



UNIVERSIDAD JUÁREZ AUTÓNOMA DE TABASCO



DIVISIÓN ACADÉMICA DE CIENCIAS BÁSICAS

**DEGRADACIÓN FOTOCATALÍTICA DE UN COMPUESTO ORGÁNICO
MEDIANTE PELÍCULAS DELGADAS DE ÓXIDO DE ZINC (ZnO)**

**TESIS PARA OBTENER EL GRADO DE:
DOCTORA EN CIENCIAS EN QUÍMICA APLICADA**

PRESENTA:

M.C. ANTONIA DEL ROCÍO LÓPEZ GUEMEZ

BAJO LA DIRECCIÓN DE:

DRA. HERMICENDA PÉREZ VIDAL

EN CODIRECCIÓN:

DRA. LAURA LORENA DÍAZ FLORES

CUNDUACÁN, TABASCO, MAYO DE 2024

Declaración de Autoría y Originalidad

En la Ciudad de Cunduacán, Tabasco, el día 14 del mes de mayo del año 2024, el que suscribe M.C. Antonia del Rocío López Guemez alumna del Programa de Doctorado en Ciencias en Química Aplicada con número de matrícula 182A28002, adscrito a la División Académica de Ciencias Básicas, de la Universidad Juárez Autónoma de Tabasco, como autora de la Tesis presentada para la obtención del grado de Doctor en Ciencias en Química Aplicada y titulada Degradación Fotocatalítica de un Compuesto Orgánico Mediante Películas Delgadas de Óxido de Zinc (ZnO) dirigida por la Dra. Hermicenda Pérez Vidal y la Dra. Laura Lorena Díaz Flores.

DECLARO QUE:

La Tesis es una obra original que no infringe los derechos de propiedad intelectual ni los derechos de propiedad industrial u otros, de acuerdo con el ordenamiento jurídico vigente, en particular, la LEY FEDERAL DEL DERECHO DE AUTOR (Decreto por el que se reforman y adicionan diversas disposiciones de la Ley Federal del Derecho de Autor del 01 de Julio de 2020 regularizando y aclarando y armonizando las disposiciones legales vigentes sobre la materia), en particular, las disposiciones referidas al derecho de cita.

Del mismo modo, asumo frente a la Univesidad cualquier responsabilidad que pudiera derivarse de la autoría o falta de originalidad o contenido de la Tesis presentada de conformidad con el ordenamiento jurídico vigente.

Cunduacán, Tabasco a 14 de mayo de 2024.

Antonia del Rocío López Guemez

Nombre y firma



UJAT

UNIVERSIDAD JUÁREZ
AUTÓNOMA DE TABASCO

“ESTUDIO EN LA DUDA. ACCIÓN EN LA FE”



División
Académica
de Ciencias
Básicas



DIRECCIÓN

Cunduacán, Tabasco a 21 de mayo de 2024

**M.C. ANTONIA DEL ROCÍO LÓPEZ GUEMEZ
PASANTE DE DOCTORADO EN CIENCIAS
EN QUÍMICA APLICADA
PRESENTE**

Por medio de la presente me dirijo a Usted para hacer de su conocimiento que, proceda a la impresión del trabajo titulado **“DEGRADACIÓN FOTOCATALÍTICA DE UN COMPUESTO ORGÁNICO MEDIANTE PELÍCULAS DELGADAS DE ÓXIDO DE ZINC (ZnO)”**; en virtud de que reúne los requisitos para el EXAMEN PROFESIONAL y obtener el grado de Doctor en Ciencias en Química Aplicada.

Sin más por el momento, reciba un cordial saludo.

ATENTAMENTE.

**DRA. HERMICENDA PÉREZ VIDAL
DIRECTORA**



C.c.p.- Archivo

DIR'DRA.HPV//JP'DRA.EAM/jkal

Carta de Cesión de Derechos

Cunduacán, Tabasco a 14 de mayo de 2024

Por medio de la presente manifestamos haber colaborado como AUTOR(A) y/o AUTORES(RAS) en la producción, creación y/o realización de la obra denominada Degradación Fotocatalítica de un Compuesto Orgánico Mediante Películas Delgadas de Óxido de Zinc (ZnO).

Con fundamento en el artículo 83 de la Ley Federal del Derecho de Autor y toda vez que, la creación y/o realización de la obra antes mencionada se realizó bajo la comisión de la Universidad Juárez Autónoma de Tabasco; entendemos y aceptamos el alcance del artículo en mención, de que tenemos el derecho al reconocimiento como autores de la obra, y la Universidad Juárez Autónoma de Tabasco mantendrá en un 100% la titularidad de los derechos patrimoniales por un periodo de 20 años sobre la obra en la que colaboramos, por lo anterior, cedemos el derecho patrimonial exclusivo en favor de la Universidad.

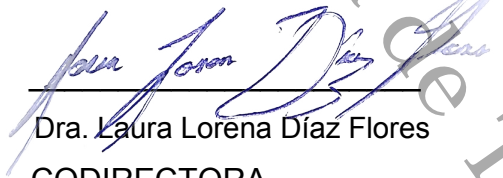
COLABORADORES



M.C. Antonia del Rocío López Guemez
EGRESADA



Dra. Hermicenda Pérez Vidal
DIRECTORA



Dra. Laura Lorena Díaz Flores
CODIRECTORA

TESTIGOS



Dr. Juan Barajas Fernández



Dr. José de los Santos López Lázaro

Dedicatoria

Esta tesis se la dedico a Dios por el crecimiento personal que me permitió obtener durante esta etapa de mi vida, porque en todo momento perseveraré en la oración y me fortaleció en la adversidad que pasé en mis distintos roles como mujer; principalmente el ser madre y estudiante. Por colocar los medios y a las personas necesarias para el desarrollo de este proyecto y porque finalmente esta etapa se cierra a su tiempo y no al mío.

A mis padres Crispín y Martina por su apoyo incondicional y por sus palabras de ánimo que siempre me devolvían la esperanza. Gracias por creer en mí.

A mi esposo José Antonio por ser parte de este y muchos proyectos más que hemos realizado juntos, gracias por todo.

A mis hijas Sofía y Natalia, por el tiempo de convivencia que algunas veces sacrificamos, ustedes siempre serán el motivo más importante para seguir adelante.

A mis hermanos Norma y Néstor, y a mis sobrinos Andrea, Héctor y Samara, espero que estén muy orgullosos de mí.

A la memoria de mi hermano Miguel Ángel (+), llevo conmigo sus palabras y cuando las recuerdo me hacen reír y llorar al mismo tiempo.

Agradecimientos

A la Dra. Hermicenda Pérez Vidal por su respaldo en este proyecto.

A la Dra. Laura Lorena Díaz Flores por su invitación a ser parte de este proyecto, por creer que las películas de ZnO funcionan y por su apoyo en la gestión de las estancias de investigación que realicé en el CINVESTAV Unidad Mérida como parte del Proyecto de CB CONACYT 2015-01-256221. Gracias también por su gestión en las mediciones de MEB y DRX de los materiales obtenidos, a través del Dr. Juan C. Díaz Guillen, en COMIMSA Saltillo.

Al Dr. Adrián Cordero García por su tiempo y apoyo desde el desarrollo de este proyecto, durante la redacción del artículo científico, hasta el término de la tesis, gracias por su paciencia, sus sugerencias y su método de estudio para encontrar las respuestas a cada pregunta que me permitía profundizar en este tema de investigación.

A la Dra. María Antonia Lunagómez Rocha por ser miembro de mi Comité Tutorial y por sus recomendaciones en la mejora de este proyecto.

A los profesores que fueron parte de mi formación académica durante el posgrado, muchas gracias por compartir sus experiencias y enseñanzas.

Al coordinador del Doctorado en Ciencias en Química Aplicada, el Dr. José Gilberto Torres Torres, por su dirección académica.

A mis compañeros de generación María Cecilia, Juan José y José del Carmen, solo nosotros sabemos cuánto disfrutamos esta etapa. Gracias por estar.

A la Secretaría de Investigación, Posgrado y Vinculación, y a la Dirección de Posgrado de la UJAT por todo el apoyo recibido en el periodo de la Beca PISA 2018-1.

A la Dirección de la DAIA por darme la oportunidad de tener superación profesional siendo Técnico Académico.

A todas las personas que fueron luz para mí y me animaron en este proceso.

Al CONACYT por su apoyo 446783.

Al SPIUJAT por las gestiones realizadas en mi proceso de titulación.

Contenido	Pág.
Título.....	1
Resumen.....	2
Palabras claves.....	2
Abstract.....	3
Key words.....	3
Capítulo I. Introducción.....	4
Capítulo II. Antecedentes.....	7
2.1 Importancia del Tratamiento de las Aguas Residuales.....	7
2.2 Aplicación de los Procesos Avanzados de Oxidación.....	8
2.3 El Método Sol-Gel/Spin Coating.....	10
2.4 El Método Combinado Sol-Gel/Spin Coating/Hidrotermal.....	12
Capítulo III. Marco Teórico.....	16
3.1 Los Colorantes en la Industria Textil.....	16
3.2 Tratamiento de Aguas Residuales en la Industria Textil.....	17
3.3 Fotocatálisis Heterogénea.....	18
3.3.1 Mecanismo de Acción Fotocatalítica.....	19
3.4 Aislantes, Conductores y Semiconductores.....	22
3.5 El Óxido de Zinc como Material Fotocatalizador.....	23
3.5.1 Propiedades Físicas del ZnO.....	24
3.5.2 Estructura Cristalina del ZnO.....	24
3.5.3 Propiedades Eléctricas y Ópticas del ZnO.....	26
3.6 Métodos de Fabricación de Películas Delgadas de ZnO.....	27

3.6.1 Método Sol-Gel	27
3.6.2 Técnica de Depósito por Spin Coating	29
3.6.3 Método Hidrotermal	30
3.7 Importancia de la Preparación de la Capa Semilla	32
3.8 Técnicas de Caracterización de las Películas Delgadas de ZnO	32
3.8.1 Difracción de Rayos X	32
3.8.2 Microscopía Electrónica de Barrido	33
3.8.3 Espectroscopía de Reflectancia Difusa	34
3.9 Carbono Orgánico Total	35
Capítulo IV. Justificación	36
Capítulo V. Pregunta de Investigación e Hipótesis	39
Capítulo VI. Objetivos	40
6.1 Objetivo General	40
6.2 Objetivos Específicos	40
Capítulo VII. Metodología	41
7.1 Síntesis de las Nanoestructuras de ZnO	41
7.1.1 Obtención de las Capas Semillas de ZnO	41
7.1.1.2 Limpieza de los Sustratos de Vidrio	42
7.1.2 Crecimiento Hidrotermal de las Nanoestructuras de ZnO	42
7.2 Caracterización de las Películas Delgadas de ZnO	43
7.3 Evaluación de la Degradación Fotocatalítica	43
Capítulo VIII. Resultados y Discusión	45
8.1 Caracterización Estructural por Difracción de Rayos X	45

8.1.1 Coeficiente de Textura y Grado de Orientación de las Nanoestructuras	47
8.1.2 Cálculo del Tamaño del Cristalito de las Capas Semillas	49
8.2 Morfología Superficial de las Películas Delgadas de ZnO	50
8.3 Caracterización Óptica de las Nanovarillas de ZnO por Espectroscopía de Reflectancia Difusa	55
8.4 Evaluación Fotocatalítica de las Películas Delgadas de ZnO con Crecimiento Hidrotérmico	57
8.5 Ciclos de Reuso del ZnO como Fotocatalizador	62
Capítulo IX. Conclusiones y Recomendaciones	64
Referencias	66
Anexos	85
Anexo 1 Artículo publicado en la revista indexada Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio	85
Anexo 2 Alojamiento de la Tesis en el Repositorio Institucional	86

Índice de Tablas	Pág.
Tabla 1 <i>Resultados de la degradación fotocatalítica de azul de metileno usando ZnO.....</i>	21
Tabla 2 <i>Propiedades ópticas y eléctricas del ZnO.....</i>	26
Tabla 3 <i>Coeficiente de textura de las nanoestructuras de ZnO.....</i>	48
Tabla 4 <i>Tamaño del cristal de las nanopartículas de ZnO.....</i>	49
Tabla 5 <i>Dimensiones de las nanovarillas de ZnO.....</i>	54
Tabla 6 <i>Dimensiones experimentales de las nanovarillas de ZnO para su aplicación fotocatalítica en la degradación de azul de metileno.....</i>	55
Tabla 7 <i>Cinética de la degradación del azul de metileno a partir del ZnO con crecimiento hidrotérmico.....</i>	57
Tabla 8 <i>Resultados de la degradación fotocatalítica del azul de metileno con nanoestructuras de ZnO.....</i>	62

Índice de Figuras	Pág.
Figura 1 <i>Molécula del azul de metileno</i>	17
Figura 2 <i>Esquema de la interacción de una partícula irradiada</i>	18
Figura 3 <i>Energía de bandas para materiales aislantes, semiconductores y conductores</i>	22
Figura 4 <i>Arreglo estructural de los átomos de zinc y de oxígeno de la estructura wurtzita de ZnO</i>	25
Figura 5 <i>Etapas de la técnica spin coating</i>	30
Figura 6 <i>Preparación de la capa semilla de ZnO por sol-gel/spin coating</i>	41
Figura 7 <i>Crecimiento hidrotérmico de las nanoestructuras de ZnO</i>	43
Figura 8 <i>Patrones de difracción de rayos X de las capas semillas de ZnO</i>	45
Figura 9 <i>Patrones de difracción de rayos X del crecimiento hidrotérmico de ZnO</i>	47
Figura 10 <i>Esquema de los planos presentes en el crecimiento de una estructura hexagonal</i>	48
Figura 11 <i>Diagrama esquemático del tratamiento térmico de las capas semillas de ZnO</i>	50
Figura 12 <i>Micrografías de las CS de ZnO. a) S1-3C, b) S2-5C, c) S3-7C</i>	51
Figura 13 <i>Sección transversal de las capas semillas de ZnO</i>	52
Figura 14 <i>Efecto del espesor de la capa semilla de ZnO en la alineación de las nanovarillas a) Capa semilla delgada y b) Capa semilla gruesa</i>	53
Figura 15 <i>Imágenes MEB del crecimiento hidrotérmico</i>	54
Figura 16 <i>Espectros de reflectancia difusa del crecimiento hidrotérmico del ZnO</i>	56
Figura 17 <i>Cinética de reacción del azul de metileno</i>	58
Figura 18 <i>Gráfica de %TOC vs el tiempo de irradiación para la evaluación fotocatalítica de azul de metileno bajo irradiación de luz UV</i>	59
Figura 19 <i>Mecanismo de degradación del azul de metileno por</i>	

<i>nanoestructuras de ZnO</i>	61
Figura 20 <i>Ciclos de reuso del ZnO</i>	63

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco.
México.

**Degradación Fotocatalítica de un Compuesto Orgánico Mediante
Películas Delgadas de Óxido de Zinc (ZnO)**

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco.
México.

Resumen

La fotocatalisis se ha convertido en una alternativa para reemplazar la tecnología convencional de purificación de aguas residuales debido a su capacidad de utilizar directamente la luz solar como fuente de activación para la degradación de una amplia variedad de contaminantes recalcitrantes. En este trabajo de tesis se sintetizaron nanovarillas y microfiores de ZnO a partir de capas semillas de ZnO preparadas por el método *sol-gel* y depositadas por la técnica de *spin coating* en 3, 5 y 7 capas, que actuaron como centro de nucleación en el *crecimiento hidrotérmico* de estas estructuras. Se caracterizaron las propiedades estructurales, morfológicas y ópticas de las películas delgadas de ZnO por Difracción de Rayos X, Microscopía Electrónica de Barrido y Espectroscopía de Reflectancia Difusa, respectivamente. Las nanovarillas y microfiores de ZnO sintetizadas por el método mencionado, se usó por primera vez como fotocatalizador para degradar azul de metileno, usando una lámpara de luz UV como fuente de activación de 13 W con $\lambda = 254$ nm. La progresión de la mineralización del contaminante fue seguida por la medición del carbono orgánico total. Los resultados de esta investigación demostraron que las películas con mayor número de capas promovieron el 100% de la degradación del colorante en un menor tiempo de exposición (120 min) comparado con los otros sistemas de degradación fotocatalítica. Aunado a esto, estas películas con nanovarillas y microfiores de ZnO exhibieron una excelente fotoestabilidad y reusabilidad con luz UV lo que se demostró por la retención de la eficiencia fotocatalítica después de al menos cinco ciclos de reuso.

Palabras claves: películas delgadas, nanoestructuras 1D de ZnO, sol-gel/spin coating/hidrotérmico, fotocatalisis, azul de metileno

Abstract

Photocatalysis has become an alternative to replace conventional wastewater purification technology due to its ability to directly utilize light energy in a variety of recalcitrant contaminants degradation. In this thesis, ZnO nanorods and microflowers were synthesized from ZnO seed layers prepared by the sol-gel method and deposited by the spin coating technique in 3, 5, and 7 layers, which acted as a nucleation center in the hydrothermal growth of these structures. The structural, morphological, and optical properties of ZnO thin films were characterized by X-ray Diffraction, Scanning Electron Microscopy, and Diffuse Reflectance Spectroscopy respectively. ZnO nanorods and microflowers synthesized by the mentioned method were used for the first time as a photocatalyst to degrade methylene blue, using a UV light lamp as a 13 W activation source with $\lambda = 254$ nm. Contaminant mineralization progression was followed by measuring of total organic carbon. This research results demonstrated that films with a greater number of layers promoted 100% of the dye degradation in a shorter exposure time (120 min) compared to the other photocatalytic degradation systems. In addition, these films with ZnO nanorods and microflowers exhibited excellent photostability and reusability with UV light, which was demonstrated by the retention of photocatalytic efficiency after at least five cycles of reuse.

Key words: thin films, ZnO nanostructures 1D, sol-gel/spin coating/hydrothermal, photocatalysis, methylene blue

Capítulo I

Introducción

Los efluentes y descargas de diversas industrias a los cuerpos de agua es una causa de contaminación ambiental. Las aguas residuales provenientes de la industria textil, papelera, química, farmacéutica, agrícola, metalúrgica, procesadoras de alimentos, refinerías y farmacéuticas, pueden contener contaminantes orgánicos e inorgánicos, nutrientes y escorrentías agrícolas. Los contaminantes orgánicos persistentes como colorantes, pesticidas, ingredientes farmacéuticos, fertilizantes, fenoles, tensioactivos, etc., son altamente resistentes a la degradación, descomposición y causan efectos adversos sobre la salud humana y los seres vivos (Gusain et al., 2019).

En este contexto, la fotocatalisis ha demostrado ser eficiente para transformar y mineralizar compuestos recalcitrantes. Por lo tanto, puede ser usada como un tratamiento adicional en el saneamiento de las aguas residuales. Los semiconductores que han demostrado un alto rendimiento en la eliminación de este tipo de compuestos son óxido de zinc (ZnO), óxido de titanio (TiO₂), óxido de hierro (Fe₂O₃) y sulfuro de cadmio CdS (Zare et al., 2021). En particular el ZnO tiene gran relevancia en la remediación ambiental por su propiedad como portador de carga cuando es activado con radiación en el rango ultravioleta (UV) (Hernández-Ramírez & Medina-Ramírez, 2015). El ZnO presenta una estructura hexagonal tipo wurtzita, de comportamiento iónico y covalente, con un band gap de 3.37 eV, una energía de excitación de enlace de 60 meV a temperatura ambiente, absorción de luz UV en el rango de 200–350 nm y emisión en el rango de UV visible cercano de 500 a 600 nm (Laurenti & Cauda, 2017). En el campo de la fotocatalisis, el ZnO en su forma nanoestructurada unidimensional (1D): nanocables, nanovarillas y nanotubos es un fotocatalizador eficiente para degradar contaminantes orgánicos como el azul de metileno (AM); además, su producción es de bajo costo, es estable y amigable con el medio ambiente (Giasari et al., 2023).

Por tal motivo, esta investigación se enfocó en la síntesis y estudio de nanovarillas (NVs) de ZnO (1D) con aplicación en la degradación fotocatalítica de AM. Las NVs de ZnO, son de particular atención debido al confinamiento efectivo de portadores y fotones

en una alta relación superficie-volumen (Serrano et al., 2017). Con base en reportes previos de síntesis para el crecimiento de nanoestructuras 1D, el *método hidrotermal* es apropiado para producir NVs de ZnO con crecimientos perpendiculares alineados sobre la capa semilla (CS), además de un crecimiento con alta densidad de estructuras siguiendo un adecuado protocolo de síntesis (Ding et al., 2018). Para crecer NVs de ZnO a través del *proceso hidrotermal*, se debe formar primero la CS y ésta se puede sintetizar mediante el método *sol-gel* seguido de la técnica de *spin coating* en forma de película delgada (Vijay et al., 2022).

Por lo anterior, en este trabajo se obtuvieron películas delgadas de ZnO usando la combinación de los métodos *sol-gel/spin coating/hidrotermal*. Las cuales se caracterizaron estructuralmente por la técnica de DRX, que confirmó que se trata del cristal hexagonal wurtzita. Este óxido de zinc, se sintetizó por el método químico *sol-gel*, utilizando los precursores inorgánicos de acetato de zinc dihidratado, 2-propanol y monoetanolamina. La solución obtenida se depositó con la técnica de *spin coating* a una velocidad de 3000 rpm y 30 s de duración de giro. Este procedimiento se repitió n veces hasta alcanzar 3, 5 y 7 capas. Cuidando siempre la adherencia de las capas de ZnO entre capas y la interfase del sustrato, es importante mencionar que entre capas depositadas se sometía a tratamiento térmico de secado y recocido. Las muestras así obtenidas, fueron denominadas capa semilla y se introdujeron en un reactor hidrotérmico que contenía la solución de ZnO para el crecimiento de nanoestructuras 1D (nanovarillas) de ZnO puro. Estas estructuras fueron analizadas por microscopia electrónica de barrido y se observaron en rangos de nanómetros y micrómetros. Para estudiar la aplicación de este tipo de materiales en un proceso industrial, se evaluó la eficiencia fotocatalítica de películas delgadas de ZnO obtenidas por la combinación de los métodos *sol-gel/spin coating/hidrotermal* en la degradación de soluciones conocidas en concentración de azul de metileno usando luz UV en energía de 254 eV como fuente de activación.

Los resultados de fotodegradación indican que las películas con mayor número de capas generan la degradación a menor tiempo de exposición, lo cual es relevante debido a que hay mayor cantidad de ZnO que favorece la nucleación en el crecimiento de las

nanoestructuras 1D y 3D. Además, en un proceso de degradación de contaminantes, es conveniente usar tiempos de reacción cortos para inhibir la formación o crecimiento de bacterias de tal manera que la misma fotodegradación va mineralizando esos compuestos orgánicos.

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco.
México.

Capítulo II

Antecedentes

2.1 Importancia del Tratamiento de las Aguas Residuales

El agua es un recurso natural de vital importancia para los ecosistemas, el desarrollo del ser humano y de las actividades económicas de cada país. A nivel mundial el 97.5 % es agua salada y solo el 2.5 % es agua dulce, de esta cantidad casi el 70% no está disponible para el consumo humano ya que se encuentra en forma de glaciares, nieve o hielo. Aunado a esto, menos del 1% es agua disponible para el consumo humano y se encuentra en lagos, ríos, humedad del suelo y depósitos subterráneos relativamente poco profundos (Agua en el Planeta, s.f). A medida que aumenta la población global, la urbanización y la creciente demanda del agua en el sector industrial, se genera mayor necesidad del recurso hídrico y aumenta el volumen de aguas residuales (AR) que se descarga a los cuerpos de agua sin ningún tratamiento previo; lo que pone en riesgo la salud humana y la integridad de los ecosistemas (Bokova & Ryder, 2017).

Las AR no tratadas contienen microorganismos patógenos así como metales pesados que causan daños severos en el ser humano cuando se entran en contacto con la piel o se ingieren, también incluyen una diversidad de moléculas contaminantes vertidas en los cuerpos de agua: plásticos, herbicidas, fertilizantes, colorantes sintéticos, hidrocarburos policíclicos aromáticos, contaminantes emergentes (analgésicos, antibióticos, hormonas, disruptores endocrinos), plastificantes y compuestos de productos de cuidado personal (Arregui et al., 2019). Por esta razón, es importante tratar adecuadamente las AR para asegurar su recolección, conducción y adecuada disposición en los cuerpos receptores, en condiciones que no perjudiquen al medio ambiente y la salud de la población (Peña et al., 2013).

Desde hace muchas décadas, el tratamiento de AR se realiza a través de métodos físicos, químicos y biológicos que permiten la recuperación del agua para su reutilización, sin embargo, usando estos métodos tradicionales algunos compuestos recalcitrantes como los colorantes usados en la industria textil tienen baja biodegradabilidad y no son mineralizados en su totalidad por lo que se transfieren en forma directa a los cuerpos

receptores. Por esta razón, es importante adoptar nuevas tecnologías como los procesos avanzados de oxidación (PAO) que permitan la reducción de la demanda química de oxígeno (DQO), la demanda bioquímica de oxígeno (DBO), el color, entre otros parámetros.

2.2 Aplicación de los Procesos Avanzados de Oxidación

Los PAO se propusieron por primera vez en 1980, como alternativa para el tratamiento de AR, desde entonces fueron ampliamente estudiados como tratamientos oxidantes y se consideran una tecnología competitiva en el tratamiento de aguas para la eliminación de contaminantes orgánicos recalcitrantes y la inactivación de microorganismos patógenos no tratables mediante técnicas convencionales (Garrido-Cardenas et al., 2019). Los PAO incluyen la ozonización, peroxidación, peroxidación catalítica, oxidación con aire húmedo, sistemas de peróxido de hidrógeno-ozono-UV, sistemas de reacciones Fenton, fotocatalisis basada en semiconductores, procesos mejorados por microondas, sonólisis y sonofotocatalisis (Mahana et al., 2020).

Algunas de las investigaciones reportadas en las cuales se aplicó la fotocatalisis como una alternativa para tratar AR de la industria textil son las siguientes:

A nivel internacional, en la Universidad Nacional Agraria de la Selva en Perú, determinaron la eficiencia fotocatalítica del TiO_2 activado con luz UV para degradar 50 ppm del colorante AM en solución, como resultado obtuvieron la degradación del 81% del contaminante, por lo tanto concluyeron que esta puede ser una opción para su aplicación en efluentes de la industria textil (Ronald, 2022).

En un estudio realizado con AR de la industria textil en Etiopía utilizaron TiO_2 como fotocatalizador para investigar el efecto de la adición de peróxido de hidrógeno (H_2O_2) sobre la eliminación del color a través de la fotocatalisis, seguida de tratamiento biológico aeróbico. Los resultados indicaron 93.3 % de la eliminación de color, y la DQO se redujo en un 90.4%, ellos mencionan que esta aplicación tecnológica podría implementarse en plantas de tratamiento de AR textiles a gran escala, debido a que el pretratamiento fotocatalítico de este tipo de efluentes mejora la biodegradación posterior mediante el cambio de las estructuras de los componentes (Ambaye & Hagos, 2020).

En el año 2019, otro grupo de investigadores usaron la fotocatalisis heterogénea para reducir tensioactivos en las descargas de AR realizadas por Textiles Recalex. Esta tecnología la aplicaron después del tratamiento de coagulación-floculación, usando TiO_2 y TiO_2 dopado con carbono. El porcentaje de remoción de los surfactantes agregando un agente oxidante al proceso, fue mayor al 99% para los surfactantes aniónicos usando ambos catalizadores y del 85% para los surfactantes no iónicos usando TiO_2 dopado con carbono. Lo relevante de este proyecto fue que el uso de la fotocatalisis es efectivo no solo para la remoción de tensioactivos sino también para eliminar materia orgánica y color (Chávez, 2019).

Otro caso es el reportado por Salas Ramírez (2017) quien estudió el tratamiento de AR de la industria textil Fibran CIA LTDA ubicada en Quito Ecuador, para la eliminación de colorantes mediante fotocatalisis heterogénea con TiO_2 . Este proyecto permitió un porcentaje de remoción de DQO del 88 % y la disminución del color en un 34%, utilizando luz UV como fuente de irradiación. Por lo que ellos consideran que la fotocatalisis heterogénea es un tratamiento viable para tratar aguas contaminadas provenientes del proceso de teñido de la industria textil.

Garcés Giraldo & Peñuela Mesa, (2007) usaron radiación UV solar de baja energía para degradar (77.7 %) y mineralizar (56.29%) el colorante naranja reactivo 84 con TiO_2 y H_2O_2 . Las mejores condiciones de degradación y mineralización fueron seleccionadas para ser aplicadas en AR de una industria de teñido contaminada con este colorante.

A nivel nacional, un grupo de investigadores del Instituto Mexicano de Tecnología del Agua estudiaron la remoción del colorante naranja ácido 24 (utilizado en los procesos de una empresa textil) mediante fotocatalisis homogénea (foto-Fenton) y heterogénea (TiO_2 -UV). En este caso, el proceso foto-Fenton fue más efectivo en la degradación del colorante (90%) en comparación con el tratamiento usando TiO_2 como fotocatalizador (<20%) (Erick R. Bandala, 2014).

A nivel regional no hay reportes de la aplicación de la fotocatalisis heterogénea para el tratamiento de AR; ya que las AR generadas por los sectores agrícola, público y de otro tipo de industria son tratadas por métodos convencionales. De acuerdo al catálogo de plantas de tratamiento de aguas residuales, los procesos adicionales de

tratamiento que utiliza Tabasco son lagunas de estabilización, lodos activados, humedales, tanque imhoff y biofiltro (Comisión Nacional del Agua, s.f.).

En las investigaciones anteriormente reportadas se nota la importancia del uso del TiO_2 como fotocatalizador, esto se debe a las propiedades del material: estabilidad física y química, baja toxicidad, alto índice de refracción, alta reactividad, fácil de sintetizar, bajo costo, alta actividad catalítica y alta eficiencia de conversión de energía (Gupta et al., 2021). Sin embargo, el auge en la síntesis de materiales ha colocado al ZnO como el segundo semiconductor más utilizado como fotocatalizador, ya que tiene propiedades similares al TiO_2 . Además, el ZnO en forma nanoestructurada: nanovarillas, nanoflores, tiene mayores ventajas en la degradación fotocatalítica de colorantes orgánicos (Raj et al., 2022). El TiO_2 suspendido no es comercialmente factible por las operaciones de separación que implica su recuperación y reúso, en este sentido, se tienen avances en la inmovilización del fotocatalizador sobre un sustrato adecuado: placas de vidrio, acero inoxidable, malla metálica, entre otros, que puedan ser retenidos en el reactor fotocatalítico y exhibir una actividad catalítica mejorada, favoreciendo la tasa de degradación de los contaminantes orgánicos (Joseph & Vijayanandan, 2023). En general, los óxidos semiconductores usados como fotocatalizadores son suspendidos en el efluente a tratar sobre un sustrato en forma de película delgada, esta alternativa “película delgada”, es viable debido a que puede reducir la aglomeración del material, aumentar el tiempo de contacto de los contaminantes y evitar la pérdida de fotocatalizador ya que no se requiere una operación de separación final para la recuperación del mismo (Fragalà et al., 2017). De esta manera, en esta investigación se propone el uso de películas delgadas de ZnO nanoestructurado como una alternativa viable para degradar colorantes provenientes de las AR de la industria textil.

