

Síntesis verde de ZnO-GO. Evaluación de su actividad fotocatalítica

Noé C. Gaspar Villaseñor, Carlos A. Guerrero Salazar,
Virgilio A. González González, Tania E. Guerrero Salas

Universidad Autónoma de Nuevo León,
Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica

carlos.guerrerosl@uanl.edu.mx, noe.gasparvll@uanl.edu.mx,

virgilio.gonzalezgnz@uanl.edu.mx, tania.guerrerosls@uanl.edu.mx

RESUMEN

Se sintetizó óxido de grafito siguiendo el método de Hummer's y mediante su exfoliación por ultrasonido se obtuvo óxido de grafeno, GO. El extracto en solución acuosa de hojas secas y pulverizadas de Neem (*Azadirachta indica*) se mezcló con el GO. Se prepararon soluciones acuosas de Acetato de Zinc las cuales se mezclaron con la solución previamente preparada con el GO y el extracto de neem, obteniéndose el ZnO-GO. Variando el porcentaje de GO, se estudió la actividad fotocatalítica de los composites mediante la degradación de Rodamina B, RhB. Los tiempos de vida media de la RhB fueron calculados según el modelo de Langmuir-Hinshelwood.

PALABRAS CLAVE

Composite ZnO-GO, *Azadirachta Indica*, óxido de grafeno, fotocatalisis, rodamina B.

ABSTRACT

Graphite oxide was synthesized following Hummer's method and through ultrasound exfoliation, graphene oxide, GO, was obtained. The extract in aqueous solution of dried and pulverized leaves of Neem (*Azadirachta indica*) was mixed with GO as a previous step in obtaining the composites. Aqueous solutions of Zinc Acetate were prepared which were mixed with the solution previously prepared with GO and neem extract, obtaining ZnO-GO. Varying the percentage of GO, the photocatalytic activity of composites was studied through the degradation of Rhodamine B, RhB. The half-life times of RhB were calculated according to the Langmuir-Hinshelwood model.

KEYWORDS

ZnO-GO composites, *Azadirachta Indica*, graphene oxide, photocatalysis, rhodamine B.

INTRODUCCIÓN

En los últimos años, la contaminación ambiental ha aumentado debido al número de industrias localizadas en las cercanías de la población humana; el tratamiento de aguas residuales resulta un gran problema debido a la presencia de sustancias químicas muy tóxicas, así como sus altos niveles de concentración. Uno de los mayores contaminantes en los mantos acuíferos son los colorantes, siendo uno de ellos la rodamina B, la cual es altamente soluble en agua, poco fotosensible, y resistente a la degradación bacteriana.¹ Existen diferentes métodos de eliminación de estas sustancias, entre los más destacados se encuentran los procesos físicos, tales como la adsorción-desorción, extracción en fase líquida con disolventes, así como la tecnología de membranas (ultrafiltración y nanofiltración). Otros tratamientos alternos son los procesos avanzados de oxidación que pretenden alcanzar una mayor conversión de los contaminantes presentes en aguas residuales, obteniendo así las concentraciones mínimas requeridas por las legislaciones medioambientales, o llegar a productos de degradación menos tóxicos para el medio ambiente tales como el H₂O y CO₂.²

La fotocatalisis heterogénea es un proceso avanzado de oxidación popularmente utilizado para eliminar materiales de desecho, especialmente compuestos orgánicos, que son degradados a materiales menos tóxicos o nocivos. En este proceso, un material sólido con propiedades fotocatalíticas (generalmente

semiconductores metálicos de banda ancha) en un medio acuoso y en presencia de contaminantes de tipo orgánico, se somete a radiación (ultravioleta o luz solar). Al momento en que un fotón de energía $h\nu$ se hace incidir sobre algún electrón (e^-) de la banda de valencia (BV) del material, el electrón se excitará y, si la energía proporcionada supera a la energía de la banda prohibida, o band-gap (E_g), el electrón pasará a la banda de conducción (BC), dejando una vacancia, o “hueco”, con carga positiva (h^+). El par electrón-hueco puede migrar a la superficie del fotocatalizador, promoviendo reacciones de tipo óxido-reducción con las moléculas orgánicas de la fase acuosa. La actividad fotocatalítica se atribuye a dos fuentes: (i) la generación de radicales hidroxilo $\cdot OH$ por la oxidación de aniones OH^- debido a la carga positiva de los huecos h^+ y (ii) la generación de aniones superóxido $O_2^{\cdot -}$ por la reducción del oxígeno O_2 , debido a los electrones migrantes. Dichas especies atacan los enlaces de las moléculas orgánicas, rompiéndolos y degradando así las moléculas a contaminantes menos nocivos. Lo anterior puede resumirse esquemáticamente mediante la figura 1.^{3,4}

Por lo anterior, es importante mejorar el desempeño fotocatalítico de semiconductores metálicos, para lo cual se ha investigado últimamente la formación de compuestos nanoestructurados entre éstos y alótropos de carbono. En la literatura se reportan trabajos previos en donde se ha logrado mejorar la eficiencia fotocatalítica de algunas nanopartículas semiconductoras como las de TiO_2 , ZnO , CdS , ZnS , $BiVO_4$, WO_3 , SnO_2 , $MnFe_2O_4$, $BiOBr$, Bi_2WO_6 , entre otras, haciendo compuestos con grafeno y sus derivados. Estos nanocompuestos han logrado degradar tintes orgánicos de una manera más rápida, lo que se atribuye a la excelente conductividad electrónica del grafeno, el cual actúa como depósito y transportador de los electrones excitados de la banda de valencia y prolonga la separación de los pares electrón-hueco (e^-h^+), disminuyendo la probabilidad de su recombinación.⁵

El óxido de cinc, ZnO , es uno de los materiales conocidos más versátiles que ha llamado la atención de muchos investigadores por su comportamiento óptico y químico. En altos niveles de pureza se presenta como un polvo de color blanco, prácticamente insoluble en agua y alcohol, aunque si es soluble en ácidos, es muy abundante en la naturaleza. No es tóxico. El ZnO es un semiconductor con un ancho de banda de aproximadamente 3.35 eV, es uno de los mejores fotocatalizadores debido a su estabilidad fotoquímica, baja constante dieléctrica, alta estabilidad química, alta actividad óptica y sobre todo por su magnífica actividad fotocatalítica a temperatura ambiente y su bajo coste.^{6,7}

