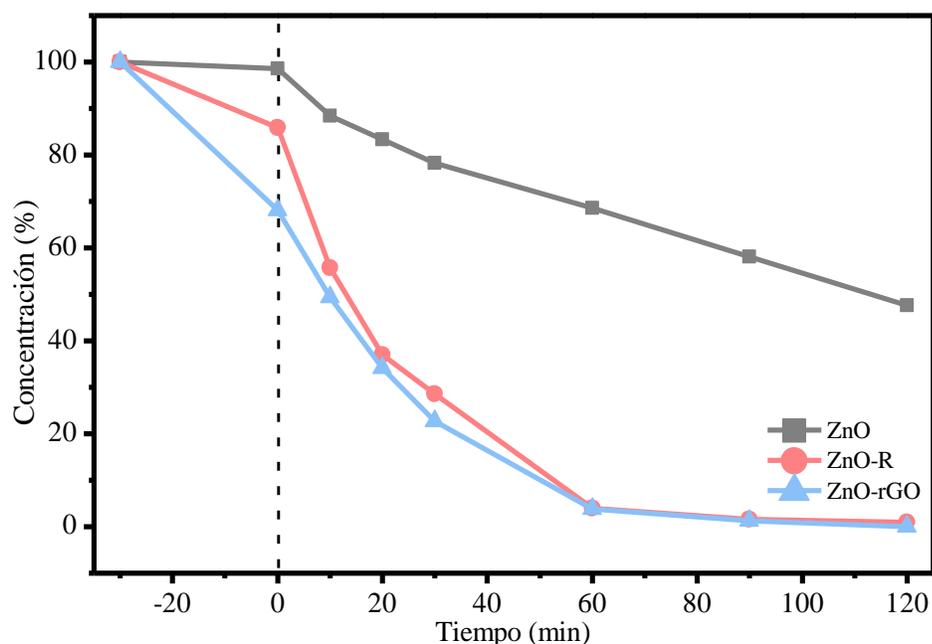


Figura 4.55. Degradación de MB bajo irradiación UV para las NPs de ZnO, ZnO-R y ZnO-rGO.

En la Figura 4.56 se muestra la degradación fotocatalítica de MO bajo irradiación UV para ZnO, ZnO-R y ZnO-rGO. Similar a lo observado en la degradación de MB, para las NPs de ZnO durante los primeros 30 min en ausencia de luz UV, no se observa adsorción inicial debido a la falta de interacciones entre el fotocatalizador y el colorante MO [232]. Cuando las NPs de ZnO es irradiado con luz UV se observa una degradación fotocatalítica de 10.0 % después de 60 min, lo cual se atribuye a que el band gap del ZnO le permite absorber la luz UV. Mientras tanto, para las muestras ZnO-R y ZnO-rGO tampoco se observa adsorción inicial, pero si una degradación fotocatalítica de MO alrededor de 78.1 % y 78.4 % del MO en 60 min, respectivamente. Estos resultados nos indican que las hojas de rGO utilizado durante la síntesis verde, no tuvieron un aumento en el rendimiento fotocatalítico del ZnO-rGO en la degradación del RhB en comparación con la muestra ZnO-R, ya que desapareció tras la calcinación durante la síntesis verde de la muestra.

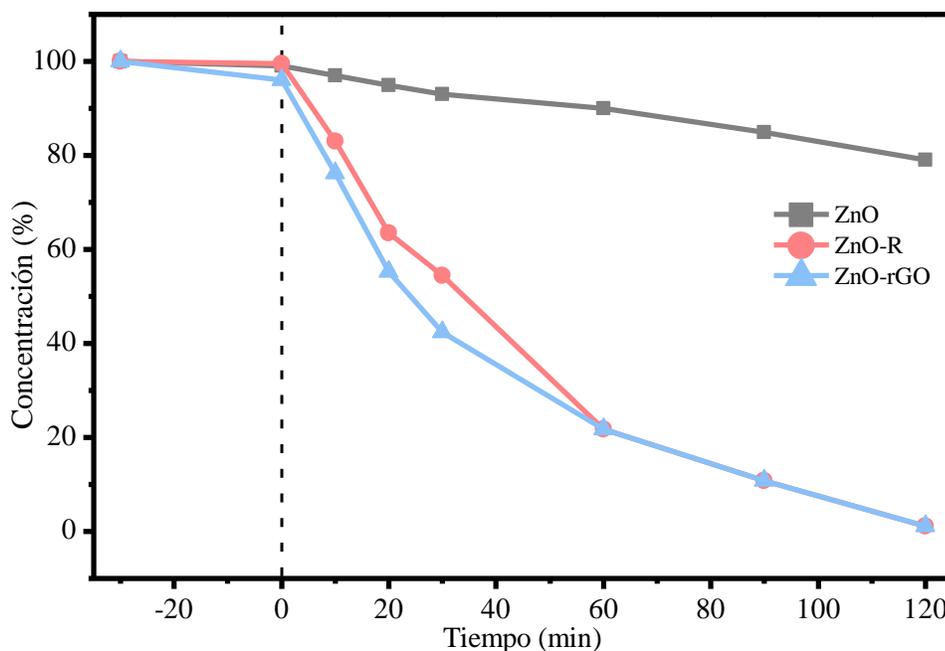


Figura 4.56. Degradación de MO bajo irradiación UV para las NPs de ZnO, ZnO-R y ZnO-rGO.

En la Figura 4.57 se muestra la degradación fotocatalítica de RhB bajo irradiación UV para ZnO, ZnO-R y ZnO-rGO. De manera similar a lo observado con el MB y MO, para las NPs de ZnO durante los primeros 30 min en ausencia de luz UV, no se observó adsorción inicial debido a que no hay interacciones entre el fotocatalizador y las moléculas de colorante RhB [50]. Cuando las NPs de ZnO es irradiado con luz UV se observó una degradación de 6.9 % en 60 min. Mientras que para las muestras ZnO-R y ZnO-rGO no se observó una adsorción inicial, pero si una degradación fotocatalítica de RhB alrededor de 80.3 % y 80.4 % en 60 min, respectivamente. Estos resultados nos indican que no existe un aumento en la degradación fotocatalítica del RhB entre el ZnO-rGO y el ZnO-R, debido a que el rGO utilizado durante la síntesis desaparecido tras la calcinación.

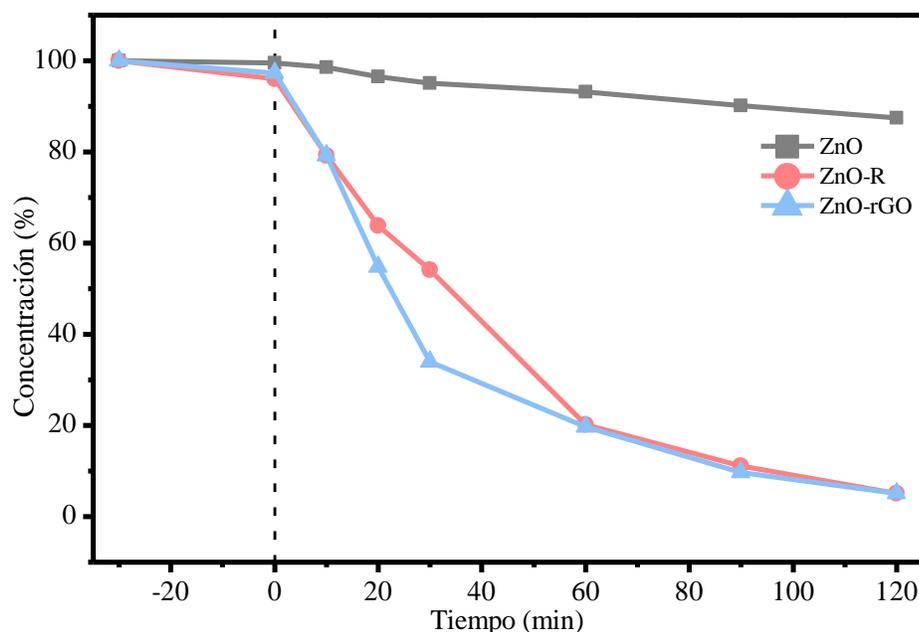


Figura 4.57. Degradación de RhB bajo irradiación UV para las NPs de ZnO, ZnO-R y ZnO-rGO.

Los resultados de los experimentos de degradación fotocatalítica bajo luz UV utilizando las NPs de ZnO se muestran resumidos en la Tabla 4.14. Comparando el desempeño de los fotocatalizadores en la degradación de los tres colorantes, podemos observar que las NPs de ZnO tuvieron la menor eficiencia fotocatalítica en la degradación de MO. Esta disminución del rendimiento se puede atribuir a una baja adsorción inicial debido a la naturaleza aniónica del colorante MO, el cual no presenta afinidad con las NPs de ZnO. En forma general, los valores de degradación fotocatalítica obtenidos tanto para las NPs de ZnO-R como para las NPs de ZnO-rGO fueron muy parecidos, lo que nos indica que no se obtuvo el nanocompósito y si se obtuvieron únicamente NPs de ZnO. Por otro lado, se observa algo muy parecido a lo anterior en los valores de la constante de degradación (k) en las NPs de ZnO-R y ZnO-rGO (Tabla 4.14), los cuales presentan valores muy similares. Estos resultados se pueden atribuir a que no se formó un nanocompósito, pero si se obtuvieron NPs de ZnO en la muestra ZnO-rGO. Cabe mencionar, que esta afirmación ya ha sido comprobada en la mayoría de las caracterizaciones.

Tabla 4.14. Degradación fotocatalítica bajo irradiación UV y constantes de degradación para las NPs de ZnO, ZnO-R y ZnO-rGO.

| Muestra | Degradación a los 60 min (%) | | | Constantes de degradación k (min ⁻¹) | | |
|---------|------------------------------|------|------|--|--------|--------|
| | MB | MO | RhB | MB | MO | RhB |
| ZnO | 31.4 | 10.0 | 6.9 | 0.0056 | 0.0017 | 0.0030 |
| ZnO-R8 | 96.0 | 78.1 | 80.3 | 0.0242 | 0.0164 | 0.0201 |
| ZnO-rGO | 96.2 | 78.4 | 80.4 | 0.0283 | 0.0187 | 0.0207 |

La Tabla 4.17 muestra una comparativa del desempeño del fotocatalizador ZnO-rGO obtenidas por síntesis verde en la degradación de colorantes bajo luz UV, donde podemos observar que las NPs obtenidas en este trabajo presenta una mejor actividad fotocatalítica comparadas con lo que ha sido reportado en la literatura. Cabe mencionar que sin a ver conseguido la formación del nanocompósito con éxito, los resultados obtenidos fueron mejores que los nanocompuestos reportados en la literatura.

Tabla 4.15. Fotocatalizadores base ZnO aplicados en la degradación fotocatalítica de diferentes colorantes bajo luz UV.

| Fotocatalizador | Colorante | Degradación (%) | Tiempo (min) | Año | Referencia |
|--------------------------|-----------|-----------------|--------------|------|--------------|
| ZnO-rGO | MB | 96 | 60 | 2023 | Este trabajo |
| ZnO-rGO | MO | 98 | 90 | 2023 | Este trabajo |
| ZnO-rGO | RhB | 93 | 90 | 2023 | Este trabajo |
| ZnO-rGO | MB | 85 | 60 | 2022 | [275] |
| ZnO-rGO | MO | 99 | 360 | 2020 | [276] |
| ZnO-rGO-TiO ₂ | RhB | 95 | 300 | 2019 | [277] |

4.4.2.3 Irradiación solar

También se estudió la actividad fotocatalítica de las NPs de ZnO-rGO mediante la degradación de diferentes colorantes bajo irradiación solar. En la Figura 4.58 se muestra la degradación fotocatalítica de MB bajo irradiación solar para ZnO, ZnO-R y ZnO-rGO. Para las NPs de ZnO durante los primeros 30 min en ausencia de luz solar, no se observa adsorción inicial debido a que no existen ninguna interacción entre el ZnO y las moléculas de colorante

MB [232]. Cuando las NPs de ZnO es irradiado con luz solar se observa una degradación fotocatalítica de MB alrededor de 7.0 % de MB en 60 min. Mientras tanto, para las muestras ZnO-R y ZnO-rGO se observó una degradación de 97.0 % y 97.1 % en 60 min, respectivamente. Estos resultados nos indican que únicamente se formaron NPs de ZnO y no un nanocompósito con las hojas de rGO para la muestra ZnO-rGO durante su síntesis.

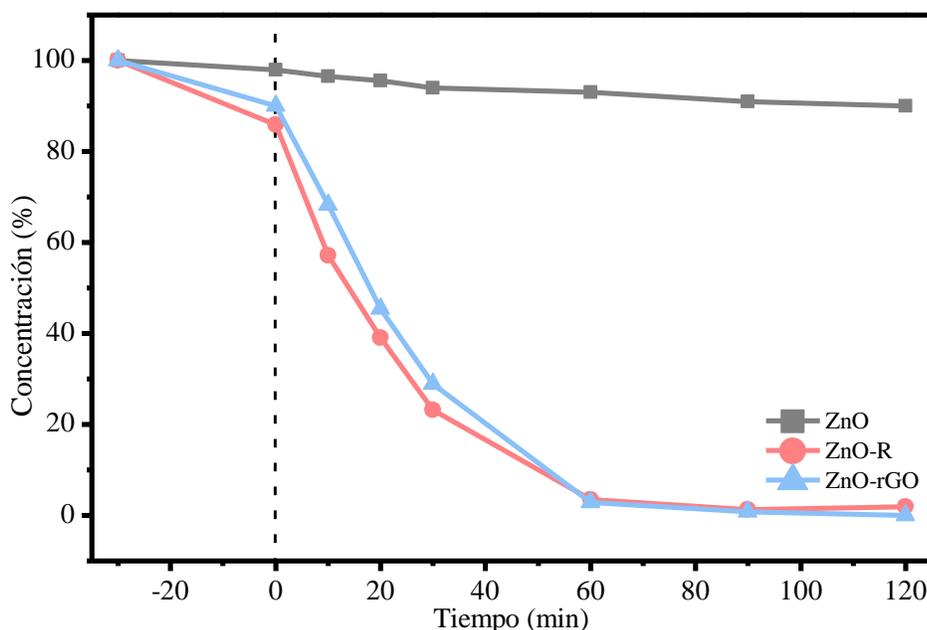


Figura 4.58. Degradación de MB bajo irradiación solar para las NPs de ZnO, ZnO-R y ZnO-rGO.