2.3 El método Sol-gel/Spin Coating

El método *sol-gel* es una técnica química económica y eficiente para la formación de nanopartículas (Shafiee et al., 2021); la técnica de *spin coating* permite preparar películas delgadas uniformes y homogéneas sobre sustratos, utilizando el concepto de fuerza centrípeta y tensión superficial de la solución (Nandy & Chae, 2023). La combinación *sol-gel/spin coating* es utilizada para sintetizar películas delgadas de ZnO

porque es un procedimiento que no requiere un sistema de vacío y permite producir de una forma rápida y sencilla películas delgadas de ZnO de buena calidad, con un espesor deseado (Sypniewska et al., 2020).

Las propiedades estructurales, morfológicas y ópticas de las películas delgadas de ZnO dependen de los factores que influyen en el proceso de preparación de la película delgada, al respecto se han reportado algunas investigaciones donde aplican el método *sol-gel /spin coating* y modifican las condiciones de la preparación de las películas delgadas de ZnO.

A inicios de este año, Vijay et al (2024) reportaron el efecto de la temperatura de recocido (200 – 500 °C) sobre la estructura y propiedades ópticas de películas delgadas de ZnO. Ellos observaron que, con la temperatura de recocido, el tamaño de las partículas aumenta y la banda prohibida se reduce. Además, a medida que aumenta la temperatura, aumenta el tamaño del grano y se reduce el defecto estructural, el contenido de impurezas y la banda prohibida óptica.

Otro grupo de investigación, utilizó acetato de zinc dihidratado y 2-metoxietanol con diferentes concentraciones molares, 0,2 M, 0,3 M y 0,6 M para analizar el efecto de la concentración de precursores en las propiedades estructurales y ópticas de las películas delgadas de ZnO. Ellos reportaron que la transmitancia disminuyó ligeramente y la reflectancia aumentó, a medida que aumentó la concentración molar, las mediciones mostraron que todas las películas obtenidas tienen alta transparencia y baja reflectividad en el rango visible, lo que las hace adecuadas para aplicación en celdas solares (Chala et al., 2022).

Derivado de que las propiedades del sol tienen un efecto importante sobre las propiedades físicas de las películas delgadas de ZnO. Bhujel et al (2021), investigaron el efecto del envejecimiento de la solución precursora sobre las propiedades estructurales y ópticas de las películas delgadas de ZnO. Concluyeron que la naturaleza cristalina, la morfología de la superficie y las propiedades ópticas dependen en gran medida del tiempo de envejecimiento del sol. Entre mayor sea el tiempo de envejecimiento del sol, los cambios estructurales y las propiedades ópticas de las películas delgadas de ZnO mejoran gradualmente.

En este mismo sentido, en 2021, un grupo de investigadores sintetizaron películas delgadas de ZnO para analizar la influencia del tiempo de envejecimiento de la solución precursora, del tratamiento térmico y de la velocidad de rotación en el depósito de las películas (1500, 2000 y 2500 rpm). Ellos reportaron que el espesor de la película depende de la viscosidad de la solución, del tiempo y velocidad de rotación, y también de la homogeneidad de la capa. Así mismo, observaron que el espesor de la capa de ZnO se vuelve más delgado a medida que aumenta la velocidad de rotación (Ahzan et al., 2021).

Otros factores que se han reportado en la preparación de las películas delgadas de ZnO por el método *sol-gel/spin coating* son el uso de diferentes estabilizadores: monoetanolamina, dietanolamina, trietanolamina y dietilenglicol para evaluar las propiedades estructurales, morfológicas, ópticas y fotoelectroquímicas de las películas de ZnO (Ben Aziza et al., 2021), el efecto del sustrato sobre las propiedades morfológicas y estructurales de películas delgadas de ZnO (Kasim et al., 2020), la influencia de la velocidad de rotación sobre la estructura de películas delgadas de ZnO/TiO₂ (Rahmani & Ardyanian, 2018), el pH del sol sobre las propiedades estructurales, ópticas y eléctricas de películas delgadas de ZnO (Meziane et al., 2016), el control del espesor de la película a partir del tratamiento térmico (Heredía et al., 2014), entre otros.

2.4 El método combinado sol-gel/spin coating/ hidrotermal

Tal como lo reporta Mohan et al (2020), las técnicas de preparación de los materiales, juegan un papel muy importante en la determinación del tamaño y la forma de las nanopartículas ya que estas se eligen para diversas aplicaciones según su morfología. En esta investigación, la adición del *método hidrotermal* a la combinación *sol-gel/spin coating* nos permitió sintetizar NVs de ZnO a baja temperatura. El *método hidrotermal* fue implementado por primera vez por Vaysseries et al para el crecimiento de NVs de ZnO sobre sustratos (Akgun et al., 2012), este método implica un procedimiento de dos pasos basado (i) en la obtención de una película de ZnO sobre un sustrato sólido, que actúa como una CS para un mayor crecimiento y (ii) la inmersión del sustrato recubierto en un baño químico adecuado para una duración determinada y a una temperatura fija (generalmente 90°C). Las reacciones químicas que ocurren en la solución conducen al crecimiento de las nanovarillas de ZnO sobre la CS (Demes et al.,

2016). Por otra parte, los factores que influyen en el crecimiento hidrotérmal de las nanoestructuras 1D son las condiciones de preparación, el recocido de la CS, la morfología superficial, el espesor de la CS, la concentración molar, la temperatura de crecimiento, el pH de la solución de crecimiento y el sustrato (Kamruzzaman & Zapien, 2018).

Además de NVs, este procedimiento permite obtener nanocables, nanocinturones, nanoagujas, nanotubos y nanofibras para ser utilizadas en varias aplicaciones, tales como administración de fármacos, celdas solares sensibilizadas con colorantes, nanoelectrónica, nanodispositivos, nanofotónica, medios filtrantes de nanosistemas, celdas solares de perovskita, pilas de combustible, baterías de iones de litio, fotocatalisis, sensores de gas y fotónica integrada. Siendo las NVs el tipo más común de nanoestructuras 1D desarrolladas, con dimensiones transversales ajustables de 1 a 100 nm y longitudes que van desde 100 nm a milímetros (Samykan, 2021).

A continuación, se mencionan algunas investigaciones relacionadas con el método hidrotérmal:

Tan et al (2021), sintetizaron CS en 3, 5, 7 y 10 ciclos a 350 °C durante una hora. Aunque obtuvieron nanopartículas esféricas, compactas y distribuidas uniformemente las CS de 7 y 10 ciclos mostraron grietas en el límite de grano, debido a que las películas eran demasiado gruesas y sufrían desajuste de expansión térmica. Por esta razón, en todo el estudio utilizaron las CS de 5 ciclos, a pesar de que no se mostraron demasiado compactas exhibieron una buena calidad cristalina y sirvieron como centro de nucleación favorable para el crecimiento verticalmente alineado de matrices de NVs de ZnO. Algunos de los efectos relacionados con el crecimiento de las NVs que evaluaron son los siguientes:

En relación al efecto de la concentración de la solución de crecimiento, el diámetro promedio aumentó de 45 a 78 nm cuando la concentración varió de 0.01 a 0.05 M. A bajas concentraciones de $Zn(NO_3)_2$ y HMTA, las NVs de ZnO formadas no eran homogéneas y estaban alineadas en orientación aleatoria. Con el aumento de la concentración de los precursores, las NVs se caracterizaron con un crecimiento anisotrópico, mayor densidad, distribución uniforme y forma hexagonal definida.

En cuanto al efecto de la temperatura de crecimiento en la morfología de las NVs de ZnO, reportan que a 80 °C el crecimiento fue restringido e incompleto, ya que solo se encontraron núcleos de cristal hexagonales en la capa de semilla de ZnO. Sin embargo, a 90 °C sintetizaron las NVs de ZnO con éxito, en grandes cantidades y se poblaron densamente a medida que se disolvía más HMTA y se generaban iones OH⁻ para la nucleación de ZnO NR.

Por lo consiguiente, Mufti et al (2018), estudiaron el efecto de la temperatura de crecimiento sobre las características de las NVs de ZnO y sus propiedades ópticas, ellos obtuvieron NVs de ZnO con una variación de las temperaturas de crecimiento usando una concentración de HMTA de 25 y 50 mM. Encontraron que las NVs estaban orientadas en los planos (100) y (101) con diámetros que oscilaban entre 81 nm y 365 nm y longitudes de varillas de hasta 5,1 µm. La concentración de 50 mM de HMTA mostró que cuanto mayor es la temperatura de crecimiento, mayores son los tamaños de diámetro y longitud de las NVs de ZnO. Sin embargo, las NVs de ZnO sintetizadas utilizando la misma concentración de HMTA a 80 °C presentaron el resultado más favorable ya que tenían un tamaño, diámetro y tamaño de cristalito pequeños con una gran brecha de energía.

En el 2014, un grupo de investigadores reportó el “Estudio del mecanismo de crecimiento de matrices de NVs de ZnO a través del *método hidrotermal*”, para conocer los efectos de los parámetros de síntesis sobre las propiedades morfológicas y ópticas de las NVs de ZnO. En el análisis del tiempo de crecimiento sobre las NVs de ZnO, observaron que la longitud de estas aumentó conforme al tiempo de reacción, de 450 nm durante un tiempo de crecimiento de 30 min hasta 1.5 µm durante 6 h, la síntesis la realizaron a 90 °C, con pH 7, durante un tiempo de crecimiento de 30 min a 6 horas (Chevalier-César et al., 2014).

Otros estudios reportan el uso del método *sol-gel/ spin coating/ hidrotermal* en aplicaciones industriales como sensor de gas (Barin et al., 2022), en fotocatalisis con luz visible (Dash et al., 2019), en la obtención de nanogeneradores piezoeléctricos (Semenova et al., 2017), en celdas solares (Farrag & Balboul, 2017), en el rendimiento

de fotoelectrodos (Holi et al., 2016), entre otras, pero no particularmente en la aplicación fotocatalítica con luz UV como es nuestro caso.

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco.
México.

Capítulo III

Marco teórico

3.1 Los Colorantes en la Industria Textil

La principal fuente de contaminación de la industria textil son los colorantes. A nivel mundial se estima que cada año cerca de 280, 000 toneladas de colorantes utilizado durante las diferentes etapas de la fabricación de los productos textiles se libera a los cuerpos de agua (Sahu & Singh, 2019), estos efluentes contienen altas concentraciones de colorantes que reducen el nivel de oxígeno disuelto en el agua (OD) a causa del bloqueo de la luz solar de los cuerpos de agua y la resistencia a las reacciones fotoquímicas, lo que pone en riesgo el ecosistema acuático, además los colorantes también aumentan los niveles de demanda química de oxígeno (DQO) y demanda bioquímica de oxígeno (DBO) de las fuentes de agua, de modo que provoca efectos nocivos para el medio ambiente y la salud humana (Samsami et al., 2020). Por esta razón los efluentes de AR de las industrias textiles deben tratarse antes de su vertido a los cuerpos de agua.

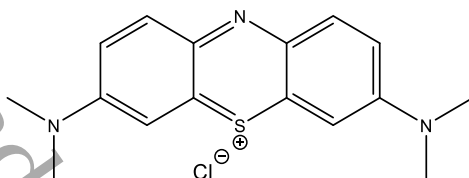
Algunos ejemplos de colorantes sintéticos más comunes son azul de anilina, azul alcián, fuscina básica, azul de metileno, cristal violeta, azul de toluidina y rojo congo (Oladoye et al., 2022). En particular, en esta investigación nos enfocaremos en el colorante AM, el cual pertenece a la familia de los colorantes heterocíclico aromático básico, su estructura se presenta en la Figura 1, su fórmula molecular es $C_{16}H_{18}N_3ClS$ y su masa molar es de $319.85 \text{ g mol}^{-1}$, es soluble en agua, en metanol, 2-propanol, etanol, acetona y acetato de etilo, su solubilidad en agua es de 43.6 g/L a $25 \text{ }^\circ\text{C}$, su punto de ebullición está en $100\text{-}110^\circ\text{C}$, su nombre químico, según la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC), es [cloruro de 3,7-bis (dimetilamino) cloro fenotiazina tetra metiltionina] (Sarkar Phyllis et al., 2022).

En el sector textil es el colorante más común y se considera uno de los colorantes de ropa más populares, se usa para teñir seda, cuero, lana, algodón y papel (Khan et al., 2022). Es dañino para la salud humana en una determinada concentración debido a su fuerte toxicidad y su naturaleza recalcitrante, si entra en contacto directo con los ojos,

causa lesiones permanentes en animales y humanos, si se ingiere provoca diarrea, vómitos, náuseas, inflamación del estómago, delirio y sudoración excesiva (Bharti et al., 2019).

Figura 1

Molécula del azul de metileno



Nota: Adaptado de “Recent and Emerging Trends in Remediation of Methylene Blue Dye from Wastewater by Using Zinc Oxide Nanoparticles” (p.3), por S. Modi et al., 2022, *Water*, 14,(11).

3.2 Tratamiento de Aguas Residuales en la Industria Textil

En el tratamiento de AR de la industria textil se aplican los métodos fisicoquímicos y los métodos biológicos o una combinación de estos que incluyen coagulación, floculación, precipitación, ósmosis inversa, nanofiltración, adsorción, ozonización, degradación microbiana, adsorción por biomasa microbiana, sistemas de biorremediación con microorganismos como bacterias, levaduras, algas y hongos, entre otros (Montiel et al., 2017; Sahu & Singh, 2019). Sin embargo, los usos de estos métodos implican altos costos, dificultades operativas, baja eficiencia, consumo de alta energía, baja biodegradabilidad, producción de lodos y de sustancias tóxicas, resistencia a los compuestos recalcitrantes (Karim et al., 2018). Además, se ha reportado que los métodos convencionales no son eficientes para garantizar la eliminación de los contaminantes que se encuentran en las AR entre ellos los colorantes orgánicos, debido a que los métodos de floculación, filtración o absorción son técnicas no destructivas en las que solo ocurre la transferencia de los contaminantes de una fase a otra. Por otra parte, con el uso de los métodos químicos y/o biológicos es posible que se liberen subproductos contaminantes tóxicos al medio ambiente (Almansba et al., 2021).

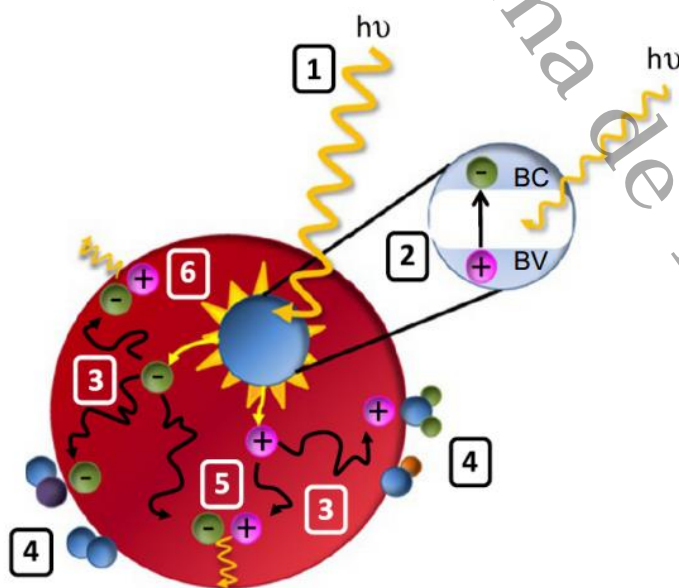
De allí viene la importancia de introducir nuevas tecnologías como los PAO que permitan mayor eficiencia en la mineralización de los contaminantes orgánicos complejos, alta eficacia de oxidación y no producen contaminantes secundarios que puedan ser liberados al medio ambiente (Saravanan et al., 2022). Entre estos métodos se distinguen los procesos químicos: oxidación de ozono con peróxido de hidrógeno (O_3/H_2O_2), reacción Fenton, oxidación electroquímica, y los procesos fotoquímicos que son inducidos por la luz: fotólisis UV, radiación UV con ozono (UV/ O_3), radiación UV con peróxido de hidrógeno (UV/ H_2O_2), reacción foto Fenton (UV/ Fe^{2+}/H_2O_2), degradación fotocatalítica en suspensiones acuosas de semiconductores (Wypart-pawul et al., 2023).

3.3 Fotocatálisis Heterogénea

Durante varias décadas, la fotocatalisis ha sido investigada en la purificación de agua, esta tecnología se basa en la capacidad de generar portadores de carga mediante el empleo de semiconductores estimulados por la irradiación de fotones de luz, este proceso consiste en la generación de pares electrón hueco (e^-/h^+) cuando la luz interactúa con el material fotocatalizador. Si la energía incidente es igual o superior a la banda prohibida del fotocatalizador ocurre el fenómeno que se muestra en la Figura 2.

Figura 2

Esquema de la interacción de una partícula irradiada



Nota: Adaptado de “Semiconductor Photocatalysis for Water Purification”, por Belver et al., en T. Sabu et al., *Nanoscale Materials in Water Purification* (p. 582), 2019, Elsevier.

La banda prohibida es una brecha energética que se encuentra entre la banda de valencia (BV, es la banda con mayor energía donde residen electrones) y la banda de conducción (BC, es la banda con menor energía donde hay ausencia de electrones). Con la interacción de la luz y el semiconductor se genera una excitación de electrones (e_{BC}^-) que son promovidos desde la BV a la BC, una vez generada la promoción se crea un hueco (h_{BV}^+) en la BV (ver Figura 2, etapas 1 y 2). Cuando las cargas se mantienen separadas y migran del interior del catalizador a la superficie del mismo, estas reaccionan con las especies que se encuentran adsorbidas en la zona (Figura 2, etapas 3 y 4, respectivamente).

Además, existen otros fenómenos involucrados en esta etapa donde los electrones fotoinducidos logran involucrarse en procesos de reducción, al mismo tiempo los huecos se involucran en reacciones de oxidación. No obstante, pueden existir recombinaciones de las cargas fotogeneradas (e_{BC}^-) y (h_{BV}^+) ya sea en el interior del material o en la superficie, disipando la energía en forma de calor y volviendo a un estado no excitado (Figura 2, etapas 5 y 6, respectivamente). Es importante mencionar que la ocurrencia relativa de uno o todos los pasos (generación, migración y recombinación de portadores de carga) depende de las características intrínsecas del catalizador (Belver et al., 2019).

3.3.1 Mecanismo de Acción Fotocatalítica

La fotocatalisis heterogénea que usa semiconductores es una tecnología de tratamiento eficaz que tiene el potencial para la mineralización total de los contaminantes orgánicos. Dentro de los semiconductores utilizados en fotocatalisis, el ZnO se considera un catalizador eficiente debido a su naturaleza no tóxica, alto rendimiento fotocatalítico, estabilidad física y química además de su bajo costo (Sun et al., 2023). A continuación, se describen las reacciones que ocurren en las etapas del mecanismo de la degradación de los compuestos orgánicos en presencia de luz UV usando ZnO como material semiconductor (Kumari et al., 2019; Ong et al., 2018). La primera etapa consiste en la inducción de los portadores de carga Ecuación (1), la cual ocurre cuando se expone el

ZnO a fotones con energía igual o mayor a su band gap generando la migración de electrones de BV a BC además de pares electrón-hueco (e^-/h^+).



En la segunda etapa se realiza la captura de portadores de carga: el hueco existente en la BV reacciona con el ión hidroxilo (OH^-) para producir el radical hidroxilo ($\bullet OH$), este último presenta una oxidación no selectiva muy fuerte que permite la degradación parcial o completa de los compuestos. Aunado a esto, el par electrón hueco tiene un alto poder oxidativo propiciando la oxidación directa el contaminante convirtiéndolos en reactivos intermediarios. A la vez, el electrón excitado en la BC forma un anión de radical libre (superóxido reactivo $O_2 \cdot^-$) cuando se combina con el oxígeno molecular (O_2). Además del radical libre, se forman especies de peróxido de hidrógeno (H_2O_2) y radicales hidroperóxido ($HO_2 \cdot$), como se indica en las siguientes reacciones:

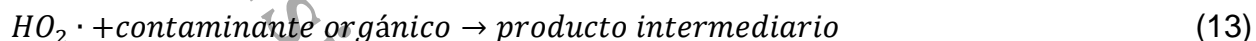
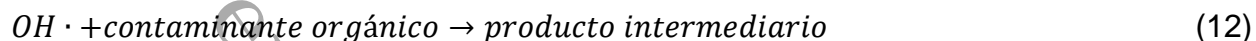
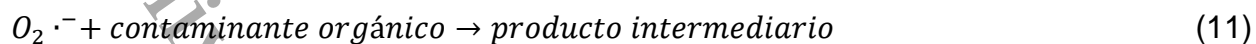


En la siguiente etapa ocurre una recombinación de portadores de carga, esta recombinación de los portadores fotoinducidos se lleva a cabo tanto en la superficie como en el interior del material y evoluciona en forma de calor como subproducto.



Por último, los contaminantes orgánicos se disocian en las siguientes especies de oxígeno altamente reactivas: $OH \cdot$, $HO_2 \cdot$ y $O_2 \cdot^-$ de las ecuaciones anteriores, reaccionará

aún más con los contaminantes y dará como resultado su degradación. Finalmente, la descomposición de los contaminantes orgánicos se realizará de la siguiente manera:



Algunas de las investigaciones relacionadas con la fotocatalisis heterogénea usando ZnO como material semiconductor para degradar AM con diferentes condiciones de reacción, se mencionan en la Tabla 1.

Tabla 1

Resultados de la degradación fotocatalítica de azul de metileno usando ZnO

Tipo de Irradiación	Variables del proceso fotocatalítico	Color removido (%)	Referencias
Luz UV, $\lambda=365$ nm 8W	Catalizador = Películas delgadas porosas Colorante = 0.3 mg/L, 60 mL Tiempo de irradiación: 4 ciclos, 9 h	64	(Kulis-Kapuscinska et al., 2023)
Luz de mercurio, $\lambda= 400-700$ nm 150 W Luz UV, 8W	Catalizador = 1 g/L Colorante = 10 mg/L Tiempo de irradiación: 3 h	86	(Isai & Shrivastava, 2019)
	Catalizador = Películas con área de 8 cm^2 Colorante = 5 mg/L, 20 mL Tiempo de irradiación: 4 h	90	(Shankar et al., 2017)
Luz UV, $\lambda=254$ nm 15 W	Catalizador = Películas en 2, 5 y 10 capas Colorante = 8 mg/L, 35 mL Tiempo de irradiación: 10 h	90	(Toubane et al., 2016)
Luz UV, $\lambda=365$ nm 6W	Catalizador = Películas con espesor de 28 nm Colorante = 10 mg/L, 50 mL Tiempo de irradiación: 24 h	90	(Cao et al., 2015)

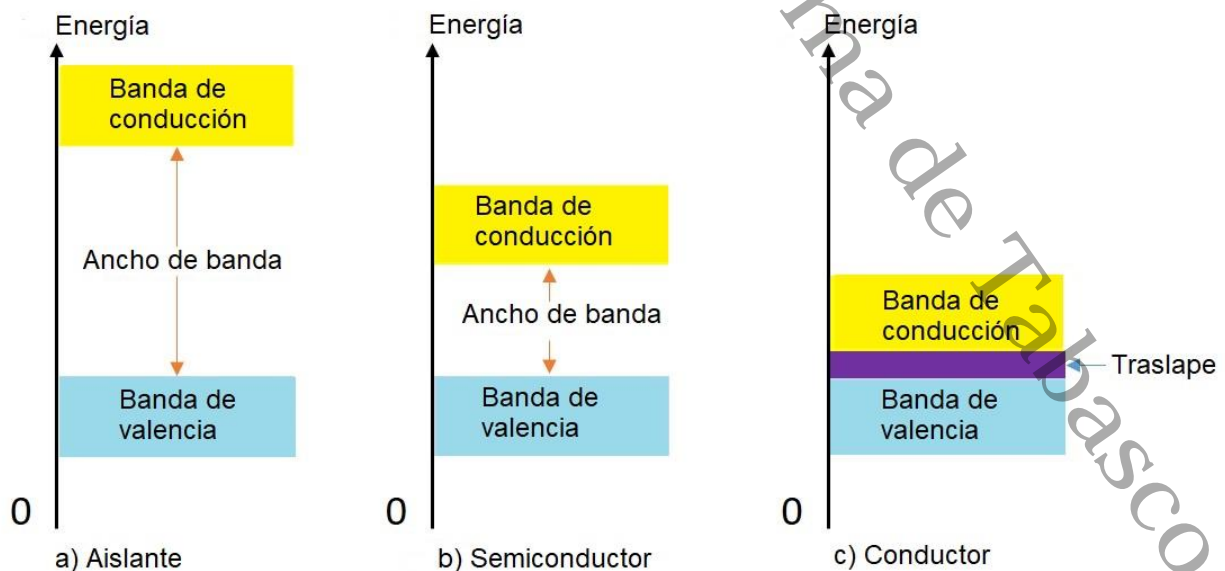
3.4 Aislantes, Conductores y Semiconductores

El estado de movimiento de los electrones de un material se puede explicar a través de la teoría de bandas. La cual describe como los materiales con propiedades eléctricas poseen una BV (con electrón completo) y una BC (con mayor energía y sin electrones) dando lugar a un ancho de banda definido, con lo anterior se describe como un material con características aislantes en condiciones normales no conduce la corriente eléctrica. De acuerdo a la Figura 3a) la BV y la BC están muy separadas lo que significa que la brecha de energía es muy grande y no hay flujo de electrones, por lo tanto, este material no es capaz de absorber ningún tipo de energía de luz. Las mejores propiedades se presentan en materiales compuestos así como resistividades muy altas, ejemplos de los anteriores son el caucho, los plásticos, el vidrio, la mica y el cuarzo (Hernández-Ramírez & Medina-Ramírez, 2015; PIPREK, 2003).

Por el contrario, los mejores conductores son materiales puros que contienen un solo elemento. Los cuales son materiales que conducen con facilidad la corriente eléctrica, ejemplos: cobre (Cu), plata (Ag), oro (Au) y aluminio (Al), que se caracterizan por tener átomos con un solo electrón de valencia muy débilmente unido al átomo.

Figura 3

Energía de bandas para materiales aislantes, semiconductores y conductores



Estos electrones de valencia débilmente unidos tienden a convertirse en electrones libres con la adición de una pequeña cantidad de energía liberándose del átomo. Por lo tanto, en un material conductor los electrones libres están disponibles para transportar corriente (PIPREK, 2003). La separación entre bandas BV y BC en los materiales conductores está traslapada, lo que permite la interacción de electrones con los huecos generados con facilidad, como se muestra en la Figura 3c. Sin embargo, los materiales semiconductores son aquellos que presentan conductividad eléctrica intermedia entre un metal y un aislante. Los semiconductores puros (estado natural) se comportan como un aislante, pero cuando se le suministra la suficiente energía o la incorporación de otros elementos este se comporta como conductor, teniendo una separación entre la BC y BV (ver Figura 3b).

Un semiconductor en su estado puro (intrínseco) no es ni un buen conductor ni un buen aislante, en un material semiconductor, existe una separación entre la BV y la BC llamada brecha de energía (ver Figura 3b), al estar separados los electrones de los huecos, ya no interactúan con facilidad puesto que el flujo de electrones es muy pequeño, sin embargo, para pasar de la BV a la BC, los electrones tienen que absorber energía de los fotones de la fuente de excitación para promover su traslado. Los semiconductores de un solo elemento son antimonio (Sb), arsénico (As), astato (At), boro (B), polonio (Po), telurio (Te), germanio (Ge) y silicio (Si), siendo este último el de mayor uso (PIPREK, 2003).

3.5 El Óxido de Zinc como Material Fotocatalizador

Una de las características más importantes que debe tener el material semiconductor para que pueda ser usado como fotocatalizador en la remediación ambiental es que sean capaces de absorber luz o energía de luz. Los óxidos semiconductores más utilizados son el dióxido de titanio (TiO_2), el óxido de zinc (ZnO), el óxido de hierro (III) (Fe_2O_3), la zirconia (ZrO_2), el óxido de vanadio (V) (V_2O_5), el pentóxido de niobio (Nb_2O_5) y trióxido de tungsteno (WO_3). Algunas propiedades necesarias de los semiconductores son: foto-respuesta, tener alta actividad en la región UV-vis, ser estables y reusables, bajo costo y sin toxicidad. En el proceso fotocatalítico,

mediante el uso de un semiconductor, se consigue la eliminación y mineralización completas de los contaminantes (Akerdi & Bahrami, 2019).

En los últimos años, el ZnO se considera un fotocatalizador adecuado para el tratamiento de agua por su capacidad para generar especies reactivas de oxígeno que a su vez mejoran la eficiencia fotocatalítica, además de su alta fotosensibilidad y bajo costo (Abdullah et al., 2022).

3.5.1 Propiedades Físicas del ZnO

El ZnO es uno de los pocos materiales semiconductores que alcanzan un efecto de tamaño cuántico, y tiene buenas propiedades piezoeléctricas y de absorción UV. Su ancho de banda prohibida es de 3,2 eV, que corresponde a la región UV cercana con una longitud de onda de 387 nm. Otra característica importante del ZnO es su gran energía de excitón de enlace (60 meV), que garantiza una emisión excitónica eficiente a temperatura ambiente (F. Zhang et al., 2019). Además, su capacidad para generar portadores de carga, la alta movilidad de los electrones, la alta conductividad térmica, el área de superficie específica alta, su estabilidad química y la baja toxicidad (Sang et al., 2013) son propiedades que lo hacen un material adecuado para diversas aplicaciones optoelectrónicas incluidos los diodos emisores de luz, los diodos láser y los fotodetectores y la fotocatálisis por mencionar algunas (Janotti & Van de Walle, 2009; Luque-Morales et al., 2021).

