

## EVALUACIÓN FOTOCATALITICA DE COMPOSITOS DE CR-ZNO/NANOTUBOS DE CARBONO PARA LA DEGRADACIÓN DE RODAMINA B

### PHOTOCATALYTIC EVALUATION OF Cr-ZnO/CARBON NANOTUBE COMPOSITES FOR THE DEGRADATION OF RHODAMINE B

Bravo-Aquino S.<sup>1</sup>, López-Alejandro E. M.<sup>1</sup>, Arellano-Cortaza M. del C.<sup>1,2</sup>,  
Ramírez-Morales E.<sup>1</sup>, Rojas-Blanco L.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Universidad Juárez Autónoma de Tabasco Avenida Universidad s/n Zona de la Cultura,  
Colonia Magisterial CP 86690 Villahermosa Centro Tabasco México

<sup>2</sup>Universidad de Sonora, Departamento de investigación en Física, Boulevard Luis Encinas y  
Rosales S/NCol. Centro, C.P. 83000, Hermosillo Sonora, México  
\*lizethrb@gmail.com

#### Artículo Científico

Publicado: 17 de diciembre 2024

#### RESUMEN

Por medio de una ruta de síntesis rápida por microondas se obtuvieron partículas de ZnO y compositos de ZnO/NTC y Cr-ZnO/NTC, para evaluar su desempeño en la degradación fotocatalítica de Rodamina B. Las propiedades estructurales, ópticas y texturales de los materiales obtenidos fueron analizadas mediante Difracción de Rayos X (DRX), Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR), Fisisorción de nitrógeno y espectroscopia UV-Vis. Por difracción de rayos X se determinó que la estructura cristalina de estos materiales pertenece a la fase wurtzita hexagonal del ZnO. El tamaño de cristalito se modificó con la incorporación de los NTC y el Cr. En el análisis de los grupos funcionales de las muestras, se observó que presentaron vibraciones de enlace para el ZnO y otras relacionadas a los NTC. Los compositos exhibieron

absorbancia en la región visible a diferencia del ZnO pristino, esto gracias al enlace entre los NTC y el Cr en estas muestras. El análisis de textural reveló que las muestras poseen estructuras mesoporosas. El composito ZnO/NTC exhibió el mejor desempeño fotocatalítico con relación a los dos materiales analizados. Esto se asocia a los NTC y su papel en la retención de los portadores de carga fotogenerados en la degradación del contaminante.

**Palabras clave:** Compositos de ZnO; Fotocatálisis; Rodamina B; Nanotubos de carbono.

#### ABSTRACT

ZnO particles and ZnO/CNT and Cr-ZnO/CNT composites were obtained using a rapid microwave synthesis route to evaluate their performance in the photocatalytic degradation of Rhodamine

B. The obtained materials' structural, optical, and textural properties were analyzed by X-ray diffraction (XRD), Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR), nitrogen physisorption, and UV-Vis spectroscopy. By X-ray diffraction, it was determined that the crystalline structure of these materials belongs to the hexagonal wurtzite phase of ZnO. The crystallite size was modified with the incorporation of CNT and Cr. In the analysis of the functional groups of the samples, it was observed that they presented bond vibrations for ZnO and others related to CNT. The composites exhibited absorbance in the visible region, unlike pristine ZnO, thanks to the bond between CNT and Cr in these samples. Texture analysis revealed that the samples have mesoporous structures. The ZnO/CNT composite exhibited the best photocatalytic performance about the two materials analyzed. This is associated with the CNTs and their role in the retention of photogenerated charge carriers and the degradation of the contaminant.

**Keywords:** ZnO Composites; Photocatalysis; Rhodamine B; Carbon nanotubes.

## INTRODUCCION

El desarrollo industrial ha originado diversos beneficios sociales, uno de ellos es la generación de empleos, sin embargo, también ha provocado un incremento significativo en la contaminación ambiental, ya que se estima que diversos sectores, como el textil, alimenticio y farmacéutico, generan

aproximadamente 105 toneladas de residuos anualmente [1]. La emisión de estas sustancias nocivas se acentúa en los países en desarrollo, debido a que no cuentan con plantas que realicen los tratamientos adecuados en dichas sustancias [2]. En los contaminantes generados se encuentran moléculas recalcitrantes con grupos funcionales nitro (-NO<sub>2</sub>), carbonilo (-C=O) y azo (-N=N-), que provocan riesgos biológicos [3]. La presencia de estos contaminantes, aun en concentraciones pequeñas, puede causar riesgos a la salud humana debido a que son carcinogénicos y mutagénicos [4]. En particular, la rodamina B es un tipo de colorante empleado en diversas aplicaciones, como biomarcador, fotosensibilizador, en citometría de flujo, en las pruebas ELISA, etc., [5]. Este contaminante genera irritación en la piel, los ojos, el tracto digestivo y el sistema respiratorio, [6]. Por lo que su eliminación representa un reto para los nanomateriales utilizados en el tratamiento de aguas residuales.