En la Figura 4.59 se muestra la degradación fotocatalítica de MO bajo irradiación solar para ZnO, ZnO-R y ZnO-rGO. Similar a lo observado en la degradación de MB, para las NPs de ZnO durante los primeros 30 min en ausencia de luz solar, no se observa adsorción inicial debido a la falta de interacciones entre el ZnO y el colorante MO [232]. Cuando el ZnO es irradiado con luz solar se observa una degradación fotocatalítica de 7.0 % después de 60 min. Mientras tanto, para las muestras ZnO-R y ZnO-rGO tampoco se observa adsorción inicial, pero la degradación fotocatalítica del MO es alrededor de 59.8 % y 79.3 % en 60 min, respectivamente. La disminución en la adsorción inicial comparada con lo observado para MB se debe a que el MO no tiene afinidad con las NPs de ZnO. Estos resultados nos indican que el aumento en la degradación fotocatalítica del MO en comparación con las NPs de ZnO-R, está asociado con las vacancias de oxígeno y no por la presencia del rGO.

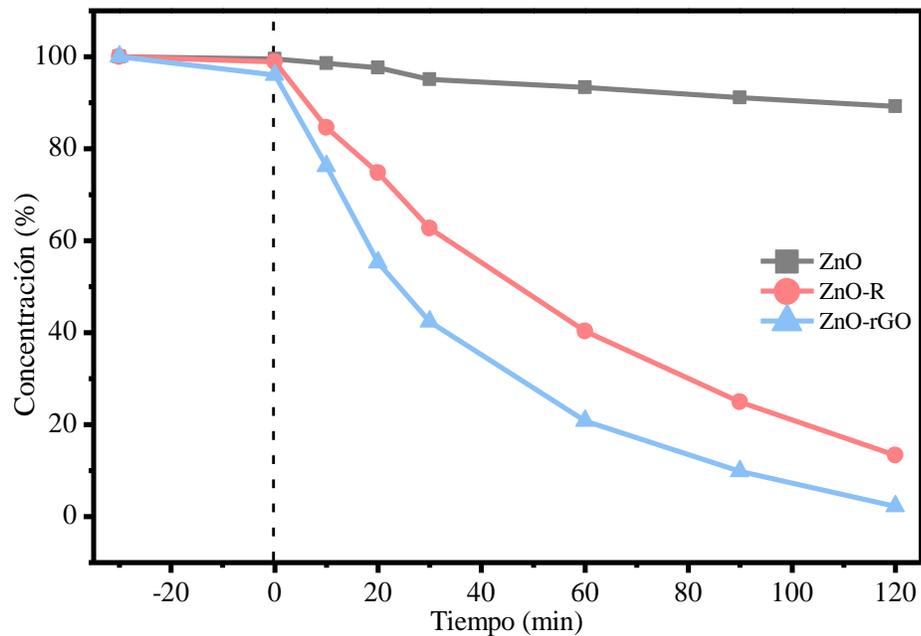


Figura 4.59. Degradación de MO bajo irradiación solar para las NPs de ZnO, ZnO-R y ZnO-rGO.

En la Figura 4.60 se observa la degradación fotocatalítica de RhB bajo radiación solar para las muestras ZnO, ZnO-R y ZnO-rGO. De manera similar a lo observado con el MB y MO, para las NPs de ZnO durante los primeros 30 min en ausencia de luz solar, no se observó adsorción inicial debido a que no hay interacciones entre el ZnO y las moléculas de colorante RhB [50]. Cuando las NPs de ZnO es irradiado con luz solar se observó una degradación de 7.1 % en 60 min. Mientras que para las muestras ZnO-R y ZnO-rGO se observó una degradación fotocatalítica de RhB alrededor de 81.3 % y 81.4 % en 60 min, respectivamente. Estos resultados nos indican que únicamente se formaron NPs de ZnO y no un nanocompuesto con las hojas de rGO para la muestra ZnO-rGO durante su síntesis.

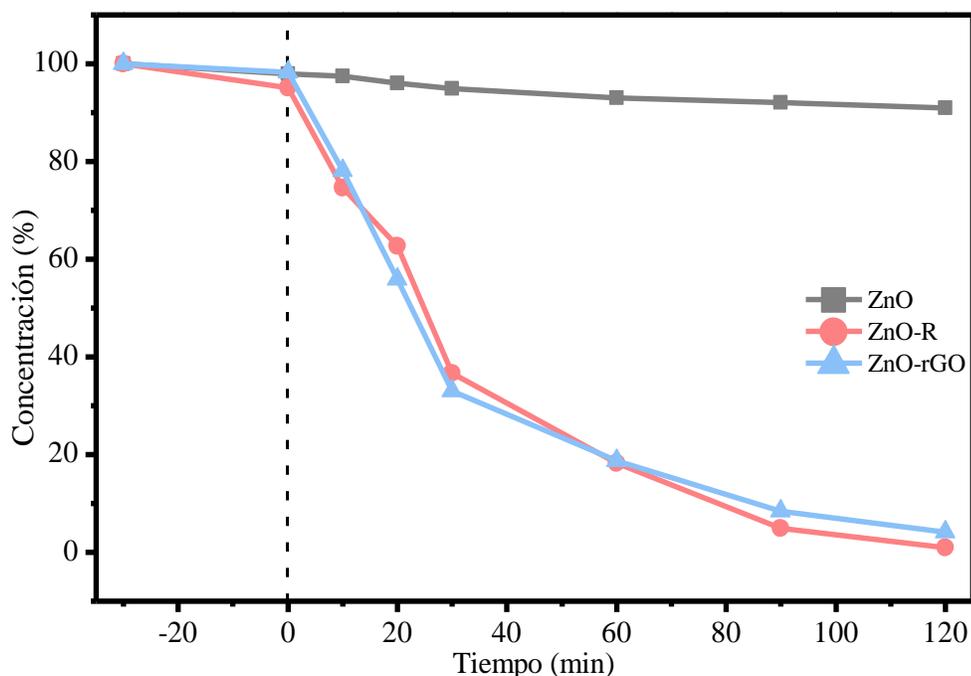


Figura 4.60. Degradación de RhB bajo irradiación solar para las NPs de ZnO, ZnO-R y ZnO-rGO.

Los resultados de los experimentos de degradación fotocatalítica bajo luz solar utilizando las NPs de ZnO se muestran resumidos en la Tabla 4.16. Comparando el desempeño de los fotocatalizadores en la degradación de los tres colorantes, podemos observar que las NPs de ZnO-rGO tuvieron una menor eficiencia fotocatalítica en la degradación de MO. Esta disminución del rendimiento se puede atribuir a una baja adsorción inicial debido a que el colorante MO no presenta afinidad con ZnO, disminuyendo la eficiencia fotocatalítica en comparación con lo observado para MB y RhB [195]. En general, los valores de degradación fotocatalítica obtenidos tanto para las NPs de ZnO-R como para las NPs de ZnO-rGO fueron muy parecidos, lo que nos indica que no se obtuvo el nanocompósito y si se obtuvieron únicamente NPs de ZnO. Por otro lado, se observa algo muy parecido a lo anterior en los valores de la constante de degradación (k) en las NPs de ZnO-R y ZnO-rGO (Tabla 4.16), los cuales presentan valores muy similares. Estos resultados se pueden atribuir a que no se formó un nanocompósito, pero si se obtuvieron NPs de ZnO en la muestra ZnO-rGO. Cabe mencionar, que esta afirmación ya ha sido comprobada en la mayoría de las caracterizaciones.

Tabla 4.16. Degradación fotocatalítica bajo irradiación solar y constantes de degradación para las NPs de ZnO, ZnO-R y ZnO-rGO.

| Muestra | Degradación a los 60 min (%) | | | Constantes de degradación k (min ⁻¹) | | |
|---------|------------------------------|------|------|--|--------|--------|
| | MB | MO | RhB | MB | MO | RhB |
| ZnO | 7.0 | 6.8 | 7.1 | 0.0006 | 0.0009 | 0.0030 |
| ZnO-R8 | 97.0 | 59.8 | 81.3 | 0.0252 | 0.0324 | 0.0419 |
| ZnO-rGO | 97.1 | 79.3 | 81.4 | 0.0311 | 0.0331 | 0.0441 |

La Tabla 4.17 muestra una comparativa del desempeño de fotocatalizadores ZnO-rGO obtenidas por síntesis verde en la degradación de colorantes bajo luz solar, donde podemos observar que el material obtenido en este trabajo presenta excelente actividad fotocatalítica comparadas con lo que ha sido reportado en la literatura. Cabe mencionar que sin haber conseguido la formación del nanocompósito con éxito, los resultados obtenidos fueron mejores que los nanocompuestos reportados en la literatura.

Tabla 4.17. Fotocatalizadores base ZnO aplicados en la degradación fotocatalítica de diferentes colorantes bajo luz solar.

| Fotocatalizador | Colorante | Degradación (%) | Tiempo (min) | Año | Referencia |
|-----------------|-----------|-----------------|--------------|------|--------------|
| ZnO-rGO | MB | 97 | 60 | 2023 | Este trabajo |
| ZnO-rGO | MO | 91 | 90 | 2023 | Este trabajo |
| ZnO-rGO | RhB | 96 | 90 | 2023 | Este trabajo |
| ZnO-rGO | CV | 94 | 180 | 2023 | [273] |
| Au/rGO-ZnO | RhB | 96 | 180 | 2022 | [278] |
| ZnO-rGO | MB | 99 | 100 | 2019 | [279] |

4.4.2.4 Mecanismo de degradación

Tomando en cuenta los resultados obtenidos anteriormente donde se observa el mismo comportamiento para la muestra ZnO-R y ZnO-rGO en la degradación fotocatalítica de los tres colorantes ya que no se formó el nanocompósito, el mecanismo de degradación para el ZnO-rGO sería el mismo para la muestra ZnO-R (ver sección 4.3.2.1.2)

5 CONCLUSIONES

Se determinó que los parámetros óptimos para la obtención del extracto natural de *Rubus glaucus* mediante el método de infusión son 100 g de fruto fresco y 60 min de tratamiento térmico.

Se logró sintetizar NPs de SnO₂ mediante síntesis verde utilizando extracto de *Rubus glaucus*, así como su funcionalización. Se confirmó que el aumento en la cantidad del extracto de *Rubus glaucus* durante la síntesis verde del SnO₂ provoca una disminución en su valor de band gap y el tamaño de partícula.

Los resultados indicaron que el extracto de *Rubus glaucus* provoca una mejora en el desempeño fotocatalítico del SnO₂ bajo luz UV y solar, el cual actúa como un adsorbente y fotosensibilizador al mismo tiempo.

La muestra SnO₂-R30 mostró el mejor desempeño en la degradación fotocatalítica en los tres colorantes. Siendo hasta 3, 4 y 4 veces mejor que el SnO₂ puro en la degradación de MB, MO y RhB bajo luz UV y hasta 23, 9 y 55 veces mejor que el SnO₂ puro en la degradación de MB, MO y RhB bajo luz solar, respectivamente.

Se logró obtener NPs de ZnO cristalinas mediante síntesis verde y se confirmó que el uso del extracto de *Rubus glaucus* durante la síntesis provoca una disminución en el tamaño de partícula, resultando en la disminución del band gap.

Los resultados indicaron el extracto de *Rubus glaucus* favorece la formación de vacancias de oxígeno, las cuales provocan una mejora en el desempeño fotocatalítico tanto bajo luz UV como solar del ZnO, actuando como separador de cargas.

ZnO-R8 mostró el mejor desempeño en la degradación fotocatalítica. Siendo hasta 4, 9 y 20 veces mejor que el ZnO puro en la degradación de MB, MO y RhB bajo luz UV y 42, 36 y 15 veces mejor que el ZnO puro en la degradación de MB, MO Y RhB bajo luz solar, respectivamente.

Fue posible obtener del nanocompuesto SnO₂-rGO mediante síntesis verde utilizando extracto de *Rubus glaucus*, a través de FTIR, TGA, DRX, TEM, Raman XPS y UV-vis.

La adición del rGO a SnO₂-rGO provocó un aumento tanto en la adsorción como en la degradación fotocatalítica. Los resultados indicaron que el efecto del extracto juega un papel más importante bajo irradiación solar como fotosensibilizador, mientras que bajo luz UV predomina el efecto del rGO separador de carga.

El nanocompuesto SnO₂-rGO presentó el mejor desempeño fotocatalítico. Siendo hasta 2, 3 y 3 veces mejor que SnO₂-R en la degradación de MB, MO y RhB bajo luz UV y 2 veces mejor que SnO₂-R en la degradación de MB, MO y RhB bajo luz solar.

No se pudo lograr la obtención del nanocompuesto ZnO-rGO mediante síntesis verde utilizando extracto de *Rubus glaucus*, lo cual se confirmó con la caracterización. Los experimentos de fotocatalisis demostraron un desempeño muy similar a lo observado para ZnO-R.

Los materiales fotocatalizadores obtenidos presentaron un mejor desempeño en la degradación fotocatalítica de colorantes bajo luz UV y solar, comparado con lo que ha sido publicado en la literatura.

6 BIBLIOGRAFÍA

- [1] G. Elango and S. M. Roopan, “Efficacy of SnO₂ nanoparticles toward photocatalytic degradation of methylene blue dye,” *J. Photochem. Photobiol. B Biol.*, vol. 155, pp. 34–38, Feb. 2016, doi: 10.1016/j.jphotobiol.2015.12.010.
- [2] C. B. Ong, L. Y. Ng, and A. W. Mohammad, “A review of ZnO nanoparticles as solar photocatalysts: Synthesis, mechanisms and applications,” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 81, no. March 2017, pp. 536–551, 2018, doi: 10.1016/j.rser.2017.08.020.
- [3] E. Ozel, I. G. Tunçolu, C. Aciksari, and E. Suvaci, “Effect of Precursor Type on Zinc Oxide Formation and Morphology Development during Hydrothermal Synthesis,” *Hittite J. Sci. Eng.*, vol. 3, no. 2, pp. 73–80, 2016, doi: 10.17350/HJSE19030000034.
- [4] A. M. Al-Hamdi, U. Rinner, and M. Sillanpää, “Tin dioxide as a photocatalyst for water treatment: A review,” *Process Saf. Environ. Prot.*, vol. 107, pp. 190–205, Apr. 2017, doi: 10.1016/j.psep.2017.01.022.
- [5] C. Karthikeyan, P. Arunachalam, K. Ramachandran, A. M. Al-Mayouf, and S. Karuppuchamy, “Recent advances in semiconductor metal oxides with enhanced methods for solar photocatalytic applications,” *J. Alloys Compd.*, vol. 828, Jul. 2020, doi: 10.1016/J.JALLCOM.2020.154281.
- [6] B. N. Dimarco, R. N. Sampaio, E. M. James, T. J. Barr, M. T. Bennett, and G. J. Meyer, “Efficiency Considerations for SnO₂-Based Dye-Sensitized Solar Cells,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 12, no. 21, pp. 23923–23930, 2020, doi: 10.1021/acsami.0c04117.
- [7] N. Prabavathy *et al.*, “Investigations on the photo catalytic activity of calcium doped TiO₂ photo electrode for enhanced efficiency of anthocyanins based dye sensitized solar cells,” *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, vol. 377, pp. 43–57, May 2019, doi: 10.1016/j.jphotochem.2019.03.038.
- [8] M. Humayun, F. Raziq, A. Khan, and W. Luo, “Modification strategies of TiO₂ for potential applications in photocatalysis: A critical review,” *Green Chem. Lett. Rev.*, vol. 11, no. 2, pp. 86–102, 2018, doi: 10.1080/17518253.2018.1440324.
- [9] G. Reginato, L. Zani, M. Calamante, A. Mordini, and A. Dessì, “Dye-Sensitized Heterogeneous Photocatalysts for Green Redox Reactions,” *Eur. J. Inorg. Chem.*, vol. 2020, no. 11–12, pp. 899–917, 2020, doi: 10.1002/ejic.201901174.
- [10] S. Ramanathan *et al.*, “Synthesis of reduced graphene oxide/ZnO nanocomposites using grape fruit extract and Eichhornia crassipes leaf extract and a comparative study of their photocatalytic property in degrading Rhodamine B dye,” *J. Environ. Heal. Sci. Eng.*, vol. 17, no. 1, pp. 195–207, 2019, doi: 10.1007/s40201-019-00340-7.
- [11] G. Zhang, J. Ren, B. Liu, M. Tian, H. Zhou, and J. Zhao, “In situ hydrothermal preparation and photocatalytic desulfurization performance of metallophthalocyanine sensitized SnO₂,” *Inorganica Chim. Acta*, vol. 471, pp. 782–787, 2018, doi: 10.1016/j.ica.2017.12.025.