El grafeno es un material que consiste en monocapas planas de átomos de carbono empaquetados en una red cristalina 2-D hexagonal con estructura de panal de abeja, figura 2.a. El óxido de grafeno (GO), uno de los derivados más importantes del grafeno, es un material cargado negativamente y funcionalizado con oxígeno, que se obtiene mediante la oxidación química y exfoliación del grafito; mejora la estabilidad y solubilidad del grafeno en solventes polares debido a su carga negativa y a los grupos funcionales que contienen oxígeno (grupos hidroxilo, carboxilo, carbonilo y epóxicos), localizados en los planos basales, centro y bordes de las láminas exfoliadas, figura 2.b. Estos grupos pueden modificar las interacciones de tipo Van der Waals y afectar las propiedades mecánicas, eléctricas y electroquímicas del GO.

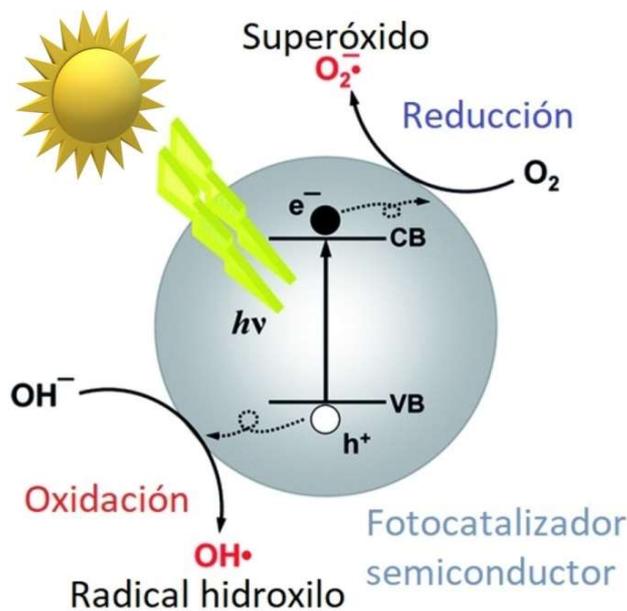


Fig. 1. Mecanismo de fotocatalisis en una partícula semiconductor.³

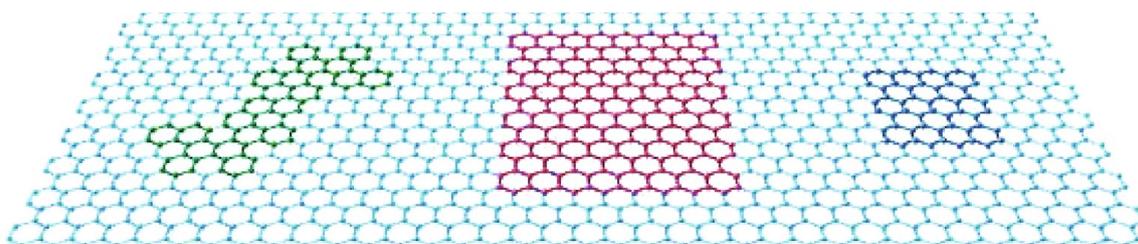


Fig. 2.a Estructura laminar del Grafeno⁸

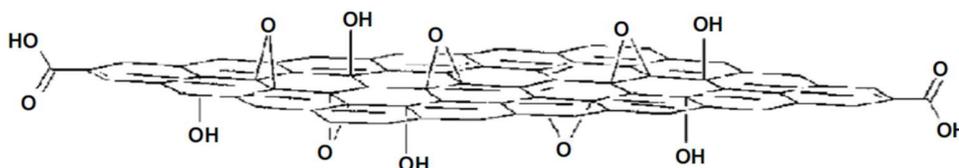


Fig. 2.b. Óxido de Grafeno.⁸

En las últimas décadas el uso de nanomateriales de carbono ha crecido grandemente en el área de fotocatalisis debido a su estructura única, alta área superficial, propiedades químicas y electroquímicas, y su fácil modificación superficial. Aprovechando que se considera al grafeno como un material potencialmente aceptor de electrones o reductor del band-gap, en algunos trabajos se ha realizado la síntesis de los composites fotocatalizador-grafeno.^{9,10} Con la intención de mejorar la actividad fotocatalítica del ZnO, en este trabajo se describe la producción de composites de este semiconductor metálico y el óxido de grafeno. Se utilizará un extracto de hojas del arbusto conocido como neem (*azadirachta indica*) para la producción *in situ* de los composites. Los fitoquímicos presentes en el extracto de la planta (terpenoides, flavonoides, cetonas, aldehídos, amidas, entre otros) servirán como enlace entre los grupos oxigenados del GO y el óxido metálico del fotocatalizador, tal y como se puede apreciar en la figura 3.^{11,12}



Fig. 3. Esquema de síntesis *in situ* de los composites.¹¹

MATERIALES Y MÉTODOS

Para la síntesis del óxido de grafeno se siguió el método Hummer's.¹⁰ Se mezclaron 69mL de ácido sulfúrico (RA ACS), 3g de hojuelas de grafito (Aldrich, 99%) y 1.5g de nitrato de sodio (Aldrich, 99%), enfriándose la mezcla a 0°C. Se añadieron lentamente 9g de permanganato de potasio (Aldrich, 99%), evitando que la temperatura subiera más de 20°C. Después se calentó la mezcla a 35°C y se agitó por 30min. Al cumplirse ese tiempo, se añadieron lentamente 138mL de agua destilada. Se volvió a calentar la mezcla, pero ahora a 98°C por 15min. Después se enfrió utilizando un baño de agua y se agregó una solución de 420mL con una relación de agua:peróxido de hidrógeno de (100:3). El ácido remanente se separó ultracentrifugando a una velocidad de 9000rpm por 30min; se realizaron varias repeticiones, lavando en cada una de ellas con agua hasta alcanzar un pH de 7. La muestra se secó a 80°C para eliminar el agua remanente. Para la obtención del óxido de grafeno se disolvieron 10g del óxido de grafito previamente obtenido, en 50mL de agua destilada. La solución se sometió a ultrasonido por 30min., exfoliándose de esta manera las láminas del óxido de grafeno, GO, disperso en agua.¹⁰