En este sentido, se han explorado diversos métodos de descontaminación, como el uso de membranas de filtración, el carbón activado y los procesos biológicos, pero las tecnologías o procesos avanzados de oxidación (PAO) son los que mejores resultados han demostrado [7]. Uno de estos procesos es la fotocatalisis, la cual está basada en el uso de materiales semiconductores [8]. Este proceso se lleva a cabo cuando el semiconductor recibe la energía suficiente para que los electrones presentes en la banda de valencia se exciten y superen la energía de banda prohibida (E<sub>g</sub>) para

alcanzar la banda de conducción del material [9]. Aquí también están involucradas las especies reactivas de oxígeno como los iones hidroxilos y superóxidos, que son los encargados de degradar y romper las moléculas de los contaminantes, dando paso a la eliminación de esta o en su caso reducirla hasta un subproducto de menor toxicidad que la molécula original [10].

El óxido de zinc (ZnO) es un material semiconductor muy utilizado en los procesos fotocatalíticos, debido a su alta estabilidad química, gran movilidad electrónica (60 meV), además de no ser un material tóxico para el ambiente [11]. Pero a pesar de ser una estructura tan benéfica, su aplicación está limitada por la brecha de energía, la cual se encuentra entre 3.37 a 3.4 eV, lo que lo limita a fotoexcitarse con radiación ultravioleta (UV), la cual comprende aproximadamente el 4% de la radiación solar total, lo que contrasta con el 47% de la región de radiación visible [12]. Como solución a esta problemática se ha planteado el uso de elementos metálicos, como Pd [13], Ag [14], Cu [15], los cuales se han incorporado al ZnO como dopajes, acoplamientos o impurificaciones. Aunado al uso de metales, también ha surgido el estudio de las nanoestructuras a base carbono, algunos ejemplos de estas son: los nanotubos de carbono (NTC) [14], el grafeno [16], los puntos cuánticos de carbono [17]. Dentro de ellas, los NTC presentan propiedades como una gran área superficial, una buena estabilidad química y una gran capacidad de adsorción. Dichas propiedades lo hacen un material atractivo para su estudio en la fotocatalisis [18].

A raíz de esta problemática, en este trabajo se obtuvieron fotocatalizadores a base de ZnO, empleando NTC de pared múltiple y Cr como metal impurificador, utilizando la síntesis asistida por microondas. Los materiales obtenidos fueron evaluados para la degradación de rodamina B (RB).

## DESARROLLO EXPERIMENTAL

**Materiales.** Acetato de zinc dihidratado ( $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , Baker, 99%), etanol absoluto ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ , Baker, 99%), agua desionizada ( $\text{H}_2\text{O}$ ), nitrato de cromo ( $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , CIVEQ, 98%) y nanotubos de carbono de pared múltiple.

**Síntesis ZnO.** Se añadió 4.4 g de  $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , en un volumen de 50 ml de  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  más 0.720 ml de agua desionizada; esta solución se colocó en baño ultrasónico durante 30 minutos [19], posteriormente se añadió cierta cantidad de NaOH (6M) para ajustar el pH a 8. Después, la mezcla de reacción se colocó en un vial del equipo de microondas (Anton Paar, Multiwave PRO). El lavado del producto obtenido se realizó en repetidas ocasiones con agua desionizada, para su posterior secado a  $120^\circ\text{C}$  durante 12 horas.

**Síntesis ZnO/NTC y Cr-ZnO/NTC.** El proceso de síntesis de estos materiales se realizó de forma análoga al procedimiento antes descrito. En la mezcla de reacción se dispersaron 0.012 g de NTC y 0.09 g de  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , para ZnO/NTC y Cr-ZnO/NTC, respectivamente. Los NTC fueron incorporados durante la agitación en un baño ultrasónico por 1 hora [20]. En todos los experimentos el pH de las soluciones se ajustó a 8 usando NaOH (6M), lo cual aumentó la solubilidad de las