- [12] G. Shao, Y. Lu, F. Wu, C. Yang, F. Zeng, and Q. Wu, "Graphene oxide: The mechanisms of oxidation and exfoliation," *J. Mater. Sci.*, vol. 47, no. 10, pp. 4400–4409, 2012, doi: 10.1007/s10853-012-6294-5.
- [13] C. Hu, T. Lu, F. Chen, and R. Zhang, "A brief review of graphene–metal oxide composites synthesis and applications in photocatalysis," *J. Chinese Adv. Mater. Soc.*, vol. 1, no. 1, pp. 21–39, 2013, doi: 10.1080/22243682.2013.771917.
- [14] S. Pei and H. M. Cheng, "The reduction of graphene oxide," *Carbon N. Y.*, vol. 50, no. 9, pp. 3210–3228, 2012, doi: 10.1016/j.carbon.2011.11.010.
- [15] D. R. Dreyer, S. Park, C. W. Bielawski, and R. S. Ruoff, "The chemistry of graphene oxide," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 39, no. 1, pp. 228–240, 2010, doi: 10.1039/b917103g.
- [16] C. Xu, X. Shi, A. Ji, L. Shi, C. Zhou, and Y. Cui, "Fabrication and characteristics of reduced graphene oxide produced with different green reductants," *PLoS One*, vol. 10, no. 12, 2015, doi: 10.1371/journal.pone.0144842.
- [17] M. Yu *et al.*, "Selective graphene-like metal-free 2D nanomaterials and their composites for photocatalysis," *Chemosphere*, vol. 284, 2021, doi: 10.1016/j.chemosphere.2021.131254.
- [18] J. Kalaiarasi, C. Pragathiswaran, and P. Subramani, "Green chemistry approach for the functionalization of reduced graphene and ZnO as efficient supercapacitor application," *J. Mol. Struct.*, vol. 1242, p. 130704, 2021, doi: 10.1016/j.molstruc.2021.130704.
- [19] Y. Zhao, L. Liu, T. Cui, G. Tong, and W. Wu, "Enhanced photocatalytic properties of ZnO/reduced graphene oxide sheets (rGO) composites with controllable morphology and composition," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 412, pp. 58–68, Aug. 2017, doi: 10.1016/j.apsusc.2017.03.207.
- [20] H. E. Garrafa-Gálvez *et al.*, "Graphene role in improved solar photocatalytic performance of TiO₂-RGO nanocomposite," *Chem. Phys.*, vol. 521, no. September 2018, pp. 35–43, 2019, doi: 10.1016/j.chemphys.2019.01.013.
- [21] Z. Kan *et al.*, "Green synthesis of biphasic TiO₂-reduced graphene oxide nanocomposites with highly enhanced photocatalytic activity," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 4, no. 8, pp. 3893–3901, 2012, doi: 10.1021/am301287m.
- [22] X. Li, J. Yu, S. Wageh, A. A. Al-Ghamdi, and J. Xie, "Graphene in Photocatalysis: A Review," *Small*, vol. 12, no. 48, pp. 6640–6696, 2016, doi: 10.1002/smll.201600382.
- [23] P. Raizada, A. Sudhaik, and P. Singh, "Photocatalytic water decontamination using graphene and ZnO coupled photocatalysts: A review," *Materials Science for Energy Technologies*, vol. 2, no. 3, 2019, doi: 10.1016/j.mset.2019.04.007.
- [24] A. Rana, K. Yadav, and S. Jagadevan, "A comprehensive review on green synthesis of nature-inspired metal nanoparticles: Mechanism, application and toxicity," *J. Clean. Prod.*, vol. 272, p. 122880, 2020, doi: 10.1016/j.jclepro.2020.122880.
- [25] M. Parmar and M. Sanyal, "Extensive study on plant mediated green synthesis of metal nanoparticles and their application for degradation of cationic and anionic dyes,"

- Environ. Nanotechnology, Monit. Manag.*, vol. 17, p. 100624, May 2022, doi: 10.1016/J.ENMM.2021.100624.
- [26] K. Manquián-Cerda, E. Cruces, M. Angélica Rubio, C. Reyes, and N. Arancibia-Miranda, "Preparation of nanoscale iron (oxide, oxyhydroxides and zero-valent) particles derived from blueberries: Reactivity, characterization and removal mechanism of arsenate," *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, vol. 145, no. November, pp. 69–77, 2017, doi: 10.1016/j.ecoenv.2017.07.004.
- [27] A. Mboniyirivuze *et al.*, "Titanium Dioxide Nanoparticles Biosynthesis for Dye Sensitized Solar Cells application: Review," *Phys. Mater. Chem.*, vol. 3, no. 1, pp. 12–17, 2015, doi: 10.12691/pmc-3-1-3.
- [28] S. Vennila, S. Jesurani, M. Priyadharshini, and M. Ranjani, "Eco-Friendly Synthesis of Metal Oxide Nanoparticles Using Carissa Carandas Fruit extract," *World J. Pharm. Res.*, vol. 5, no. 7, pp. 806–812, 2016, doi: 10.20959/wjpr20167-6472.
- [29] W. Ahmad, A. Pandey, V. Rajput, V. Kumar, M. Verma, and H. Kim, "Plant extract mediated cost-effective tin oxide nanoparticles: A review on synthesis, properties, and potential applications," *Curr. Res. Green Sustain. Chem.*, vol. 4, p. 100211, Jan. 2021.
- [30] N. Matinise, X. G. Fuku, K. Kaviyarasu, N. Mayedwa, and M. Maaza, "ZnO nanoparticles via Moringa oleifera green synthesis: Physical properties and mechanism of formation," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 406, pp. 339–347, Jun. 2017, doi: 10.1016/j.apsusc.2017.01.219.
- [31] E. M. Barreno-Avila, M. D. L. Á. Balladares-Pazmiño, A. F. Barreno-Avila, and S. M. Espín-Lagos, "Blackberry (*Rubus glaucus*) Natural-Fiber Reinforced Polymeric Composites: An Overview of Mechanical Characteristics," in *Lecture Notes in Electrical Engineering*, vol. 763, no. October, 2021, pp. 300–315.
- [32] C. Mertz, V. Cheynier, Z. Günata, and P. Brat, "Analysis of Phenolic Compounds in Two Blackberry Species (*Rubus glaucus* and *Rubus adenotrichus*) by High-Performance Liquid Chromatography with Diode Array Detection and Electrospray Ion Trap Mass Spectrometry," *J. Agric. Food Chem.*, vol. 55, no. 21, pp. 8616–8624, Oct. 2007, doi: 10.1021/jf071475d.
- [33] B. Kumar, K. Smita, L. Cumbal, A. Debut, and Y. Angulo, "Biofabrication of copper oxide nanoparticles using Andean blackberry (*Rubus glaucus* Benth.) fruit and leaf," *J. Saudi Chem. Soc.*, vol. 21, pp. S475–S480, 2017, doi: 10.1016/j.jscs.2015.01.009.
- [34] P. R. Wallace, "The Band Theory of Graphite," *Phys. Rev.*, vol. 71, no. 9, pp. 622–634, 1947.
- [35] J. M. Raimond, M. Brune, Q. Computation, F. De Martini, and C. Monroe, "Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films," *Science (80-.)*, vol. 306, pp. 666–670, 2004.
- [36] B. C. Brodie, "On the Atomic Weight of Graphite," *Phil. Trans. R. Soc.*, vol. 149, pp. 249–259, 1859.
- [37] W. S. Hummers and R. E. Offeman, "Preparation of Graphitic Oxide," *J. Am. Chem.*

- Soc.*, vol. 80, no. 6, p. 1339, 1958, doi: 10.1021/ja01539a017.
- [38] D. C. Marcano *et al.*, “Improved Synthesis of Graphene Oxide,” *ACS Nano*, vol. 4, no. 8, pp. 4806–4814, 2010, doi: 10.1021/nn1006368.
- [39] S. Thakur and N. Karak, “Green reduction of graphene oxide by aqueous phytoextracts,” *Carbon N. Y.*, vol. 50, no. 14, pp. 5331–5339, 2012, doi: 10.1016/j.carbon.2012.07.023.
- [40] H. S. Lalithamba, M. Raghavendra, K. Uma, K. V. Yatish, D. Mousumi, and G. Nagendra, “Capsicum annum fruit extract: A novel reducing agent for the green synthesis of ZnO nanoparticles and their multifunctional applications,” *Acta Chim. Slov.*, vol. 65, no. 2, pp. 354–364, 2018, doi: 10.17344/acsi.2017.4034.
- [41] M. J. Y. Tai *et al.*, “Green synthesis of reduced graphene oxide using green tea extract,” *AIP Conf. Proc.*, vol. 2045, pp. 1–8, 2018, doi: 10.1063/1.5080845.
- [42] K. K. H. De Silva, H. H. Huang, R. K. Joshi, and M. Yoshimura, “Chemical reduction of graphene oxide using green reductants,” *Carbon N. Y.*, vol. 119, pp. 190–199, 2017, doi: 10.1016/j.carbon.2017.04.025.
- [43] J. N. Armor, “A history of industrial catalysis,” *Catal. Today*, vol. 163, no. 1, pp. 3–9, Apr. 2011, doi: 10.1016/J.CATTOD.2009.11.019.
- [44] J. K. Smith, “History of Catalysis,” *Encycl. Catal.*, Sep. 2010, doi: 10.1002/0471227617.EOC098.PUB2.
- [45] S. Fang and Y. H. Hu, “Thermo-photo catalysis: a whole greater than the sum of its parts,” *Chem. Soc. Rev.*, vol. 51, no. 9, pp. 3609–3647, May 2022, doi: 10.1039/D1CS00782C.
- [46] J. M. Coronado, “A historical introduction to photocatalysis,” *Green Energy Technol.*, vol. 71, pp. 1–4, 2013, doi: 10.1007/978-1-4471-5061-9_1/COVER.
- [47] F. Wang, X. Qin, Z. Guo, Y. Meng, L. Yang, and Y. Ming, “Hydrothermal synthesis of dumbbell-shaped ZnO microstructures,” *Ceram. Int.*, vol. 39, no. 8, pp. 8969–8973, 2013, doi: 10.1016/j.ceramint.2013.04.096.
- [48] E. Abdelkader, L. Nadjia, B. Naceur, and B. Noureddine, “SnO₂ foam grain-shaped nanoparticles: Synthesis, characterization and UVA light induced photocatalysis,” *J. Alloys Compd.*, vol. 679, pp. 408–419, Sep. 2016, doi: 10.1016/J.JALLCOM.2016.04.016.
- [49] Z. Mirzaeifard, Z. Shariatnia, M. Jourshabani, and S. M. Rezaei Darvishi, “ZnO Photocatalyst Revisited: Effective Photocatalytic Degradation of Emerging Contaminants Using S-Doped ZnO Nanoparticles under Visible Light Radiation,” *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 59, no. 36, pp. 15894–15911, Sep. 2020, doi: 10.1021/ACS.IECR.0C03192/SUPPL_FILE/IE0C03192_SI_001.PDF.
- [50] M. Arif *et al.*, “High photocatalytic performance of copper-doped SnO₂ nanoparticles in degradation of Rhodamine B dye,” *Opt. Mater. (Amst.)*, vol. 134, p. 113135, Dec. 2022, doi: 10.1016/J.OPTMAT.2022.113135.
- [51] T. Bi, Z. Du, S. Chen, H. He, X. Shen, and Y. Fu, “Preparation of flower-like ZnO

- photocatalyst with oxygen vacancy to enhance the photocatalytic degradation of methyl orange,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 614, p. 156240, Mar. 2023, doi: 10.1016/J.APSUSC.2022.156240.
- [52] F. Davar, A. Majedi, and A. Mirzaei, “Green synthesis of ZnO nanoparticles and its application in the degradation of some dyes,” *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 98, no. 6, pp. 1739–1746, 2015, doi: 10.1111/jace.13467.
- [53] P. Veluswamy *et al.*, “Morphology dependent thermal conductivity of ZnO nanostructures prepared via a green approach,” *J. Alloys Compd.*, vol. 695, pp. 888–894, 2017, doi: 10.1016/j.jallcom.2016.10.196.
- [54] O. J. Nava *et al.*, “Fruit peel extract mediated green synthesis of zinc oxide nanoparticles,” *J. Mol. Struct. J.*, vol. 1147, pp. 1–6, 2017, doi: 10.1016/j.molstruc.2017.06.078.
- [55] S. Ahmed, Annu, S. A. Chaudhry, and S. Ikram, “A review on biogenic synthesis of ZnO nanoparticles using plant extracts and microbes: A prospect towards green chemistry,” *J. Photochem. Photobiol. B Biol.*, vol. 166, pp. 272–284, Jan. 2017, doi: 10.1016/j.jphotobiol.2016.12.011.
- [56] R. Sha and S. Badhulika, “Facile green synthesis of reduced graphene oxide/tin oxide composite for highly selective and ultra-sensitive detection of ascorbic acid,” *J. Electroanal. Chem.*, vol. 816, no. March, pp. 30–37, May 2018, doi: 10.1016/j.jelechem.2018.03.033.
- [57] G. B. Hong and C. Jiang, “Synthesis of SnO₂ nanoparticles using extracts from *Litsea cubeba* fruits,” *Mater. Lett.*, vol. 194, pp. 164–167, May 2017, doi: 10.1016/j.matlet.2017.02.058.
- [58] L. Fu *et al.*, “Green biosynthesis of SnO₂ nanoparticles by *Plectranthus amboinicus* leaf extract their photocatalytic activity toward rhodamine B degradation,” *J. Ovonic Res.*, vol. 11, no. 1, pp. 21–26, 2015.
- [59] A. Diallo, E. Manikandan, V. Rajendran, and M. Maaza, “Physical & enhanced photocatalytic properties of green synthesized SnO₂ nanoparticles via *Aspalathus linearis*,” *J. Alloys Compd.*, vol. 681, pp. 561–570, 2016, doi: 10.1016/j.jallcom.2016.04.200.
- [60] S. Salem, A. Salem, and M. Rezaei, “Facile decoration of TiO₂ nanoparticles on graphene for solar degradation of organic dye,” *Solid State Sci.*, vol. 61, pp. 131–135, 2016, doi: 10.1016/j.solidstatesciences.2016.09.013.
- [61] E. Gomathi and K. Kumaraguru, “Green Synthesis and Photogenerated Charge Carriers Transfer in SnO₂ QDs Decorated rGO Nanosheets for Highly Efficient Visible Light Photocatalysis,” *J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.*, vol. 28, no. 4, pp. 1664–1670, Jul. 2018, doi: 10.1007/s10904-018-0844-5.
- [62] C. Vasco, K. Riihinen, J. Ruales, and A. Kamal-Eldin, “Phenolic compounds in rosaceae fruits from Ecuador,” *J. Agric. Food Chem.*, vol. 57, no. 4, pp. 1204–1212, 2009, doi: 10.1021/jf802656r.