Para el extracto de neem se seleccionaron y recolectaron las hojas directamente de árboles plantados en la Facultad de Agronomía, campus Marín, de la Universidad Autónoma de Nuevo León, UANL; se lavaron y secaron a temperatura ambiente por 24h para después pulverizar las hojas secas. El polvo fino de neem se mezcló con agua a 50°C para proceder en seguida a la extracción por 3h mediante un equipo de reflujo.

Para la síntesis *in situ* de los composites se pesaron 2.7g de acetato de zinc (Fermont) los cuales se disolvieron en 50mL de agua destilada. Aparte, se mezclaron 5mL de una solución de GO de concentración definida con 5mL de extracto de Neem, esta mezcla se añadió a la solución del precursor del óxido metálico y se agitó por 1h. Después se añadió lentamente 5mL de hidróxido de sodio 1M (Fermont) para precipitar el producto y obtener un pH de 4. Se continuó con la agitación por 24h para su completa reacción.¹³

Para la caracterización estructural del óxido de grafeno y de los composites ZnO-GO se utilizó un difractómetro de rayos X (Empyrean, Panalytical) con radiación de Cu K α ($\lambda = 1.5406\text{\AA}$, $V=45\text{Kv}$, $I=40\text{mA}$); las mediciones se realizaron en un rango de $2\theta=1^\circ$ a 70° con una hendidura de divergencia de 0.76mm. Se realizó espectroscopía de UV Vis con reflectancia difusa en muestras sólidas de GO y del composite ZnO-GO, usando una esfera de integración (Cary Series, Agilent Technologies). Para el análisis se realizó un barrido de 100 a 800nm. La caracterización morfológica de las muestras de GO se llevó a cabo utilizando un microscopio electrónico de barrido de emisión de campo (NOVA Nano SEM 200, FEI).

Se trabajó al vacío con un voltaje máximo de 10 kV. Las muestras en polvo se colocaron sobre una cinta conductora de grafito. Para las muestras de GO se utilizó también un microscopio electrónico de transmisión de alta resolución (Titan, FEI), con un voltaje de aceleración de 200 kV. Las muestras fueron pulverizadas en mortero de ágata hasta obtener partículas finas, para posteriormente ser depositadas en rejillas de cobre para su observación. La técnica de espectroscopia Raman (DXR Raman Microscope, Thermo Scientific) permitió medir los cambios en el GO referentes a la concentración relativa de los defectos locales o desordenes en las hibridaciones características del carbono, así como para determinar las señales características de los modos vibracionales, rotacionales y otros de baja frecuencia del carbono. Se realizaron pruebas fotocatalíticas al composite ZnO-GO degradando el colorante orgánico rodamina B. Se trabajó con una disolución de 5ppm de rodamina B en un volumen inicial de 250mL. La fuente de irradiación fue una lámpara de Xenón de 5600K con un flujo luminoso de 85,000 luxes y radiación heterocromática. Se utilizaron 100mg de fotocatalizador, los cuales se dispersaron en la solución de rodamina B mediante ultrasonido durante 30min.; en seguida se alimentó la mezcla al reactor y se agitó por 1h para alcanzar el equilibrio de adsorción-desorción del fotocatalizador. Se tomaron muestras para su análisis por UV vis cada 30min. hasta que la rodamina B pierde su color, considerando que se ha degradado totalmente.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Caracterización del GO.

En la figura 4 se presenta el espectro Raman del grafito y del óxido de grafeno. El grafito presenta dos bandas características, la denominada banda D en la posición 1385cm^{-1} , asociada al desorden en este tipo de estructuras, y la denominada banda G, en la posición 1600cm^{-1} asignada al estiramiento de enlace de los pares de átomos de carbono sp^2 . La intensidad muy pequeña de la banda D en el grafito es indicativo de una estructura muy ordenada, con pocos defectos e impurezas. En el óxido de grafeno, la banda D, tiene un pequeño corrimiento hacia el valor de 1372cm^{-1} , se ensancha y crece en intensidad, debido a la introducción de defectos (grupos oxigenados) en la estructura del material. La banda G también se ensancha. Esta banda se localiza de nuevo en 1600cm^{-1} .

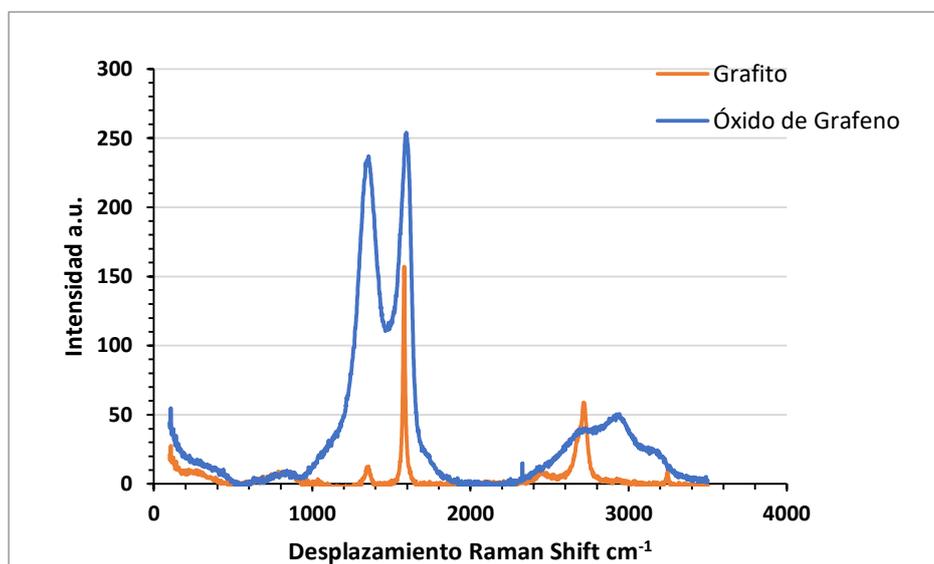


Fig. 4. Espectro Raman del grafito y del óxido de grafeno.