3.5.2 Estructura Cristalina del ZnO

El ZnO cristaliza en tres fases distintas: wurtzita, zinc blenda y sal de roca, siendo termodinámicamente más estable la estructura hexagonal wurtzita. Esta estructura tiene los parámetros de red a y c , y pertenece al grupo espacial $P6_3mc$. El parámetro de red a varía principalmente de 0,32475 a 0,32501 nm, y c generalmente cambia de 0,520642 a 0,52075 nm. Esta desviación de las constantes de red del ZnO de los valores ideales probablemente se deba a la presencia de defectos puntuales, como antisitios de zinc, vacantes de oxígeno y dislocaciones (Ding et al., 2018).

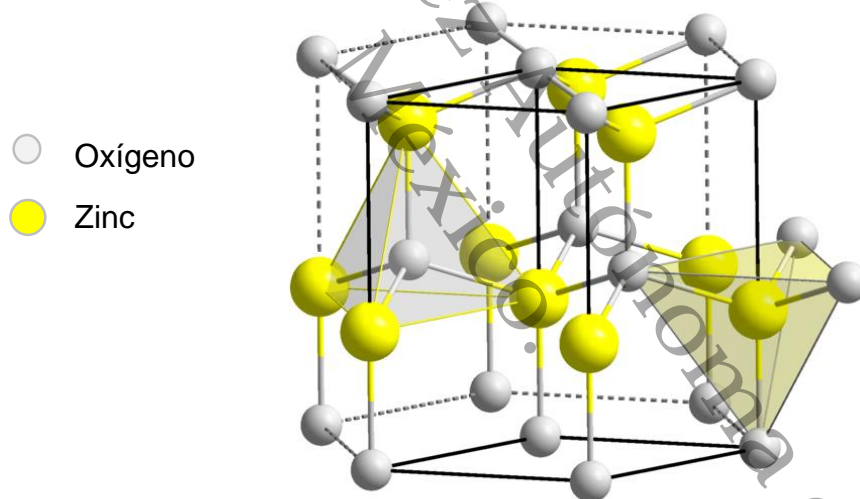
En la estructura hexagonal wurtzita cada catión de Zn^{2+} está coordinado por cuatro iones O^{2-} en una disposición tetraédrica y de la misma manera cada ión de O^{2-} está

coordinado por cuatro iones Zn^{2+} , tal como se muestra en la Figura 4 (Borysiewicz, 2019). El enlace covalente sp^3 naturalmente presenta una coordinación tetrahédrica, pero estos materiales también tienen un carácter iónico sustancial que tiende a aumentar la banda prohibida más allá de lo esperado del enlace covalente.

De igual manera, la coordinación tetrahédrica presenta a lo largo del eje c hexagonal polarización espontanea así como un efecto de piezoelectricidad, esta polaridad es causada por la fuerte electronegatividad del oxígeno y es un factor que influye en el crecimiento de cristales durante el proceso de síntesis de nanoestructuras de ZnO (K. M. Lee et al., 2016).

Figura 4

Arreglo estructural de los átomos de zinc y de oxígeno de la estructura wurtzita de ZnO



Nota: Reproducido de “ZnO as a Functional Material, a Review” (p.3), por M. A.

Borysiewicz, 2019, Crystals, 9(10).

La superficie de ZnO (0001) exhiben carga positiva o negativa, dependiendo de si la superficie está terminada en Zn^{2+} o en O^{2-} . Los cristales hexagonales de ZnO de wurtzita crecen a lo largo del eje c, terminados con superficies polares de Zn^{2+}/O^{2-} de alta energía. Durante el crecimiento de cristales de ZnO, las moléculas precursoras tienden a adsorberse sobre superficies polares de ZnO, ya que las superficies polares tienen

mayor energía superficial. La polaridad de las superficies polares se alterna después de la adsorción de una nueva capa de moléculas precursoras, ya que la superficie terminada en Zn^{2+} se transforma en una superficie terminada en O^{2-} , o viceversa. Este proceso se repite durante la cristalización del ZnO, lo que conduce a una tasa de crecimiento rápida en la dirección [0001] y explica la formación de nanoestructuras de ZnO 1D (Miao & Liu, 2015).

3.5.3 Propiedades Eléctricas y Ópticas del ZnO

El ZnO tiene un ancho de banda directa de 3.37 eV y una energía de excitón de 60 meV a temperatura ambiente con buenas propiedades opto-electrónicas y alta estabilidad química, térmica y bajo radiación de alta energía. El ZnO es un semiconductor de tipo n que tiene alta movilidad de electrones, altos voltajes de ruptura y mayor fuerza de campo de ruptura, por lo cual, se ha utilizado en dispositivos electrónicos de alta potencia, como dispositivos de emisión de campo. Asimismo, también se ha utilizado como electrodo conductor transparente para varios tipos de dispositivos optoelectrónicos. En la Tabla 2 se muestran las propiedades ópticas y eléctricas de la estructura wurzita monocristalina.

El ZnO se ha utilizado para la optoelectrónica de longitud de onda corta, como las aplicaciones de emisores de luz azul/UV (Lu et al., 2006). La recombinación del electrón generado y los pares de agujeros en ZnO producirían luz UV/azul.

Tabla 2

Propiedades ópticas y eléctricas del ZnO

Propiedad	Valor
Banda prohibida de energía (E_g)	3.2-3.7 eV (Directo)
Energía de excitón de enlace	60 meV
Masa efectiva de electrones (M^*)	0.24-0.30 m_e
Masa efectiva del hueco (m_h^*)	0.45-0.60 m_e
Movilidad del electrón hueco a 300 K para el tipo n (μ_e)	200 $cm^2 V^{-1}S^{-1}$
Movilidad del electrón hueco a 300 K para el tipo p (μ_e)	5-50 $cm^2 V^{-1}S^{-1}$
Índice de refracción (n_w, n_e)	2.008, 2.029
Concentración del portador intrínseca (n)	$<10^6 cm^3$
Transmisión óptica ($1/\alpha$)	80-95%

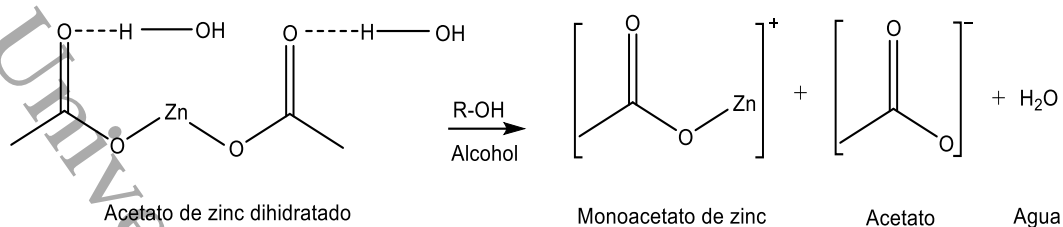
3.6 Métodos de Fabricación de Películas Delgadas de ZnO

Las películas delgadas de ZnO se sintetizan por diferentes métodos de crecimiento tales como: la pulverización catódica, la deposición química de vapor, la epitaxia por haz molecular, la deposición por láser pulsado, pirólisis por pulverización y el proceso sol-gel (Mursal et al., 2018). En esta investigación nos enfocamos en los métodos sol-gel/spin coating el cual se utilizó para la obtención de la CS de ZnO y el método hidrotermal que fue usado para crecer las nanoestructuras 1D y 3D de ZnO, ambos métodos utilizan baja temperatura de procesamiento.

3.6.1 Método Sol-Gel

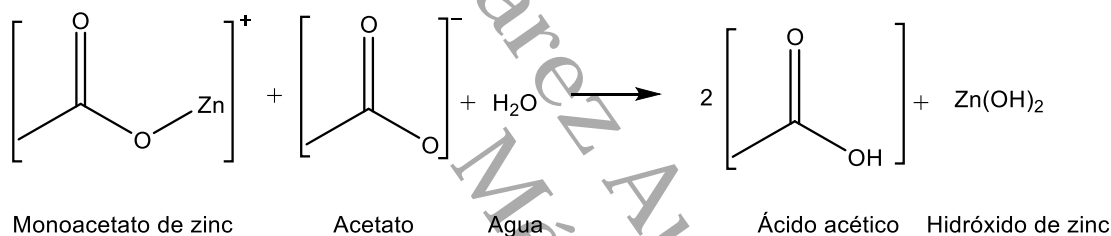
El método sol-gel es adecuado para producir coloides y películas delgadas de ZnO de manera simple, de bajo costo y altamente controlada (L. Znaidi et al., 2016). Las películas delgadas obtenidas por este método y depositadas por la técnica *spin coating* tienen buena homogeneidad, alta pureza, baja temperatura de cristalización y espesor uniforme sobre la superficie del sustrato (Ajadi et al., 2016; Ibrahim & Arsad, 2016). Las propiedades físicas de las películas son afectadas por el tipo del precursor y su concentración, el pH de la solución, el solvente, el tiempo de envejecimiento de la mezcla, la naturaleza del sustrato, los métodos de depósito y sus velocidades, la temperatura de tratamiento térmico, el espesor de las películas (Ibrahim et al., 2013; Meziane et al., 2016; Lamia Znaidi, 2010).

Las etapas que involucra el proceso sol-gel son hidrólisis condensación y secado. Inicialmente, el precursor metálico sufre hidrólisis y produce hidróxido metálico, seguido de condensación para formar geles. El gel final se seca y se convierte en xerogel/aerogel (Jose Varghese et al., 2019). A continuación, se muestran las principales reacciones del proceso sol-gel (Maia et al., 2015). El acetato de zinc dihidratado $Zn(CH_3COOH)_2 \cdot 2H_2O$ se disocia en monoacetato de zinc ($[CH_3COO Zn]^+$) y en iones acetato en la solución de alcohol, como se muestra en la Ecuación 15.



(15)

Durante el depósito de la solución precursora, los iones producidos y las moléculas de agua son absorbidas sobre el sustrato de vidrio y el monoacetato de zinc es hidrolizado generando hidróxido de zinc y ácido acético de acuerdo a la Ecuación 16. El ácido se evapora, ya que su punto de ebullición (118°C) es menor que la temperatura de secado.



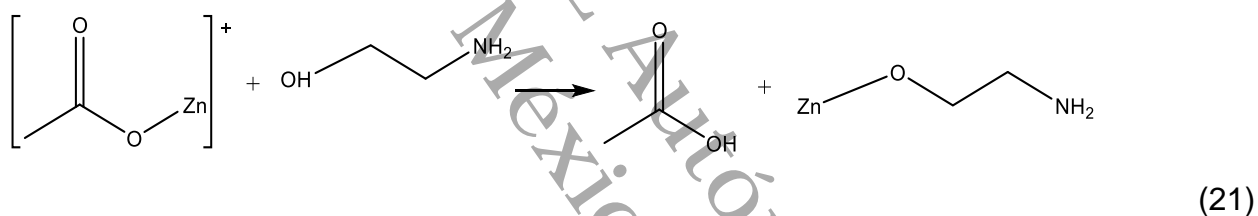
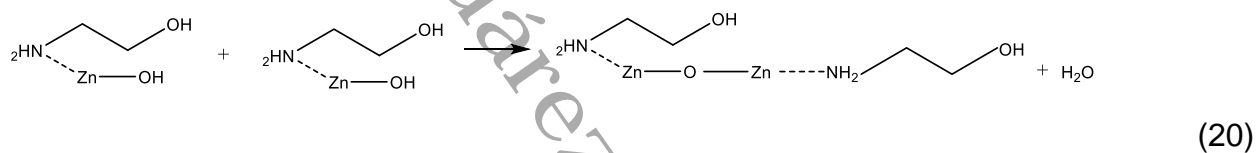
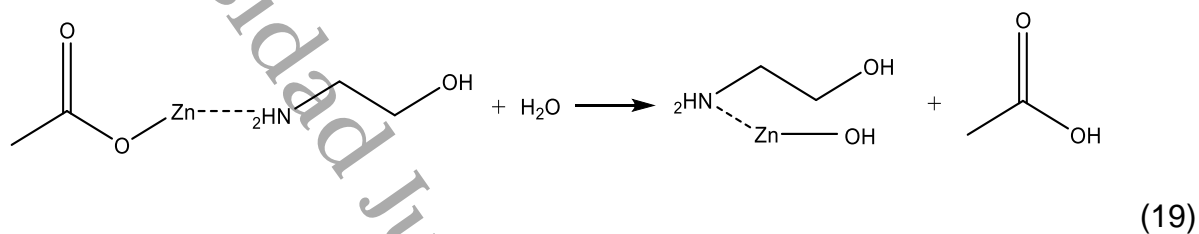
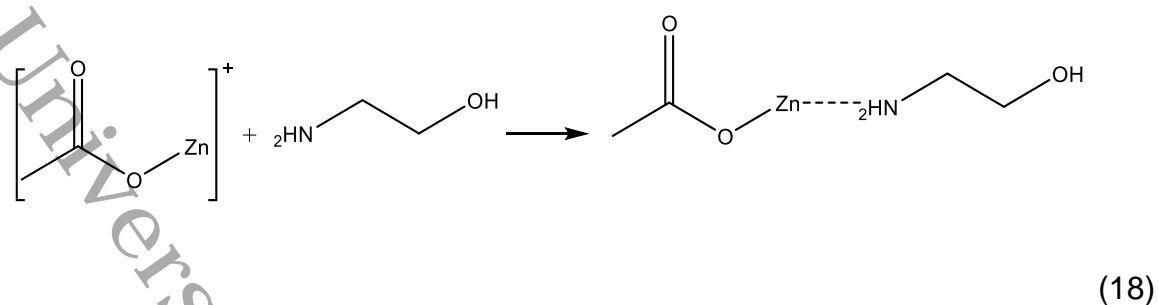
(16)

El ZnO es formado por encima de los 100 °C, de acuerdo a:



(17)

La etapa de condensación (Ecuación 17), se favorece por las condiciones alcalinas, que son proporcionadas por la adición de monoetanolamina (MEA). La cual actúa como un quelante y estabilizador, evita la rápida precipitación de hidróxido de zinc y promueve la formación de puentes entre dos átomos de zinc. Por lo tanto, una vez que se forma el $[\text{CH}_3\text{COOZn}]^+$, reacciona / interactúa con los grupos OH y / o NH_2 de MEA. La interacción entre MEA y monoacetato de zinc a través del grupo amina favorece las reacciones de hidrólisis y policondensación de las especies de zinc como se indica en las Ecuaciones 4-6. Por otra parte, la MEA reacciona con el monoacetato de zinc a través del grupo hidroxilo, lo que da lugar a subproductos (Ecuación 18).

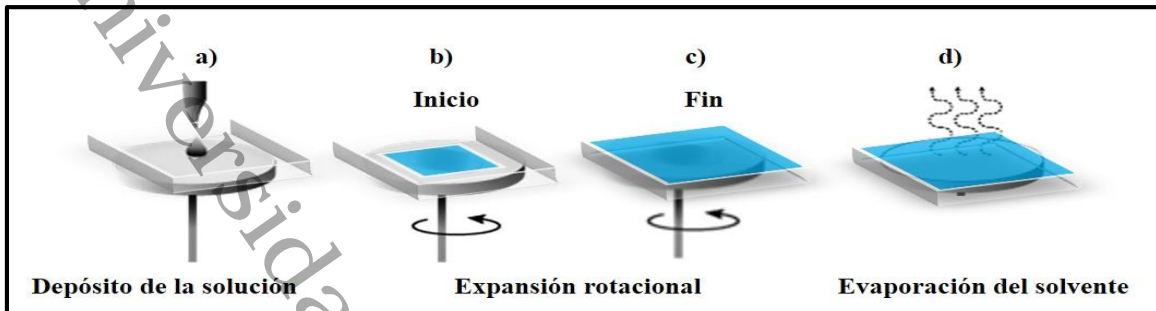


3.6.2 Técnica de Depósito por Spin Coating

La técnica de *spin coating* se utiliza para preparar películas delgadas uniformes en el rango de espesor de micrómetro a nanómetro (Mishra et al., 2019). Esta técnica se emplea para recubrir un sustrato con cierta cantidad de solución precursora a una velocidad y tiempo determinado, que conduce a la eliminación de un disolvente y la formación de una película delgada. Consta de cuatro etapas: depósito de la solución precursora, inicio y fin de la expansión rotacional, y evaporación del solvente. Tal como se muestra en la Figura 5.

Figura 5

Etapas de la técnica spin coating



Nota: Adaptado de “Modeling and the main stages of spin coating process: A review” (p.92), por H. *Mustafa* y D. *Jameel*, 2021, *Journal of Applied Science and Technology Trends*, 2(03).

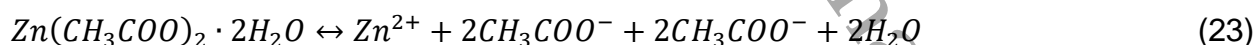
Inicialmente, se coloca el sustrato en el *spin coating* y se vierte la solución precursora sobre la superficie del sustrato (Figura 5a). Durante la etapa del inicio de la expansión rotacional, el líquido fluye radialmente impulsado por la fuerza centrífuga causada por la aceleración y las velocidades angulares aplicadas al sustrato (Figura 5b). Posteriormente en la etapa de fin de la expansión rotacional, el líquido que llega al borde del sustrato se elimina en gotas a medida que la película se adelgaza (Figura 5c). El depósito de la solución por *spin coating* finaliza con la evaporación del solvente (Figura 5d), que ocurre en todo momento durante el proceso de formación de la película, causada por las altas velocidades de giro del *spin coating*, sin embargo, la evaporación final se realiza mediante tratamiento térmico (Mera-Córdoba et al., 2017).

3.6.3 Método Hidrotermal

El método *hidrotermal* implica la reacción química de las sustancias en solución a una determinada temperatura y presión, básicamente es un proceso de cristalización que consiste en la nucleación de cristales y su crecimiento y se realiza en recipientes a presión de acero llamados autoclaves con revestimiento de teflón a temperatura y/o presión controladas con la reacción en solución acuosa. Las ventajas que presenta este método son bajo costo, simplicidad, capacidad para la producción a gran escala, contaminación limitada, buen control de nucleación y forma, crecimiento a baja

temperatura (<100°C), asimismo permite la síntesis de la mayoría de los materiales con las propiedades físicas y químicas requeridas (Ding et al., 2018; Jose Varghese et al., 2019). El método hidrotermal es usado para la producción de NVs de ZnO, en este método, una CS de ZnO actúa como centro de nucleación para el crecimiento de las NVs de ZnO. Este procedimiento se lleva a cabo en tres pasos, primero se obtiene la CS de ZnO, después se cultivan las estructuras de ZnO en solución acuosa, a partir de las CS. Finalmente, las NVs de ZnO crecen para formar matrices (Çolak et al., 2018; Umar et al., 2018). Dentro de la variedad de estructuras de ZnO obtenidas por este método además de NVs son nanohojuelas, nanocables, nanocinturones, nanotubos y nanoflores (Foo et al., 2014). Las propiedades que influyen en el crecimiento *hidrotermal* son la selección y concentración del precursor, el pH, las condiciones de preparación de la CS, el recocido de la CS, el espesor de las CS, la temperatura de crecimiento, el sustrato (Angub et al., 2018; Kamruzzaman & Zapien, 2018).

La síntesis *hidrotermal* se describe como la descomposición térmica de los precursores acetato de zinc dihidratado (AcZnD) y hexametenetetramina (HMTA) y los productos intermediarios de reacción. Varios autores han discutido este procedimiento (Angub et al., 2018; Panda et al., 2013) y enumeran las reacciones químicas de la siguiente forma:



En la etapa inicial del proceso de crecimiento *hidrotermal*, la HMTA se desintegra térmicamente para generar formaldehído HCHO y amoníaco (NH)₃, por otra parte, el AcZnD se descompone en iones zinc (Zn²⁺) y acetato (CH₃COO⁻). Entonces el NH₃ se disocia en agua para producir iones hidroxilo, los cuales a su vez reaccionan con los iones de zinc (Zn²⁺) para formar sales de hidróxido de zinc [Zn(OH)₂]. Al calentar

continuamente la solución de crecimiento, el $Zn(OH)_2$ se deshidrata conduciendo a la síntesis de ZnO. Los cristales de ZnO son formados como micropartículas en la solución y nanoestructuras sobre el sustrato a través de la cristalización homogénea y heterogénea respectivamente.

3.7 Importancia de la Preparación de la Capa Semilla

La CS de ZnO es fundamental en la producción de NVs bien alineadas, el espesor de la CS, la temperatura de recosido y la concentración del precursor son algunas de las condiciones de preparación de la CS que tienen un efecto en el control del crecimiento de las NVs de ZnO. Por ejemplo, el espesor de CS de ZnO influye en el crecimiento de NVs ordenadas de ZnO, así como en su densidad. De tal manera que, una CS más gruesa da como resultado NVs de ZnO mal alineadas, mientras que una CS más delgada resultan NVs de ZnO alineadas verticalmente (Azmi et al., 2022). Desde otra perspectiva, al respecto del tamaño de la morfología de la CS, en CS de tamaño de grano pequeño el crecimiento de las NVs se lleva a cabo en los límites del grano lo que da como resultado una alineación aleatoria de las varillas, mientras que en granos más grandes el crecimiento ocurre desde la superficie del grano promoviendo la formación de nanocables de ZnO verticales (Cesini et al., 2020).

3.8 Técnicas de Caracterización de las Películas Delgadas de ZnO

A continuación, se describen las técnicas de caracterización usadas para conocer las propiedades de las películas delgadas de ZnO.

3.8.1 Difracción de Rayos X

La técnica de difracción de Rayos X (DRX) fue usada para caracterizar materiales cristalinos. El origen de esta técnica surgió con el descubrimiento de Max von Laue en 1912, que encontró que los cristales difractan rayos X, y la forma de la difracción revela la estructura del cristal (B.D.Cullity & UoNotreDame, 1994). Actualmente, la DRX se utiliza para caracterizar de manera básica las propiedades de los materiales como la estructura cristalina, el tamaño y forma de los cristales, cuantificación e identificación de fases y distorsión de la red (Raval et al., 2019).

La DRX resulta de un proceso de dispersión en el que los electrones de los átomos presentes en la muestra dispersan los rayos X sin cambiar la longitud de onda. Dado que los rayos X tienen longitudes de onda de DRX está entre 0,2 y 10 nm, comparables al espacio interatómico de un sólido cristalino, el haz de rayos X incidente se difracta en diferentes direcciones predichas por la ley de Bragg. La periodicidad de los planos de la red da lugar a la interferencia constructiva de los rayos X y la intensidad de los rayos X dispersados se representa frente al ángulo 2θ . El patrón de difracción resultante, dado por las posiciones e intensidades de los efectos de difracción, permite la elucidación completa de su estructura (Pednekar et al., 2017; Selva et al., 2023). La ley de Bragg (Ecuación 27) relaciona la longitud de onda de los rayos X y la distancia interatómica con el ángulo de incidencia del haz difractado (Bunaciu et al., 2015).

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (27)$$

Donde n es un número entero diferente de cero, d es la distancia interplanar y λ es la longitud de onda de los rayos X, que genera la difracción, θ es el ángulo de difracción.

3.8.2 Microscopía Electrónica de Barrido

La microscopía electrónica de barrido (MEB), es una técnica utilizada para la visualización de estructuras presentes de la muestra o en su superficie. Esta técnica se utiliza principalmente para conocer la morfología y análisis elemental de un material, aprovechando las señales emitidas durante la interacción del haz de electrones con la muestra (de Assumpção Pereira-da-Silva & Ferri, 2017); los electrones se enfocan en un punto y se escanean secuencialmente a través de la muestra, en cada ubicación, las señales se emiten desde el espécimen y se recogen mediante detectores. La señal del detector se sincroniza con la ubicación conocida del haz en la muestra y la intensidad de la señal se utiliza para modular el píxel de la imagen correspondiente. Las señales recopiladas en serie se combinan para formar una imagen cuya distribución de dimensiones/píxeles depende del patrón de escaneo elegido (Parvez, 2019). Con las señales emitidas es posible caracterizar la muestra en términos de composición química, cristalografía, topografía y morfología superficial, (Rashidi, 2021).

3.8.3 Espectroscopía de Reflectancia Difusa

Las mediciones de reflectancia difusa se realizan en un espectrofotómetro UV-visible equipado con un accesorio de reflectancia difusa que tiene una superficie interna con forma esférica (esfera integradora) que está recubierta de un patrón blanco destinado a recolectar la luz reflejada por el patrón y la muestra (Torrent & Barrón, 2008). Los espectrofotómetros de doble haz modernos son equipados con soportes donde la muestra en polvo y el estándar blanco utilizado es BaSO₄, MgO o politetrafluoroetileno (PTFE) está bien empaquetado y exhiben una reflectancia cercana a la unidad en el rango de longitud de onda de interés (desde el UV cercano al IR cercano) (Barrón & Torrent, 2002). La función de Kubelka-Munk y otras formas de reflectancia difusiva son artificios estrictamente matemáticos sin significado físico directo, sin embargo, en la práctica, las mediciones de reflectancia se realizan bajo condiciones geométricas específicas. Para los cálculos de energía de banda prohibida, los espectros de reflectancia se convirtieron utilizando la función de Kubelka-Munk (KM) como modelo ideal para relacionar la reflectancia y la absorbancia (Pal et al., 2012; Pignataro Machado et al., 2023) de acuerdo con la Ecuación 28.

$$(R) = \frac{\alpha}{s} = \frac{(1 - R)^2}{2R} \quad (28)$$

Donde α es el coeficiente de absorción, s es el coeficiente de dispersión y R es la reflectancia. El uso de la función KM hace posible obtener gráficos análogos a Tauc, según las Ecuaciones (29) y (30).

$$(hv)^{\frac{1}{n}} = A(hv - Eg) \quad (29)$$

$$(F(R)hv)^2 = A(hv - Eg) \quad (30)$$

Donde α es el coeficiente de absorción, $h\nu$ es la energía del fotón (h es la constante de Planck 6.63×10^{-34} Js, ν es la constante de la luz 3×10^8 ms⁻¹), A es un coeficiente constante, Eg es la banda de energía, n es un índice que determina el valor del exponente de la naturaleza de la transición electrónica directa o indirecta del material siendo el ZnO un semiconductor de banda directa con un valor de $n = \frac{1}{2}$ (Vallejo et al., 2020; Viezbicke et al., 2015).

3.9 Carbono Orgánico Total

Este análisis proporciona información relacionada con la disminución de la concentración de la materia orgánica y permite conocer la cantidad de CO₂ producido en la mineralización total de la muestra. En el análisis de TOC se distingue el Carbono Total (TC) y el carbono inorgánico (IC), siendo la relación entre el TOC=TC-IC. Con esta técnica, la muestra se combustiona a altas temperaturas, para formar CO₂. El CO₂ formado es medido directamente por un detector infrarrojo no dispersivo. La cantidad de CO₂ de una muestra es directamente proporcional a la concentración de carbono presente (Recuperado el 2 de noviembre de 2023 de <https://cai.ucm.es/ciencias-tierra-arqueometria/tecnicas-geologicas/tecnicas/analisis-de-carbono-organico-total-toc/40/>).

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco.
México.

Capítulo IV

Justificación

El agua es indispensable para los seres vivos, sin embargo, la elevada contaminación de este recurso natural ha provocado el agotamiento del agua disponible para consumo humano. En particular, el sector industrial genera una elevada cantidad de aguas residuales que contienen colorantes que son cancerígenos y tóxicos, lo que provoca que este recurso natural deje de ser apto para los seres vivos (Khan et al., 2022).

Con respecto a los colorantes, la industria textil es una de las más contaminantes por el volumen de descarga producido y la composición del efluente contaminado. Este tipo de descarga a los cuerpos de agua, es motivo de preocupación, incluso en concentraciones muy bajas (<1 ppm). En la industria textil el AM es el más utilizado. Si este se ingiere accidentalmente causa diversos problemas a la salud humana y la biota acuática, ya que produce intoxicación y metahemoglobinemia, además de que provoca efectos destructivos al medio ambiente, por ejemplo, disminuye la transmitancia de la luz solar, inhibe la solubilidad del oxígeno, afecta la actividad fotosintética de la vida acuática y reduce la diversidad y la estética de la comunidad biológica. Por lo tanto, la eliminación de AM de medios acuáticos es un gran desafío y se requiere atender con urgencia (Arias Arias et al., 2020; Lawagon & Amon, 2020).

Para abordar este problema, se emplean varios métodos físicos, químicos y biológicos, tales como precipitación, floculación, coagulación, flotación, filtración por membrana, intercambio iónico, degradación electroquímica, ozonización, biorremediación y adsorción. Sin embargo, la precipitación, floculación, coagulación, flotación son procesos fisicoquímicos básicos que generan grandes cantidades de lodos resultando en altos costos de eliminación. Por otro lado, los tratamientos biológicos utilizan algas, bacterias, hongos y levaduras para desintegrar los colorantes, pero requieren grandes áreas y menos manejabilidad en operación. En general estos métodos son costosos, limitados y consumen mucha energía (Lawagon & Amon, 2020).

Por el contrario, dentro de los procesos avanzados de oxidación (PAO), la fotocatalisis heterogénea ha resultado ser eficiente en la degradación de colorantes y no

produce contaminantes secundarios, es económica, no es tóxica, consume menos energía y es reusable. En este proceso los óxidos semiconductores se utilizan como fotocatalizador porque favorecen la degradación fotocatalítica. El TiO_2 es el más utilizado, aunque presenta algunas limitaciones como una alta tasa de recombinación, un bajo rendimiento cuántico en medios acuosos y una amplia banda prohibida que solo permite la absorción de luz UV (aproximadamente el 4% de la luz solar) lo que promueve una baja eficiencia de fotoconversión en la fotocatálisis. Otro de los semiconductores con aplicación fotocatalítica es el ZnO, exhibe una mejor actividad fotocatalítica que el TiO_2 con una mayor eficiencia cuántica, ya que absorbe una fracción mayor del espectro solar que el TiO_2 ; es económico, amigable con el medio ambiente, se obtiene con alto rendimiento y es química y térmicamente estable (Shah et al., 2020).

El uso de fotocatalizadores de ZnO en polvo, ofrecen una gran superficie que proporciona una buena transferencia de masa de contaminantes desde la fase líquida a los sitios de la superficie activa del fotocatalizador, pero presentan algunos inconvenientes, que incluyen dificultad en la recuperación del fotocatalizador debido a que tiende a sedimentarse, por consiguiente la aglomeración de nanopartículas que reduce el área superficial del fotocatalizador para el proceso de degradación posterior, y el bloqueo de la luz UV por partículas suspendidas, especialmente en cargas elevadas. Estos inconvenientes restringen la aplicación práctica del ZnO como fotocatalizador en el tratamiento de aguas residuales (Le et al., 2022). Por otra parte en la aplicación fotocatalítica, el ZnO en forma de película delgada sobre un sustrato de soporte, se favorece la recuperación del material, su reciclaje y su incorporación en otros dispositivos, comparado con el uso en forma de polvo (Pedanekar et al., 2020).

