



# Universidad Autónoma de Baja California

Facultad de Ingeniería, Arquitectura y Diseño

Maestría y Doctorado en Ciencias e Ingeniería

**Síntesis verde de nanopartículas de ZnO dopadas con Ag  
utilizando extracto de raíz de *Cylindropuntia cholla* para la  
degradación de azul de metileno**

Para obtener el grado de Maestra en Ingeniería

Dillian Toledo Rodríguez

Director: Dr. Guillermo Amaya Parra

Codirector: Dr. Priscy Alfredo Luque Morales

Ensenada, Baja California  
Junio de 2025

# UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE BAJA CALIFORNIA

FACULTAD DE INGENIERÍA, ARQUITECTURA Y DISEÑO

MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS E INGENIERÍA

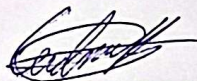
**Síntesis verde de nanopartículas de ZnO dopadas con Ag utilizando extracto de raíz de *Cylindropuntia cholla* para la degradación de azul de metileno**

## TESIS

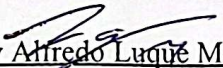
Que para obtener el grado de Maestría en Ingeniería presenta:

**Dillian Toledo Rodríguez**

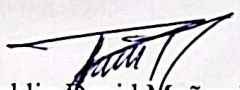
Aprobada por:



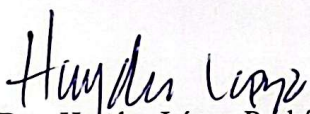
Dr. Guillermo Amaya Parra  
Director de tesis




Dr. Priscy Alfredo Luque Morales  
Codirector



Dr. Franklin David Muñoz Muñoz  
Miembro del comité



Dra. Haydee López Rodríguez  
Miembro del comité




Dr. Rubén César Villarreal Sánchez  
Miembro del comité

Ensenada Baja California, México. Mayo 2025

**Resumen** de la tesis de Dillian Toledo Rodríguez, presentada como requisito para la obtención del grado de MAESTRA EN INGENIERÍA, Ensenada B.C a junio de 2025.

**”Síntesis verde de nanopartículas de ZnO dopadas con Ag utilizando extracto de raíz de *Cylindropuntia cholla* para la degradación de azul de metileno”**

Aprobada por:

  
\_\_\_\_\_  
Dr. Guillermo Amaya Parra  
Director

  
\_\_\_\_\_  
Dr. Priscy Alfredo Luque Morales  
Codirector

**Resumen:** Durante el proceso de uso de colorantes en la industria, aproximadamente el 20 % se pierde y termina en aguas residuales, generando contaminación. Ante esta problemática, surgen alternativas como la nanotecnología, que ofrece soluciones mediante el uso de tecnologías verdes.

El ZnO es un material con actividad fotocatalítica, aunque presenta limitaciones debido a su banda prohibida y a la rápida recombinación del par electrón-hueco, por lo que se han explorado estrategias como el dopaje.

En este trabajo se realizó la síntesis de nanopartículas de ZnO dopadas con Ag al 3 % y 5 %, utilizando como agente reductor y estabilizante un extracto de raíz de *Cylindropuntia cholla*. Las nanopartículas dopadas mostraron una reducción en la banda prohibida, con valores de 2.74, 2.52 y 2.47 eV para ZnO, 3AgZnO y 5AgZnO, respectivamente. La caracterización por XRD confirmó la formación de la fase cristalina wurtzita del ZnO, así como la fase cúbica de Ag.

La degradación del azul de metileno fue de 90.9 %, 96.4 % y 97.0 % para ZnO, 3AgZnO y 5AgZnO, respectivamente, lo que demuestra una mejora en la eficiencia de degradación del colorante al dopar las nanopartículas de ZnO con Ag.

**Palabras clave:** fotocatalisis, degradación, azul de metileno, dopaje, ZnO.

# Agradecimientos

A mi director de tesis, el Dr. Guillermo Amaya Parra, quien siempre fue paciente y empático. Gracias por sus enseñanzas, por estar siempre al pendiente del trabajo realizado y por motivarme a seguir adelante.

A mi codirector, el Dr. Priscy Alfredo Luque Morales, por sus enseñanzas y por brindarme la oportunidad de formar parte del laboratorio de biomateriales.

A mi comité, los doctores Haydee López Rodríguez, Franklin Muñoz Muñoz y Rubén César Villarreal Sánchez, por cada comentario que me ayudó a mejorar, por su tiempo y por sus valiosas enseñanzas.

Al Dr. Hugo Borbón Núñez, por el reactivo que me facilitó, su ayuda en la caracterización de mis muestras y sus enseñanzas.

Nuevamente, a la Dra. Haydee López Rodríguez, quien además de su valioso tiempo como parte de mi comité, también me facilitó un reactivo esencial para este trabajo.

A mis compañeros de laboratorio, por hacer más ameno el día a día, por guiarme, por enseñarme el camino a recorrer, por sus consejos y por compartir siempre sus conocimientos.

A la Secretaría de Ciencia, Humanidades, Tecnología e Innovación (SE-CIHTI), por el apoyo brindado de 2023 a 2025.

A la Universidad Autónoma de Baja California y al programa de Maestría y Doctorado en Ciencias e Ingeniería, por brindarme la oportunidad de estudiar aquí y proporcionarme las herramientas.

A los proyectos de la Universidad Autónoma de Baja California (UABC) 402/3391 y 402/3751, así como 402/1/C/58/24. Proyecto de Ciencia de Frontera con el número 1805 del CONAHCyT

A mi familia y amigos, por motivarme, apoyarme y ser ese motor que me impulsó a continuar.

# Dedicatoria

A mi esposo, Daniel Orbe, gracias por ser ese apoyo incondicional, por ser el mejor compañero para recorrer la vida, por entender cuando estaba muy ocupada con la maestría y hacer todo lo posible para que yo pudiera concentrarme solo en ello.

A mi madre, Flor Rodríguez, quien siempre me ha motivado y me ha enseñado que los sueños se cumplen, que amar también es soltar, jamás retener. A 3000 km de distancia, siempre me hace sentir que está conmigo.

A mi hermana, Fernanda Toledo, quien es mi mayor confidente y mejor amiga. Crecer a su lado ha sido la aventura más divertida.

A mi padre, Ricardo Toledo, quien siempre me motivó a superarme y me enseñó que, si se desea algo, se debe trabajar para cumplirlo. Espero que, desde el cielo, estés orgulloso.

A mis tíos, primos y abuelos, quienes son una parte muy importante en mi vida. Siempre han estado en los momentos más complicados de mi vida.

# Índice general

Índice de Figuras	8
Índice de Tablas	9
Lista de Abreviaturas	10
<b>1 Introducción</b>	<b>12</b>
1.1 Antecedentes . . . . .	16
<b>2 Marco teórico</b>	<b>22</b>
2.1 Contaminación del agua . . . . .	22
2.2 Nanotecnología y nanomateriales . . . . .	24
2.3 Fotocatálisis . . . . .	28
2.4 Semiconductores . . . . .	28
2.4.1 ZnO . . . . .	29
2.4.2 Dopaje de semiconductores . . . . .	30
2.4.3 Ag . . . . .	31
2.5 Síntesis verde . . . . .	32
2.6 Extracto de <i>Cylindropuntia cholla</i> . . . . .	34
<b>3 Hipótesis y objetivos</b>	<b>38</b>
3.1 Hipótesis . . . . .	38
3.2 Objetivos . . . . .	38
3.2.1 Objetivo general . . . . .	38
3.2.2 Objetivos específicos . . . . .	38
<b>4 Metodología</b>	<b>39</b>
4.1 Materiales . . . . .	39
4.2 Obtención del extracto . . . . .	39
4.3 Síntesis . . . . .	39
4.3.1 Síntesis de ZnO . . . . .	39
4.3.2 Síntesis de ZnO dopado con Ag . . . . .	40
4.4 Caracterización . . . . .	40

4.4.1	Degradación del azul de metileno . . . . .	41
<b>5</b>	<b>Resultados y discusión</b>	<b>42</b>
5.1	Espectroscopia UV-Vis . . . . .	42
5.2	Espectroscopia FT-IR . . . . .	46
5.3	Difracción por Rayos X . . . . .	49
5.4	Microscopía electrónica de barrido (SEM) -Espectroscopia de Rayos X de Energía Dispersiva (EDS) . . . . .	51
5.5	Prueba de degradación del azul de metileno . . . . .	54
5.6	Mecanismo de degradación del azul de metileno . . . . .	60
<b>6</b>	<b>Conclusiones</b>	<b>63</b>
	<b>Referencias</b>	<b>65</b>

# Índice de figuras

1	Porcentaje de aguas residuales tratadas de 1998 a 2021 [5].	13
2	Gráfica pastel del mercado de tecnología verde y sostenible [9]. . . . .	14
3	Mercado de tecnología verde y sostenible [9]. . . . .	15
4	Molécula del azul de metileno. . . . .	24
5	Escala nanométrica [60]. . . . .	25
6	Enfoques para la síntesis de nanopartículas. . . . .	27
7	Esquema del proceso de fotocatalisis. . . . .	29
8	Representación de la estructura hexagonal de ZnO [71]. . .	30
9	Representación del dopaje de ZnO con M (metales) y NM(No metales). . . . .	31
10	Representación del proceso para la obtención de nanopartículas por síntesis verde. . . . .	34
11	Cactacea <i>Cylindropuntia cholla</i> . . . . .	35
12	Distribución geográfica de la cholla [82]. . . . .	36
13	Esquema de la metodología para la extracción y síntesis. .	40
14	Banda prohibida de a) ZnO, b) 3AgZnO y c) 5AgZnO. . .	43
15	Degradación fotocatalítica y efecto del dopaje en la banda prohibida. . . . .	46
16	FT-IR del extracto de <i>Cylindropuntia cholla</i> . . . . .	47
17	FT-IR de las nanopartículas de ZnO y ZnO dopadas. . . .	48
18	Espectro Uv-Vis de las nanopartículas ZnO, 3AgZnO y 5AgZnO.	49
19	SEM de a) ZnO, b) 3AgZnO y c) 5AgZnO. . . . .	52
20	EDS de a) ZnO, b) 3AgZnO y c) 5AgZnO. . . . .	53
21	Espectro Uv-Vis de ZnO para la degradación de azul de metileno bajo luz UV. . . . .	55
22	Espectro Uv-Vis de 3AgZnO para la degradación de azul de metileno bajo luz UV. . . . .	56
23	Espectro Uv-Vis de 5AgZnO para la degradación de azul de metileno bajo luz UV. . . . .	57

24	Actividad fotocatalítica de las nanopartículas de ZnO y las nanopartículas de ZnO dopadas con Ag, para la degradación de azul de metileno bajo luz Uv. . . . .	59
25	Posible mecanismo de degradación del azul de metileno. . .	62

# Índice de Tablas

1	Materiales sintetizados por vía verde para la degradación de compuestos orgánicos. . . . .	19
2	Dopaje de ZnO para la degradación de colorantes. . . . .	20
3	Clasificación de métodos para el tratamiento de contaminantes [53]. . . . .	23
4	Ventajas y desventajas de diferentes métodos de tratamiento del agua. . . . .	23
5	Compuestos identificados y su porcentaje relativo [83]. . .	37
6	Degradación de azul de metileno. . . . .	55
7	Comparación con trabajos previos en la degradación de azul de metileno. . . . .	58

# Lista de Abreviaturas

<b>AC</b>	Carbón activado
<b>Ag</b>	Plata
<b>Ag<sub>2</sub>O</b>	Óxido de plata (I)
<b>AgNO<sub>3</sub></b>	Nitrato de plata
<b>Al</b>	Aluminio
<b>As</b>	Arsénico
<b>Au</b>	Oro
<b>BC</b>	Banda de conducción
<b>Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	Óxido de bismuto
<b>BV</b>	Banda de valencia
<b>CdS</b>	Sulfuro de cadmio
<b>Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub></b>	Óxido mixto de cobalto (II,III)
<b>CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub></b>	Ferrita de cobalto
<b>Cu</b>	Cobre
<b>CuO</b>	Óxido de cobre (II)
<b>EDS</b>	Espectroscopia de Rayos X de Energía Dispersiva
<b>FE-SEM</b>	Microscopía Electrónica de Barrido de Emisión de Campo
<b>Fe</b>	Hierro
<b>Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub></b>	Magnetita
<b>FeOOH</b>	Goetita
<b>FT-IR</b>	Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier
<b>MB</b>	Azul de metileno
<b>Mn</b>	Manganeso
<b>N</b>	Nitrógeno
<b>N-ZnS@Zeolita</b>	Sulfuro de zinc dopado con nitrógeno soportado en zeolita
<b>Nd<sub>2</sub>Sn<sub>2</sub>O<sub>7</sub></b>	Heptaóxido de dineodimio y estaño
<b>Ni</b>	Níquel
<b>SEM</b>	Microscopía Electrónica de Barrido

<b>SEMARNAT</b>	Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales
<b>SiO<sub>2</sub></b>	Sílice
<b>SnO<sub>2</sub></b>	Dióxido de estaño
<b>TiO<sub>2</sub></b>	Dióxido de titanio
<b>UV-Vis</b>	Ultravioleta Visible
<b>WO<sub>3</sub></b>	Trióxido de tungsteno
<b>XPS</b>	Espectroscopia de Fotoelectrones de Rayos X
<b>XRD</b>	Difracción de rayos X
<b>Y</b>	Itrio
<b>ZnO</b>	Óxido de zinc

# Capítulo 1

## Introducción

La contaminación del agua es un problema a nivel mundial, dicha contaminación puede surgir de actividades naturales o antropogénicas. Entre las actividades realizadas por el ser humano destacan las industrias farmacéuticas, cosméticas y textiles contaminan en gran medida, generando residuos tóxicos y difíciles de erradicar [1].

Una gran variedad de colorantes son utilizados en los diversos procesos, los colorantes son difíciles de degradar debido a sus estructuras complejas y una gran estabilidad, además de que su persistencia puede provocar la coloración de los cuerpos de agua, impidiendo la penetración de luz solar [2]. Durante el proceso de uso de los colorantes en la industria el 20 % se pierde y termina en aguas residuales [3].

En México existe una regularización para el azul de metileno, la Norma Oficial Mexicana NOM-127-SSA1-2021, Agua para uso y consumo humano. Límites permisibles de la calidad del agua, establece 0.5 mg/L como el máximo permitido [4]. La existencia de normas no asegura el cumplimiento de ellas, tal es el caso que solo menos del 30 % de aguas generadas por la industria son tratadas [5].

Dentro de los objetivos de desarrollo sostenible de la agenda del 2030 se encuentra mejorar la calidad del agua reduciendo la contaminación, eliminando el vertimiento y minimizando la emisión de productos químicos y materiales peligrosos, reduciendo a la mitad el porcentaje de aguas residuales sin tratar y aumentando considerablemente el reciclado y la reutilización sin riesgos a nivel mundial [6].

Alineado a los objetivos de desarrollo sostenible se debe trabajar en el saneamiento del agua, sin embargo, en México de acuerdo a datos proporcionados por la Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales (SEMARNAT) solo se da tratamiento al 40 % de aguas residuales, el resto es vertida en cuerpos de agua sin tratamiento [5]. En la figura 1 se muestra la tendencia de 1998 a 2021 del porcentaje de agua tratada, siendo la de

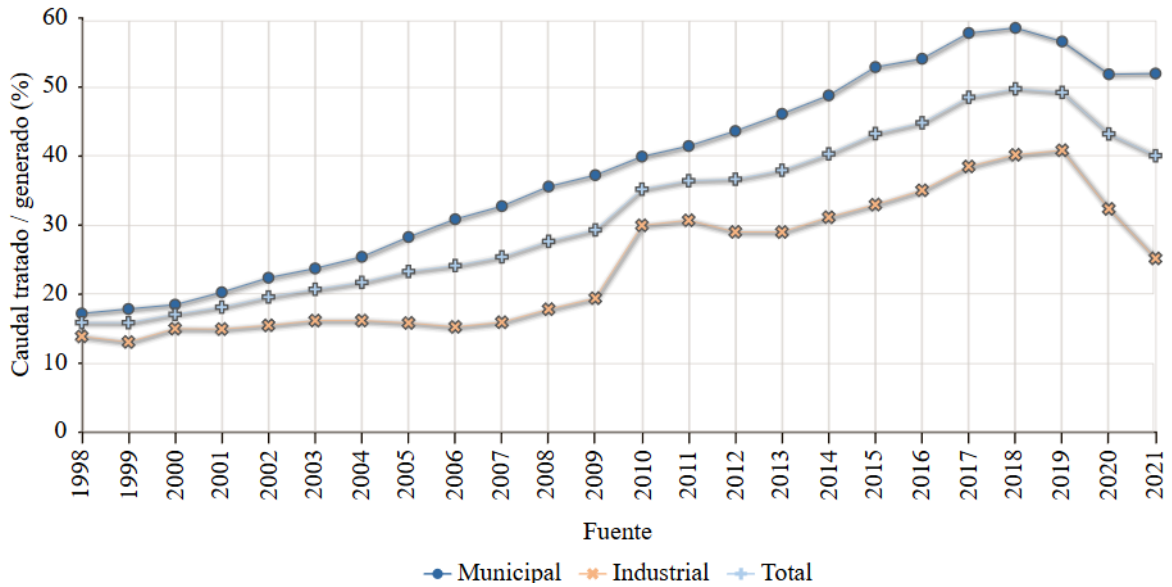


Figura 1: Porcentaje de aguas residuales tratadas de 1998 a 2021 [5].

uso municipal la de mayor porcentaje. Hubo un incremento en el porcentaje de agua tratada hasta 2018, sin embargo a partir de ese año se ve una tendencia en caída. La industria, limpia un porcentaje muy pequeño del agua total utilizada, entonces surgen cuestionamientos como ¿qué sucede con el agua no tratada?, muchas de las veces termina vertida en cuerpos de agua, contaminándolos.

Se han implementado diversos métodos tanto físicos como químicos para el saneamiento del agua con presencia de colorantes, sin embargo sus estructuras complejas han dificultado estos procesos obteniendo resultados poco satisfactorios. En este contexto surgen otras alternativas como lo es el uso de la nanotecnología y materiales avanzados. El uso de la nanotecnología permite explotar las características que los materiales presentan en la escala nanométrica, tal es el caso del óxido de zinc (ZnO), un semiconductor, que presenta actividad fotocatalítica al exponerse a una fuente de luz ultravioleta, además al dopar un semiconductor se pueden mejorar significativamente sus características ópticas [7].

La síntesis de nanomateriales es un área prometedora, sin embargo en el proceso suelen utilizarse agentes estabilizadores y reductores que pueden ser tóxicos y contaminantes, por ello surgen alternativas tal como la síntesis verde. En la síntesis verde se utilizan partes de plantas, bacterias, hongos o algas, que cumplen con el rol de estabilizar y reducir en la síntesis, siendo una alternativa para el uso de compuestos tóxicos [8].



Figura 2: Gráfica pastel del mercado de tecnología verde y sostenible [9].

La tecnología verde es un mercado que va en aumento, su valor se estima en 19.1 mil millones de dólares, por lo que es importante trabajar alineados a las nuevas tendencias del mercado [9]. En la figura 2 se muestra una gráfica de pastel con las principales aplicaciones dentro de la tecnología verde. La edificación verde ocupa el primer lugar, seguido de la gestión de huella de carbono. El monitoreo de la contaminación del aire y agua están también presentes.

El mercado tiene diversos segmentos de oportunidad. La solución a problemas ya no pueden abordarse tradicionalmente, se debe hacer hincapié en alinearse a lo verde y sostenible, para asegurar los recursos en un futuro, garantizando que las soluciones no generen problemas adicionales. La región que más participa en el mercado de tecnología verde y sostenibilidad es América del Norte, en la figura 3 se muestra que la participación de América del Norte fue de 38.7% del mercado global en 2023.

Las tendencias en el mercado verde reflejan una creciente necesidad de soluciones sostenibles, dejando a un lado el mercado tradicional. Apostar por procesos compatibles con los principios de la química verde se vuelve

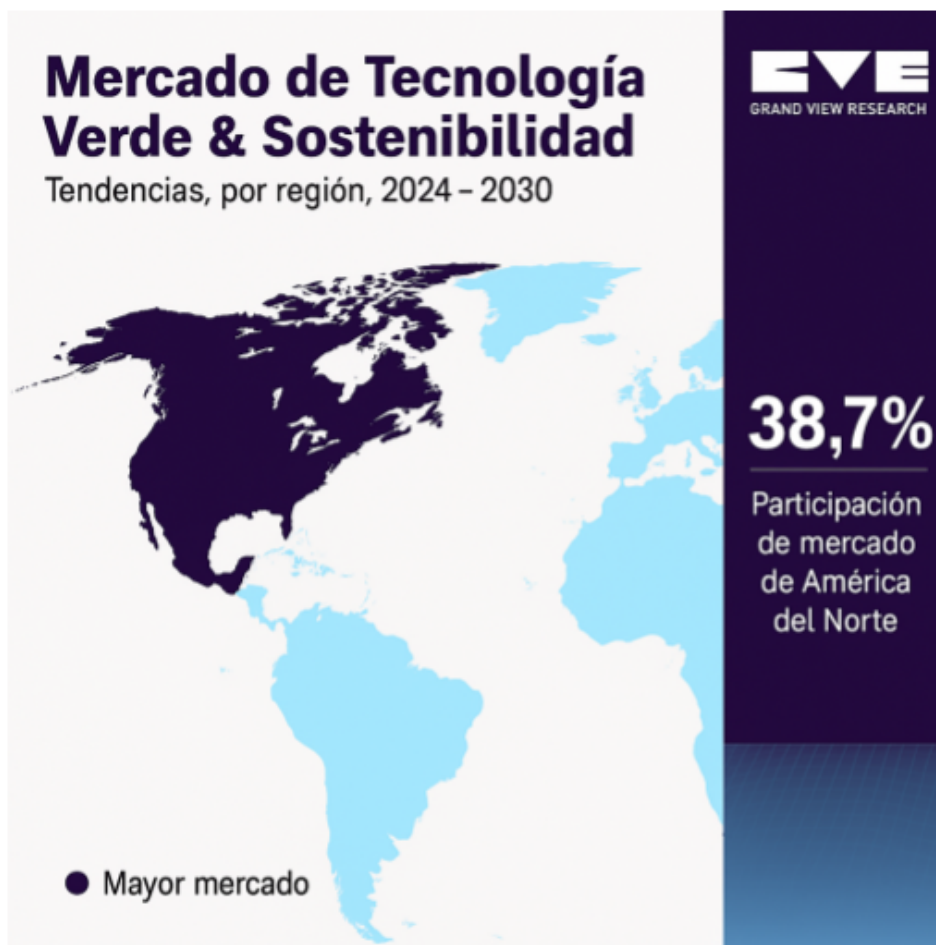


Figura 3: Mercado de tecnología verde y sostenible [9].

una necesidad y no una opción. Es aquí donde la síntesis verde de nanopartículas dopadas surge como una alternativa innovadora: permite evitar el uso de sustancias tóxicas, genera menos residuos y al mismo tiempo, aprovecha recursos renovables en lugar de químicos tradicionales más agresivos.

En este trabajo se pretende sintetizar nanopartículas de ZnO dopadas con plata (Ag) por síntesis verde, mediante el uso de extracto de raíz de *Cylindropuntia cholla* para la degradación de azul de metileno (MB), mediante el proceso fotocatalítico. Al realizar el dopaje se pretende aumentar la eficiencia en la degradación del colorante.

## 1.1. Antecedentes

En 1972 los japoneses Akira Fujishima y Kenichi Honda descubrieron la actividad fotocatalítica del óxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ ), abriendo la puerta a la investigación de los materiales que presentan actividad fotocatalítica además del  $\text{TiO}_2$ , teniendo diversas aplicaciones tal es el caso de la degradación de compuestos presentes en el agua [10].

