



UNIVERSIDAD DE CHILE  
FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS Y MATEMÁTICAS  
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA, BIOTECNOLOGÍA Y  
MATERIALES

# DEGRADACIÓN DE TINTAS TÓXICAS A PARTIR DE NANOCOMPÓSITOS FOTOCATALÍTICOS BASADOS EN FERRITAS MAGNÉTICAMENTE SEPARABLES

MEMORIA PARA OPTAR AL TÍTULO DE INGENIERO CIVIL QUÍMICO

GABRIEL MENDOZA SANTA CRUZ

PROFESOR GUÍA  
FRANCISCO GRACIA CAROCA

PROFESOR CO-GUÍA  
ANDREAS ROSENKRANZ

COMISIÓN  
FELIPE DÍAZ ALVARADO

SANTIAGO DE CHILE  
2021

**RESUMEN DE LA MEMORIA PARA OPTAR AL  
TÍTULO DE:** Ingeniero Civil Químico  
**POR:** Gabriel Mendoza Santa Cruz  
**FECHA:** Diciembre, 2020  
**PROFESOR GUÍA:** Francisco Gracia Caroca

## **DEGRADACIÓN DE TINTAS TÓXICAS A PARTIR DE NANOCOMPÓSITOS FOTOCATALÍTICOS BASADOS EN FERRITAS MAGNÉTICAMENTE SEPARABLES**

El estudio de materiales fotocatalíticos lleva años de desarrollo en el área de la química verde y el desarrollo de materiales capaces de mineralizar componentes contaminantes en las aguas residuales de las industrias, como lo son la industria textil. Esto se debe a los efectos negativos de las tintas tipo “azo” en el medioambiente, así como la salud para las personas que no tienen acceso a fuentes artificiales de agua potable, pudiendo contraer enfermedades estomacales o renales graves.

Este desarrollo creciente de materiales ha posicionado al dióxido de titanio como uno de los materiales semiconductores con mayor potencial en cuanto a la degradación de contaminantes orgánicos, dado que, en un amplio rango de irradiación con luz con frecuencias comprendidas entre la luz solar y el ultravioleta, es capaz de degradar casi la totalidad de los contaminantes modelo que actualmente se estudian, como lo son el rojo Congo, azul de metileno o anaranjado de metilo. Sin embargo, su separación de estos efluentes una vez tratados, se vuelve un problema ya que requiere de costos energéticos elevados con técnicas como la centrifugación o la ultrafiltración.

En este trabajo se sintetizan, mediante el método de síntesis de coprecipitación, distintos nanocompósitos de ferrita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  y  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ ) con dióxido de titanio ( $\text{TiO}_2$  P25 y mediante método sol-gel) que poseen propiedades magnéticas que facilitan la separación del nanocompósito y la solución acuosa tratada, a la vez que presentan propiedades fotocatalíticas, las que se miden mediante degradación de la tinta modelo del anaranjado de metilo.

Luego de realizada la síntesis de las nanopartículas, se estudian distintas propiedades físicas y químicas: su estructura y transiciones de fase mediante la difracción de rayos y análisis termogravimétrico, su energía de transición de banda prohibida mediante la espectroscopía UV-Visible de Reflectancia Difusa, su morfología y estructura de nanopartícula mediante una microscopía electrónica de transmisión. De estos análisis se concluye se obtienen las estructuras de los compósitos de Níquel, Manganeso, Cobre, Hierro y Cobalto combinados con Titania, siendo los compuestos con Cobalto y Hierro los que presentan propiedades optoelectrónicas similares a la titania (3,2 [eV]), teniendo energías de *band-gap* de 3,06 y 3,05 [eV] respectivamente.

Posteriormente, se estudian las propiedades fotocatalíticas mediante un ensayo de degradación de tintas modelo utilizando una fuente luz ultravioleta en una solución de anaranjado de metilo, de la que se mide la concentración para determinar la eficiencia de degradación y el ajuste del mecanismo de reacción a una reacción de pseudoprimer orden.

Con ello se relacionan las capacidades fotocatalíticas de los nanocompósitos con sus propiedades, obteniendo mejores resultados para los nanocompósitos con ferritas de hierro y cobalto, alcanzando rendimientos del 97,03% y 19,9% respectivamente, además del dióxido de titanio sol-gel que posee un desempeño exitoso alcanzando a la Titania P25 con un 99,78% de degradación.

Este campo deja muchos elementos para estudios posteriores, entendiendo mejor los materiales, así como su composición y funcionamiento óptimos.

## AGRADECIMIENTOS

Agradezco profundamente a todas las personas que hicieron posible este trabajo y me han acompañado en este camino académico:

A Francisco Díaz, por su disposición infinita y trabajo diligente con el UV-Vis. A Gloria Troncoso, por todo lo que me ha ayudado y enseñado, además de permitirme usar el espectrofotómetro y realizar los ensayos de TGA de esta memoria. A Andrés Ibáñez por su entrega a la hora de realizar los análisis XRD que fueron fundamentales. Agradezco a Esteban Vargas por su orientación, invitaciones a la USACH y los análisis TEM realizados en el CEDENNA.

A Isaac, Marcos, Adriana, Rodrigo y Benjamín, que hicieron los días de trabajo algo mucho más llevadero y ameno; me han ayudado infinitamente a terminar este trabajo.

Agradezco a mis profesores por sus valiosas lecciones, experiencias y ayuda, y especialmente a mi tutor, el Dr. Francisco Gracia por toda la comprensión y apoyo que recibí de él como maestro.

Al Dr. Saravanan Rajendran, quien dio pie a este proyecto de investigación y que me enseñó los primeros pasos a seguir.

Mis amigos queridos, con quienes he compartido muchos momentos que atesoro con profundo cariño.

A mis compañeros, con quienes nos organizamos día a día y los que me han enseñado el valor de aprender y con quienes compartimos el sueño de cambiar de manera profunda esta sociedad injusta.

Y a mi familia, que me han dado todo y a quienes les debo toda la vida, en la que me han apoyado, enseñado y me seguirán dando infinita alegría durante toda mi vida. Mi profundo agradecimiento no cabe en los márgenes que encierran estas páginas.

No podría haber llegado hasta acá si no hubiera compartido todas estas experiencias con todos y todas.

## TABLA DE CONTENIDO

AGRADECIMIENTOS .....	ii
ÍNDICE DE TABLAS .....	v
ÍNDICE DE ILUSTRACIONES .....	vi
1. INTRODUCCIÓN .....	1
1.1. Motivación .....	1
1.2. Objetivos .....	4
2. MARCO TEÓRICO .....	5
2.1. Fotocatálisis .....	5
2.2. Dióxido de titanio .....	7
2.2.1. Mecanismo de reacción .....	9
2.3. Ferritas .....	14
2.4. Magnetismo en materiales .....	16
2.4.1. Superparamagnetismo .....	18
2.5. Nanocompósitos y nanomateriales .....	19
2.5.1. Métodos de síntesis de nanocompósitos .....	20
2.6. Técnicas de caracterización .....	24
2.6.1. Difracción de Rayos X .....	24
2.6.2. Análisis Termogravimétrico (TGA) .....	26
1.1.1. Espectroscopía UV-Visible para la determinación de tintas .....	27
1.1.2. Espectrofotometría Ultravioleta Visible de reflectancia difusa: Cálculo del Band-gap mediante el gráfico Tauc y el método Kubelka-Munk .....	29
1.1.3. Microscopía electrónica de transmisión .....	30
3. ESTADO DEL ARTE: FOTOCATÁLISIS EN FERRITAS .....	31
4. METODOLOGÍA .....	34
4.1. Síntesis de Ferritas $AB_2O_4$ (A: $Fe^{2+}$ , $Co^{2+}$ , $Mn^{2+}$ , $Zn^{2+}$ , $Ni^{2+}$ ; B: $Fe^{3+}$ ) .....	34
4.2. Síntesis de Nanocompósitos $AB_2O_4:TiO_2$ P25 .....	35
4.3. Caracterización de Muestras .....	36
4.4. Degradación fotocatalítica del Anaranjado de Metilo .....	37
4.4.1. Diseño e implementación de reactor fotocatalítico .....	37

4.4.2.	Reacción de mineralización de tintas modelo.....	39
5.	RESULTADOS.....	40
5.1.	Muestras obtenidas .....	40
5.2.	Comportamiento magnético.....	42
5.3.	Caracterización de las muestras .....	44
5.3.1.	Difracción de rayos X.....	44
5.3.2.	Espectroscopía UV de Reflectancia Difusa (DRS) .....	49
5.3.3.	Análisis termogravimétrico (TGA) y análisis térmico diferencial (DTA) .....	53
5.3.4.	Microscopía electrónica de transmisión .....	56
5.4.	Ensayos fotocatalíticos .....	60
6.	DISCUSIONES.....	63
7.	CONCLUSIONES .....	65
8.	BIBLIOGRAFÍA.....	67
9.	ANEXOS.....	76
9.1.	Anexo 1. Estado del arte .....	76
9.1.1.	Ferritas .....	76
9.1.2.	Nanocompuestos en base a ferritas .....	83
9.2.	Anexo 2. Curva de calibración para el Anaranjado de Metilo.....	85

## ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Propiedades del dióxido de titanio. ....	8
Tabla 2. Propiedades optoelectrónicas de ferritas comunes. ....	15
Tabla 3. Resumen de las propiedades magnéticas de los materiales. ....	17
Tabla 4. Resumen de las propiedades semiconductoras de distintos materiales inorgánicos. ....	31
Tabla 5. Productos obtenidos. ....	40
Tabla 6. Asignación de picos de difracción para las muestras de ferrita. ....	46
Tabla 7. Asignación de picos de difracción para las muestras de ferrita/titania. ....	487
Tabla 8. Asignación de picos de difracción para las muestras de ferrita/titania. ....	48
Tabla 9. Band-gap calculados para las muestras sintetizadas ....	52
Tabla 10. Constante cinética y ajuste lineal de la curva de degradación. ....	62
Tabla 11. Estado del arte de ferritas aisladas en aplicaciones fotocatalíticas. ....	76
Tabla 12. Nanocompuestos en base a ferritas para la degradación de tintas. ....	83

## ÍNDICE DE ILUSTRACIONES

Figura 1. Resumen de algunas nanotecnologías utilizadas para la purificación de aguas.....	1
Figura 2. Número de publicaciones por año según las bases de datos ISI-Web of Science.....	2
Figura 3. Energía de nivel de banda prohibida de algunas ferritas actualmente reportadas.....	5
Figura 4. Esquema del mecanismo de reacción para la degradación de contaminantes. ....	6
Figura 5. Representación de las estructuras cristalinas de TiO <sub>2</sub> .....	7
Figura 6. Resumen de las reacciones fotocatalíticas en semiconductores de TiO <sub>2</sub> .....	12
Figura 7. Tintas tóxicas modelo .....	13
Figura 8. Esquema de la celda unitaria de la espinela de ferrita .....	14
Figura 9. Posible sistema de transferencia de portador de carga en TiO <sub>2</sub> /óxido de hierro.....	19
Figura 10. Representación de la estructura del isopropóxido de titanio (IV).....	20
Figura 11. Esquema de síntesis por el método de coprecipitación.....	21
Figura 12. Representación de la difusión atómica a través del tiempo .....	22
Figura 13. Esquema de un equipo de difracción de rayos X .....	24
Figura 14. Representación de la Ley de Braag en un ensayo de difracción .....	25
Figura 15. Esquema de un equipo de análisis termogravimétrico .....	26
Figura 17. Esquema de un equipo típico de absorción del UV-Visible .....	27
Figura 16. Esquema de un microscopio electrónico de transmisión .....	30
Figura 18. Diferentes tipos de “hererouniones” de materiales semiconductores .....	32
Figura 19. Modelo propuesto para la transferencia de electrones de dos pasos en un catalizador recubierto de TiO <sub>2</sub> -10%Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> .....	32
Figura 20. Esquema del método de coprecipitación modificado.....	35
Figura 21. Diseño del reactor fotocatalítico con el arreglo de filtro UV .....	37
Figura 22. Nanocompósito de Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /TiO <sub>2</sub> en ausencia de campo magnético.....	42
Figura 23. Secuencia de distintas direcciones del campo magnético para una muestra de Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /TiO <sub>2</sub> .....	42
Figura 24. Acercamiento de Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /TiO <sub>2</sub> en presencia de campo magnético. ....	43
Figura 25. Respuesta de ferrita CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ante la presencia de campo magnético.....	43
Figura 26. Difractogramas para las distintas ferritas sintetizadas con su respectivo nanocompósito .....	45

Figura 27. Espectroscopía UV de reflectancia difusa para $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ .....	49
Figura 28. Espectroscopía UV de reflectancia difusa para $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$ .....	50
Figura 29. Espectroscopía UV de reflectancia difusa para $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$ .....	50
Figura 30. Espectroscopía UV de reflectancia difusa para $\text{MnFe}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$ .....	51
Figura 31. Espectroscopía UV de reflectancia difusa para $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$ . .....	51
Figura 32. Espectroscopía UV de reflectancia difusa para $\text{TiO}_2$ .....	51
Figura 33. TGA para (a) $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ (b) $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ (c) $\text{Fe}_3\text{O}_4$ (d) $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ .....	54
Figura 34. Distintas magnificaciones TEM para (a) y (b) $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , (c) y (d) $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ .....	56
Figura 35. Distintas magnificaciones TEM para (a) y (b) $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ , (c) y (d) $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$ .....	57
Figura 36. Distintas magnificaciones TEM para (a) y (b) $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$ , (c) y (d) $\text{MnFe}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$ , (e) y (f) $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$ .....	58
Figura 37. Gráfico comparativo de concentración en el tiempo.....	60
Figura 38. Eficiencia de degradación de MO. ....	61
Figura 39. Gráfico que representa $\text{TiO}_2$ y nanocompuestos con degradación efectiva.....	62

# 1. INTRODUCCIÓN

## 1.1. Motivación

Una de las grandes preocupaciones a nivel mundial los últimos 30 años ha sido la disponibilidad de recursos hídricos y fuentes de agua dulce para el consumo humano y la reproducción de la vida. A medida que se incrementan los esfuerzos en esta materia, el problema es también cada vez más profundo. Es por esto por lo que, una buena parte de la investigación científica los últimos años se ha dedicado a la búsqueda de soluciones tan limpias como eficaces para el aprovechamiento de yacimientos de agua potable, así como la descontaminación de los recursos existentes que se encuentran inhabilitados para su uso y consumo debido a las consecuencias adversas que presentan para la salud humana.

En este contexto, uno de los problemas más patentes en el mundo son el padecimiento de enfermedades relacionadas con la contaminación de aguas (del inglés “*Water related diseases*”), entre las cuales se encuentran la diarrea, infecciones, formación de cálculos renales, mutaciones, cáncer y otro tipo de dolencias. En particular, la contaminación de aguas tiene diferentes fuentes, dentro de las cuáles se encuentra la contaminación producto de la fabricación industrial de textiles y otros productos. En suma, las infecciones asociadas a la contaminación de aguas causan aproximadamente 842.000 muertes anuales [1].

Ha sido un tema preocupante para organizaciones de salud y medioambiente, como la Organización Mundial de la Salud (OMS) que realiza periódicamente estudios en esta materia con el fin de entender los orígenes de la contaminación de las aguas y poder combatirla, donde la descontaminación mediante la limpieza y separación de los materiales contaminantes ha sido objetivo de publicaciones científicas y distintas organizaciones no gubernamentales quienes han vertido esfuerzos en disminuir la tendencia.

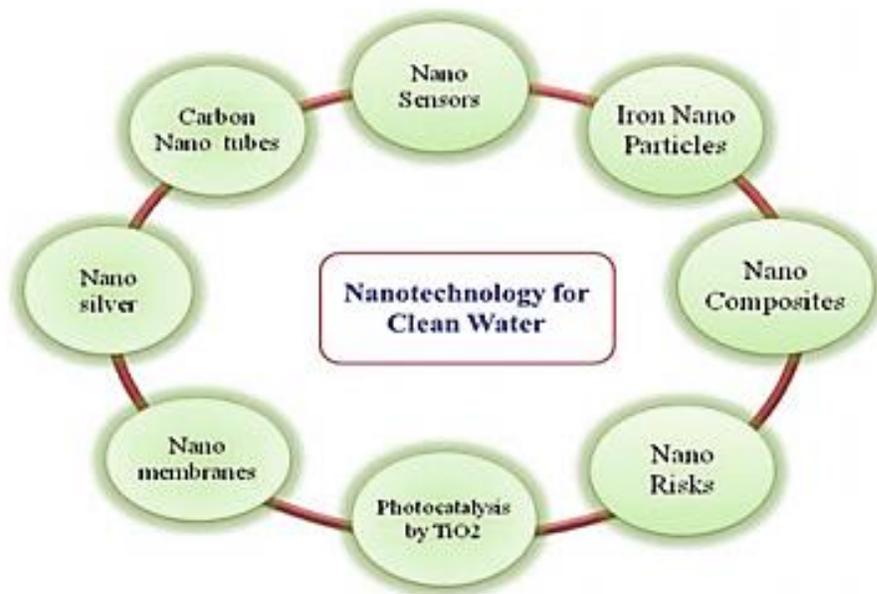


Figura 1. Resumen de algunas nanotecnologías utilizadas para la purificación de aguas [2].