Cada método de obtención de películas delgadas tiene sus propias ventajas y desventajas, no todos son apropiados para la producción a gran escala. Por esta razón, el método de depósito debe seleccionarse en función de la aplicación propuesta, del tipo y tamaño del sustrato, incluido el espesor y la rugosidad de la superficie de las películas delgadas requeridas. Dentro de los procesos de depósito por vía húmeda, las ventajas que presenta la combinación de los métodos *sol-gel/hidrotermal* y de los métodos *spin/dip coating* es el bajo costo de procesamiento y el menor consumo de energía, ya que no requiere alto vacío, ni sistemas de calefacción o refrigeración como sucede con

los métodos de depósito por vía seca (por ejemplo, *Physical vapor deposition-PVD*)(Garlisi et al., 2020).

El método *sol-gel* presenta simplicidad en la fabricación, baja temperatura de procesamiento, buena homogeneidad de la película, capacidad para cubrir superficies de cualquier tamaño y en áreas extensas, además de ser económico. Si el método anterior se acopla con la técnica de depósito *spin coating* se obtienen películas uniformes con un espesor de nanómetros a micrómetros. Las limitaciones que presenta esta técnica de depósito son el tamaño del sustrato y la eficiencia del material, debido a que, durante todo el proceso, entre el 95% y el 98% de la solución precursora se desecha y solo entre el 2% y el 5% del material se dosifica sobre el sustrato (Butt, 2022). A pesar de sus limitaciones, esta técnica permite el depósito de ZnO suficiente para ser usado como centro de nucleación en el crecimiento de nanoestructuras 1D. Además, la combinación del método *sol-gel/spin coating* seguido del crecimiento hidrotérmal para la obtención de ZnO nanoestructurado con fines fotocatalíticos no ha sido reportado. En este sentido el uso combinado de *sol-gel/spin coating* permite el depósito multicapa de ZnO que favorece la homogeneidad de la capa semilla lo que mejora el crecimiento alineado de las nanoestructuras de ZnO por el método hidrotérmal. De esta manera se busca poder nanoestructuras 1D de ZnO eficientes para la degradación fotocatalítica de AM.

Capítulo V

Pregunta de Investigación e Hipótesis

5.1 Pregunta de Investigación

¿Es posible la degradación fotocatalítica de azul de metileno usando nanoestructuras 1D de ZnO obtenidas por los métodos sol-gel/spin coating/hidrotermal?

5.2 Hipótesis

Las nanoestructuras 1D obtenidas por los métodos sol-gel/spin coating/hidrotermal son eficientes para la degradación fotocatalítica de azul de metileno.

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco.
México.

Capítulo VI

Objetivos

6.1 Objetivo General

Obtener nanoformas unidimensionales (1D) de óxido de zinc (ZnO) por síntesis hidrotermal sobre sustrato de vidrio, para su uso en la degradación fotocatalítica de AM con luz UV como fuente de activación.

6.2 Objetivos Específicos

1. Sintetizar películas delgadas de ZnO por el método *sol-gel* depositadas sobre vidrio por la técnica de *spin coating*, en 3, 5 y 7 capas.
2. Obtener nanoformas unidimensionales (1D) a partir de películas delgadas de ZnO en 3, 5 y 7 capas, usando crecimiento *hidrotermal*.
3. Analizar la influencia del número de capas en la calidad óptica, morfológica y estructural de las películas delgadas de ZnO obtenidas por los métodos químicos *sol-gel* e *hidrotermal*.
4. Evaluar la eficiencia fotocatalítica de las nanoformas obtenidas en la degradación de azul de metileno usando luz UV como fuente de activación.

Capítulo VII Metodología

7.1 Síntesis de las Nanoestructuras de ZnO

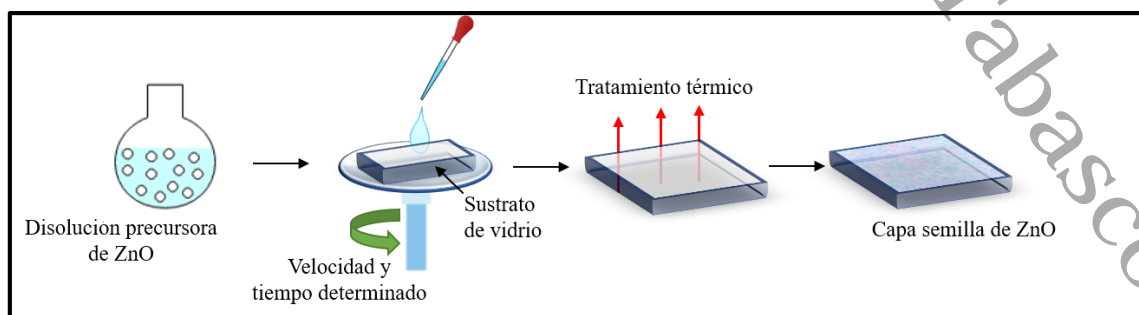
La obtención de las nanoestructuras de ZnO inició con la preparación de las CS por el método *sol-gel/spin coating* (3, 5 y 7 capas), seguidas de crecimiento hidrotérmico. El proceso de síntesis se describe a continuación:

7.1.1 Obtención de las Capas Semillas de ZnO

Las CS de ZnO fueron preparadas por el método *sol-gel* para la síntesis del ZnO y el proceso de *spin coating* para el depósito de la capa. Se partió de una disolución precursora de ZnO (0.28 M), preparada en un sistema de reflujo y con agitación constante, donde se disolvieron 3.10 g de acetato de zinc dihidratado ($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 99%, J.T. Baker) en 50 ml de 2-propanol ($\text{CH}_3\text{CHOHCH}_3$, 99.5%, J.T. Baker). Esta disolución fue sometida a 60°C y se adicionaron gota a gota 0.85 mL de monoetanolamina ($\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$, 99%, Meyer) como estabilizador. Después de 1 h de reacción, se obtuvo una solución homogénea y clara, la cual se dejó envejecer durante 72 h. Para depositar los recubrimientos de ZnO en 3, 5 y 7 capas por el proceso de *spin coating* sobre los sustratos de vidrio corning de 2.5 cm x 2.5 cm, se usó el equipo WS-400BZ-6NPP/LITE a una velocidad de 3000 rpm durante 30 s, con 100 μL de disolución precursora (ver Figura 6).

Figura 6

Preparación de la capa semilla de ZnO por *sol-gel/ spin coating*



El tratamiento térmico entre cada capa consistió en depositar cada capa secando a 80 °C durante 1 h para evaporar el solvente y los residuos orgánicos, utilizando el horno de secado Ecoshel 9053A. Por último, las muestras así tratadas se introdujeron en la mufla Kodiak Eat Technology y se recocieron 1 h a 500 °C en rampas de 2°C min⁻¹. Se organizaron tres conjuntos de recubrimientos de acuerdo al número de capas depositadas: S1-3C, S2-5C y S3-7C. Donde S corresponde al sistema y C a las capas depositadas.

7.1.1.2 Limpieza de los Sustratos de Vidrio

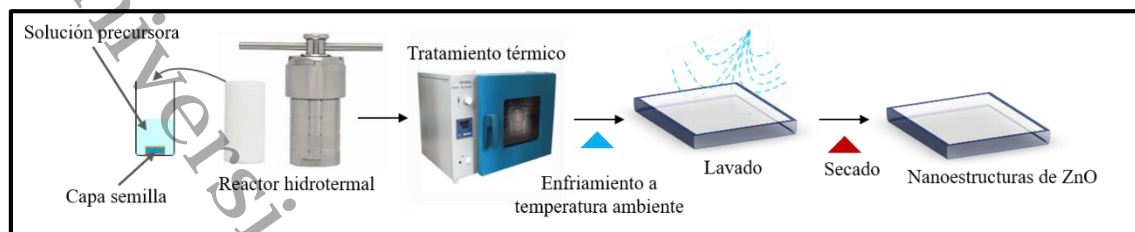
Para remover del sustrato de vidrio los residuos orgánicos y activar la superficie, estos se lavaron con agua y jabón y se secaron a temperatura ambiente, después se dejaron reposar en 15 mL de disolución 2:1 de ácido sulfúrico (H₂SO₄, Reasol, 98%): peróxido de hidrógeno (H₂O₂, Meyer, 29-32 %) durante 10 min (Ruíz-Gómez et al., 2018). Finalmente, se lavaron con abundante agua desionizada y se secaron con aire caliente.

7.1.2 Crecimiento Hidrotermal de las Nanoestructuras de ZnO

Las CS obtenidas anteriormente se usaron como plantilla para el crecimiento de NVs por el método hidrotermal (ver Figura 7). Se preparó una solución equimolar (0.01M) de acetato de zinc dihidratado (AcZnD) y hexametilentetramina (HMTA, C₆H₁₂N₄, 99%, Meyer) la cual fue disuelta en agua destilada y agitada durante 30 min. Luego, se agregaron 25 mL de la solución AcZnD/HMTA en un reactor autoclave BAOSHISHAN de 100 mL con recipiente de teflón, se introdujo el recubrimiento con la cara hacia arriba, se selló el reactor hidrotermal y se colocó en el horno durante 3 h a 90 °C. Transcurrido este tiempo el reactor hidrotermal se dejó enfriar a temperatura ambiente, se retiró el sustrato con la película de las NVs crecidas y se lavó con agua destilada, finalmente se secó durante 10 min a 90 °C. Los conjuntos de películas con crecimiento hidrotérmico se identificaron como CH-S1, CH-S2 y CH-S3 donde CH-Sn significa crecimiento hidrotermal del sistema n.

Figura 7

Crecimiento hidrotérmico de las nanoestructuras de ZnO



7.2 Caracterización de las Películas Delgadas de ZnO

Las técnicas de caracterización descritas en el capítulo III, se emplearon para conocer la estructura del material, la morfología y las propiedades ópticas.

El análisis de DRX de las películas delgadas de ZnO se realizó en un equipo de difracción de rayos X marca Malvern Panalytical, modelo Empyrean usado con radiación $\text{Cu K}\alpha_1$ (1.5406 Å), con un tiempo de paso de 0.404 s, en un intervalo de escaneo 2θ entre 20 y 70°. La morfología superficial de las nanoestructuras de ZnO y el espesor de las superficies transversales de las películas de ZnO fueron examinadas por el MEB marca Tescan modelo Mira 3 acoplado con espectroscopía de dispersión de energía (EDS) marca Bruker modelo XFlash 6160. La reflectancia difusa de las películas con crecimiento hidrotérmico se evaluó usando un espectrofotómetro Varian Cary 100 UV-Vis equipado con una esfera de integración de reflectancia difusa para sólidos. Se utilizó una muestra de MgO como referencia del 100% de reflectancia.

7.3 Evaluación de la Degradación Fotocatalítica

La actividad fotocatalítica de las películas delgadas de ZnO (CH-S1, CH-S2 y CH-S3) se evaluó en la degradación de 1 mgL^{-1} del colorante AM, $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_3\text{SCl}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$, 98.5%, Civeq), en medio acuoso usando lámpara UV como fuente de activación (marca NUOCHONG de 13 W con $\lambda = 254 \text{ nm}$).

Las condiciones del sistema de reacción fueron las siguientes: se utilizó un reactor de vidrio enchaquetado para fotocatalisis marca Vidren, de 200 mL; se colocaron 150 mL de disolución de AM, se sumergieron seis películas de ZnO nanoestructurado, con un área por película de 6.25 cm^2 , con 3, 5 o 7 capas, según el sistema a evaluar. Previo al

inicio de la irradiación, la solución acuosa fue continuamente agitada en la oscuridad durante 30 min para garantizar el equilibrio adsorción/desorción de las moléculas del colorante en la superficie de las nanoestructuras de ZnO. Para el monitoreo de la evolución de la transformación del AM, las muestras se colectaron cada 30 min hasta 250 min. La descomposición del AM sin fotocatalizador se realizó como referencia. El espectro de absorción óptica del AM se registró a 664 nm usando un espectrofotómetro UV-vis marca Varian Cary 300, y la mineralización del AM fue evaluada a través de la medición del carbono orgánico total usando el equipo Shimadzu TOC-VSCH y la Ecuación 31 (Juárez-Cortazar et al., 2022):

$$TOC = \frac{TOC_0 - TOC_f}{TOC_0} \times 100 \% \quad (31)$$

Donde TOC_0 es la mineralización en el tiempo cero y TOC_f es la mineralización final de cada muestra. Por otra parte, para conocer el proceso de transformación fotocatalítica del AM, se calculó la constante de velocidad (k) usando el modelo cinético de Langmuir- Hinshelwood (Ramki et al., 2020), tal como se expresa en la Ecuación 32:

$$\ln \frac{C_0}{C} = k \cdot t \quad (32)$$

Donde k es la constante de velocidad de reacción, t el tiempo requerido para completar la reacción, C_0 es la concentración inicial del AM y C es la concentración del AM en el tiempo t.

Capítulo VIII

Resultados y Discusión

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos en esta investigación, los cuales se dividen en dos partes: caracterización de las películas delgadas de ZnO y pruebas fotocatalíticas.

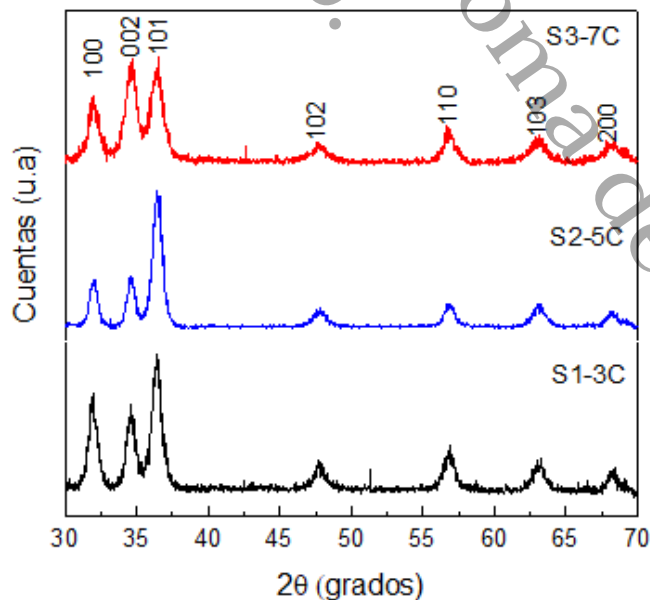
A continuación, se presentan los resultados obtenidos mediante las diferentes técnicas de caracterización que fueron usadas para el análisis de las propiedades estructurales, morfológicas y ópticas de las nano y microestructuras de ZnO.

8.1 Caracterización Estructural por Difracción de Rayos X

La difracción de rayos X fue usada para identificar la fase cristalina, la orientación preferencial y el tamaño del cristal de las películas delgadas de ZnO. En la Figura 8 se presentan los patrones de difracción de las películas delgadas de ZnO correspondiente a las capas semillas de ZnO (S1-3C, S2-5C y S3-7C) preparadas por el método sol-gel, depositadas por spin coating sobre sustrato de vidrio y tratadas térmicamente a 500 ° C.

Figura 8

Patrones de difracción de rayos X de las capas semillas de ZnO



La medición se realizó en un intervalo de 30° - 70° en la escala de 2θ encontrando picos a 31.757° , 34.440° , 36.248° , 47.545° , 56.573° , 62.876° y 66.350° respectivamente, característicos de la estructura hexagonal wurtzita de ZnO de acuerdo con el ICDD 01-079-9878. Tal como se esperaba, no se observan señales distintas a las del ZnO, lo que indica que se obtuvo ZnO puro.

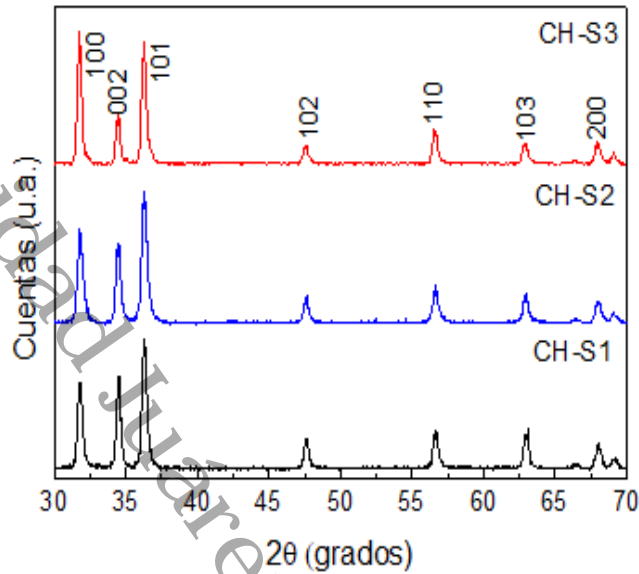
Por otra parte, los cambios en la orientación preferencial de los planos (100), (002) y (101) de los difractogramas de las muestras: S1-3C, S2-5C y S3-7C están en función de la cinética del crecimiento de los cristales, puesto que las caras en crecimiento de un cristal forman parte de la superficie libre de la película delgada de ZnO. Estas caras del cristal corresponden a la forma del cristal en equilibrio y están determinadas por la orientación del cristal (J.-H. Lee, 2008). Sin embargo, en un proceso multicapa, con el aumento del espesor de la película, los cristales comienzan a fusionarse y a crecer en una dirección para minimizar la energía de la interfaz sustrato-película y la energía superficial libre (Xu et al., 2011) por lo que se esperaría la formación de una estructura columnar después de que haya transcurrido un cierto tiempo de calentamiento (Zhu et al., 2008).

La Figura 9 muestra los difractogramas de las películas delgadas de ZnO con crecimiento hidrotérmico (CH-S1-3C, CH-S2-5C y CH-S3-7C). Todas las muestras exhiben picos de difracción en los planos (100), (002), (101), (102), (110), (103) y (200) que aparecen en $2\theta = 31.757^\circ$, 34.440° , 36.248° , 47.545° , 56.573° , 62.876° y 66.350° respectivamente y también corresponden a la estructura hexagonal wurtzita de ZnO de acuerdo con el ICDD 01-079-9878.

Los picos de DRX de las muestras con crecimiento hidrotérmico son mucho más nítidos que los picos de DRX de las capas semillas debido al aumento de la cristalinidad del ZnO (Azmi et al., 2022). El plano (101) exhibió la intensidad más alta para la mayoría de las muestras, lo que sugiere un crecimiento anisotrópico y la orientación preferida de los cristales, ya que el crecimiento epitaxial a lo largo del eje c de la dirección (001), es el fenómeno típico de los materiales con estructura de wurtzita (Uribe-López et al., 2021).

Figura 9

Patrones de difracción de rayos X del crecimiento hidrotérmico de ZnO



8.1.1 Coeficiente de Textura y Grado de Orientación de las Nanoestructuras

Para conocer el grado relativo de orientación preferida durante el crecimiento cristalino del material se calculó el coeficiente de textura (TC por sus siglas en inglés) (Roza et al., 2019) con la siguiente ecuación:

$$TC_{hkl} = \frac{\left(\frac{I_{hkl}}{I_{hkl}^0} \right)}{\left(\sum_N \frac{I_{hkl}}{I_{hkl}^0} \right)} \quad (33)$$

Donde TC_{hkl} es el coeficiente de textura relativo de los picos de difracción (correspondiente al plano de interés). El término I_{hkl}^0 es la intensidad estándar de difracción de acuerdo a la carta cristalográfica ICDD 01-079-9878, medidas a partir de una muestra de polvo orientada al azar. \sum_N es la sumatoria del número de reflexión Bragg incluidas en el análisis. Finalmente, I_{hkl} es la intensidad de difracción medida del plano de interés del material caracterizado. En la Tabla 3 se enlistan los valores de los TC calculados de los planos (100), (002) y (101) de las capas semillas con diferente número de capas y de las muestras de ZnO con *crecimiento hidrotérmico*.

De acuerdo a los datos obtenidos en la Tabla 3 el coeficiente de textura es menor a 1, lo cual indica que la orientación del crecimiento es aleatorio (Azmi et al., 2022). Los valores de TC para todas las muestras de las CSs son mayores en la dirección (002). El análisis de los datos del TC para las muestras con crecimiento *hidrotérmico*: CH-S1-3C y CH-S2-5C, señala que las nanoestructuras 1D prefieren crecer también en la dirección (002) en comparación con los otros planos (ver esquema de la Figura 10), sin embargo, el valor de TC para CH-S3-7L aumentó en la dirección (100) pero disminuye en la dirección (002), este comportamiento en el valor de TC podría corresponder al aporte de intensidades en la señal debido a la presencia de estructuras en forma de flor (FAN et al., 2016).

Tabla 3

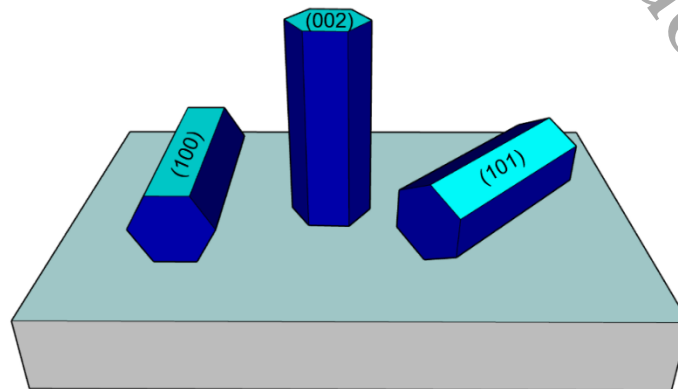
Coeficiente de textura de las nanoestructuras de ZnO

Muestra	Coeficiente de textura		
	(100)	(002)	(101)
S1-3C	0.32	0.44	0.23
S2-5C	0.32	0.44	0.24
S3-7C	0.24	0.57	0.19
CH-S1-3C	0.29	0.49	0.22
CH-S2-5C	0.33	0.43	0.24
CH-S3-7C	0.49	0.28	0.23

Nota: datos calculados a partir de la Ec.33

Figura 10

Esquema de los planos presentes en el crecimiento de una estructura hexagonal



Nota: Adaptado de "Effect of Seed Layer on the Growth of Zinc Oxide Nanowires by Chemical Bath Deposition Method" (p.10), por Z. Azmi et al., 2022, Coatings, 12(4).

8.1.2 Cálculo del Tamaño del Cristalito de las Capas Semillas

El tamaño del cristal (ir a Tabla 4) se estimó a partir del análisis de los patrones de DRX para el plano (101), utilizando la fórmula de Scherrer (34) (M. Singh et al., 2022). Donde D es el tamaño del cristal, k es la constante de Scherrer con valor de 0.90, λ es la longitud de onda usada para la difracción = 1.5406, β es el ancho medio del pico máximo de difracción (FWHM) y Θ es el ángulo de difracción.

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (34)$$

Tabla 4

Tamaño del cristal de las nanopartículas de ZnO

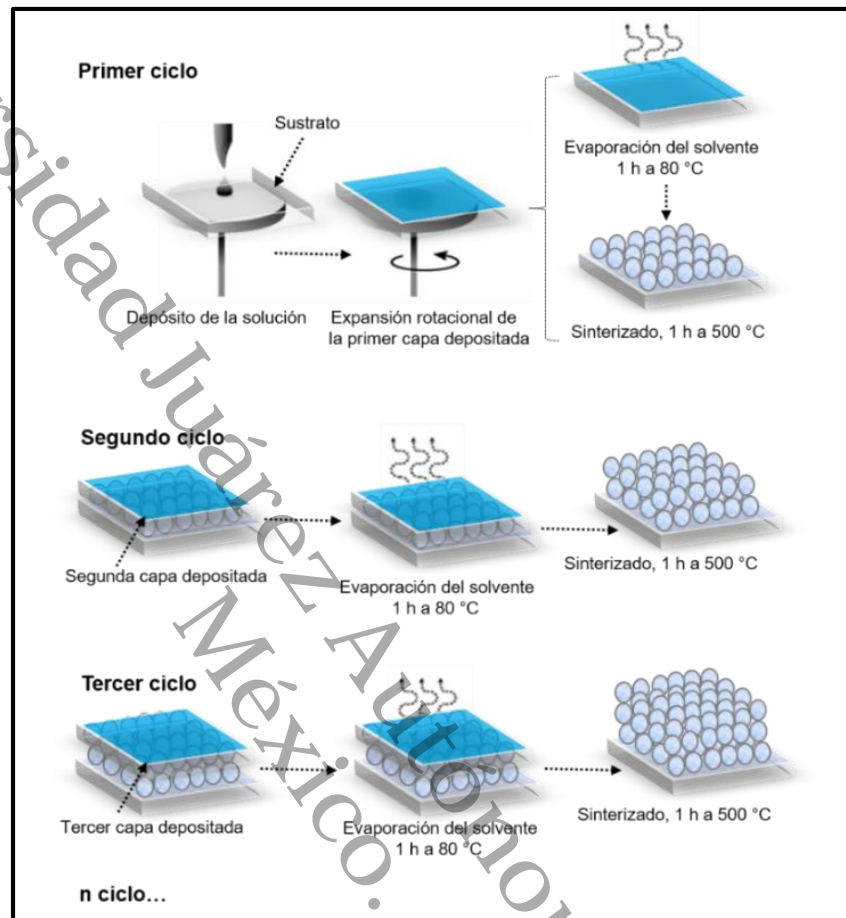
Muestra	FWHM (°)	Tamaño del cristal (nm)
S1-3C	0.88	9.48
S2-5C	0.82	10.12
S3-7C	1.11	7.51

El tamaño promedio del cristal es de 9.03 nm, y disminuye para las películas de ZnO con el mayor número de capas por un efecto de coalescencia derivado del tratamiento térmico (V. Kumar et al., 2014).

En la Figura 11, se representa el tratamiento térmico de secado a 80 °C y sinterizado a 500 °C al que es sometido la película delgada de ZnO. Desde el primer ciclo de tratamiento térmico, los cristales tienen suficiente energía para iniciar la coalescencia y conforme aumenta el número de ciclos de éste, hay más energía térmica disponible para que los átomos se difundan y ocupen los sitios correctos dentro de la red cristalina y este fenómeno da lugar a la coalescencia entre los granos vecinos (Yoon et al., 2015).

Figura 11

Diagrama esquemático del tratamiento térmico de las capas semillas de ZnO



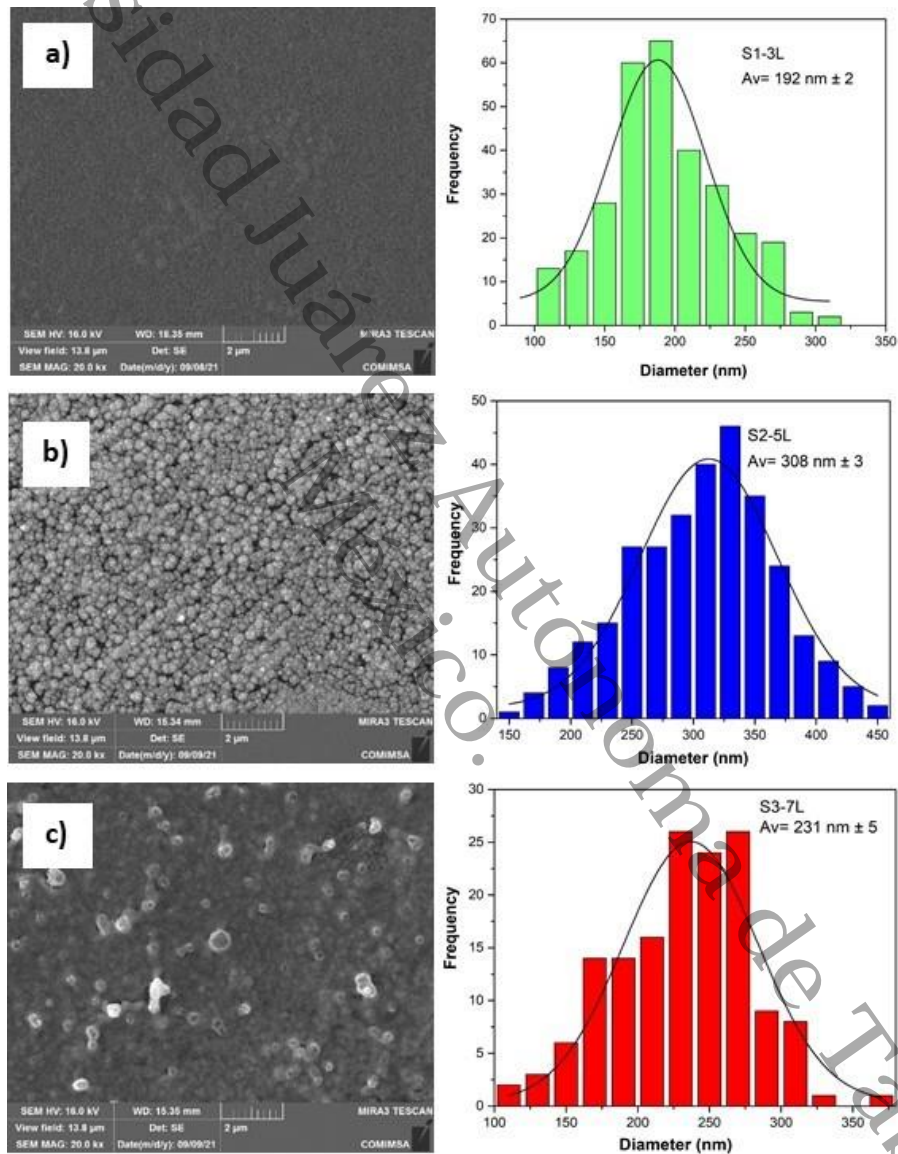
8.2 Morfología Superficial de las Películas Delgadas de ZnO

La morfología superficial de las películas de ZnO (capas semillas-CS) S1-3C, S2-5C y S3-7C sintetizadas por sol-gel y depositadas por la técnica de *spin coating* sobre sustrato de vidrio se analizó usando microscopía electrónica de barrido (MEB). En la Figura 12a, 12b y 12c se observa una estructura granular esférica homogénea sobre la superficie del sustrato, con tamaño de grano promedio de: 192 ± 2 nm, 308 ± 3 nm y 231 ± 5 nm para S1-3C, S2-5C y S3-7C en el orden dado ($n=300$, campo de visión $13.8 \mu\text{m}$). Bramantyo et al (2016) reportó que cuando aumenta el número de capas, la superficie de la CS se vuelve más homogénea. Esto es conveniente ya que la CS actúa como

centro de nucleación para el crecimiento de las NVs e impacta en las propiedades del material (Banari et al., 2021).