La síntesis verde de nanomateriales para la degradación de compuestos orgánicos ha sido ampliamente estudiada en los últimos años.

Getahun y colaboradores en 2022 sintetizaron nanopartículas magnéticas de hierro (Fe) utilizando extracto de *Azardica indica*, para el extracto emplearon una técnica de maceración simple. Sus resultados de difracción de rayos X (XRD) mostraron la formación de la fase cúbica goetita y magnetita con un tamaño de cristalito de 277 y 29 nm respectivamente. Estudiaron la eficiencia de las nanopartículas en la absorción de azul de metileno, en condiciones óptimas los resultados fueron de 94 % de eficiencia. Las nanopartículas fueron fáciles de sintetizar por vía verde y presentan una buena relación en eficiencia costo [11].

Kalakonda y sus compañeros en 2024 sintetizaron partículas bimetálicas de cobre (Cu) y Ag utilizando extracto de *Argyreia nervosa* como agente reductor y estabilizante. Las nanopartículas degradaron el 86 % del colorante azul de metileno bajo luz ultravioleta. El material Cu-Ag presentó una banda prohibida de 3.6 eV. Con esa síntesis lograron minimizar el uso de agentes tóxicos y el material mostró una aplicación prometedora en la remoción de contaminantes en el agua [12].

Rani y Keshu en 2023 emplearon extracto de *Sapindus mukorossi* para sintetizar un nanocompuesto de  $\text{TiO}_2$  y sulfuro de cadmio (CdS). El nanocompuesto mostró una degradación máxima del 95 % para el rojo congo y 93 % para la rodamina b, obtuvieron una banda prohibida de 1.9 eV. Rehusaron el nanocomposito 8 veces, confirmando que es una aplicación sustentable e idónea para aplicaciones industriales [13].

Por su parte Chelliah y colaboradores en 2023 sintetizaron nanopartículas de óxido mixto de cobalto (II, III)( $\text{Co}_3\text{O}_4$ ) utilizando extracto de *Curcuma longa*. Obtuvieron una banda prohibida de 2.2 eV, una estructura cúbica y forma esférica de las nanopartículas. Lograron degradar exitosamente el azul de metileno bajo luz visible, también probaron la actividad antibacteriana [14].

Alzahrani y colaboradores en 2023 sintetizaron un nanocompuesto de ZnO-Ag empleando *Carthamus tinctorius L* como agente reductor. La banda prohibida se redujo de 3.02 eV (ZnO) a 2.90 eV en el nanocomposito.

Midieron la actividad fotocatalítica degradando azul de metileno con una eficiencia de 98 % en 60 min [15].

Vipin y Rani en 2023 realizaron un nanocompuesto de sulfuro de zinc dopado con nitrógeno soportado en zeolita (N-ZnS@Zeolita) empleando extracto de *A. indica* como agente surfactante. Degradaron rosa bengala y 4-clorofenol al 97 % y 95 %. Realizaron 10 ciclos consecutivos encontrando una gran estabilidad, siendo un material sustentable para el tratamiento de aguas en aplicaciones industriales [16].

Roy y colaboradores en 2024 sintetizaron una mezcla de nanopartículas de óxidos metálicos usando extracto de la fruta papaya para asistir la síntesis de óxido de plata y óxido de cobre por método precipitado. Para comparar la eficiencia de la síntesis verde, sintetizaron el mismo material por método convencional. El material demostró una degradación eficiente al degradar azul de metileno al 91 % y verde brillante al 89 % [17].

La remoción de contaminantes orgánicos es un tema serio por lo que trabajos como Kaur y colaboradores en 2022, buscan solucionar este problema. Sintetizaron CuO en un proceso de un solo paso mediante extracto de *Punica granatum* como agente estabilizante y reductor. Obtuvieron una morfología parecida a las flores. Degradaron 3 colorantes diferentes bajo la luz natural del sol, amarillo-86, naranja reactivo-4 y azul de metileno con porcentajes de 97.8 %, 90.8 % y 93 % [18].

Entre las moléculas orgánicas, los fármacos constituyen una clase de compuestos que se consideran contaminantes emergentes. Altaf y colaboradores en 2021 degradaron levofloxacin mediante el uso de nanopartículas de magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), para la síntesis emplearon *Moringa oleifera*. Los resultados obtenidos fueron la degradación del fármaco al 86.15 % a una concentración de 4 mg/L. Hicieron experimentos de reusabilidad variaron de 85.35 % a 80.47 %, indicando un gran potencial de reusabilidad [19].

Otros autores como Lin y colaboradores (2020) han puesto sus esfuerzos en degradar metales y compuestos orgánicos ya que son compuestos que se encuentran juntos en la naturaleza. Sintetizaron nanopartículas de Fe mediante un extracto de té verde en un solo paso. Eliminaron simultáneamente Pb (III) y rifampicina al 100 % y 91.6 % respectivamente. El estudio demostró el potencial en la eliminación de los compuestos orgánicos y metales simultáneamente, por un método económico y ecológico [20].

Para la síntesis verde se aprovechan las diversas partes de las plantas como lo son raíz, hojas, frutos. Se han sintetizado diversos materiales como los son magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), goetita ( $\text{FeOOH}$ ), cobre (Cu), trióxido de tungsteno ( $\text{WO}_3$ ), sílice ( $\text{SiO}_2$ ), dióxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ ), sulfuro de cadmio (CdS), óxido mixto de cobalto (II,III) ( $\text{Co}_3\text{O}_4$ ), nitrógeno (N), óxido de plata (I) ( $\text{Ag}_2\text{O}$ ), óxido de cobre (II) (CuO), óxido de bismuto ( $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ),

ferrita de cobalto ( $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ), hierro (Fe), heptaóxido de dineodimio y estaño ( $\text{Nd}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ ), dióxido de estaño ( $\text{SnO}_2$ ), níquel (Ni), tanto solos, como en dopajes y nanocompuestos (ver tabla 1).

La mayoría de los materiales enlistados se emplean para la degradación fotocatalítica, otros como el Fe,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  y  $\text{FeOOH}$  son empleados en métodos de adsorción para degradar principalmente metales pesados.

La tendencia es el uso de materiales dopados o nanocompuestos y no el uso de un material solo, pues al combinar dos materiales se combinan las propiedades de los materiales, mejorando sus propiedades [21].

Abegunde y su equipo sintetizaron en 2024  $\text{ZnO}$  utilizando melocotón africano como agente reductor y estabilizante. Obtuvieron nanopartículas con una morfología como la de una flor. Lograron degradar el 99.96 % de verde de metileno en una solución acuosa en 60 min a un pH de 7, utilizando 50 mg de las nanopartículas de  $\text{ZnO}$ , confirmando la eficiencia de las nanopartículas [22].

Shubha y colaboradores emplearon estiércol de vaca para sintetizar nanopartículas de  $\text{ZnO}$ . Las nanopartículas degradaron bajo luz UV azul de metileno al 99.9 % y rojo de alizarina al 96.8 %. La síntesis que emplean es fácil, de pocos pasos y obtienen con éxito  $\text{ZnO}$  en la fase wurtzita, además degrada eficientemente los colorantes probados [23].

El  $\text{ZnO}$  es un semiconductor ampliamente estudiado en procesos fotocatalíticos debido a su alta estabilidad, bajo costo y actividad bajo irradiación UV. Su eficiencia ha sido probada aunque también presenta ciertas limitaciones como lo es la rápida recombinación de los pares electrón-hueco y su banda prohibida que limita su uso a ciertas longitudes de onda [39]. Para combatir las limitaciones del  $\text{ZnO}$  surgen tendencias como el dopaje con metales tales como aluminio (Al), Cu, Ag y oro (Au), y los nanocompuestos con el objetivo de mejorar su eficiencia catalítica [40]. En la tabla 2 se muestran trabajos previos en los que doparon  $\text{ZnO}$  para degradar diferentes colorantes, obteniendo resultados favorables, con una alta eficiencia en la degradación.

Rani y colaboradores (2024) demostraron la eficiencia en la degradación de plásticos mediante  $\text{ZnO}$  dopado con  $\text{WO}_3$ . Sintetizaron el nanomaterial por el método de precipitación mediante la síntesis verde. Las caracterizaciones mediante espectroscopia de fotoelectrones de rayos X (XPS) y microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FE-SEM) confirmaron el dopaje de  $\text{ZnO}$  con  $\text{WO}_3$ . Evaluaron la capacidad para degradar los plásticos obteniendo resultados de hasta el 96 %. El material demostró su eficiencia además de que después de 8 ciclos no hubo una reducción en la actividad fotocatalítica [24].

Tabla 1: Materiales sintetizados por vía verde para la degradación de compuestos orgánicos.

Nanomaterial	Método	Planta	Ref.
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /α-FeOOH	adsorción	<i>Azadirachta indica</i>	[11]
Cu-Ag	fotocatálisis	<i>Argyrea nervosa</i>	[12]
ZnO@WO <sub>3</sub>	fotocatálisis	<i>Murraya koenigii</i>	[24]
ZnO@SiO <sub>2</sub>	fotocatálisis	Olivo	[25]
TiO <sub>2</sub> -CdS	fotocatálisis	<i>Sapindus mukoross</i>	[13]
Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	fotocatálisis	Curcuma longa	[14]
ZnO@Ag	fotocatálisis	<i>Carthamus tinctorius L.</i>	[26]
N-ZnS@Zeolite	fotocatálisis	<i>Azadirachta indica</i>	[16]
Cu-Ag <sub>2</sub> O	fotocatálisis	Papaya	[17]
CuO	fotocatálisis	<i>Punica granatum</i>	[18]
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	fotocatálisis	Carbón	[27]
ZnO-Ag	fotocatálisis	<i>Clitoria ternatea Linn</i>	[28]
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	adsorción	Moringa	[19]
TiO <sub>2</sub> @Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	fotocatálisis	<i>Sapindus mukorossi</i>	[29]
Zn	adsorción	Menta	[30]
Ag	fotocatálisis	<i>Eriobotrya japonica</i>	[31]
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> y CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	adsorción	Artemisia	[32]
ZnO	fotocatálisis	Cáscara plátano	[33]
Carbón@CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> @Ag	fotocatálisis	Uva	[34]
Fe	adsorción	Pera	[35]
Fe	adsorción	Té verde	[20]
ZnO	fotocatálisis	Semillas de Longan	[36]
Nd <sub>2</sub> Sn <sub>2</sub> O <sub>7</sub> -SnO <sub>2</sub>	fotocatálisis	Piña	[37]
Cu-Ag y Cu-Ni	fotocatálisis	Jengibre	[38]

Tabla 2: Dopaje de ZnO para la degradación de colorantes.

Material	Colorante	Degradación	Ref.
Mg-ZnO	Fucsina básica	99 %	[41]
Zr-ZnO	Rodamina B	98.73 %	[17]
Ce,Ag-ZnO	Azul ácido	100 %	[42]
Mn- $\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> @ZnO	Rojo congo	90.8 %	[43]
Sr-ZnO	Azul de metileno	99 %	[44]
La-ZnO	Azul de metileno	98 %	[45]

En el trabajo realizado por Mohan y colaboradores (2024), sintetizaron ZnO dopado con arsénico (As) y Ni utilizando pulpa de guanábana. Al dopar el ZnO hubo una reducción en la banda prohibida, 2.85 eV, 2.97 eV y 3.04 eV para 0.15 M Ni@ZnO, 0.10 M Ni@ZnO y 0.05 M Ni@ZnO respectivamente. La degradación del colorante MB mejoró de 89.18 % a 94.29 % al dopar el ZnO con Ni al 0.15 M [46].

Vallaras y colaboradores (2024) utilizaron hojas de hibanto para sintetizar ZnO, doparon el ZnO con itrio (Y) y carbón activado (AC). Por medio de difracción de rayos X determinaron que obtuvieron una estructura wurtzita. Las energías de banda prohibida fueron de 3.70, 3.64, 3.57 y 3.51 eV para ZnO, Y@ZnO, AC@ZnO y Y@AC@ZnO respectivamente. Las nanopartículas degradaron MB 39.6 %, 50.1 %, 79.1 % y 95.5 % para ZnO, Y@ZnO, AC@ZnO y Y@AC@ZnO respectivamente, siendo el ZnO co dopado con Y y AC el que mejor resultados obtuvo, demostrando que el dopaje aumenta la eficiencia de degradación del ZnO [47].

Raza y Mohd en 2022 estudiaron la síntesis de ZnO mediada por palmera datilera. Doparon el ZnO a diferentes concentraciones de manganeso (Mn). Evaluaron la degradación de naranja de metilo en solución acuosa. Las nanopartículas dopadas al 10 %, 10 % Mn@ZnO mostraron la adsorción más óptima del naranja de metilo. Los porcentajes adsorbidos fueron 87.72, 90.09, 91.74, 92.59, 96.15 mg/g para ZnO y 2 %, 4 %, 6 %, y 10 % Mn@ZnO, el dopaje ayudó a la mejora de la adsorción de naranja de metilo [48].

Según el estudio realizado por Abdulrahman et al. en 2023, el ZnO dopado con aluminio (Al-ZnO) alcanzó una eficiencia del 90.05 % en la degradación del naranja de metilo en un tiempo de 80 minutos, mientras que el ZnO puro logró solo un 74 % de degradación en un tiempo más prolongado de 140 minutos. Esta diferencia evidencia que el dopaje con aluminio mejora notablemente la eficiencia fotocatalítica del ZnO, posiblemente al favorecer la separación de cargas electrón-hueco e incrementar la densidad de sitios activos en la superficie del catalizador. La presencia de Al<sup>3+</sup> puede inducir defectos estructurales útiles, como vacantes de oxígeno, que

aumentan la reactividad superficial del material [49].

Por otro lado, en el estudio llevado a cabo por Sajjadi y Hossinzadeh en 2024, se evaluó el desempeño del ZnO dopado con cobre (Cu-ZnO) en la degradación del azul de metileno, obteniendo una eficiencia del 91 % en un tiempo de 75 minutos. Estos resultados sugieren que el dopaje con  $\text{Cu}^{2+}$  es altamente efectivo, ya que dicho ion puede actuar como atrapador de electrones, reduciendo la tasa de recombinación y facilitando la generación de especies reactivas como los radicales hidroxilo ( $\cdot\text{OH}$ ), principales responsables de la degradación del colorante. Además, el cobre puede introducir niveles energéticos intermedios dentro de la banda prohibida del ZnO, extendiendo su capacidad de absorción hacia la región visible del espectro [50].

En el caso de ZnO dopado con plata (Ag-ZnO), se reportaron dos estudios con resultados notables. Según Guo et al. (2022), el Ag-ZnO logró una degradación completa (100 %) del azul de metileno en un tiempo de 120 minutos. Este resultado resalta el potencial del dopaje con plata para mejorar la actividad catalítica [51]. Por su parte en un estudio realizado por Jarvin et al. en 2023 mostró que el mismo material (Ag-ZnO) alcanzó un 95 % de degradación del mismo colorante en un tiempo mucho menor, apenas 30 minutos. Esta diferencia sugiere que factores como la metodología de síntesis, el tamaño y morfología de las partículas, la concentración del dopante o las condiciones experimentales (como el pH o la intensidad de la luz) influyen de forma significativa en la eficiencia del fotocatalizador.

En conjunto, estos resultados permiten observar una clara mejora en el desempeño fotocatalítico del ZnO cuando es dopado con metales, en comparación con el ZnO puro. El dopaje con plata destaca por su alta eficiencia en menor tiempo, aunque materiales como Cu-ZnO y Al-ZnO también ofrecen rendimientos notables. Estas evidencias respaldan la utilidad de los materiales dopados como alternativas prometedoras para el tratamiento de aguas residuales contaminadas con colorantes.

# Capítulo 2

## Marco teórico

### 2.1. Contaminación del agua

El agua es un recurso esencial para la supervivencia de los seres vivos. El crecimiento de la población y de las zonas urbanas, provoca un aumento en el uso de agua, contaminando, por lo que es necesario crear soluciones para la remediación del agua, garantizando la seguridad, calidad y disponibilidad de este recurso [52].

Con el gran problema que supone la contaminación del agua, se han empleado diversas formas para mitigarlo. Existen diversos métodos para tratar el agua; físicos, químicos y biológicos (tabla 3) [53]. Cada método presenta sus ventajas y limitaciones (tabla 4), por lo que escoger un método para el tratamiento no es fácil, se deben considerar los diversos aspectos [54].

Los colorantes son compuestos que se emplean en diversas industrias como la textil, aproximadamente 60,000 toneladas de colorantes son desechadas alrededor del mundo en cuerpos de agua. La composición compleja de los colorantes hace difícil su eliminación [55]. Los colorantes pueden llegar a ser tóxicos en altos niveles para los humanos, mutagénicos y carcinogénicos. La acumulación de colorantes en cuerpos de agua disminuye la actividad fotosintética de las plantas, provocando disminución en la cantidad de oxígeno, afectando el crecimiento de los organismos [56].

Tabla 3: Clasificación de métodos para el tratamiento de contaminantes [53].

<b>Categoría</b>	<b>Método</b>
Métodos físicos	Adsorción
	Intercambio iónico
	Coagulación
	Filtración por membrana
	Ósmosis inversa
	Ultrafiltración
	Nanofiltración
Métodos químicos	Microfiltración
	Oxidación
	Oxidación avanzada
	Electroquímico
	Ozonización
	Electrodialisis
	Floculación
Métodos biológicos	Fotoquímico
	Cultivos fúngicos
	Degradación por algas
	Cultivos microbianos

Tabla 4: Ventajas y desventajas de diferentes métodos de tratamiento del agua.

Método	Ventajas	Desventajas
Adsorción	Simple	Costoso Eliminación incompleta
Membrana	Alta eficiencia, bajo consumo de energía	Alto costo de mantenimiento
Coagulación	Económico y eficiente	Contaminantes secundarios
Electroquímico	No requiere productos químicos, escalable	Requiere alto voltaje
Fotocatálisis	Catálisis no tóxica, condiciones simples de operación	Alta tasa de recombinación

Uno de los colorantes de mayor consumo en la industria de los tintes es el azul de metileno (MB), se emplea comúnmente para teñir seda, lana, algodón y papel. El MB es un colorante básico heterocíclico aromático con un peso molecular de  $373,90 \text{ mol}^{-1}$ . Fórmula molecular  $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{ClN}_3\text{S}$  (figura 4). Es altamente soluble en agua, por lo que forma una solución estable en agua a temperatura ambiente [57].

Con el reto que representa la degradación de colorantes como MB, crece el interés por tecnologías más sostenibles y eficientes.

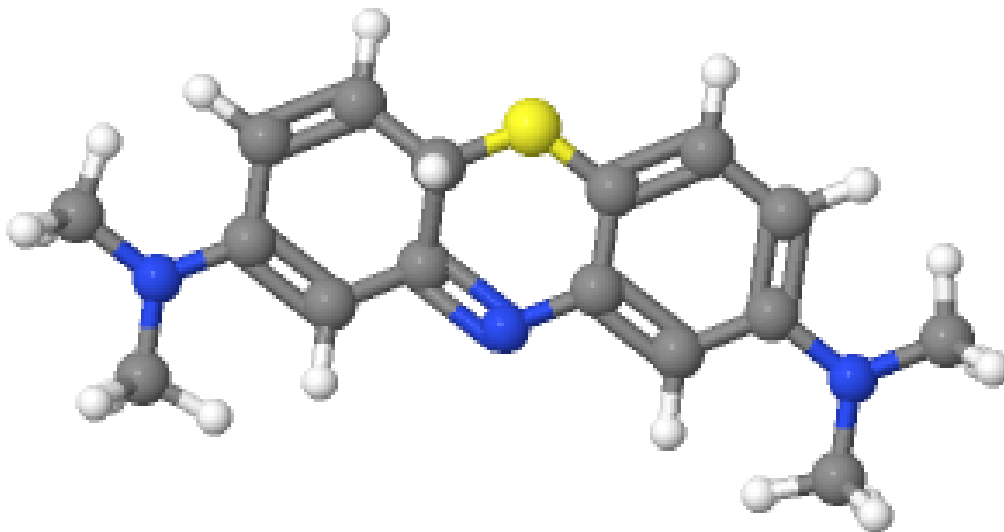


Figura 4: Molécula del azul de metileno.

La nanotecnología ofrece alternativas como materiales semiconductores con actividad fotocatalítica, capaces de degradar compuestos orgánicos presentes en el agua.

## 2.2. Nanotecnología y nanomateriales

La nanociencia es el estudio de estructuras y moléculas, en la escala atómica y molecular en las que las propiedades son significativamente diferentes a sus propiedades en la escala bulto. La nanotecnología es el uso de la nanociencia en aplicaciones, controlando la materia en la escala nanométrica. La palabra “Nano” proviene del griego y significa enanos. Un nanómetro es equivalente a  $1 \times 10^{-9}$  m [58]. En la figura 5 se muestra una comparación de diferentes objetos y moléculas, que ayudan a dimensionar la escala nanométrica [59].

Los materiales nanoestructurados son aquellos que tienen al menos una dimensión en el rango de 1 a 100 nm. Se clasifican de acuerdo al número de dimensiones dentro de los nanómetros [60]:

- **0D:** Todas sus dimensiones están en el rango de los nanómetros (nm), como los puntos cuánticos.
- **1D:** Una de sus dimensiones se encuentra dentro del rango de los nm, tal como los nanotubos y nanohilos.

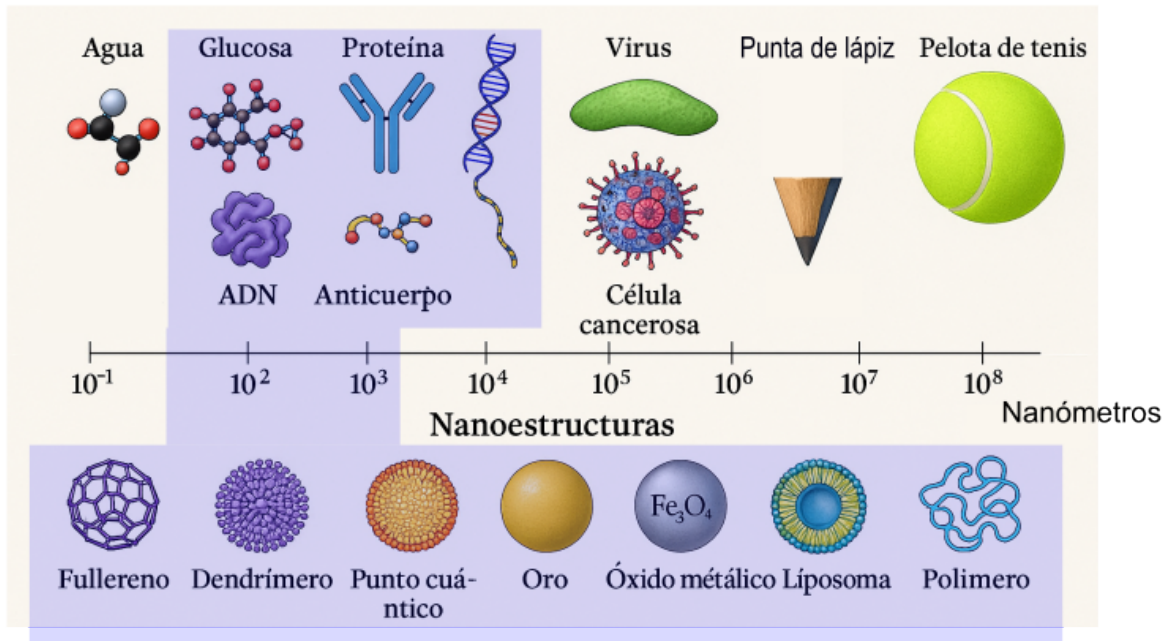


Figura 5: Escala nanométrica [60].