- [63] S. Zoio, D. Pallet, and M. Dornier, "Evaluation of anthocyanin stability during storage of a coloured drink made from extracts of the Andean blackberry (*Rubus glaucus* Benth.), açai (*Euterpe oleracea* Mart.) and black carrot (*Daucus carota* L.)," *EDP Sci.*, vol. 66, no. 3, pp. 203–215, 2011, doi: 10.1051/fruits/2011030.
- [64] C. Mertz, V. Cheynier, Z. Günata, and P. Brat, "Analysis of Phenolic Compounds in Two Blackberry Species (*Rubus glaucus* and *Rubus adenotrichus*) by High-Performance Liquid Chromatography with Diode Array Detection and Electrospray Ion Trap Mass Spectrometry," *J. Agric. Food Chem.*, vol. 55, no. 21, pp. 8616–8624, Oct. 2007, doi: 10.1021/jf071475d.
- [65] D. Sengupta, B. Mondal, and K. Mukherjee, "Visible light absorption and photosensitizing properties of spinach leaves and beetroot extracted natural dyes," *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.*, vol. 148, pp. 85–92, Sep. 2015, doi: 10.1016/j.saa.2015.03.120.
- [66] F. Teoli *et al.*, "Role of pH and pigment concentration for natural dye-sensitized solar cells treated with anthocyanin extracts of common fruits," *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, vol. 316, pp. 24–30, 2016, doi: 10.1016/j.jphotochem.2015.10.009.
- [67] S. Sathyajothi, R. Jayavel, and A. C. Dhanemozhi, "The Fabrication of Natural Dye Sensitized Solar Cell (Dssc) based on TiO₂ Using Henna and Beetroot Dye Extracts," *Mater. Today Proc.*, vol. 4, no. 2, pp. 668–676, 2017, doi: 10.1016/j.matpr.2017.01.071.
- [68] H. Werner, T. Montagni, M. R. Chialanza, and M. F. Cerdá, "Blueberries as a Source of Energy: Physical Chemistry Characterization of Their Anthocyanins as Dye-Sensitized Solar Cells' Sensitizers," *Sol. 2023, Vol. 3, Pages 283-297*, vol. 3, no. 2, pp. 283–297, May 2023, doi: 10.3390/SOLAR3020017.
- [69] H. Qadri, R. Ahmad, B. Mohammad, A. Mehmood, and G. Hamid, *Fresh Water Pollution Dynamics and Remediation*. Singapore: Springer Singapore, 2020.
- [70] V. V. Goncharuk, *Drinking water: Physics, chemistry and biology*. 2014.
- [71] M. M. Mekonnen and A. Y. Hoekstra, "Sustainability: Four billion people facing severe water scarcity," *Sci. Adv.*, vol. 2, no. 2, Feb. 2016, doi: 10.1126/SCIADV.1500323/SUPPL_FILE/1500323_SM.PDF.
- [72] Z. Kılıç, "The importance of water and conscious use of water," *Int. J. Hydrol.*, vol. 4, no. 5, pp. 239–241, 2020, doi: 10.15406/ijh.2020.04.00250.
- [73] D. B. Walker, D. J. Baumgartner, C. P. Gerba, and K. Fitzsimmons, *Surface Water Pollution*, 3rd ed. Elsevier Inc., 2019.
- [74] A. K. Dwivedi, "Researches in Water Pollution: A Review," *Int. Res. J. Nat. Appl. Sci.*, vol. 4, no. 1, pp. 2349–4077, 2017, doi: 10.13140/RG.2.2.12094.08002.
- [75] A. E. Evans, J. Mateo-Sagasta, M. Qadir, E. Boelee, and A. Ippolito, "Agricultural water pollution: key knowledge gaps and research needs," *Curr. Opin. Environ. Sustain.*, vol. 36, pp. 20–27, Feb. 2019, doi: 10.1016/J.COSUST.2018.10.003.
- [76] F. Shoushtarian and M. Negahban-Azar, "Worldwide Regulations and Guidelines for

- Agricultural Water Reuse: A Critical Review,” *Water*, vol. 12, no. 4, p. 971, Mar. 2020, doi: 10.3390/w12040971.
- [77] L. Chakraborti and J. P. Shimshack, “Environmental disparities in urban Mexico: Evidence from toxic water pollution,” *Resour. Energy Econ.*, vol. 67, p. 101281, Feb. 2022, doi: 10.1016/j.reseneeco.2021.101281.
- [78] C. Peña-Guzmán *et al.*, “Emerging pollutants in the urban water cycle in Latin America: A review of the current literature,” *J. Environ. Manage.*, vol. 237, pp. 408–423, May 2019, doi: 10.1016/J.JENVMAN.2019.02.100.
- [79] A. G. Hernandez-Ramirez *et al.*, “Detection, provenance and associated environmental risks of water quality pollutants during anomaly events in River Atoyac, Central Mexico: A real-time monitoring approach,” *Sci. Total Environ.*, vol. 669, pp. 1019–1032, 2019, doi: 10.1016/j.scitotenv.2019.03.138.
- [80] R. Zhang, C. C. Lu, J. H. Lee, Y. Feng, and Y. H. Chiu, “Dynamic Environmental Efficiency Assessment of Industrial Water Pollution,” *Sustain. 2019, Vol. 11, Page 3053*, vol. 11, no. 11, p. 3053, May 2019, doi: 10.3390/SU11113053.
- [81] A. Addo-Bediako, K. Matlou, and E. Makushu, “Heavy metal concentrations in water and sediment of the Steelpoort River, Olifants River System, South Africa,” <https://doi.org/10.2989/16085914.2018.1524745>, vol. 43, no. 4, pp. 413–416, Nov. 2018, doi: 10.2989/16085914.2018.1524745.
- [82] M. Barozzi *et al.*, “Implementation of Magnetic Nanostructured Adsorbents for Heavy Metals Separation from Textile Wastewater,” *Sustain. 2022, Vol. 14, Page 11785*, vol. 14, no. 18, p. 11785, Sep. 2022, doi: 10.3390/SU141811785.
- [83] H. Memon *et al.*, “Application of Best Available Techniques to Remove Air and Water Pollutants from Textile Dyeing and Finishing in South Korea,” *Sustain. 2022, Vol. 14, Page 2209*, vol. 14, no. 4, p. 2209, Feb. 2022, doi: 10.3390/SU14042209.
- [84] A. E. Al Prol and C. Alberto Ferreira Lagarinhos, “Study of Environmental Concerns of Dyes and Recent Textile Effluents Treatment Technology: A Review,” *Asian J. Fish. Aquat. Res.*, vol. 3, no. 2, pp. 1–18, Jun. 2019, doi: 10.9734/AJFAR/2019/V3I230032.
- [85] S. Benkhaya, S. M’rabet, and A. El Harfi, “A review on classifications, recent synthesis and applications of textile dyes,” *Inorg. Chem. Commun.*, vol. 115, p. 107891, May 2020, doi: 10.1016/J.INOCHE.2020.107891.
- [86] D. A. Yaseen and M. Scholz, “Textile dye wastewater characteristics and constituents of synthetic effluents: a critical review,” *Int. J. Environ. Sci. Technol.*, vol. 16, no. 2, pp. 1193–1226, 2019, doi: 10.1007/s13762-018-2130-z.
- [87] A. Mary Ealias and M. P. Saravanakumar, “A critical review on ultrasonic-assisted dye adsorption: Mass transfer, half-life and half-capacity concentration approach with future industrial perspectives,” *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.*, vol. 49, no. 21, pp. 1959–2015, Nov. 2019, doi: 10.1080/10643389.2019.1601488.
- [88] M. I. Din, R. Khalid, J. Najeeb, and Z. Hussain, “Fundamentals and photocatalysis of

- methylene blue dye using various nanocatalytic assemblies- a critical review,” *J. Clean. Prod.*, vol. 298, p. 126567, May 2021, doi: 10.1016/j.jclepro.2021.126567.
- [89] I. Khan *et al.*, “Review on Methylene Blue: Its Properties, Uses, Toxicity and Photodegradation,” *Water* 2022, Vol. 14, Page 242, vol. 14, no. 2, p. 242, Jan. 2022, doi: 10.3390/W14020242.
- [90] P. Staroń, J. Chwastowski, and M. Banach, “Sorption behavior of methylene blue from aqueous solution by raphia fibers,” *Int. J. Environ. Sci. Technol.*, vol. 16, no. 12, pp. 8449–8460, Dec. 2019, doi: 10.1007/S13762-019-02446-9/TABLES/4.
- [91] T. Cwalinski *et al.*, “Methylene Blue—Current Knowledge, Fluorescent Properties, and Its Future Use,” *J. Clin. Med.* 2020, Vol. 9, Page 3538, vol. 9, no. 11, p. 3538, Nov. 2020, doi: 10.3390/JCM9113538.
- [92] L. Wu *et al.*, “Study on the adsorption properties of methyl orange by natural one-dimensional nano-mineral materials with different structures,” *Sci. Reports* 2021 111, vol. 11, no. 1, pp. 1–11, May 2021, doi: 10.1038/s41598-021-90235-1.
- [93] K. El Hassani, B. H. Beakou, D. Kalnina, E. Oukani, and A. Anouar, “Effect of morphological properties of layered double hydroxides on adsorption of azo dye Methyl Orange: A comparative study,” *Appl. Clay Sci.*, vol. 140, pp. 124–131, May 2017, doi: 10.1016/J.CLAY.2017.02.010.
- [94] F. Deng and Z. Xu, “Heteroatom-substituted rhodamine dyes: Structure and spectroscopic properties,” *Chinese Chem. Lett.*, vol. 30, no. 10, pp. 1667–1681, Oct. 2019, doi: 10.1016/J.CCLET.2018.12.012.
- [95] D. Glossman-Mitnik, “Computational Study of the Chemical Reactivity Properties of the Rhodamine B Molecule,” *Procedia Comput. Sci.*, vol. 18, pp. 816–825, Jan. 2013, doi: 10.1016/J.PROCS.2013.05.246.
- [96] T. Hussain and A. Wahab, “A critical review of the current water conservation practices in textile wet processing,” *J. Clean. Prod.*, vol. 198, pp. 806–819, 2018, doi: 10.1016/j.jclepro.2018.07.051.
- [97] G. Samchetshabam, A. Hussan, T. G. Choudhury, and S. Gita, “Impact of Textile Dyes Waste on Aquatic Environments and its Treatment,” *Environ. Ecol.*, vol. 35, no. September, pp. 2349–2353, 2017.
- [98] Y. A. Bustos-Terrones *et al.*, “Removal of BB9 textile dye by biological, physical, chemical, and electrochemical treatments,” *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, vol. 121, pp. 29–37, 2021, doi: 10.1016/j.jtice.2021.03.041.
- [99] T. Islam, M. R. Repon, T. Islam, Z. Sarwar, and M. M. Rahman, “Impact of textile dyes on health and ecosystem: a review of structure, causes, and potential solutions,” *Environ. Sci. Pollut. Res.* 2022 304, vol. 30, no. 4, pp. 9207–9242, Dec. 2022, doi: 10.1007/S11356-022-24398-3.
- [100] C. R. Holkar, A. J. Jadhav, D. V. Pinjari, N. M. Mahamuni, and A. B. Pandit, “A critical review on textile wastewater treatments: Possible approaches,” *J. Environ. Manage.*, vol. 182, pp. 351–366, 2016, doi: 10.1016/j.jenvman.2016.07.090.