Figura 12

Micrografías de las CS de ZnO. a) S1-3C, b) S2-5C, c) S3-7C

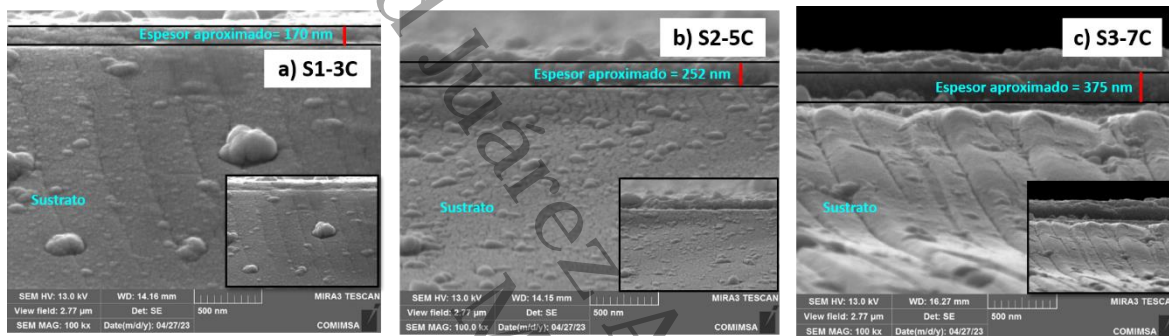


De acuerdo con los perfiles de las micrografías de la Figura 12a), 12b) y 12c), los espesores de las CS de ZnO medidos por la sección transversal son 170 ± 6 nm, 252 ± 30 nm y 375 ± 13 nm, y se muestran en la Figura 13a), 13b) y 13c) en el orden dado. Al

respecto, algunos autores han mencionado que el incremento en el espesor de la CS está relacionado con el número de capas (Sadikin et al., 2017), es decir, existe una correlación entre el número de capas y el espesor. Otro factor que depende del número de capas es la distribución uniforme de las semillas en la capa de ZnO (Azmi et al., 2022). Por lo tanto, un mayor espesor proporciona una mayor área de crecimiento, lo que provoca el aumento del diámetro y la densidad de las nanovarillas de ZnO.

Figura 13

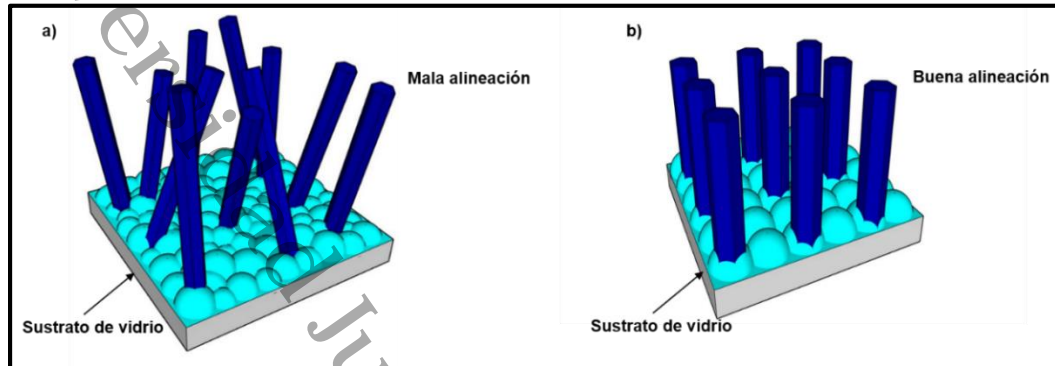
Sección transversal de las capas semillas de ZnO



Por otra parte, el tamaño de la nanopartícula depositada sobre el sustrato influye en el control de la alineación y la densidad de la NV, específicamente, en CS de tamaño de grano pequeño, el crecimiento de la NV tiene lugar en los límites de grano, lo que da como resultado una alineación aleatoria de las varillas. No obstante, en granos más grandes, el crecimiento ocurre desde la superficie del grano, promoviendo la formación de NVs de ZnO verticales (Cesini et al., 2020), tal como se ilustra en la Figura 14. De igual forma, del tamaño del grano de la CS depende el diámetro de la NV, a medida que aumenta el tamaño de grano de la CS se producen NVs con diámetros más grandes (Foo et al., 2014).

Figura 14

Efecto del espesor de la capa semilla de ZnO en la alineación de las nanovarillas a) Capa semilla delgada y b) Capa semilla gruesa



Nota: Adaptado de "Influence of Seed Layer Thickness on Well-Aligned ZnO Nanorods via Hydrothermal Method" (p.6340), por Pokai et al., 2017, Materials Today: Proceedings, 4(5).

Las Figuras 15a, 15b, 15c, 15d, 15e y 15f revelan las micrografías obtenidas para los tres sistemas de CS con su respectivo crecimiento hidrotérmico. En todas las micrografías mencionadas se observa la formación de NVs de ZnO con estructura hexagonal. En las micrografías 15a, 15b y 15c llamadas micrografías de superficie baja (resolución =1 μ m), se observan las NVs de ZnO crecidas en toda la superficie del sustrato con tamaños nanométricos de acuerdo a los datos reportados en la Tabla 5.

En las micrografías 15d, 15e y 15f llamadas micrografías de superficie alta (resolución =50 μ m), se observan microvarillas de ZnO crecidas sobre las NVs observadas en las micrografías de superficie baja. Estas microvarillas tienen un diámetro superior a las obtenidas en superficie baja (Tabla 5), este tipo de crecimiento es resultado del proceso de nucleación heterogénea de los precursores de la solución madre. Es decir, si la nucleación es el proceso mediante el cual las semillas actúan como plantillas para el crecimiento de los cristales, la nucleación homogénea ocurre cuando los núcleos se forman uniformemente en toda la fase original, en cambio la nucleación heterogénea se forma en faltas de homogeneidad estructural, la cual carece de centros de nucleación

donde se puede modular el crecimiento y en fase líquida la heterogeneidad ocurre con más facilidad porque ya está presente una superficie de nucleación estable (Thanh et al., 2014).

Figura 15

Imágenes MEB del crecimiento hidrotérmal

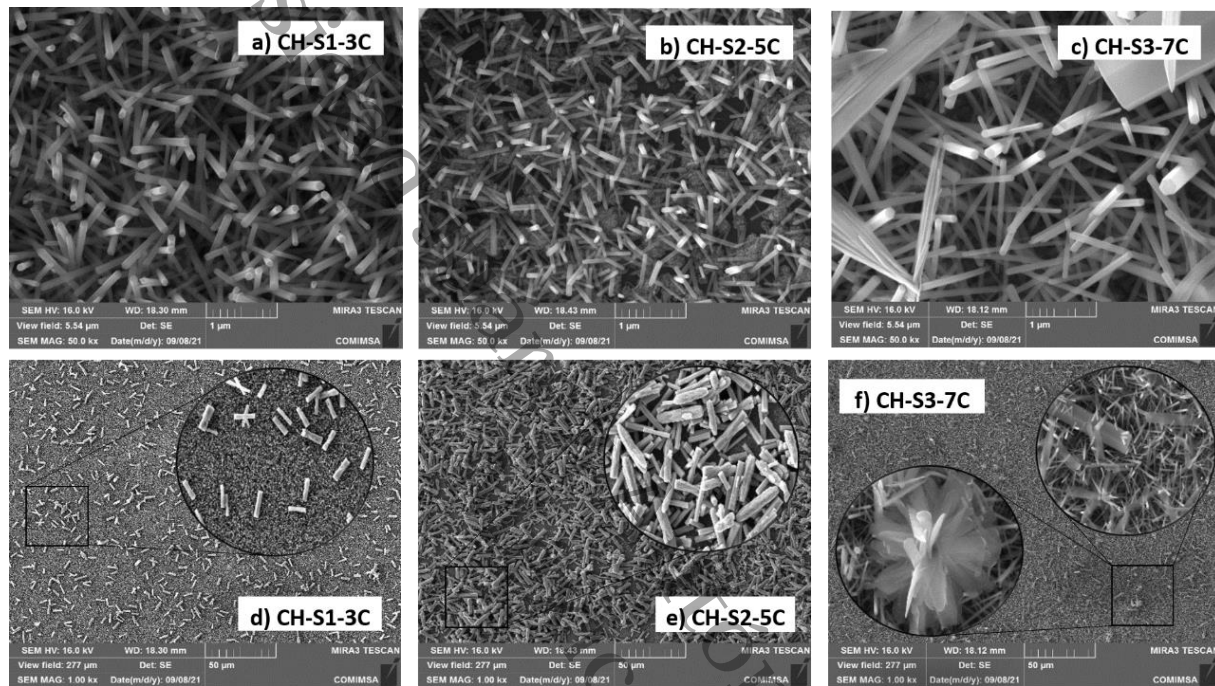


Tabla 5

Dimensiones de las nanovarillas de ZnO

Muestra	Superficie alta ^a		Superficie baja ^b	
	Largo (nm)	Diámetro (nm)	Largo (nm)	Diámetro (nm)
CH-S1-3C	5670 ± 33	1540 ± 17	1538 ± 55	108 ± 27
CH-S2-5C	11023 ± 109	2352 ± 23	493 ± 10	70 ± 10
CH-S3-7C	7293 ± 58	1518 ± 19	805 ± 25	100 ± 16

^a 300 nanovarillas a 50 µm de resolución

^b 100 nanovarillas a 1 µm de resolución

En este mismo sentido, se menciona que para el caso del sistema CH-S3-7C (15c y 15f), ocurre el crecimiento de microflores de ZnO de hasta 6 µm de diámetro, con

pétalos de 456 nm de ancho y 2.8 μm de largo. El diámetro promedio obtenido es menor al reportado por otros autores que han sintetizado y aplicado microfloreas en la degradación fotocatalítica de compuestos orgánicos, por ejemplo Fu et al (2019) reporta un diámetro promedio de 15 μm .

Con respecto al crecimiento de las nanoflores de ZnO, Bourfaa *et al.*, (2020) mencionaron que el proceso de la precipitación de $\text{Zn}(\text{OH})_2$ se produce por la combinación de los iones Zn^{2+} y OH^- en la solución. La formación de iones $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ ocurre disolviendo $\text{Zn}(\text{OH})_2$ en agua. Por lo tanto, las microfloreas de ZnO se desarrollaron por un exceso de la concentración de iones $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ que en nuestro caso podría haber ocurrido al aumentar el número de capas. Las dimensiones obtenidas del largo y diámetro de las NVs de ZnO están dentro del valor reportado para su aplicación fotocatalítica, si comparamos con los datos experimentales de la Tabla 6.

Tabla 6

Dimensiones experimentales de las nanovarillas de ZnO para su aplicación fotocatalítica en la degradación de azul de metileno

Estructura	Tamaño promedio		Referencia
	Largo (nm)	Diámetro (nm)	
Nanovarillas	700	100	(Roy & Chakraborty, 2021)
	667	80	(Das & Nair, 2020)
	187	106	(J. Singh et al., 2019)
	700	55	(Fragalà et al., 2017)
	800	50	(X. Zhang et al., 2014)
	805	100	En este trabajo

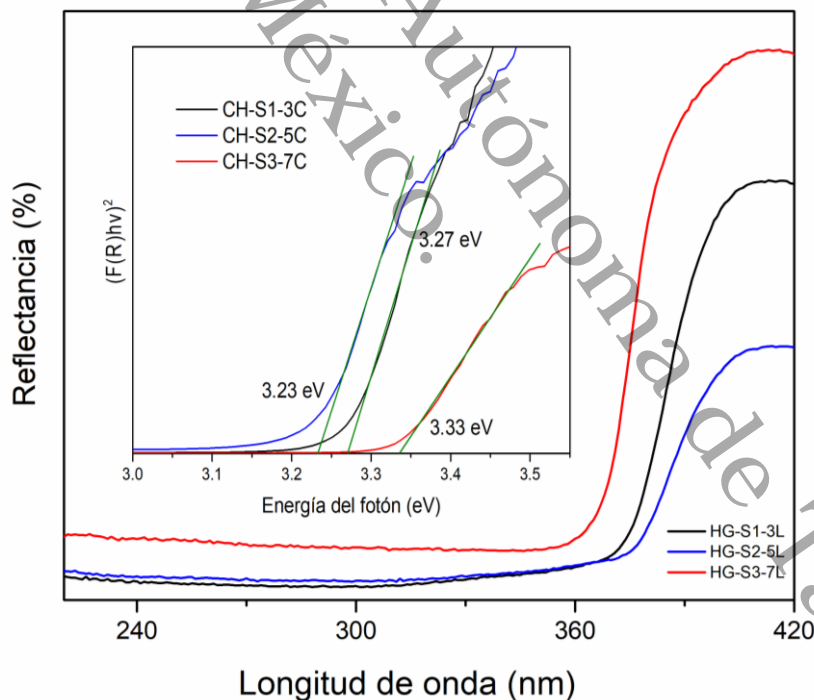
8.3 Caracterización Óptica de las Nanovarillas de ZnO por Espectroscopía de Reflectancia Difusa

Las películas delgadas de ZnO con crecimiento hidrotérmico se caracterizaron por espectroscopía de reflectancia difusa (DRS) UV-vis, las mediciones se realizaron a temperatura ambiente en el rango de longitud de onda de 200 a 400 nm, los espectros se graficaron en la Figura 16. Se observa que las películas de ZnO tienen la ventana de absorción de luz UV alrededor de 360-370 nm. En el gráfico de $(F(R)h\nu)^2$ versus energía

del fotón (eV) inserto en la Figura 16, el valor de la intersección en el eje x donde $(F(R)hv)^2$ es cero, corresponde a la energía de banda prohibida de las películas con crecimiento hidrotérmico. De acuerdo con la estructura de banda de un semiconductor, la banda prohibida es la diferencia en energía entre la BC y la BV, así el valor estándar de banda prohibida reportado es de 3.37 eV (Çolak et al., 2018). En esta investigación, los valores de la medición de la banda prohibida obtenidos son de 3.27, 3.23 y 3.33 eV lo que indica que son similares a los valores reportados en la literatura. No se reportan cambios significativos en los valores del ancho de banda debido a que este material es puro, en comparación con los valores reportados en las investigaciones donde el ZnO es dopado con diferentes metales (Mangamma et al., 2021) o se realizan modificaciones en los parámetros de síntesis del ZnO (Y. Wang et al., 2016).

Figura 16

Espectros de reflectancia difusa del crecimiento hidrotérmico del ZnO



Nota: En esta imagen se inserta el gráfico de la función de Kubelka-Munk vs la energía del fotón.

8.4 Evaluación Fotocatalítica de las Películas Delgadas de ZnO con Crecimiento Hidrotérmico

La eficiencia fotocatalítica de las películas delgadas de ZnO con crecimiento hidrotérmico (CH-S1-3C, CH-S2-5C y CH-S3-7C) se evaluó en la degradación de AM en solución acuosa a 1 mg/L, usando luz UV como fuente de activación de las nanoestructuras de ZnO durante 150 min.

Para conocer los parámetros cinéticos del proceso de transformación fotocatalítico de AM, se calculó la constante de velocidad (k) usando la ecuación cinética $\ln(C/C_0) = k.t$ (ver Tabla 7). El ajuste de los gráficos de la Figura 17 indican que la reacción de degradación fotocatalítica del AM es de primer orden en todos los tratamientos. En esta misma Tabla también se observa que los valores de la K_{app} aumentan conforme al número de capas, esto puede explicarse por el incremento de la cantidad de ZnO que proporciona más sitios de reacción para la reacción fotocatalítica. Además, las nanovarillas orientadas de manera aleatoria proporcionan canales que facilitan la transferencia de carga eficiente desde la solución hasta el sustrato para favorecer la absorción y reacción química de moléculas del AM (Pang et al., 2014).

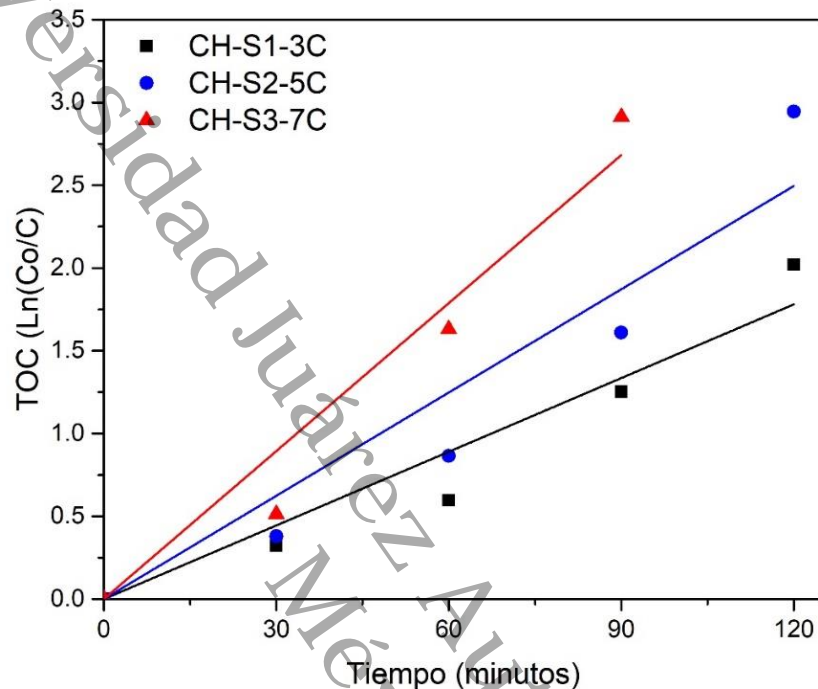
Tabla 7

Cinética de la degradación del azul de metileno a partir del ZnO con crecimiento hidrotérmico

Muestra	TOC (%) 120 min	K_{app} (min^{-1})	$t_{1/2}$ (min)	R^2
CH-S1-3C	13	1.48×10^{-2}	46.8342	0.9728
CH-S2-5C	5	2.08×10^{-2}	33.3243	0.9607
CH-S3-7C	0	2.98×10^{-2}	23.2599	0.9805

Figura 17

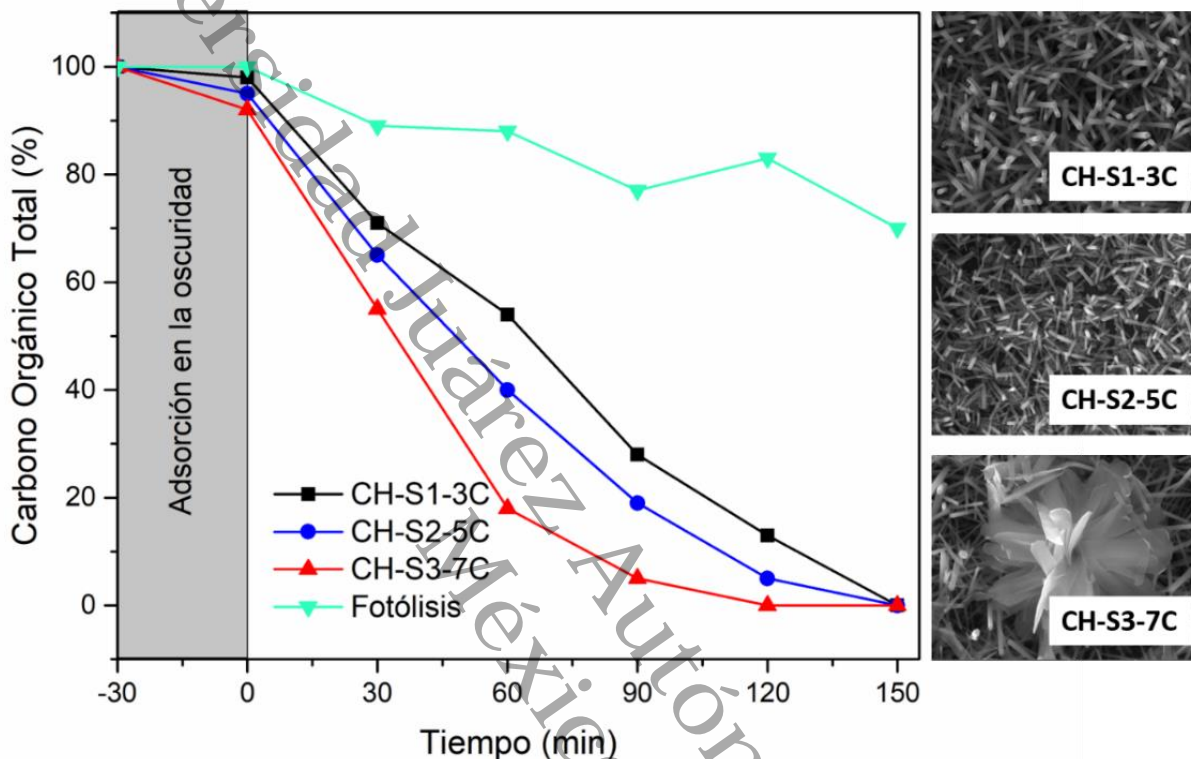
Cinética de reacción del azul de metileno



El análisis TOC de las soluciones analizadas se muestra en la Figura 18, en ella se observa que la cantidad degradada de AM durante la fotólisis fue del 30%, esto se debe a la descomposición química de las moléculas del AM por efecto de la luz. Sin embargo, con el tratamiento fotocatalítico, todas las películas exhibieron una degradación eficiente de AM. La mejor actividad se logró usando el sistema CH-S3-7C como fotocatalizador, obteniendo un máximo de 100% de mineralización de AM en un tiempo de irradiación de 120 min y una constante de velocidad de $2.98 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$. A diferencia de los sistemas CH-S2-5C y CH-S1-3C donde el AM se mineralizó en un tiempo de 150 min y las constantes de velocidad son $2.08 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ y $1.48 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ respectivamente.

Figura 18

Gráfica de %TOC vs el tiempo de irradiación para la evaluación fotocatalítica de azul de metileno bajo irradiación de luz UV



Uno de los factores que favorece la eficiencia fotocatalítica en las nanoestructuras 1D es el largo de las NVs, en ellos, los electrones fotoexcitados migran a lo largo del eje de la nanoestructura hacia la punta de la NV, mientras que los huecos migran hacia los lados, provocando una separación efectiva de las cargas fotogeneradas (Tiron et al., 2022) responsables de generar los $\cdot\text{OH}$ que provocan la mineralización, de la MB.

Considerando lo anterior, la densidad de las NVs sobre el sustrato de vidrio es otro factor importante que beneficia la eficiencia fotocatalítica. En nuestro caso, según la Figura 17 y los valores de la Tabla 7, la mayor densidad de varillas observada en el sistema HG-S3-7L resultó en una mayor tasa de mineralización del AM. Estudios relacionados que indican que la cara polar (002) promueve una mejor respuesta fotocatalítica porque son superficies más activas comparadas con las superficies no polares (100) y (101) perpendiculares a ellos (Mclaren et al., 2009). Así mismo, las

microflores proporcionan una gran superficie que permite una transferencia de carga prolongada que promueve una mayor eficiencia fotocatalítica observada en ZnO con este tipo de nanoestructuras 3D en comparación con las NVs de ZnO. Por lo tanto, una mayor densidad de nanoestructuras 1D y un área de superficie larga proporcionada por las nanoestructuras 3D (ver Figuras. 15 y 18) dan como resultado una mayor exposición de la cara polar del plano (002) y una larga transferencia de las cargas fotogeneradas que provocan una mayor actividad fotocatalítica en HG-S3-7L.

En la Figura 19 se muestra el posible mecanismo fotocatalítico de las películas de ZnO. Primero se establece un equilibrio de absorción desde la fase líquida del contaminante orgánico AM hasta la superficie del ZnO después el ZnO es irradiado con luz UV con una energía de 4.48 eV. Esto promueve la excitación de electrones de BV a la banda de conducción BC, generando el par electrón-hueco (e^-/h^+) como se muestra en la Ecuación 35. Estas especies migran a la superficie del ZnO y participan en reacciones de oxidación y reducción en la fase absorbida. Los huecos generados (h^+) en la banda de valencia del ZnO reaccionan con las moléculas de agua y los iones hidróxido para producir radicales hidroxilos (Ecuaciones 36 y 37). Mientras que los electrones (e^-) reaccionan con el oxígeno para producir aniones radicales superóxido y luego peróxido de hidrógeno (Ecuaciones 38 y 39). El peróxido de hidrógeno luego reaccionará con los radicales superóxidos para formar radicales hidroxilos. Estos radicales hidroxilo resultantes, actúan como agentes oxidantes eficaces para transformar al AM absorbido en la superficie de ZnO en compuestos intermediarios de reacción para finalmente lograr la mineralización de los productos de transformación (Ecuaciones 40-45) (Abu-Dalo et al., 2021; Ong et al., 2018; Smazna et al., 2019).

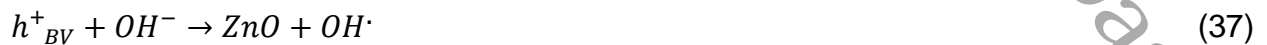
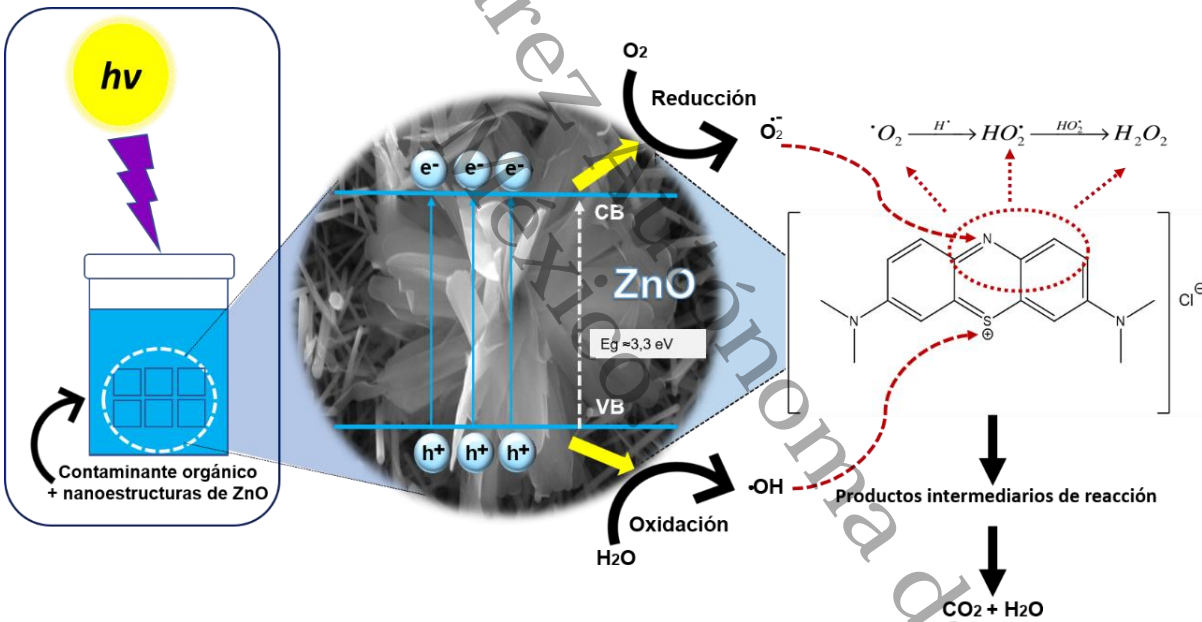




Figura 19

Mecanismo de degradación del azul de metileno por nanoestructuras de ZnO



En esta investigación no se determinaron los compuestos intermediarios de reacción, sin embargo, esta reportado que el AM se descompone en ácido bencensulfónico, fenol y *o*-fenilendiamina, además de compuestos inorgánicos como SO_4^{2-} , NO_3^- , CO_2 y H_2O (K. Kumar et al., 2013).

Comparando los resultados de esta investigación, con los reportados en la literatura (ver Tabla 8), se puede decir que las películas de ZnO depositadas por spin

coating seguidas de crecimiento hidrotérmico, muestran mayor actividad fotocatalítica, en un tiempo aceptable. Es probable que esta diferencia en la actividad fotocatalítica se deba al efecto sinérgico de las estructuras 1D y 3D que se lleva a cabo en el sistema de degradación fotocatalítica cuando se usa CH-S3-7C. Este fenómeno no se ha observado en capas semillas obtenidas por otros métodos de depósito.

Tabla 8

Resultados de la degradación fotocatalítica del azul de metileno con nanoestructuras de ZnO

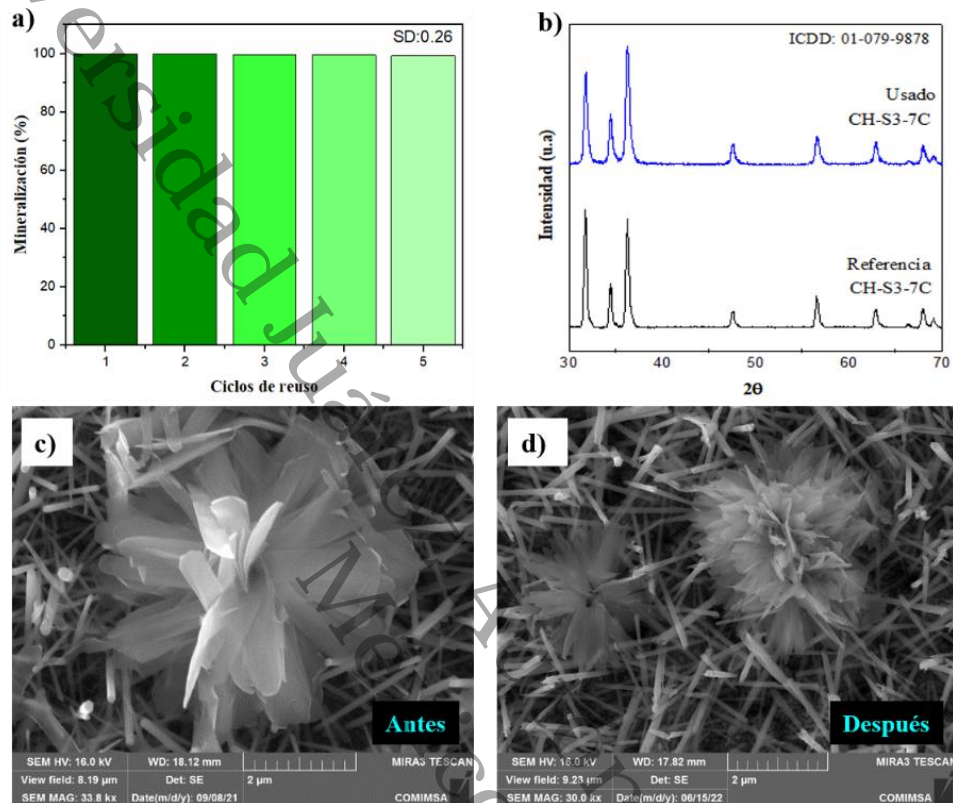
Nanoestructura de ZnO	Degradación máxima (%)	Tiempo (min)	Referencia
Granos	60	380	(Islam et al., 2019)
Flores	91	140	(Rahman et al., 2013)
ensambladas de nanovarillas			
Pasto	90	150	(Z. Wang et al., 2020)
Nanovarillas y microflores	100	120	En este trabajo

8.5 Ciclos de Reuso del ZnO como Fotocatalizador

Una característica importante de un fotocatalizador es su reutilización. En la Figura 13, se muestran los resultados porcentuales del rendimiento del sistema de películas CH-S3-7C durante cinco ciclos consecutivos de reuso. La eficiencia de la mineralización se mantuvo en el rango del 100 al 99.4%, con una desviación estándar de ± 0.26 . Esta estabilidad se debe a que la estructura cristalina wurtzita de ZnO (Figura 20b) y la morfología de los recubrimientos de ZnO (Figura 20c, 20d) es similar antes y después de los ciclos de reuso. Esto indica que las nanoestructuras 1D y 3D obtenidas tienen alta estabilidad en forma, tamaño y área superficial durante cinco ciclos de reuso para la mineralización fotocatalítica de azul de metileno en las condiciones de reacción presentadas en esta investigación.