- **2D:** Dos de sus dimensiones están en el rango de los nm, por ejemplo, películas delgadas.

Los nanomateriales también se pueden clasificar de acuerdo a su composición [61]:

- Nanomateriales basados en carbono, como el grafeno, fulereno y nanotubos de carbono.
- Metales y óxidos metálicos, presentan propiedades únicas. Las nanopartículas de metales nobles y alcalinos, como Cu, Au y Ag, presentan una banda de absorción notable en el espectro electromagnético.
- Las nanopartículas cerámicas son sólidos inorgánicos no metálicos que se fabrican mediante calentamiento y enfriamiento.

En las síntesis de nanomateriales hay dos enfoques, top-down (de arriba hacia abajo) y bottom-up (de abajo hacia arriba). El enfoque top-down se centra en transformar un material en tamaño bulto a pequeñas partículas hasta llegar a los nanómetros. En el enfoque bottom-up se forman los nanomateriales mediante el crecimiento y ensamblaje de átomos y moléculas individuales [62]. La figura 6 muestra una representación gráfica de los dos enfoques de síntesis de materiales nanoestructurados. Dentro de ambos enfoques existen diversos métodos físicos, químicos y biológicos de síntesis.

Métodos físicos:

- Ablación láser.
- Deposición por vapor.
- Pirólisis.
- Erosión iónica.

Métodos químicos

- Sol-gel.
- Co-precipitación.
- Hidrotermal.

Métodos biológicos:

- Usando plantas.
- Usando algas.
- Usando microorganismos.

Los nanomateriales poseen una mayor área superficial respecto a los materiales en bulto, lo que permite una mayor interacción entre la superficie y las moléculas en procesos como adsorción y fotocatalisis [63]. Gracias a sus propiedades únicas derivadas de su tamaño nanométrico, las nanopartículas se utilizan en una amplia variedad de aplicaciones, que incluyen la medicina, agricultura, la industria farmacéutica, biotecnología, los textiles, alimentos, embalaje, la energía y el medio ambiente. [64].

La nanotecnología se puede aplicar en la remediación, purificación y monitoreo del agua. Se han creado una gran variedad de nanomateriales con diversas características físicas y químicas como alta porosidad, alta reactividad, una gran área superficial, interacciones electrostáticas, hidrófilas e hidrófobas, útiles en aplicaciones como la catálisis, adsorción y detección.

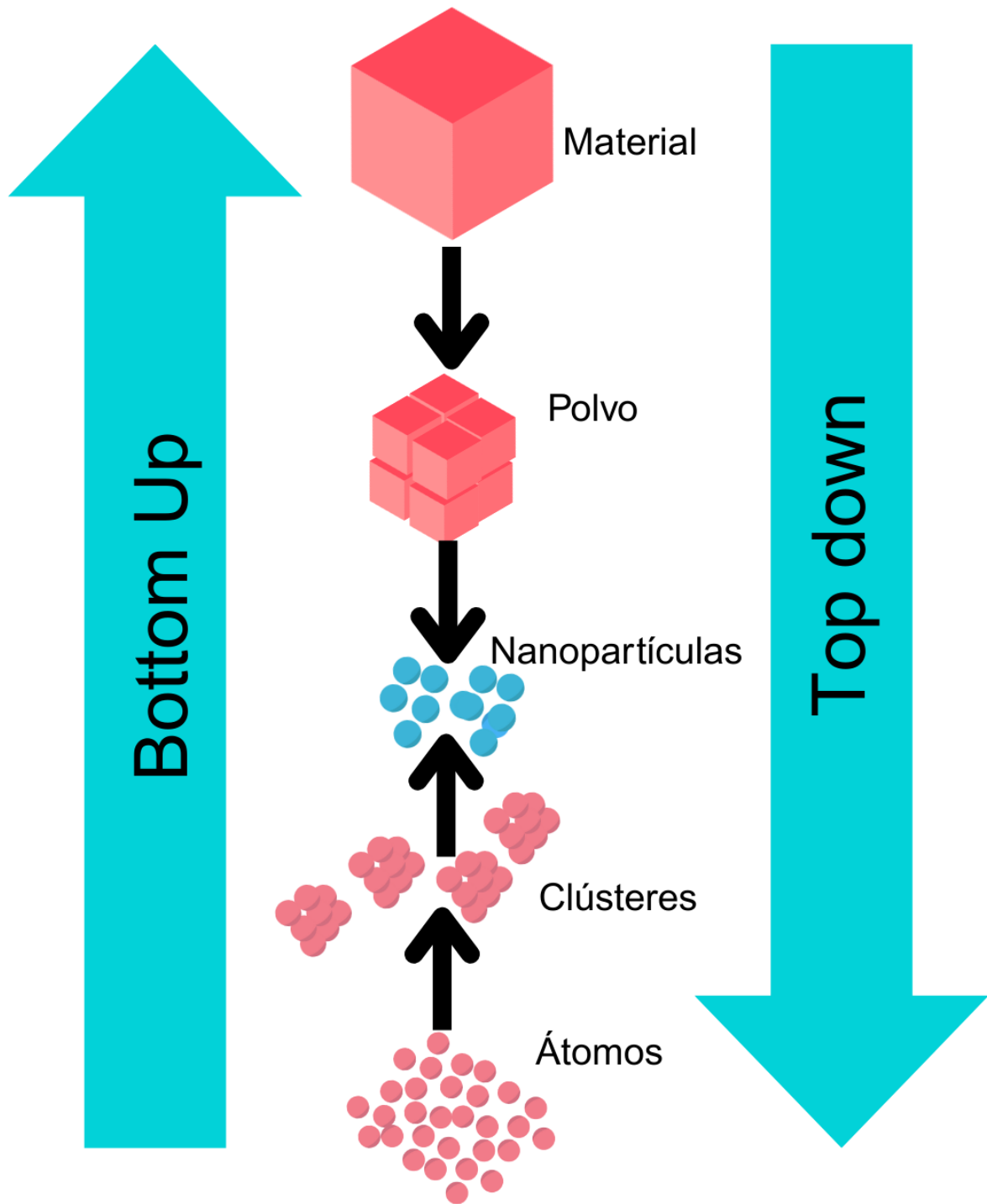
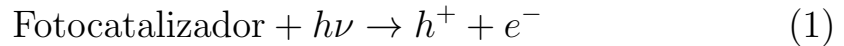


Figura 6: Enfoques para la síntesis de nanopartículas.

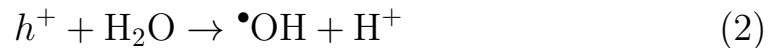
## 2.3. Fotocatálisis

El término **fotocatálisis** proviene de dos palabras griegas: *foto*, que proviene de “phos” y significa *luz*, y *catálisis*, de “katalyo”, que significa *acabar* [65]. La fotocatalisis usa la luz para acelerar reacciones químicas mediante un catalizador [66]. En la figura 7 se muestra una representación del proceso de fotocatalisis, este proceso de degradación para la remoción de contaminantes se divide en una serie de pasos [67]:

1. **Adsorción.** Adsorción del objetivo en la superficie del fotocatalizador.
2. **Excitación electrónica.** Absorción de luz con una energía mayor o igual a la banda prohibida del catalizador, lo que produce pares electrón-hueco:



3. **Migración de cargas.** Migración de electrones ( $e^-$ ) y huecos ( $h^+$ ) a la superficie del fotocatalizador.
4. **Reacciones redox.** Los pares electrón-hueco generados participan en reacciones de oxidación y reducción con moléculas presentes como  $\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{O}_2$ :



5. **Degradación** Degradación de las moléculas contaminantes por acción de los radicales generados ( $\bullet\text{OH}$ ,  $\text{O}_2^{-\bullet}$ ,  $\text{HO}_2\bullet$ ).

## 2.4. Semiconductores

Los semiconductores son materiales con características intermedias entre la conductividad y los aislantes. Los semiconductores tienen la capacidad de controlar el flujo de la corriente eléctrica. La conductividad eléctrica de los semiconductores se puede modificar mediante factores como temperatura, presión o la aplicación de campos eléctricos o magnéticos [68].

La energía de la banda prohibida es una característica importante de los semiconductores. La banda prohibida es la diferencia entre el nivel de

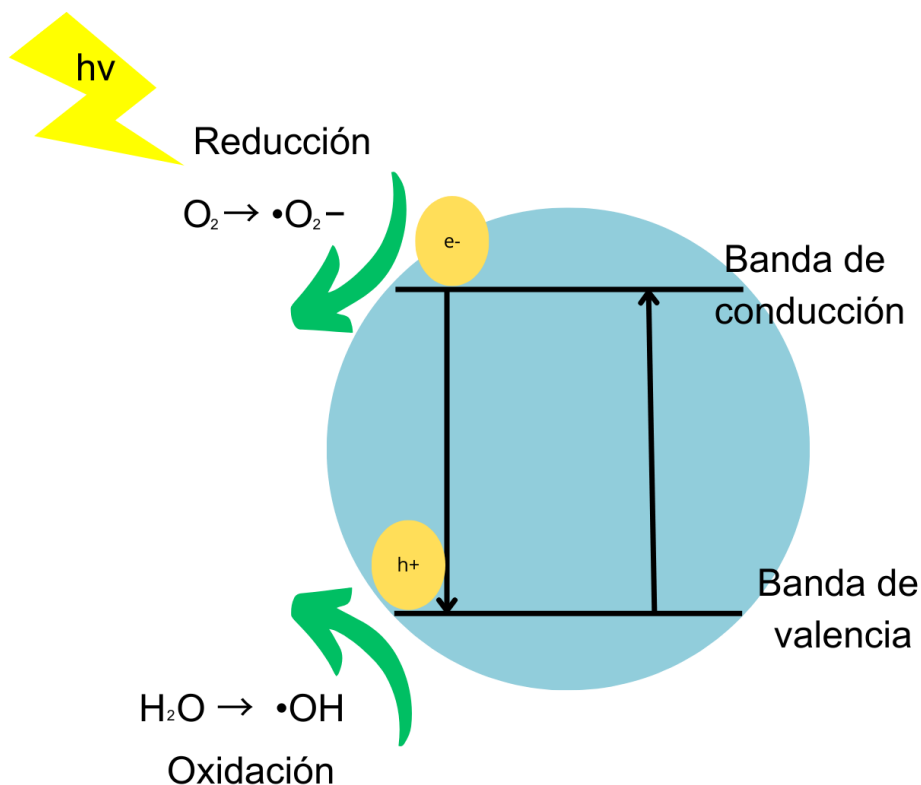


Figura 7: Esquema del proceso de fotocatalisis.

energía más bajo, banda de valencia (BV) y el nivel más alto de energía, banda de conducción (BC). Es la energía mínima necesaria que se requiere para excitar los electrones desde la BV a la BC [69]. Algunos ejemplos de semiconductores son ZnO, Si,  $TiO_2$ , grafeno y CuO. El ZnO es un semiconductor que ha sido ampliamente estudiado debido a su baja toxicidad y costo accesible.

### 2.4.1. ZnO

El ZnO es un semiconductor con una banda prohibida de 3.4 eV. Las nanopartículas de ZnO se han utilizado en diversas aplicaciones como celdas solares, sensores de gases, fotodetectores, contra células cancerígenas, la protectores solares y catalizadores, debido a su alta biocompatibilidad, baja toxicidad y bajo costo [70].

El ZnO tiene tres estructuras cristalinas blenda, cúbica y wurtzita (hexagonal). En condiciones de temperatura y presión moderada se presenta la estructura de wurtzita termodinámicamente estable, las constantes de red son  $a = b = 0.32495$  nm y  $c = 0.52069$  nm.

A condiciones de alta presión se forma la estructura cúbica. Cada anión O está unido con cuatro cationes Zn en la estructura hexagonal de ZnO, en la figura 8 se muestra una ilustración de la estructura hexagonal [71].

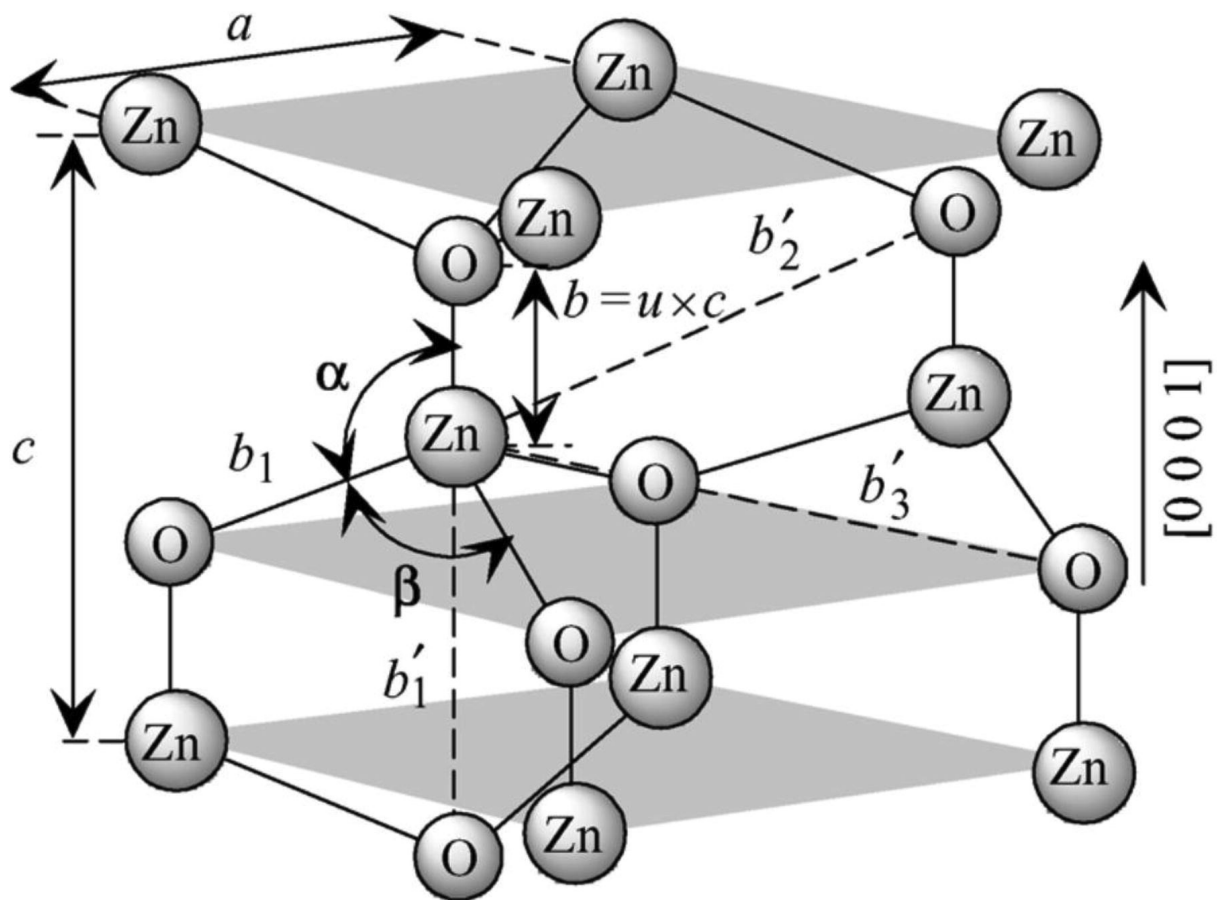


Figura 8: Representación de la estructura hexagonal de ZnO [71].

### 2.4.2. Dopaje de semiconductores

El ZnO tiene limitaciones, debido a la rápida recombinación del electrón hueco y a que solo se excita bajo luz ultravioleta [72]. Cuando se dopa el ZnO, se generan diferentes bandas características de acuerdo al tipo de dopante. Los metales dopantes pueden fungir como donadores o receptores de electrones, mientras que los no metales generan una nueva banda de valencia.

La imagen 9 muestra los efectos del dopaje en ZnO. Primero está ZnO en su forma base. La transición ocurre desde la banda de valencia (BV) a la banda de conducción (BC). Después el ZnO dopado con un metal aceptor de electrones. Se introduce un nivel energético intermedio entre la banda de valencia y la banda de conducción. Este nivel reduce la energía necesaria para excitar el electrón, que salta de la BV al nivel aceptor del dopante.

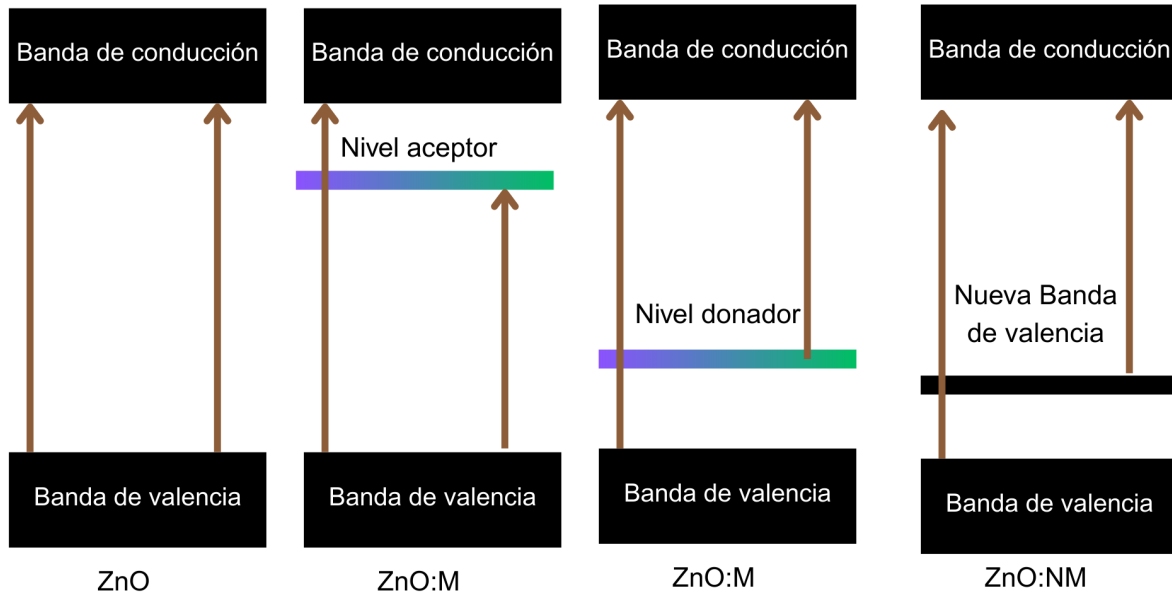


Figura 9: Representación del dopaje de ZnO con M (metales) y NM(No metales).

El ZnO dopado con metal donador de electrones, el dopaje introduce un nivel intermedio entre las bandas que funciona como donador de electrones, los electrones son excitados desde la banda del dopante hacia la BC.

Finalmente la figura muestra al ZnO dopado con no metales, este cambio genera una nueva BV superior, reduciendo la brecha entre BV y BC.

Estos cambios generados por la presencia de elementos en la red cristalina del ZnO producen una reducción en el nivel de energía de la banda prohibida [73].

### 2.4.3. Ag

Ag es un metal, que ha demostrado mejorar la actividad fotocatalítica del ZnO, reduciendo el valor de la banda prohibida, facilitando la absorción de luz en el rango de la luz visible. La presencia de iones  $Ag^+$  favorece la separación eficiente de las cargas, lo cual reduce la recombinación electrón-hueco y mejora la eficiencia del proceso fotocatalítico. Las nanopartículas de Ag, ya sea integradas en la matriz del ZnO o en forma de heteroestructuras, han sido ampliamente utilizadas para la degradación de contaminantes orgánicos [74].

## 2.5. Síntesis verde

El desarrollo sostenible es un concepto que busca cubrir las necesidades actuales sin comprometer los recursos de las generaciones futuras [75]. El uso desmedido de los recursos naturales realza la necesidad de alinearse a métodos que sean sostenibles. La síntesis verde de nanopartículas surge como una alternativa sostenible a los métodos convencionales, alineada a los 12 principios de la química verde establecidos por Paul Anastas y John Warner [76], [77]:

1. Prevención: es mejor prevenir la creación de residuos que limpiarlos una vez generados.
2. Economía atómica: las síntesis deben estar diseñadas para maximizar la incorporación de todos los materiales utilizados en el producto final.
3. Síntesis química menos peligrosa: siempre que se pueda, la síntesis debe ser diseñada para usar y generar sustancias poco o nada tóxicas para el humano y el medio ambiente.
4. Diseñar químicos seguros: los productos químicos deben ser diseñados para ser eficaces en su función mientras se reduce la toxicidad.
5. Solventes seguros: el uso de sustancias auxiliares debe ser reducido en la medida de lo posible.
6. Diseñar para la eficiencia energética: los impactos ambientales y económicos de los requerimientos energéticos deben ser conocidos y minimizados; además, los métodos de síntesis se deben realizar a condiciones de temperatura y presión ambiente.
7. Uso de materias primas renovables.
8. Reducir las derivadas: se debe evitar la derivatización innecesaria siempre que sea posible.
9. Catálisis: los reactivos catalíticos son superiores a los reactivos estequiométricos.
10. Diseño para la degradación.
11. Análisis en tiempo real para la prevención de la contaminación.
12. Química inherentemente más segura para la prevención de accidentes.

La síntesis verde se puede realizar utilizando bacterias, hongos, algas o plantas como agentes reductores y estabilizantes. Los extractos contienen compuestos como flavonoides, terpenoides, fenoles, alcaloides, enzimas y azúcares que actúan como agentes reductores y estabilizantes [78].

La síntesis verde consiste de tres fases principales: reducción, nucleación y estabilización, como se muestra en la figura 10 [79].

- Reducción: los iones metálicos son reducidos a su forma elemental debido a la interacción entre los compuestos bioactivos del extracto con la sal metálica.
- Nucleación: los átomos metálicos se organizan para formar un núcleo, creando grupos de átomos. Los compuestos del extracto se adhieren a la superficie ayudando al crecimiento y evitando la aglomeración de las nanopartículas.

El extracto empleado, la concentración de la sal precursora y del extracto, la temperatura y el pH son parámetros que influyen en el tamaño y morfología del nanomaterial. Por ejemplo, a pH más alcalino tienden a formarse nanopartículas más pequeñas debido a una reducción más rápida [80].

La síntesis verde mediada por microorganismos presenta dificultades para su escalado y reproducibilidad, debido a las variaciones entre los organismos y a las condiciones altamente específicas requeridas para la reducción de iones metálicos. Por ello, la síntesis a través de plantas resulta una alternativa más sencilla, aunque también tiene sus propias limitaciones [81].

Ventajas del uso de extractos de plantas:

- Las plantas son un recurso abundante, con una gran variedad, por lo que hay una alta disponibilidad de recursos.
- Se elimina el uso de compuestos químicos tóxicos y residuos contaminantes, limitándose al uso de las sales precursoras, el extracto y agua.
- La gran variedad de compuestos de los extractos permite una variedad en la morfología del nanomaterial.

Desventajas del uso de extractos de plantas:

- La composición de las plantas puede variar dependiendo de las condiciones de crecimiento, la estación y el método de extracción. Esta variación puede producir cambios en la síntesis, haciendo difícil la reproducibilidad y el control de calidad.