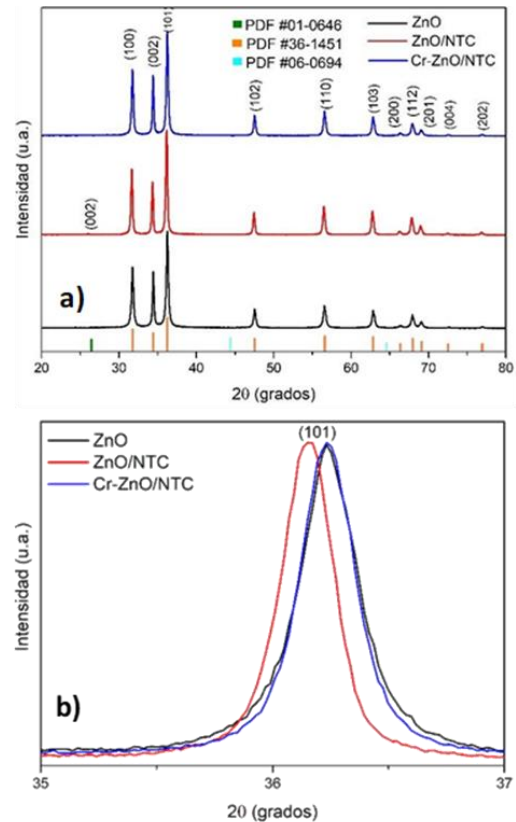
especies químicas que intervinieron en la reacción.

Las muestras fueron caracterizadas por DRX en un difractómetro Bruker (D2 Phaser,  $(\text{CuK}\alpha=1.54\text{\AA})$ ), se utilizó un espectrómetro marca ThermoScientific, modelo Nicolet is50 para las pruebas de FTIR. Espectroscopia UV-Vis (SHIMADZU modelo UV 2600) y Fisisorción de nitrógeno (Quantachrome Autosorb-iQ2). Las pruebas fotocatalíticas se realizaron utilizando rodamina B (RB) (10 ppm) y un simulador solar de reflexión completa de 500 W, de la marca Sciencetech, modelo SS0.5KW-A-2-Q, con lámpara de Xenón de arco corto con una ventana espectral desde los 400 nm a 1000 nm.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

**Difracción de Rayos X (DRX).** En la **Figura 1-a** se presentan los difractogramas obtenidos. Se observa que en todas las muestras las señales correspondientes a la fase hexagonal wurtzita (PDF #36-1451) están presentes [21]. Los planos característicos de los NTC (PDF #01-0646), plano (002) ( $2\theta=26^\circ$ ), y la de la fase cúbica del Cr (PDF #06-0694), localizadas en  $2\theta=32^\circ$ ,  $36^\circ$  y  $37^\circ$ , no se observan debido a la baja concentración de estas especies [22]. Sin embargo, es posible observar un ligero corrimiento del plano (101) del ZnO hacia ángulos menores cuando se incorporan los NTC y el Cr (**Figura 1-b**).

El corrimiento para la muestra ZnO/NTC se debe a que la red del ZnO se distorsiona con la presencia de los NTC, formando nuevos enlaces [14],



**Figura 1.** a) Patrones de difracción de las muestras de ZnO, ZnO/NTC y Cr-ZnO/NTC. b) Comparación de la posición del plano (101) del ZnO de las muestras sintetizadas

El tamaño de cristalito del ZnO, para todas las muestras de estudio, se calculó utilizando la ecuación de Scherrer (Ec. 1):

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (\text{Ec. 1})$$

Donde  $D$  es el tamaño de cristalito,  $k$  es la constante de estructura = 0.9,  $\lambda$  es la longitud de onda,  $\text{CuK}\alpha = 1.54 \text{ \AA}$  y  $\beta$  es el ancho a media altura del pico más intenso de cada muestra. En la **Tabla 1** se resumen los datos obtenidos.

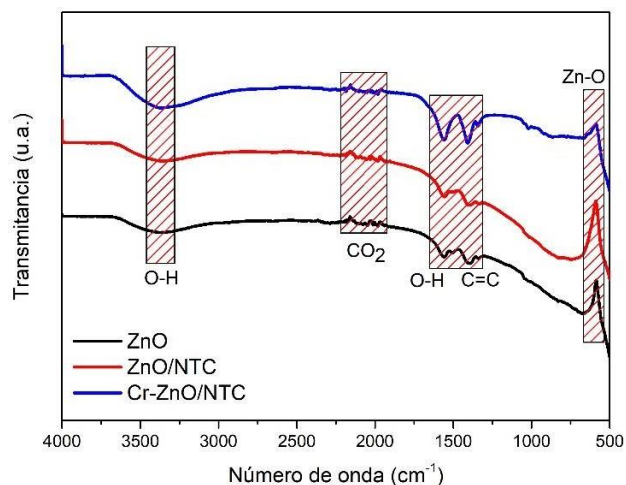
**Tabla 1.** Tamaño de cristalito del ZnO para las muestras sintetizadas con irradiación microondas