Figura 20

Ciclos de reuso del ZnO



Nota: a) Representa el número de ciclos evaluados b) Indica la difracción de rayos X de la muestra previo y posterior a los ciclos de reúso, c) y d) nos muestran las micrografías del ZnO antes y después de los ciclos de reúso respectivamente.

Capítulo IX. Conclusiones y Recomendaciones

En esta investigación se logró el objetivo planteado de degradar AM usando como fotocatalizador películas delgadas de ZnO nanoestructurado, crecido por el método hidrotermal, usando como fuente de activación del sistema fotocatalítico luz UV.

Las películas delgadas de ZnO sintetizadas en 3, 5 y 7 capas por el método *sol-gel/spin coating* (capas semillas) se obtuvieron con espesores aproximados de 170 nm, 252 nm y 375 nm respectivamente y mostraron estructura granular esférica homogénea, con buena adherencia entre capas y la interfase del sustrato. Además, el tratamiento térmico ejercido sobre cada CS promovió un efecto de coalescencia en el arreglo atómico dentro de la red cristalina, lo que influyó en el espesor de las películas.

A través de la combinación de los métodos sol-ge/spin coating/hidrotermal se obtuvieron nanoformas 1D y 3D de ZnO (nanovarillas y microfiores). Los resultados muestran que las NVs crecieron en toda la superficie del sustrato con alta densidad de estructuras, aunque por un exceso de los sitios de nucleación debido al aumento del número de capas, el crecimiento de las NVs se desvió de la dirección axial del sustrato, sin embargo, esta aglomeración de sitios de nucleación favoreció la formación de estructuras 3D.

La caracterización estructural de las películas delgadas por DRX confirmó la estructura hexagonal wurtzita de ZnO en todos los casos. De las cuales, las CS presentaron un crecimiento preferencial a lo largo del plano (101) en 3, 5 y 7 capas, al igual que las muestras con crecimiento hidrotérmico: CH-S1-3C y CH-S2-5C, sin embargo, el crecimiento preferencial de las películas con mayor número de capas del sistema CH-S3-7C fue en el plano (100). De acuerdo al coeficiente de textura calculado para este sistema, el cambio de orientación preferencial se atribuye a la presencia de microestructuras en forma de flor.

Los mejores resultados obtenidos en la degradación del colorante fueron para el sistema de películas HG-S3-7L, esto se atribuye a la sinergia que se obtuvo entre las dos morfologías obtenidas (flores y varillas) que promueven la migración electrónica entre el ZnO y el colorante.

Esto promueve a que la morfología de las películas de ZnO con crecimiento hidrotérmico actúe como un fotocatalizador eficiente en la degradación de AM. Obteniendo una degradación del 100% en un tiempo 120 min para el sistema HG-S3-7L.

Los trabajos futuros que pueden consolidar esta investigación son:

- Modificar el tiempo de reacción del crecimiento hidrotérmal para evaluar el efecto que tiene en el crecimiento de las nanoestructuras 1D de ZnO.
- Analizar el efecto del número de capas en el crecimiento de las nanoestructuras 3D (microflores).
- Monitorear los subproductos del mecanismo fotocatalítico en la mineralización del AM para el sistema HG-S3-7L.
- Realizar una comparación de la eficiencia del material obtenido, con ZnO en polvo de grado comercial, en la degradación de AM.
- Conocer la concentración máxima que pueda mineralizar el ZnO.
- Comprobar la eficiencia del ZnO obtenido por sol-gel/spin coating/ hidrotérmal en 7 capas en la degradación de fármacos.

Referencias

- Abdullah, F. H., Bakar, N. H. H. A., & Bakar, M. A. (2022). Current advancements on the fabrication, modification, and industrial application of zinc oxide as photocatalyst in the removal of organic and inorganic contaminants in aquatic systems. *Journal of Hazardous Materials*, 424, 127416. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.127416>
- Abu-Dalo, M. A., Al-Rosan, S. A., & Albiss, B. A. (2021). Photocatalytic degradation of methylene blue using polymeric membranes based on cellulose acetate impregnated with zno nanostructures. *Polymers*, 13(19). <https://doi.org/10.3390/polym13193451>
- Agua en el planeta. (s.f.) El agua en el mundo. <https://agua.org.mx/en-el-planeta/>
- Ahzan, S., Darminto, D., Nugroho, F. A. A., & Prayogi, S. (2021). Synthesis and Characterization of ZnO Thin Layers using Sol-Gel Spin Coating Method. *Jurnal Penelitian Dan Pengkajian Ilmu Pendidikan: E-Saintika*, 5(2), 182–194. <https://doi.org/10.36312/esaintika.v5i2.506>
- Ajadi, D. A., Agboola, S. M., & Adedokun, O. (2016). Effect of Spin Coating Speed on Some Optical Properties of ZnO Thin Films. *Journal of Materials Science and Chemical Engineering*, 04(05), 1–6. <https://doi.org/10.4236/msce.2016.45001>
- Akerdi, A. G., & Bahrami, S. H. (2019). Application of heterogeneous nano-semiconductors for photocatalytic advanced oxidation of organic compounds: A review. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 7(5), 103283. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2019.103283>
- Akgun, M. C., Kalay, Y. E., & Unalan, H. E. (2012). Hydrothermal zinc oxide nanowire growth using zinc acetate dihydrate salt. *Journal of Materials Research*, 27(11), 1445–1451. <https://doi.org/10.1557/jmr.2012.92>
- Almansba, A., Kane, A., Nasrallah, N., Maachi, R., Lamaa, L., Peruchon, L., Brochier, C., Béchohra, I., Amrane, A., & Assadi, A. A. (2021). Innovative photocatalytic luminous textiles optimized towards water treatment: Performance evaluation of photoreactors. *Chemical Engineering Journal*, 416, 129195.

<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.129195>

- Ambaye, T. G., & Hagos, K. (2020). Photocatalytic and biological oxidation treatment of real textile wastewater. *Nanotechnology for Environmental Engineering*, 5(3), 1–11. <https://doi.org/10.1007/s41204-020-00094-w>
- Angub, M. C. M., Vergara, C. J. T., Husay, H. A. F., Salvador, A. A., Empizo, M. J. F., Kawano, K., Minami, Y., Shimizu, T., Sarukura, N., & Somintac, A. S. (2018). Hydrothermal growth of vertically aligned ZnO nanorods as potential scintillator materials for radiation detectors. *Journal of Luminescence*, 203(December 2017), 427–435. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2018.05.062>
- Arias Arias, F., Guevara, M., Tene, T., Angamarca, P., Molina, R., Valarezo, A., Salguero, O., Vacacela Gomez, C., Arias, M., & Caputi, L. S. (2020). The Adsorption of Methylene Blue on Eco-Friendly Reduced Graphene Oxide. *Nanomaterials*, 10(4), 681. <https://doi.org/10.3390/nano10040681>
- Arregui, L., Ayala, M., Gómez-Gil, X., Gutiérrez-Soto, G., Hernández-Luna, C. E., Herrera de los Santos, M., Levin, L., Rojo-Domínguez, A., Romero-Martínez, D., Saparrat, M. C. N., Trujillo-Roldán, M. A., & Valdez-Cruz, N. A. (2019). Laccases: structure, function, and potential application in water bioremediation. *Microbial Cell Factories*, 18(1), 200. <https://doi.org/10.1186/s12934-019-1248-0>
- Azmi, Z. H., Mohd Aris, S. N., Abubakar, S., Sagadevan, S., Siburian, R., & Paiman, S. (2022). Effect of Seed Layer on the Growth of Zinc Oxide Nanowires by Chemical Bath Deposition Method. *Coatings*, 12(4). <https://doi.org/10.3390/coatings12040474>
- Banari, M., Memarian, N., & vomiero, A. (2021). Effect of the seed layer on the UV photodetection properties of ZnO nanorods. *Materials Science and Engineering: B*, 272, 115332. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.mseb.2021.115332>
- Barin, Ö., Ajjaq, A., Çağırtekin, A. O., Karaduman Er, I., Yıldırım, M. A., Ateş, A., & Acar, S. (2022). Pivotal role of nucleation layers in the hydrothermally-assisted growth of ZnO and its H₂ gas sensing performance. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 371, 132499. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.snb.2022.132499>

- Belver, C., Bedia, J., Gómez-Avilés, A., Peñas-Garzón, M., & Rodríguez, J. J. (2019). Semiconductor Photocatalysis for Water Purification. In *Nanoscale Materials in Water Purification* (pp. 581–651). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-813926-4.00028-8>
- Ben Aziza, M., Litaïem, Y., Chtourou, R., & Ammar, S. (2021). The Influence of Different Stabilizers on Properties of Sol–Gel Spin-Coated Zinc Oxide Films. *Brazilian Journal of Physics*, 51(3), 722–730. <https://doi.org/10.1007/s13538-021-00885-9>
- Bharti, V., Vikrant, K., Goswami, M., Tiwari, H., Sonwani, R. K., Lee, J., Tsang, D. C. W., Kim, K.-H., Saeed, M., Kumar, S., Rai, B. N., Giri, B. S., & Singh, R. S. (2019). Biodegradation of methylene blue dye in a batch and continuous mode using biochar as packing media. *Environmental Research*, 171, 356–364. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.envres.2019.01.051>
- Bhujel, K., Ningthoujam, S. S., Singh, L. R., & Rai, S. (2021). Effect of solution aging on properties of spin coated zinc oxide thin films. *Materials Today: Proceedings*, 46, 6419–6422. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.07.099>
- Bokova, I., & Ryder, G. (2017). Aguas residuales el recurso desaprovechado. In *Organización de las Naciones Unidas para la Educación, la Ciencia y la Cultura* (Vol. 3). http://cidta.usal.es/cursos/EDAR/modulos/Edar/unidades/LIBROS/logo/pdf/Aguas_Residuales_composicion.pdf
- Borysiewicz, M. A. (2019). ZnO as a functional material, a review. *Crystals*, 9(10). <https://doi.org/10.3390/cryst9100505>
- Bourfaa, F., Boutelala, A., Aida, M. S., Attaf, N., & Ocak, Y. S. (2020). Influence of Seed Layer Surface Position on Morphology and Photocatalysis Efficiency of ZnO Nanorods and Nanoflowers. *Journal of Nanomaterials*, 2020, 1–9. <https://doi.org/10.1155/2020/4072351>
- Bramantyo, A., Poespawati, N. R., & Kenji, M. (2016). Optimization of ZnO seed layer for growth of vertically aligned ZnO nanorods on glass surface. *Proc. 14th Int. Conf. on*

Global Research and Education, Inter-Academia 2015, 4, 011103.
<https://doi.org/10.7567/JJAPCP.4.011103>

Butt, M. A. (2022). Thin-Film Coating Methods: A Successful Marriage of High-Quality and Cost-Effectiveness—A Brief Exploration. In *Coatings* (Vol. 12, Issue 8).
<https://doi.org/10.3390/coatings12081115>

Cao, Y.-Q., Chen, J., Zhou, H., Zhu, L., Li, X., Cao, Z.-Y., Wu, D., & Li, A.-D. (2015). Photocatalytic activity and photocorrosion of atomic layer deposited ZnO ultrathin films for the degradation of methylene blue. *Nanotechnology*, 26(2), 24002.
<https://doi.org/10.1088/0957-4484/26/2/024002>

Cesini, I., Kowalczyk, M., Lucantonio, A., D'alesio, G., Kumar, P., Camboni, D., Massari, L., Pingue, P., De Simone, A., Morgera, A. F., & Oddo, C. M. (2020). Seedless hydrothermal growth of ZnO nanorods as a promising route for flexible tactile sensors. *Nanomaterials*, 10(5), 16–18. <https://doi.org/10.3390/nano10050977>

Chala, S., Bdirina, M., Elbar, M., Naoui, Y., Benbouzid, Y., Taouririt, T. E., Labeled, M., Boumaraf, R., Bouhdjar, A. F., Sengouga, N., Yakuphanoglu, F., & Rahmane, S. (2022). Dependence of Structural and Optical Properties of ZnO Thin Films Grown by Sol–Gel Spin-Coating Technique on Solution Molarity. *Transactions on Electrical and Electronic Materials*, 23(5), 544–551. <https://doi.org/10.1007/s42341-022-00386-9>

Chávez, P. (2019). *Evaluación de la fotocatalisis heterogénea con TiO2 Y TiO2+CDOTs para la reducción de tensoactivos en aguas residuales provenientes de la industria textil*. 125. <http://dspace.udla.edu.ec/bitstream/33000/10593/1/UDLA-EC-TIAM-2019-02.pdf>

Chevalier-César, C., Capochichi-Gnambodoe, M., & Leprince-Wang, Y. (2014). Growth mechanism studies of ZnO nanowire arrays via hydrothermal method. *Applied Physics A*, 115(3), 953–960. <https://doi.org/10.1007/s00339-013-7908-8>

Comisión Nacional del Agua. (s.f.) Catálogo de plantas de tratamiento de aguas residuales en operación de CONAGUA

<https://datos.gob.mx/busca/dataset/catalogo-de-plantas-de-tratamiento-de-aguas-residuales-en-operacion-de-conagua>

- Çolak, H., Karaköse, E., & Kartopu, G. (2018). Effect of consumption of the sol-gel deposited ZnO seed layer on the growth and properties of high quality ZnO nanorods. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 29(14), 11964–11971. <https://doi.org/10.1007/s10854-018-9298-3>
- Das, A., & Nair, R. G. (2020). Effect of aspect ratio on photocatalytic performance of hexagonal ZnO nanorods. *Journal of Alloys and Compounds*, 817, 153277. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.153277>
- Dash, P., Manna, A., Mishra, N. C., & Varma, S. (2019). Synthesis and characterization of aligned ZnO nanorods for visible light photocatalysis. *Physica E: Low-Dimensional Systems and Nanostructures*, 107, 38–46. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.physe.2018.11.007>
- Demes, T., Ternon, C., Riassetto, D., Stambouli, V., & Langlet, M. (2016). Comprehensive study of hydrothermally grown ZnO nanowires. *Journal of Materials Science*, 51(23), 10652–10661. <https://doi.org/10.1007/s10853-016-0287-8>
- Ding, M., Guo, Z., Zhou, L., Fang, X., Zhang, L., Zeng, L., Xie, L., & Zhao, H. (2018). One-Dimensional Zinc Oxide Nanomaterials for Application in High-Performance Advanced Optoelectronic Devices. *Crystals*, 8(5), 223. <https://doi.org/10.3390/cryst8050223>
- Erick R. Bandala. (2014). *Tratamiento De Agua Residual Proveniente De La Industria Textil Mediante Fotocatalisis Solar*. June, 1–11.
- FAN, J., LI, T., & HENG, H. (2016). Hydrothermal growth of ZnO nanoflowers and their photocatalyst application. *Bulletin of Materials Science*, 39(1), 19–26. <https://doi.org/10.1007/s12034-015-1145-z>
- Farrag, A. A. G., & Balboul, M. R. (2017). Nano ZnO thin films synthesis by sol-gel spin coating method as a transparent layer for solar cell applications. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 82(1), 269–279. <https://doi.org/10.1007/s10971-016-4277->

- Foo, K. L., Hashim, U., Muhammad, K., & Voon, C. H. (2014). Sol-gel synthesized zinc oxide nanorods and their structural and optical investigation for optoelectronic application. *Nanoscale Research Letters*, *9*(1), 429. <https://doi.org/10.1186/1556-276X-9-429>
- Fragalà, M. E., Di Mauro, A., Cristaldi, D. A., Cantarella, M., Impellizzeri, G., & Privitera, V. (2017). ZnO nanorods grown on ultrathin ZnO seed layers: Application in water treatment. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, *332*, 497–504. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2016.09.032>
- Fu, M., Xing, J., & Ge, Z. (2019). Preparation of laccase-loaded magnetic nanoflowers and their recycling for efficient degradation of bisphenol A. *Science of The Total Environment*, *651*, 2857–2865. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.10.145>
- Garcés Giraldo, L. F., & Peñuela Mesa, G. a. (2007). Tratamiento de aguas residuales de la industria textil por medio de la fotocatalisis. *Rev. Lasallista Investig.*, *4*(1), 18–29.
- Garlisi, C., Trepici, E., Li, X., Al Sakkaf, R., Al-Ali, K., Nogueira, R. P., Zheng, L., Azar, E., & Palmisano, G. (2020). Multilayer thin film structures for multifunctional glass: Self-cleaning, antireflective and energy-saving properties. *Applied Energy*, *264*, 114697. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2020.114697>
- Garrido-Cardenas, J. A., Esteban-García, B., Agüera, A., Sánchez-Pérez, J. A., & Manzano-Agugliaro, F. (2019). Wastewater Treatment by Advanced Oxidation Process and Their Worldwide Research Trends. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, *17*(1), 170. <https://doi.org/10.3390/ijerph17010170>
- Giasari, A. S., Maharani Muharam, A. P., Syampurwadi, A., Dedi, Eddy, D. R., & Primadona, I. (2023). Morphological effect of one-dimensional ZnO nanostructures on the photocatalytic activity. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, *176*,

111259. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jpccs.2023.111259>

- Gupta, T., Samriti, Cho, J., & Prakash, J. (2021). Hydrothermal synthesis of TiO₂ nanorods: formation chemistry, growth mechanism, and tailoring of surface properties for photocatalytic activities. *Materials Today Chemistry*, 20, 100428. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.mtchem.2021.100428>
- Gusain, R., Gupta, K., Joshi, P., & Khatri, O. P. (2019). Adsorptive removal and photocatalytic degradation of organic pollutants using metal oxides and their composites: A comprehensive review. *Advances in Colloid and Interface Science*, 272, 102009. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2019.102009>
- Heredia, E., Bojorge, C., Casanova, J., Cánepa, H., Craievich, A., & Kellermann, G. (2014). Nanostructured ZnO thin films prepared by sol-gel spin-coating. *Applied Surface Science*, 317, 19–25. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.08.046>
- Hernández-Ramírez, A., & Medina-Ramírez, I. (2015). Photocatalytic Semiconductors. In A. Hernández-Ramírez & I. Medina-Ramírez (Eds.), *Photocatalytic Semiconductors: Synthesis, Characterization, and Environmental Applications* (Issue November). Springer International Publishing. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-10999-2>
- Holi, A. M., Zainal, Z., Talib, Z. A., Lim, H.-N., Yap, C.-C., Chang, S.-K., & Ayal, A. K. (2016). Effect of hydrothermal growth time on ZnO nanorod arrays photoelectrode performance. *Optik*, 127(23), 11111–11118. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2016.09.015>
- Ibrahim, N. B., Al-Shomar, S. M., & Ahmad, S. H. (2013). Effect of aging time on the optical, structural and photoluminescence properties of nanocrystalline ZnO films prepared by a sol-gel method. *Applied Surface Science*, 283, 599–602. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2013.06.155>
- Ibrahim, N. B., & Arsad, A. Z. (2016). Investigation of nanostructural, optical and magnetic properties of cerium-substituted yttrium iron garnet films prepared by a sol gel method. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 401, 572–578.

<https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2015.10.078>

- Isai, K. A., & Shrivastava, V. S. (2019). Photocatalytic degradation of methylene blue using ZnO and 2%Fe–ZnO semiconductor nanomaterials synthesized by sol–gel method: a comparative study. *SN Applied Sciences*, 1(10), 1247. <https://doi.org/10.1007/s42452-019-1279-5>
- Islam, M. R., Rahman, M., Farhad, S. F. U., & Podder, J. (2019). Structural, optical and photocatalysis properties of sol–gel deposited Al-doped ZnO thin films. *Surfaces and Interfaces*, 16, 120–126. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.surfin.2019.05.007](https://doi.org/10.1016/j.surfin.2019.05.007)
- Janotti, A., & Van de Walle, C. G. (2009). Fundamentals of zinc oxide as a semiconductor. *Reports on Progress in Physics*, 72(12), 126501. <https://doi.org/10.1088/0034-4885/72/12/126501>
- Jose Varghese, R., Sakho, E. hadji M., Parani, S., Thomas, S., Oluwafemi, O. S., & Wu, J. (2019). *Chapter 3 - Introduction to nanomaterials: synthesis and applications* (S. Thomas, E. H. M. Sakho, N. Kalarikkal, S. O. Oluwafemi, & J. B. T.-N. for S. C. A. Wu (eds.); pp. 75–95). Elsevier. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/B978-0-12-813337-8.00003-5](https://doi.org/10.1016/B978-0-12-813337-8.00003-5)
- Joseph, A., & Vijayanandan, A. (2023). Review on support materials used for immobilization of nano-photocatalysts for water treatment applications. *Inorganica Chimica Acta*, 545, 121284. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.ica.2022.121284](https://doi.org/10.1016/j.ica.2022.121284)
- Juárez-Cortazar, D. E., Torres-Torres, J. G., Hernandez-Ramirez, A., Arévalo-Pérez, J. C., Cervantes-Urbe, A., Godavarthi, S., de los Monteros, A. E., Silahua-Pavón, A. A., & Cordero-Garcia, A. (2022). Doping of TiO₂ Using Metal Waste (Door Key) to Improve Its Photocatalytic Efficiency in the Mineralization of an Emerging Contaminant in an Aqueous Environment. In *Water* (Vol. 14, Issue 9). <https://doi.org/10.3390/w14091389>
- Kamruzzaman, M., & Zapien, J. A. (2018). Effect of Temperature, Time, Concentration, Annealing, and Substrates on ZnO Nanorod Arrays Growth by Hydrothermal Process on Hot Plate. *Crystallography Reports*, 63(3), 456–471.

<https://doi.org/10.1134/S1063774518030112>

- Karim, M. E., Dhar, K., & Hossain, M. T. (2018). Decolorization of Textile Reactive Dyes by Bacterial Monoculture and Consortium Screened from Textile Dyeing Effluent. *Journal of Genetic Engineering and Biotechnology*, 16(2), 375–380. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jgeb.2018.02.005>
- Kasim, N., Hassan, Z., Lim, W. F., Mohammad, S. M., & Quah, H. J. (2020). Morphological and Structural Properties of Sol-Gel Derived ZnO Thin Films Spin-Coated on Different Substrates. *Solid State Phenomena*, 301, 35–42. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/SSP.301.35>
- Khan, I., Saeed, K., Zekker, I., Zhang, B., Hendi, A. H., Ahmad, A., Ahmad, S., Zada, N., Ahmad, H., Shah, L. A., Shah, T., & Khan, I. (2022). Review on Methylene Blue: Its Properties, Uses, Toxicity and Photodegradation. *Water*, 14(2), 242. <https://doi.org/10.3390/w14020242>
- Kulis-Kapuscinska, A., Kwoka, M., Borysiewicz, M. A., Wojciechowski, T., Licciardello, N., Sgarzi, M., & Cuniberti, G. (2023). Photocatalytic degradation of methylene blue at nanostructured ZnO thin films. *Nanotechnology*, 34(15), 155702. <https://doi.org/10.1088/1361-6528/aca910>
- Kumar, K., Chitkara, M., Sandhu, I. S., Mehta, D., & Kumar, S. (2013). Photocatalytic, optical and magnetic properties of Fe-doped ZnO nanoparticles prepared by chemical route. *JOURNAL OF ALLOYS AND COMPOUNDS*. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.11.127>
- Kumar, V., Kumar, V., Som, S., Yousif, A., Singh, N., Ntwaeaborwa, O. M., Kapoor, A., & Swart, H. C. (2014). Effect of annealing on the structural, morphological and photoluminescence properties of ZnO thin films prepared by spin coating. *Journal of Colloid and Interface Science*, 428, 8–15. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jcis.2014.04.035>
- Kumari, V., Mittal, A., Jindal, J., Yadav, S., & Kumar, N. (2019). S-, N- and C-doped ZnO as semiconductor photocatalysts: A review. *Frontiers of Materials Science*, 13(1), 1–

22. <https://doi.org/10.1007/s11706-019-0453-4>
- Laurenti, M., & Cauda, V. (2017). ZnO nanostructures for tissue engineering applications. *Nanomaterials*, 7(11). <https://doi.org/10.3390/nano7110374>
- Lawagon, C. P., & Amon, R. E. C. (2020). Magnetic rice husk ash “cleanser” as efficient methylene blue adsorbent. *Environmental Engineering Research*, 25(5), 685–692. <https://doi.org/10.4491/eer.2019.287>
- Le, A. T., Le, T. D. H., Cheong, K.-Y., & Pung, S.-Y. (2022). Immobilization of zinc oxide-based photocatalysts for organic pollutant degradation: A review. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 10(5), 108505. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jece.2022.108505>
- Lee, J.-H. (2008). Effects of sputtering pressure and thickness on properties of ZnO:Al films deposited on polymer substrates. *Journal of Electroceramics*, 23(2), 512. <https://doi.org/10.1007/s10832-008-9523-1>
- Lee, K. M., Lai, C. W., Ngai, K. S., & Juan, J. C. (2016). Recent developments of zinc oxide based photocatalyst in water treatment technology: A review. *Water Research*, 88, 428–448. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2015.09.045>
- Luque-Morales, P. A., Lopez-Peraza, A., Nava-Olivas, O. J., Amaya-Parra, G., Baez-Lopez, Y. A., Orozco-Carmona, V. M., Garrafa-Galvez, H. E., & Chinchillas-Chinchillas, M. D. (2021). ZnO Semiconductor Nanoparticles and Their Application in Photocatalytic Degradation of Various Organic Dyes. In *Materials* (Vol. 14, Issue 24). <https://doi.org/10.3390/ma14247537>
- Mahana, A., Guliy, O. I., Momin, S. C., Lalmuanzeli, R., & Mehta, S. K. (2020). Sunlight-driven photocatalytic degradation of methylene blue using ZnO nanowires prepared through ultrasonication-assisted biological process using aqueous extract of *Anabaena doliolum*. *Optical Materials*, 108(May), 110205. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2020.110205>
- Maia, A., Ochoa, M., Portugal, A., & Durães, L. (2015). Nanocrystalline ZnO Thin Films – Influence of Sol-gel Conditions on the Underlying Chemistry and Film Microstructure

- and Transparency. *Materials Today: Proceedings*, 2(1), 49–56. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.matpr.2015.04.007>
- Mangamma, G., Sairam, T. N., Chitra, M., & Manikandan, M. (2021). Tailoring the band gap of ZnO nanostructures using chromium. *Physica B: Condensed Matter*, 610, 412922. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.physb.2021.412922>
- Mclaren, A., Valdes-Solis, T., Li, G., & Tsang, S. C. (2009). Shape and Size Effects of ZnO Nanocrystals on Photocatalytic Activity. *Journal of the American Chemical Society*, 131(35), 12540–12541. <https://doi.org/10.1021/ja9052703>
- Mera-Córdoba, J. A., Mera-Córdoba, M. A., & Córdoba-Barahona, C. A. (2017). Spin Coating technique for obtaining nanometric thin films in the system La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃. *Revista Facultad de Ingeniería*, 26(44), 125–133.
- Meziane, K., El Hichou, A., El Hamidi, A., Mansori, M., Liba, A., & Almaggoussi, A. (2016). On the sol pH and the structural, optical and electrical properties of ZnO thin films. *Superlattices and Microstructures*, 93, 297–302. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.spmi.2016.03.041>
- Miao, J., & Liu, B. (2015). II–VI semiconductor nanowires. In *Semiconductor Nanowires* (pp. 3–28). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-1-78242-253-2.00001-3>
- Mishra, A., Bhatt, N., & Bajpai, A. K. (2019). Nanostructured superhydrophobic coatings for solar panel applications. In *Nanomaterials-Based Coatings: Fundamentals and Applications*. Elsevier Inc. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-815884-5.00012-0>
- Modi, S., Yadav, V. K., Gacem, A., Ali, I. H., Dave, D., Khan, S. H., Yadav, K. K., Rather, S., Ahn, Y., Son, C. T., & Jeon, B.-H. (2022). Recent and Emerging Trends in Remediation of Methylene Blue Dye from Wastewater by Using Zinc Oxide Nanoparticles. *Water*, 14(11), 1749. <https://doi.org/10.3390/w14111749>
- Mohan, S., Vellakkat, M., Aravind, A., & U, R. (2020). Hydrothermal synthesis and characterization of Zinc Oxide nanoparticles of various shapes under different reaction conditions. *Nano Express*, 1(3), 30028. <https://doi.org/10.1088/2632-959X/abc813>

- Montiel, E., Vergara, J., & Torres, C. (2017). Degradación de colorantes en aguas residuales mediante oxidación. *Ciencia y Tecnología*, 13(31), 35–42. <http://www.jmaterenvirosnci.com>
- Mufti, N., Laila, I. K. R., Idiawati, R., Fuad, A., Hidayat, A., Taufiq, A., & Sunaryono. (2018). The Effect of Growth Temperature on The Characteristics Of ZnO Nanorods And Its Optical Properties. *Journal of Physics: Conference Series*, 1057(1), 12005. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1057/1/012005>
- Mursal, Irhamni, Bukhari, & Jalil, Z. (2018). Structural and Optical Properties of Zinc Oxide (ZnO) based Thin Films Deposited by Sol-Gel Spin Coating Method. *Journal of Physics: Conference Series*, 1116(3), 032020. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1116/3/032020>
- Nandy, S., & Chae, K. H. (2023). 17 - Chemical synthesis of ferrite thin films. In J. Pal Singh, K. H. Chae, R. C. Srivastava, & O. F. B. T.-F. N. M. M. Caltun (Eds.), *Woodhead Publishing Series in Electronic and Optical Materials* (pp. 309–334). Woodhead Publishing. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/B978-0-12-823717-5.00021-8>
- Oladoye, P. O., Ajiboye, T. O., Omotola, E. O., & Oyewola, O. J. (2022). Methylene blue dye: Toxicity and potential elimination technology from wastewater. *Results in Engineering*, 16(September), 100678. <https://doi.org/10.1016/j.rineng.2022.100678>
- Ong, C. B., Ng, L. Y., & Mohammad, A. W. (2018). A review of ZnO nanoparticles as solar photocatalysts: Synthesis, mechanisms and applications. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 81(July 2016), 536–551. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.08.020>
- Panda, N. R., Sahu, D., Mohanty, S., & Acharya, B. S. (2013). *Growth Morphology and Optical Properties of ZnO Nanostructures on Different Substrates*. 13(1), 427–433. <https://doi.org/10.1166/jnn.2013.7073>
- Pang, Y. L., Lim, S., Ong, H. C., & Chong, W. T. (2014). A critical review on the recent progress of synthesizing techniques and fabrication of TiO₂-based nanotubes