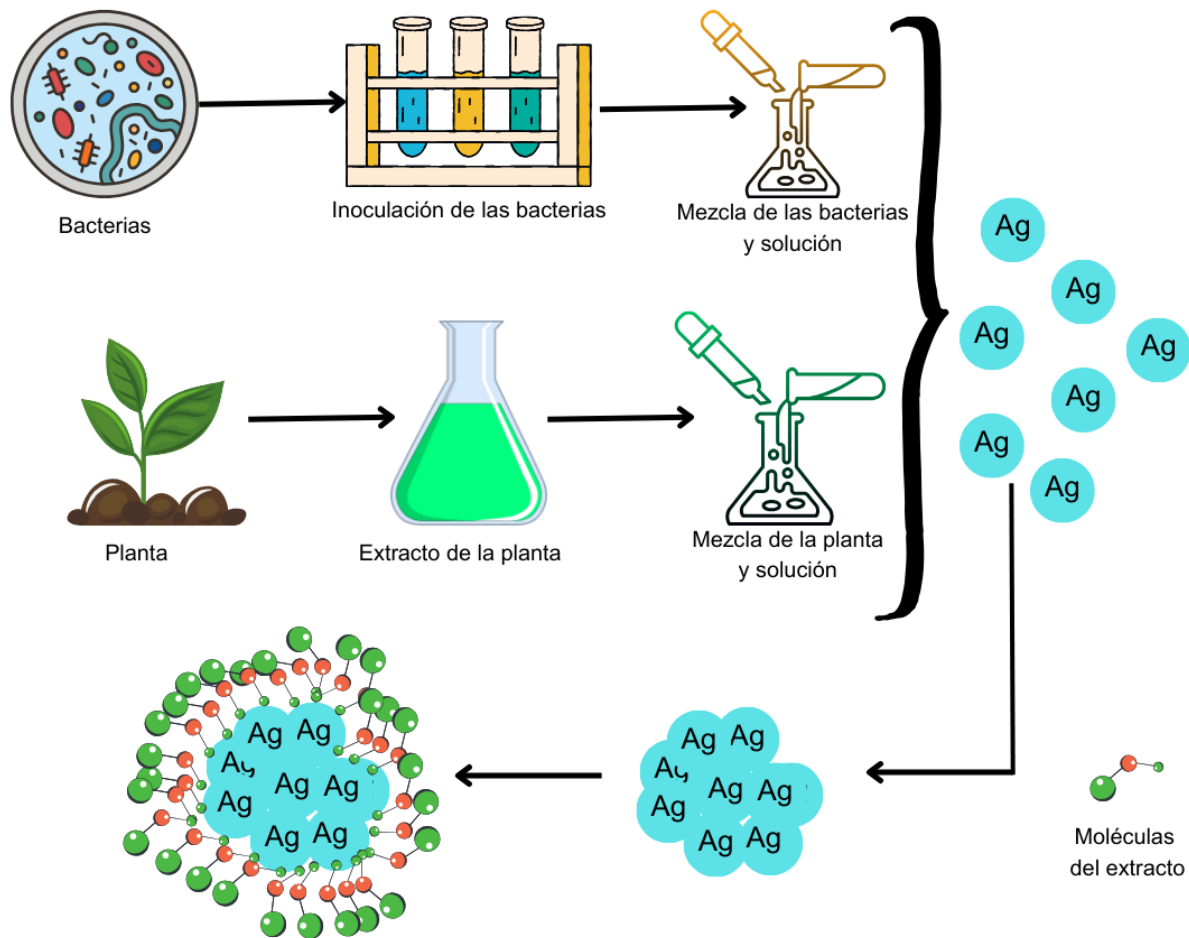


Figura 10: Representación del proceso para la obtención de nanopartículas por síntesis verde.

- Complejidad en los componentes de la planta: los extractos pueden interactuar en formas complejas con las nanopartículas, influyendo en la cinética y el mecanismo de formación, dificultando el control de los parámetros de síntesis.

## 2.6. Extracto de *Cylindropuntia cholla*

La *Cylindropuntia cholla*, (figura 11) es una especie perteneciente a las cactaceae, es endémica del noroeste de México, se localiza principalmente en Baja California y Baja California Sur como se muestra en la figura 12 [82].

Comúnmente se le conoce como cholla. Tiene forma cilíndrica, con muchas ramificaciones y espinas. Es una especie muy común que crece en ambientes desérticos, incluso puede crecer como maleza. Llegan a medir de 1m a 5m.

Reyes y colaboradores analizaron el contenido de la raíz de la cholla en 2022 por espectroscopia de cromatografía de gases. Los resultados se muestran en la tabla 5, donde se obtuvieron 44 compuestos químicos. La cholla es rica en alditoles, siendo glucitol y glicerol los compuestos presentes con mayor porcentaje en la composición de la raíz, 25.12% y 9.04% respectivamente [83].

La cholla es rica en fitoquímicos que pueden intervenir en la síntesis de nanopartículas como agentes estabilizantes y reductores. Estudios han utilizado el glicerol comercial para la síntesis de nanopartículas de oro (Au), la cantidad de glicerol empleado es proporcional al tamaño de las nanopartículas, empleando glicerol obtuvieron con éxito nanopartículas de Au sin el uso de agentes químicos adicionales [84], [85].



Figura 11: Cactacea *Cylindropuntia cholla*.



Figura 12: Distribución geográfica de la cholla [82].

Tabla 5: Compuestos identificados y su porcentaje relativo [83].

Clase	Compuesto	Porcentaje relativo
Ácidos orgánicos	Ácido isoferúlico	0.22
Ácidos grasos	Ácido cis-15-tetracósénico	0.32
Alcoholes grasos	1-Docosanol	0.91
	1-Hexacosanol	2.98
	Tetracosan-1-ol	0.75
	22-metiltricosanol	3.80
Aldehídos	2,6-Dimetilbenzaldehído	0.39
Alditoles	Glicerol	9.05
	Glucitol	25.13
Azoles	4-Cloro-benzo[1,2,5]tiadiazol-5-ol	0.14
	2-[1-pirrolidino]etil]-5-fenil-[1,3,4]oxadiazol	2.55
Carbohidratos	alfa-D-Alopiranosa	0.25
Cromonas	3-(3,4-dimetoxifenil)-6,7-dimetoxi-4H-1-benzopirán-4-ona	0.16
	7-( $\beta$ -D-glucopiranosilo)-5-hidroxi-2-(4-metoxifenil)-4H-1-benzopirán-4-ona	0.65
Ésteres	Metil isoferulato	1.23
	Metil estearato	1.51
	Metil juniperato	0.39
	Metil esterculado	1.04
	Metil 18-hidroxi-9-octadecenoato	0.42
	Metil 20-metil-heneicosanoato	0.23
	Metil 18-metilicosanoato	1.19
	Metil 22-hidroxidocosanoato	0.12
	Metil 20-metil-hexacosanoato	0.55
	Ésteres de ácidos grasos	Metil octadeca-9,12-dienoato
Metil oleato		1.37
Dimetil hexadecanodioato		0.78
Metil hexacosanoato		1.30
Dimetil docosanodioato		0.25
Metil octacosanoato		0.57
Metil tetracosanoato		0.64
Metil 14-metil-pentadecanoato		0.46
Metil palmitato		2.82
Esteroides		Stigmast-4-en-3-ona
	Androst-7-eno-6,17-diona, 2,3,14-trihidroxi- ( $2\beta,3\beta,5\beta$ )	2.20
	4-Hidroxiestróna	0.12
	Estra-1,3,5(10)-trieno-3,15,17-triol, triacetato ( $15\beta,17\beta$ )	0.65
Fitoesteroles	Campesterol	0.79
	$\beta$ -Sitosterol	2.76
Glucósidos	alfa-Metilglucósido	0.18
Compuestos aromáticos	Bisfenol C	0.30
Sesquiterpenoides	p-cumilfenol	0.20
	Cicloisolongifoleno, 9,10-deshidro-	0.14
Otros	Octadecano	0.24
	4-(4-hidroxifenil)-4-metilpentan-2-ona	-

# Capítulo 3

## Hipótesis y objetivos

### 3.1. Hipótesis

Dopar con Ag las nanopartículas de ZnO sintetizadas utilizando extracto de raíz de *Cylindropuntia cholla*, mejora la actividad fotocatalítica del ZnO para degradar colorantes.

### 3.2. Objetivos

#### 3.2.1. Objetivo general

Sintetizar nanopartículas de ZnO dopadas con Ag por medio de síntesis verde para la degradación de azul de metileno presente en el agua.

#### 3.2.2. Objetivos específicos

- Obtener un extracto de la raíz de *Cylindropuntia cholla*.
- Reducir los compuestos químicos contaminantes involucrados en la síntesis de ZnO dopadas con Ag.
- Caracterizar las nanopartículas mediante espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR), espectroscopia ultravioleta visible (UV-Vis), microscopía electrónica de barrido (SEM) y difracción de rayos X (XRD).
- Evaluar la actividad fotocatalítica de las nanopartículas de ZnO dopadas con Ag y compararla con las nanopartículas sin dopaje.

# Capítulo 4

## Metodología

La metodología consta de tres etapas, la síntesis de las nanopartículas, la caracterización y las pruebas de degradación de azul de metileno. La síntesis a su vez se divide en dos etapas, la obtención del extracto de *Cylindropuntia cholla* y la síntesis de las nanopartículas de ZnO dopadas con Ag, como se muestra en la figura 13.

### 4.1. Materiales

Nitrato de zinc hexahidratado ( $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) 99 % de Framar. Nitrato de plata ( $\text{AgNO}_3$ ) al 99 % de pureza de Sigma Aldrich. Agua desionizada ( $\text{H}_2\text{O}$ ). Azul de metileno. *Cylindropuntia cholla* (raíz de cholla) de una botánica local de Ensenada, Baja California.

### 4.2. Obtención del extracto

La raíz de cholla se pulverizó. Se preparó una solución al 2 % (peso/volumen) de la raíz de cholla, se agitó por dos horas. Después se calentó a baño maría a 60 °C durante una hora. El extracto se filtró al vacío y se almacenó para su uso posterior.

### 4.3. Síntesis

#### 4.3.1. Síntesis de ZnO

Se mezclaron durante dos horas 50 ml del extracto y 2 g del precursor de zinc,  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Se realizó un tratamiento térmico durante toda la noche a 60 °C. Las nanopartículas de ZnO se calcinaron durante una hora a 400 °C.

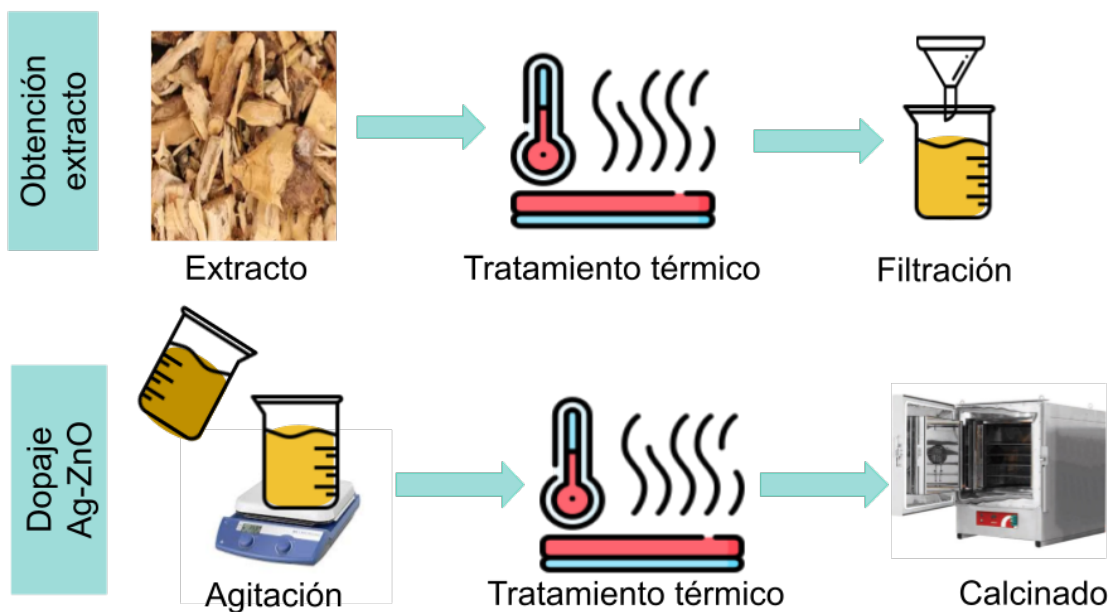


Figura 13: Esquema de la metodología para la extracción y síntesis.

#### 4.3.2. Síntesis de ZnO dopado con Ag

Para la síntesis de las nanopartículas dopadas, se siguió un procedimiento similar. Se preparó una solución de 50 ml del extracto de choya y 2 g de  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . La solución se mezcló durante una hora; paralelamente, se prepararon soluciones al 3 % y 5 % (peso/peso) del precursor de plata respecto al de zinc. Se mezclaron 10 ml del extracto con la cantidad correspondiente de  $\text{AgNO}_3$  durante 30 min.

La solución de plata se agregó gota a gota a la solución de zinc, dejando en agitación por una hora adicional. Transcurrido el tiempo, las muestras se sometieron a un tratamiento térmico durante toda la noche a  $60^\circ\text{C}$ , seguido de una calcinación a  $400^\circ\text{C}$  durante 1 h. Finalmente, las muestras se molieron y se etiquetaron como ZnO, 3AgZnO y 5AgZnO.

### 4.4. Caracterización

Para conocer las diversas propiedades del material, tanto ópticas como físicas, se realizaron diversas técnicas de caracterización.

Se utilizó FT-IR para identificar los grupos funcionales presentes en el material sintetizado, así como en el extracto, empleando un espectrofotómetro Perkin Elmer.

Se empleó espectroscopia UV-Vis para determinar la absorbancia de

las nanopartículas y calcular la banda prohibida, utilizando un espectrofotómetro Lambda 365 Perkin Elmer.

La difracción de rayos X se utilizó para conocer la estructura cristalina y el tamaño de cristalito del material. Se empleó un difractómetro Bruker D2-Phase con radiación Cu  $K\alpha$ .

La microscopía electrónica de barrido se empleó para conocer la morfología de las muestras, mientras que la espectroscopia de rayos X de energía dispersiva se empleó para corroborar los elementos presentes en las muestras de las nanopartículas sintetizadas. Se realizaron SEM y EDS con un microscopio JIB-4500.

#### **4.4.1. Degradación del azul de metileno**

La degradación se realizó utilizando una solución de azul de metileno a 15 ppm. Se mezclaron 50 ml de colorante con 50 mg de las nanopartículas. Se mezcló durante 30 min en oscuridad. La solución se vació en un reactor con lámparas de luz ultravioleta. Se tomaron alícuotas cada 10 min durante 1 h, después cada 30 min hasta completar un total de 3 h. La concentración del colorante se midió al día siguiente con espectroscopia UV-Vis.

# Capítulo 5

## Resultados y discusión

### 5.1. Espectroscopia UV-Vis

En la figura 14 se muestra el espectro Uv-Vis de las nanopartículas de ZnO y ZnO dopadas con Ag. Las muestras fueron analizadas de los 200 a los 800 nm. Las nanopartículas muestran un máximo de absorción en 374.88 nm, 375.01 nm y 375.00 nm para ZnO, 3AgZnO y 5AgZnO respectivamente. La banda prohibida se calculó mediante el método de TAUC. El método Tauc se basa en el supuesto de que el coeficiente de absorción dependiente de la energía  $\alpha$  se puede expresar mediante la siguiente ecuación:

$$(\alpha h\nu)^{1/n} = B(h\nu - E_g) \quad (5)$$

donde:

- $\alpha$  : Coeficiente de absorción.
- $h$ : Constante de Planck.
- $\nu$ : Frecuencia.
- $E_g$ : Energía de banda prohibida.
- $B$  Constante.
- $n$ : Depende del tipo de transición electrónica.
  - $n = \frac{1}{2}$ : Transiciones directas permitidas.
  - $n = 2$ : Transiciones indirectas.
  - $n = \frac{3}{2}$ : Transiciones directas prohibidas.

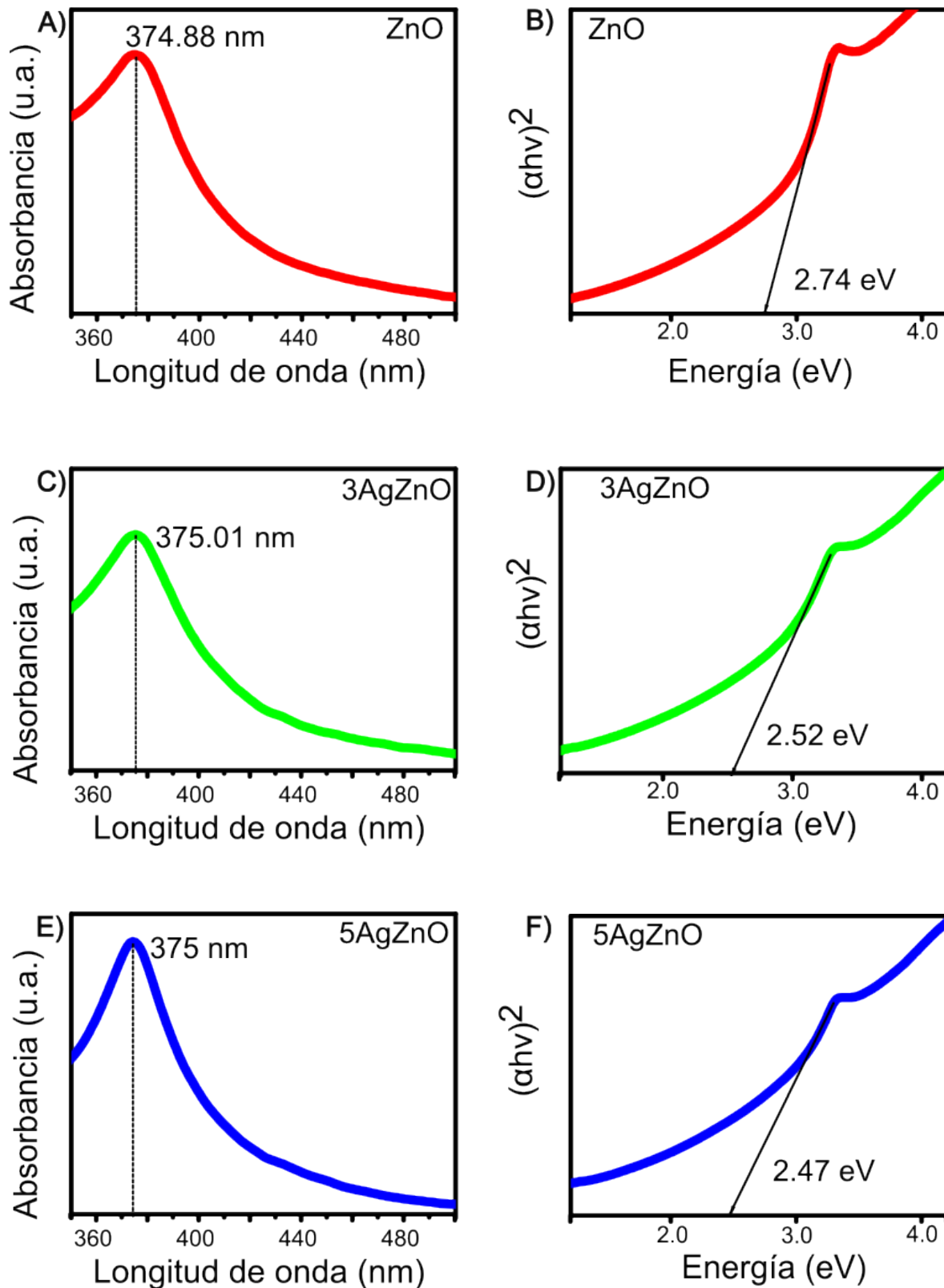


Figura 14: Banda prohibida de a) ZnO, b) 3AgZnO y c) 5AgZnO.

Utilizando la ecuación 7, se hizo el cálculo y se graficó (figura 14 b, d y f). La parte lineal del gráfico se extrapola al eje x para determinar la banda prohibida [86]. Las bandas prohibidas fueron 2.74 eV, 2.52 eV y 2.47 eV para ZnO, 3AgZnO y 5AgZnO respectivamente.

En el estudio realizado por Ali y colaboradores en 2024 la banda de absorción del ZnO se encuentra en 376 nm, banda característica de la estructura hexagonal bien cristalizada tipo wurtzita del ZnO [87]. En el caso de Ag-ZnO la intensidad de la banda disminuye y se recorre ligeramente hacia el rango visible, infieren que es debido a la interacción entre los iones de  $\text{Ag}^+$  en los orbitales «d» con los electrones de los orbitales «s» y «p» correspondientes al ZnO. Las interacciones de los orbitales s-d y p-d, provocan un cambio en las bandas de valencia y conducción, disminuyendo la brecha entre ellas. Además, estas mismas interacciones introducen niveles intermedios de energía.

Suponen que existe un aumento en las vacancias de oxígeno dentro de la estructura cristalina, esa falta de oxígenos dentro de la red cristalina pueden inducir a cambios en las propiedades electrónicas del material. Las vacantes de oxígeno introducen niveles de energía dentro de ZnO, lo que disminuye la brecha entre las bandas de valencia y conducción, por ello la banda prohibida pasa de 3.0 eV a 2.7 eV en Ag-ZnO [87].

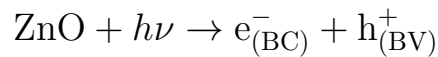
Por otro lado, Jarvin y colaboradores obtuvieron una banda de absorción en 373 nm, pico característico para ZnO [88]. El Ag-ZnO presenta un corrimiento hacia el rango visible, 380 nm. Al igual que Ali, atribuyen el corrimiento del pico de absorción a las interacciones «s» y «p» correspondientes al anfitrión (ZnO) con las «d» de los iones de  $\text{Ag}^+$ . Mencionan que la ausencia de picos de impureza comprueba las buenas propiedades ópticas del material sintetizado [88].

El presente trabajo coincide con los trabajos reportados en la literatura, donde al agregar Ag al ZnO, hay un corrimiento en la banda de absorción que tiende hacia el espectro visible y una disminución en la banda de valencia. Estos fenómenos pueden deberse a las siguientes causas:

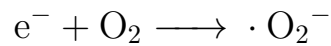
- Vacantes de oxígeno, defectos en la estructura de ZnO en donde faltan átomos de oxígeno en la red cristalina. Las vacantes introducen niveles de energía, facilitando el salto de los electrones.
- Estados intermedios debido a la plata, como se muestra en la figura 15. Al agregar iones de  $\text{Ag}^+$  en ZnO se crean bandas intermedias entre la banda de valencia y la de conducción. Esta nueva banda intermedia facilita la transición de los electrones, se requiere menos energía, lo que se traduce en la reducción de la banda prohibida. Al introducir metales en la red cristalina del ZnO, estos pueden actuar

como donadores o receptores de electrones. Ag interactúa como un receptor, es decir, introduce un nivel de energía cercano a la banda de valencia, reduciendo la banda prohibida [89], [90], [74].

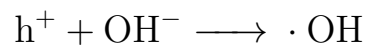
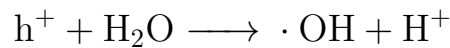
La Figura 15 ilustra el mecanismo fotocatalítico en materiales semiconductores. Cuando una fuente de luz incide sobre la superficie del semiconductor, si la energía de los fotones ( $h\nu$ ) es igual o mayor que la energía de la banda prohibida ( $E_g$ ), se produce la excitación de un electrón desde la banda de valencia (BV) hacia la banda de conducción (BC), generando un par electrón-hueco ( $e^-/h^+$ ):



Estos portadores de carga pueden migrar a la superficie del semiconductor y participar en reacciones redox. El electrón en la banda de conducción puede reducir especies aceptadoras de electrones, como el oxígeno molecular, generando radicales superóxido:



Simultáneamente, el hueco en la banda de valencia puede oxidar especies donadoras de electrones, como el agua o el ion hidroxilo, produciendo radicales hidroxilo altamente reactivos:



En la representación de la derecha de la figura 15, se muestra un semiconductor dopado. La introducción de dopantes en la estructura cristalina del semiconductor crea niveles de energía intermedios dentro de la banda prohibida, lo que reduce la energía necesaria para la excitación de electrones desde la banda de valencia a la banda de conducción. Esto permite que el semiconductor sea activado con menor energía.