Muestra	Tamaño de cristalito
ZnO	26 nm
ZnO/NTC	27 nm
Cr-ZnO/NTC	26 nm

Debido a la interacción de los NTC con los cristales de ZnO, el tamaño de cristalito aumentó ligeramente. Por otro lado, con la incorporación de Cr en los composites, el tamaño promedio de los cristalitos del ZnO se mantiene constante en comparación con la muestra de ZnO puro, este comportamiento se puede atribuir a que los iones de Cr sustituyen al Zn en el arreglo cristalino, debido que el ion  $Zn^{2+}$  es de un mayor tamaño que el ion  $Cr^{3+}$ , con valores de radio iónico de 0.74 Å y 0.69 Å, respectivamente. Por lo que este último se ajusta adecuadamente en los espacios del Zn y, además, la presencia de los iones de Cr en la red del ZnO impide el crecimiento de los cristales de este [23].

**Espectroscopia Infrarroja por transformada de Fourier (FTIR).** Para obtener más información de la composición de los materiales sintetizados se realizó un estudio de los grupos funcionales mediante la espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR). En todos los espectros es posible apreciar la vibración del enlace de Zn-O, localizada alrededor de los 500  $cm^{-1}$  [24] (**Figura 2**). Los dobles enlaces de C=C, relacionados a la vibración de estiramiento por la presencia de los NTC, se encuentran en 1400  $cm^{-1}$  [25]. En la región de 3300  $cm^{-1}$ , se localiza una vibración de estiramiento del enlace O-H,

asociada a moléculas de agua que se adsorben en la superficie de los fotocatalizadores [26].



**Figura 2.** Espectros FTIR de los fotocatalizadores basados en ZnO

Además, se observa la formación de un nuevo modo vibracional entre 886 y 895  $cm^{-1}$  y que no está presente para el ZnO puro, estos doblamientos de banda de acuerdo con otros estudios corresponden a un enlace de ZnO-NTC [24].

**Espectroscopia UV-Vis.** En la **Figura 3-a** se presentan los espectros de absorbancia, todas las muestras presentan un borde de absorción cercano a los 390 nm, debido a que es la región en la que el ZnO es sensible a la radiación [13]. Con las impurificaciones de Cr y los NTC de pared múltiple, se observa que la absorbancia en los composites se extiende a la región visible. Este aumento se asocia a los NTC de pared múltiple, debido a su contacto interfacial con el semiconductor, que mejoran la recolección de la radiación [27].

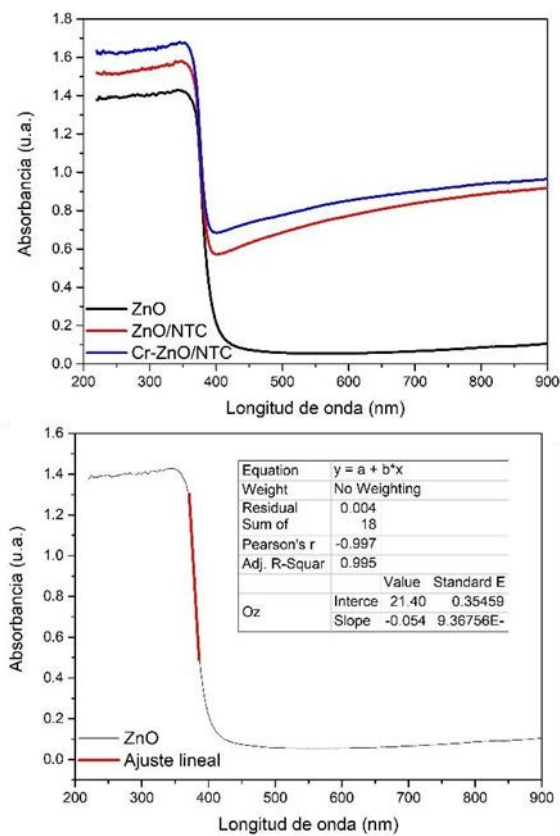
Las brechas de energía se calcularon a partir de la ecuación de (Ec. 2) [28].



$$E_g = \frac{1239.84 \times m}{b} \quad (\text{Ec 2})$$

donde  $m$  y  $b$  corresponden a la pendiente y la intersección en el eje de ordenadas de los ajustes lineales, respectivamente **Figura 3-b**.