Es debido a lo anterior que la producción de materiales novedosos capaces de eliminar los contaminantes se vuelve un área atractiva para la investigación, encontrándose en la actualidad una gran cantidad de nuevos materiales aplicados para la eliminación de contaminantes mediante distintos métodos, dentro de los cuáles puede haber métodos físicos y métodos químicos. Dentro de los métodos físicos se encuentran la sedimentación, centrifugación y filtración, para los tamaños de partículas más altos, y para los tamaños más reducidos se encuentran los métodos de adsorción (carbón activado, alúmina activada), donde es un agente poroso el que atrae y adsorbe las partículas, requiriendo un tratamiento posterior del adsorbato para su reutilización. Por otro lado, se encuentran los métodos químicos, donde hay interacciones que modifican los enlaces, como ocurre en la precipitación y coagulado, procesos de superficie-activa, degradación electroquímica, reacciones catalíticas y fotocatalíticas, desde soluciones a gran escala como soluciones a nanoescala (Figura 1). Estos métodos químicos toman relevancia al tener una serie de ventajas además de su destacable eficiencia, siendo estos métodos la catálisis, procesos de oxidación-reducción complejos, etc [3][4].

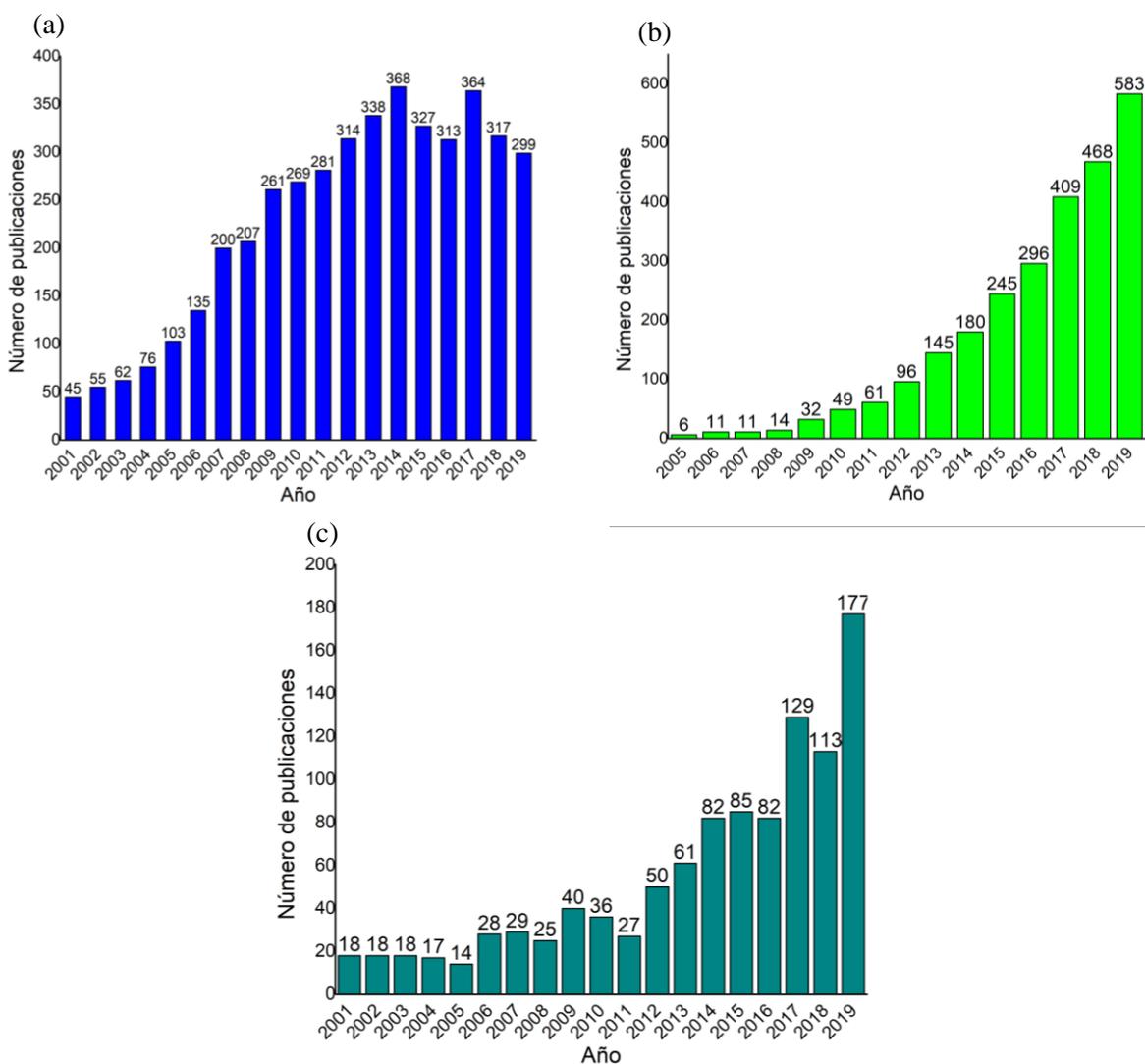


Figura 2. Número de publicaciones por año según las bases de datos ISI-Web of Science para las búsquedas (a) titania photocatalysis (b) nanocomposite photocatalysis (c) water purification photocatalysis. Elaboración propia.

En la Figura 2 se puede observar el número de publicaciones por año para tres combinaciones de palabras clave ingresadas a la plataforma de búsqueda de *Web of Science* que compendia la base de datos de publicaciones *ISI*. En esta, las palabras buscadas fueron “*titania photocatalysis*”, “*nanocomposite photocatalysis*” y “*water purification photocatalysis*”. El aumento creciente de publicaciones da cuenta del interés de la ciencia por enfrentar este problema patente de la purificación de aguas.

Actualmente, uno de los métodos más prometedores son los métodos catalíticos activados por luz, dado su bajo costo y que, al utilizar un material activado por luz, degradan de forma definitiva y con alta eficiencia el contenido de contaminantes orgánicos a componentes inofensivos para la salud, como dióxido de carbono y agua. Por otro lado, los materiales fotocatalíticos empleados se pueden obtener por vías sencillas y es un desafío actual el desarrollo de materiales fácilmente separables de los efluentes para poder obtener agua purificada que no requiera cantidades exhaustivas de energía para su descontaminación.

## 1.2. Objetivos

### 1.2.1. Objetivo general

- Preparación de nanocompuestos en base a ferrita  $AFe_2O_4$  (A:  $Fe^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ )/ $TiO_2$  magnéticamente separables para el estudio de sus propiedades fotocatalíticas mediante la cuantificación de la degradación de tintas modelo similares a las tintas de efluentes textiles.

### 1.2.2. Objetivos específicos

- Síntesis de ferritas de zinc (II), magnesio (II), hierro (II) y cobre (II) con hierro (III) mediante el método de síntesis de coprecipitación para constituir nanocompuestos conjunto a óxido de titanio.
- Caracterización y análisis de las propiedades de los nanocompuestos utilizando las técnicas Microscopía electrónica de transmisión (TEM), Espectroscopía ultravioleta-visible de reflectancia difusa (UV-Vis DR o DRS) y Difracción de rayos X (XRD), con el fin de confirmar su estructura, morfología, propiedades catalíticas, propiedades de interacción con la luz y Band-gap.
- Cuantificar la degradación fotocatalítica del anaranjado de metilo por parte de estos nanocompuestos, evaluando su rendimiento como fotocatalizador.

## 2. MARCO TEÓRICO

### 2.1. Fotocatálisis

Las reacciones químicas pueden ocurrir de forma espontánea y, sin embargo, a pesar de tener condiciones de espontaneidad, estas pueden no alcanzar la energía suficiente para ocurrir en un comienzo, llamada energía de activación.

La catálisis consiste en que la presencia de una especie, catalizador, permite acelerar la reacción química disminuyendo su energía de activación, facilitando así la transformación de reactivos a productos.

La catálisis puede ser homogénea, lo que implica que los precursores y el catalizador se encuentren en la misma fase, y heterogénea, que ocurre cuando el catalizador y uno o más reactivos están en fases distintas.

Dentro del estudio de la catálisis se encuentran las reacciones activadas por luz, es decir, la *fotocatálisis*, en la cual mediante la acción de un fotocatalizador cuya energía de banda prohibida (“*band gap*”) alcanza los rangos de frecuencia del visible y el ultravioleta, lo que convierte a estos materiales en un gran potencial para la eliminación de desechos ya que no poseen altos costos energéticos.

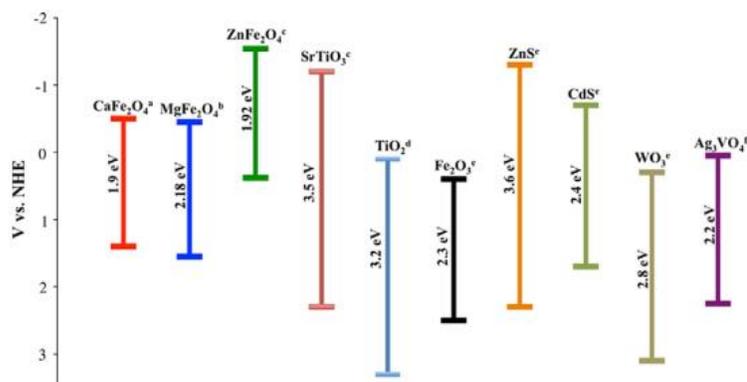


Figura 3. Energía de nivel de banda prohibida de algunas ferritas actualmente reportadas [5].

Otra ventaja de los fotocatalizadores es su mecanismo efectivo, en el cuál mediante la acción fotocatalítica se pueden convertir los contaminantes en productos inocuos (CO<sub>2</sub> y agua) sin procesos intermedios o pasos posteriores [5][6].

Estas ventajas han colocado a la fotocatalisis realizada con materiales semiconductores activados por la luz visible y ultravioleta, como una de las alternativas más eficaces a la hora de tratar una gran cantidad de reactivos o un volumen extenso de especies consideradas contaminantes, ya que las posibilidades que entregan estos materiales son variadas y permiten crear nuevos materiales con propiedades interesantes a la hora de pensar los procesos de eliminación de residuos y mitigación del impacto ambiental [7].

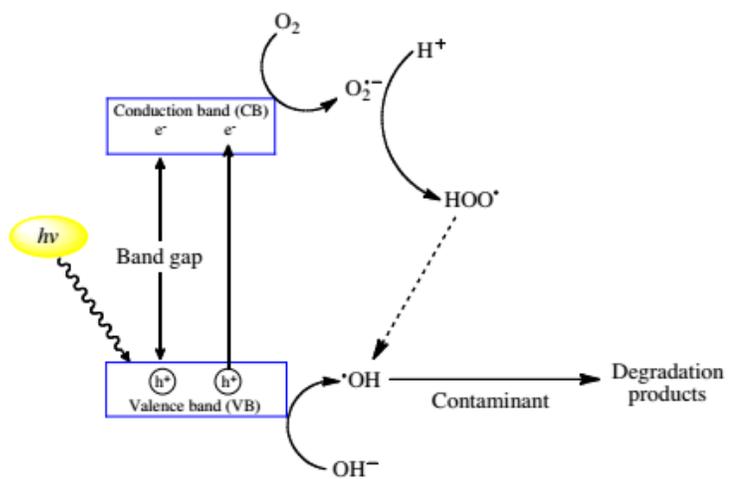


Figura 4. Esquema del mecanismo de reacción para la degradación de contaminantes mediante una vía fotocatalítica [5].

## 2.2. Dióxido de titanio

Actualmente, uno de los catalizadores más estudiados junto al óxido de zinc (ZnO), es el dióxido de titanio o titania ( $\text{TiO}_2$ ), un material cerámico formado a partir de unidades octaédricas de  $\text{TiO}_6$  que se estructuran en arreglos tridimensionales que pueden tomar dos formas: Rutilo y Anatasa.

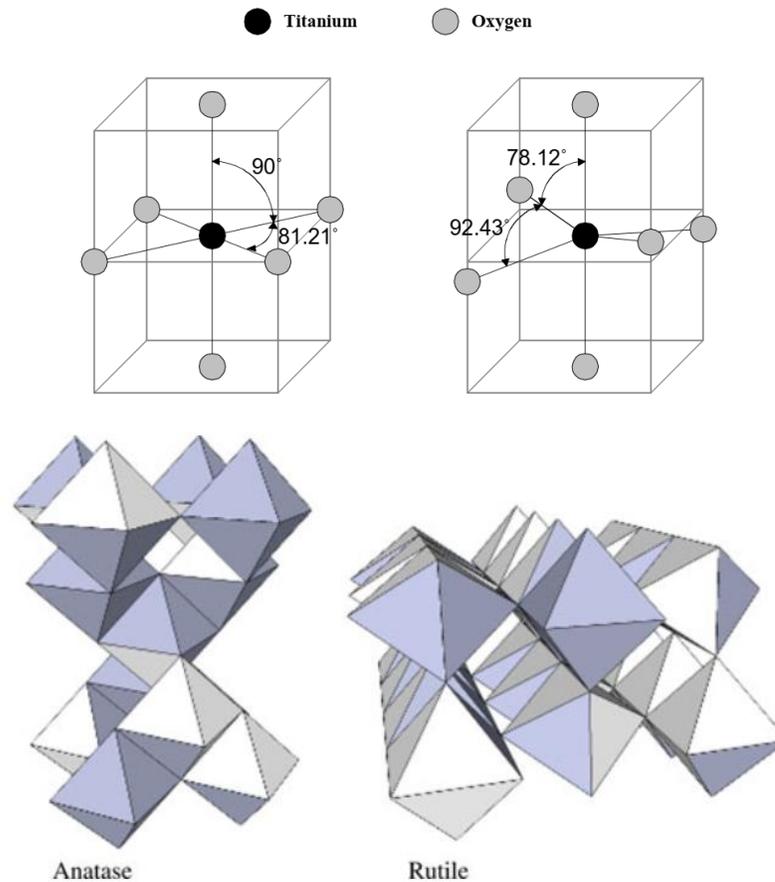


Figura 5. Representación de las estructuras cristalinas de  $\text{TiO}_2$  (figura superior) y ensamblado de las estructuras de  $\text{TiO}_6$  (figura inferior) en sus formas de Rutilo (izquierda) y Anatasa (derecha) [8][9].

A su vez, al ensamblarse estos octaedros, dependiendo de si se trata de rutilo o anatasa, pueden compartir con otros octaedros dos bordes o puntas del octaedro y en el caso de la anatasa, comparten cuatro sitios al ensamblarse, como se presenta en la Figura 5.

El *band-gap* de la titania ronda entre los 3,24 eV para la anatasa y los 3,02 eV para la fase del rutilo [10]. Esto hace que pueda constituir un catalizador activo en el rango de radiación ultravioleta, para que al ser activado mediante la luz pueda sufrir una excitación de los electrones presentes en la banda de valencia para ser promovidos a la banda de conducción, formando un par hueco-electrón. Este par hueco-electrón puede recombinarse para liberar calor o producir especies reactivas de oxígeno (ROS) que, mediante un mecanismo complejo, pueden degradar varios contaminantes.

En el caso de la fotocatalisis, el desempeño de los materiales catalíticos se prueba midiendo la capacidad de degradación de distintos compuestos, dentro de los más estudiados, las tintas tipo

“azo”, ya que estas se encuentran presentes en muchos de los efluentes acuosos producto de la industria textil, cuya naturaleza química es similar entre sí.

Tabla 1. Propiedades del dióxido de titanio.

<i>Propiedad</i>	<i>Antasa</i>	<i>Rutilo</i>	<i>Referencia</i>
<i>Estructura cristalina</i>	Tetragonal	Tetragonal	[11]
<i>Densidad (kg m<sup>-3</sup>)</i>	3894	4250	[9]
<i>Band-gap calculado (eV)</i>	3,23-3,59	3,02-3,24	[12][13][14]
<i>Band-gap experimental (eV)</i>	~3,2	~3,0	[13][15]
<i>Solubilidad en agua</i>	Insoluble	Insoluble	[16]

Si bien, de acuerdo con las propiedades del dióxido de titanio, el Rutilo tiene un *band-gap* que lo hace mejor semiconductor, se considera de forma general que la fase Anatasa es superior en términos del rendimiento fotocatalítico con respecto al Rutilo. Esto se debe a que la Anatasa presenta una mayor densidad de estados localizados y con ello, una adsorción superficial de radicales hidroxilo, además de una recombinación de portadores de carga más lenta, lo que favorece una formación de radicales por sobre la recombinación rápida, como se puede observar en el mecanismo de reacción del dióxido de titanio [17].

A pesar de la relevancia de estos dos fotocatalizadores, en la actualidad se estudian distintos materiales cuyas propiedades pueden ser moduladas mediante la fabricación de *nanocompósitos*, que corresponden a arreglos de dos o más materiales, que al ser fabricados a nanoescala poseen propiedades distintas propiedades que las presentadas de forma individual [5].