- photocatalysts. *Applied Catalysis A: General*, 481, 127–142. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.apcata.2014.05.007>
- Pedanekar, R. S., Shaikh, S. K., & Rajpure, K. Y. (2020). Thin film photocatalysis for environmental remediation: A status review. *Current Applied Physics*, 20(8), 931–952. <https://doi.org/10.1016/j.cap.2020.04.006>
- Peña, M. E. D. La, Ducci, J., & Zamora, V. (2013). Tratamiento de aguas residuales en México. *Nota Técnica #IDB-TN-521*, 42.
- PIPREK, J. (2003). Introduction to Semiconductors. In *Semiconductor Optoelectronic Devices* (Vol. 9, Issue 12, pp. 3–11). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-046978-2.50026-0>
- Pokai, S., Limnonthakul, P., Horprathum, M., Eiamchai, P., Pattantsetakul, V., Limwichean, S., Nuntawong, N., Porntheeraphat, S., & Chitichotpanya, C. (2017). Influence of seed layer thickness on well-aligned ZnO nanorods via hydrothermal method. *Materials Today: Proceedings*, 4(5), 6336–6341. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2017.06.136>
- Rahman, Q. I., Ahmad, M., Misra, S. K., & Lohani, M. B. (2013). Hexagonal ZnO nanorods assembled flowers for photocatalytic dye degradation: Growth, structural and optical properties. *Superlattices and Microstructures*, 64, 495–506. <https://doi.org/10.1016/j.spmi.2013.10.011>
- Rahmani, F., & Ardyanian, M. (2018). Fabrication and characterization of ZnO/TiO₂ multilayers, deposited via spin coating method. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 29(5), 4285–4293. <https://doi.org/10.1007/s10854-017-8375-3>
- Raj, V. J., Ghosh, R., Girigoswami, A., & Girigoswami, K. (2022). Application of zinc oxide nanoflowers in environmental and biomedical science. *BBA Advances*, 2, 100051. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.bbadv.2022.100051>
- Ramki, K., RajaPriya, A., Sakthivel, P., Murugadoss, G., Thangamuthu, R., & Rajesh Kumar, M. (2020). Rapid degradation of organic dyes under sunlight using tin-doped

- ZnS nanoparticles. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 31(11), 8750–8760. <https://doi.org/10.1007/s10854-020-03410-x>
- Ronald, D. la cruz C. (2022). Universidad Nacional Agraria De La Selva. *Facultad De Zootecnia*, 1–91. <http://repositorio.unas.edu.pe/handle/UNAS/1507>
- Roy, N., & Chakraborty, S. (2021). ZnO as photocatalyst: An approach to waste water treatment. *Materials Today: Proceedings*, 46, 6399–6403. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.06.264>
- Roza, L., Fauzia, V., & Rahman, M. Y. A. (2019). Tailoring the active surface sites of ZnO nanorods on the glass substrate for photocatalytic activity enhancement. *Surfaces and Interfaces*, 15(October 2018), 117–124. <https://doi.org/10.1016/j.surfin.2019.02.009>
- Sadikin, S. N., Rahman, M. Y. A., Umar, A. A., & Salleh, M. M. (2017). Effect of spin-coating cycle on the properties of TiO₂ thin film and performance of DSSC. *International Journal of Electrochemical Science*, 12(6), 5529–5538. <https://doi.org/10.20964/2017.06.57>
- Sahu, O., & Singh, N. (2019). 13 - Significance of bioadsorption process on textile industry wastewater. In Shahid-ul-Islam & B. S. B. T.-T. I. and P. of G. C. for T. T. Butola (Eds.), *The Textile Institute Book Series* (pp. 367–416). Woodhead Publishing. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/B978-0-08-102491-1.00013-7>
- Salas Ramírez, J. B. (2017). *Degradación de colorantes en efluentes provenientes de industrias textiles usando proceso de oxidación avanzada*. 1–94.
- Samsami, S., Mohamadizani, M., Sarrafzadeh, M.-H., Rene, E. R., & Firoozbahr, M. (2020). Recent advances in the treatment of dye-containing wastewater from textile industries: Overview and perspectives. *Process Safety and Environmental Protection*, 143, 138–163. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.psep.2020.05.034>
- Samykan, M. (2021). Progress in one-dimensional nanostructures. *Materials Characterization*, 179, 111373. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.matchar.2021.111373>

- Sang, L., Liao, M., & Sumiya, M. (2013). A comprehensive review of semiconductor ultraviolet photodetectors: From thin film to one-dimensional nanostructures. *Sensors (Switzerland)*, 13(8), 10482–10518. <https://doi.org/10.3390/s130810482>
- Saravanan, A., Deivayanai, V. C., Kumar, P. S., Rangasamy, G., Hemavathy, R. V, Harshana, T., Gayathri, N., & Alagumalai, K. (2022). A detailed review on advanced oxidation process in treatment of wastewater: Mechanism, challenges and future outlook. *Chemosphere*, 308, 136524. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.136524>
- Sarkar Phyllis, A. K., Tortora, G., & Johnson, I. (2022). Photodegradation. *The Fairchild Books Dictionary of Textiles*. <https://doi.org/10.5040/9781501365072.12105>
- Semenova, A. A., Lashkova, N. A., Maximov, A. I., Moshnikov, V. A., Kudryashov, D. A., Mozharov, A. M., Verbitsky, V. N., & Somov, P. A. (2017). Formation of ZnO nanorods on seed layers for piezoelectric nanogenerators. *Journal of Physics: Conference Series*, 917(3), 032022. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/917/3/032022>
- Serrano, A., Arana, A., Galdámez, A., Dutt, A., Monroy, B. M., Güell, F., & Santana, G. (2017). Effect of the seed layer on the growth and orientation of the ZnO nanowires: Consequence on structural and optical properties. *Vacuum*, 146, 509–516. <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2017.03.010>
- Shafiee, P., Reisi Nafchi, M., Eskandarinezhad, S., Mahmoudi, S., & Ahmadi, E. (2021). Sol-gel zinc oxide nanoparticles: advances in synthesis and applications. *Synthesis and Sintering*, 1(4), 242–254. <https://doi.org/10.53063/synsint.2021.1477>
- Shah, A. A., Bhatti, M. A., Tahira, A., Chandio, A. D., Channa, I. A., Sahito, A. G., Chalangar, E., Willander, M., Nur, O., & Ibupoto, Z. H. (2020). Facile synthesis of copper doped ZnO nanorods for the efficient photo degradation of methylene blue and methyl orange. *Ceramics International*, 46(8, Part A), 9997–10005. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.12.024>
- Shankar, S., Saroja, M., Venkatachalam, M., & Parthasarathy, G. (2017). Photocatalytic

- degradation of methylene blue dye using ZnO thin films. *International Journal of Chemical Concepts*, 3(1), 180–188.
- Singh, J., Juneja, S., Palsaniya, S., Manna, A. K., Soni, R. K., & Bhattacharya, J. (2019). Evidence of oxygen defects mediated enhanced photocatalytic and antibacterial performance of ZnO nanorods. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 184(June), 110541. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2019.110541>
- Singh, M., Vadher, D., Dixit, V., & Jariwala, C. (2022). Synthesis, optimization and characterization of zinc oxide nanoparticles prepared by sol–gel technique. *Materials Today: Proceedings*, 48, 690–692. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.matpr.2021.08.145>
- Smazna, D., Shree, S., Polonskyi, O., Lamaka, S., & Baum, M. (2019). Journal of Environmental Chemical Engineering Mutual interplay of ZnO micro- and nanowires and methylene blue during cyclic photocatalysis process. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 7(2), 103016. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2019.103016>
- Sun, Y., Zhang, W., Li, Q., Liu, H., & Wang, X. (2023). Preparations and applications of zinc oxide based photocatalytic materials. *Advanced Sensor and Energy Materials*, 2(3), 100069. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.asems.2023.100069>
- Sypniewska, M., Szczesny, R., Popielarski, P., Strzalkowski, K., & Derkowska-Zielinska, B. (2020). Structural, morphological and photoluminescent properties of annealed ZnO thin layers obtained by the rapid sol-gel spin-coating method. *Opto-Electronics Review*, 28(4), 182–190. <https://doi.org/10.24425/opelre.2020.134460>
- Tan, H. J., Zainal, Z., Talib, Z. A., Lim, H. N., Shafie, S., Tan, S. T., Tan, K. B., & Bahrudin, N. N. (2021). Synthesis of high quality hydrothermally grown ZnO nanorods for photoelectrochemical cell electrode. *Ceramics International*, 47(10, Part A), 14194–14207. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.02.005>
- Thanh, N. T. K., Maclean, N., & Mahiddine, S. (2014). Mechanisms of nucleation and growth of nanoparticles in solution. *Chemical Reviews*, 114(15), 7610–7630. <https://doi.org/10.1021/cr400544s>

- Tiron, V., Ciolan, M. A., Bulai, G., Mihalache, G., Lipsa, F. D., & Jijie, R. (2022). Efficient Removal of Methylene Blue and Ciprofloxacin from Aqueous Solution Using Flower-like, Nanostructured ZnO Coating under UV Irradiation. In *Nanomaterials* (Vol. 12, Issue 13). <https://doi.org/10.3390/nano12132193>
- Toubane, M., Tala-Ighil, R., Bensouici, F., Bououdina, M., Cai, W., Liu, S., Souier, M., & Iratni, A. (2016). Structural, optical and photocatalytic properties of ZnO nanorods: Effect of aging time and number of layers. *Ceramics International*, 42(8), 9673–9685. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.03.056>
- Umar, M. I. A., Naumar, F. Y., Salleh, M. M., & Umar, A. A. (2018). Hydrothermally grown of well-aligned ZnONRs: dependence of alignment ordering upon precursor concentration. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 29(8), 6892–6897. <https://doi.org/10.1007/s10854-018-8675-2>
- Uribe-López, M. C., Hidalgo-López, M. C., López-González, R., Frías-Márquez, D. M., Núñez-Nogueira, G., Hernández-Castillo, D., & Alvarez-Lemus, M. A. (2021). Photocatalytic activity of ZnO nanoparticles and the role of the synthesis method on their physical and chemical properties. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 404, 112866. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2020.112866>
- Vallejo, W., Cantillo, A., Salazar, B., Diaz-Urbe, C., Ramos, W., Romero, E., & Hurtado, M. (2020). Comparative Study of ZnO Thin Films Doped with Transition Metals (Cu and Co) for Methylene Blue Photodegradation under Visible Irradiation. In *Catalysts* (Vol. 10, Issue 5). <https://doi.org/10.3390/catal10050528>
- Viezbicke, B. D., Patel, S., Davis, B. E., & Birnie III, D. P. (2015). Evaluation of the Tauc method for optical absorption edge determination: ZnO thin films as a model system. *Physica Status Solidi (B)*, 252(8), 1700–1710. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/pssb.201552007>
- Vijay, N. K., Maya, P. N., Akkireddy, S., & Benoy, M. D. (2022). On the growth and texturing of ultra-thin zinc oxide films in spin coating. *Thin Solid Films*, 762, 139554. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.tsf.2022.139554>

- Vijay, N. K., Maya, P. N., Mukherjee, S., Liedke, M. O., Butterling, M., Attallah, A. G., Hirschmann, E., Wagner, A., & Benoy, M. D. (2024). Effect of annealing temperature on the structure and optical properties of ZnO thin films. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 36(13), 135002. <https://doi.org/10.1088/1361-648X/ad1361>
- Wang, Y., Yang, J., Jia, H., Yu, M., & Jin, H. (2016). Self-assembled urchin-like ZnO nanostructures fabricated by electrodeposition-hydrothermal method. *Journal of Alloys and Compounds*, 665, 62–68. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.01.060>
- Wang, Z., Ye, X., Chen, L., Zhang, L., Wang, Q., Ma, L., & Hua, N. (2020). Photocatalytic properties of ZnO thin film with different morphologies from seed, array to grass. *Micro & Nano Letters*, 15(7), 490–494. <https://doi.org/https://doi.org/10.1049/mnl.2020.0017>
- Wygart-pawul, A., Neczaj, E., & Grobelak, A. (2023). *Advanced oxidation processes for removal of organic micropollutants from wastewater*. 305(December 2022), 114–128. <https://doi.org/10.5004/dwt.2023.29665>
- Xu, L., Li, X., Chen, Y., & Xu, F. (2011). Structural and optical properties of ZnO thin films prepared by sol-gel method with different thickness. *Applied Surface Science*, 257(9), 4031–4037. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2010.11.170>
- Yoon, Y. C., Park, K. S., & Kim, S. D. (2015). Effects of low preheating temperature for ZnO seed layer deposited by sol-gel spin coating on the structural properties of hydrothermal ZnO nanorods. *Thin Solid Films*, 597, 125–130. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2015.11.040>
- Zare, E. N., Iftekhhar, S., Park, Y., Joseph, J., Srivastava, V., Khan, M. A., Makvandi, P., Sillanpaa, M., & Varma, R. S. (2021). An overview on non-spherical semiconductors for heterogeneous photocatalytic degradation of organic water contaminants. *Chemosphere*, 280, 130907. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.130907>
- Zhang, F., Wang, X., Liu, H., Liu, C., Wan, Y., Long, Y., & Cai, Z. (2019). Recent advances

and applications of semiconductor photocatalytic technology. *Applied Sciences (Switzerland)*, 9(12). <https://doi.org/10.3390/app9122489>

Zhang, X., Qin, J., Xue, Y., Yu, P., Zhang, B., Wang, L., & Liu, R. (2014). Effect of aspect ratio and surface defects on the photocatalytic activity of ZnO nanorods. *Scientific Reports*, 4(1), 4596. <https://doi.org/10.1038/srep04596>

Zhu, M. W., Xia, J. H., Hong, R. J., Abu-Samra, H., Huang, H., Staedler, T., Gong, J., Sun, C., & Jiang, X. (2008). Heat-activated structural evolution of sol-gel-derived ZnO thin films. *Journal of Crystal Growth*, 310(4), 816–823. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2007.11.074>

Znaidi, L., Chauveau, T., Tallaire, A., Liu, F., Rahmani, M., Bockelee, V., Vrel, D., & Doppelt, P. (2016). Textured ZnO thin films by sol-gel process: Synthesis and characterizations. *Thin Solid Films*, 617(December), 156–160. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2015.12.031>

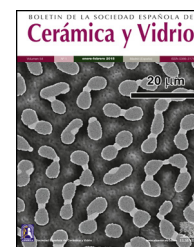
Znaidi, Lamia. (2010). Sol-gel-deposited ZnO thin films: A review. *Materials Science and Engineering B: Solid-State Materials for Advanced Technology*, 174(1–3), 18–30. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2010.07.001>



ELSEVIER

BOLETIN DE LA SOCIEDAD ESPAÑOLA DE

Cerámica y Vidrio

www.elsevier.es/bsecv

Original

Evaluation of the photocatalytic activity of ZnO nanorods and nanoflowers grown from seed layers deposited by spin coating

Antonia del Rocío López Guemez^a, Adrián Cordero García^a, José Luis Cervantes López^b, Hermicenda Pérez Vidal^a, Laura Lorena Díaz Flores^{b,*}

^a División Académica de Ciencias Básicas, Universidad Juárez Autónoma de Tabasco, Villahermosa, Tabasco, Mexico

^b División Académica de Ingeniería y Arquitectura, Universidad Juárez Autónoma de Tabasco, Villahermosa, Tabasco, Mexico

ARTICLE INFO

Article history:

Received 20 March 2023

Accepted 19 June 2023

Available online xxx

Keywords:

Zinc oxide

Sol-gel

Hydrothermal growth

Nanostructures

Photocatalysis

ABSTRACT

The increase in pollution, using photocatalytic materials to degrade organic pollutants remains in force. ZnO is the most used semiconductors for photocatalytic applications. The oriented growth of nanostructures on substrates or seed layers (SL) improves the physical and chemical properties compared to the bulk-grown material. In this work, the photocatalytic efficiency of ZnO nanorods and nanoflowers was evaluated, obtained by hydrothermal growth (HG) over SL deposited by the spin-coating technique (SCT). The characterizations results showed two types of growth: 1D nanostructures with a dimension in the range of 400–1000 nm and diameters of 70–100 nm, and 1D microstructures with approximate 5–11 μm length and diameters of 1–2 μm. However, in the 7 SL system, micro prisms were generated, which led to the formation of 3D nanostructures (micro flowers) of ZnO with a maximum of 6 μm in diameter. The system with 1D and 3D ZnO nanostructures, grown in 7 SL, was the most efficient methylene blue degradation. Achieving 100% transformation in 120 min, with a rate constant of $2.98 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$. The results show that the SCT deposit combined with the sol-gel method and HG produces 1D and 3D structures with high potential in photocatalytic degradation.

© 2023 The Authors. Published by Elsevier España, S.L.U. on behalf of SECV. This is an open access article under the CC BY-NC-ND license (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>).

* Corresponding author.

E-mail address: laura.diaz@ujat.mx (L.L. Díaz Flores).

<https://doi.org/10.1016/j.bsecv.2023.06.003>

0366-3175/© 2023 The Authors. Published by Elsevier España, S.L.U. on behalf of SECV. This is an open access article under the CC BY-NC-ND license (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>).

Anexo 2

• Alojamiento de la Tesis en el Repositorio Institucional	
Título de la Tesis:	Degradación Fotocatalítica de un Compuesto Orgánico Mediante Películas Delgadas de Óxido de Zinc (ZnO)
Autoras de la Tesis:	M.C. Antonia del Rocío López Guemez Dra. Hemicenda Pérez Vidal Dra. Laura Lorena Díaz Flores
ORCID:	0000-0002-2204-7497 0000-0003-3663-5289 0000-0002-0415-3093
Resumen de la Tesis:	La fotocatalisis se ha convertido en una alternativa para reemplazar la tecnología convencional de purificación de aguas residuales debido a su capacidad de utilizar directamente la luz solar como fuente de activación para la degradación de una amplia variedad de contaminantes recalcitrantes. En este trabajo de tesis se sintetizaron nanovarillas y microfiores de ZnO a partir de capas semillas de ZnO preparadas por el método sol-gel y depositadas por la técnica de spin coating en 3, 5 y 7 capas, que actuaron como centro de nucleación en el crecimiento hidrotermal de estas estructuras. Se caracterizaron las propiedades estructurales, morfológicas y ópticas de las películas delgadas de ZnO por Difracción de Rayos X, Microscopía Electrónica de Barrido y Espectroscopía de Reflectancia Difusa, respectivamente. Las

	<p>nanovarillas y microfiores de ZnO sintetizadas por el método mencionado, se usó por primera vez como fotocatalizador para degradar azul de metileno, usando una lámpara de luz UV como fuente de activación de 13 W con $\lambda = 254$ nm. La progresión de la mineralización del contaminante fue seguida por la medición del carbono orgánico total. Los resultados de esta investigación demostraron que las películas con mayor número de capas promovieron el 100% de la degradación del colorante en un menor tiempo de exposición (120 min) comparado con los otros sistemas de degradación fotocatalítica. Aunado a esto, estas películas con nanovarillas y microfiores de ZnO exhibieron una excelente fotoestabilidad y reusabilidad con luz UV lo que se demostró por la retención de la eficiencia fotocatalítica después de al menos cinco ciclos de reuso.</p>
<p>Palabras claves de la Tesis:</p>	<p>películas delgadas, nanoestructuras 1D de ZnO, sol-gel/spin coating/hidrotermal, fotocatalisis, azul de metileno</p>
<p>Referencias citadas:</p> <p>Abdullah, F. H., Bakar, N. H. H. A., & Bakar, M. A. (2022). Current advancements on the fabrication, modification, and industrial application of zinc oxide as photocatalyst in the removal of organic and inorganic contaminants in aquatic systems. <i>Journal of Hazardous Materials</i>, 424, 127416. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.127416</p> <p>Abu-Dalo, M. A., Al-Rosan, S. A., & Albiss, B. A. (2021). Photocatalytic degradation of methylene blue using polymeric membranes based on cellulose acetate impregnated with zno nanostructures. <i>Polymers</i>, 13(19).</p>	

<https://doi.org/10.3390/polym13193451>

Agua en el planeta. (s.f.) El agua en el mundo. <https://agua.org.mx/en-el-planeta/>

Ahzan, S., Darminto, D., Nugroho, F. A. A., & Prayogi, S. (2021). Synthesis and Characterization of ZnO Thin Layers using Sol-Gel Spin Coating Method. *Jurnal Penelitian Dan Pengkajian Ilmu Pendidikan: E-Saintika*, 5(2), 182–194. <https://doi.org/10.36312/esaintika.v5i2.506>

Ajadi, D. A., Agboola, S. M., & Adedokun, O. (2016). Effect of Spin Coating Speed on Some Optical Properties of ZnO Thin Films. *Journal of Materials Science and Chemical Engineering*, 04(05), 1–6. <https://doi.org/10.4236/msce.2016.45001>

Akerdi, A. G., & Bahrami, S. H. (2019). Application of heterogeneous nano-semiconductors for photocatalytic advanced oxidation of organic compounds: A review. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 7(5), 103283. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jece.2019.103283>

Akgun, M. C., Kalay, Y. E., & Unalan, H. E. (2012). Hydrothermal zinc oxide nanowire growth using zinc acetate dihydrate salt. *Journal of Materials Research*, 27(11), 1445–1451. <https://doi.org/10.1557/jmr.2012.92>

Almansba, A., Kane, A., Nasrallah, N., Maachi, R., Lamaa, L., Peruchon, L., Brochier, C., Béchohra, I., Amrane, A., & Assadi, A. A. (2021). Innovative photocatalytic luminous textiles optimized towards water treatment: Performance evaluation of photoreactors. *Chemical Engineering Journal*, 416, 129195. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.129195>

Ambaye, T. G., & Hagos, K. (2020). Photocatalytic and biological oxidation treatment of real textile wastewater. *Nanotechnology for Environmental Engineering*, 5(3), 1–11. <https://doi.org/10.1007/s41204-020-00094-w>

Angub, M. C. M., Vergara, C. J. T., Husay, H. A. F., Salvador, A. A., Empizo, M. J. F., Kawano, K., Minami, Y., Shimizu, T., Sarukura, N., & Somintac, A. S. (2018). Hydrothermal growth of vertically aligned ZnO nanorods as potential scintillator materials for radiation detectors. *Journal of Luminescence*, 203(December 2017), 427–435. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2018.05.062>

Arias Arias, F., Guevara, M., Tene, T., Angamarca, P., Molina, R., Valarezo, A., Salguero, O., Vacacela Gomez, C., Arias, M., & Caputi, L. S. (2020). The

- Adsorption of Methylene Blue on Eco-Friendly Reduced Graphene Oxide. *Nanomaterials*, 10(4), 681. <https://doi.org/10.3390/nano10040681>
- Arregui, L., Ayala, M., Gómez-Gil, X., Gutiérrez-Soto, G., Hernández-Luna, C. E., Herrera de los Santos, M., Levin, L., Rojo-Domínguez, A., Romero-Martínez, D., Saparrat, M. C. N., Trujillo-Roldán, M. A., & Valdez-Cruz, N. A. (2019). Laccases: structure, function, and potential application in water bioremediation. *Microbial Cell Factories*, 18(1), 200. <https://doi.org/10.1186/s12934-019-1248-0>
- Azmi, Z. H., Mohd Aris, S. N., Abubakar, S., Sagadevan, S., Siburian, R., & Paiman, S. (2022). Effect of Seed Layer on the Growth of Zinc Oxide Nanowires by Chemical Bath Deposition Method. *Coatings*, 12(4). <https://doi.org/10.3390/coatings12040474>
- Banari, M., Memarian, N., & vomiero, A. (2021). Effect of the seed layer on the UV photodetection properties of ZnO nanorods. *Materials Science and Engineering: B*, 272, 115332. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.mseb.2021.115332>
- Barin, Ö., Ajjaq, A., Çağırtekin, A. O., Karaduman Er, I., Yıldırım, M. A., Ateş, A., & Acar, S. (2022). Pivotal role of nucleation layers in the hydrothermally-assisted growth of ZnO and its H₂ gas sensing performance. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 371, 132499. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.snb.2022.132499>
- Belver, C., Bedia, J., Gómez-Avilés, A., Peñas-Garzón, M., & Rodríguez, J. J. (2019). Semiconductor Photocatalysis for Water Purification. In *Nanoscale Materials in Water Purification* (pp. 581–651). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-813926-4.00028-8>
- Ben Aziza, M., Litaïem, Y., Chtourou, R., & Ammar, S. (2021). The Influence of Different Stabilizers on Properties of Sol–Gel Spin-Coated Zinc Oxide Films. *Brazilian Journal of Physics*, 51(3), 722–730. <https://doi.org/10.1007/s13538-021-00885-9>
- Bharti, V., Vikrant, K., Goswami, M., Tiwari, H., Sonwani, R. K., Lee, J., Tsang, D. C. W., Kim, K.-H., Saeed, M., Kumar, S., Rai, B. N., Giri, B. S., & Singh, R. S. (2019). Biodegradation of methylene blue dye in a batch and continuous mode using biochar as packing media. *Environmental Research*, 171, 356–364. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.envres.2019.01.051>
- Bhujel, K., Ningthoujam, S. S., Singh, L. R., & Rai, S. (2021). Effect of solution aging

- on properties of spin coated zinc oxide thin films. *Materials Today: Proceedings*, 46, 6419–6422. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.07.099>
- Bokova, I., & Ryder, G. (2017). Aguas residuales el recurso desaprovechado. In *Organización de las Naciones Unidas para la Educación, la Ciencia y la Cultura* (Vol. 3). https://cidta.usal.es/cursos/EDAR/modulos/Edar/unidades/LIBROS/logo/pdf/Agua_s_Residuales_composicion.pdf
- Borysiewicz, M. A. (2019). ZnO as a functional material, a review. *Crystals*, 9(10). <https://doi.org/10.3390/cryst9100505>
- Bourfaa, F., Boutelala, A., Aida, M. S., Attaf, N., & Ocaik, Y. S. (2020). Influence of Seed Layer Surface Position on Morphology and Photocatalysis Efficiency of ZnO Nanorods and Nanoflowers. *Journal of Nanomaterials*, 2020, 1–9. <https://doi.org/10.1155/2020/4072351>
- Bramantyo, A., Poespawati, N. R., & Kenji, M. (2016). Optimization of ZnO seed layer for growth of vertically aligned ZnO nanorods on glass surface. *Proc. 14th Int. Conf. on Global Research and Education, Inter-Academia 2015*, 4, 011103. <https://doi.org/10.7567/JJAPCP.4.011103>
- Butt, M. A. (2022). Thin-Film Coating Methods: A Successful Marriage of High-Quality and Cost-Effectiveness—A Brief Exploration. In *Coatings* (Vol. 12, Issue 8). <https://doi.org/10.3390/coatings12081115>
- Cao, Y.-Q., Chen, J., Zhou, H., Zhu, L., Li, X., Cao, Z.-Y., Wu, D., & Li, A.-D. (2015). Photocatalytic activity and photocorrosion of atomic layer deposited ZnO ultrathin films for the degradation of methylene blue. *Nanotechnology*, 26(2), 24002. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/26/2/024002>
- Cesini, I., Kowalczyk, M., Lucantonio, A., D'alesio, G., Kumar, P., Camboni, D., Massari, L., Pingue, P., De Simone, A., Morgera, A. F., & Oddo, C. M. (2020). Seedless hydrothermal growth of ZnO nanorods as a promising route for flexible tactile sensors. *Nanomaterials*, 10(5), 16–18. <https://doi.org/10.3390/nano10050977>
- Chala, S., Bdirina, M., Elbar, M., Naoui, Y., Benbouzid, Y., Taouririt, T. E., Labeled, M., Boumaraf, R., Bouhdjar, A. F., Sengouga, N., Yakuphanoglu, F., & Rahmane, S.

- (2022). Dependence of Structural and Optical Properties of ZnO Thin Films Grown by Sol–Gel Spin-Coating Technique on Solution Molarity. *Transactions on Electrical and Electronic Materials*, 23(5), 544–551. <https://doi.org/10.1007/s42341-022-00386-9>
- Chávez, P. (2019). *Evaluación de la fotocatalisis heterogénea con TiO₂ Y TiO₂+CDOTs para la reducción de tensoactivos en aguas residuales provenientes de la industria textil*. 125. <https://dspace.udla.edu.ec/bitstream/33000/10593/1/UDLA-EC-TIAM-2019-02.pdf>
- Chevalier-César, C., Capochichi-Gnambodoe, M., & Leprince-Wang, Y. (2014). Growth mechanism studies of ZnO nanowire arrays via hydrothermal method. *Applied Physics A*, 115(3), 953–960. <https://doi.org/10.1007/s00339-013-7908-8>
- Comisión Nacional del Agua. (s.f.) Catálogo de plantas de tratamiento de aguas residuales en operación de CONAGUA <https://datos.gob.mx/busca/dataset/catalogo-de-plantas-de-tratamiento-de-aguas-residuales-en-operacion-de-conagua>
- Çolak, H., Karaköse, E., & Kartopu, G. (2018). Effect of consumption of the sol–gel deposited ZnO seed layer on the growth and properties of high quality ZnO nanorods. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 29(14), 11964–11971. <https://doi.org/10.1007/s10854-018-9298-3>
- Das, A., & Nair, R. G. (2020). Effect of aspect ratio on photocatalytic performance of hexagonal ZnO nanorods. *Journal of Alloys and Compounds*, 817, 153277. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.153277>
- Dash, P., Manna, A., Mishra, N. C., & Varma, S. (2019). Synthesis and characterization of aligned ZnO nanorods for visible light photocatalysis. *Physica E: Low-Dimensional Systems and Nanostructures*, 107, 38–46. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.physe.2018.11.007>
- Demes, T., Ternon, C., Riassetto, D., Stambouli, V., & Langlet, M. (2016). Comprehensive study of hydrothermally grown ZnO nanowires. *Journal of Materials Science*, 51(23), 10652–10661. <https://doi.org/10.1007/s10853-016-0287-8>
- Ding, M., Guo, Z., Zhou, L., Fang, X., Zhang, L., Zeng, L., Xie, L., & Zhao, H. (2018).