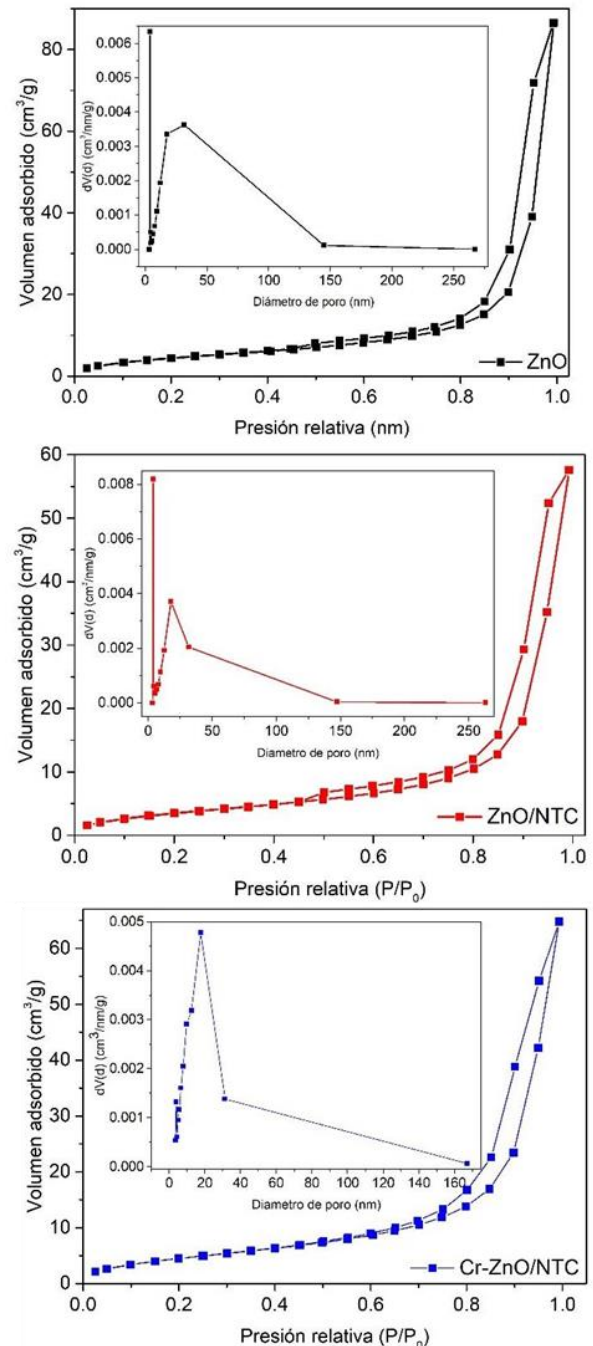
Los valores obtenidos fueron de 3.18, 3.17 y 3.18 eV, para las muestras de ZnO, ZnO/NTC Cr-ZnO/NTC, respectivamente.



**Figura 3.** a) Espectro de absorción UV-Vis de los composites ZnO, ZnO/NTC y Cr-ZnO/NTC b) Ajuste lineal del espectro

**Fisiorción de nitrógeno.** El área superficial específica y la estructura de los poros fueron analizados mediante el software AsiQwin 5.0. Las muestras fueron desgasificadas a 120 °C por un tiempo de 17 horas, usando como gas de

análisis  $N_2$ . En la **Figura 4** se exhiben las isotermas de adsorción-desorción y la distribución de tamaño de poro (recuadro).



**Figura 4.** Isotermas de adsorción-desorción de las muestras ZnO, ZnO/NTC y Cr-ZnO/NTC (Recuadro: Distribución de tamaño de poro).

Todas las muestras presentan isothermas tipo IV con lazo de histéresis H3, de acuerdo con la clasificación de la IUPAC [29]. Se utilizaron los modelos BET (Brunauer- Emmet-Teller) y BJH (Barret-Joyner- Halenda), para el cálculo del área superficial específica y la

distribución de tamaño de poro, respectivamente. En la **Tabla 2**, se resumen los resultados.