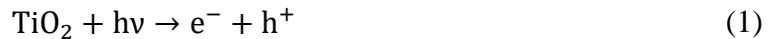
De forma particular, los nanocompósitos basados en dióxido de titanio y ferrita (de fórmula  $AB_2O_4$  donde el metal en posición A posee estado de oxidación 2+ y el metal en la posición B posee estado de oxidación 3+, siendo usualmente hierro (III)) presentan un interés especial debido a que, al presentar propiedades magnéticas, pueden ser separados de forma sencilla de un sistema fotocatalítico para su posterior recuperación. Esto sumado a que pueden ser sintetizados mediante métodos sencillos, como la co-precipitación o el método sol-gel [5].

En el presente trabajo se explica la guía metodológica del trabajo de título en el que se busca preparar nanocompósitos fotocatalizadores basados en ferrita  $AFe_2O_4/TiO_2$  para la degradación de tintas tóxicas de efluentes textiles, simuladas por tintas modelo como el Azul de Metileno y el Aranjado de metilo, por medio de la activación a través de luz visible y ultravioleta.

### 2.2.1. Mecanismo de reacción

Se ha sugerido que el mecanismo fotocatalítico para la degradación de tintas tóxicas se debe a formación de especies reactivas de oxígeno (ROS en inglés) producto del efecto de la activación del catalizador en interacción con la radiación UV y visible [18][19]. Uno de los mecanismos más documentados a la fecha es el del dióxido de titanio (TiO<sub>2</sub>).

El dióxido de titanio actúa como semiconductor intrínseco, teniendo un *band-gap* aproximado de 3,2 eV para la anatasa y 3,0 eV para el rutilo [10][20], lo que permite que, al ser irradiado por la luz incidente, formar un par hueco-electrón como resultado de la excitación los electrones pertenecientes a la banda de valencia, los que son promovidos a la banda de conducción. Este proceso se llama generación de un portador de carga y corresponde a la cinética electroquímica primaria que puede ocurrir con el dióxido de titanio



Este par fotogenerado puede recombinarse para generar distintas especies en tres tipos de procesos[21]: captura de portador de carga, recombinación de portador de carga y transferencia de carga interfacial

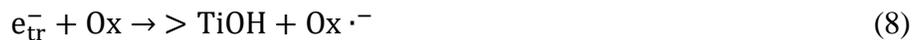
Captura de portador de carga



Recombinación de portador de carga



Transferencia de carga interfacial



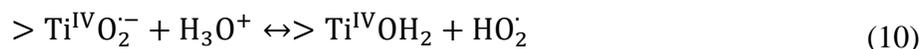
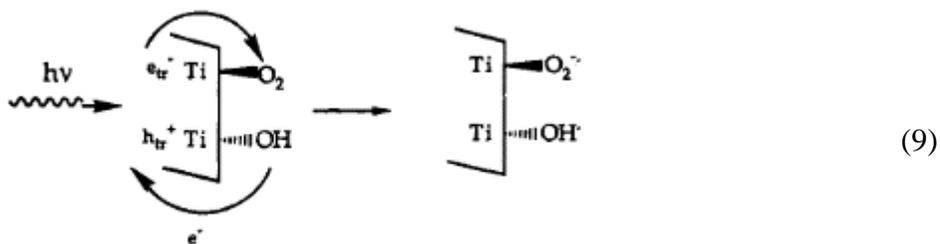
En este caso, >TiOH representa la funcionalidad primaria superficial del TiO<sub>2</sub> hidratado, e<sup>-</sup> un electrón de la banda de conducción, e<sub>tr</sub><sup>-</sup> un electrón atrapado en la banda de conducción, h<sup>+</sup> es un hueco de la banda de valencia, Red un agente reductor (dador de electrones), {>Ti<sup>IV</sup>OH·}<sup>+</sup> es el

hueco superficial atrapado en la banda de valencia y  $\{>Ti^{III}OH\}$  es el electrón superficial atrapado en la banda de conducción.

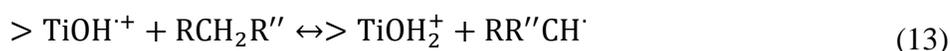
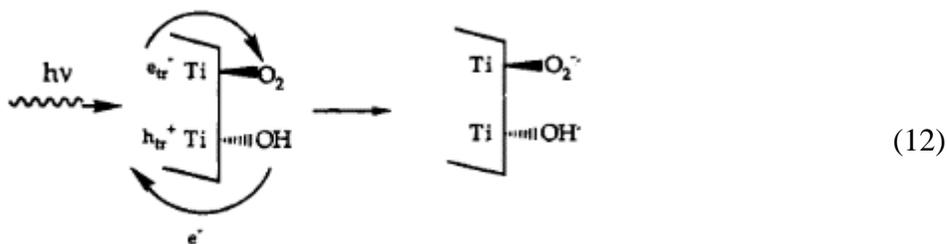
Las ecuaciones (3) y (4) representan un equilibrio dinámico entre la formación de  $Ti^{III}$  y  $Ti^{IV}$  que muestra el atrapamiento de un electrón de la banda de conducción en una trampa superficial bajo el límite de la banda de conducción.

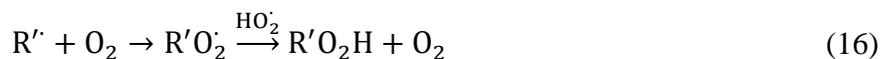
El estudio de este mecanismo cinético mediante Conductividad de Microondas Resuelta en el tiempo (*Time-resolved microwave conductivity*) han permitido determinar que, debido a la recombinación lenta presentada en la degradación de cloroformo, el dióxido de titanio P25 tiene una alta fotoreactividad interfacial. Se ha sugerido que esto ocurre debido a que la estructura combinada anatasa/rutilo promueve la separación del par-carga e inhibe la recombinación, retrasando este proceso.

Por otro lado, las reacciones secundarias dan origen a especies reactivas de oxígeno activadas según el siguiente mecanismo, en el que el peróxido de hidrógeno es formado en superficies de  $TiO_2$  iluminado en presencia del aire por medio de la reducción de oxígeno por un electrón de la banda de conducción en presencia de un dador



En presencia de compuestos orgánicos, peróxidos orgánicos y peróxido de hidrógeno se pueden formar por la secuencia general





El oxígeno actúa en muchos casos como el aceptor de electrones primario, y como consecuencia de esta reducción, se forma peróxido de hidrógeno mediante los mecanismos anteriormente mencionados. Se recalca la importancia de este proceso dado que en diferentes estudios se ha propuesto que el paso limitante en la fotocatalisis de semiconductores corresponde a la transferencia de electrones al oxígeno.

A su vez, el peróxido de hidrógeno también contribuye a la degradación de compuestos dadores de electrones orgánicos e inorgánicos, actuando como aceptor o como fuente directa de radicales hidroxilos en la separación homolítica. Se ha propuesto que la formación de peróxido de hidrógeno puede ocurrir por dos vías en solución acuosa



A modo de resumen, los mecanismos primario y secundario se presentan a continuación como se resumen según *Hoffman et al* [21].

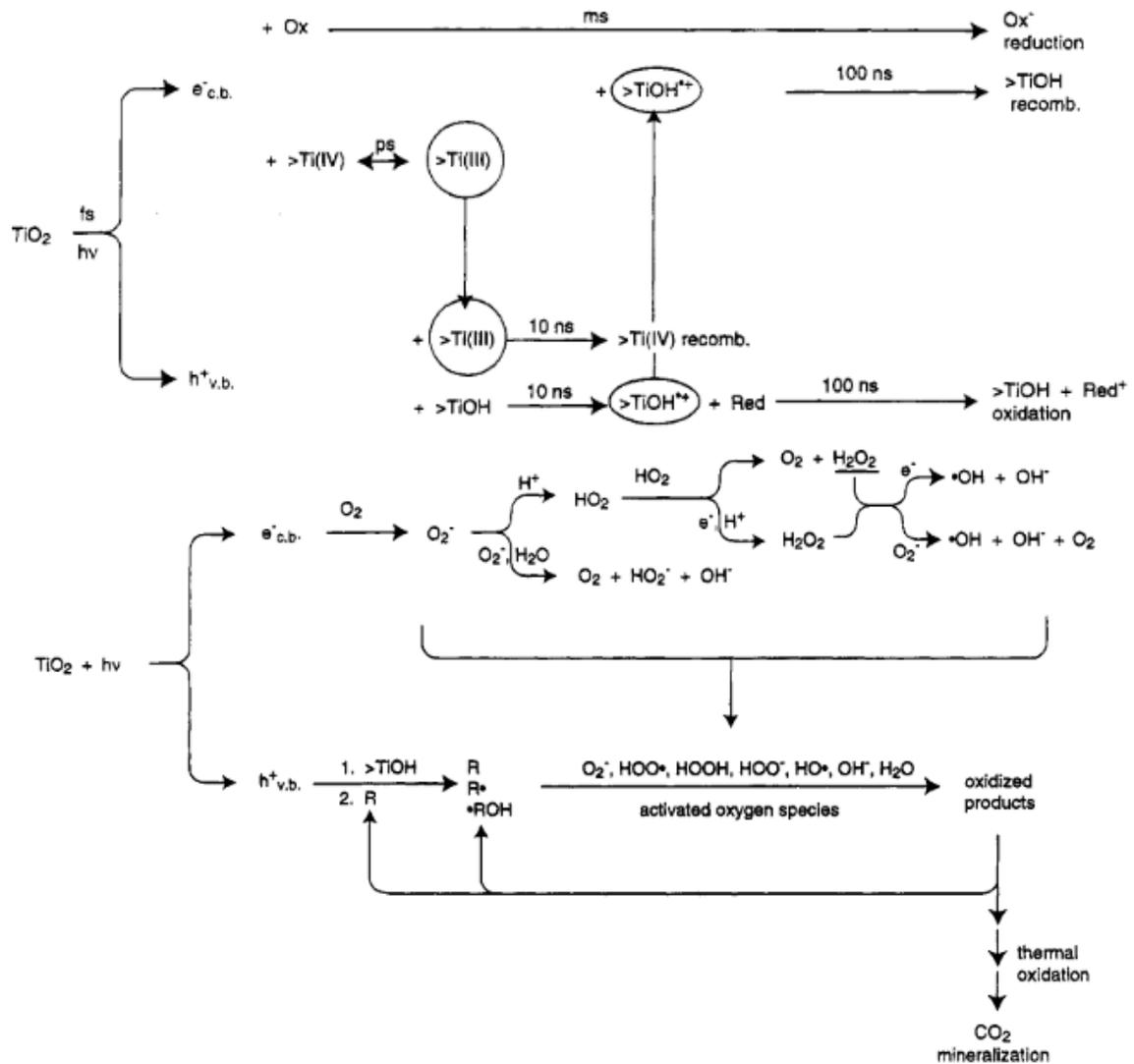


Figura 6. Resumen de las reacciones fotocatalíticas en semiconductores de  $\text{TiO}_2$  según los (a) mecanismo primario (b) mecanismo secundario [21].

Finalmente, los estudios sugieren que la reacción de mineralización de las tintas cumple con un mecanismo de tipo pseudoprimer orden [22], por lo que para calcular la constante de velocidad de la degradación de tintas se considera una reacción cuya velocidad es

$$\frac{dC_{AM}}{dt} = -k_{AM}C_{AM} \quad (19)$$

Con ello, la constante se calcula utilizando la ecuación de velocidad integrada

$$k_{AM}t = \ln \frac{C_0}{C} \quad (20)$$

### 2.2.2. Tintas contaminantes modelo

En los procesos oxidativos avanzados (AOP por sus siglas en inglés), se establece el rendimiento catalítico de los materiales mediante el uso de sustratos que simulan o se encuentran presentes en los efluentes contaminados que se buscan tratar. Para los procesos de degradación de tintas, se utilizan tintas modelo presentes o similares a las que se encuentran en procesos químicos de manufactura ya sea textil de cuero, tela y tapicería, además de la fabricación de plásticos [6]. Las tintas orgánicas se clasifican según su cromóforo, el grupo de átomos que en sus orbitales moleculares determinan la longitud de onda absorbida que se encuentra dentro del rango de luz visible [23].

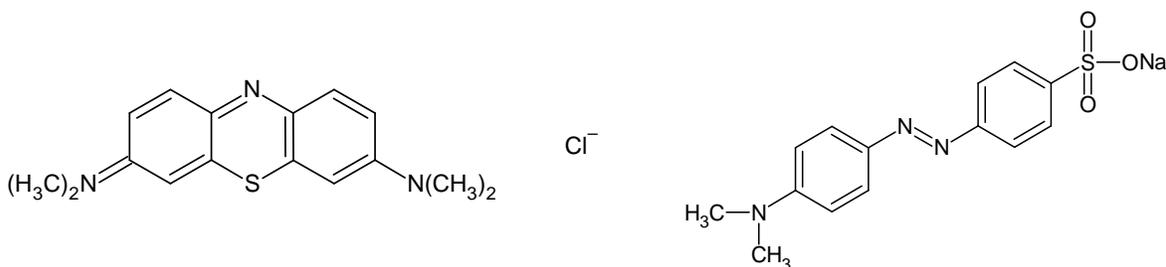


Figura 7. Tintas tóxicas modelo, de izquierda a derecha, Azul de Metileno [24] y Anaranjado de metilo [25].

En la Figura 7 se encuentran representadas las estructuras de dos tintas orgánicas, a la izquierda se encuentra el azul de metileno [24], clasificado como una tinta tipo azina debido a su cromóforo C=N y a la derecha el anaranjado de metilo, que por su cromóforo N=N es conocido como una tinta tipo “azo” [26].

### 2.3. Ferritas

Las ferritas son materiales cerámicos compuestos de óxidos metálicos de fórmula  $MFe_2O_4$ , donde la especie M puede ser hierro, zinc, cobalto, níquel o zinc, entre otros y posee un estado de oxidación +2, mientras el hierro en la fórmula cuenta con un estado de oxidación +3. Se considera usualmente que las ferritas consisten en combinaciones en distintas proporciones de  $Fe_2O_3$  y  $FeO$ , donde además se agregan estos metales adicionalmente.

Estos compuestos forman estructuras cristalinas con celdas cúbicas compactas tipo espinela o espinela inversa, dependiendo de la ocupación de los huecos al interior de la celda unitaria. La estructura de la ferrita consiste en una celda cúbica compacta de oxígeno, donde los huecos tetraédricos son llamados sitios A de los cuáles hay un total de 8 huecos y los huecos octaédricos se denominan sitios B, contando con 16 de ellos. En el caso de la espinela, los sitios A se encuentran completamente ocupados por  $M^{2+}$  y los sitios B se encuentran parcialmente ocupados por  $M^{2+}$  y  $Fe^{3+}$ . En cambio, en la espinela inversa los intersticios se encuentran ocupados de forma que los iones  $Fe^{3+}$  se ubican en los sitios A, tetraédricos, y los iones  $M^{2+}$  y  $Fe^{3+}$  en los sitios B, octaédricos [27].

Dependiendo de los metales que componen la ferrita, estas pueden presentar superintercambio a nivel orbital por el solapamiento producido por los orbitales de los oxígenos y metales, lo que da origen a una estructura ferrimagnética que, dependiendo de la composición, es magnéticamente modulable. Las propiedades magnéticas de las ferritas provienen de la suma de momentos magnéticos al interior de las subunidades de la celda (subredes). Las interacciones de intercambio ocurren entre los electrones de los iones en las subredes y poseen diferentes magnitudes. Usualmente las interacciones entre iones de las subredes A-B son las más fuertes, las interacciones A-A son diez veces más débiles y finalmente la relación entre los sitios B-B son las más débiles. Cuando las interacciones predominantes en la estructura son las tipo A-B, estas dan origen antiferromagnetismo parcial (no compensado), lo que es equivalente a ferrimagnetismo [28].

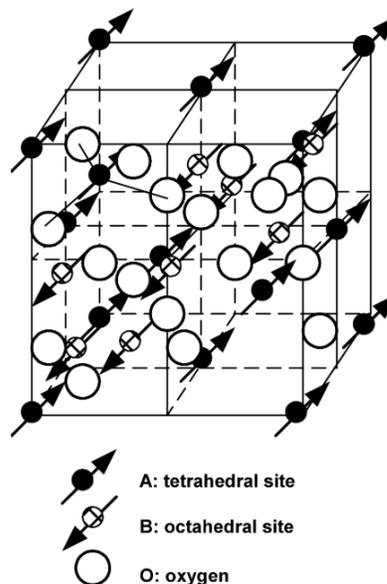


Figura 8. Esquema de la celda unitaria de la espinela de ferrita [28].

Las ferritas han sido estudiadas para evaluar sus propiedades fotocatalíticas, donde se han encontrado distintas formas de síntesis que dan origen a la posibilidad de utilizar la fotocatalisis de algunos compuestos mediante el uso de ferritas y radiación dentro del rango del visible al realizar procesos tipo Fenton, que consisten en el uso de fuentes de hierro en presencia de agua oxigenada ( $H_2O_2$ ) para su activación y posterior degradación de tintas modelo [29]. En la

Tabla 2 se pueden observar algunos de los valores para ferritas comunes. A pesar de responder de buena forma a la luz visible, no tienen la misma reacción al ser irradiadas con luz UV, lo que abre la posibilidad de modificar sus propiedades electrónicas para aprovechar la estructura y magnetismo en conjunto con la fotocatalisis.