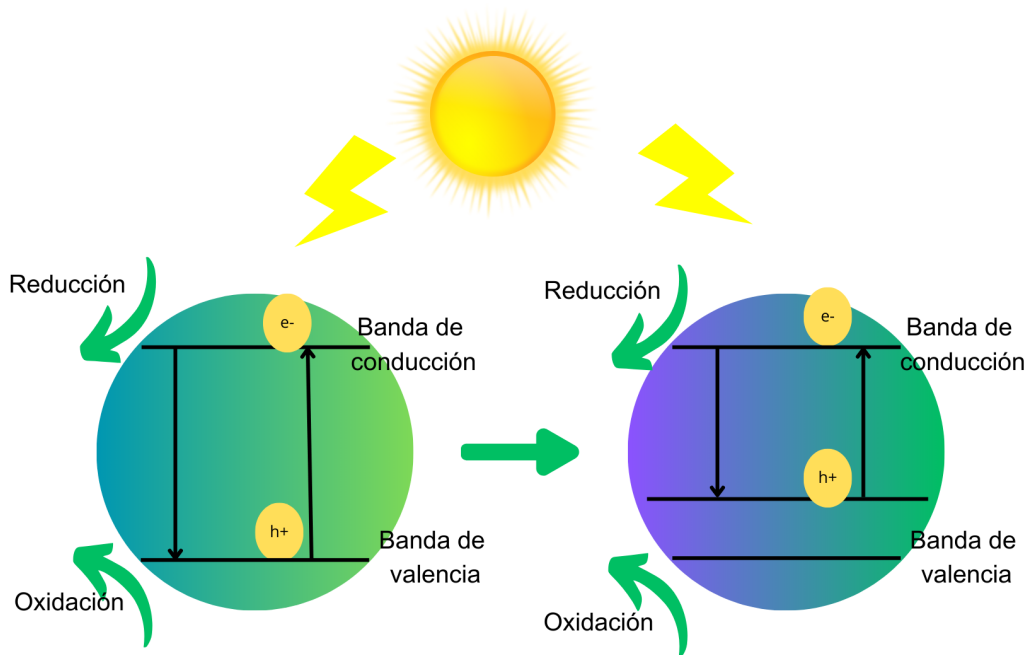


Figura 15: Degradación fotocatalítica y efecto del dopaje en la banda prohibida.

## 5.2. Espectroscopia FT-IR

Las figuras 16 y 17 muestran el espectro de la raíz de *Cylindropuntia cholla* y de las nanopartículas de ZnO, respectivamente. Las muestras fueron analizadas en el rango de  $400\text{ cm}^{-1}$  a  $4000\text{ cm}^{-1}$ .

El extracto de raíz de *Cylindropuntia cholla* contiene diversos compuestos como ácidos carboxílicos, alcoholes, éteres, ésteres, aldehídos y compuestos aromáticos [83]. Al analizar el extracto mediante espectroscopía FTIR, se identificaron picos característicos: a  $3306\text{ cm}^{-1}$ , correspondiente a las vibraciones de estiramiento O-H asociadas principalmente a alcoholes; a  $2909\text{ cm}^{-1}$  estiramiento C-H característico de aldehídos,  $1627\text{ cm}^{-1}$  C=C propio de compuestos aromáticos,  $1343\text{ cm}^{-1}$  C-N debido a aminas,  $1025\text{ cm}^{-1}$  C-O característico de alcoholes, éteres y ésteres,  $707\text{ cm}^{-1}$  C-Cl. Los grupos funcionales encontrados mediante la espectroscopia FT-IR, concuerdan con los componentes presentes en el extracto [91], [92], [93]. El extracto de raíz de *Cylindropuntia cholla* contiene varios grupos funcionales, entre los que se destacan ácidos carboxílicos, alcoholes, éteres, ésteres, aldehídos y compuestos aromáticos [83]. Al analizar el extracto mediante espectroscopía FT-IR, se identificaron bandas características que corroboran la presencia de estos compuestos.

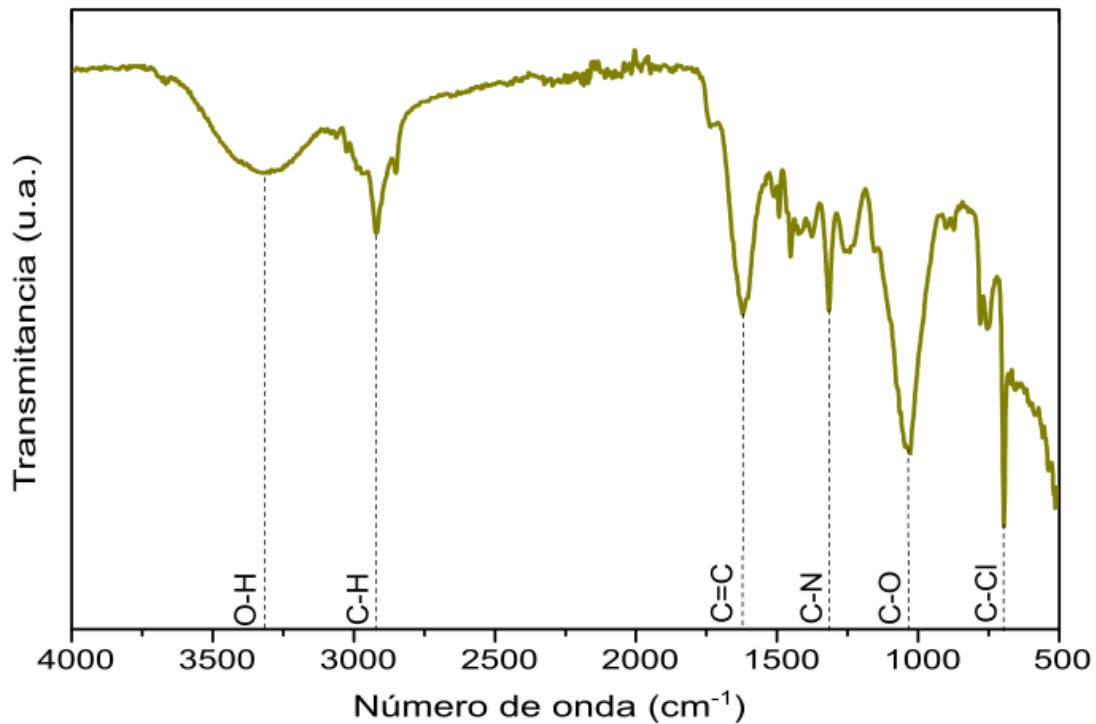


Figura 16: FT-IR del extracto de *Cylindropuntia cholla*.

Las nanopartículas tienen picos entre los 400 y 406  $\text{cm}^{-1}$ , atribuidos al enlace Zn-O, otro pico en 1378  $\text{cm}^{-1}$  de C-N y 1059  $\text{cm}^{-1}$  debido a C=O. En el caso de las muestras 3AgZnO y 5AgZnO hay un pico entre 860-880  $\text{cm}^{-1}$  que puede ser atribuido a la interacción entre Ag-O [94]. El espectro FT-IR confirma la formación de ZnO y ZnO con presencia de Ag. Los otros grupos funcionales presentes en las nanopartículas pueden ser atribuidos al extracto (C-H, C-N y C=O).

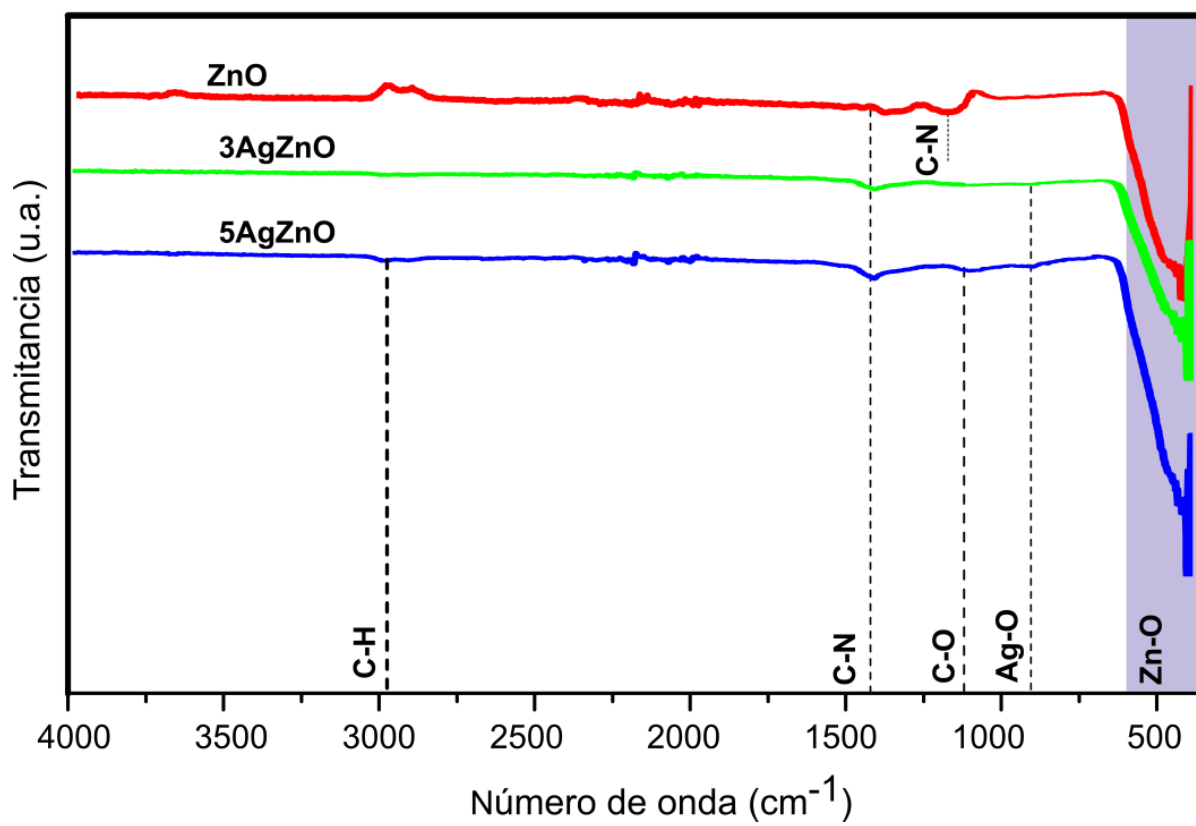


Figura 17: FT-IR de las nanopartículas de ZnO y ZnO dopadas.

### 5.3. Difracción por Rayos X

La figura 18 muestra el patrón de difracción de las nanopartículas sintetizadas. Se midió  $2\theta$  de  $10^\circ$  a  $80^\circ$  con un paso de  $0.02^\circ$ . Se observan picos en  $32.04^\circ$ ,  $34.71^\circ$ ,  $36.45^\circ$ ,  $47.86^\circ$ ,  $56.85^\circ$ ,  $63.17^\circ$ ,  $66.70^\circ$ ,  $68.17^\circ$ ,  $69.39^\circ$  y  $77.24^\circ$  correspondientes a los planos (100), (002), (101), (102), (110), (103), (200), (112), (201) y (202) respectivamente, correspondientes a la estructura cristalina hexagonal wurtzita del ZnO de acuerdo a la carta cristalografica ICDD 01-087-0719 [95], [96]. Las muestras dopadas muestran los mismo picos correspondientes a ZnO, además de en  $38.43^\circ$ ,  $44.61^\circ$  y  $64.70^\circ$ , cuyos ángulos corresponden a los planos (111), (200) y (220) estos planos pueden ser atribuidos a Ag de acuerdo a la carta cristalografica ICDD 01-079-0205 [97].

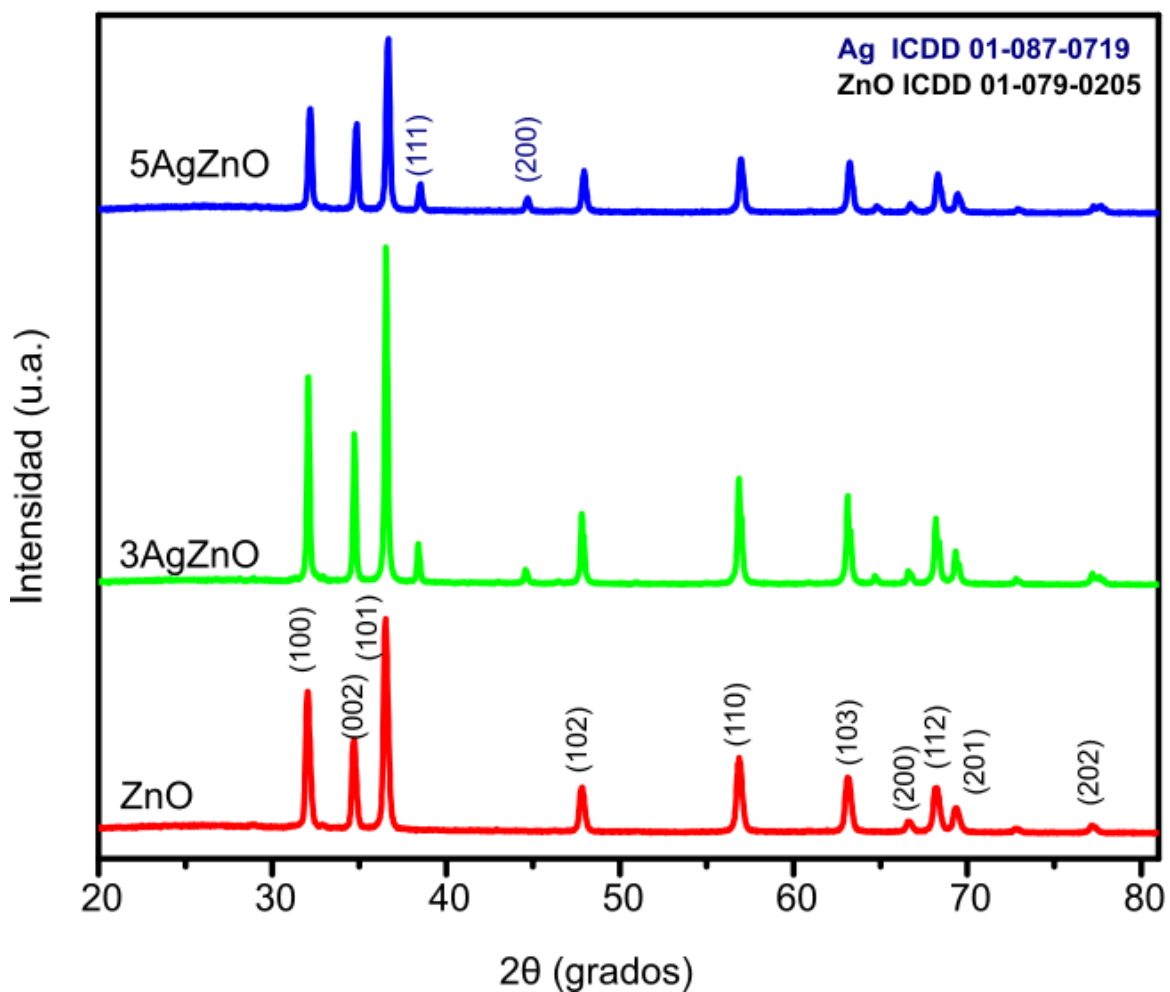


Figura 18: Espectro Uv-Vis de las nanopartículas ZnO, 3AgZnO y 5AgZnO.

Se calculó el tamaño de cristalito usando la ecuación de Scherrer 6 [15]:

$$D_{hkl} = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (6)$$

donde:

- $D$  = Tamaño de cristalito (nm).
- $k$  = Constante (0.9).
- $\beta$  = Ancho a la mitad de la altura del pico máximo.
- $\lambda$  = Longitud de onda de los rayos-X (0.154 nm).
- $\theta$  = Ángulo de Bragg (rad).

Hussain y colaboradores obtuvieron el patrón de difracción de rayos X de ZnO y Ag-ZnO, se observaron dos patrones característicos, el de ZnO y Ag, confirmando la presencia de Ag. En el difactograma no se observaron corrimientos en los picos de ZnO por lo que concluyen que Ag se encuentra en la superficie y no dentro de la red cristalina, esto se puede deber a la diferencia de tamaño de los radios iónicos,  $\text{Ag}^{+1}$  (126 pm) y  $\text{Zn}^{+2}$  (74 pm). Hubo un incremento en el tamaño del cristalito de 10 a 20 nm, este aumento se debe a la presencia de Ag en la superficie [98].

AlBataineh y colaboradores sintetizaron ZnO dopado con Ag al 0, 5, 10 y 20 %, describen una estructura cristalina correspondiente a wurtzita hexagonal y Ag cúbica. No hay otras fases adicionales. La presencia de los picos de Ag confirman la formación de Ag metálica, la Ag alcanza el límite de solubilidad por lo que queda formada en la superficie. Hay un corrimiento de los picos de ZnO hacia ángulos mayores. En este caso el dopaje disminuyó la cristalinidad por lo que aumenta el tamaño del cristalito debido al estrés inducido en la red cristalina por la diferencia de radios iónicos entre Zn y Ag [99].

Amrute y colaboradores doparon ZnO con Ag en porcentajes de 0, 1, 3, 5 y 7 %. Obtuvieron una estructura cristalina correspondiente a la wurtzita hexagonal. Los picos se recorrieron a la derecha lo que indica la integración de Ag dentro de la red cristalina de ZnO. El corrimiento ocurre debido a la diferencia de tamaño entre Ag y Zn. Los tamaños de cristalito fueron 20.55 nm (ZnO), 23.68 nm (1 %Ag-ZnO), 20.61 nm (3 %Ag-ZnO), 19.56 nm (5 %Ag-ZnO) y 26.31 nm (7 %Ag-ZnO). Hay un aumento de tamaño debido a la diferencia de Ag y Zn, sin embargo en 3 %Ag-ZnO y 5 %Ag-ZnO hay una disminución, esto puede ser porque la incorporación de iones de Ag crea tensión en la red, reduciendo el tamaño [74].

De acuerdo a la investigación de Guo y colaboradores donde obtuvieron estructuras cristalinas ZnO hexagonal wurtzita y cúbica centrada en las caras Ag, la presencia de ZnO y Ag únicamente, indica la pureza del material. Hay movimiento en los picos de ZnO porque el introducir Ag cambia la estructura cristalina del ZnO [51].

Los tamaños de cristalito obtenidos son: 23.46 nm (ZnO), 39.61 nm (3AgZnO) y 32.53 nm (5AgZnO). Existe un cambio en el tamaño de cristalito, siendo el de ZnO el de menor tamaño, es decir, hay un aumento en el tamaño del cristalito al realizar el dopaje. [100].

De acuerdo a lo reportado en trabajos previos, mencionados antes, se puede destacar que: Ag tiene un radio iónico mayor al de Zn, por lo que introducir  $\text{Ag}^{+1}$  en ZnO provoca cambios en la estructura cristalina que se pueden ver en el recorrimiento de los picos de ZnO y el aumento del tamaño de cristalito. La diferencia de tamaños entre  $\text{Ag}^{+1}$  y  $\text{Zn}^{+2}$ , favorece la formación de Ag metálica en la superficie en lugar del intercambio con Zn dentro de la red.

En el presente trabajo, al dopar las nanopartículas de ZnO, provocó un corrimiento de los picos de ZnO, hay una fase cristalina correspondiente a Ag metálica y la banda prohibida disminuyó conforme al aumento en el porcentaje de plata. Conforme a los trabajos revisados, la incorporación de los iones metálicos dentro de la red cristalina de ZnO y la diferencia de radios iónicos provoca un aumento en el tamaño de cristalito.

## **5.4. Microscopía electrónica de barrido (SEM) -Espectroscopia de Rayos X de Energía Dispersiva (EDS)**

En la figura 19 se muestran las micrografías de las nanopartículas. La figura 19a, corresponde al material ZnO, se observan formas hexagonales, se ven aglomerados de partículas que no tienen una forma homogénea. En la micrografía 19b, correspondiente a 3AgZnO se pueden observar aglomerados con formaciones cilíndricas, como si el material creciera o se agrupara en columnas, se pueden apreciar hexágonos pero menos definidos a comparación de 0AgZnO. En el caso de 5AgZnO se aprecian aglomerados de mayor tamaño, formas poco definidas y sin ningún orden. Las muestras no presentan forma ni distribución homogénea, sin embargo hay cambio en la morfología al dopar con plata el ZnO. Al agregar Ag, también se observan zonas más brillantes, lo que puede indicar un aumento en la densidad.

En la figura 20 se muestran los resultados obtenidos por EDS. Se detectó oxígeno y zinc para todas las muestras. En el caso de las dopadas,

adicional se detectó plata. La plata aumentó respecto a las nanopartículas de 3AgZnO de 1.56 % a 3.15 % en 5AgZnO, siendo coherente con lo realizado en la metodología. Con esto queda demostrado la adición de plata en el óxido de zinc en cantidades pequeñas.

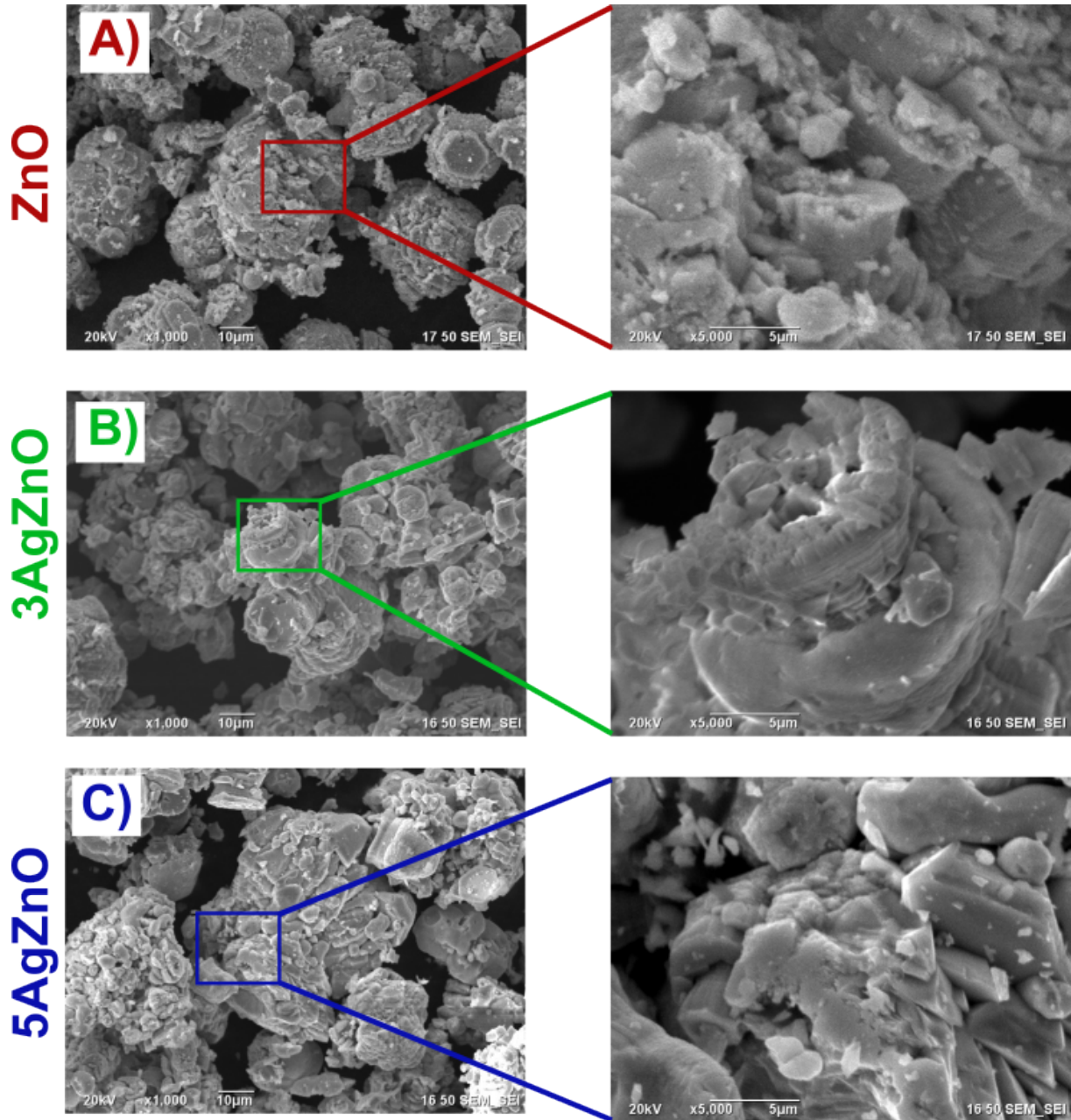


Figura 19: SEM de a) ZnO, b) 3AgZnO y c) 5AgZnO.