**Tabla 2.** Propiedades texturales de los fotocatalizadores basados en ZnO

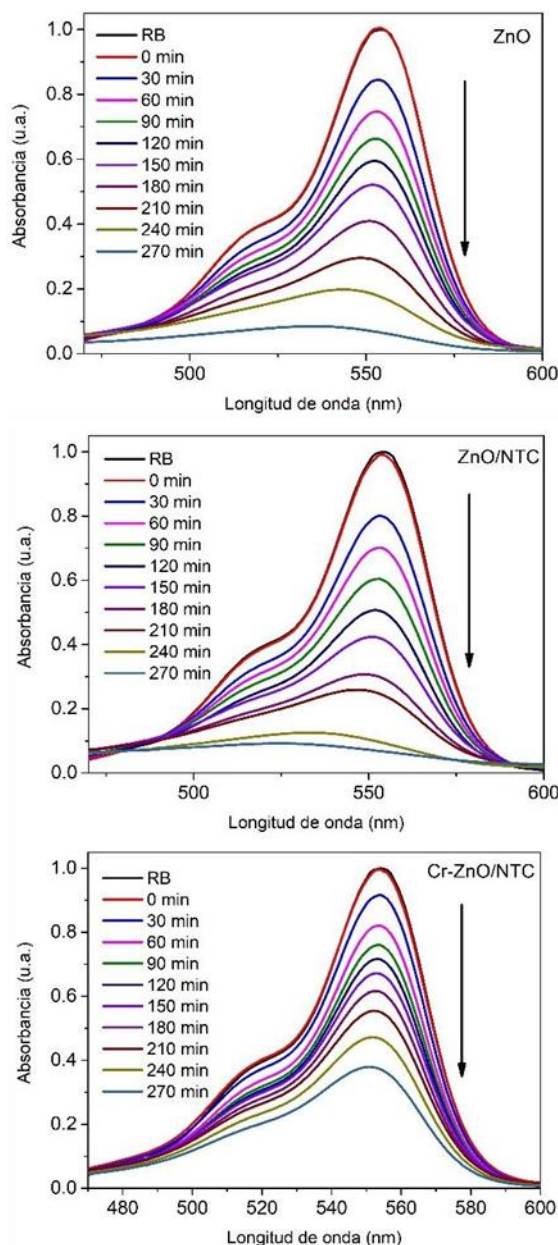
Muestra	A <sub>BET</sub>	Diámetro de poro
ZnO	17 m <sup>2</sup> /g	3.80 nm
ZnO/NTC	14 m <sup>2</sup> /g	3.83 nm
Cr-ZnO/NTC	17 m <sup>2</sup> /g	17.62 nm

La disminución en el área BET de los materiales con incorporación de NTC, se puede asociar al depósito de las partículas de ZnO sobre la superficie de los NTC, por lo que el área que puede ser censada en la fisisorción disminuye, añadido a esto es posible que exista una aglomeración de las nanopartículas y este comportamiento también dirige a una disminución del área superficial específica [30].

**Evaluación fotocatalítica.** En la **Figura 5** se presentan los espectros de absorbancia de la RB. De manera general con el incremento del tiempo de erradicación, la absorbancia del analito disminuyó. Los porcentajes de degradación se estimaron con la Ec. 3:

$$\%D = \frac{A_0 - A_t}{A_0} \times 100 \quad (\text{Ec } 3)$$

Donde  $A_0$  corresponde a la absorbancia inicial,  $A_t$  es la absorbancia del colorante al tiempo  $t$ , respectivamente [31]. Las muestras de ZnO, ZnO/NTC y Cr- ZnO/NTC alcanzaron 67%, 93% y 63% de eficiencia de degradación, respectivamente.



**Figura 5.** Espectros normalizados para la degradación de rodamina B bajo irradiación con el simulador solar

Los resultados muestran una mayor actividad fotocatalítica solo con la presencia de los NTC en el ZnO, como se observaba en la espectroscopia UV-Vis estos aumentan la absorción de radiación en la región visible en mayor medida que el Cr. Además, en el proceso de migración de los electrones entre las bandas, la estructura de los NTC funciona como un sumidero para los electrones, por lo que estos no retornan directamente a la banda de valencia, aumentando el tiempo de vida de las especies de superóxido e hidroxilo que participan en la reacción para la degradación de este contaminante.

El resultado negativo del Cr presente en el fotocatalizador Cr-ZnO/NTC se asocia a que este metal posee numerosos estados de oxidación por lo que durante el proceso fotocatalítico no se mantiene estable, reduciendo la actividad fotocatalítica.

## CONCLUSIONES

Se obtuvieron partículas de ZnO y compositos de ZnO/NTC Cr-ZnO/NTC, utilizando una ruta rápida de síntesis, empleando irradiación microondas. La incorporación de los NTC y Cr modificó el tamaño de cristalito promedio del ZnO, con relación a la muestra de ZnO pristino. Los compositos no exhibieron difracciones adicionales a las del ZnO, debido a la baja concentración de NTC y del precursor de Cr. Además, los iones de Cr pueden ocupar los sitios del Zn en la estructura cristalina del ZnO. A pesar del aumento en la absorción de la muestra Cr-ZnO/NTC su desempeño fotocatalítico estuvo por debajo del ZnO pristino, probablemente a que el Cr posee numerosos estados de

oxidación por lo que durante el proceso fotocatalítico no se mantiene estable, reduciendo así la actividad fotocatalítica del material. Mientras que la muestra ZnO/NTC exhibió la mejor actividad fotocatalítica con 93% de degradación de rodamina B, debido a que la interacción entre los NTC permite retardar la recombinación de los electrones y huecos formados durante la fotocatalisis.