*Tabla 2. Propiedades optoelectrónicas de ferritas comunes.*

<b>Ferrita</b>	<b>Band-gap (eV)</b>	<b>Referencia</b>
<b>CaFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub></b>	1,90	[30]
<b>MgFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub></b>	2,18	[31]
<b>ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub></b>	1,92	[32]
<b>NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub></b>	2,19	[33]
<b>CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub></b>	1,32	[34]
<b>CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub></b>	2,14	[35]
<b>Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub></b>	1,76	[36]

## 2.4. Magnetismo en materiales

Un campo corresponde a una magnitud que se manifiesta en el espacio produciendo diferencias o cambios de energía en dicho espacio. El campo magnético produce un gradiente de energía en el espacio, lo que se traduce en una fuerza que puede ser medida mediante la aceleración de una carga eléctrica en dicho campo. Los campos magnéticos son producidos por cargas en movimientos (son campos relativistas) y, por lo tanto, cuando se observa el movimiento de los electrones en los materiales se pueden apreciar fenómenos de interacción magnética de distinto tipo. También es posible observar campos magnéticos a partir de los imanes permanentes, los que producen su campo mediante los movimientos orbitales de los electrones y su propiedad intrínseca de momento angular llamado *spin* [37].

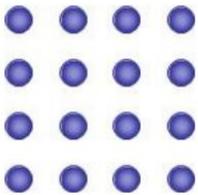
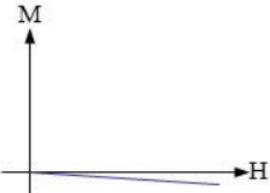
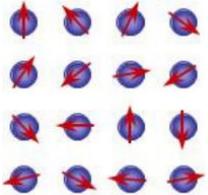
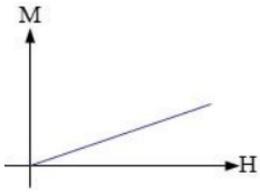
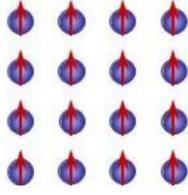
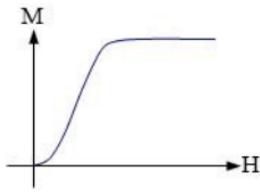
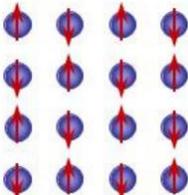
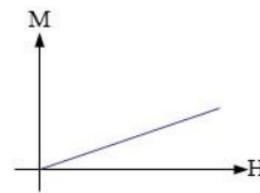
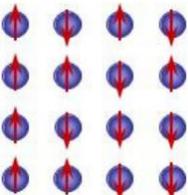
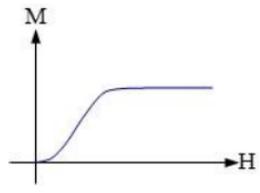
Los materiales pueden ser clasificados a partir de su interacción con los campos magnéticos, ya sea si estos producen su propio campo magnético o responden ante un estímulo magnético externo. Si bien, el magnetismo molecular puede tomar dos formas, paramagnetismo o diamagnetismo, al haber un arreglo en la estructura macromolecular de un material, se pueden encontrar materiales ferromagnéticos, ferrimagnéticos y antiferromagnéticos, según si los dominios se encuentran orientados de forma cooperativa o si los momentos magnéticos moleculares se cancelan.

En el caso del ferromagnetismo, se puede observar en la Tabla 3 donde los momentos magnéticos se encuentran orientados en una misma dirección, lo que da origen a un campo magnético propio del material, propio de los imanes permanentes tipo cerámicos o neodimios.

El ferrimagnetismo ocurre cuando hay acoplamiento magnético antiparalelo, es decir, algunos momentos dentro de un dominio se encuentran orientados hacia una dirección, y otros en una dirección directamente opuesta, y a pesar de ello, la suma de los momentos magnéticos es no nula, lo que da origen a un campo magnético leve o de menor intensidad que en el ferromagnetismo.

Por su parte, el antiferromagnetismo ocurre cuando los momentos magnéticos se encuentran orientados en direcciones opuestas con una magnitud igual, dando como resultado un campo magnético nulo, lo que tiene como resultado que estos materiales no interactúen con los campos magnéticos externos a gran escala.

Tabla 3. Resumen de las propiedades magnéticas de los materiales y magnetismo cooperativo [38].

Tipo de material	Orientación	Magnetización en presencia de campo
<p><b>Diamagnetismo:</b> En ausencia de campo no hay orientación. Cuando se aplica un campo, el material es repelido por este.</p>		
<p><b>Paramagnetismo:</b> No hay orientación en ausencia de campo magnético. Cuando este es aplicado, el material se ve atraído por este.</p>		
<p><b>Ferromagnetismo:</b> Todos los momentos magnéticos individuales se orientan en una sola dirección produciendo un campo neto</p>		
<p><b>Antiferromagnetismo:</b> Los momentos magnéticos se orientan en la misma dirección, pero con sentido contrario, cancelándose. No presenta momento magnético neto.</p>		
<p><b>Ferrimagnetismo:</b> Al igual que el antiferromagnetismo, los momentos son contrario sen sentido, pero en distinta magnitud o proporción, dando lugar a un campo magnético propio.</p>		

Los procesos de separación magnética emplean estos tipos de interacción para producir los efectos mediante dos tipos de separación, por un lado, la selección positiva para el enriquecimiento o concentración de las especies objetivo, o selección negativa para la purificación de la alimentación del proceso. En particular, el empleo de nanopartículas magnéticas corresponde a la selección positiva, donde, al introducir propiedades magnéticas a las nanopartículas de titania que en

principio no son magnéticas, se logra separar la fase líquida del nanocompuesto mediante el empleo de un campo magnético externo.

#### 2.4.1. Superparamagnetismo

Se ha presentado en distintas nanopartículas propiedades magnéticas como las anteriormente mencionadas. Sin embargo, estas interacciones de magnetismo cooperativo pueden funcionar en distintos planos dependiendo de la escala a la que se presentan estos fenómenos.

Las partículas o los sólidos magnéticos están compuestos por una serie de regiones o dominios magnéticos individuales orientados en una única dirección y que pueden estar orientados todos en una misma dirección o no, dependiendo de ciertas variables (tamaño, estructura, composición, etc).

Cuando el tamaño de partículas compuestas por átomos magnéticos es suficientemente reducido, la energía necesaria para dividirse en dominios magnéticos de menor tamaño es mayor que la energía necesaria para mantenerse como un solo dominio o un mono dominio, se habla de una nanopartícula superparamagnética [39].

Es decir, no es favorable energéticamente la formación de multidominios y por lo tanto la partícula se mantiene como un dominio simple con un momento magnético individual. Bajo estas circunstancias, cuando se aplica un campo magnético externo, la energía no es dispersada por el movimiento de las paredes del dominio y como resultado, el material tiene un momento gigante llamado superparamagneto [40].

## 2.5. Nanocompósitos y nanomateriales

Los nanomateriales corresponden a los compuestos o arreglos de moléculas que alcanzan dimensiones nanométricas comprendidas entre los 1 a 100 nanómetros. Estos materiales son de particular interés en el estudio, ya que a dicha escala presentan propiedades que no se presentan de igual manera a escalas macroscópicas, tales como el magnetismo, la interacción con la luz y las propiedades ópticas, propiedades eléctricas y el área superficial debido a la morfología. Algunos materiales ampliamente estudiados son las estructuras de carbono como los nanotubos, fullerenos, grafeno, otros compuestos como los *quantum-dots* que corresponden a islas de semiconductores [41].

Por otro lado, los materiales compósitos corresponden a un arreglo de una o más fases, que al ser mezcladas cambian sus propiedades individuales, teniendo nuevas propiedades resultantes. El problema usual de los compósitos es que, al obtener determinadas propiedades de un material por medio de la mezcla, se deben sacrificar otras. En cambio, al realizar esta mezcla de materiales o fases, con al menos una de las escalas a tamaño nanométrico, permite sobreponer ese sacrificio de propiedades, logran modular los comportamientos de los materiales al deseado. Por tanto, un nanocompósito es un material compuesto por dos o más fases en el cuál al menos una de las escalas tiene dimensiones nanométricas [42].

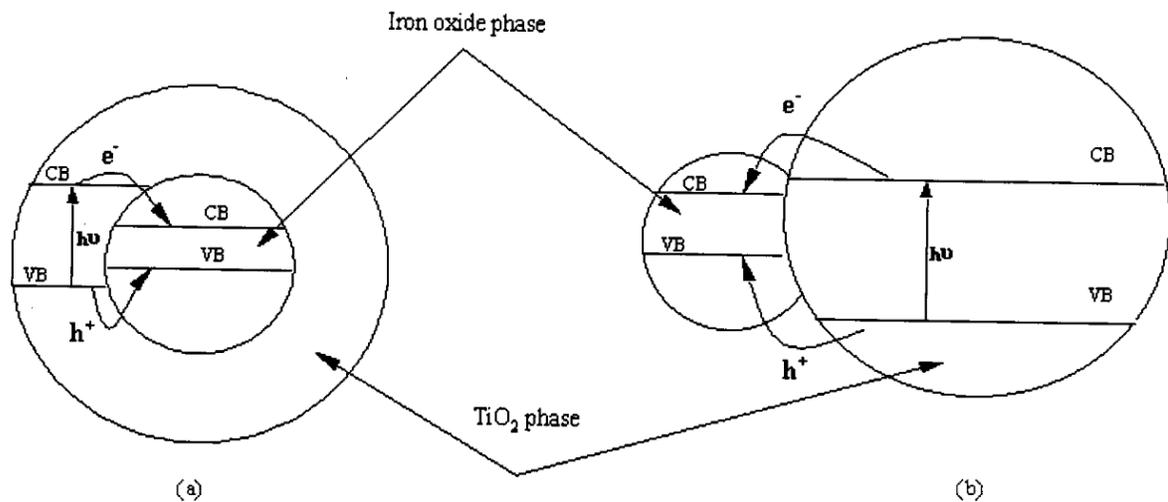


Figura 9. Posible sistema de transferencia de portador de carga en  $\text{TiO}_2$ /óxido de hierro (a) Donde el hierro se encuentra totalmente encapsulado por la titania (b) donde la fase de óxido de hierro se encuentra muy cercana a la superficie o anclada a ella [43].

En la Figura 9 es posible observar un esquema desarrollado por *Beydoun et al* en el que proponen dos estructuras de nanocompósitos de ferrita-titania, donde la morfología de la nanopartícula puede determinar en este caso las propiedades semiconductoras del material, modificando la accesibilidad de la radiación al portador de carga en el caso del encapsulamiento, y siendo accesibles en el caso del anclaje de la fase ferrita con la de titania.

## 2.5.1. Métodos de síntesis de nanocompósitos

### 2.5.1.1. Método sol-gel

La técnica sol-gel es una de las metodologías más versátiles en la síntesis de materiales particularmente para la fabricación de materiales cerámicos. Este método consiste en la preparación de una solución concentrada en forma de suspensión (*sol*) con partículas superiores a 200 [nm] de diámetro, esta solución es posteriormente reacciona con agua mediante el enlazamiento cruzado (*crosslinking*) de sus precursores formando un gel viscoso, el que se procede a secar [44].

Los precursores usuales de este método corresponden a complejos metalorgánicos alcóxidos ( $M(OR)_x$ ), los que presentan labilidad ante la presencia de agua, por lo que se mezclan en solventes polares (alcohol o agua), lo que facilita las reacciones primarias de hidrólisis y condensación [45].



Para los precursores alcóxidos, es usual utilizar precursores como tetraetoxisilano, tetrametoxisilano, que poseen fórmulas del tipo  $Si(OR)_4$ . Para este trabajo se estudia la síntesis mediante el método sol-gel modificado en el que se utilizan alcóxidos basados en titanio, como son el tetraisopropóxido de titanio (IV), disuelto en isopropanol en presencia de ácido acético (o ácido cítrico) como catalizador, que reacciona posteriormente con agua, produciendo un gel viscoso que posteriormente es secado a temperaturas de 80 [°C]. Esto da origen a un polvo blanco que es posteriormente calcinado para obtener la fase de dióxido titanio deseada [46][47].

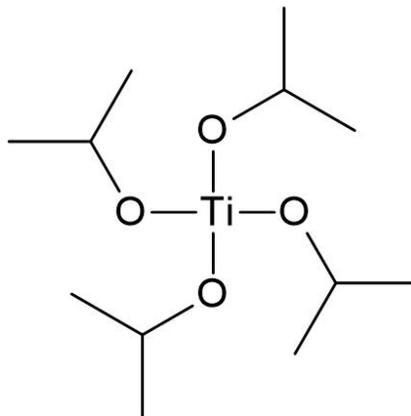


Figura 10. Representación de la estructura del isopropóxido de titanio (IV) [48].

### 2.5.1.2. Método de coprecipitación

Otro de los métodos más ampliamente utilizados por su sencillez es el método de coprecipitación. Este método permite sintetizar distintos tipos de materiales cerámicos con gran facilidad, dado que no requiere equipos ni precursores costosos. Los productos formados son insolubles y se forman en condiciones de sobresaturación. Es decir, la coprecipitación involucra simultáneamente los procesos de nucleación, crecimiento y aglomeración.

Este método es sensible a la agregación, por lo que la velocidad en que se produce la precipitación de los sólidos es determinante para el control del tamaño, la morfología y la composición de las nanopartículas.

La reacción más sencilla ocurrida en esta síntesis, para el caso de un producto binario es



Este método se puede utilizar en conjunto con otras técnicas de síntesis como reducción/oxidación electroquímica de los iones, síntesis sonoquímica y síntesis asistida por microondas.

En particular, para la síntesis de nanopartículas de ferritas se utiliza la coprecipitación como método debido a su fácil control del tamaño de nanopartícula, su bajo uso de energía, bajo costo y las pocas consecuencias medioambientales. Sin embargo, este método está sujeto a algunas restricciones, como la posibilidad de producir impurezas durante la precipitación, es variable de acuerdo con los precursores utilizados (por ejemplo, si se trata de sales de nitrato, cloruros u otros), y que requiere de determinado tiempo de síntesis para alcanzar el tamaño de productos deseados [49].

La coprecipitación en ferritas involucra la disolución de las sales de los precursores metálicos en agua, para posteriormente cambiar su solubilidad mediante la adición de base hasta alcanzar un pH donde se forman óxidos e hidróxidos de las sales. Estos productos posteriormente son secados a 80 [°C] y posteriormente se calcinan hasta la temperatura necesaria para alcanzar la fase buscada de espinela.

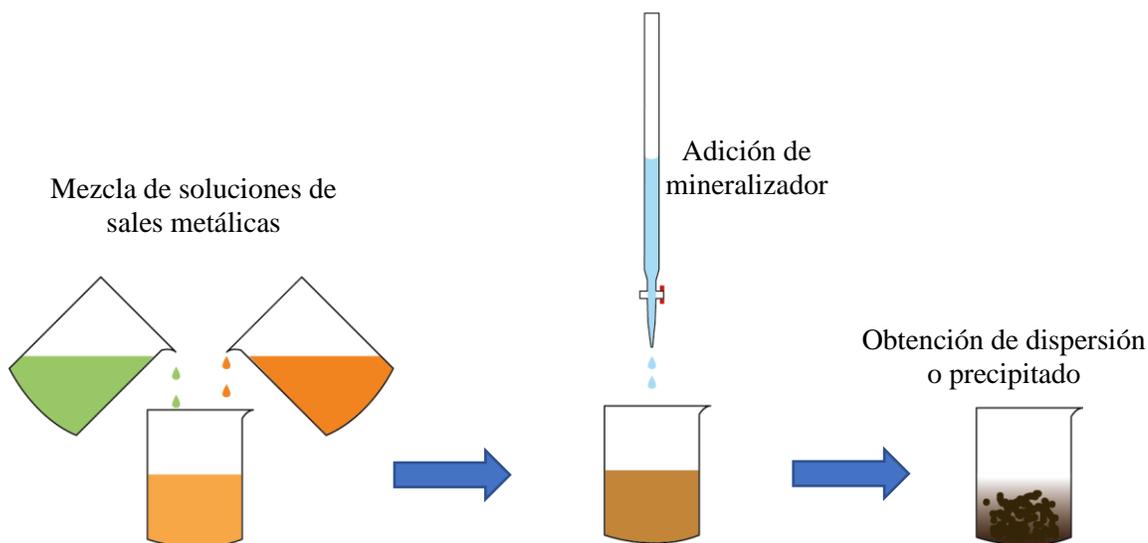
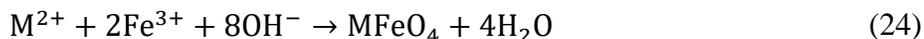


Figura 11. Esquema de síntesis por el método de coprecipitación.