One-Dimensional Zinc Oxide Nanomaterials for Application in High-Performance Advanced Optoelectronic Devices. *Crystals*, 8(5), 223. <https://doi.org/10.3390/cryst8050223>

Erick R. Bandala. (2014). *Tratamiento De Agua Residual Proveniente De La Industria Textil Mediante Fotocatalisis Solar*. June, 1–11.

FAN, J., LI, T., & HENG, H. (2016). Hydrothermal growth of ZnO nanoflowers and their photocatalyst application. *Bulletin of Materials Science*, 39(1), 19–26. <https://doi.org/10.1007/s12034-015-1145-z>

Farrag, A. A. G., & Balboul, M. R. (2017). Nano ZnO thin films synthesis by sol–gel spin coating method as a transparent layer for solar cell applications. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 82(1), 269–279. <https://doi.org/10.1007/s10971-016-4277-8>

Foo, K. L., Hashim, U., Muhammad, K., & Voon, C. H. (2014). Sol–gel synthesized zinc oxide nanorods and their structural and optical investigation for optoelectronic application. *Nanoscale Research Letters*, 9(1), 429. <https://doi.org/10.1186/1556-276X-9-429>

Fragalà, M. E., Di Mauro, A., Cristaldi, D. A., Cantarella, M., Impellizzeri, G., & Privitera, V. (2017). ZnO nanorods grown on ultrathin ZnO seed layers: Application in water treatment. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 332, 497–504. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2016.09.032>

Fu, M., Xing, J., & Ge, Z. (2019). Preparation of laccase-loaded magnetic nanoflowers and their recycling for efficient degradation of bisphenol A. *Science of The Total Environment*, 651, 2857–2865.

<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.10.145>

Garcés Giraldo, L. F., & Peñuela Mesa, G. a. (2007). Tratamiento de aguas residuales de la industria textil por medio de la fotocatalisis. *Rev. Lasallista Investig.*, 4(1), 18–29.

Garlisi, C., Trepici, E., Li, X., Al Sakkaf, R., Al-Ali, K., Nogueira, R. P., Zheng, L., Azar, E., & Palmisano, G. (2020). Multilayer thin film structures for multifunctional glass: Self-cleaning, antireflective and energy-saving properties. *Applied Energy*, 264, 114697. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2020.114697>

- Garrido-Cardenas, J. A., Esteban-García, B., Agüera, A., Sánchez-Pérez, J. A., & Manzano-Agugliaro, F. (2019). Wastewater Treatment by Advanced Oxidation Process and Their Worldwide Research Trends. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 17(1), 170. <https://doi.org/10.3390/ijerph17010170>
- Giasari, A. S., Maharani Muharam, A. P., Syampurwadi, A., Dedi, Eddy, D. R., & Primadona, I. (2023). Morphological effect of one-dimensional ZnO nanostructures on the photocatalytic activity. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 176, 111259. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jpics.2023.111259>
- Gupta, T., Samriti, Cho, J., & Prakash, J. (2021). Hydrothermal synthesis of TiO₂ nanorods: formation chemistry, growth mechanism, and tailoring of surface properties for photocatalytic activities. *Materials Today Chemistry*, 20, 100428. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.mtchem.2021.100428>
- Gusain, R., Gupta, K., Joshi, P., & Khatri, O. P. (2019). Adsorptive removal and photocatalytic degradation of organic pollutants using metal oxides and their composites: A comprehensive review. *Advances in Colloid and Interface Science*, 272, 102009. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2019.102009>
- Heredia, E., Bojorge, C., Casanova, J., Cánepa, H., Craievich, A., & Kellermann, G. (2014). Nanostructured ZnO thin films prepared by sol-gel spin-coating. *Applied Surface Science*, 317, 19–25. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.08.046>
- Hernández-Ramírez, A., & Medina-Ramírez, I. (2015). Photocatalytic Semiconductors. In A. Hernández-Ramírez & I. Medina-Ramírez (Eds.), *Photocatalytic Semiconductors: Synthesis, Characterization, and Environmental Applications* (Issue November). Springer International Publishing. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-10999-2>
- Holi, A. M., Zainal, Z., Talib, Z. A., Lim, H.-N., Yap, C.-C., Chang, S.-K., & Ayal, A. K. (2016). Effect of hydrothermal growth time on ZnO nanorod arrays photoelectrode performance. *Optik*, 127(23), 11111–11118. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2016.09.015>
- Ibrahim, N. B., Al-Shomar, S. M., & Ahmad, S. H. (2013). Effect of aging time on the

- optical, structural and photoluminescence properties of nanocrystalline ZnO films prepared by a sol-gel method. *Applied Surface Science*, 283, 599–602. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2013.06.155>
- Ibrahim, N. B., & Arsad, A. Z. (2016). Investigation of nanostructural, optical and magnetic properties of cerium-substituted yttrium iron garnet films prepared by a sol gel method. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 401, 572–578. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2015.10.078>
- Isai, K. A., & Shrivastava, V. S. (2019). Photocatalytic degradation of methylene blue using ZnO and 2%Fe–ZnO semiconductor nanomaterials synthesized by sol–gel method: a comparative study. *SN Applied Sciences*, 1(10), 1247. <https://doi.org/10.1007/s42452-019-1279-5>
- Islam, M. R., Rahman, M., Farhad, S. F. U., & Podder, J. (2019). Structural, optical and photocatalysis properties of sol–gel deposited Al-doped ZnO thin films. *Surfaces and Interfaces*, 16, 120–126. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.surfin.2019.05.007>
- Janotti, A., & Van de Walle, C. G. (2009). Fundamentals of zinc oxide as a semiconductor. *Reports on Progress in Physics*, 72(12), 126501. <https://doi.org/10.1088/0034-4885/72/12/126501>
- Jose Varghese, R., Sakho, E. hadji M., Parani, S., Thomas, S., Oluwafemi, O. S., & Wu, J. (2019). *Chapter 3 - Introduction to nanomaterials: synthesis and applications* (S. Thomas, E. H. M. Sakho, N. Kalarikkal, S. O. Oluwafemi, & J. B. T.-N. for S. C. A. Wu (eds.); pp. 75–95). Elsevier. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/B978-0-12-813337-8.00003-5>
- Joseph, A., & Vijayanandan, A. (2023). Review on support materials used for immobilization of nano-photocatalysts for water treatment applications. *Inorganica Chimica Acta*, 545, 121284. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.ica.2022.121284>
- Juárez-Cortazar, D. E., Torres-Torres, J. G., Hernandez-Ramirez, A., Arévalo-Pérez, J. C., Cervantes-Urbe, A., Godavarthi, S., de los Monteros, A. E., Silahua-Pavón, A. A., & Cordero-Garcia, A. (2022). Doping of TiO₂ Using Metal Waste (Door Key) to Improve Its Photocatalytic Efficiency in the Mineralization of an Emerging

Contaminant in an Aqueous Environment. In *Water* (Vol. 14, Issue 9).
<https://doi.org/10.3390/w14091389>

Kamruzzaman, M., & Zapien, J. A. (2018). Effect of Temperature, Time, Concentration, Annealing, and Substrates on ZnO Nanorod Arrays Growth by Hydrothermal Process on Hot Plate. *Crystallography Reports*, 63(3), 456–471.
<https://doi.org/10.1134/S1063774518030112>

Karim, M. E., Dhar, K., & Hossain, M. T. (2018). Decolorization of Textile Reactive Dyes by Bacterial Monoculture and Consortium Screened from Textile Dyeing Effluent. *Journal of Genetic Engineering and Biotechnology*, 16(2), 375–380.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jgeb.2018.02.005>

Kasim, N., Hassan, Z., Lim, W. F., Mohammad, S. M., & Quah, H. J. (2020). Morphological and Structural Properties of Sol-Gel Derived ZnO Thin Films Spin-Coated on Different Substrates. *Solid State Phenomena*, 301, 35–42.
<https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/SSP.301.35>

Khan, I., Saeed, K., Zekker, I., Zhang, B., Hendi, A. H., Ahmad, A., Ahmad, S., Zada, N., Ahmad, H., Shah, L. A., Shah, T., & Khan, I. (2022). Review on Methylene Blue: Its Properties, Uses, Toxicity and Photodegradation. *Water*, 14(2), 242.
<https://doi.org/10.3390/w14020242>

Kulis-Kapuscinska, A., Kwoka, M., Borysiewicz, M. A., Wojciechowski, T., Licciardello, N., Sgarzi, M., & Cuniberti, G. (2023). Photocatalytic degradation of methylene blue at nanostructured ZnO thin films. *Nanotechnology*, 34(15), 155702.
<https://doi.org/10.1088/1361-6528/aca910>

Kumar, K., Chitkara, M., Sandhu, I. S., Mehta, D., & Kumar, S. (2013). Photocatalytic, optical and magnetic properties of Fe-doped ZnO nanoparticles prepared by chemical route. *JOURNAL OF ALLOYS AND COMPOUNDS*.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.11.127>

Kumar, V., Kumar, V., Som, S., Yousif, A., Singh, N., Ntwaeaborwa, O. M., Kapoor, A., & Swart, H. C. (2014). Effect of annealing on the structural, morphological and photoluminescence properties of ZnO thin films prepared by spin coating. *Journal of Colloid and Interface Science*, 428, 8–15.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jcis.2014.04.035>

- Kumari, V., Mittal, A., Jindal, J., Yadav, S., & Kumar, N. (2019). S-, N- and C-doped ZnO as semiconductor photocatalysts: A review. *Frontiers of Materials Science*, 13(1), 1–22. <https://doi.org/10.1007/s11706-019-0453-4>
- Laurenti, M., & Cauda, V. (2017). ZnO nanostructures for tissue engineering applications. *Nanomaterials*, 7(11). <https://doi.org/10.3390/nano7110374>
- Lawagon, C. P., & Amon, R. E. C. (2020). Magnetic rice husk ash “cleanser” as efficient methylene blue adsorbent. *Environmental Engineering Research*, 25(5), 685–692. <https://doi.org/10.4491/eer.2019.287>
- Le, A. T., Le, T. D. H., Cheong, K.-Y., & Pung, S.-Y. (2022). Immobilization of zinc oxide-based photocatalysts for organic pollutant degradation: A review. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 10(5), 108505. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jece.2022.108505>
- Lee, J.-H. (2008). Effects of sputtering pressure and thickness on properties of ZnO:Al films deposited on polymer substrates. *Journal of Electroceramics*, 23(2), 512. <https://doi.org/10.1007/s10832-008-9523-1>
- Lee, K. M., Lai, C. W., Ngai, K. S., & Juan, J. C. (2016). Recent developments of zinc oxide based photocatalyst in water treatment technology: A review. *Water Research*, 88, 428–448. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2015.09.045>
- Luque-Morales, P. A., Lopez-Peraza, A., Nava-Olivas, O. J., Amaya-Parra, G., Baez-Lopez, Y. A., Orozco-Carmona, V. M., Garrafa-Galvez, H. E., & Chinchillas-Chinchillas, M. D. (2021). ZnO Semiconductor Nanoparticles and Their Application in Photocatalytic Degradation of Various Organic Dyes. In *Materials* (Vol. 14, Issue 24). <https://doi.org/10.3390/ma14247537>
- Mahana, A., Guliy, O. I., Momin, S. C., Lalmuanzeli, R., & Mehta, S. K. (2020). Sunlight-driven photocatalytic degradation of methylene blue using ZnO nanowires prepared through ultrasonication-assisted biological process using aqueous extract of *Anabaena doliolum*. *Optical Materials*, 108(May), 110205. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2020.110205>
- Maia, A., Ochoa, M., Portugal, A., & Durães, L. (2015). Nanocrystalline ZnO Thin Films – Influence of Sol-gel Conditions on the Underlying Chemistry and Film Microstructure and Transparency. *Materials Today: Proceedings*, 2(1), 49–56.

<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.matpr.2015.04.007>

- Mangamma, G., Sairam, T. N., Chitra, M., & Manikandan, M. (2021). Tailoring the band gap of ZnO nanostructures using chromium. *Physica B: Condensed Matter*, 610, 412922. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.physb.2021.412922>
- Mclaren, A., Valdes-Solis, T., Li, G., & Tsang, S. C. (2009). Shape and Size Effects of ZnO Nanocrystals on Photocatalytic Activity. *Journal of the American Chemical Society*, 131(35), 12540–12541. <https://doi.org/10.1021/ja9052703>
- Mera-Córdoba, J. A., Mera-Córdoba, M. A., & Córdoba-Barahona, C. A. (2017). Spin Coating technique for obtaining nanometric thin films in the system La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃. *Revista Facultad de Ingeniería*, 26(44), 125–133.
- Meziane, K., El Hichou, A., El Hamidi, A., Mansori, M., Liba, A., & Almaggoussi, A. (2016). On the sol pH and the structural, optical and electrical properties of ZnO thin films. *Superlattices and Microstructures*, 93, 297–302. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.spmi.2016.03.041>
- Miao, J., & Liu, B. (2015). II–VI semiconductor nanowires. In *Semiconductor Nanowires* (pp. 3–28). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-1-78242-253-2.00001-3>
- Mishra, A., Bhatt, N., & Bajpai, A. K. (2019). Nanostructured superhydrophobic coatings for solar panel applications. In *Nanomaterials-Based Coatings: Fundamentals and Applications*. Elsevier Inc. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-815884-5.00012-0>
- Modi, S., Yadav, V. K., Gacem, A., Ali, I. H., Dave, D., Khan, S. H., Yadav, K. K., Rather, S., Ahn, Y., Son, C. T., & Jeon, B.-H. (2022). Recent and Emerging Trends in Remediation of Methylene Blue Dye from Wastewater by Using Zinc Oxide Nanoparticles. *Water*, 14(11), 1749. <https://doi.org/10.3390/w14111749>
- Mohan, S., Vellakkat, M., Aravind, A., & U, R. (2020). Hydrothermal synthesis and characterization of Zinc Oxide nanoparticles of various shapes under different reaction conditions. *Nano Express*, 1(3), 30028. <https://doi.org/10.1088/2632-959X/abc813>
- Montiel, E., Vergara, J., & Torres, C. (2017). Degradación de colorantes en aguas residuales mediante oxidación. *Ciencia y Tecnología*, 13(31), 35–42. <http://www.jmaterenviromsci.com>
- Mufti, N., Laila, I. K. R., Idiawati, R., Fuad, A., Hidayat, A., Taufiq, A., & Sunaryono.

- (2018). The Effect of Growth Temperature on The Characteristics Of ZnO Nanorods And Its Optical Properties. *Journal of Physics: Conference Series*, 1057(1), 12005. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1057/1/012005>
- Mursal, Irhamni, Bukhari, & Jalil, Z. (2018). Structural and Optical Properties of Zinc Oxide (ZnO) based Thin Films Deposited by Sol-Gel Spin Coating Method. *Journal of Physics: Conference Series*, 1116(3), 032020. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1116/3/032020>
- Nandy, S., & Chae, K. H. (2023). 17 - Chemical synthesis of ferrite thin films. In J. Pal Singh, K. H. Chae, R. C. Srivastava, & O. F. B. T.-F. N. M. M. Caltun (Eds.), *Woodhead Publishing Series in Electronic and Optical Materials* (pp. 309–334). Woodhead Publishing. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/B978-0-12-823717-5.00021-8>
- Oladoye, P. O., Ajiboye, T. O., Omotola, E. O., & Oyewola, O. J. (2022). Methylene blue dye: Toxicity and potential elimination technology from wastewater. *Results in Engineering*, 16(September), 100678. <https://doi.org/10.1016/j.rineng.2022.100678>
- Ong, C. B., Ng, L. Y., & Mohammad, A. W. (2018). A review of ZnO nanoparticles as solar photocatalysts: Synthesis, mechanisms and applications. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 81(July 2016), 536–551. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.08.020>
- Panda, N. R., Sahu, D., Mohanty, S., & Acharya, B. S. (2013). *Growth Morphology and Optical Properties of ZnO Nanostructures on Different Substrates*. 13(1), 427–433. <https://doi.org/10.1166/jnn.2013.7073>
- Pang, Y. L., Lim, S., Ong, H. C., & Chong, W. T. (2014). A critical review on the recent progress of synthesizing techniques and fabrication of TiO₂-based nanotubes photocatalysts. *Applied Catalysis A: General*, 481, 127–142. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.apcata.2014.05.007>
- Pedanekar, R. S., Shaikh, S. K., & Rajpure, K. Y. (2020). Thin film photocatalysis for environmental remediation: A status review. *Current Applied Physics*, 20(8), 931–952. <https://doi.org/10.1016/j.cap.2020.04.006>
- Peña, M. E. D. La, Ducci, J., & Zamora, V. (2013). Tratamiento de aguas residuales en

México. *Nota Técnica #IDB-TN-521*, 42.

- PIPREK, J. (2003). Introduction to Semiconductors. In *Semiconductor Optoelectronic Devices* (Vol. 9, Issue 12, pp. 3–11). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-046978-2.50026-0>
- Pokai, S., Limnonthakul, P., Horprathum, M., Eiamchai, P., Pattantsetakul, V., Limwichean, S., Nuntawong, N., Porntheeraphat, S., & Chitichotpanya, C. (2017). Influence of seed layer thickness on well-aligned ZnO nanorods via hydrothermal method. *Materials Today: Proceedings*, 4(5), 6336–6341. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2017.06.136>
- Rahman, Q. I., Ahmad, M., Misra, S. K., & Lohani, M. B. (2013). Hexagonal ZnO nanorods assembled flowers for photocatalytic dye degradation: Growth, structural and optical properties. *Superlattices and Microstructures*, 64, 495–506. <https://doi.org/10.1016/j.spmi.2013.10.011>
- Rahmani, F., & Ardyanian, M. (2018). Fabrication and characterization of ZnO/TiO₂ multilayers, deposited via spin coating method. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 29(5), 4285–4293. <https://doi.org/10.1007/s10854-017-8375-3>
- Raj, V. J., Ghosh, R., Girigoswami, A., & Girigoswami, K. (2022). Application of zinc oxide nanoflowers in environmental and biomedical science. *BBA Advances*, 2, 100051. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.bbadv.2022.100051>
- Ramki, K., RajaPriya, A., Sakthivel, P., Murugadoss, G., Thangamuthu, R., & Rajesh Kumar, M. (2020). Rapid degradation of organic dyes under sunlight using tin-doped ZnS nanoparticles. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 31(11), 8750–8760. <https://doi.org/10.1007/s10854-020-03410-x>
- Ronald, D. la cruz C. (2022). Universidad Nacional Agraria De La Selva. *Facultad De Zootecnia*, 1–91. <http://repositorio.unas.edu.pe/handle/UNAS/1507>
- Roy, N., & Chakraborty, S. (2021). ZnO as photocatalyst: An approach to waste water treatment. *Materials Today: Proceedings*, 46, 6399–6403. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.06.264>
- Roza, L., Fauzia, V., & Rahman, M. Y. A. (2019). Tailoring the active surface sites of ZnO nanorods on the glass substrate for photocatalytic activity enhancement.

- Surfaces and Interfaces*, 15(October 2018), 117–124.
<https://doi.org/10.1016/j.surfin.2019.02.009>
- Sadikin, S. N., Rahman, M. Y. A., Umar, A. A., & Salleh, M. M. (2017). Effect of spin-coating cycle on the properties of TiO₂ thin film and performance of DSSC. *International Journal of Electrochemical Science*, 12(6), 5529–5538.
<https://doi.org/10.20964/2017.06.57>
- Sahu, O., & Singh, N. (2019). 13 - Significance of bioadsorption process on textile industry wastewater. In Shahid-ul-Islam & B. S. B. T.-T. I. and P. of G. C. for T. T. Butola (Eds.), *The Textile Institute Book Series* (pp. 367–416). Woodhead Publishing. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/B978-0-08-102491-1.00013-7>
- Salas Ramírez, J. B. (2017). *Degradación de colorantes en efluentes provenientes de industrias textiles usando proceso de oxidación avanzada*. 1–94.
- Samsami, S., Mohamadizani, M., Sarrafzadeh, M.-H., Rene, E. R., & Firoozbahr, M. (2020). Recent advances in the treatment of dye-containing wastewater from textile industries: Overview and perspectives. *Process Safety and Environmental Protection*, 143, 138–163.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.psep.2020.05.034>
- Samykan, M. (2021). Progress in one-dimensional nanostructures. *Materials Characterization*, 179, 111373.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.matchar.2021.111373>
- Sang, L., Liao, M., & Sumiya, M. (2013). A comprehensive review of semiconductor ultraviolet photodetectors: From thin film to one-dimensional nanostructures. *Sensors (Switzerland)*, 13(8), 10482–10518. <https://doi.org/10.3390/s130810482>
- Saravanan, A., Deivayanai, V. C., Kumar, P. S., Rangasamy, G., Hemavathy, R. V., Harshana, T., Gayathri, N., & Alagumalai, K. (2022). A detailed review on advanced oxidation process in treatment of wastewater: Mechanism, challenges and future outlook. *Chemosphere*, 308, 136524.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.136524>
- Sarkar Phyllis, A. K., Tortora, G., & Johnson, I. (2022). Photodegradation. *The Fairchild Books Dictionary of Textiles*. <https://doi.org/10.5040/9781501365072.12105>
- Semenova, A. A., Lashkova, N. A., Maximov, A. I., Moshnikov, V. A., Kudryashov, D.

- A., Mozharov, A. M., Verbitsky, V. N., & Somov, P. A. (2017). Formation of ZnO nanorods on seed layers for piezoelectric nanogenerators. *Journal of Physics: Conference Series*, 917(3), 032022. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/917/3/032022>
- Serrano, A., Arana, A., Galdámez, A., Dutt, A., Monroy, B. M., Güell, F., & Santana, G. (2017). Effect of the seed layer on the growth and orientation of the ZnO nanowires: Consequence on structural and optical properties. *Vacuum*, 146, 509–516. <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2017.03.010>
- Shafiee, P., Reisi Nafchi, M., Eskandarinezhad, S., Mahmoudi, S., & Ahmadi, E. (2021). Sol-gel zinc oxide nanoparticles: advances in synthesis and applications. *Synthesis and Sintering*, 1(4), 242–254. <https://doi.org/10.53063/synsint.2021.1477>
- Shah, A. A., Bhatti, M. A., Tahira, A., Chandio, A. D., Channa, I. A., Sahito, A. G., Chalangar, E., Willander, M., Nur, O., & Ibupoto, Z. H. (2020). Facile synthesis of copper doped ZnO nanorods for the efficient photo degradation of methylene blue and methyl orange. *Ceramics International*, 46(8, Part A), 9997–10005. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.12.024>
- Shankar, S., Saroja, M., Venkatachalam, M., & Parthasarathy, G. (2017). Photocatalytic degradation of methylene blue dye using ZnO thin films. *International Journal of Chemical Concepts*, 3(1), 180–188.
- Singh, J., Juneja, S., Palsaniya, S., Manna, A. K., Soni, R. K., & Bhattacharya, J. (2019). Evidence of oxygen defects mediated enhanced photocatalytic and antibacterial performance of ZnO nanorods. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 184(June), 110541. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2019.110541>
- Singh, M., Vadher, D., Dixit, V., & Jariwala, C. (2022). Synthesis, optimization and characterization of zinc oxide nanoparticles prepared by sol-gel technique. *Materials Today: Proceedings*, 48, 690–692. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.matpr.2021.08.145>
- Smazna, D., Shree, S., Polonskyi, O., Lamaka, S., & Baum, M. (2019). Journal of Environmental Chemical Engineering Mutual interplay of ZnO micro- and nanowires and methylene blue during cyclic photocatalysis process. *Journal of*

Environmental Chemical Engineering, 7(2), 103016.

<https://doi.org/10.1016/j.jece.2019.103016>

Sun, Y., Zhang, W., Li, Q., Liu, H., & Wang, X. (2023). Preparations and applications of zinc oxide based photocatalytic materials. *Advanced Sensor and Energy Materials*, 2(3), 100069.

<https://doi.org/10.1016/j.jece.2019.103016>
<https://doi.org/10.1016/j.asems.2023.100069>

Sypniewska, M., Szczesny, R., Popielarski, P., Strzalkowski, K., & Derkowska-Zielinska, B. (2020). Structural, morphological and photoluminescent properties of annealed ZnO thin layers obtained by the rapid sol-gel spin-coating method. *Opto-Electronics Review*, 28(4), 182–190. <https://doi.org/10.24425/opelre.2020.134460>

Tan, H. J., Zainal, Z., Talib, Z. A., Lim, H. N., Shafie, S., Tan, S. T., Tan, K. B., & Bahrudin, N. N. (2021). Synthesis of high quality hydrothermally grown ZnO nanorods for photoelectrochemical cell electrode. *Ceramics International*, 47(10, Part A), 14194–14207.

<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.02.005>

Thanh, N. T. K., Maclean, N., & Mahiddine, S. (2014). Mechanisms of nucleation and growth of nanoparticles in solution. *Chemical Reviews*, 114(15), 7610–7630. <https://doi.org/10.1021/cr400544s>

Tiron, V., Ciolan, M. A., Bulai, G., Mihalache, G., Lipsa, F. D., & Jijie, R. (2022). Efficient Removal of Methylene Blue and Ciprofloxacin from Aqueous Solution Using Flower-like, Nanostructured ZnO Coating under UV Irradiation. In *Nanomaterials* (Vol. 12, Issue 13). <https://doi.org/10.3390/nano12132193>

Toubane, M., Tala-Ighil, R., Bensouici, F., Bououdina, M., Cai, W., Liu, S., Souier, M., & Iratni, A. (2016). Structural, optical and photocatalytic properties of ZnO nanorods: Effect of aging time and number of layers. *Ceramics International*, 42(8), 9673–9685. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.03.056>

Umar, M. I. A., Naumar, F. Y., Salleh, M. M., & Umar, A. A. (2018). Hydrothermally grown of well-aligned ZnONRs: dependence of alignment ordering upon precursor concentration. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 29(8), 6892–6897. <https://doi.org/10.1007/s10854-018-8675-2>

Uribe-López, M. C., Hidalgo-López, M. C., López-González, R., Frías-Márquez, D. M.,

- Núñez-Nogueira, G., Hernández-Castillo, D., & Alvarez-Lemus, M. A. (2021). Photocatalytic activity of ZnO nanoparticles and the role of the synthesis method on their physical and chemical properties. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 404, 112866.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2020.112866>
- Vallejo, W., Cantillo, A., Salazar, B., Diaz-Urbe, C., Ramos, W., Romero, E., & Hurtado, M. (2020). Comparative Study of ZnO Thin Films Doped with Transition Metals (Cu and Co) for Methylene Blue Photodegradation under Visible Irradiation. In *Catalysts* (Vol. 10, Issue 5). <https://doi.org/10.3390/catal10050528>
- Viezbicke, B. D., Patel, S., Davis, B. E., & Birnie III, D. P. (2015). Evaluation of the Tauc method for optical absorption edge determination: ZnO thin films as a model system. *Physica Status Solidi (B)*, 252(8), 1700–1710.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1002/pssb.201552007>
- Vijay, N. K., Maya, P. N., Akkireddy, S., & Benoy, M. D. (2022). On the growth and texturing of ultra-thin zinc oxide films in spin coating. *Thin Solid Films*, 762, 139554.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.tsf.2022.139554>
- Vijay, N. K., Maya, P. N., Mukherjee, S., Liedke, M. O., Butterling, M., Attallah, A. G., Hirschmann, E., Wagner, A., & Benoy, M. D. (2024). Effect of annealing temperature on the structure and optical properties of ZnO thin films. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 36(13), 135002. <https://doi.org/10.1088/1361-648X/ad1361>
- Wang, Y., Yang, J., Jia, H., Yu, M., & Jin, H. (2016). Self-assembled urchin-like ZnO nanostructures fabricated by electrodeposition-hydrothermal method. *Journal of Alloys and Compounds*, 665, 62–68.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.01.060>
- Wang, Z., Ye, X., Chen, L., Zhang, L., Wang, Q., Ma, L., & Hua, N. (2020). Photocatalytic properties of ZnO thin film with different morphologies from seed, array to grass. *Micro & Nano Letters*, 15(7), 490–494.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1049/mnl.2020.0017>
- Wypart-pawul, A., Neczaj, E., & Grobelak, A. (2023). *Advanced oxidation processes for removal of organic micropollutants from wastewater*. 305(December 2022), 114–

128. <https://doi.org/10.5004/dwt.2023.29665>

Xu, L., Li, X., Chen, Y., & Xu, F. (2011). Structural and optical properties of ZnO thin films prepared by sol-gel method with different thickness. *Applied Surface Science*, 257(9), 4031–4037. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2010.11.170>

Yoon, Y. C., Park, K. S., & Kim, S. D. (2015). Effects of low preheating temperature for ZnO seed layer deposited by sol-gel spin coating on the structural properties of hydrothermal ZnO nanorods. *Thin Solid Films*, 597, 125–130. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2015.11.040>

Zare, E. N., Iftekhhar, S., Park, Y., Joseph, J., Srivastava, V., Khan, M. A., Makvandi, P., Sillanpaa, M., & Varma, R. S. (2021). An overview on non-spherical semiconductors for heterogeneous photocatalytic degradation of organic water contaminants. *Chemosphere*, 280, 130907. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.130907>

Zhang, F., Wang, X., Liu, H., Liu, C., Wan, Y., Long, Y., & Cai, Z. (2019). Recent advances and applications of semiconductor photocatalytic technology. *Applied Sciences (Switzerland)*, 9(12). <https://doi.org/10.3390/app9122489>

Zhang, X., Qin, J., Xue, Y., Yu, P., Zhang, B., Wang, L., & Liu, R. (2014). Effect of aspect ratio and surface defects on the photocatalytic activity of ZnO nanorods. *Scientific Reports*, 4(1), 4596. <https://doi.org/10.1038/srep04596>

Zhu, M. W., Xia, J. H., Hong, R. J., Abu-Samra, H., Huang, H., Staedler, T., Gong, J., Sun, C., & Jiang, X. (2008). Heat-activated structural evolution of sol-gel-derived ZnO thin films. *Journal of Crystal Growth*, 310(4), 816–823. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2007.11.074>

Znaidi, L., Chauveau, T., Tallaire, A., Liu, F., Rahmani, M., Bockelee, V., Vrel, D., & Doppelt, P. (2016). Textured ZnO thin films by sol–gel process: Synthesis and characterizations. *Thin Solid Films*, 617(December), 156–160. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2015.12.031>

Znaidi, Lamia. (2010). Sol-gel-deposited ZnO thin films: A review. *Materials Science and Engineering B: Solid-State Materials for Advanced Technology*, 174(1–3), 18–30. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2010.07.001>