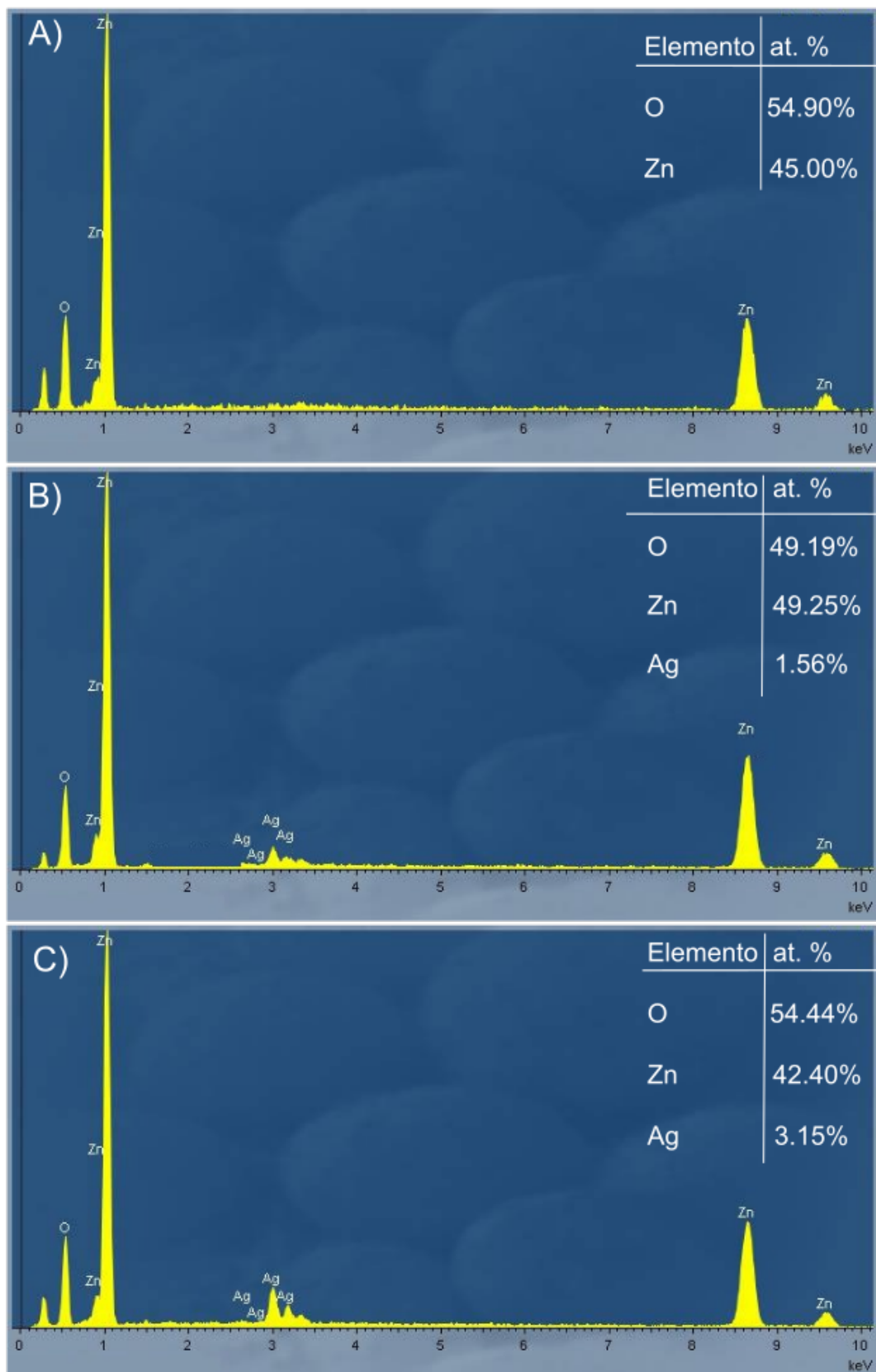


Figura 20: EDS de a) ZnO, b) 3AgZnO y c) 5AgZnO.

## 5.5. Prueba de degradación del azul de metileno

El azul de metileno es un colorante sintético que se utiliza ampliamente para pintar papel, lana, seda y algodón [101]. Tiene un color característico, como su nombre lo indica, azul, presenta una longitud de onda máxima de absorción de 664 nm [102]. El riego de aguas no tratadas que contienen azul de metileno puede causar daños a la salud por lo que es importante su degradación. Por ello, se usó el azul de metileno para medir la actividad fotocatalítica de las nanopartículas. En la figura 21 se muestra el resultado de medir la absorbancia del agua mezclada con el catalizador ZnO y el colorante. Se observa un pico máximo de absorción correspondiente a 664 nm, valor característico del azul de metileno. Conforme avanza el tiempo se observa una disminución en la intensidad de los picos, en los primeros 10 min hay una disminución del 12.8 %, a los 90 min disminuye al 78.5 %, al tiempo final ha disminuido al 90.9 %, esto indica la degradación del colorante, el color azul característico va disminuyendo con el tiempo.

La figura 22 corresponde a las nanopartículas dopadas al 3 % (3AgZnO). En este espectro, el pico máximo de absorción es nuevamente de 664 nm, correspondiente al azul de metileno. Conforme avanza el tiempo la intensidad va disminuyendo pasando de 16.6 % a 96.4 % de los 10 min a 180 min respectivamente. La disminución en la presencia del colorante es mayor desde un inicio. Este aumento en el porcentaje degradado representa una mejora significativa en la actividad fotocatalítica. En el caso de 5AgZnO el espectro muestra nuevamente el pico de absorción de 664 nm (figura 23). En el minuto 10 la degradación es del 20.4 %, en el minuto 90 ya ha degradado el 90.4 %, valor cercano al que degradó 0AgZnO pero 90 minutos después, es decir, que las nanopartículas dopadas al 5 % lograron degradar en la mitad de tiempo lo mismo que el ZnO sin presencia de Ag. La mejora en la eficiencia fotocatalítica se puede percibir mejor en la figura 24, donde se grafica la degradación desde los 30 minutos en agitación en oscuridad hasta el tiempo final de 180 min. La gráfica muestra como el material dopado degrada un mayor porcentaje del colorante, además de que en la mitad del tiempo ya degradaron lo que a ZnO le toma 180 min. La mejor degradación se muestra con las nanopartículas 5AgZnO.

Las nanopartículas de ZnO, 3AgZnO y 5AgZnO degradaron el colorante al 90.9 %, 96.4 % y 97.0 %, después de 180 min como se muestra en la tabla 6.

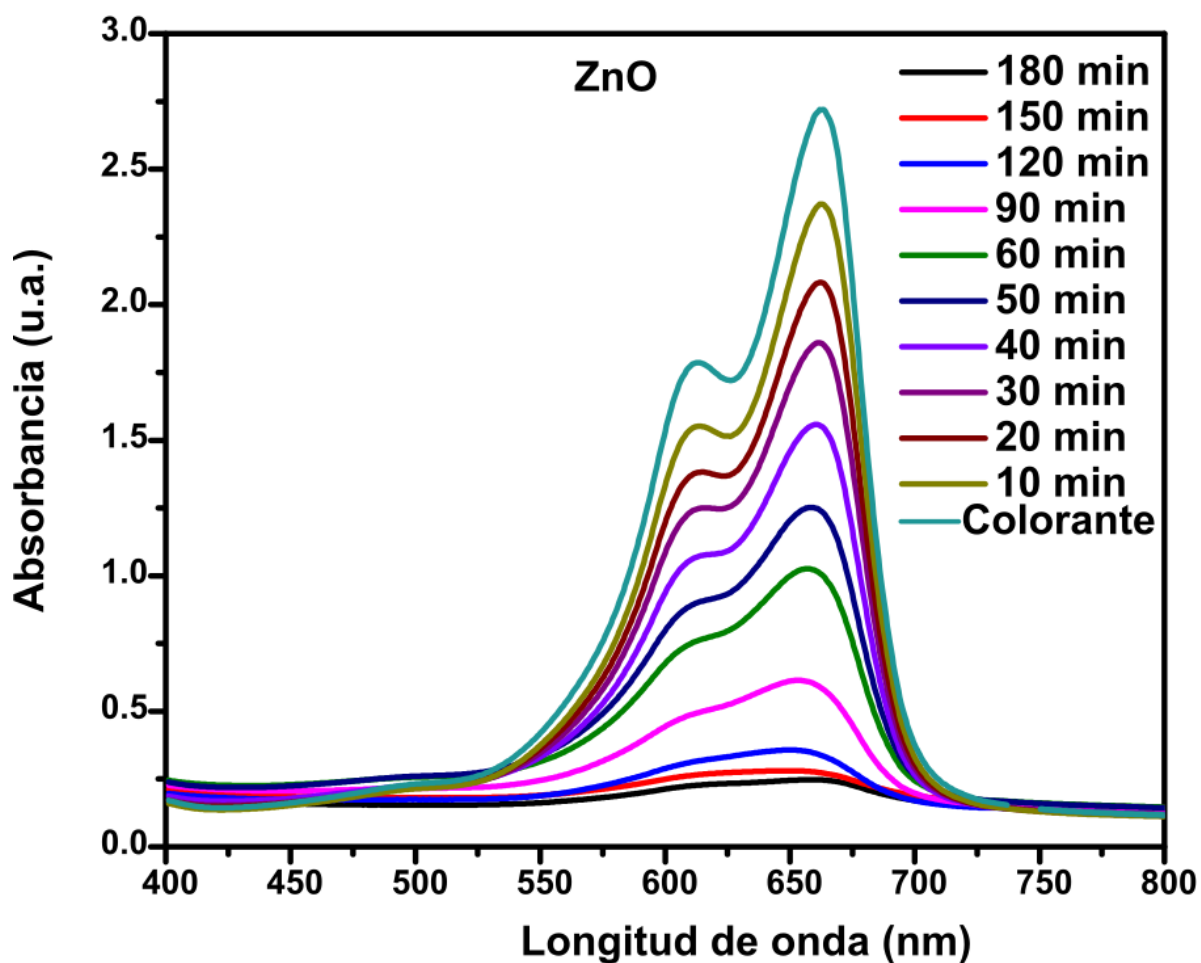


Figura 21: Espectro Uv-Vis de ZnO para la degradación de azul de metileno bajo luz UV.

Tabla 6: Degradación de azul de metileno.

Material	Degradación
ZnO	90.9 %
3AgZnO	96.4 %
5AgZnO	97.0 %

Hay un aumento en el porcentaje degradado del colorante conforme aumenta el porcentaje de plata en las nanopartículas. La mejor degradación se muestra con las nanopartículas 5AgZnO. El dopaje de plata en las nanopartículas de ZnO aumentó la actividad fotocatalítica del 90.9% al 97.0% a los 180 min comprobando que el dopaje sí mejora la actividad fotocatalítica del ZnO. En la tabla 7 se muestra como se agrega Ag al ZnO con porcentajes que van desde 0.5 hasta 30. Si bien cada trabajo tiene un porcentaje óptimo de Ag, se muestra una tendencia de aumento

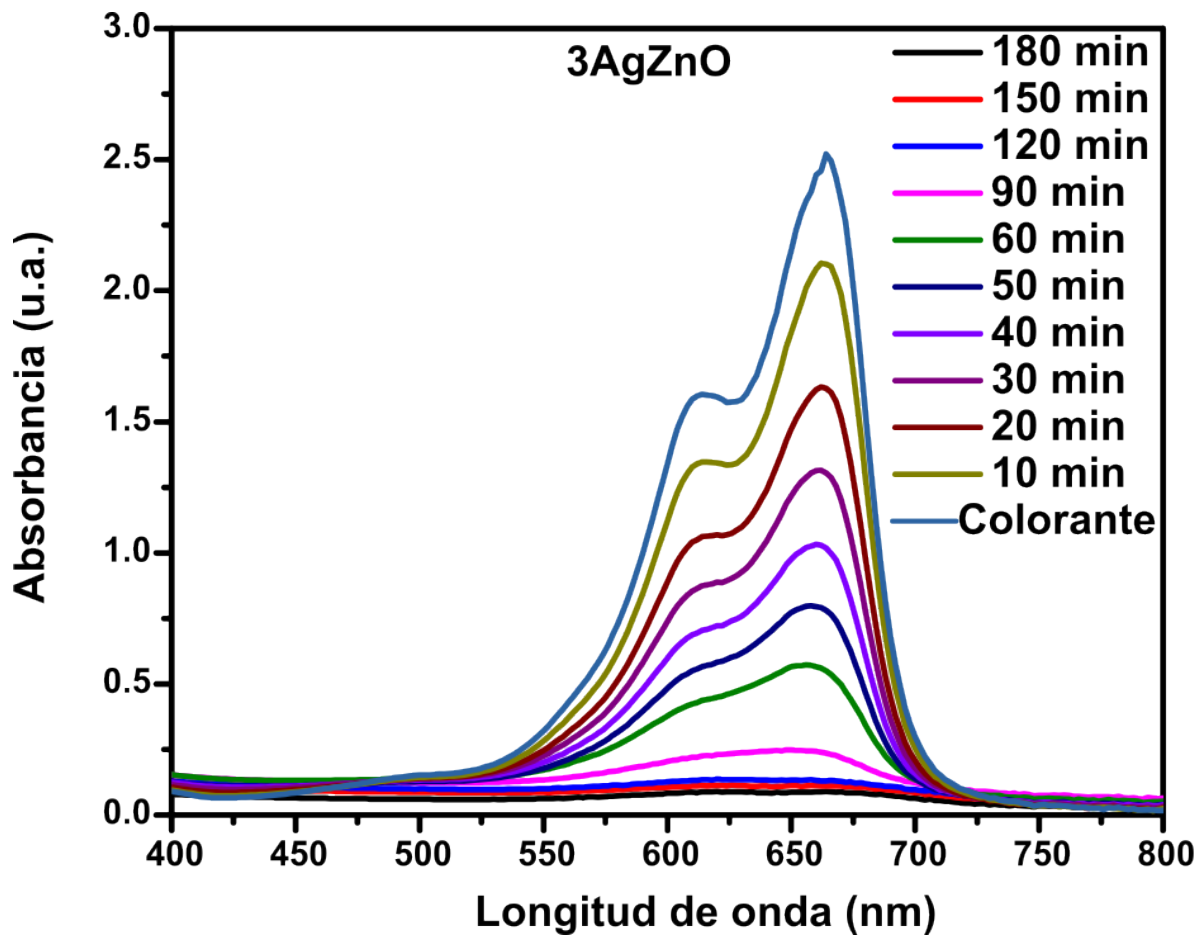


Figura 22: Espectro Uv-Vis de 3AgZnO para la degradación de azul de metileno bajo luz UV.

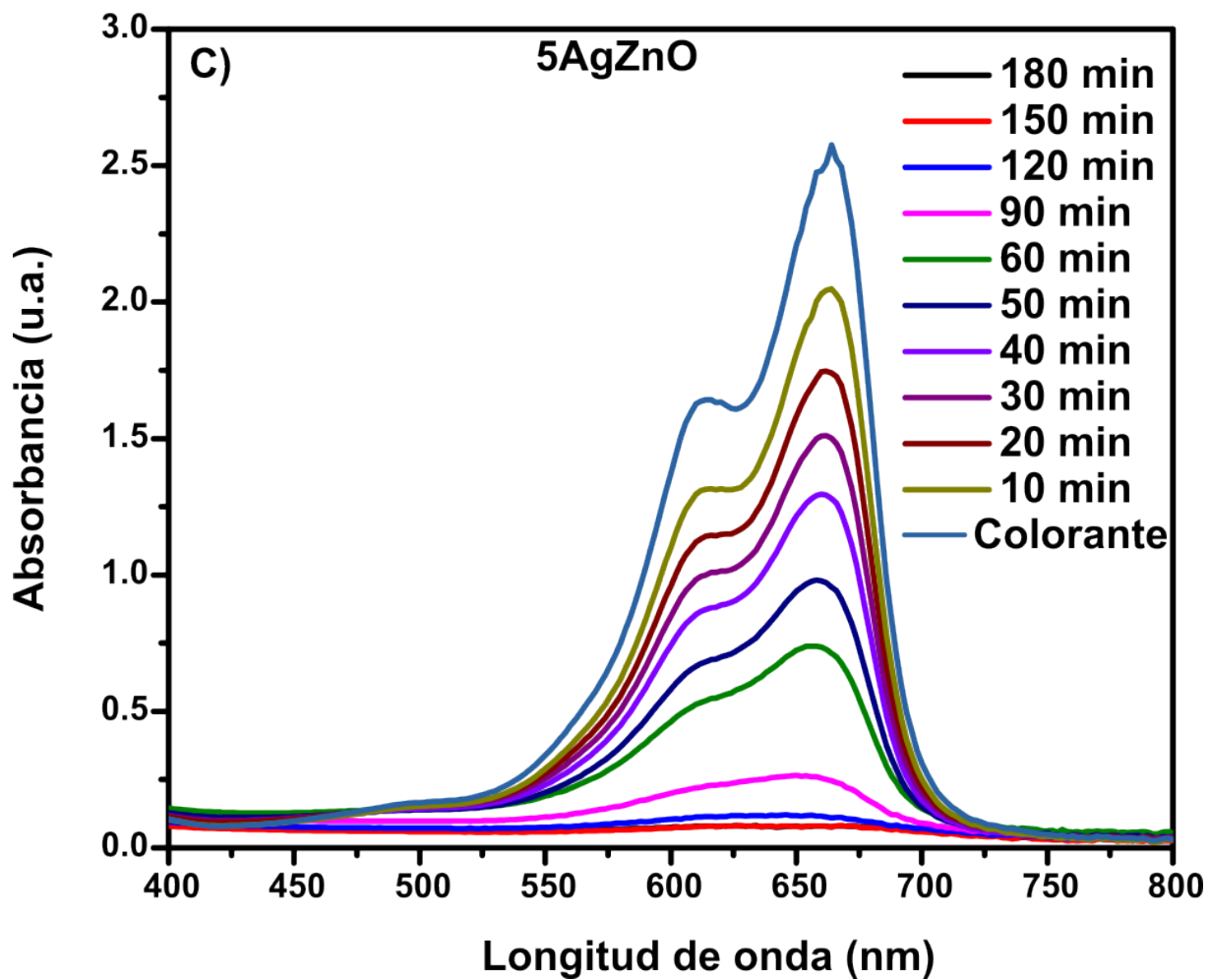


Figura 23: Espectro Uv-Vis de 5AgZnO para la degradación de azul de metileno bajo luz UV.

Tabla 7: Comparación con trabajos previos en la degradación de azul de metileno.

Material	Tiempo	Degradación	Ref.
ZnO	100 min	94.3 %	[103]
ZnO-Ag3		96.5 %	
ZnO-Ag5		97.5 %	
ZnO	240 min	56 %	[104]
ZnO-Ag0.5		58 %	
ZnO-Ag1		83 %	
ZnO-Ag2		92 %	
ZnO-Ag5		62 %	
ZnO-Ag10		60 %	
ZnO-Ag30		55 %	
ZnO	50 min	45 %	[105]
ZnO-Ag3		80 %	
ZnO-Ag5		100 %	
ZnO	210 min	55 %	[106]
ZnO-Ag0.5		83 %	
ZnO-Ag0.1		92 %	
ZnO-Ag0.2		89 %	
ZnO-Ag0.3		78 %	
ZnO-Ag0.4		85 %	
ZnO-Ag0.5		88 %	
ZnO-Ag1	120 min	89 %	[107]
ZnO-Ag3		88 %	
ZnO-Ag5		92 %	
ZnO-Ag10		97 %	
ZnO-Ag20		95 %	
AgZnO	90 min	91 %	[108]
ZnO	240 min	65.7 %	[109]
ZnO-Ag3		82.6 %	
ZnO-Ag5		81.2 %	
ZnO	60 min	53 %	[88]
ZnO-Ag		86 %	
ZnO	180 min	90.93 %	El presente trabajo
3AgZnO		96.43 %	
5AgZnO		97.5 %	

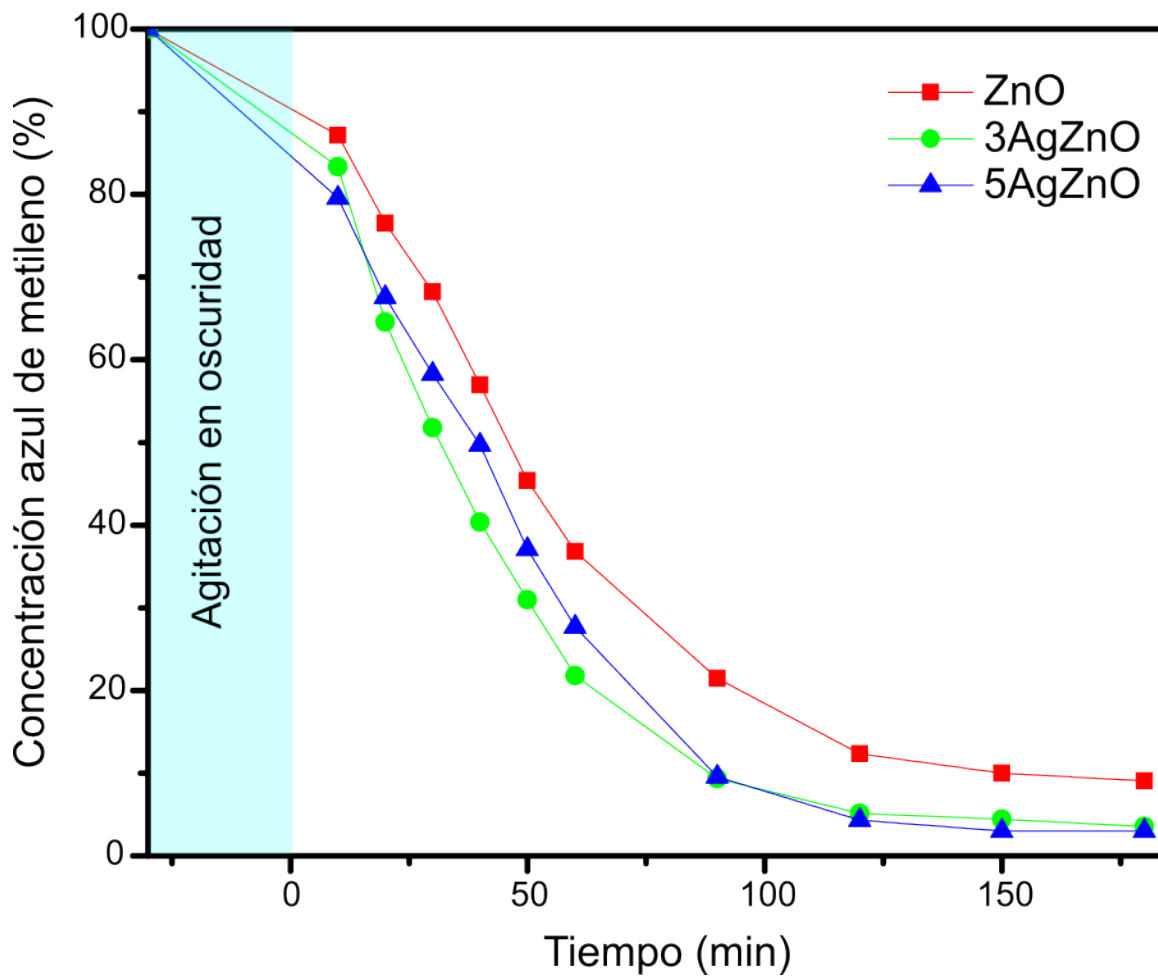


Figura 24: Actividad fotocatalítica de las nanopartículas de ZnO y las nanopartículas de ZnO dopadas con Ag, para la degradación de azul de metileno bajo luz Uv.