Para este trabajo, la síntesis de ferritas con un metal de estado de oxidación 2+ ( $M: \text{Fe}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Cu}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$ ) ocurre como



### 2.5.1.3. Método de mezcla y calcinación

La síntesis del estado sólido o mezcla y calcinación es uno de los métodos más simples de síntesis de polvos inorgánicos y materiales cerámicos. Este método se basa en la ley de Fick para la transferencia de masa y difusión de átomos y moléculas

$$J = -D \frac{\partial C}{\partial x} \quad (25)$$

Donde  $J$  corresponde al *flux* de masa en  $[\text{g}/\text{cm}^2\cdot\text{s}]$ ,  $D$  es el coeficiente de difusividad en  $[\text{cm}^2/\text{s}]$ ,  $C$  es la concentración y  $x$  la distancia. Esta ecuación representa la difusión de la masa de un punto a otro en función de determinado potencial o gradiente de masa. La dependencia de esta ecuación con la temperatura está dada por la difusividad másica, representada por la ecuación estudiada por Físler & Cygan 1999, asemejando el desplazamiento de la masa o difusividad a la temperatura en la que ocurre un cambio

$$D(T) = D_0 e^{-\frac{Ea}{RT}} \quad (26)$$

Donde  $D_0$  corresponde a la difusividad en condiciones estándar,  $R$  la constante de los gases en  $[\text{J}/\text{mol}\cdot\text{K}]$ ,  $T$  la temperatura en  $[\text{K}]$  y  $Ea$  corresponde a la energía de activación (en  $[\text{J}/\text{mol}]$ ) para la difusión másica a través de una matriz o red cristalina en el material.

Ya que la difusión tiene una barrera de energía de activación, al aumentar la temperatura se permite mayor difusión atómica producto del aumento del coeficiente de difusividad. Por otro lado, tamaños menores de partículas permiten un menor desplazamiento de las partículas para una mayor difusión desde un dominio o partícula a otra [50].

Este método sintético aprovecha la difusión térmica de los materiales para producir reacciones a la vez que permite una fusión térmica en la interfaz del material como se puede observar en el esquema de la Figura 12. Representación de la difusión atómica a través del tiempo entre cobre y níquel bajo condiciones de aumento de temperatura [51]. Figura 12 donde los átomos de la fase A y la fase B se mezclan en la zona interfacial con la aplicación de una energía suficiente.

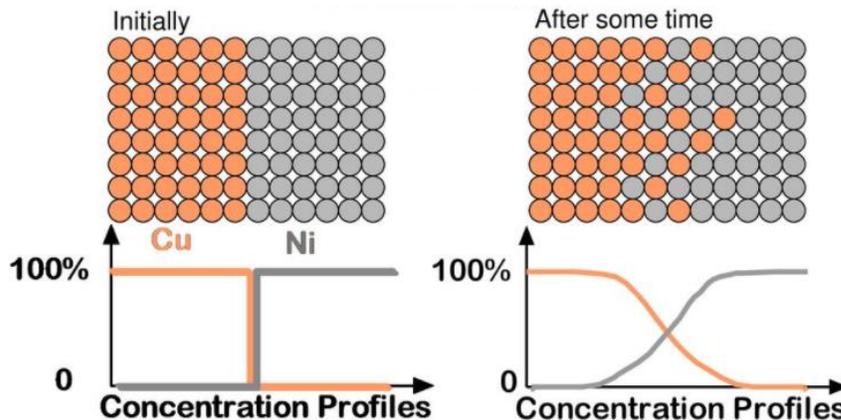


Figura 12. Representación de la difusión atómica a través del tiempo entre cobre y níquel bajo condiciones de aumento de temperatura [51].

En estas circunstancias, al aplicar temperaturas sobre los 200 [°C] (dependiendo del material), si los sólidos mezclados son los adecuados, estos pueden reaccionar como ocurre en la síntesis cerámica de materiales [52].



La metodología de la síntesis de estado sólido corresponde a la mezcla por pulverización de los sólidos precursores, los que posteriormente son dispuestos en un crisol de alúmina y son llevados a partir de una rampa de temperatura hasta el valor deseado para la formación de fases buscadas, en el que se mantienen por un tiempo determinado. Posteriormente, se permite a la mezcla enfriarse con la disminución de temperatura del horno hasta alcanzar la temperatura ambiente. Esto da lugar al sólido deseado.

## 2.6. Técnicas de caracterización

A continuación, se presenta un breve resumen de los fundamentos prácticos de algunas técnicas de caracterización útiles para la determinación de las propiedades de ferritas, titanía y nanocompuestos a partir de estos dos compuestos. Además, una forma de determinación de concentración de especies en solución acuosa para la medición fotocatalítica de tintas, como es el caso de la espectroscopía UV-Visible. Las técnicas presentadas son las nombradas en este estudio para el análisis de las muestras sintetizadas.

### 2.6.1. Difracción de Rayos X

La difracción de rayos X es una técnica de caracterización de sólidos ampliamente utilizada en el análisis de muestras cristalinas o amorfas. Esta técnica consiste fundamentalmente en el uso de radiación en el rango de longitud de onda de los rayos X, los que inciden sobre la muestra, interactuando con los átomos de la red cristalina (o amorfa), desviando su propagación, difractándose en distintas direcciones.

La fuente emisora se encuentra dispuesta en ángulo sobre la muestra a medir, la que a su vez se dispone sobre un plato rotatorio, sobre el cual, frente a la fuente de rayos X, se encuentra el detector que puede modificar el ángulo para medir la difracción en distintas posiciones. El esquema del equipo se puede observar en la Figura 13.

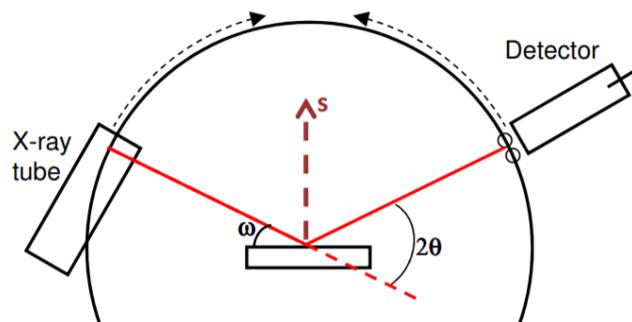


Figura 13. Esquema de un equipo de difracción de rayos X [53].

Los rayos difractados son medidos mediante un detector, lo que entrega un set de datos que asocian la intensidad del haz difractado o la cantidad de cuentas por segundo (unidades arbitrarias) con respecto al ángulo de difracción determinado por el equipo. Esta difracción se ha encontrado que sigue la Ley de Bragg, la que relaciona el ángulo de difracción de los rayos ( $\theta$ ) con la distancia adicional recorrida ( $d_{hkl}$ ) por el haz de luz con una determinada longitud de onda ( $\lambda$ ) a través de los planos cristalinos sobre los que se difracta [54].

$$\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta \quad (28)$$

Este fenómeno es representado en la Figura 14.

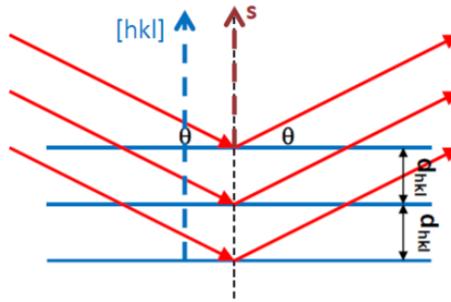


Figura 14. Representación de la Ley de Braag en un ensayo de difracción [54].

A partir de esta técnica pueden realizar diversos análisis, entre ellos buscar el tamaño de los granos cristalinos, asociar y determinar las fases y determinar mediante análisis posteriores la composición de las posibles fases presentes.

Mediante los datos de espectroscopía de difracción de rayos X se determinan las principales fases presentes en la mezcla obtenido, identificando distintos picos y bandas para asociarlos de acuerdo con la base de datos JCPDS (PDF-2 y PDF-4) y con ello determinar los principales planos de difracción de las estructuras obtenidas, con el fin de confirmar la formación de ferritas y compósito.

### 2.6.2. Análisis Termogravimétrico (TGA)

El análisis termogravimétrico es una técnica de caracterización que se utiliza para determinar propiedades físicas de las muestras mediante el análisis de los cambios en la masa en relación con la temperatura [55].

La muestra se dispone dentro de un horno asociado a un controlador de temperatura, a través del cual se realiza un barrido de temperatura en un rango amplio mientras se registra el peso con una balanza de precisión, con el fin de analizar los posibles cambios de fase, pérdidas de agua, parámetros químicos de estabilidad cinética, estabilidad térmica, entre otros. El esquema de un equipo de análisis termogravimétrico se presenta en la Figura 15.

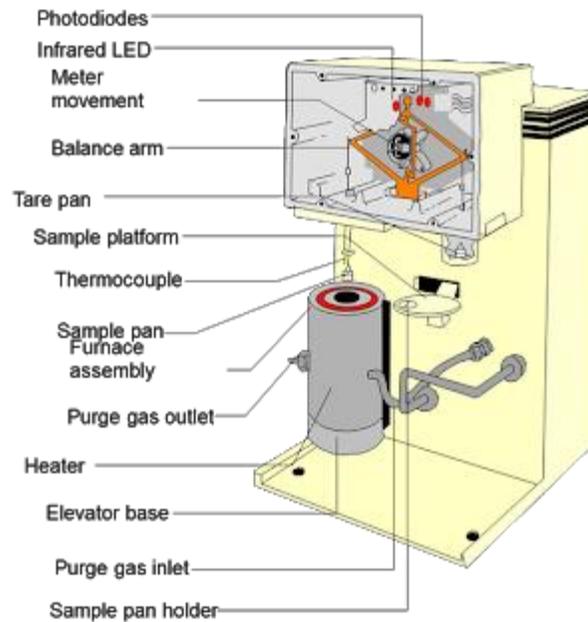


Figura 15. Esquema de un equipo de análisis termogravimétrico utilizado en investigación [56].

Para este análisis se realiza un barrido desde los 25 hasta los 800[°C] con una rampa de 1[°C/min] en ambiente de nitrógeno, para evitar reacciones de oxidación indeseadas. A partir de ello, se registra la masa, lo que permite analizar los cambios en la muestra dentro del rango de trabajo.

### 1.1.1. Espectroscopía UV-Visible para la determinación de tintas

Una técnica muy común para el estudio de concentraciones en soluciones en fase líquida corresponde a la espectroscopía del UV-Visible, una técnica de absorción que consiste en aprovechar las transiciones electrónicas de determinados compuestos para relacionar mediante la ley de Lambert-Beer, la medida relativa de la luz absorbida con la concentración de especies [62].

Esta técnica es especialmente efectiva en soluciones que presentan color, sin embargo, es útil para cualquier especie cuyas transiciones electrónicas de valencia sea en el rango de longitudes de onda de radiación electromagnética entre ultravioleta o el visible (es decir, 200 a 700 nm).

La medición consiste en hacer pasar un haz de luz que es controlado en su longitud de onda mediante un filtro monocromador, el cual barre el rango de luz visible y ultravioleta. Este haz de luz interactúa con la muestra dispuesta en una cubeta de cuarzo o material traslúcido isotrópico que no interactúe con la luz incidente. La radiación atraviesa esta solución y llega a un detector que se encuentra al otro extremo dentro de la cámara del equipo. Cabe destacar que la cámara se encuentra en condiciones de oscuridad con respecto al exterior.

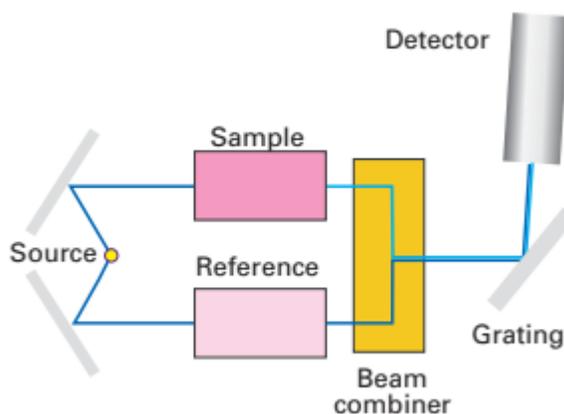


Figura 16. Esquema de un equipo típico de absorción del UV-Visible [62].

Una vez realizada la medida, esta entrega la absorbancia de la muestra, que corresponde a una medida relativa del haz de luz incidente con respecto al haz de luz excedente, de la forma

$$Abs = \log \frac{I_0}{I} \quad (29)$$

Esta medida se registra para todas las longitudes de onda del rango. Varios autores han relacionado el o los máximos de absorbancia en una muestra, que ocurren a una determinada longitud de onda  $\lambda_{max}$ , con las transiciones electrónicas de la muestra, donde un electrón es promovido de un orbital a otro mediante esta radiación electromagnética incidente.

A su vez, se ha logrado relacionar la absorbancia en la longitud de onda del máximo con la concentración de la especie interactuante, de acuerdo con la ley de Lambert Beer [63]

$$Abs(\lambda_{max}) = \epsilon l C \quad (30)$$

Donde  $\epsilon$  corresponde al coeficiente de extinción molar, propio de cada muestra;  $l$  corresponde al diámetro de la cubeta dispuesta en el porta muestras y  $C$  corresponde a la concentración de la especie estudiada.

Para conocer la concentración de una muestra en solución, se debe conocer en primer lugar la absorbancia del solvente para ajustar una línea base que permita descartar la interacción del solvente con la muestra, y posteriormente se debe realizar un experimento de calibración donde se determinen las absorbancias de soluciones con concentración conocida de la especie a estudiar (patrones primarios), lo que permita encontrar un set de datos linealizable que cumpla con la ley de Lambert Beer. Si la muestra de concentración desconocida se encuentra dentro del rango de absorbancias ya conocidas, entonces es posible determinar con precisión la concentración de esta.

### 1.1.2. Espectrofotometría Ultravioleta Visible de reflectancia difusa: Cálculo del Band-gap mediante el método gráfico de Tauc y el método Kubelka-Munk

En virtud de encontrar las propiedades optoelectrónicas de los materiales sintetizados, se estudian sus propiedades ópticas a partir de la espectroscopía ultravioleta visible de reflectancia difusa, a partir de la cual se obtienen datos de reflectancia de la luz, R (%), en la muestra para distintas longitudes de onda entre el rango UV-Visible (200 – 900 [nm]).

En particular, el método de Tauc corresponde a la asociación del coeficiente de absorción molar  $\alpha$  y la energía de transición de la banda prohibida o *band-gap* [57].

$$\alpha h\nu = C_1(h\nu - E_g)^n \quad (31)$$

Donde  $C_1$  es una constante de proporcionalidad,  $h\nu$  es la energía del fotón incidente y  $n$  un coeficiente que depende en el tipo de transición electrónica, siendo  $n = 1/2$  para transiciones directas permitidas,  $n = 3/2$  para transiciones prohibidas directas,  $n = 2$  para transiciones directas permitidas y  $n = 3$  para transiciones prohibidas.

Se ha encontrado una mayor efectividad al método de Kubelka-Munk para el cálculo del band-gap [58], que consiste en una corrección mediante una regresión lineal mediante el método de mínimos cuadrados sobre el rango lineal de la energía de absorción electrónica para la función Kubelka-Munk o función de reemisión. Esta función se escribe a partir de dos coeficientes, el coeficiente de absorción  $K$  y el coeficiente de dispersión Kubelka-Munk,  $S$ .

$$K = (1 - R)^2 \quad (32)$$

$$S = 2R \quad (33)$$

A partir de estos dos coeficientes, se escribe la función de reemisión

$$F(R) = \frac{K}{S} \quad (34)$$

Y posteriormente, se asocia la función de reemisión a la energía

$$F(R) \times h\nu = C_2(h\nu - E_g)^n \quad (35)$$

Donde  $C_2$  es una constante de proporcionalidad.

Para la determinación del band-gap por tanto, se realiza el gráfico de Tauc con la corrección de Kubelka-Munk, es decir, graficando  $(F(R)h\nu)^{1/n}$  vs  $h\nu$ . Posteriormente, se acota y determina el rango de datos en que ocurre una transición lineal, llamado segmento de Tauc, y dicho segmento se extrapola hasta encontrar el corte con el eje x, que correspondería el punto en que la energía del fotón igual a la energía de transición de la banda prohibida [59].

### 1.1.3. Microscopía electrónica de transmisión

Para estudiar la estructura cristalina, el tamaño de nanopartículas y su composición. Esto se realiza mediante un haz de electrones que atraviesa una muestra muy delgada dispuesta sobre una grilla conductora. El detector se encuentra por detrás de la muestra, por lo que los electrones observados son los que pueden traspasar la muestra hasta llegar a la pantalla fluorescente.