En la figura 5 se muestra un difractograma de rayos X del grafito y del GO. Se puede apreciar que el grafito exhibe un alto grado cristalino, con un pico fuerte y agudo a 26.38° que corresponde a la difracción del plano (002) con una distancia interplanar de 3.36 \AA . A su vez, el óxido de grafeno presenta un pico a

11.8° que corresponde a la reflexión (001), indicando esto que el grafito ha sido parcialmente oxidado. Se observa un incremento en la distancia interplanar, pasando a 7.31-7.91Å, debido a los grupos funcionales de oxígeno que se anclan en la superficie y bordes de la capa de grafeno durante su oxidación. El pico característico del grafito a 26° se repite, debido precisamente a la presencia de las capas de este material.

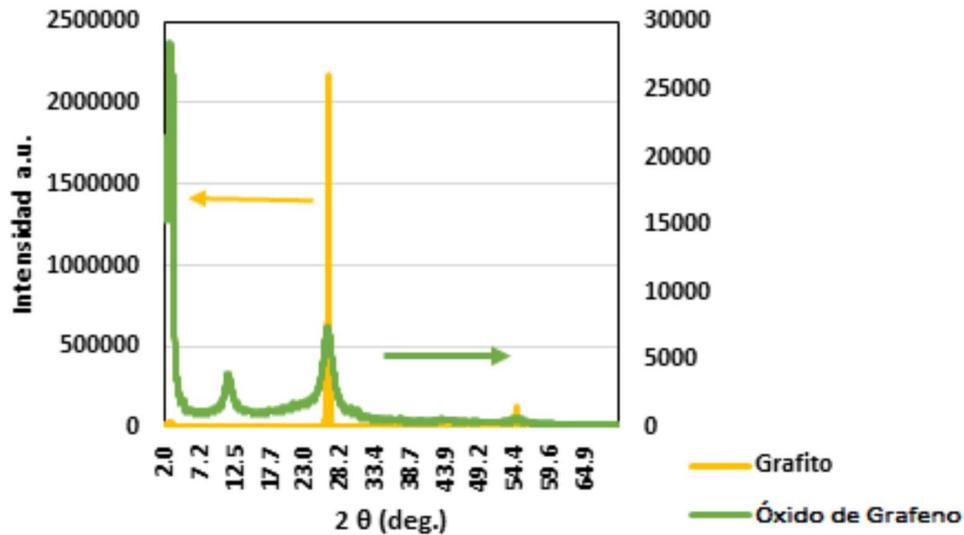


Fig. 5. Difractograma de grafito y óxido de grafeno.

En la figura 6 se muestran las láminas de GO, vistas a través de microscopía electrónica de barrido, en donde se detectan dobleces pudiendo ser láminas de óxido de grafeno superpuestas.

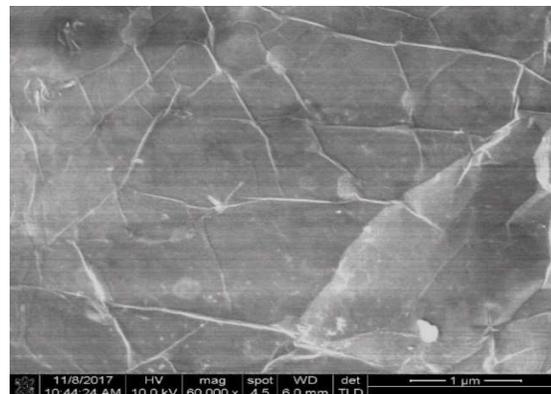


Fig. 6. Micrografías de SEM del óxido de grafeno.

Con estos resultados se comprueba la oxidación del grafito y su exfoliación en capas, formando el óxido de grafeno.

Caracterización de los composites ZnO-GO.

La figura 7 muestra el difractograma de rayos X del ZnO y del composite ZnO-GO. Los espectros son muy similares, salvo por los picos significantes a 11° y a 20° para el ZnO-GO, correspondiendo éstos a los planos 001 y 002 del GO parcialmente oxidado. Los otros picos corresponden al ZnO en forma de wurtzita.

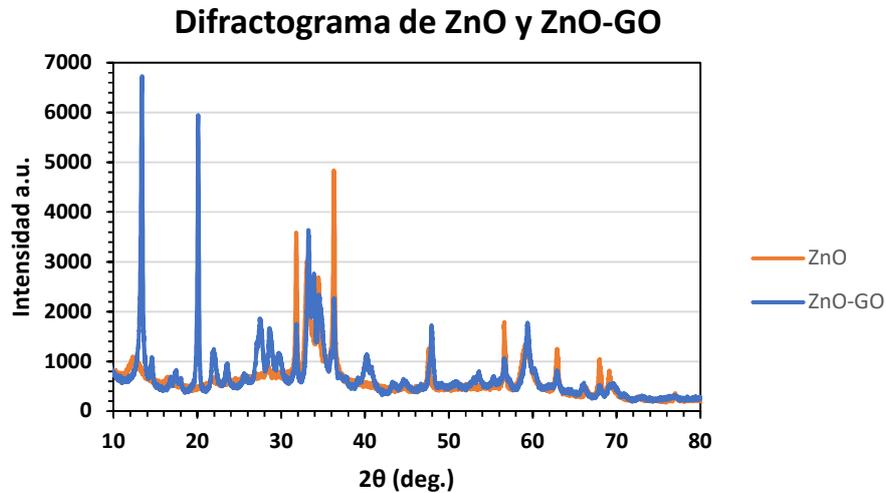


Fig.7. Difractograma de ZnO y del composite ZnO-GO.