## REFERENCIAS

- [1] 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, 2020.
- [2] L. Bilińska and M. Gmurek, "Novel trends in AOPs for textile wastewater treatment. Enhanced dye by-products removal by catalytic and synergistic actions," *Water Resour Ind*, vol. 26, p. 100160, 2021.
- [3] H. ben Slama et al., "Diversity of synthetic dyes from textile industries, discharge impacts and treatment methods," *Applied Sciences*, vol. 11, no. 14, p. 6255, 2021.
- [4] E. Hagan and J. Poulin, "Statistics of the early synthetic dye industry," *Herit Sci*, vol. 9, no. 1, pp. 1–14, 2021.
- [5] G. M. Ziarani, R. Moradi, N. Lashgari, and H. G. Kruger, "Rhodamine Dyes," *Met. Synth. Org. Dye.*, pp. 185–191, 2018, doi: 10.1016/b978-0-12-815647-6.00014-5.



- [6] E. E. Mbu, D. Dodoo-arhin, S. K. Ntwampe, E. Malenga, and E. Fosso-kankeu, "Photocatalytic Degradation of AZO Dye and Rhodamine Dyes Using Copper (II) Oxide Nanoparticles," no. November, 2018, doi: 10.17758/eares4.eap1118210.
- [7] L. Liu, K. Dong, M. Hassan, W. Gong, J. Cui, and G. Ning, "Incorporation of carbazole and boron-containing dye into conjugated microporous polymers with significant aerobic oxidative photocatalysis," *Green Synthesis and Catalysis*, 2022.
- [8] K. Sivaprakash, M. Induja, P. Gomathipriya, S. Karthikeyan, and S. T. Umabharathi, "Single-step synthesis of efficient nanometric boron carbon nitride semiconductor for photocatalysis," *Mater Res Bull*, vol. 134, p. 111106, 2021, doi: <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2020.111106>.
- [9] Y. Chen et al., "Facilitated interfacial charge separation using triphenylamine-zinc porphyrin dyad-sensitized TiO<sub>2</sub> nanoparticles for photocatalysis," *J Alloys Compd*, vol. 889, p. 161795, 2021, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.161795>.
- [10] G. S. Arcanjo, A. H. Munteer, C. R. Bellato, L. M. M. da Silva, S. H. B. Dias, and P. R. da Silva, "Heterogeneous photocatalysis using TiO<sub>2</sub> modified with hydrotalcite and iron oxide under UV-visible irradiation for color and toxicity reduction in secondary textile mill effluent," *J Environ Manage*, vol. 211, pp. 154–163, 2018.
- [11] N. R. Khalid et al., "Synergistic effects of Bi and N doped on ZnO nanorods for efficient photocatalysis," *Mater Chem Phys*, vol. 289, p. 126423, 2022, doi: <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2022.126423>.
- [12] S. Zarezadeh, A. Habibi-Yangjeh, and M. Mousavi, "BiOBr and AgBr co-modified ZnO photocatalyst: A novel nanocomposite with p-n-n heterojunctions for highly effective photocatalytic removal of organic contaminants," *J Photochem Photobiol A Chem*, vol. 379, pp. 11–23, 2019, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2019.05.013>.
- [13] F. S. Hashim, A. F. Alkaim, S. J. Salim, and A. H. O. Alkhayatt, "Effect of (Ag, Pd) doping on structural, and optical properties of ZnO nanoparticules: As a model of photocatalytic activity for water pollution treatment," *Chem Phys Lett*, vol. 737, p. 136828, 2019.
- [14] M. Ahmad, I. Ahmad, E. Ahmed, M. S. Akhtar, and N. R. Khalid, "Facile and inexpensive synthesis of Ag doped ZnO/CNTs composite: study on the efficient photocatalytic activity and photocatalytic mechanism," *J Mol Liq*, vol. 311, p. 113326, 2020.
- [15] J. Jiang, Z. Mu, H. Xing, Q. Wu, X. Yue, and Y. Lin, "Insights into the