- [101] R. Rashid, I. Shafiq, P. Akhter, M. J. Iqbal, and M. Hussain, "A state-of-the-art review on wastewater treatment techniques: the effectiveness of adsorption method," *Environ. Sci. Pollut. Res.* 2021 288, vol. 28, no. 8, pp. 9050–9066, Jan. 2021, doi: 10.1007/S11356-021-12395-X.
- [102] S. Hube *et al.*, "Direct membrane filtration for wastewater treatment and resource recovery: A review," *Sci. Total Environ.*, vol. 710, p. 136375, Mar. 2020, doi: 10.1016/J.SCITOTENV.2019.136375.
- [103] M. Vaca Mier, R. López Callejas, R. Gehr, B. E. Jiménez Cisneros, and P. J. J. Alvarez, "Heavy metal removal with mexican clinoptilolite:: multi-component ionic exchange," *Water Res.*, vol. 35, no. 2, pp. 373–378, Feb. 2001, doi: 10.1016/S0043-1354(00)00270-0.
- [104] S. Juraev, A. Akramov, A. Abdurazzokov, and U. Pathidinova, "Increasing the efficiency of sedimentation tanks for drinking water treatment," *IOP Conf. Ser. Earth Environ. Sci.*, vol. 1076, no. 1, p. 012049, Aug. 2022, doi: 10.1088/1755-1315/1076/1/012049.
- [105] H. Cui, X. Huang, Z. Yu, P. Chen, and X. Cao, "Application progress of enhanced coagulation in water treatment," *RSC Adv.*, vol. 10, no. 34, pp. 20231–20244, May 2020, doi: 10.1039/D0RA02979C.
- [106] T. Muddemann, D. Haupt, M. Sievers, and U. Kunz, "Electrochemical Reactors for Wastewater Treatment," *ChemBioEng Rev.*, vol. 6, no. 5, pp. 142–156, Oct. 2019, doi: 10.1002/CBEN.201900021.
- [107] N. Y. Donkadokula, A. K. Kola, I. Naz, and D. Saroj, "A review on advanced physico-chemical and biological textile dye wastewater treatment techniques," *Rev. Environ. Sci. Biotechnol.*, vol. 19, no. 3, pp. 543–560, Sep. 2020, doi: 10.1007/S11157-020-09543-Z/TABLES/4.
- [108] P. Y. Nguyen, G. Carvalho, M. A. M. Reis, and A. Oehmen, "A review of the biotransformations of priority pharmaceuticals in biological wastewater treatment processes," *Water Res.*, vol. 188, p. 116446, Jan. 2021, doi: 10.1016/J.WATRES.2020.116446.
- [109] D. Ma *et al.*, "Critical review of advanced oxidation processes in organic wastewater treatment," *Chemosphere*, vol. 275, p. 130104, Jul. 2021, doi: 10.1016/J.CHEMOSPHERE.2021.130104.
- [110] A. V. Karim, S. Krishnan, and A. Shriwastav, "An overview of heterogeneous photocatalysis for the degradation of organic compounds: A special emphasis on photocorrosion and reusability," *J. Indian Chem. Soc.*, vol. 99, no. 6, p. 100480, Jun. 2022, doi: 10.1016/J.JICS.2022.100480.
- [111] V. J. P. Vilar, S. C. Pillai, and S. Malato, "Solar chemistry and photocatalysis: environmental applications," *Environmental Science and Pollution Research*, vol. 26, no. 36, pp. 36077–36079, 2019, doi: 10.1007/s11356-019-07334-w.
- [112] H. Wang *et al.*, "A review on heterogeneous photocatalysis for environmental remediation: From semiconductors to modification strategies," *Chinese J. Catal.*, vol.

- 43, no. 2, pp. 178–214, Feb. 2022, doi: 10.1016/S1872-2067(21)63910-4.
- [113] L. S. R. Yadav, D. Kumar, C. Kavitha, and H. Rajanaika, “Antibacterial and Photocatalytic Activities of ZnO Nanoparticles: Synthesized Using Water Melon Juice as Fuel,” vol. 15, no. 1, pp. 1–8, 2015, doi: 10.1142/S0219581X1650006X.
- [114] R. Ameta, M. S. Solanki, S. Benjamin, and S. C. Ameta, “Photocatalysis,” in *Advanced Oxidation Processes for Waste Water Treatment*, Elsevier, 2018, pp. 135–175.
- [115] R. N. Aljawfi, M. Abu-Samak, S. Kumar, and M. A. Swillam, “Experimental and DFT investigation of electronic structure and ferromagnetic stable state in pristine and Mn: SnO₂ NPs,” *Vacuum*, vol. 179, p. 109536, 2020, doi: 10.1016/j.vacuum.2020.109536.
- [116] L. Yang *et al.*, “Efficient hydrogen evolution over Sb doped SnO₂ photocatalyst sensitized by Eosin Y under visible light irradiation,” *Nano Energy*, vol. 36, no. March, pp. 331–340, Jun. 2017, doi: 10.1016/j.nanoen.2017.04.039.
- [117] A. D. Terna, E. E. Elemike, J. I. Mbonu, O. E. Osafire, and R. O. Ezeani, “The future of semiconductors nanoparticles: Synthesis, properties and applications,” *Mater. Sci. Eng. B*, vol. 272, p. 115363, Oct. 2021, doi: 10.1016/j.mseb.2021.115363.
- [118] L. Wang, J. Zhao, H. Liu, and J. Huang, “Design, modification and application of semiconductor photocatalysts,” *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, vol. 93, pp. 590–602, Dec. 2018, doi: 10.1016/j.jtice.2018.09.004.
- [119] A. L. Linsebigler, G. Lu, and J. T. Yates, “Photocatalysis on TiO₂ Surfaces: Principles, Mechanisms, and Selected Results,” *Chem. Rev.*, vol. 95, no. 3, pp. 735–758, 1995, doi: 10.1021/cr00035a013.
- [120] S. Banerjee, D. D. Dionysiou, and S. C. Pillai, “Self-cleaning applications of TiO₂ by photo-induced hydrophilicity and photocatalysis,” *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 176, pp. 396–428, 2015, doi: <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2015.03.058>.
- [121] M. Mishra and D.-M. Chun, “ α -Fe₂O₃ as a photocatalytic material: A review,” *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 498, pp. 126–141, 2015, doi: <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2015.03.023>.
- [122] K. Kaviyarasu *et al.*, “Photocatalytic activity of ZrO₂ doped lead dioxide nanocomposites: Investigation of structural and optical microscopy of RhB organic dye,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 421, pp. 234–239, 2017, doi: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.11.149>.
- [123] Y. Hong *et al.*, “In-situ synthesis of direct solid-state Z-scheme V₂O₅/g-C₃N₄ heterojunctions with enhanced visible light efficiency in photocatalytic degradation of pollutants,” *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 180, pp. 663–673, 2016, doi: <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2015.06.057>.
- [124] Z. Yue *et al.*, “Noble-metal-free hetero-structural CdS/Nb₂O₅/N-doped-graphene ternary photocatalytic system as visible-light-driven photocatalyst for hydrogen evolution,” *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 201, pp. 202–210, 2017, doi: <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.08.028>.

- [125] A. Kar *et al.*, “Morphological effects on the photocatalytic properties of SnO₂ nanostructures,” *J. Alloys Compd.*, vol. 810, p. 151718, Nov. 2019, doi: 10.1016/J.JALLCOM.2019.151718.
- [126] S. Das and V. Jayaraman, “SnO₂: A comprehensive review on structures and gas sensors,” *Prog. Mater. Sci.*, vol. 66, pp. 112–255, 2014, doi: 10.1016/j.pmatsci.2014.06.003.
- [127] C. Sun *et al.*, “Recent intensification strategies of SnO₂-based photocatalysts: A review,” *Chem. Eng. J.*, vol. 427, p. 131564, Jan. 2022, doi: 10.1016/j.cej.2021.131564.
- [128] J. Theerthagiri *et al.*, “A review on ZnO nanostructured materials: energy, environmental and biological applications,” *Nanotechnology*, vol. 30, no. 39, p. 392001, Jul. 2019, doi: 10.1088/1361-6528/AB268A.
- [129] M. A. Borysiewicz, “ZnO as a Functional Material, a Review,” *Cryst. 2019, Vol. 9, Page 505*, vol. 9, no. 10, p. 505, Sep. 2019, doi: 10.3390/CRYST9100505.
- [130] E. Haritha, S. M. Roopan, G. Madhavi, G. Elango, N. A. Al-Dhabi, and M. V. Arasu, “Green chemical approach towards the synthesis of SnO₂ NPs in argument with photocatalytic degradation of diazo dye and its kinetic studies,” *J. Photochem. Photobiol. B Biol.*, vol. 162, pp. 441–447, 2016, doi: 10.1016/j.jphotobiol.2016.07.010.
- [131] X. Pan and Z. Yi, “Graphene Oxide Regulated Tin Oxide Nanostructures: Engineering Composition, Morphology, Band Structure, and Photocatalytic Properties,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 7, no. 49, pp. 27167–27175, 2015, doi: 10.1021/acsami.5b07858.
- [132] R. Medhi, M. D. Marquez, and T. R. Lee, “Visible-Light-Active Doped Metal Oxide Nanoparticles: Review of their Synthesis, Properties, and Applications,” *ACS Appl. Nano Mater.*, vol. 3, no. 7, pp. 6156–6185, Jul. 2020, doi: 10.1021/ACSANM.0C01035/ASSET/IMAGES/MEDIUM/AN0C01035_0016.GIF.
- [133] C. Diaz-Urbe *et al.*, “TiO₂ thin films sensitization with natural dyes extracted from *Bactris guineensis* for photocatalytic applications: Experimental and DFT study,” *J. Saudi Chem. Soc.*, vol. 24, no. 5, pp. 407–416, May 2020, doi: 10.1016/j.jscs.2020.03.004.
- [134] W. Vallejo, A. Rueda, C. Díaz-Urbe, C. Grande, and P. Quintana, “Photocatalytic activity of graphene oxide–TiO₂ thin films sensitized by natural dyes extracted from *Bactris guineensis*,” *R. Soc. Open Sci.*, vol. 6, no. 3, p. 181824, Mar. 2019, doi: 10.1098/rsos.181824.
- [135] A. M. Ammar, H. S. H. Mohamed, M. M. K. Yousef, G. M. Abdel-Hafez, A. S. Hassanien, and A. S. G. Khalil, “Dye-Sensitized Solar Cells (DSSCs) based on extracted natural dyes,” *J. Nanomater.*, vol. 2019, 2019, doi: 10.1155/2019/1867271.
- [136] H. Li, J. Liu, C. Wang, H. Yang, and X. Xue, “Oxygen vacancies-enriched and porous hierarchical structures of ZnO microspheres with improved photocatalytic performance,” *Vacuum*, vol. 199, p. 110891, May 2022, doi: 10.1016/j.vacuum.2022.110891.

10.1016/j.vacuum.2022.110891.

- [137] Y. Yu, B. Yao, Y. He, B. Cao, W. Ma, and L. Chang, "Oxygen defect-rich In-doped ZnO nanostructure for enhanced visible light photocatalytic activity," *Mater. Chem. Phys.*, vol. 244, p. 122672, Apr. 2020, doi: 10.1016/J.MATCHEMPHYS.2020.122672.
- [138] J. Song, X. Wang, and C.-T. Chang, "Preparation and Characterization of Graphene Oxide," *J. Nanomater.*, vol. 2014, pp. 1–6, 2014, doi: 10.1155/2014/276143.
- [139] X. Wang and G. Shi, "An introduction to the chemistry of graphene," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 17, no. 43, pp. 28484–28504, Oct. 2015, doi: 10.1039/C5CP05212B.
- [140] G. Liu, W. Jin, and N. Xu, "Graphene-based membranes," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 44, no. 15, pp. 5016–5030, 2015, doi: 10.1039/C4CS00423J.
- [141] G. Yang, L. Li, W. B. Lee, and M. C. Ng, "Structure of graphene and its disorders: a review," *Sci. Technol. Adv. Mater.*, vol. 19, no. 1, pp. 613–648, Dec. 2018, doi: 10.1080/14686996.2018.1494493.
- [142] J. Zhao, L. Liu, and F. Li, "Structural Characterization," in *Graphene Oxide: Physics and Applications*, Berlin, Heidelberg: Springer, 2015, pp. 15–29.
- [143] M. Yi and Z. Shen, "A review on mechanical exfoliation for the scalable production of graphene," *J. Mater. Chem. A*, vol. 3, no. 22, pp. 11700–11715, May 2015, doi: 10.1039/C5TA00252D.
- [144] Z. Yan, Z. Peng, and J. M. Tour, "Chemical vapor deposition of graphene single crystals," *Acc. Chem. Res.*, vol. 47, no. 4, pp. 1327–1337, 2014, doi: 10.1021/ar4003043.
- [145] C. Oshima and A. Nagashima, "Ultra-thin epitaxial films of graphite and hexagonal boron nitride on solid surfaces," *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 9, no. 1, pp. 1–20, 1997, doi: 10.1088/0953-8984/9/1/004.
- [146] M. Acik and Y. J. Chabal, "A Review on Reducing Graphene Oxide for Band Gap Engineering," *J. Mater. Sci. Res.*, vol. 2, no. 1, Dec. 2012, doi: 10.5539/jmsr.v2n1p101.
- [147] J. Kim, L. J. Cote, F. Kim, W. Yuan, K. R. Shull, and J. Huang, "Graphene oxide sheets at interfaces," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 132, no. 23, pp. 8180–8186, 2010, doi: 10.1021/ja102777p.
- [148] A. Nekahi, S. P. Hmarashi, and D. H. Fatmesari, "Modified structure of graphene oxide by investigation of structure evolution," *Bull. Mater. Sci.*, vol. 38, no. 7, pp. 1717–1722, Dec. 2015, doi: 10.1007/s12034-015-1049-y.
- [149] D. C. Marcano *et al.*, "Improved Synthesis of Graphene Oxide," *ACS Nano*, vol. 4, no. 8, pp. 4806–4814, Aug. 2010, doi: 10.1021/nn1006368.
- [150] S. Eigler and A. Hirsch, "Chemistry with graphene and graphene oxide - Challenges for synthetic chemists," *Angew. Chemie - Int. Ed.*, vol. 53, no. 30, pp. 7720–7738, 2014, doi: 10.1002/anie.201402780.