En la figura 8 se presentan los espectros de infrarrojo del GO, ZnO y del ZnO-GO. Para el primero, figura 8a, se puede visualizar un pico alrededor de 3450cm^{-1} que corresponde a la vibración del grupo OH; a 1600cm^{-1} está la señal del grupo C=O. A 1100cm^{-1} se detecta la señal de tensión de enlace de C-H donde también se encuentra la señal de estiramiento del enlace C-O y a 500cm^{-1} se encuentra la señal tipo flexión de enlace C-C. Referente al espectro del ZnO, figura 8b, se observan las bandas de absorción características a $600\text{-}800\text{cm}^{-1}$ que corresponden a las vibraciones de estiramiento del ZnO; a 1385cm^{-1} y 1550cm^{-1} representarían la vibración y estiramiento asimétrico y simétrico del enlace C=O. A 3340cm^{-1} está el pico de la deformación y estiramiento de los grupos OH del agua adsorbida en la superficie de las partículas.^{14,15} Para el composite ZnO-GO, figura 8.c, se observa un pico intenso a 3350cm^{-1} que también existe en el GO y que corresponde a estructuras intercaladas de C-H y moléculas de agua en las láminas de GO, probando de esta manera que la estructura laminar del GO persiste.¹⁶ A 1600cm^{-1} se observa la señal del grupo C=O; a 1160cm^{-1} vemos el pico del enlace característico del C-O y a 1100cm^{-1} las señales del C-O de tipo estiramiento traslapadas con las del enlace C-H de tipo tensión. En el rango de $500\text{--}900\text{cm}^{-1}$ se determinó la señal de enlace Zn-O.

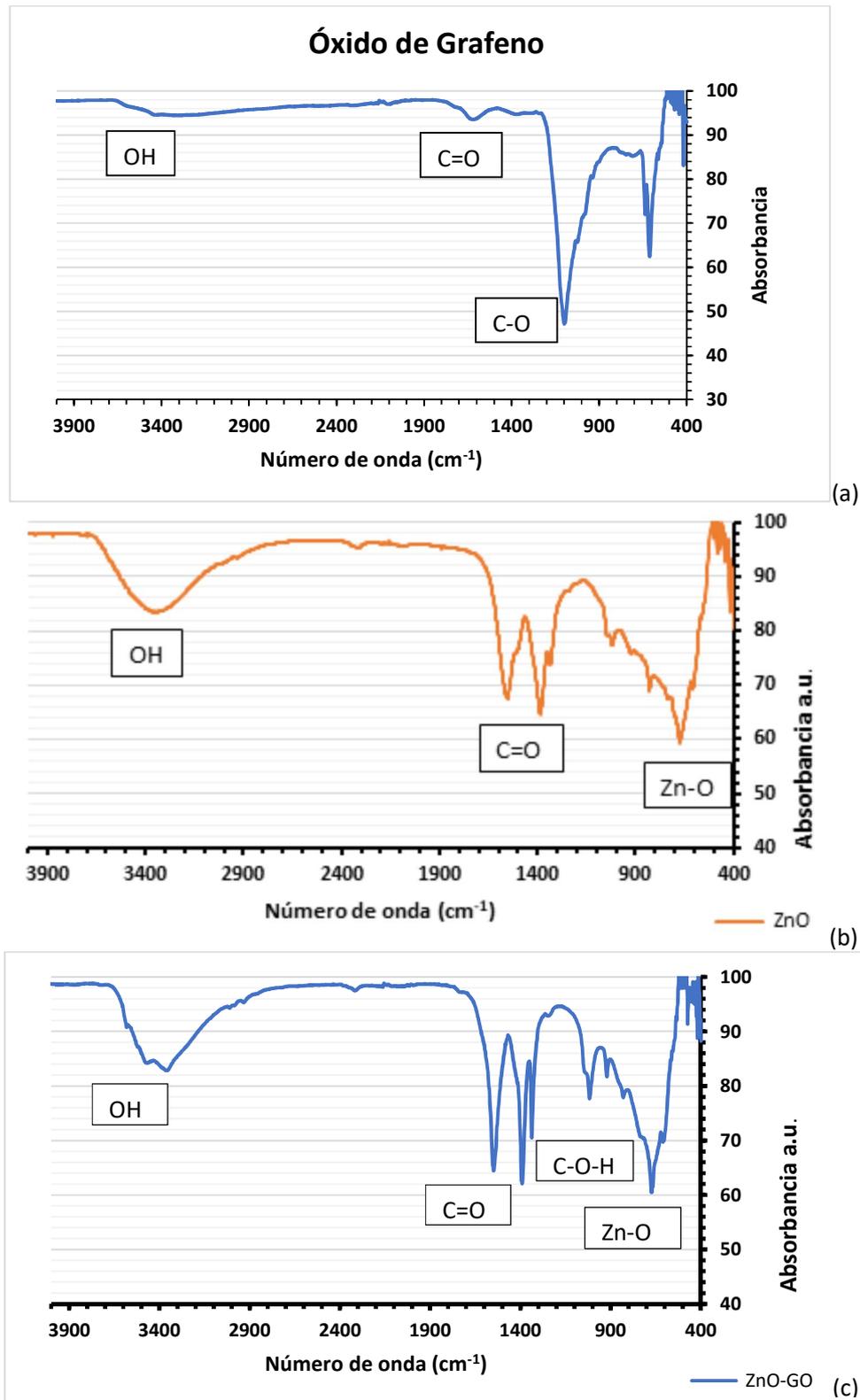


Fig. 8. Espectro de Infrarrojo de (a) GO; (b) ZnO; (c) ZnO-GO.