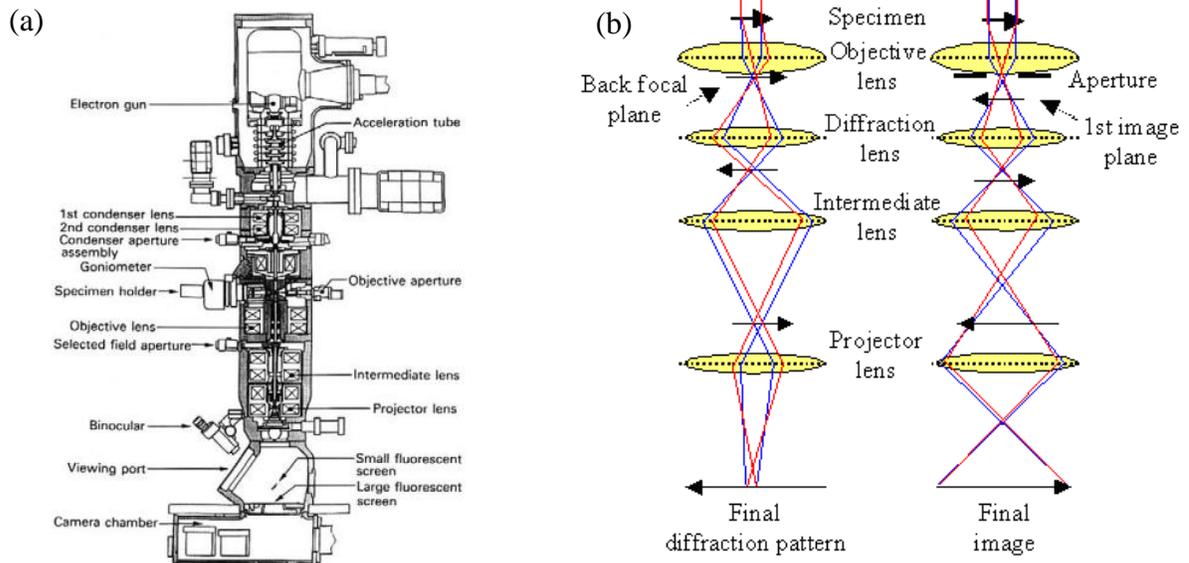


Figura 17. (a) Esquema de un microscopio electrónico de transmisión [60] y (b) dirección del patrón de difracción en un TEM [61].

### 3. ESTADO DEL ARTE: FOTOCATÁLISIS EN FERRITAS

En este trabajo se plantea la necesidad de combinar distintos aspectos en la síntesis de nanocompuestos para la mineralización efectiva de tintas modelo. Estos aspectos refieren principalmente a la simpleza y costo del método de síntesis para distintas especies, junto con la combinación de las capacidades fotocatalíticas, manteniendo el rendimiento y reciclabilidad del material, además de la presencia de propiedades magnéticas como el ferrimagnetismo o superparamagnetismo para facilitar la separación posterior al tratamiento.

En virtud de conocer y proyectar las propiedades del material compuesto a sintetizar, se estudian ambos componentes de los nanocompuestos de  $MFe_2O_4/TiO_2$ . En la sección 2.2 se explica la utilidad y mecanismo del dióxido de titanio para la degradación fotocatalítica de tintas, las que se pueden resumir y comparar en la Tabla 4, con respecto a otros materiales semiconductores de acuerdo con su *band-gap*.

Tabla 4. Resumen de las propiedades semiconductoras de distintos materiales inorgánicos [64][65][66][67].

Material	Band-gap [eV]	Longitud de onda [nm]	Rango
<b>TiO<sub>2</sub></b>	3,2	387	UV – A
<b>ZnO</b>	3,0 – 3,2	413 – 387	UV-A, Vis
<b>WO<sub>3</sub></b>	2,6 – 2,8	477 – 442	Visible
<b><math>\alpha</math>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	2,1 – 2,2	590 – 563	Visible
<b>CdS</b>	2,4 – 2,6	516 – 477	Visible
<b>ZnS</b>	3,6	344	UV-A
<b>ZnSe</b>	2,7	335	UV-A
<b>CdSe</b>	1,7	729	Infrarrojo
<b>SnO<sub>2</sub></b>	3,5 – 3,8	354 – 326	UV-A
<b>SrTiO<sub>3</sub></b>	3,2	387	UV-A

La obtención de materiales fotocatalíticos basados en semiconductores ha sido una búsqueda constante en la cual se prioriza mejorar determinadas condiciones para mejorar el rendimiento de la degradación con luz, estas son: i) estructura electrónica ii) estructura superficial iii) estructura cristalina.

Con respecto a la estructura electrónica, el objetivo primordial se ha enfocado en la mejora tanto de la absorción de la luz hacia el rango visible como de una extensión general del rango de luz absorbida, mediante la modificación del *band-gap*.

Para llevar a cabo esta tarea, la síntesis de materiales compuestos ha sido una de las maneras más efectivas para obtener resultados exitosos. En ese sentido, la combinación de dos (o más) materiales para obtener un rango eficiente funciona obteniendo estructuras cuyos *band-gap* difieran y permitan al catalizador interactuar dando como resultado un arreglo que permita favorecer la formación del par hueco-electrón.

En la Figura 18 es posible observar esta modificación de tres formas distintas para una combinación de dos materiales A y B en una “heterounión”. En el tipo I la banda de conducción (CB) es mayor en el material B con respecto a A y la banda de valencia (VB) es menor en B que en A, produciendo nuevas promociones de los electrones excitados desde VB(B) a VB(A). Dado que los portadores de carga se concentran en el semiconductor A, este arreglo no mejora el rendimiento fotocatalítico. En la heterounión tipo II, mientras los huecos son transferidos desde VB(A) a VB(B), los electrones fotoexcitados son migran desde CB(B) a CB(A). Este arreglo mejora el rendimiento fotocatalítico ya que las posiciones de las bandas disminuyen la probabilidad de recombinaciones del par hueco-electrón, aumentando su vida media.

Por último, en el arreglo tipo III, de la misma manera que en el tipo II, la transferencia de huecos se da desde VB(A) a VB(B) mientras que la transferencia de electrones fotoexcitados se da de CB(B) a CB(A).

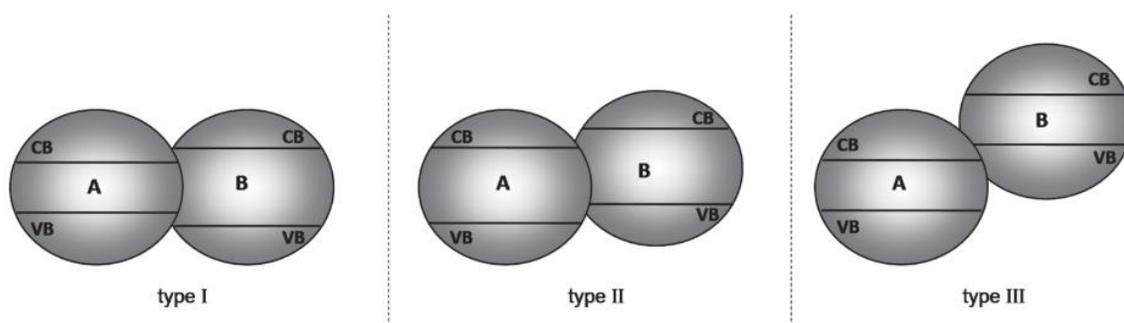


Figura 18. Diferentes tipos de “heterouniones” de materiales semiconductores[66].

Algunos ejemplos de materiales compuestos que consisten en el arreglo de la heterounión tipo II son CdS/TiO<sub>2</sub>, CdS-ZnO, ZnO-ZnS, los que han sido probados y han demostrado presentar mejoras en las propiedades fotocatalíticas y fotoelectroquímicas.

Por otro lado, materiales considerados como heterounión tipo I son los nanocompuestos de ferrita/titania como se muestra en la Figura 19. Este material, a pesar de no mejorar la transferencia electrónica mediante la facilitación de la formación del par hueco-electrón, aporta la presencia de propiedades magnéticas que promueven la separación de fases acuosa-sólida.

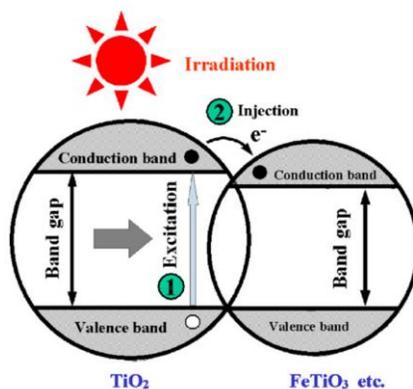


Figura 19. Modelo propuesto para la transferencia de electrones de dos pasos en un catalizador recubierto de TiO<sub>2</sub>-10%Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> [68].

Con el objeto de evaluar los parámetros anteriormente mencionados de rendimiento fotocatalítico, costos de la síntesis y en particular propiedades magnéticas, basándose en las ferritas magnéticas combinadas con titanía, se realiza un estudio del estado del arte en lo que respecta a la fabricación de ferritas mediante distintos métodos para la degradación de tintas de referencia, las cuales son capaces de degradar en el rango de luz visible, además del estudio de distintos nanocompuestos semiconductores basados en ferrita-titanía para la fotocatalisis y posterior separación de la mezcla acuosa.

Estos resultados se encuentran resumidos en el anexo presente en la sección 9.1, en las tablas Tabla 11 y Tabla 12, respectivamente.

En este análisis del estado del arte se consideran artículos publicados en una ventana de tiempo inferior a 10 años, con algunas excepciones, en las que se resumen: la composición del material, método de síntesis utilizado, fuente de la radiación utilizada para la degradación fotocatalítica considerando su potencia y longitud de onda, la tinta modelo utilizada en dicho estudio y porcentaje de degradación alcanzado después del tiempo de degradación.

En base a los parámetros anteriores, se encuentra que los métodos de síntesis más utilizados son la coprecipitación, sol-gel, autocombustión, hidrotermal, electrospinning y método solvotermal. Estos son escogidos en su mayor parte debido a la capacidad que tienen de controlar la morfología o tamaño de las nanopartículas fabricadas, a la vez que son relativamente simples de llevar a cabo en síntesis de laboratorio e industrial, lo cual favorece el potencial escalamiento de los compuestos fabricados.

En el caso de ferritas puras o de composición mixta (combinación de ferritas o composiciones no estequiométricas), estas han mostrado buenos resultados para la degradación fotocatalítica de tintas como Azul de metileno, Anaranjado de metilo, Rodamina B, Reactivo rojo 198, Rojo Congo, entre otras, cuando son irradiadas en el rango del UV y Visible a partir de lámparas de mercurio o xenón de alta potencia (400 [W]) en tiempos de irradiación que pueden ser de un mínimo de 10 minutos hasta 5 horas, siendo lo más común entre 60 a 90 minutos.

Los rendimientos de la degradación a partir de ferritas son variables y relativos al método de síntesis y al montaje experimental, oscilando desde porcentajes no superiores al 10% en algunos casos, mientras que en otros se alcanzan degradaciones del 99% de la tinta. Para un mismo material estos pueden variar dependiendo de las condiciones de operación (potencia de la luz, fuente radiante, condiciones de la reacción o tinta degradada) o las condiciones de síntesis (método o distribución del tamaño de partícula).

Una serie de estudios se han basado en el uso de condiciones de la reacción que favorecen la excitación y promoción de electrones en el semiconductor para llevar a cabo la reacción redox del agua, como, por ejemplo, la modificación a pH ácido (utilizando ácidos fuertes) o la presencia de agua oxigenada, que favorece la reacción en algunos casos.

De acuerdo con la búsqueda realizada, la disponibilidad de medios para el estudio de degradación fotocatalítica se utiliza Anaranjado de Metilo (fórmula empírica  $C_{14}H_{14}N_3NaO_3S$  CAS 547-58-0) dada su disponibilidad, descartando el Azul de Metileno (fórmula empírica  $C_{16}H_{18}ClN_3S \cdot xH_2O$  CAS 122965-43-9), debido a la posible degradación de esta tinta por efecto de la irradiación de determinadas longitudes de onda, que producirían una excitación que no es inducida por el fotocatalizador, lo que dada la naturaleza química e interacción con la luz, la convierten en una tinta modelo que no permite obtener datos precisos sobre el efecto del catalizador [69][70].

## 4. METODOLOGÍA

### 4.1. Síntesis de Ferritas $AB_2O_4$ (A: $Fe^{2+}$ , $Co^{2+}$ , $Mn^{2+}$ , $Zn^{2+}$ , $Ni^{2+}$ ; B: $Fe^{3+}$ )

Para la síntesis de las ferritas se utiliza el método de co-precipitación de ferritas de sales mixtas modificado [71] que consiste en

- Pesar la masa equivalente a 0,08 [mol] de la sal  $A(NO_3)_2$  y 0,16 [mol] de  $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ , que son disueltos en 500 [mL] de agua destilada en un vaso de precipitado de 1 [L]. Se agita la solución por 30 minutos
- Masar 15 [g] de hidróxido de sodio en 300 [mL] de agua destilada en un vaso de precipitado de 500 [mL] y agitar por 10 [min]
- Se agrega la solución de hidróxido de sodio gota a gota con ayuda de una bureta, con un ritmo aproximado de 10 [mL/min], hasta obtener un precipitado negro o marrón de pH 11
- Se decanta el precipitado y descarta la mayor cantidad de líquido de la solución
- Se lava el precipitado con agua destilado 3 veces, evitando perder sólido
- Se dispone el precipitado en dispersión acuosa en cápsulas Petri, que son dejadas en el horno por 12 horas a 80 [°C]
- El sólido seco obtenido es triturado hasta obtener un polvo fino. El polvo se separa en dos partes
- Una de las partes es calcinada en una mufla con una rampa de 10 [°C/min] hasta 400 [°C], donde se mantiene durante 2 [h]

#### 4.2. Síntesis de Nanocompuestos $AB_2O_4:TiO_2$ P25

Para la síntesis de las ferritas se utiliza el método de co-precipitación modificado [72] representado en la Figura 20.

- Mesar la masa equivalente a 0,0085 [mol] de la sal  $A(NO_3)_2$  y 0,016 [mol] de  $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$  y 0,012 [mol] de  $TiO_2$  P-25 Degussa
- Las sales son disueltas en 500 [mL] de agua destilada en un vaso de precipitado de 1 L.
- Se dispersa  $TiO_2$  P25 en la solución anterior.
- Se agita la solución por 30 [minutos]
- Mesar 15 [g] de hidróxido de sodio en 300 [mL] de agua destilada en un vaso de precipitado de 500 [mL] y agitar por 10 [minutos]
- Se agrega la solución de hidróxido de sodio gota a gota con ayuda de una bureta, con un ritmo aproximado de 10 [mL] por minuto, hasta obtener un precipitado negro o marrón de pH 11
- Se decanta el precipitado y descarta la mayor cantidad de líquido de la solución
- Se lava el precipitado con agua destilado 3 veces, evitando perder sólido
- Se dispone el precipitado en dispersión acuosa en cápsulas Petri, que son dejadas en el horno por 12 [horas] a 80 [°C]
- El sólido seco obtenido es triturado hasta obtener un polvo fino. El polvo se separa en dos partes.
- Una de las partes es calcinada en una mufla con una rampa de 10 [°C/min] hasta 400 [°C], donde se mantiene durante 2 [horas]

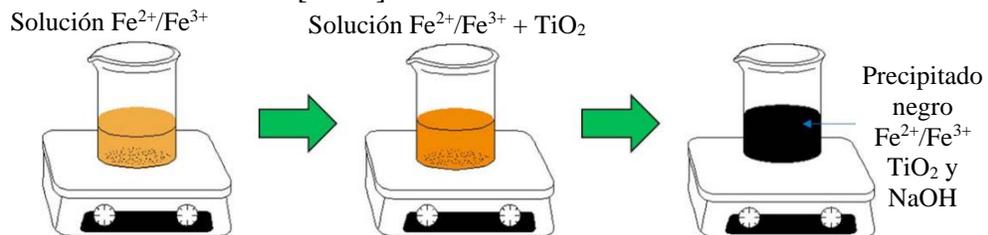


Figura 20. Esquema del método de coprecipitación modificado. A la izquierda se representa la solución anaranjada tenue de las sales de hierro, a las que en segunda instancia se les agrega la titania que queda en dispersión, formando una solución lechosa anaranjada, para posteriormente ir agregando base (NaOH) hasta alcanzar finalmente un precipitado oscuro o negro.

### 4.3. Caracterización de Muestras

Las muestras sintetizadas se caracterizan mediante diferentes técnicas de caracterización según su disponibilidad, para así determinar la composición y explicar las características de las muestras.

Los ensayos realizados para este trabajo son:

- Difracción de rayos X con un emisor Cu-K $\alpha$  a temperatura ambiente
- Análisis Termogravimétrico de Ferritas, desde la temperatura ambiente hasta 800[°C] en ambiente de nitrógeno a una tasa de aumento de temperatura de 1[°C/min]
- Espectroscopía UV-Visible de Reflectancia Difusa, con medida de Reflectancia [%] desde 200 a 900 [nm], con lámparas emisoras de deuterio y mercurio
- Microscopía Electrónica de Transmisión

Una vez obtenidos los datos a partir de los distintos equipos, se trabajan y refinan los resultados en función de los requerimientos de cada técnica de caracterización para posteriormente interpretar los resultados.

A continuación, se presenta un breve resumen de las técnicas de caracterización utilizadas en el estudio presente, con el fin de abordar la metodología de cálculo o determinación de distintas propiedades de los materiales sintetizados.