- [151] K. S. S. K. Muhamad *et al.*, “Synthesis and characterization of exfoliated graphene oxide,” in *AIP Conference Proceedings*, 2016, vol. 1784, p. 040013, doi: 10.1063/1.4966799.
- [152] L. G. Guex *et al.*, “Experimental review: chemical reduction of graphene oxide (GO) to reduced graphene oxide (rGO) by aqueous chemistry,” *Nanoscale*, vol. 9, no. 27, pp. 9562–9571, Jul. 2017, doi: 10.1039/C7NR02943H.
- [153] S. J. Rowley-Neale, E. P. Randviir, A. S. Abo Dena, and C. E. Banks, “An overview of recent applications of reduced graphene oxide as a basis of electroanalytical sensing platforms,” *Appl. Mater. Today*, vol. 10, pp. 218–226, Mar. 2018, doi: 10.1016/J.APMT.2017.11.010.
- [154] M. Huston, M. Debella, M. Dibella, and A. Gupta, “Green synthesis of nanomaterials,” *Nanomaterials*, vol. 11, no. 8, 2021, doi: 10.3390/nano11082130.
- [155] A. Bartolotta and G. Calogero, “Dye-sensitized solar cells: from synthetic dyes to natural pigments,” in *Solar Cells and Light Management*, Elsevier, 2020, pp. 107–161.
- [156] M. Sakuta, “Diversity in plant red pigments: Anthocyanins and betacyanins,” *Plant Biotechnol. Rep.*, vol. 8, no. 1, pp. 37–48, 2014, doi: 10.1007/s11816-013-0294-z.
- [157] E. M. Barreno-Avila, M. D. L. Á. Balladares-Pazmiño, A. F. Barreno-Avila, and S. M. Espín-Lagos, “Blackberry (*Rubus glaucus*) Natural-Fiber Reinforced Polymeric Composites: An Overview of Mechanical Characteristics,” *Lect. Notes Electr. Eng.*, vol. 763, pp. 300–315, 2021, doi: 10.1007/978-3-030-72212-8_22/COVER.
- [158] I. Samaniego *et al.*, “Influence of the Maturity Stage on the Phytochemical Composition and the Antioxidant Activity of Four Andean Blackberry Cultivars (*Rubus glaucus* Benth) from Ecuador,” *Plants*, vol. 9, no. 8, p. 1027, Aug. 2020, doi: 10.3390/plants9081027.
- [159] E. O. Cuevas-Rodríguez, G. G. Yousef, P. A. García-Saucedo, J. López-Medina, O. Paredes-López, and M. A. Lila, “Characterization of anthocyanins and proanthocyanidins in wild and domesticated mexican blackberries (*Rubus* spp.),” *J. Agric. Food Chem.*, vol. 58, no. 12, pp. 7458–7464, 2010, doi: 10.1021/jf101485r.
- [160] M. Ospina, K. Montaña-Oviedo, Á. Díaz-Duque, H. Toloza-Daza, and C.-E. Narváez-Cuenca, “Utilization of fruit pomace, overripe fruit, and bush pruning residues from Andes berry (*Rubus glaucus* Benth) as antioxidants in an oil in water emulsion,” *Food Chem.*, vol. 281, pp. 114–123, May 2019, doi: 10.1016/j.foodchem.2018.12.087.
- [161] J. Leyrer, M. Rubilar, E. Morales, B. Pavez, E. Leal, and R. Hunter, “Factor Optimization in the Manufacturing Process of Dye-Sensitized Solar Cells Based on Naturally Extracted Dye from a Maqui and Blackberry Mixture (*Aristotelia chilensis* and *Rubus glaucus*),” *J. Electron. Mater.*, vol. 47, no. 10, pp. 6136–6143, 2018, doi: 10.1007/s11664-018-6514-0.
- [162] A. Sinopoli, G. Calogero, and A. Bartolotta, “Computational aspects of anthocyanidins and anthocyanins: A review,” *Food Chem.*, vol. 297, no. January, 2019, doi: 10.1016/j.foodchem.2019.05.172.

- [163] J. Fowsiya, G. Madhumitha, N. A. Al-Dhabi, and M. V. Arasu, “Photocatalytic degradation of Congo red using *Carissa edulis* extract capped zinc oxide nanoparticles,” *J. Photochem. Photobiol. B Biol.*, vol. 162, pp. 395–401, 2016, doi: 10.1016/j.jphotobiol.2016.07.011.
- [164] C. A. Soto-Robles *et al.*, “Biosynthesis, characterization and photocatalytic activity of ZnO nanoparticles using extracts of *Justicia spicigera* for the degradation of methylene blue,” *J. Mol. Struct.*, vol. 1225, p. 129101, Feb. 2021, doi: 10.1016/J.MOLSTRUC.2020.129101.
- [165] L. Liu, M. An, P. Yang, and J. Zhang, “Superior cycle performance and high reversible capacity of SnO₂/graphene composite as an anode material for lithium-ion batteries,” *Sci. Rep.*, vol. 5, pp. 1–10, 2015, doi: 10.1038/srep09055.
- [166] L. Yang, Y. Yang, T. Liu, X. Ma, S. W. Lee, and Y. Wang, “Oxygen vacancies confined in SnO₂ nanoparticles for glorious photocatalytic activities from the UV, visible to near-infrared region,” *New J. Chem.*, vol. 42, no. 18, pp. 15253–15262, Sep. 2018, doi: 10.1039/C8NJ00668G.
- [167] F. A. Ramos, J. L. Delgado, E. Bautista, A. L. Morales, and C. Duque, “Changes in volatiles with the application of progressive freeze-concentration to Andes berry (*Rubus glaucus* Benth),” *J. Food Eng.*, vol. 69, no. 3, pp. 291–297, Aug. 2005, doi: 10.1016/J.JFOODENG.2004.07.022.
- [168] A. Roy *et al.*, “Coupled Semiconductor Nanosystem Based on SnO/SnO₂ Nanocomposites for Photocatalytic Applications,” *J. Nanoeng. Nanomanufacturing*, vol. 5, no. 3, pp. 210–215, Sep. 2015, doi: 10.1166/jnan.2015.1248.
- [169] G. Sangeetha, S. Rajeshwari, and R. Venckatesh, “Green synthesis of zinc oxide nanoparticles by aloe barbadensis miller leaf extract: Structure and optical properties,” *Mater. Res. Bull.*, vol. 46, no. 12, pp. 2560–2566, 2011, doi: 10.1016/j.materresbull.2011.07.046.
- [170] C. A. Soto-Robles *et al.*, “Biosynthesized zinc oxide using *Lycopersicon esculentum* peel extract for methylene blue degradation,” *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, vol. 29, no. 5, pp. 3722–3729, 2018, doi: 10.1007/s10854-017-8305-4.
- [171] J. Lin, Z. Luo, J. Liu, and P. Li, “Photocatalytic degradation of methylene blue in aqueous solution by using ZnO-SnO₂ nanocomposites,” *Mater. Sci. Semicond. Process.*, vol. 87, no. 20, pp. 24–31, Nov. 2018, doi: 10.1016/j.mssp.2018.07.003.
- [172] R. K. Bachheti, R. Konwarh, V. Gupta, A. Husen, and A. Joshi, “Green Synthesis of Iron Oxide Nanoparticles: Cutting Edge Technology and Multifaceted Applications,” in *Nanomaterials and Plant Potential*, A. Husen and M. Iqbal, Eds. Cham: Springer International Publishing, 2019, pp. 239–259.
- [173] B. Bekele *et al.*, “Green versus Chemical Precipitation Methods of Preparing Zinc Oxide Nanoparticles and Investigation of Antimicrobial Properties,” *J. Nanomater.*, vol. 2021, 2021, doi: 10.1155/2021/9210817.
- [174] P. A. Luque *et al.*, “Improved photocatalytic efficiency of SnO₂ nanoparticles through green synthesis,” *Optik (Stuttg.)*, vol. 206, no. January, 2020, doi:

10.1016/j.ijleo.2020.164299.

- [175] Y. Xiong, Y. Lin, X. Wang, Y. Zhao, and J. Tian, “Defect engineering on SnO₂ nanomaterials for enhanced gas sensing performances,” *Adv. Powder Mater.*, vol. 1, no. 3, p. 100033, Jul. 2022, doi: 10.1016/j.apmate.2022.02.001.
- [176] S. Jeyaram and T. Geethakrishnan, “Vibrational spectroscopic, linear and nonlinear optical characteristics of Anthocyanin extracted from blueberry,” *Results Opt.*, vol. 1, p. 100010, Nov. 2020, doi: 10.1016/J.RIO.2020.100010.
- [177] A. Nikiforov *et al.*, “Formation of SnO and SnO₂ phases during the annealing of SnO(x) films obtained by molecular beam epitaxy,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 512, p. 145735, May 2020, doi: 10.1016/j.apsusc.2020.145735.
- [178] M. Shanmugam and R. Jayavel, “Synthesize of graphene-tin oxide nanocomposite and its photocatalytic properties for the degradation of organic pollutants under visible light,” *J. Nanosci. Nanotechnol.*, vol. 15, no. 9, pp. 7195–7201, 2015, doi: 10.1166/jnn.2015.10562.
- [179] A. Rani *et al.*, “Visible light driven photocatalysis of organic dyes using SnO₂ decorated MoS₂ nanocomposites,” *Chem. Phys. Lett.*, vol. 738, p. 136874, 2020, doi: 10.1016/j.cplett.2019.136874.
- [180] B. Babu, I. Neelakanta Reddy, K. Yoo, D. Kim, and J. Shim, “Bandgap tuning and XPS study of SnO₂ quantum dots,” *Mater. Lett.*, vol. 221, no. March, pp. 211–215, Jun. 2018, doi: 10.1016/j.matlet.2018.03.107.
- [181] R. Drevet, D. Dragoé, M. G. Barthés-Labrousse, A. Chaussé, and M. Andrieux, “XPS-nanocharacterization of organic layers electrochemically grafted on the surface of SnO₂ thin films to produce a new hybrid material coating,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 384, pp. 442–448, 2016, doi: 10.1016/j.apsusc.2016.05.064.
- [182] C. M. Fan, Y. Peng, Q. Zhu, L. Lin, R. X. Wang, and A. W. Xu, “Synproportionation reaction for the fabrication of Sn²⁺ self-doped SnO_{2-x} nanocrystals with tunable band structure and highly efficient visible light photocatalytic activity,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 117, no. 46, pp. 24157–24166, 2013, doi: 10.1021/jp407296f.
- [183] J. Gajendiran and V. Rajendran, “A study of the nano-structured aggregated tin oxides (SnO₂/SnO) and their structural and photoluminescence properties by a hydrothermal method,” *Mater. Lett.*, vol. 139, pp. 116–118, Jan. 2015, doi: 10.1016/j.matlet.2014.10.056.
- [184] E. Pargoletti *et al.*, “Engineering of SnO₂ –Graphene Oxide Nanoheterojunctions for Selective Room-Temperature Chemical Sensing and Optoelectronic Devices,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 12, no. 35, pp. 39549–39560, Sep. 2020, doi: 10.1021/acsami.0c09178.
- [185] K. Ide, K. Nomura, H. Hosono, and T. Kamiya, “Electronic Defects in Amorphous Oxide Semiconductors: A Review,” *Phys. Status Solidi Appl. Mater. Sci.*, vol. 216, no. 5, pp. 1–28, 2019, doi: 10.1002/pssa.201800372.
- [186] M. Shao, J. Liu, W. Ding, J. Wang, F. Dong, and J. Zhang, “Oxygen vacancy

- engineering of self-doped SnO₂-: X nanocrystals for ultrasensitive NO₂ detection,” *J. Mater. Chem. C*, vol. 8, no. 2, pp. 487–494, Jan. 2020, doi: 10.1039/c9tc05705f.
- [187] F. Puga, J. A. Navío, and M. C. Hidalgo, “Enhanced UV and visible light photocatalytic properties of synthesized AgBr/SnO₂ composites,” *Sep. Purif. Technol.*, vol. 257, p. 117948, 2021, doi: 10.1016/j.seppur.2020.117948.
- [188] A. Lim, P. Ekanayake, L. B. L. Lim, and J. M. R. S. Bandara, “Co-dominant effect of selected natural dye sensitizers in DSSC performance,” *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.*, vol. 167, pp. 26–31, 2016, doi: 10.1016/j.saa.2016.05.024.
- [189] M. Ghosh, P. Chowdhury, and A. K. Ray, “Photocatalytic Activity of Aeroxide TiO₂ Sensitized by Natural Dye Extracted from Mangosteen Peel,” *Catalysts*, vol. 10, no. 8, p. 917, Aug. 2020, doi: 10.3390/catal10080917.
- [190] A. Dolgonos, T. O. Mason, and K. R. Poepelmeier, “Direct optical band gap measurement in polycrystalline semiconductors: A critical look at the Tauc method,” *J. Solid State Chem.*, vol. 240, pp. 43–48, Aug. 2016, doi: 10.1016/j.jssc.2016.05.010.
- [191] T. Kalak, “High efficiency of the bioremoval process of Cu(II) ions with blackberry (*Rubus L.*) residues generated in the food industry,” *Desalin. Water Treat.*, vol. 238, no. 238, pp. 174–197, Oct. 2021.
- [192] M. Sun, Y. Su, C. Du, Q. Zhao, and Z. Liu, “Self-doping for visible light photocatalytic purposes: Construction of SiO₂/SnO₂/SnO₂:Sn²⁺ nanostructures with tunable optical and photocatalytic performance,” *RSC Adv.*, vol. 4, no. 58, pp. 30820–30827, 2014, doi: 10.1039/c4ra04356a.
- [193] S. Goulart, L. J. Jaramillo Nieves, A. G. Dal Bó, and A. M. Bernardin, “Sensitization of TiO₂ nanoparticles with natural dyes extracts for photocatalytic activity under visible light,” *Dye. Pigment.*, vol. 182, no. February, p. 108654, 2020, doi: 10.1016/j.dyepig.2020.108654.
- [194] H. E. Garrafa-Galvez, O. Nava, C. A. Soto-Robles, A. R. Vilchis-Nestor, A. Castro-Beltrán, and P. A. Luque, “Green synthesis of SnO₂ nanoparticle using *Lycopersicon esculentum* peel extract,” *J. Mol. Struct.*, vol. 1197, pp. 354–360, 2019, doi: 10.1016/j.molstruc.2019.07.052.
- [195] A. Rafiq *et al.*, “Photocatalytic degradation of dyes using semiconductor photocatalysts to clean industrial water pollution,” *J. Ind. Eng. Chem.*, vol. 97, pp. 111–128, May 2021, doi: 10.1016/J.JIEC.2021.02.017.
- [196] K. Kaviyarasu *et al.*, “Photocatalytic activity of ZrO₂ doped lead dioxide nanocomposites: Investigation of structural and optical microscopy of RhB organic dye,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 421, pp. 234–239, Nov. 2017, doi: 10.1016/j.apsusc.2016.11.149.
- [197] M. Aslam *et al.*, “Evaluation of SnO₂ for sunlight photocatalytic decontamination of water,” *J. Environ. Manage.*, vol. 217, pp. 805–814, 2018, doi: 10.1016/j.jenvman.2018.04.042.
- [198] R. Rathinabala *et al.*, “Sun light-assisted enhanced photocatalytic activity and