En la figura 9 se comparan los espectros UV Vis del GO, del ZnO y del ZnO-GO. De la figura 9a se puede determinar la longitud de onda máxima de la absorción del óxido de grafeno, λ_{max} , la cual se encuentra a 230nm, sitio donde ocurre la transición $\pi-\pi^*$ de los enlaces C-C. Otro pico está a 285nm, el cual describe la transición $n-\pi^*$ de los enlaces C=O.¹⁷ El espectro del ZnO, figura 9b, muestra el pico característico de absorción a 370nm que corresponde a la fase hexagonal wurtzita. Para el composite ZnO-GO, figura 9.b, hay un ligero aumento en la absorción, en el rango de 225 a 300nm, sugiriendo esto una posible variación en el ancho de banda del composite.^{18,19}

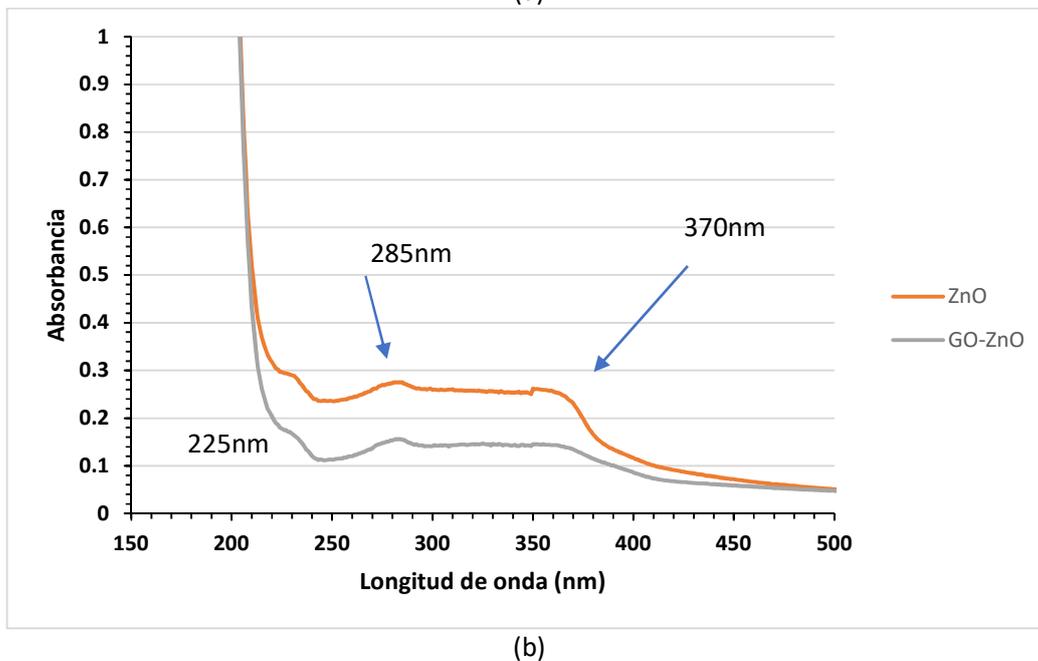
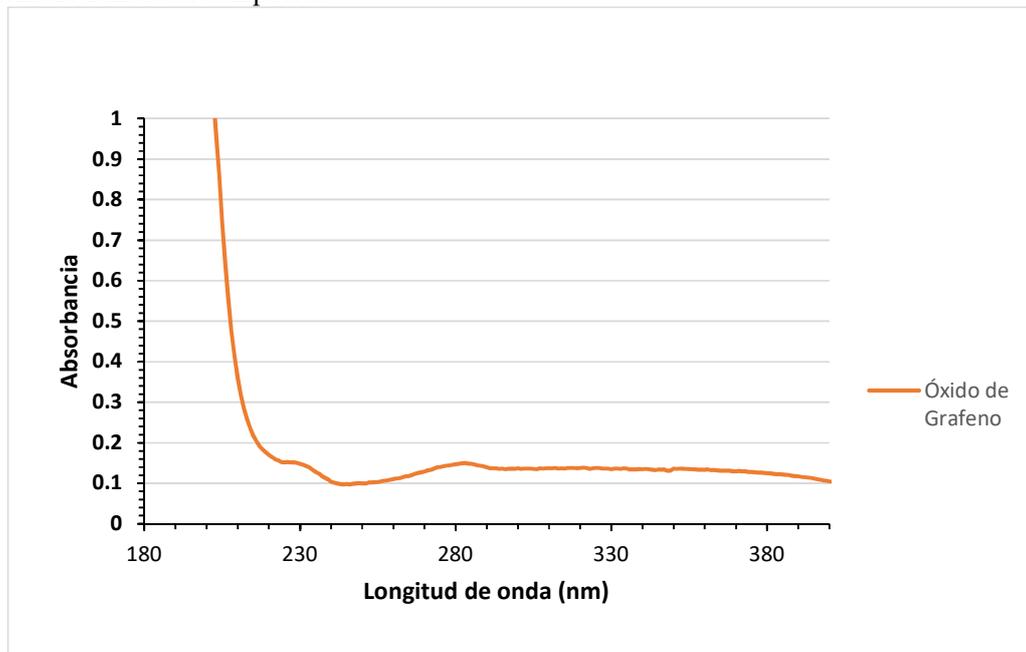


Fig. 9. Espectro UV Vis del (a) GO y (b) ZnO y ZnO-GO.

En la figura 10a se observan las partículas del ZnO-GO en forma ovalada con un tamaño micrométrico, mientras que en la figura 10b se muestra la composición elemental de la muestra, existiendo un 65% de Cinc (azul), 28% de Oxígeno (verde) y un 7% de Carbón (rojo), mostrando su estabilidad a través de la uniformidad de colores en la imagen.