#### 4.4. Degradación fotocatalítica del Anaranjado de Metilo

##### 4.4.1. Diseño e implementación de reactor fotocatalítico.

En virtud de estudiar la capacidad de los nanocompuestos para degradar componentes mediante fotocatalisis, se diseña un montaje para el experimento de degradación fotocatalítica y su posterior medición de concentración mediante espectroscopía fotoelectrónica UV.

Se utiliza una caja acrílica de medidas 25 [cm]×25 [cm]×40 [cm], acondicionada con una puerta y pestillo acrílico y forrada con Lámina Sun-Gard de Interfilm©, para proteger de los rayos UV. La caja cuenta con un sacado superior cuadrado de 10 [cm]×10 [cm], para irradiar con luz UV, y con aspas circulares de 8 [cm] de diámetro a dos costados del equipo, para la instalación de ventiladores de 12 [V] y 0,23 [A], encargados de introducir y retirar aire al sistema para evitar el calentamiento indeseado.



Figura 21. Diseño del reactor fotocatalítico con el arreglo de filtro UV. En (a) se observa la caja de acrílico forrada de lámina filtro UV con la compuerta abierta, en (b) se observa la misma cobertura de acrílico a la que se agregan ventiladores para mejorar el flujo de aire. En (c) y (d) se muestra un ejemplo de arreglo en funcionamiento del reactor de vidrio dispuesto sobre un agitador magnético y que en su parte superior posee un set de luces halógenas de 150 [W].

El montaje cuenta con un agitador mecánico Tecnal ® para volúmenes inferiores a 2 [L] y una ampolleta UV 365 [nm] de 115 [V] y 100 [W] sin filtro de luz visible.

En la Figura 21 se observa un arreglo de reactor fotocatalítico de ejemplo, en el que se utilizan luces halógenas y un agitador magnético. En el caso de estudio de este trabajo, se modifica la iluminación utilizando la ampolleta UV anteriormente mencionada, además de modificar el tipo de agitación a mecánica. De forma adicional, para mejorar la reflexión de luz al interior del arreglo, se introduce papel de aluminio con el fin de aprovechar los rayos que no inciden directamente sobre el vaso de precipitado y que alcanzan la superficie inferior del reactor.

#### 4.4.2. Reacción de mineralización de tintas modelo.

Para todas las pruebas, se prepara una solución de 10 [mg/L] de anaranjado de metilo.

Posteriormente, para la medición se masan 100 [mg] de fotocatalizador ( $\text{AFe}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$ , A: Fe, Co, Mn, Cu, Zn, Ni) y se agrega solución de anaranjado de metilo hasta alcanzar los 100 [mL]. La mezcla es sonicada por 10 [min] en condiciones de oscuridad en un limpiador ultrasonido. Posteriormente, se dispone el vaso de precipitado con la mezcla al interior de la caja de acrílico. Se le introduce el vástago del agitador y se enciende el equipo al mínimo de RPM. En la parte superior, se instala la lámpara UV sujeta a un soporte universal. Bajo el vaso de precipitado se instala una lámina de papel aluminio que permite aumentar la reflectividad de la luz UV al interior del sistema.

El experimento se realiza por un total de 10 [h], tomando una muestra inicial y muestras cada 60 [min].

Las muestras son centrifugadas a 6000 RPM por 12 [min], para posteriormente ser separado el sólido de la fase líquida.

Posteriormente se mide la absorbancia en el equipo Jasco V-530 UV-Vis de UV-Visible a 465 [73] nm para determinar la concentración, información que es tabulada y graficada.

La eficiencia de la degradación fotocatalítica se calcula como

$$\eta = \frac{C_{AM}}{C_{0,AM}} \times 100 \quad (36)$$

Donde  $\eta$  representa el rendimiento en %,  $C_{AM}$  la concentración de azul de metileno en el tiempo y  $C_{0,AM}$  la concentración inicial de azul de metileno utilizada para el ensayo.

## 5. RESULTADOS

En el trabajo realizado hasta ahora se han sintetizado distintas muestras de ferritas y dióxido de titanio, con el objeto de utilizarlos para la preparación del nanocompósito.

A continuación, se presentan los principales resultados de este trabajo con respecto a la síntesis de nanocompuestos de ferritas y sus propiedades fotocatalíticas. Junto a los resultados, se presenta la descripción de la información entregada para su posterior interpretación.

Las muestras sintetizadas hasta ahora corresponden a las siguientes, realizadas por el método de coprecipitación

### 5.1. Muestras obtenidas

*Tabla 5. Productos obtenidos.*

<b>Etiqueta</b>	<b>Precursores</b>	<b>pH</b>	<b>Tratamiento térmico</b>
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Cloruro de hierro (III) Cloruro de hierro (II) dihidrato	13	600 [°C] por 2 [h] con rampa de temperatura (10 [°C/min])
ZnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Nitrato de hierro (III) nonahidrato Nitrato de Zinc (II) hexahidrato	13	600 [°C] por 2 [h] con rampa de temperatura (10 [°C/min])
CuFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Nitrato de hierro (III) nonahidrato Nitrato de Cobre (II) trihidrato	13	600 [°C] por 2 [h] con rampa de temperatura (10 [°C/min])
MnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Nitrato de hierro (III) Nitrato de manganeso tetrahidrato	13	600 [°C] por 2 [h] con rampa de temperatura (10 [°C/min])
NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Nitrato de hierro (III) Nitrato de níquel	13	600 [°C] por 2 [h] con rampa de temperatura (10 [°C/min])
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /TiO <sub>2</sub>	Cloruro de hierro (II) Cloruro de hierro (III) Dióxido de titanio (P25)	12	400 [°C] por 2 [h] con rampa de temperatura (10 [°C/min])
CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> /TiO <sub>2</sub>	Nitrato de Cobalto (II) Nitrato de hierro (III) nonahidrato Dióxido de titanio (P25)	12	400 [°C] por 2 [h] con rampa de temperatura (10 [°C/min])

NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> /TiO <sub>2</sub>	Nitrato de níquel (II) hexahidrato Nitrato de hierro (III) nonahidrato Dióxido de titanio (P25)	12	400 [°C] por 2 [h] con rampa de temperatura (10 [°C/min])
CuFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> /TiO <sub>2</sub>	Nitrato de cobre (II) trihidrato Nitrato de hierro (III) nonahidrato Dióxido de titanio (P25)	12	400 [°C] por 2 [h] con rampa de temperatura (10 [°C/min])
MnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> /TiO <sub>2</sub>	Nitrato de manganeso tetrahidrato Nitrato de hierro (III) nonahidrato Dióxido de titanio (P25)	12	400 [°C] por 2 [h] con rampa de temperatura (10 [°C/min])
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /TiO <sub>2</sub>	Cloruro de hierro (II) Cloruro de hierro (III) Dióxido de titanio (P25)	12	400 [°C] por 2 [h] con rampa de temperatura (10 [°C/min])

## 5.2. Comportamiento magnético

Para describir el comportamiento magnético de las muestras sintetizadas se hace la prueba con un imán comercial de neodimio recubierto en plástico de 30 [mm] x 10 [mm] con una intensidad de campo de 5.000 [G]. Con ello se prueba cualitativamente la respuesta de los nanomateriales a la presencia de un campo magnético externo.

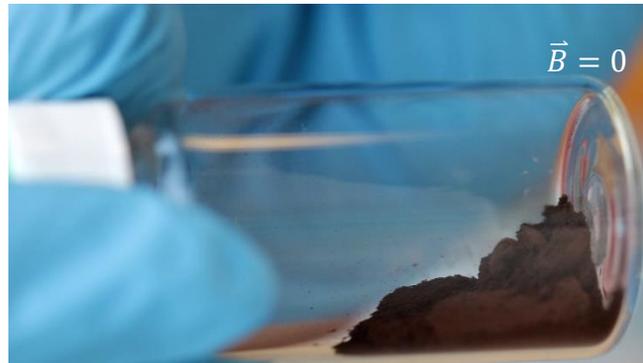


Figura 22. Nanocompósito de  $Fe_3O_4/TiO_2$  en ausencia de campo magnético.

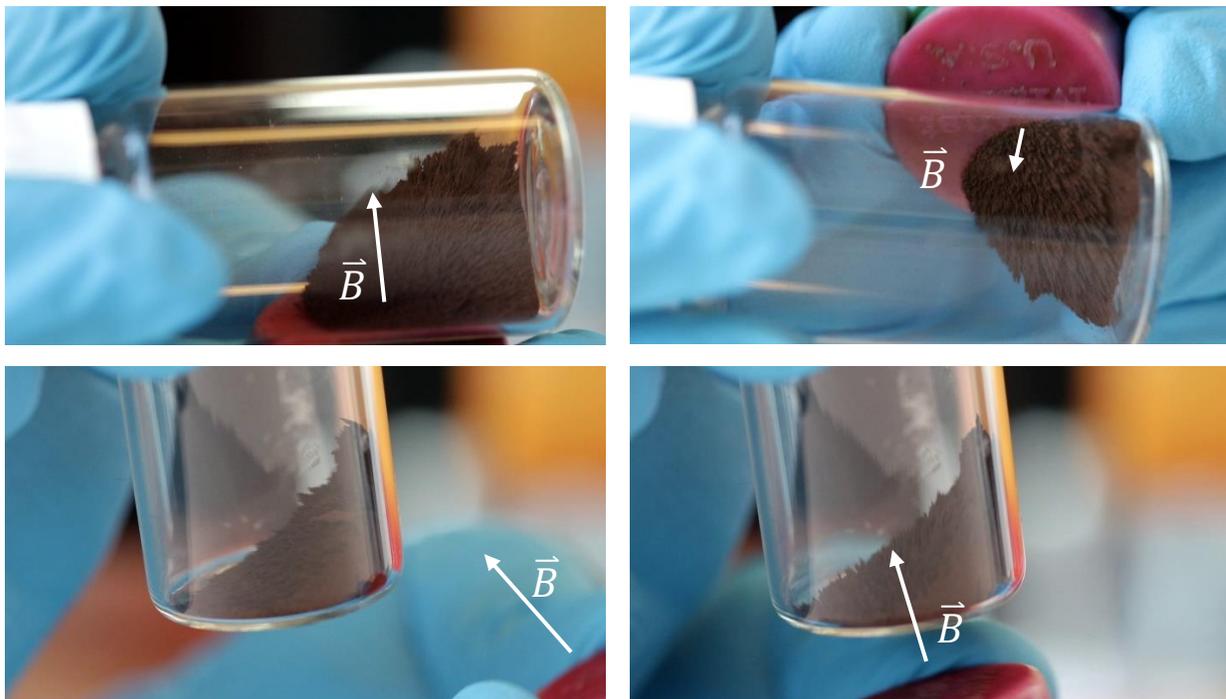


Figura 23. Secuencia de distintas direcciones del campo magnético para una muestra de  $Fe_3O_4/TiO_2$ .



Figura 24. Acercamiento de  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$  en presencia de campo magnético.

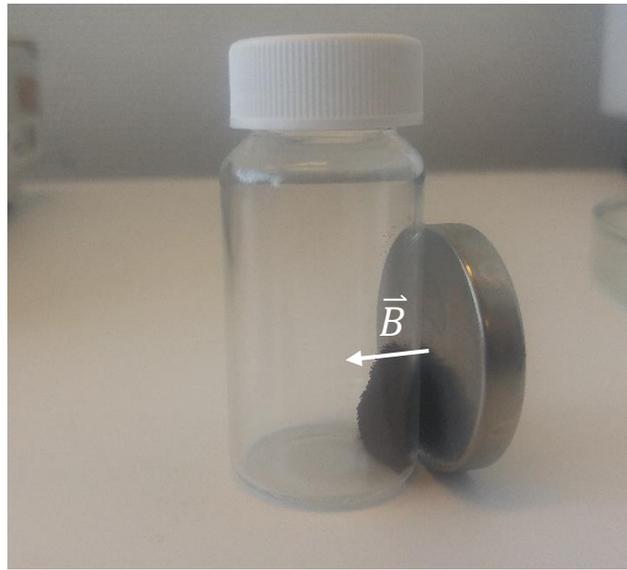


Figura 25. Respuesta de ferrita  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  ante la presencia de campo magnético.

Cabe destacar que el comportamiento señalado para  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$  y  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  es análogo para todas las muestras sintetizadas, con excepción del  $\text{TiO}_2$  producido mediante el método sol-gel, que no presenta respuesta magnética apreciable.

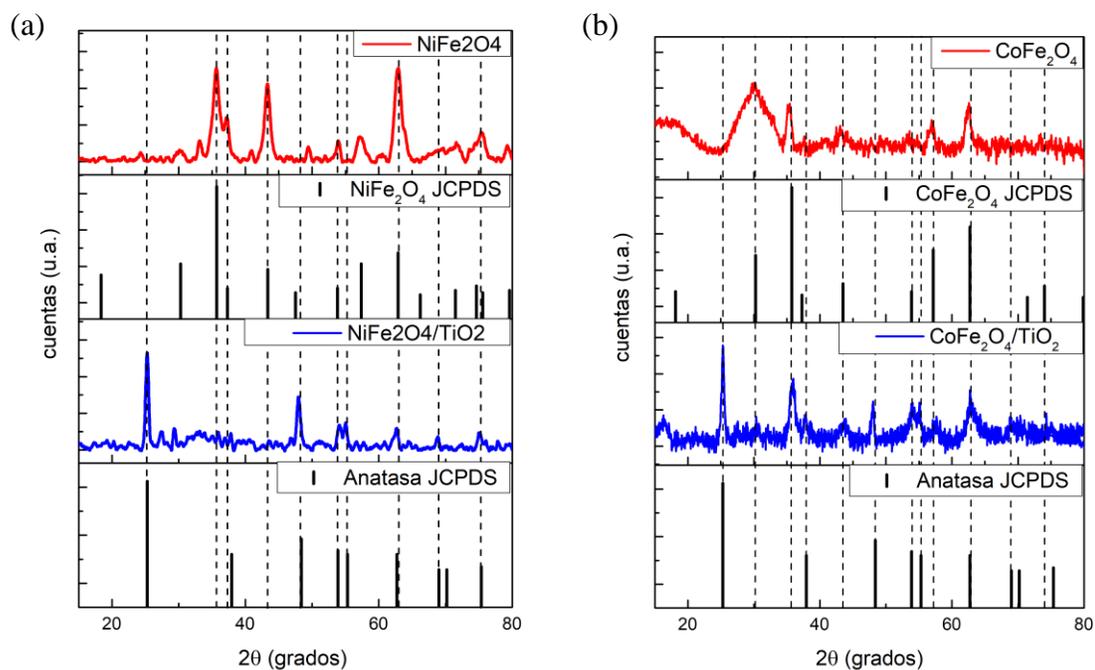
Las muestras señaladas ( $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$ ,  $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$ ,  $\text{MnFe}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$ ) presentan su comportamiento magnético una vez calcinadas a  $400[^\circ\text{C}]$  por 2 [h]. Mientras que  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  y  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$  presentan este comportamiento una vez secados a  $80[^\circ\text{C}]$  antes y después de la calcinación a  $400[^\circ\text{C}]$ .

En primer lugar, cabe destacar que todas las ferritas sintetizadas muestran un claro comportamiento magnético al ser expuestas a un campo magnético externo (imán de neodimio), que, de acuerdo con la teoría, dependiendo del tipo de solapamiento de los orbitales al interior de la estructura de espinela, se puede tratar de superparamagnetismo o de ferrimagnetismo. La diferencia radica en la presencia de un campo remanente posterior a la realización de un ciclo completo de histéresis magnética midiendo la susceptibilidad del material ante un campo externo. Estudios más concluyentes pueden ser realizados por medio de una magnetometría vibratoria simple, para analizar la histéresis del material y determinar con ello el comportamiento paramagnético dependiente del radio y el momento magnético del material.

### 5.3. Caracterización de las muestras

#### 5.3.1. Difracción de rayos X

Se presentan a continuación los gráficos de difracción de rayos X en polvo para las diferentes muestras de ferritas y su respectivo nanocompósito, con la asignación de la base de datos JCPDS. Además, las representaciones de base de datos JCPDS de las dos fases más comunes del dióxido de titanio Anatasa y Rutilo, que son las que componen la titania comercial P25 Degussa.