- cytotoxicity of green synthesized SnO₂ nanoparticles,” *Inorg. Chem. Commun.*, vol. 143, p. 109783, Sep. 2022, doi: 10.1016/J.INOCHE.2022.109783.
- [199] M. J. Chinchillas-Chinchillas, H. E. Garrafa-Gálvez, V. M. Orozco-Carmona, and P. A. Luque-Morales, “Comparative Study of SnO₂ and ZnO Semiconductor Nanoparticles (Synthesized Using *Randia echinocarpa*) in the Photocatalytic Degradation of Organic Dyes,” *Symmetry* 2022, Vol. 14, Page 1970, vol. 14, no. 10, p. 1970, Sep. 2022, doi: 10.3390/SYM14101970.
- [200] V. V. Gawade, S. R. Sabale, R. S. Dhabbe, and K. M. Garadkar, “Environmentally sustainable synthesis of SnO₂ nanostructures for efficient photodegradation of industrial dyes,” *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, vol. 34, no. 2, pp. 1–13, Jan. 2023, doi: 10.1007/S10854-022-09455-4/FIGURES/11.
- [201] J. Ebrahimian, M. Mohsennia, and M. Khayatkashani, “Photocatalytic-degradation of organic dye and removal of heavy metal ions using synthesized SnO₂ nanoparticles by *Vitex agnus-castus* fruit via a green route,” *Mater. Lett.*, vol. 263, p. 127255, 2020, doi: 10.1016/j.matlet.2019.127255.
- [202] A. Zuorro *et al.*, “The Influence of Synthesis Methods and Experimental Conditions on the Photocatalytic Properties of SnO₂: A Review,” *Catal.* 2022, Vol. 12, Page 428, vol. 12, no. 4, p. 428, Apr. 2022, doi: 10.3390/CATAL12040428.
- [203] S. Gorai, “Bio-based Synthesis and Applications of SnO₂ Nanoparticles: An Overview,” *J. Mater. Environ. Sci.*, vol. 9, no. 10, pp. 2894–2903, 2018.
- [204] Z. Wang and X. Lang, “Visible light photocatalysis of dye-sensitized TiO₂: The selective aerobic oxidation of amines to imines,” *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 224, pp. 404–409, 2018, doi: 10.1016/j.apcatb.2017.10.002.
- [205] Z. Li, Y. Fang, X. Zhan, and S. Xu, “Facile preparation of squarylium dye sensitized TiO₂ nanoparticles and their enhanced visible-light photocatalytic activity,” *J. Alloys Compd.*, vol. 564, pp. 138–142, Jul. 2013, doi: 10.1016/j.jallcom.2013.03.002.
- [206] I. Fatimah *et al.*, “Synthesis and control of the morphology of SnO₂ nanoparticles via various concentrations of *Tinospora cordifolia* stem extract and reduction methods,” *Arab. J. Chem.*, vol. 15, no. 4, p. 103738, Apr. 2022, doi: 10.1016/J.ARABJC.2022.103738.
- [207] P. A. Luque *et al.*, “Efficient sunlight and UV photocatalytic degradation of Methyl Orange, Methylene Blue and Rhodamine B, using *Citrus×paradisi* synthesized SnO₂ semiconductor nanoparticles,” *Ceram. Int.*, vol. 47, no. 17, pp. 23861–23874, Sep. 2021, doi: 10.1016/J.CERAMINT.2021.05.094.
- [208] N. Saif *et al.*, “Green synthesis of SnO₂ nanorods and Mo– SnO₂ nanocomposite for efficient sunlight driven organic dye photodegradation in aqueous solution,” *Mater. Chem. Phys.*, vol. 305, p. 127920, Sep. 2023, doi: 10.1016/J.MATCHEMPHYS.2023.127920.
- [209] B. A. Al-Mur, “Green Zinc Oxide (ZnO) Nanoparticle Synthesis Using Mangrove Leaf Extract from *Avicenna marina*: Properties and Application for the Removal of Toxic Metal Ions (Cd²⁺ and Pb²⁺),” *Water* 2023, Vol. 15, Page 455, vol. 15, no. 3, p.

455, Jan. 2023, doi: 10.3390/W15030455.

- [210] S. Krishnan and A. Shriwastav, "Application of TiO₂ nanoparticles sensitized with natural chlorophyll pigments as catalyst for visible light photocatalytic degradation of methylene blue," *J. Environ. Chem. Eng.*, vol. 9, no. 1, p. 104699, 2021, doi: 10.1016/j.jece.2020.104699.
- [211] H. Y. Al-Gubury, H. J. M. Altameme, and M. M. Ali, "Significant enhancement of photocatalytic activity of zinc oxide by extracted anthocyanin pigment and solar light," *Plant Arch.*, vol. 18, no. 2, pp. 2723–2726, 2018.
- [212] T. Varadavenkatesan, E. Lyubchik, S. Pai, A. Pugazhendhi, R. Vinayagam, and R. Selvaraj, "Photocatalytic degradation of Rhodamine B by zinc oxide nanoparticles synthesized using the leaf extract of *Cyanometra ramiflora*," *J. Photochem. Photobiol. B Biol.*, vol. 199, p. 111621, Oct. 2019, doi: 10.1016/J.JPHOTOBIOL.2019.111621.
- [213] A. F. Jaramillo *et al.*, "Estimation of the surface interaction mechanism of ZnO nanoparticles modified with organosilane groups by Raman Spectroscopy," *Ceram. Int.*, vol. 43, no. 15, pp. 11838–11847, Oct. 2017, doi: 10.1016/j.ceramint.2017.06.027.
- [214] S. P. Lonkar, V. Pillai, and A. Abdala, "Solvent-free synthesis of ZnO-graphene nanocomposite with superior photocatalytic activity," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 465, pp. 1107–1113, 2019, doi: 10.1016/j.apsusc.2018.09.264.
- [215] K. Ayeb, N. Moussa, G. Marcì, E. I. García-López, M. F. Nsib, and L. Palmisano, "Synergetic effect of oxygen vacancies and morphology of ZnO photocatalyst prepared by non-hydrolytic sol-gel route for the photo-oxidation of 2-propanol in a gas-solid system," *Surfaces and Interfaces*, vol. 32, p. 102162, Aug. 2022, doi: 10.1016/J.SURFIN.2022.102162.
- [216] N. Kiomarsipour and R. Shoja Razavi, "Hydrothermal synthesis and optical property of scale- and spindle-like ZnO," *Ceram. Int.*, vol. 39, no. 1, pp. 813–818, 2013, doi: 10.1016/j.ceramint.2012.07.002.
- [217] F. A. Alharthi, A. A. Alghamdi, A. A. Alothman, Z. M. Almarhoon, M. F. Alsulaiman, and N. Al-Zaqri, "Green Synthesis of ZnO Nanostructures Using *Salvadora Persica* Leaf Extract: Applications for Photocatalytic Degradation of Methylene Blue Dye," *Crystals*, vol. 10, no. 6, p. 441, May 2020, doi: 10.3390/cryst10060441.
- [218] K. Qi *et al.*, "Morphology-controllable ZnO rings: Ionic liquid-assisted hydrothermal synthesis, growth mechanism and photoluminescence properties," *CrystEngComm*, vol. 15, no. 34, p. 6729, 2013, doi: 10.1039/c3ce27007f.
- [219] X. Wang, H. Xu, Y. Zhang, X. Ji, and R. Zhang, "Fructose-regulated ZnO single-crystal nanosheets with oxygen vacancies for photodegradation of high concentration pollutants and photocatalytic hydrogen evolution," *Ceram. Int.*, vol. 47, no. 11, pp. 16170–16177, Jun. 2021, doi: 10.1016/j.ceramint.2021.02.193.
- [220] S. Irshad *et al.*, "Green tea leaves mediated ZnO nanoparticles and its antimicrobial activity," *Cogent Chem.*, vol. 4, no. 1, p. 1469207, Jan. 2018, doi: 10.1080/23312009.2018.1469207.

- [221] S. Azizi, M. Mahdavi Shahri, and R. Mohamad, "Green Synthesis of Zinc Oxide Nanoparticles for Enhanced Adsorption of Lead Ions from Aqueous Solutions: Equilibrium, Kinetic and Thermodynamic Studies," *Molecules*, vol. 22, no. 6, p. 831, Jun. 2017, doi: 10.3390/molecules22060831.
- [222] M. I. Benitez-Salazar, V. E. Niño-Castaño, R. A. Dueñas-Cuellar, L. Caldas-Arias, I. Fernández, and J. E. Rodríguez-Páez, "Chemical synthesis versus green synthesis to obtain ZnO powders: Evaluation of the antibacterial capacity of the nanoparticles obtained by the chemical method," *J. Environ. Chem. Eng.*, vol. 9, no. 6, Dec. 2021, doi: 10.1016/J.JECE.2021.106544.
- [223] A. G. Marrani, F. Caprioli, A. Boccia, R. Zanoni, and F. Decker, "Electrochemically deposited ZnO films: an XPS study on the evolution of their surface hydroxide and defect composition upon thermal annealing," *J. Solid State Electrochem.*, vol. 18, no. 2, pp. 505–513, Feb. 2014, doi: 10.1007/s10008-013-2281-2.
- [224] J. K. Park *et al.*, "Synthesis of zinc oxide nanoparticles from *Gynostemma pentaphyllum* extracts and assessment of photocatalytic properties through malachite green dye decolorization under UV illumination-A Green Approach," *Optik (Stuttg.)*, vol. 239, p. 166249, Aug. 2021, doi: 10.1016/j.ijleo.2020.166249.
- [225] H.-Y. Lee, B.-K. Wu, and M.-Y. Chern, "Study on the formation of zinc peroxide on zinc oxide with hydrogen peroxide treatment using x-ray photoelectron spectroscopy (XPS)," *Electron. Mater. Lett.*, vol. 10, no. 1, pp. 51–55, Jan. 2014, doi: 10.1007/s13391-013-2244-x.
- [226] M. A. Abomuti, E. Y. Danish, A. Firoz, N. Hasan, and M. A. Malik, "Green Synthesis of Zinc Oxide Nanoparticles Using *Salvia officinalis* Leaf Extract and Their Photocatalytic and Antifungal Activities," *Biol. 2021, Vol. 10, Page 1075*, vol. 10, no. 11, p. 1075, Oct. 2021, doi: 10.3390/BIOLOGY10111075.
- [227] G. Madhumitha, J. Fowsiya, N. Gupta, A. Kumar, and M. Singh, "Green synthesis, characterization and antifungal and photocatalytic activity of *Pithecellobium dulce* peel-mediated ZnO nanoparticles," *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 127, pp. 43–51, Apr. 2019, doi: 10.1016/j.jpcs.2018.12.005.
- [228] A. Diallo, B. D. Ngom, E. Park, and M. Maaza, "Green synthesis of ZnO nanoparticles by *Aspalathus linearis*: Structural & optical properties," *J. Alloys Compd.*, vol. 646, pp. 425–430, Oct. 2015, doi: 10.1016/j.jallcom.2015.05.242.
- [229] S. Baset, H. Akbari, H. Zeynali, and M. Shafie, "Size measurement of metal and semiconductor nanoparticles using UV-Vis spectra," *Dig. J. Nanomater. Biostructures*, vol. 6, no. 2, pp. 709–716, 2011.
- [230] B. Praveen kumar, M. Arthanareeswari, S. Devikala, M. Sridharan, J. Arockia selvi, and T. Pushpa malini, "Green synthesis of zinc oxide nanoparticles using *typha latifolia*. L leaf extract for photocatalytic applications," *Mater. Today Proc.*, vol. 14, pp. 332–337, 2019, doi: 10.1016/j.matpr.2019.04.155.
- [231] H. Razavi-Khosroshahi *et al.*, "High-pressure zinc oxide phase as visible-light-active photocatalyst with narrow band gap," *J. Mater. Chem. A*, vol. 5, no. 38, pp. 20298–

- 20303, 2017, doi: 10.1039/c7ta05262f.
- [232] M. Fazlzadeh, R. Khosravi, and A. Zarei, "Green synthesis of zinc oxide nanoparticles using Peganum harmala seed extract, and loaded on Peganum harmala seed powdered activated carbon as new adsorbent for removal of Cr(VI) from aqueous solution," *Ecol. Eng.*, vol. 103, pp. 180–190, 2017, doi: 10.1016/j.ecoleng.2017.02.052.
- [233] C. Tiwari, A. Pandey, and A. Dixit, "Precursor mediated and defect engineered ZnO nanostructures using thermal chemical vapor deposition for green light emission," *Thin Solid Films*, vol. 762, p. 139539, Nov. 2022, doi: 10.1016/j.tsf.2022.139539.
- [234] H. A. Alshamsi and A. A. Jaffer, "New Hibiscus Sabdariffa L Petals Extract Based Green Synthesis of Zinc Oxide Nanoparticles for Photocatalytic Degradation of Rhodamine B Dye under Solar Light," *AIP Conf. Proc.*, vol. 2394, Nov. 2022, doi: 10.1063/5.0121228.
- [235] C. Mallikarjunaswamy, P. Parameswara, S. Pramila, G. Nagaraju, H. N. Deepakumari, and V. Lakshmi Ranganatha, "Green and facile synthesis of zinc oxide nanoparticles for enhanced photocatalytic organic pollutant degradation," *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, vol. 33, no. 25, pp. 20361–20372, Sep. 2022, doi: 10.1007/S10854-022-08852-Z/FIGURES/14.
- [236] V. Ravichandran *et al.*, "Durian waste mediated green synthesis of zinc oxide nanoparticles and evaluation of their antibacterial, antioxidant, cytotoxicity and photocatalytic activity," *Green Chem. Lett. Rev.*, vol. 13, no. 2, pp. 102–116, 2020, doi: 10.1080/17518253.2020.1738562.
- [237] X. Feng *et al.*, "Role of surface oxygen vacancies in zinc oxide/graphitic carbon nitride composite for adjusting energy band structure to promote visible-light-driven photocatalytic activity," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 562, p. 150106, Oct. 2021, doi: 10.1016/J.APSUSC.2021.150106.
- [238] S. Rajendrachari, P. Taslimi, A. C. Karaoglanli, O. Uzun, E. Alp, and G. K. Jayaprakash, "Photocatalytic degradation of Rhodamine B (RhB) dye in waste water and enzymatic inhibition study using cauliflower shaped ZnO nanoparticles synthesized by a novel One-pot green synthesis method," *Arab. J. Chem.*, vol. 14, no. 6, p. 103180, Jun. 2021, doi: 10.1016/J.ARABJC.2021.103180.
- [239] D. T. C. Nguyen *et al.*, "Multifunctional ZnO nanoparticles bio-fabricated from *Canna indica* L. flowers for seed germination, adsorption, and photocatalytic degradation of organic dyes," *J. Hazard. Mater.*, vol. 420, p. 126586, Oct. 2021, doi: 10.1016/j.jhazmat.2021.126586.
- [240] A. Chauhan *et al.*, "Photocatalytic dye degradation and antimicrobial activities of Pure and Ag-doped ZnO using *Cannabis sativa* leaf extract," *Sci. Reports 2020 101*, vol. 10, no. 1, pp. 1–16, May 2020, doi: 10.1038/s41598-020-64419-0.
- [241] T. Hisatomi, K. Domen, D. D. Thongam, and H. Chaturvedi, "Advances in nanomaterials for heterogeneous photocatalysis," *Nano Express*, vol. 2, no. 1, p. 012005, Mar. 2021, doi: 10.1088/2632-959X/ABEB8D.
- [242] K. Mkhoyan, A. Contryman, and J. Silcox, "Atomic and electronic structure of