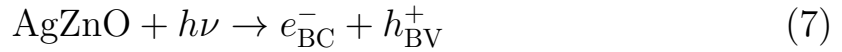
en la degradación con el aumento de la Ag, sin embargo en los trabajos donde experimentaron con más porcentajes se muestra como al agregar grandes cantidades de plata la eficiencia disminuye, esto se puede deber a que el exceso del dopante deforma la red cristalina o que un aglomerado está favoreciendo la recombinación del par hueco-electrón.

Kwon y Kim en 2020 doparon ZnO al 0.3, 0.5, 0.4, 0.5, 0.2 y 0.1 % con Ag, la banda prohibida disminuyó de 3.3 eV a 3.25 eV, su porcentaje óptimo fue del 0.1 %, es el que a su vez presenta una menor banda prohibida, degradó el 92.4 % de MB, mientras que el ZnO degradó 61.8 %, mejorando significativamente la actividad fotocatalítica. Realizaron XPS, encontraron AgO y Ag<sub>2</sub>O, no había presencia de plata metálica Ag<sup>+</sup>, lo que demuestra la formación de los enlaces Ag-O. Debido a las vacancias de oxígeno se mejora la separación del par hueco electrón [106]. Ersöz y Altintas en 2022 doparon ZnO con plata al 1, 2, 3 y 4 %. Hubo una disminución en la banda prohibida de 3.13 eV a 2.75 eV para el ZnO dopado al mayor porcentaje. La degradación del azul de metileno mejoró de 96.78 % a 98.66 %. Coincide que el catalizador más eficiente es el que tiene menor valor en la banda prohibida. Caracterizaron sus muestras por medio de fotoluminiscencia, hay una disminución en la intensidad máxima de emisión de Uv, lo que sugiere una disminución en la tasa de recombinación de los portadores de carga y por lo tanto una mejora en la separación electrón-hueco a lo que le atribuyen la mejora en la degradación [110].

Los resultados obtenidos concuerdan con los reportados previamente en la literatura. Con pequeñas cantidades de plata se mejora significativamente la eficiencia del catalizador, no es necesario agregar grandes cantidades que aumentan el costo, de hecho, queda en evidencia que agregar grandes cantidades de Ag, reduce la actividad fotocatalítica

## 5.6. Mecanismo de degradación del azul de metileno

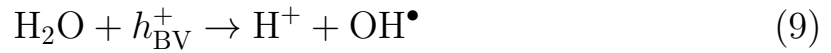
En la figura 25 se ilustra el posible mecanismo de degradación del azul de metileno. Las nanopartículas, promueven electrones de la banda de valencia a la banda de conducción, produciendo un par electrón-hueco formando radicales altamente oxidantes y reductores que interacción con la molécula de azul de metileno, produciendo H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> y residuos de la molécula [111], [112]. Las nanopartículas al ser irradiadas con una fuente de energía igual o mayor a su banda prohibida, permiten que los electrones de la banda de valencia (BV) del ZnO absorban energía para saltar a la banda de conducción (BC), generando un par electrón-hueco (e<sup>-</sup>/h<sup>+</sup>):



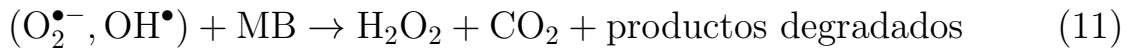
Los electrones en la banda de conducción ( $e^-$ ) reaccionan con el oxígeno molecular ( $\text{O}_2$ ) en el medio para formar radicales superóxido ( $\text{O}_2^{\bullet-}$ ):



El hueco ( $h^+$ ) en la banda de valencia reacciona con moléculas de agua ( $\text{H}_2\text{O}$ ) adsorbidas en la superficie del ZnO e iones hidroxilo ( $\text{OH}^-$ ) para formar radicales hidroxilo ( $\text{OH}^\bullet$ ):



Las especies reactivas de oxígeno (ROS, por sus siglas en inglés) reaccionan con el azul de metileno (MB), rompiendo los enlaces de su estructura orgánica y generando compuestos intermedios más simples, además de  $\text{H}_2\text{O}_2$  y  $\text{CO}_2$ :



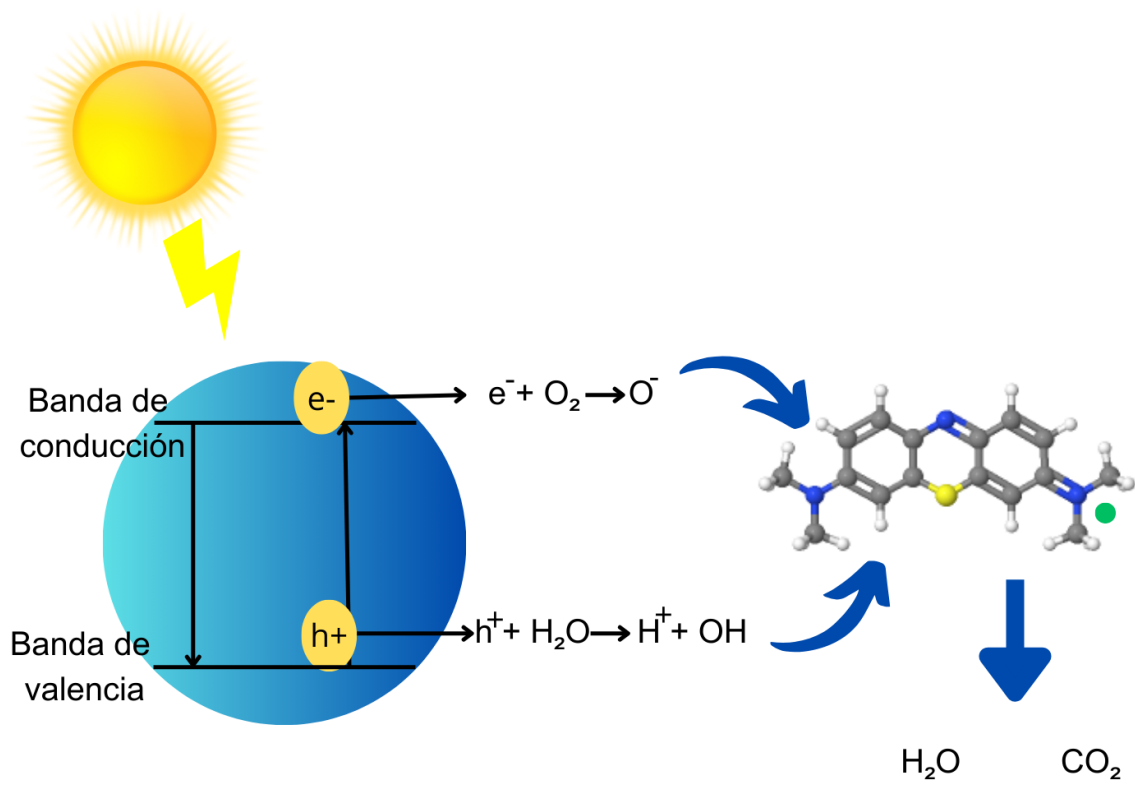


Figura 25: Posible mecanismo de degradación del azul de metileno.

# Capítulo 6

## Conclusiones

Las nanopartículas de ZnO y ZnO dopadas con Ag fueron sintetizadas exitosamente, utilizando como agente reductor y estabilizante el extracto de raíz de *Cylindropuntia cholla*. La síntesis verde presentada en este trabajo elimina exitosamente el uso de agentes químicos adicionales a las sales precursoras.

Con la caracterización de espectroscopia UV-vis se calculó la banda prohibida, donde hubo una disminución de 2.74 eV a 2.47 eV, al dopar el material, se disminuye la banda prohibida, se necesita menor energía para la promoción de los electrones de la banda de valencia a la banda de conducción, abriendo paso a futuras investigaciones en las que se estudie la degradación de colorantes bajo luz visible.

En los espectros de FT-IR se corroboró la presencia de enlaces correspondientes a grupos funcionales de los fitoquímicos que pueden servir como agentes estabilizantes y reductores.

La difracción por rayos X mostró picos característicos correspondientes a la estructura cristalina de ZnO hexagonal wurtzita, además de picos de Ag. Demostrando que se conserva la estructura con un leve corrimiento de los picos de ZnO. El aumento del tamaño de cristalito y el corrimiento de los picos demuestran los cambios en la red debido a la presencia de Ag.

Las micrografías obtenidas por SEM muestran un cambio en la morfología al hacer el dopaje. EDS mostró la presencia de Ag en pequeñas cantidades comparadas a la composición total del material.

Las caracterizaciones en conjunto, ayudan a concluir que la plata se incorporó exitosamente al ZnO, modificando sus propiedades ópticas como

la banda prohibida, propiedades físicas como la morfología y tamaño del cristalito, y propiedades químicas como la aparición de los enlaces de Ag-O.

La degradación del azul de metileno se realizó exitosamente, siendo la dopada con plata al 5% la que presentó mejores resultados. Pasando de una degradación del 90.93% al 97.02%. El ZnO, es un buen fotocatalizador, sin embargo el dopar mejoró sus propiedades, dando como resultado una mayor eficiencia en la degradación del azul de metileno.

El método de síntesis verde de ZnO empleando *Cylindropuntia cholla* demostró su potencial a través del conjunto de resultados obtenidos, es un método sostenible y eficiente. La incorporación de Ag en ZnO mejoró su actividad fotocatalítica, utilizando solo un pequeño porcentaje (5%). El uso de una síntesis económica, además de unas nanopartículas mejoradas mediante el dopaje sientan la base para futuras investigaciones donde escalen el método y sea aplicado en industrias para el tratamiento de aguas residuales.

# Referencias

- [1] P. Babuji, S. Thirumalaisamy, K. Duraisamy, and G. Periyasamy, “Human health risks due to exposure to water pollution: A review,” *Water*, vol. 15, no. 14, p. 2532, 2023.
- [2] A. Rafiq, M. Ikram, S. Ali, F. Niaz, M. Khan, Q. Khan, and M. Maqbool, “Photocatalytic degradation of dyes using semiconductor photocatalysts to clean industrial water pollution,” *Journal Of Industrial And Engineering Chemistry*, vol. 97, pp. 111–128, 2021.
- [3] T. Islam, M. 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,” *Environmental Science And Pollution Research*, vol. 30, no. 4, pp. 9207–9242, 2022.
- [4] Secretaría de Salud, “NOM-127-SSA1-2021. Agua para uso y consumo humano. Límites permisibles de la calidad del agua,” [https://www.dof.gob.mx/nota\\_detalle.php?codigo=5650705&fecha=22/03/2022](https://www.dof.gob.mx/nota_detalle.php?codigo=5650705&fecha=22/03/2022), 2022, Publicado en el Diario Oficial de la Federación, 2 de mayo de 2022.
- [5] S. N. de Información Ambiental y de Recursos Naturales, “Gestión de recursos hídricos,” s.f. [Online]. Available: [https://apps1.semarnat.gob.mx:8443/dgeia/indicadores\\_ilac18/indicadores/02\\_gestion/2.4.1.1.html](https://apps1.semarnat.gob.mx:8443/dgeia/indicadores_ilac18/indicadores/02_gestion/2.4.1.1.html)
- [6] Naciones Unidas. (2024) Agua limpia y saneamiento – objetivo de desarrollo sostenible 6. Consultado el 28 de abril de 2025. [Online]. Available: <https://www.un.org/sustainabledevelopment/es/water-and-sanitation/>
- [7] S. Vasantharaj, S. Sathiyavimal, P. Senthilkumar, V. Kalpana, G. Rajalakshmi, M. Alsehli, A. Elfasakhany, and A. Pugazhendhi, “Enhanced photocatalytic degradation of water pollutants using bio-green synthesis of zinc oxide nanoparticles (ZnO nps),” *Journal Of Environmental Chemical Engineering*, vol. 9, no. 4, p. 105772, 2021.

- [8] S. Ying, Z. Guan, P. C. Ofoegbu, P. Clubb, C. Rico, F. He, and J. Hong, “Green synthesis of nanoparticles: Current developments and limitations,” *Environmental Technology & Innovation*, vol. 26, p. 102336, 2022.
- [9] Grand View Research, “Green technology & sustainability market size, share & trends analysis report,” 2024, accessed: 2025-04-28. [Online]. Available: <https://www.grandviewresearch.com/industry-analysis/green-technology-sustainability-market-report>
- [10] A. Fujishima and K. Honda, “Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode,” *Nature*, vol. 238, no. 5358, pp. 37–38, Jul. 1972. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1038/238037a0>
- [11] Y. W. Getahun, J. L. Gardea-Torresdey, F. Manciu, X. Li, and A. A. El-Gendy, “Green synthesized superparamagnetic iron oxide nanoparticles for water treatment with alternative recyclability,” *Journal Of Molecular Liquids*, vol. 356, p. 118983, 2022.
- [12] P. Kalakonda, A. Bashitangu, P. Mandal, S. Jowhar Khanam, M. Banovath, I. Hasan, and B. Bhaskar Podila, “Sustainable solutions for clean water: Green synthesized Cu-Ag-Bimetallic nanoparticles based nano catalyst,” *Materials Science and Engineering: B*, vol. 301, p. 117147, 2024.
- [13] M. Rani, Keshu, and U. Shanker, “Efficient visible light photocatalytic organic colorants elimination performance induced by biosynthesized titanium dioxide coupled cadmium sulfide nanostructures,” *International Journal of Environmental Science and Technology*, vol. 20, no. 5, pp. 5491–5508, 2023.
- [14] P. Chelliah, S. M. Wabaidur, H. P. Sharma, M. J. Jweeg, H. S. Majdi, M. M. R. AL. Kubaisy, A. Iqbal, and W.-C. Lai, “Green synthesis and characterizations of cobalt oxide nanoparticles and their coherent photocatalytic and antibacterial investigations,” *Water (Switzerland)*, vol. 15, no. 5, p. 910, 2023.
- [15] E. A. Alzahrani, A. Nabi, M. R. Kamli, S. M. Albukhari, S. A. Althabaiti, S. A. Al-Harbi, I. Khan, and M. A. Malik, “Facile green synthesis of ZnO nps and plasmonic Ag-supported ZnO nanocomposite for photocatalytic degradation of methylene blue,” *Water*, vol. 15, no. 3, p. 384, 2023.

- [16] Vipin, M. Rani, and U. Shanker, "Green synthesis of N-doped ZnS@Zeolite nanocomposite for the effective degradation of rose bengal dye and 4-chlorophenol," *Biomass Conversion and Biorefinery*, 2023.
- [17] S. D. Roy, K. C. Das, and S. S. Dhar, "Facile synthesis of CuO-Ag<sub>2</sub>O hybrid metal oxide composite using *Carica Papaya*, cocooning with hydroxyapatite, and photocatalytic degradation of organic dyes," *Materials Science And Engineering. B, Solid-state Materials For Advanced Technology*, vol. 303, no. mayo, p. 117331, 2024.
- [18] H. Kaur, J. Singh, P. Rani, N. Kaur, S. Kumar, and M. Rawat, "A novel and one-pot synthesis of *Punica Granatum* mediated copper oxide having flower-like morphology as an efficient visible-light driven photocatalyst for degradation of textile dyes in waste water," *Journal Of Molecular Liquids*, vol. 355, no. junio, p. 118966, 2022.
- [19] S. Altaf, R. Zafar, W. Q. Zaman, S. Ahmad, K. Yaqoob, A. Syed, A. J. Khan, M. A. Malik, and M. Arshad, "Removal of levofloxacin from aqueous solution by green synthesized magnetite (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) nanoparticles using *Moringa olifera*: Kinetics and reaction mechanism analysis," *Ecotoxicology and Environmental Safety*, vol. 226, p. 112826, 2021.
- [20] Z. Lin, X. Weng, G. Owens, and Z. Chen, "Simultaneous removal of Pb(II) and rifampicin from wastewater by iron nanoparticles synthesized by a tea extract," *Journal of Cleaner Production*, vol. 242, p. 118476, 2020.
- [21] M. Roopa, S. Thirumala, S. Kallimani, B. Manohara, and S. Basavarajaiah, "Green synthesis of nanoparticles for enhanced wastewater treatment and other applications: A review and future perspectives," *Next Materials*, vol. 8, p. 100664, 2025. [Online]. Available: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2949822825001820>
- [22] S. M. Abegunde, M. A. Adebayo, and E. F. Olasehinde, "Green synthesis of ZnO nanoparticles and its application for methyl green dye adsorption," *Green Energy and Resources*, vol. 2, no. 2, p. 100073, 2024. [Online]. Available: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2949720524000274>
- [23] J. P. Shubha, K. Kavalli, S. F. Adil, M. E. Assal, M. R. Hatshan, and N. Dubasi, "Facile green synthesis of semiconductive ZnO

- nanoparticles for photocatalytic degradation of dyes from the textile industry: A kinetic approach,” *Journal of King Saud University - Science*, vol. 34, no. 5, p. 102047, 2022. [Online]. Available: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1018364722002282>
- [24] M. Rani, Keshu, S. N. Pandey, Rishabh, S. Sharma, and U. Shanker, “Sunlight assisted highly efficient photocatalytic remediation of organic pollutants by green biosynthesized ZnO@WO<sub>3</sub> nanocomposite,” *Journal Of Photochemistry And Photobiology. A, Chemistry*, vol. 446, p. 115160, 2024.
- [25] Y. Gündoğdu, S. Dursun, S. Yiğit Gezgin, and H. Kiliç, “Femtosecond laser-induced production of ZnO@Ag nanocomposites for an improvement in photocatalytic efficiency in the degradation of organic pollutants,” *Optics and Laser Technology*, vol. 170, p. 110291, 2024.
- [26] E. A. Alzahrani, A. Nabi, M. R. Kamli, S. M. Albukhari, S. A. Althabaiti, S. A. Al-Harbi, I. Khan, and M. A. Malik, “Facile green synthesis of ZnO nps and plasmonic Ag-supported ZnO nanocomposite for photocatalytic degradation of methylene blue,” *Water (Switzerland)*, vol. 15, no. 3, p. 384, 2023.
- [27] J. López, A. Rey, J. F. García-Araya, and P. M. Álvarez, “Green synthesis of magnetite-based catalysts for solar-assisted catalytic wet peroxide oxidation,” *Catalysts*, vol. 12, no. 3, p. 271, 2022.
- [28] Y. Y. Chan, Y. L. Pang, S. Lim, W. C. Chong, and S. H. Shuit, “Plant-mediated synthesis of silver-doped ZnO nanoparticles with high sonocatalytic activity: Sonocatalytic behavior, kinetic and thermodynamic study,” *Environmental Science and Pollution Research*, 2022.
- [29] M. Rani, Keshu, and U. Shanker, “Efficient degradation of organic pollutants by novel titanium dioxide coupled bismuth oxide nanocomposite: Green synthesis, kinetics and photoactivity,” *Journal of Environmental Management*, vol. 300, p. 113777, 2021.
- [30] S. Shad, N. Bashir, M.-F. Belinga-Desaunay Nault, and I. Lynch, “Incorporation of biogenic zinc nanoparticles into a polymeric membrane: Impact on the capture of organic herbicides,” *Cleaner Engineering and Technology*, vol. 5, p. 100339, 2021.

- [31] C. Yu, J. Tang, F. Liu, and Y. Chen, “Green synthesized nanosilver-biochar photocatalyst for persulfate activation under visible-light illumination,” *Chemosphere*, vol. 284, p. 131237, 2021.
- [32] N. Kobylinska, D. Klymchuk, A. Shakhovskiy, O. Khainakova, Y. Ratushnyak, V. Duplij, and N. Matvieieva, “Biosynthesis of magnetite and cobalt ferrite nanoparticles using extracts of “hairy” roots: preparation, characterization, estimation for environmental remediation and biological application,” *RSC Advances*, vol. 11, no. 43, pp. 26 974–26 987, 2021.
- [33] F. H. Abdullah, N. H. H. Abu Bakar, and M. Abu Bakar, “Comparative study of chemically synthesized and low temperature bio-inspired musa acuminata peel extract mediated zinc oxide nanoparticles for enhanced visible-photocatalytic degradation of organic contaminants in wastewater treatment,” *Journal of Hazardous Materials*, vol. 406, p. 124779, 2021.
- [34] Z. Bodaghi, F. Pakpour, and D. Ghanbari, “Carbon@CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>@Ag and hollow CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>@Ag nanocomposite: green synthesis of a photocatalyst and magnetic adsorbent for antibiotic removal from aqueous solutions,” *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, vol. 31, no. 21, pp. 19 025–19 035, 2020.
- [35] K. Rong, J. Wang, Z. Zhang, and J. Zhang, “Green synthesis of iron nanoparticles using korla fragrant pear peel extracts for the removal of aqueous Cr(VI),” *Ecological Engineering*, vol. 149, p. 105793, 2020.
- [36] C. Chankaew, W. Tapala, K. Grudpan, and A. Rujiwatra, “Microwave synthesis of ZnO nanoparticles using longan seeds biowaste and their efficiencies in photocatalytic decolorization of organic dyes,” *Environmental Science and Pollution Research*, vol. 26, no. 17, pp. 17 548–17 554, 2019.
- [37] S. Zinatloo-Ajabshir, M. S. Morassaei, and M. Salavati-Niasari, “Facile synthesis of Nd<sub>2</sub>Sn<sub>2</sub>O<sub>7</sub>-SnO<sub>2</sub> nanostructures by novel and environment-friendly approach for the photodegradation and removal of organic pollutants in water,” *Journal of Environmental Management*, vol. 233, pp. 107–119, 2019.
- [38] M. Ismail, M. I. Khan, S. B. Khan, M. A. Khan, K. Akhtar, and A. M. Asiri, “Green synthesis of plant supported Cu–Ag and Cu–Ni bimetallic nanoparticles in the reduction of nitrophenols and organic