- synergetic effect for enhanced UV/visible-light activated photodegradation activity via Cu-ZnO photocatalyst,” *Appl Surf Sci*, vol. 478, pp. 1037–1045, 2019.
- [16] I. Ahmad, M. S. Akhtar, E. Ahmed, and M. Ahmad, “Highly efficient visible light driven photocatalytic activity of graphene and CNTs based Mg doped ZnO photocatalysts: a comparative study,” *Sep Purif Technol*, vol. 245, p. 116892, 2020.
- [17] A. Velumani, P. Sengodan, P. Arumugam, R. Rajendran, S. Santhanam, and M. Palanisamy, “Carbon quantum dots supported ZnO sphere based photocatalyst for dye degradation application,” *Current Applied Physics*, vol. 20, no. 10, pp. 1176–1184, 2020.
- [18] I. Ahmad, S. Shukrullah, M. Y. Naz, E. Ahmed, and M. Ahmad, “Rare earth metals co-doped ZnO/CNTs composite as high performance photocatalyst for hydrogen production from water-triethanolmine mixture,” *Int J Hydrogen Energy*, vol. 47, no. 15, pp. 9283–9294, 2022, doi: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.01.006>.
- [19] F. Izquierdo de la Cruz et al., “Synthesis assisted by microwave of ZnO/ZnS/CuS heterostructures and its photoactivity using visible light for dyes degradation,” *Appl Ecol Environ Res*, vol. 16, no. 5, pp. 5745–5756, 2018.
- [20] M. Elias et al., “Microwave-assisted synthesis of Ce-doped ZnO/CNT composite with enhanced photo-catalytic activity,” *Ceram Int*, vol. 43, no. 1, pp. 84–91, 2017.
- [21] V.-E. Podasca and M.-D. Damaceanu, “ZnO-Ag based polymer composites as photocatalysts for highly efficient visible-light degradation of Methyl Orange,” *J Photochem Photobiol A Chem*, vol. 406, p. 113003, 2021.
- [22] G. Magesh, G. Bhoopathi, A. P. Arun, E. R. Kumar, C. Srinivas, and S. Sathiyaraj, “Study of structural, morphological, optical and biomedical properties of pH based ZnO nanostructures,” *Superlattices Microstruct*, vol. 124, pp. 41–51, 2018.
- [23] M. Iqbal et al., “Facile synthesis of Cr doped hierarchical ZnO nanostructures for enhanced photovoltaic performance,” *Inorg Chem Commun*, vol. 116, p. 107902, 2020.
- [24] M. M. Mohamed, M. A. Ghanem, M. Khairy, E. Naguib, and N. H. Alotaibi, “Zinc oxide incorporated carbon nanotubes or graphene oxide nanohybrids for enhanced sonophotocatalytic degradation of methylene blue dye,” *Appl Surf Sci*, vol. 487, pp. 539–549, 2019.
- [25] N. Arsalani, S. Bazazi, M. Abuali, and S. Jodeyri, “A new method for preparing ZnO/CNT nanocomposites with enhanced photocatalytic degradation of malachite green under visible light,” *J Photochem Photobiol A Chem*, vol. 389, p. 112207, 2020.

- [26] H. Cao et al., "Well-organized assembly of ZnO hollow cages and their derived Ag/ZnO composites with enhanced photocatalytic property," *Mater Charact*, vol. 160, p. 110125, 2020. 204, pp. 12–15, 2017, doi: 10.1016/j.matlet.2017.06.005
- [27] A. Dana and S. Sheibani, "CNTs-copper oxide nanocomposite photocatalyst with high visible light degradation efficiency," *Advanced Powder Technology*, vol. 32, no. 10, pp. 3760–3769, 2021.
- [28] R. López and R. Gómez, "Band-gap energy estimation from diffuse reflectance measurements on sol-gel and commercial TiO<sub>2</sub>: a comparative study," *J Solgel Sci Technol*, vol. 61, no. 1, pp. 1–7, 2012.
- [29] L. Sun et al., "N self-doped ZnO derived from microwave hydrothermal synthesized zeolitic imidazolate framework-8 toward enhanced photocatalytic degradation of methylene blue," *J Colloid Interface Sci*, vol. 565, pp. 142–155, 2020, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2019.12.107>.
- [30] L. Muñoz-Fernandez, L. S. Gomez-Villalba, O. Milošević, and M. E. Rabanal, "Influence of nanoscale defects on the improvement of photocatalytic activity of Ag/ZnO," *Mater Charact*, vol. 185, p. 111718, 2022.
- [31] M. A. Alvi, A. A. Al-Ghamdi, and M. ShaheerAkhtar, "Synthesis of ZnO nanostructures via low temperature solution process for photocatalytic degradation of rhodamine B dye," *Mater Lett*, vol.