- graphene-oxide,” *Nano Lett.*, pp. 17–21, 2009.
- [243] G. B. Hong and C. J. Jiang, “Synthesis of SnO₂ nanoparticles using extracts from *Litsea cubeba* fruits,” *Mater. Lett.*, vol. 194, pp. 164–167, 2017, doi: 10.1016/j.matlet.2017.02.058.
- [244] P. A. Luque, O. Nava, C. A. Soto-Robles, A. R. Vilchis-Nestor, H. E. Garrafa-Galvez, and A. Castro-Beltran, “Effects of *Daucus carota* extract used in green synthesis of zinc oxide nanoparticles,” *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, vol. 29, no. 20, pp. 17638–17643, 2018, doi: 10.1007/s10854-018-9867-5.
- [245] M. Sabzevari, D. Cree, and L. Wilson, “Preparation And Characterization Of Graphene Oxide Cross-Linked Composites,” in *Progress in Canadian Mechanical Engineering*, 2018, vol. 2014, doi: 10.25071/10315/35427.
- [246] N. A. Alomair and H. H. Mohamed, “Green synthesis of ZnO hollow microspheres and ZnO/rGO nanocomposite using red rice husk extract and their photocatalytic performance,” *Mater. Res. Express*, vol. 5, no. 9, p. 095012, Aug. 2018, doi: 10.1088/2053-1591/aaa469.
- [247] F. Jones, H. Tran, D. Lindberg, L. Zhao, and M. Hupa, “Thermal Stability of Zinc Compounds,” *Energy & Fuels*, vol. 27, no. 10, pp. 5663–5669, Oct. 2013, doi: 10.1021/ef400505u.
- [248] J. Qin, X. Zhang, C. Yang, M. Cao, M. Ma, and R. Liu, “ZnO microspheres-reduced graphene oxide nanocomposite for photocatalytic degradation of methylene blue dye,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 392, pp. 196–203, 2017, doi: 10.1016/j.apsusc.2016.09.043.
- [249] S. Akbar *et al.*, “An overview of the plant-mediated synthesis of zinc oxide nanoparticles and their antimicrobial potential,” *Inorg. Nano-Metal Chem.*, vol. 50, no. 4, pp. 257–271, 2020, doi: 10.1080/24701556.2019.1711121.
- [250] A. Mamakhel, M. Søndergaard, K. Borup, and B. Brummerstedt Iversen, “Continuous flow hydrothermal synthesis of rutile SnO₂ nanoparticles: Exploration of pH and temperature effects,” *J. Supercrit. Fluids*, vol. 166, pp. 1–8, 2020, doi: 10.1016/j.supflu.2020.105029.
- [251] A. Dumbrava, D. Berger, G. Prodan, C. Matei, F. Moscalu, and A. Diacon, “Influence of Synthesis Route on the Structure and Properties of Zinc Oxide Nanoparticles Functionalized with Anthocyanins from Raw Vegetable Extracts,” *ECS J. Solid State Sci. Technol.*, vol. 6, no. 12, pp. P870–P878, 2017, doi: 10.1149/2.0311712jss.
- [252] B. Li, X. Jin, J. Lin, and Z. Chen, “Green reduction of graphene oxide by sugarcane bagasse extract and its application for the removal of cadmium in aqueous solution,” *J. Clean. Prod.*, vol. 189, pp. 128–134, 2018, doi: 10.1016/j.jclepro.2018.04.018.
- [253] K. Gurushantha *et al.*, “New green synthesized reduced graphene oxide-ZrO₂ composite as high performance photocatalyst under sunlight,” *RSC Adv.*, vol. 7, no. 21, pp. 12690–12703, 2017, doi: 10.1039/c6ra25823a.
- [254] G. Li *et al.*, “Construction of rGO-SnO₂ heterojunction for enhanced hydrogen detection,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 585, May 2022, doi:

10.1016/J.APSUSC.2022.152623.

- [255] X. Gao *et al.*, “Synthesis of crumpled SnO₂/rGO nanocomposites with 2D-in-3D structure and high performance,” *Mater. Chem. Phys.*, vol. 253, Oct. 2020, doi: 10.1016/J.MATCHEMPHYS.2020.123298.
- [256] X. Liu, X. Li, X. Liu, S. He, J. Jin, and H. Meng, “Green preparation of Ag-ZnO-rGO nanoparticles for efficient adsorption and photodegradation activity,” *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 584, no. September 2019, p. 124011, 2020, doi: 10.1016/j.colsurfa.2019.124011.
- [257] C. Li, Z. Zhuang, X. Jin, and Z. Chen, “A facile and green preparation of reduced graphene oxide using Eucalyptus leaf extract,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 422, pp. 469–474, 2017, doi: 10.1016/j.apsusc.2017.06.032.
- [258] M. Kwoka, L. Ottaviano, M. Passacantando, S. Santucci, G. Czempik, and J. Szuber, “XPS study of the surface chemistry of L-CVD SnO₂ thin films after oxidation,” *Thin Solid Films*, vol. 490, no. 1, pp. 36–42, 2005, doi: 10.1016/j.tsf.2005.04.014.
- [259] S. Cui *et al.*, “Indium-doped SnO₂ nanoparticle-graphene nanohybrids: Simple one-pot synthesis and their selective detection of NO₂,” *J. Mater. Chem. A*, vol. 1, no. 14, pp. 4462–4467, 2013, doi: 10.1039/c3ta01673k.
- [260] A. Muthuvel, M. Jothibas, and C. Manoharan, “Effect of chemically synthesis compared to biosynthesized ZnO-NPs using Solanum nigrum leaf extract and their photocatalytic, antibacterial and in-vitro antioxidant activity,” *J. Environ. Chem. Eng.*, vol. 8, no. 2, p. 103705, Apr. 2020, doi: 10.1016/J.JECE.2020.103705.
- [261] B. Nath, B. Das, P. Kalita, and S. Basumatary, “Waste to value addition: Utilization of waste Brassica nigra plant derived novel green heterogeneous base catalyst for effective synthesis of biodiesel,” *J. Clean. Prod.*, vol. 239, p. 118112, 2019, doi: 10.1016/j.jclepro.2019.118112.
- [262] J. H. Kang *et al.*, “Hidden Second Oxidation Step of Hummers Method,” *Chem. Mater.*, vol. 28, no. 3, pp. 756–764, 2016, doi: 10.1021/acs.chemmater.5b03700.
- [263] O. Akgul, U. Alver, and A. Tanriverdi, “Characterization of graphene oxide produced by Hummers method and its supercapacitor applications,” *AIP Conf. Proc.*, vol. 1722, pp. 1–5, 2016, doi: 10.1063/1.4944280.
- [264] W. Ghann *et al.*, “Fabrication, Optimization and Characterization of Natural Dye Sensitized Solar Cell,” *Sci. Rep.*, vol. 7, no. January, pp. 1–12, 2017, doi: 10.1038/srep41470.
- [265] Z. Yan *et al.*, “Visible-light degradation of dyes and phenols over mesoporous titania prepared by using anthocyanin from red radish as template,” *Int. J. Photoenergy*, vol. 2014, 2014, doi: 10.1155/2014/968298.
- [266] J. J. Samuel and F. K. Yam, “Photocatalytic degradation of methylene blue under visible light by dye sensitized titania,” *Mater. Res. Express*, vol. 7, no. 1, p. 015051, Jan. 2020, doi: 10.1088/2053-1591/ab6409.
- [267] S. Fatima *et al.*, “Boosted natural sunlight driven photodegradation of organic dyes

- using rGO anchored Pr/Cu dual-doped ZnO nanocomposite: Characterization and mechanistic insight,” *Opt. Mater. (Amst.)*, vol. 136, p. 113397, Feb. 2023, doi: 10.1016/J.OPTMAT.2022.113397.
- [268] M. S. AlSalhi, S. Devanesan, N. N. Asemi, and M. Aldawsari, “Construction of SnO₂/CuO/rGO nanocomposites for photocatalytic degradation of organic pollutants and antibacterial applications,” *Environ. Res.*, vol. 222, p. 115370, Apr. 2023, doi: 10.1016/J.ENVRES.2023.115370.
- [269] S. Zarrin and F. Heshmatpour, “Facile preparation of new nanohybrids for enhancing photocatalytic activity toward removal of organic dyes under visible light irradiation,” *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 140, p. 109271, May 2020, doi: 10.1016/J.JPCS.2019.109271.
- [270] J. S. Packialakshmi *et al.*, “Development of ZnO/SnO₂/rGO hybrid nanocomposites for effective photocatalytic degradation of toxic dye pollutants from aquatic ecosystems,” *Environ. Res.*, vol. 225, p. 115602, May 2023, doi: 10.1016/J.ENVRES.2023.115602.
- [271] G. Ali, S. Jazib Abbas Zaidi, M. Abdul Basit, and T. J. Park, “Synergetic performance of systematically designed g-C₃N₄/rGO/SnO₂ nanocomposite for photodegradation of Rhodamine-B dye,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 570, p. 151140, Dec. 2021, doi: 10.1016/J.APSUSC.2021.151140.
- [272] Y. Qu *et al.*, “The dependence of morphology, structure, and photocatalytic activity of SnO₂/rGO nanocomposites on hydrothermal temperature,” *Mater. Res. Express*, vol. 6, no. 10, p. 106204, Sep. 2019, doi: 10.1088/2053-1591/AB1E12.
- [273] M. K. Lawrence, J. V. Manonmani, N. Shobanadevi, and A. J. Ramya, “Construction of a novel ZnO/rGO hybrid composite for efficient degradation of CV, Cr (VI) and 2, 4-D under visible light irradiation,” *J. Indian Chem. Soc.*, vol. 100, no. 2, p. 100890, Feb. 2023, doi: 10.1016/j.jics.2023.100890.
- [274] Y. Zhang, J. Zhou, Z. Li, and Q. Feng, “Photodegradation pathway of rhodamine B with novel Au nanorods @ ZnO microspheres driven by visible light irradiation,” *J. Mater. Sci.*, vol. 53, no. 5, pp. 3149–3162, 2018, doi: 10.1007/s10853-017-1779-x.
- [275] M. Z. A. Hir, N. M. Alam, A. S. Shaari, and H. A. Rifaie, “One-Pot Sol-Gel Synthesis of a Zinc Oxide-Reduced Graphene Oxide Composite: Photocatalysis and Kinetics Studies using a Fuzzy Inference System,” *Malaysian J. Chem.*, vol. 24, no. 2, pp. 37–46, 2022.
- [276] P. G. Ramos, C. Luyo, L. A. Sánchez, E. D. Gomez, and J. M. Rodriguez, “The Spinning Voltage Influence on the Growth of ZnO-rGO Nanorods for Photocatalytic Degradation of Methyl Orange Dye,” *Catal. 2020, Vol. 10, Page 660*, vol. 10, no. 6, p. 660, Jun. 2020, doi: 10.3390/CATAL10060660.
- [277] H. Nurdiansah, R. E. Firlyana, D. Susanti, and H. Purwaningsih, “Synthesis of ZnO/rGO/TiO₂ Composite and Its Photocatalytic Activity for Rhodamine B Degradation,” *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.*, vol. 833, no. 1, p. 012028, May 2020, doi: 10.1088/1757-899X/833/1/012028.

- [278] M. Maiti, M. Sarkar, S. Maiti, and D. Liu, "Gold decorated shape-tailored zinc oxide-rGO nanohybrids: Candidate for pathogenic microbe destruction and hazardous dye degradation," *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 641, p. 128465, May 2022, doi: 10.1016/J.COLSURFA.2022.128465.
- [279] V. Q. Nguyen, M. L. Baynosa, V. H. Nguyen, D. Tuma, Y. R. Lee, and J. J. Shim, "Solvent-driven morphology-controlled synthesis of highly efficient long-life ZnO/graphene nanocomposite photocatalysts for the practical degradation of organic wastewater under solar light," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 486, pp. 37–51, Aug. 2019, doi: 10.1016/J.APSUSC.2019.03.262.

7 ANEXOS

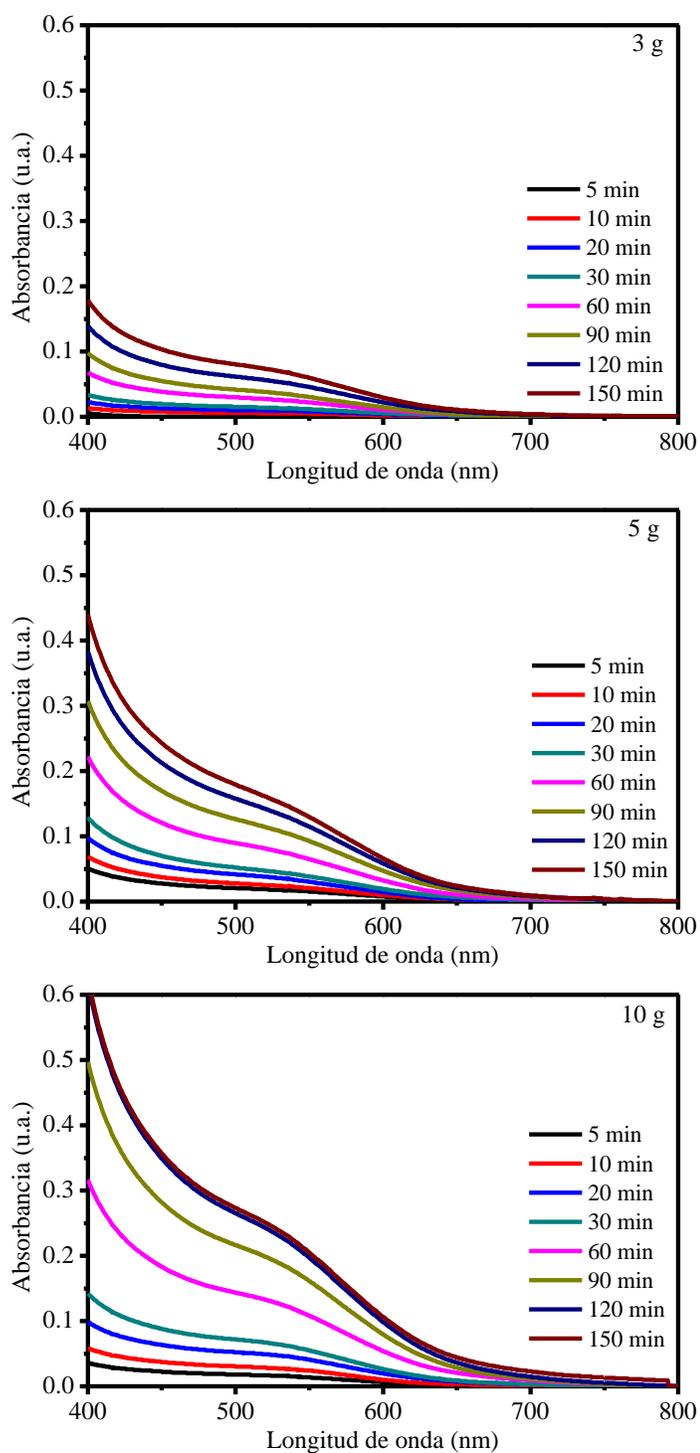


Figura 7.1. Espectros UV-vis de los extractos de *Rubus glaucus* obtenidos utilizando a) 3 g ,b) 5g y c) 10 g de fruto.