- dyes for water treatment,” *Journal of Molecular Liquids*, vol. 260, pp. 78–91, 2018.
- [39] T. Sansenya, N. Masri, T. Chankhanittha, T. Senasu, J. Piriyanon, S. Mukdasai, and S. Nanan, “Hydrothermal synthesis of ZnO photocatalyst for detoxification of anionic azo dyes and antibiotic,” *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 160, p. 110353, 2022. [Online]. Available: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022369721004194>
- [40] M. Saqib, S. ur Rahman, S. Ali, S. A. Khan, B. Ismail, and A. M. Khan, “Comparative studies of “3d” transition metals (Co, Mn, Ni) doped ZnO nanoparticles for visible light degradation of methylene blue,” *Materials Today Communications*, vol. 37, p. 107335, 2023. [Online]. Available: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2352492823020263>
- [41] F. Khammar, S. Boukerche, S. Djaber, A. Boubli, A. Messabhia, A. Gharbi, H. Ferkous, C. V. Gomez, S. Bellucci, M. Albrahim, M. Alam, and Y. Benguerba, “Synthesis, characterization, and photocatalytic efficiency of Mg-doped ZnO nanoparticles for basic fuchsin dye degradation: Experimental and theoretical insights,” *Inorganic Chemistry Communications*, vol. 176, p. 114274, 2025. [Online]. Available: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1387700325003909>
- [42] M. Elahian, N. Ahmadi, A. A. Heidari, N. Mengelizadeh, and D. Balarak, “Preparation of a polyaniline-supported Ce-Ag-doped ZnO nanocomposite for efficient photocatalytic degradation of acid blue 113 dye,” *Results in Engineering*, vol. 25, p. 103824, 2025. [Online]. Available: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S259012302402067X>
- [43] M. Al Huwayz, A. Tahir, S. Alomairy, N. ul Ain, Z. Alrowaili, M. Al-Buriahi, M. N. Khan, M. Anwar, and M. I. Din, “Harnessing the interfacial charge transfer in Mn-doped - Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>@ZnO heterojunction for broad spectrum photocatalytic degradation of organic dyes,” *Optical Materials*, vol. 157, p. 116348, 2024. [Online]. Available: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925346724015313>
- [44] P. Agale, V. Salve, S. Mardikar, S. Patange, and P. More, “Synthesis and characterization of hierarchical Sr-doped ZnO hexagonal

- nanodisks as an efficient photocatalyst for the degradation of methylene blue dye under sunlight irradiation,” *Applied Surface Science*, vol. 672, p. 160795, 2024. [Online]. Available: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0169433224015083>
- [45] S. Selvaraj, D. S. Patrick, V. Manikandan, G. A. Vangari, M. K. Mohan, and M. Navaneethan, “Synergistic effects of La-doping on ZnO nanostructured photocatalysts for enhanced MB dye degradation,” *Surfaces and Interfaces*, vol. 51, p. 104538, 2024. [Online]. Available: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2468023024006953>
- [46] N. Mohan, A. Arulraj, R. Mangalaraja, R. Anitha, and V. Vijayalakshmi, “Investigating the effect of nickel concentration on the photocatalytic activity of ZnO photocatalysts for methylene blue dye degradation prepared via facile green synthesis method,” *Desalination and Water Treatment*, vol. 320, p. 100802, 2024. [Online]. Available: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S194439862420312X>
- [47] K. Vallarasu, S. Dinesh, M. Nantha kumar, D. Mithun, R. Anitha, and V. Vijayalakshmi, “ZnO heterojunction photocatalysts prepared via facile green synthesis process attaining improved photocatalytic function for degradation of methylene blue dye,” *Desalination and Water Treatment*, vol. 318, p. 100391, 2024. [Online]. Available: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1944398624004247>
- [48] A. Raza, M. Shoeb, F. Mashkoo, S. Rahaman, M. Mobin, C. Jeong, M. Yusuf Ansari, and A. Ahmad, “*Phoenix dactylifera* mediated green synthesis of Mn doped ZnO nanoparticles and its adsorption performance for methyl orange dye removal: A comparative study,” *Materials Chemistry and Physics*, vol. 286, p. 126173, 2022. [Online]. Available: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0254058422004795>
- [49] A. F. Abdulrahman, A. N. Abdulqodus, and M. A. Almessiere, “Biosynthesis of Al-doped ZnO nanoparticles with different Al doping ratio for methylene orange dye degradation activity,” *Ceramics International*, vol. 49, no. 22, pp. 34 920–34 936, 2023.
- [50] S. M. Sajjadi and G. Hossinzadeh, “Textile dyes removing from the wastewater by green synthesized Cu-doped ZnO photocatalysts un-

- der the simulated sunlight illumination,” *Ceramics International*, 2024.
- [51] Y. Guo, X. Fu, R. Liu, M. Chu, and W. Tian, “Efficient green photocatalyst of Ag/ZnO nanoparticles for methylene blue photodegradation,” *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, vol. 33, no. 5, pp. 2716–2728, 2022.
- [52] N. M. Hosny, I. Gomaa, and M. G. Elmahgary, “Adsorption of polluted dyes from water by transition metal oxides: A review,” *Applied Surface Science Advances*, vol. 15, p. 100395, 2023. [Online]. Available: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2666523923000302>
- [53] S. Radoor, J. Karayil, A. Jayakumar, and S. Siengchin, “Efficient removal of dyes, heavy metals and oil-water from wastewater using electrospun nanofiber membranes: A review,” *Journal of Water Process Engineering*, vol. 59, p. 104983, 2024. [Online]. Available: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2214714424002150>
- [54] M. N. Ahmad, M. N. Anjum, A. Ali, R. Ijaz, S. Iqbal, R. Al-Salahi, H. A. Abuelizz, and C. Delattre, “Water pollution remediation: Synthesis, characterization and adsorption studies of poly(o-anisidine)/MWCNTs nanocomposite for the elimination of direct yellow 26 dye,” *Kuwait Journal of Science*, vol. 52, no. 2, p. 100368, 2025. [Online]. Available: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2307410825000124>
- [55] Q. Liu, “Pollution and treatment of dye waste-water,” *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, vol. 514, no. 5, p. 052001, may 2020. [Online]. Available: <https://dx.doi.org/10.1088/1755-1315/514/5/052001>
- [56] R. Kumar, R. Singh, R. Sharma, and R. Singh, “Biofabricated silver nanoparticles and nanocomposites as green catalysts for dye degradation: A review,” *ChemistrySelect*, vol. 6, no. 33, pp. 8664–8681, 2021.
- [57] I. Khan, K. Saeed, I. Zekker, B. Zhang, A. H. Hendi, A. Ahmad, S. Ahmad, N. Zada, H. Ahmad, L. A. Shah, T. Shah, and I. Khan, “Review on methylene blue: Its properties, uses, toxicity and photodegradation,” *Water*, vol. 14, no. 2, 2022. [Online]. Available: <https://www.mdpi.com/2073-4441/14/2/242>

- [58] Nishu and S. Kumar, "Smart and innovative nanotechnology applications for water purification," *Hybrid Advances*, vol. 3, p. 100044, 2023.
- [59] S. Saallah and W. Lenggoro, "Nanoparticles carrying biological molecules: Recent advances and applications," *KONA Powder and Particle Journal*, vol. 2018, 02 2018.
- [60] Y. Khan, H. Sadia, S. Z. Ali Shah, M. N. Khan, A. A. Shah, N. Ullah, M. F. Ullah, H. Bibi, O. T. Bafakeeh, N. B. Khedher, S. M. Eldin, B. M. Fadhl, and M. I. Khan, "Classification, synthetic, and characterization approaches to nanoparticles, and their applications in various fields of nanotechnology: A review," *Catalysts*, vol. 12, no. 11, 2022. [Online]. Available: <https://www.mdpi.com/2073-4344/12/11/1386>
- [61] S. S. Salem, E. N. Hammad, A. A. Mohamed, and W. El-Dougdoug, "A comprehensive review of nanomaterials: Types, synthesis, characterization, and applications," *Biointerface Res. Appl. Chem*, vol. 13, no. 1, p. 41, 2022.
- [62] N. Abid, A. M. Khan, S. Shujait, K. Chaudhary, M. Ikram, M. Imran, J. Haider, M. Khan, Q. Khan, and M. Maqbool, "Synthesis of nanomaterials using various top-down and bottom-up approaches, influencing factors, advantages, and disadvantages: A review," *Advances in Colloid and Interface Science*, vol. 300, p. 102597, 2022. [Online]. Available: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0001868621002384>
- [63] R. A. Banjara, A. Kumar, R. K. Aneshwari, M. L. Satnami, and S. Sinha, "A comparative analysis of chemical vs green synthesis of nanoparticles and their various applications," *Environmental Nanotechnology, Monitoring Management*, vol. 22, p. 100988, 2024. [Online]. Available: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S221515322400076X>
- [64] Nishu and S. Kumar, "Smart and innovative nanotechnology applications for water purification," *Hybrid Advances*, vol. 3, p. 100044, 2023. [Online]. Available: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2773207X23000271>
- [65] N. Puri and A. Gupta, "Water remediation using titanium and zinc oxide nanomaterials through disinfection and photo catalysis

- process: A review,” *Environmental Research*, vol. 227, p. 115786, 2023. [Online]. Available: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0013935123005789>
- [66] G. G. Njema and J. K. Kibet, “A review of novel materials for nano-photocatalytic and optoelectronic applications: Recent perspectives, water splitting and environmental remediation,” *Progress in Engineering Science*, vol. 1, no. 4, p. 100018, 2024. [Online]. Available: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2950425224000185>
- [67] H. Wang, X. Li, X. Zhao, C. Li, X. Song, P. Zhang, P. Huo, and X. Li, “A review on heterogeneous photocatalysis for environmental remediation: From semiconductors to modification strategies,” *Chinese Journal of Catalysis*, vol. 43, no. 2, pp. 178–214, 2022. [Online]. Available: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1872206721639104>
- [68] N. Hossain, M. H. Mobarak, M. A. Mimona, M. A. Islam, A. Hossain, F. T. Zohura, and M. A. Chowdhury, “Advances and significances of nanoparticles in semiconductor applications – a review,” *Results in Engineering*, vol. 19, p. 101347, 2023. [Online]. Available: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2590123023004747>
- [69] J. A. Oyetade, S. W. Van Hulle, R. L. Machunda, and A. Hilonga, “Development of photocatalytic semiconductors and nanocomposites with excellent optoelectronic and electrochemical properties for dye effluent remediation -a review,” *Materials Science in Semiconductor Processing*, vol. 184, p. 108821, 2024. [Online]. Available: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1369800124007170>
- [70] S. V. Gudkov, D. E. Burmistrov, D. A. Serov, M. B. Rebezov, A. A. Semenova, and A. B. Lisitsyn, “A mini review of antibacterial properties of ZnO nanoparticles,” *Frontiers in Physics*, vol. 9, p. 641481, 2021.
- [71] D. K. Sharma, S. Shukla, K. K. Sharma, and V. Kumar, “A review on ZnO: Fundamental properties and applications,” *Materials Today: Proceedings*, vol. 49, pp. 3028–3035, 2022, national Conference on Functional Materials: Emerging Technologies and Applications in Materials Science. [Online]. Available: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2214785320378445>

- [72] F. Sanakousar, C. Vidyasagar, V. Jiménez-Pérez, and K. Prakash, “Recent progress on visible-light-driven metal and non-metal doped ZnO nanostructures for photocatalytic degradation of organic pollutants,” *Materials Science in Semiconductor Processing*, vol. 140, p. 106390, 2022. [Online]. Available: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S136980012100723X>
- [73] O. Muktaridha, M. Adlim, S. Suhendrayatna, and I. Ismail, “Progress of 3d metal-doped zinc oxide nanoparticles and the photocatalytic properties,” *Arabian Journal of Chemistry*, vol. 14, no. 6, p. 103175, 2021. [Online]. Available: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1878535221001908>
- [74] V. Amrute, N. Monika, K. K. Supin, M. Vasundhara, and A. Chanda, “Observation of excellent photocatalytic and antibacterial activity of Ag doped ZnO nanoparticles,” *RSC Advances*, vol. 14, no. 45, pp. 32 786–32 801, 2024.
- [75] C. Hano and B. H. Abbasi, “Plant-based green synthesis of nanoparticles: Production, characterization and applications,” *Biomolecules*, vol. 12, no. 1, 2022. [Online]. Available: <https://www.mdpi.com/2218-273X/12/1/31>
- [76] R. Saxena, S. Kotnala, S. Bhatt, M. Uniyal, B. Rawat, P. Negi, and M. K. Riyal, “A review on green synthesis of nanoparticles toward sustainable environment,” *Sustainable Chemistry for Climate Action*, vol. 6, p. 100071, 2025. [Online]. Available: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2772826925000161>
- [77] J. Martínez, J. F. Cortés, and R. Miranda, “Green chemistry metrics, a review,” *Processes*, vol. 10, no. 7, 2022. [Online]. Available: <https://www.mdpi.com/2227-9717/10/7/1274>
- [78] S. Vijayaram, H. Razafindralambo, Y.-Z. Sun, S. Vasantharaj, H. Ghafarifarsani, S. H. Hoseinifar, and M. Raeeszadeh, “Applications of green synthesized metal nanoparticles — a review,” *Biological Trace Element Research*, vol. 202, no. 1, pp. 360–386, 2024. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1007/s12011-023-03645-9>
- [79] S. Vanga and S. R. Satla, “A review on green synthesis, characterization and applications of plant mediated metal nanoparticles,” *Next Research*, vol. 2, no. 2, p. 100356, 2025. [Online]. Available: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S3050475925002271>

- [80] H. Singh, M. F. Desimone, S. Pandya, S. Jasani, N. George, M. Adnan, A. Aldarhami, A. S. Bazaid, and S. A. Alderhami, “Revisiting the green synthesis of nanoparticles: Uncovering influences of plant extracts as reducing agents for enhanced synthesis efficiency and its biomedical applications,” *International Journal of Nanomedicine*, vol. 18, pp. 4727–4750, 2023. [Online]. Available: <https://doi.org/10.2147/IJN.S419369>
- [81] S. kazemi, A. Hosseingholian, S. Gohari, F. Feirahi, F. Moammeri, G. Mesbahian, Z. Moghaddam, and Q. Ren, “Recent advances in green synthesized nanoparticles: from production to application,” *Materials Today Sustainability*, vol. 24, p. 100500, 2023. [Online]. Available: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2589234723001860>
- [82] I. S. Cactus and S. P. S. Group, “*Cylindropuntia acanthocarpa*,” 2024, accessed on 02 May 2025. [Online]. Available: <https://www.iucnredlist.org/species/151827/183110686>
- [83] M. Reyes-Becerril, C. Angulo, L. Cosío-Aviles, M. G. López, and O. Calvo-Gómez, “*Cylindropuntia cholla* aqueous root rich in phytochemicals enhanced immune response and antimicrobial activity in tilapia *Oreochromis niloticus* leukocytes,” *Fish Shellfish Immunology*, vol. 131, pp. 408–418, 2022.
- [84] R. Parveen, S. Ullah, R. Sgarbi, and G. Tremiliosi-Filho, “One-pot ligand-free synthesis of gold nanoparticles: The role of glycerol as reducing-cum-stabilizing agent,” *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 565, pp. 162–171, 2019. [Online]. Available: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0927775718315292>
- [85] I. Munir and G. Yesiloz, “Novel size-tunable and straightforward ultra-small nanoparticle synthesis in a varying concentration range of glycerol as a green reducing solvent,” *ACS Omega*, vol. 8, no. 31, pp. 28 456–28 466, 2023. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1021/acsomega.3c02697>
- [86] P. Makuła, M. Pacia, and W. Macyk, “How to correctly determine the band gap energy of modified semiconductor photocatalysts based on UV–Vis spectra,” *The Journal of Physical Chemistry Letters*, vol. 9, no. 23, pp. 6814–6817, 2018. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1021/acs.jpcclett.8b02892>

- [87] I. O. Ali, H. Nady, M. I. Mohamed, and T. M. Salama, "Fabrication and characterization of ZnO and Ag/ZnO nanoparticles for efficient degradation of crystal violet dye in aqueous solution," *Journal of the Indian Chemical Society*, vol. 101, no. 12, p. 101480, 2024. [Online]. Available: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0019452224003601>
- [88] M. Jarvin, S. A. Kumar, D. R. Rosaline, E. L. Foletto, G. L. Dotto, and S. S. R. Inbanathan, "Remarkable sunlight-driven photocatalytic performance of Ag-doped ZnO nanoparticles prepared by green synthesis for degradation of emerging pollutants in water," *Environmental Science and Pollution Research*, vol. 29, no. 38, pp. 57330–57344, 2022.
- [89] R. F. Biju, J. G, J. J, M. A, S. P. A, V. V, M. L. J, and A. M. M. J, "Structural, spectroscopic, thermal and morphological evaluation of biogenic ZnO/Ag nanocomposite using *Moringa oleifera* seed extract for enhanced antimicrobial efficacy," *Chemical Physics Impact*, vol. 10, p. 100850, 2025. [Online]. Available: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2667022425000386>
- [90] Tanuj, R. Kumar, S. Kumar, N. Kalra, and S. Sharma, "Ultra-fast photocatalytic degradation of nitrophenols using catalytically Ag/Cr-doped ZnO nanoparticles isolated using *Murraya koenigii* and *Rhododendron arboreum* extracts," *Next Research*, vol. 2, no. 2, p. 100332, 2025. [Online]. Available: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S3050475925002039>
- [91] N. Swati, R. Verma, A. Chauhan, M. Shandilya, X. Li, R. Kumar, and S. Kulshrestha, "Antimicrobial potential of Ag-doped ZnO nanostructure synthesized by the green method using *Moringa oleifera* extract," *Journal of Environmental Chemical Engineering*, vol. 8, no. 3, p. 103730, 2020.
- [92] S. Slathia, T. Gupta, and R. Chauhan, "Green synthesis of Ag–ZnO nanocomposite using *Azadirachta indica* leaf extract exhibiting excellent optical and electrical properties," *Physica B: Condensed Matter*, vol. 621, p. 413287, 2021.
- [93] N. D. Adamopoulos, N. G. Tsierkezos, A. Ntziouni, F. Zhang, M. Terrones, and K. V. Kordatos, "Synthesis, characterization, and electrochemical performance of reduced graphene oxide decorated with

- Ag, ZnO, and AgZnO nanoparticles,” *Carbon*, vol. 213, p. 118178, 2023.
- [94] S. Mohanty, T. Bharadwaj, D. Verma, and S. Paul, “Development of Ag doped ZnO nanostructure and tranexamic acid infused chitosan-guar gum film: A multifunctional antimicrobial dressing with haemostatic and wound closure potential,” *Chemical Engineering Journal*, vol. 472, p. 144976, 2023.
- [95] M. L. Guimarães, R. F. Ferraz, R. A. P. Oliveira, and H. P. De Oliveira, “Green synthesis and thermoluminescent response of ZnO particles using mimosa tenuiflora bark extract,” *Radiation Physics and Chemistry*, p. 112350, 2024.
- [96] A. A. A. Mutalib, N. F. Jaafar, M. Miskam, T. Ratvijitvech, H. Holilah, and T. A. M. Torlaema, “Utilizing phytochemical-rich spent coffee ground extract for eco-friendly ZnO electrochemical synthesis: Assessing photocatalytic efficacy in 2,4-dichlorophenol degradation,” *Separation and Purification Technology*, vol. 354, p. 129208, 2024.
- [97] N. Kimta, A. Chauhan, S. Puri, A. Kumari, R. Sharma, A. Kumar, and D. Kapoor, “Evaluating the biomedical potential of phytomediated silver doped zinc oxide nanoparticles derived from n-butanol fraction of adiantum venustum d. don,” *Journal of The Indian Chemical Society*, vol. 101, no. 11, p. 101364, 2024.
- [98] A. Hussain, S. Fiaz, A. Almohammed, and A. Waqar, “Optimizing photocatalytic performance with Ag-doped ZnO nanoparticles: Synthesis and characterization,” *Heliyon*, vol. 10, no. 15, p. e35725, 2024.
- [99] Q. M. Al-Bataineh, R. Ababneh, A. Bahti, A. A. Bani-Salameh, C. J. Tavares, and A. Telfah, “Effect of hydrogen-related shallow donor on the physical and chemical properties of Ag-doped ZnO nanostructures,” *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, vol. 33, no. 22, pp. 17 434–17 445, 2022.
- [100] P. Jakinala, H. N. Lavudi, N. Angali, S. Ganderla, K. K. Inampudi, S. B. Andugulapati, M. Srinivas, and M. R. Katika, “Green synthesis of ZnO-Ag nanocomposite using stenotaphrum secundatum grass extract: Antibacterial activity and anticancer effect in oral squamous cell carcinoma CAL 27 cells,” *Inorganic Chemistry Communications*, vol. 152, p. 110735, 2023.

- [101] P. O. Oladoye, T. O. Ajiboye, E. O. Omotola, and O. J. Oyewola, "Methylene blue dye: Toxicity and potential elimination technology from wastewater," *Results in Engineering*, vol. 16, p. 100678, 2022. [Online]. Available: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2590123022003486>
- [102] A. R. Khudhair, S. T. H. Sherazi, and M. N. Al-Baiati, "Adsorption of methylene blue from aqueous solutions by using a nano-polymer," *AIP Conference Proceedings*, vol. 2290, no. 1, p. 030021, 2020. [Online]. Available: <https://pubs.aip.org/aip/acp/article/2290/1/030021/1001279/Adsorption-of-methylene-blue-from-aqueous>
- [103] V. Kumar, D. Kumar, V. Singh, N. Kaushik, A. Kaushik, L. Purohit, N. K. Kaushik, and S. K. Sharma, "Ag-catalyzed strain engineering in ZnO for tailoring defects towards bacterial inactivation and removal of organic dyes for environmental sustainability," *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 698, p. 134460, 2024. [Online]. Available: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0927775724013244>
- [104] T.-J. Whang, M.-T. Hsieh, and H.-H. Chen, "Visible-light photocatalytic degradation of methylene blue with laser-induced Ag/ZnO nanoparticles," *Applied Surface Science*, vol. 258, no. 7, pp. 2796–2801, 2012. [Online]. Available: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0169433211017223>
- [105] H. Liu, L. Zhong, S. Govindaraju, and K. Yun, "ZnO rod decorated with Ag nanoparticles for enhanced photocatalytic degradation of methylene blue," *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 129, pp. 46–53, 2019. [Online]. Available: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022369718329536>
- [106] D. Kwon and J. Kim, "Silver-doped ZnO for photocatalytic degradation of methylene blue," *Korean Journal of Chemical Engineering*, vol. 37, no. 7, pp. 1226–1232, 2020.
- [107] R. Saravanan, N. Karthikeyan, V. Gupta, E. Thirumal, P. Thangadurai, V. Narayanan, and A. Stephen, "ZnO/Ag nanocomposite: An efficient catalyst for degradation studies of textile effluents under visible light," *Materials Science and Engineering: C*, vol. 33, no. 4, pp. 2235–2244, 2013. [Online]. Available: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0928493113000593>

- [108] D. Sao, S. Pramanik, R. Mandal, B. Panda, S. Mahato, D. Dhak, B. Mukherjee, P. K. Kuri, and R. Nath, “Silver nanoparticles assisted structuring of low-dimensional Ag–ZnO nano composites for enhancing photo catalytic properties under solar light,” *Results in Surfaces and Interfaces*, vol. 19, p. 100485, 2025. [Online]. Available: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2666845925000728>
- [109] M. Abdel Messih, M. Ahmed, A. Soltan, and S. S. Anis, “Synthesis and characterization of novel Ag/ZnO nanoparticles for photocatalytic degradation of methylene blue under UV and solar irradiation,” *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 135, p. 109086, 2019. [Online]. Available: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022369719302100>
- [110] E. Ersöz and O. A. Yildirim, “Green synthesis and characterization of Ag-doped ZnO nanofibers for photodegradation of MB, RhB and MO dye molecules,” *Journal of the Korean Ceramic Society*, vol. 59, no. 5, pp. 655–670, 2022. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1007/s43207-022-00202-3>
- [111] J. A. Alvarado, G. S. A. Gonzalez, and G. Cao, “Rapid and efficient mineralization of methylene blue dye (above 95 % in 20 min) catalyzed by ZnO nanoparticles under sunlight,” *Materials Today Sustainability*, vol. 27, p. 100883, 2024.
- [112] M. Chems, L. A. González-Fernández, M. S. Polo, A. Anouar, and V. C. Ramos, “Efficient photocatalytic degradation of triclosan and methylene blue by synthesized Ag-loaded ZnO under UV light,” *Separations*, vol. 11, no. 8, p. 221, 2024.