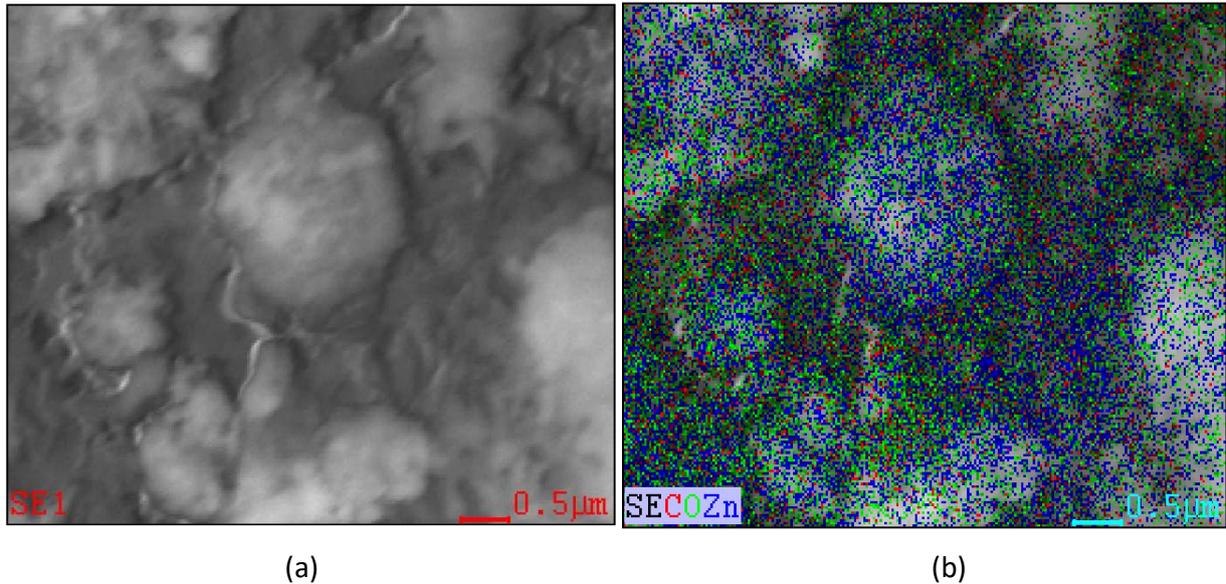


Fig. 10. (a) Micrografía de SEM ZnO-GO con su correspondiente (b) análisis elemental mediante EDAX.

En la figura 11 se observa el comportamiento de la adsorción-desorción de N_2 . En base al tipo de gráfico obtenido, se puede suponer que se basa en una adsorción mediante poros que adsorben en la superficie, presentando monocapas; de acuerdo con los cálculos realizados, la capacidad de adsorción de la primera capa es de $13.02\text{cm}^3/\text{g}$, la diferencia de energía entre las moléculas adsorbidas entre la primera capa y las siguientes es de 23.778, el área superficial es de $56.7\text{m}^2/\text{g}$, el volumen y diámetro de poro son $0.57\text{cm}^3/\text{g}$ y 40.1 nm, respectivamente.

En la figura 12 se observan las curvas de degradación de la rodamina B empleando ZnO y ZnO-GO. Se ve claramente la diferencia al añadir el óxido de grafeno a la estructura del ZnO, ya que el composite es capaz de degradar más del 90% de la RhB en 4h. Esta diferencia se debe en parte a las propiedades de conducción electrónica del grafeno y, por otra, al incremento en la cantidad de área superficial, aumentando la cantidad de especies orgánicas adsorbidas en la superficie del fotocatalizador.

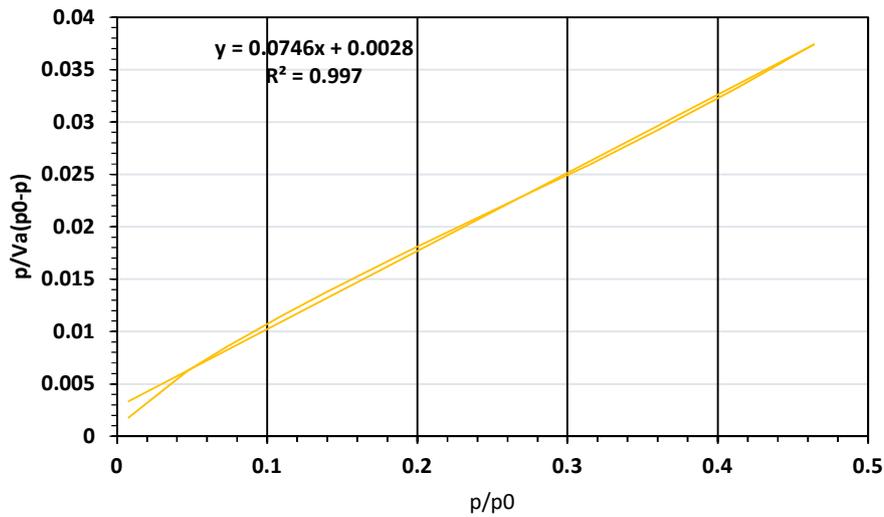


Fig. 11. Isotherma de Adsorción de ZnO-GO (BET).

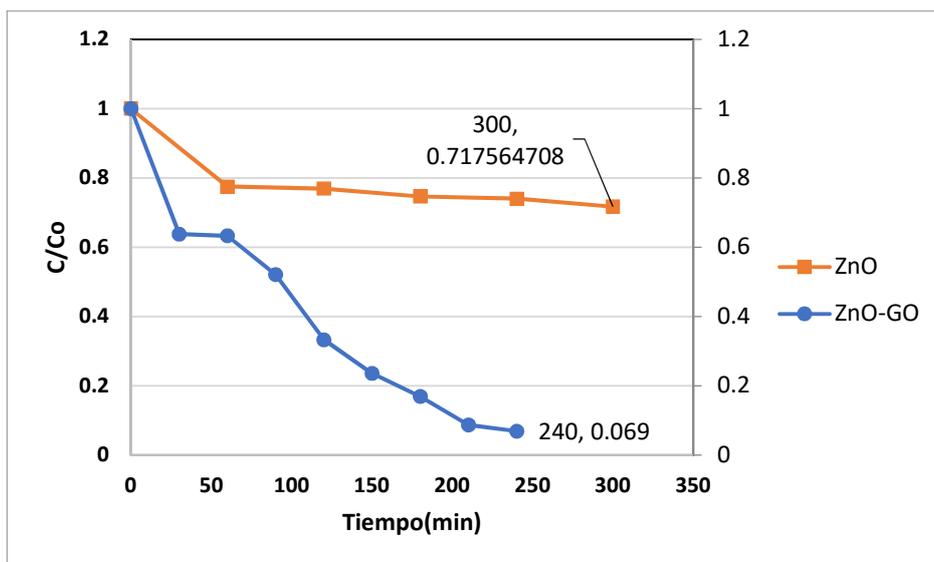


Fig. 12. Degradación de la Rodamina B usando el composite ZnO-GO.

CONCLUSIONES

Utilizando técnicas de química verde fue posible desarrollar un método para sintetizar *in situ* composites de nanopartículas de óxidos metálicos con óxido de grafeno, usando como agente reductor un extracto de las hojas de la planta NEEM (*azadirachta indica*). Los composites sintetizados de esta manera exhibieron cambios de morfología, porosidad y de propiedades de catalizador respecto a las nanopartículas de los óxidos metálicos.

La incorporación de GO a las partículas de los óxidos metálicos mejoró la actividad fotocatalítica de éstos, debido a un incremento en el área superficial en las muestras; la capacidad de conducción electrónica del GO ayudó a disminuir la recombinación de cargas y huecos durante el proceso de excitación de electrones de la banda de valencia de las partículas de los óxidos metálicos.

Durante la descomposición fotocatalítica, el composite ZnO-GO logró la degradación del 90 % de la rodamina B en un tiempo de 210 min.

REFERENCIAS

1. Rahman Q., Ahmad M., Misra K., and Lohani M, Effective photocatalytic degradation of rhodamine B dye by ZnO nanoparticles, *Materials Letters*, 2013, 170 – 174.
2. Giraldo L., Mejía Edwin., and Arango J., La fotocatalisis como alternativa para el tratamiento de aguas residuales, *Lasallista de investigación Vol. 1*, 2015, 83-91.
3. Djurišić, A.B., Y.H. Leung, and A.M.C. Ng, Strategies for improving the efficiency of semiconductor metal oxide photocatalysis. *Materials Horizons*, 2014. 1(4): p. 400-410.
4. Sudha D., and Sivakumar P, Review on the photocatalytic activity of various composite catalysts, *Chemical Engineering and Processing*, 2015, 112-133.
5. Zhang, Y., et al., Graphene transforms wide band gap ZnS to a visible light photocatalyst. The new role of graphene as a macromolecular photosensitizer. *ACS nano*, 2012. 6(11): p. 9777-9789.
6. Corzo L, Estudio Cinético de la Degradación Fotocatalítica Oxidativa de Rodamina B con ZnO y Luz Solar, *Sociedad Química del Perú*, 2011, 267-274.
7. Ochoa, D.A.; Desarrollo de un material compuesto de óxido de zinc impregnado en un soporte granular que presente actividad fotocatalítica. 2015.
<https://bibdigital.epn.edu.ec/bitstream/15000/10364/3/CD-6163.pdf>
8. Abdelrahman Brakat, Hongwei Zhu; Nanocellulose - Graphene Hybrids: Advanced Functional Materials as Multifunctional Sensing Platform; *Nano-Micro Lett.* (2021) 13:94.
9. Gerardo Flores; Incremento en la actividad fotocatalítica de nanopartículas de ZnS mediante la incorporación de rGO por química verde; MSc Thesis, Universidad Autónoma de Nuevo León, 2019.
10. Noé Gaspar; Síntesis verde, caracterización y evaluación de la actividad fotocatalítica de los composites ZnO-GO y TiO₂-GO; MSc Thesis, Universidad Autónoma de Nuevo León, 2020.
11. Shraban KumarSahoo *et al*; Biological synthesis of GO-MgO nanomaterial using *Azadirachta indica* leaf extract: A potential bio-adsorbent for removing Cr(VI) ions from aqueous media; *Biochemical Engineering Journal*, Vol. 177 (2022) 108272.
12. Subash G., Kumar R., Mahendiran D., and Selvan D., Biosynthesis of Zinc Oxide Nanoparticles Using Plant Extracts of *Aloe Vera*, and *Hibiscus sabdariffa*: Phytochemical, Antibacterial, Antioxidant and Anti-Proliferative Studies, *BioNanoSci.*, 2017, 7:530-545.
13. Sun Y., Wu Q., and Shi G., Graphene based new energy materials, *Energy Environ. Sci.*, 2011, 4, 1113 - 1132.
14. N. Jayarambabu, B. Siva Kumari, K. Venkateswara Rao, Y. T. Prabhu; Beneficial role of zinc oxide nanoparticles on green crop production; *International Journal of Multidisciplinary Advanced Research Trends*; volume II, issue I, 2015.
15. Selvaraj, Mahalakshmi & N, Hema & P.P, Vijaya. (2020). In Vitro Biocompatibility and Antimicrobial activities of Zinc Oxide Nanoparticles (ZnO NPs) Prepared by Chemical and Green Synthetic Route— A Comparative Study. *BioNanoScience*. 10. 10.1007/s12668-019-00698-w.
16. Othman Nurul Husna, Mustapha Mazli, Che Ismail Mokhtar; Surface Modification of Zinc Oxide by 3-aminopropyltriethoxysilane and a Comparative Study of Effect of Corrosion on Carbon Steel with Epoxy Containing Graphene Oxide-Zinc Oxide (GO-ZnO) Hybrids; *MATEC Web of Conferences* 225, 01002 (2018).
doi.org/10.1051/mateconf/201822501002].

17. Jagpreet Singh et al; Facile Synthesis of High Lateral Graphene Oxide Sheets for Visible Light-driven Photocatalytic Degradation of Industrial Dyes towards water treatment applications; (2020) doi:10.21203/rs.3.rs-127571/v1.
18. Elavarasan Nagaraj et al; Biosynthesis of graphene oxide-based zinc oxide nanocomposite using *Dalbergia latifolia* leaf extract and its biological applications; (2020) *New Journal of Chemistry* 44(18) DOI:10.1039/C9NJ04961D.
19. H. Afzal et al; Enhanced drug efficiency of doped ZnO–GO (graphene oxide) nanocomposites, a new gateway in drug delivery systems (DDSs); *Mater. Res. Express* 7 (2020) 015405.