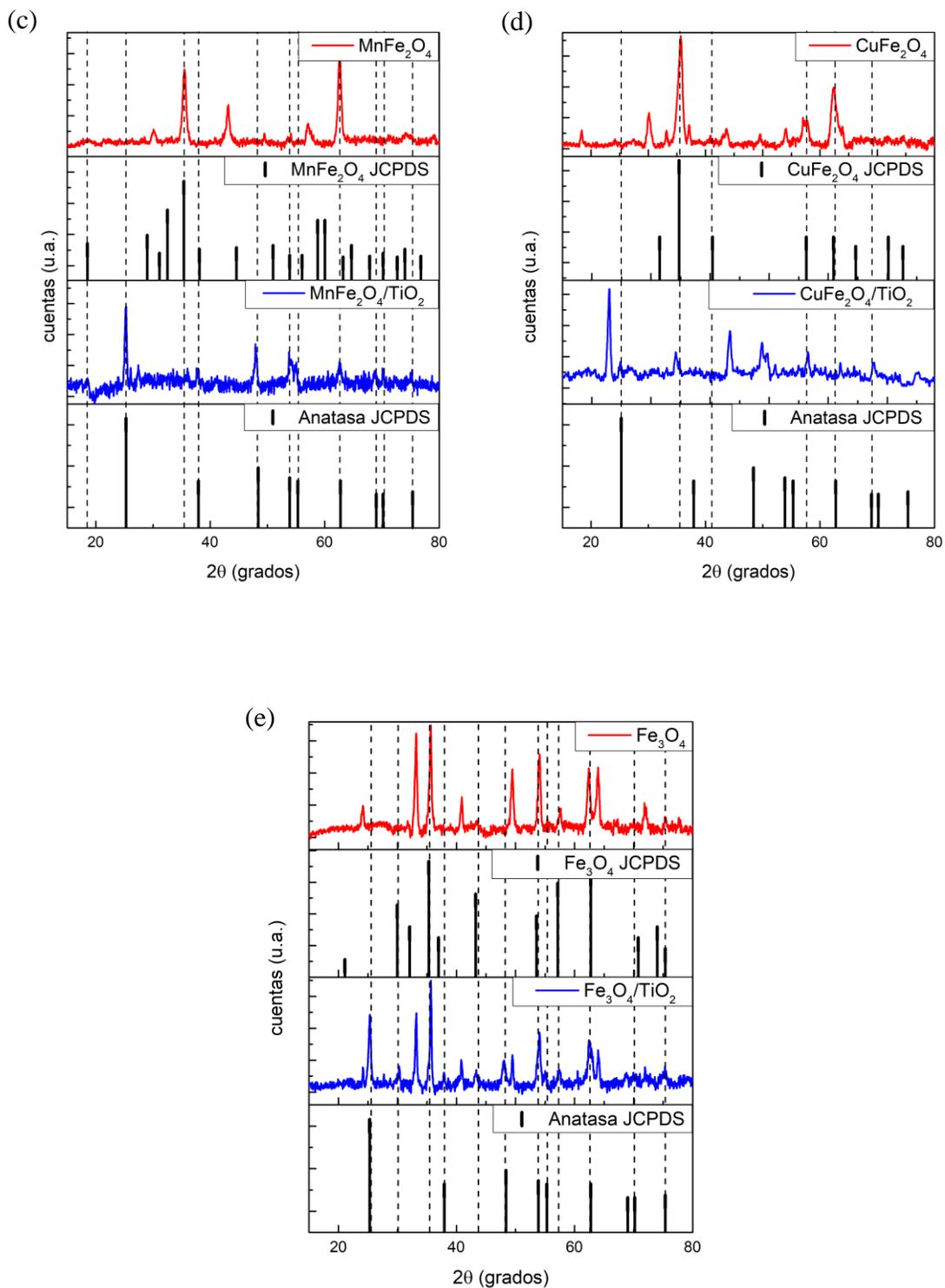


Figura 26. Difractogramas para las distintas ferritas sintetizadas con su respectivo nanocompósito y los difractogramas de las referencias. (a) NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (b) CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (c) MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (d) CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (e) Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.

En cada gráfico es posible comparar los diferentes picos de difracción tanto para las muestras de ferrita como los nanocompósitos de ferrita y titanía.

De acuerdo con los gráficos anteriormente presentados, el método de coprecipitación, secado y calcinado para cada ferrita permite obtener una estructura cuyos picos principales coinciden con los picos provenientes de la referencia en la base de datos PDF-2 y PDF-4, que concentran un repositorio con una amplia cantidad de compuestos cuyas difracciones se encuentran reportadas. En la Tabla 6 es posible observar la asignación de diferentes picos de difracción para cada ferrita individual, donde se asocian las bandas de difracción principales (de mayor intensidad) contrastadas con los datos experimentales. Con esto, es posible suponer la formación exitosa de la fase de ferrita buscada en cada caso.

Tabla 6. Asignación de picos de difracción para las muestras de ferrita con referencia a las bases de datos JCPDS.

Muestra	[1]		[2]		[3]		[4]		[5]	
	2θ	(hkl)								
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	37,1	(222)	57,17	(511)	62,73	(440)	70,79	(620)	-	
CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	30,27	(220)	35,74	(311)	43,47	(400)	57,17	(511)	62,73	(440)
CuFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	35,6	(311)	37,17	(222)	43,04	(400)	57,05	(511)	62,78	(440)
MnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	31,14	(200)	36,19	(211)	44,60	(220)	56,03	(303)	63,20	(116)
NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	30,27	(220)	35,74	(311)	43,47	(400)	57,56	(511)	62,73	(440)

Se puede notar de igual forma que la estructura de espinela presente permite asociar diferentes ángulos de difracción a los picos principales en varios de los valores reportados. Eso hace que se presenten ángulos de difracción comunes en ferritas de diferente composición debido a que la disposición atómica es la misma, con la diferencia en que los tamaños de átomos y las distorsiones en la celda cristalina resultan en un corrimiento de algunas bandas.

En el caso de los nanocompuestos AFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub> algunos picos desaparecen o cambian su intensidad, además de tener un leve corrimiento en algunos casos. A pesar de ello, los picos de mayor intensidad y relevancia se mantienen, sugiriendo que las fases de ferrita no se han visto alteradas en su estructura.

En las tablas

Tabla 7 y Tabla 8 se puede apreciar la asignación para cada banda con sus índices de Miller en la tipología (hkl) correspondientes, comparándolas con la base de datos JCPDS para la fase de ferrita y la fase de titania, respectivamente.

Tabla 7. Asignación de picos de difracción para las muestras de ferrita/titania con referencia a las bases de datos JCPDS, comparadas con su fase de ferrita.

<i>Muestra</i>	[1]		[2]		[3]		[4]		[5]	
	2θ	(hkl)								
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /TiO <sub>2</sub>	37,1	(222)	53,55	(422)	57,17	(511)	62,73	(440)	74,00	(533)
CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> /TiO <sub>2</sub>	35,74	(311)	43,47	(400)	53,89	(442)	57,17	(511)	62,73	(440)
CuFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> /TiO <sub>2</sub>	37,17	(222)	43,04	(400)	57,05	(511)	62,78	(440)	-	
MnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> /TiO <sub>2</sub>	38,10	(004)	53,90	(312)	56,03	(303)	63,20	(116)	64,68	(114)
NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> /TiO <sub>2</sub>	30,27	(220)	47,31	(331)	57,56	(511)	62,73	(440)	74,68	(553)

A pesar de lo anterior, es posible notar cambios importantes en particular en la estructura de ferrita de CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub>, ya que en este caso varios de los picos sufren un corrimiento de ángulo de carácter leve. Por otro lado, en el caso de MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub> si bien los picos asignados corresponden a la referencia, el cambio de estos desde la ferrita hasta el nanocompuesto sugiere que la estructura es fuertemente modificada por la presencia del TiO<sub>2</sub> al momento de realizar la calcinación, o bien, de que la fase de ferrita podría haberse modificado en su estructura al ser calcinada en presencia de TiO<sub>2</sub> P25.

Tabla 8. Asignación de picos de difracción para las muestras de ferrita/titania con referencia a las bases de datos JCPDS, comparadas con su fase de anatasa.

<i>Muestra</i>	[1]		[2]		[3]		[4]		[5]	
	2θ	(hkl)								
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /TiO <sub>2</sub>	25,28	(101)	37,93	(103)	48,38	(200)	55,30	-	62,73	(213)
CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> /TiO <sub>2</sub>	25,28	(101)	37,93	(103)	48,38	(200)	55,30	-	-	
CuFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> /TiO <sub>2</sub>	25,28	(101)	37,93	(103)	48,38	(200)	55,30	-	62,73	(213)
MnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> /TiO <sub>2</sub>	25,28	(101)	37,93	(103)	48,38	(200)	55,30	-	62,73	(213)
NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> /TiO <sub>2</sub>	25,28	(101)	48,38	(200)	55,30	-	62,73	(213)	75,37	(107)

### 5.3.2. Espectroscopía UV de Reflectancia Difusa (DRS)

En esta sección se presentan los resultados de la espectroscopía UV de Reflectancia difusa procesados en el gráfico Tauc, calculado según la metodología presentada en la sección 0. En cada gráfico se representa el rango de una especie en energías que comprenden un valor de 1,55 a 4,1 [eV]. Esta energía representa longitudes de onda entregadas por el equipo de UV Vis-RS en el rango de 300 a 800 [nm], transformados según la relación

$$E \text{ (eV)} = \frac{1240}{\lambda} \quad (37)$$

Donde  $\lambda$  es la longitud de onda en [nm].

Posteriormente, ya con los datos graficados correctamente, se busca alguna zona de ascenso o descenso de la función Kubelka-Munk en la que los datos se comporten linealmente. Este rango de datos es extrapolado al neutro de la ordenada para encontrar la energía. Esta extrapolación se realiza a partir de una flecha de color negro y el valor se encuentra rotulado.

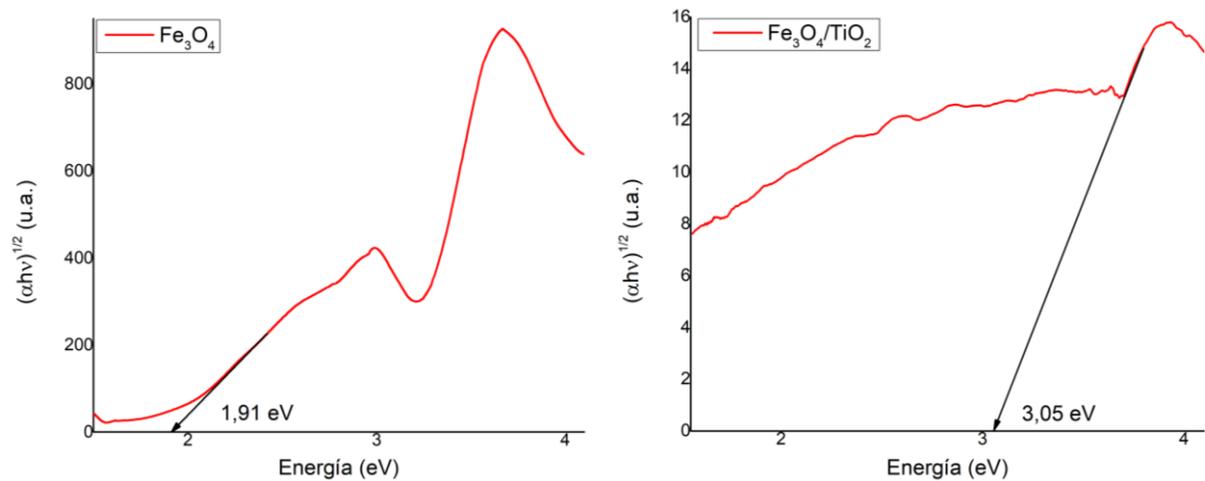


Figura 27. Espectroscopía UV de reflectancia difusa para (a) Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (b) nanocompósito Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub>

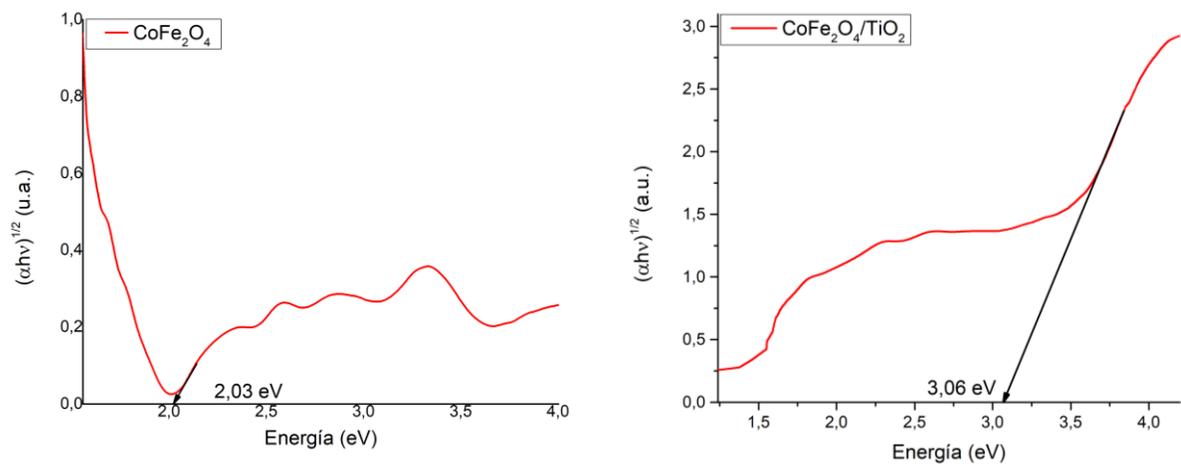


Figura 28. Espectroscopía UV de reflectancia difusa para (a)  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  (b) nanocompuesto  $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$ .

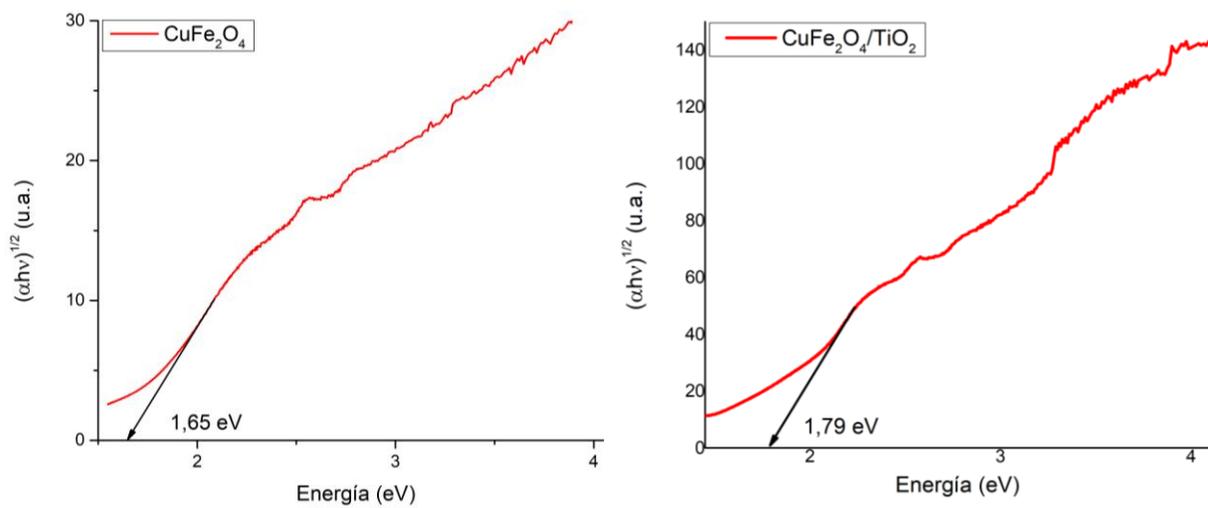


Figura 29. Espectroscopía UV de reflectancia difusa para (a)  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  (b) nanocompuesto  $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$ .

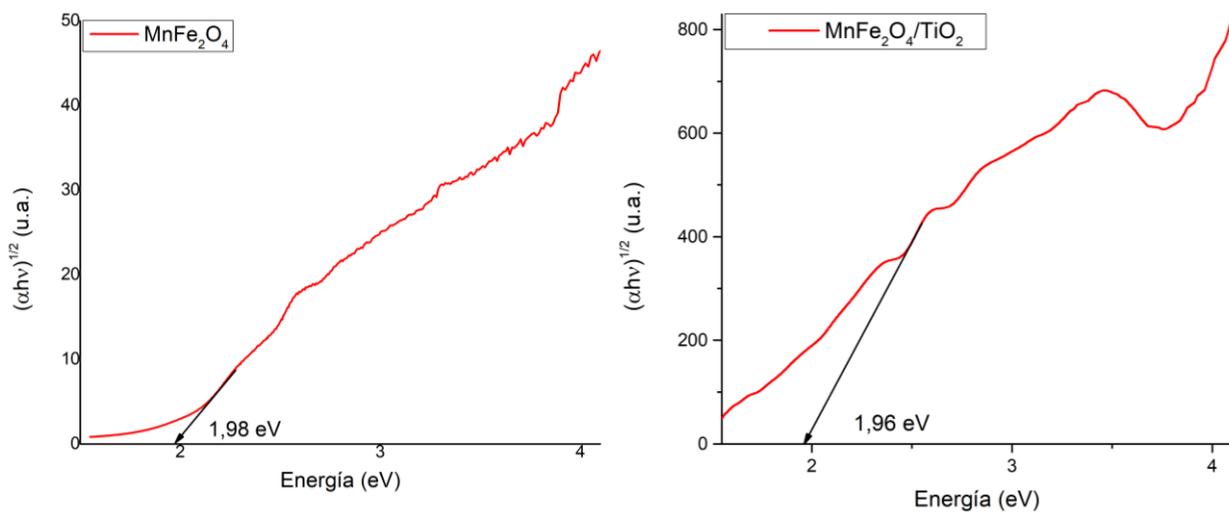


Figura 30. Espectroscopía UV de reflectancia difusa para (a)  $MnFe_2O_4$  (b) nanocompuesto  $MnFe_2O_4/TiO_2$ .

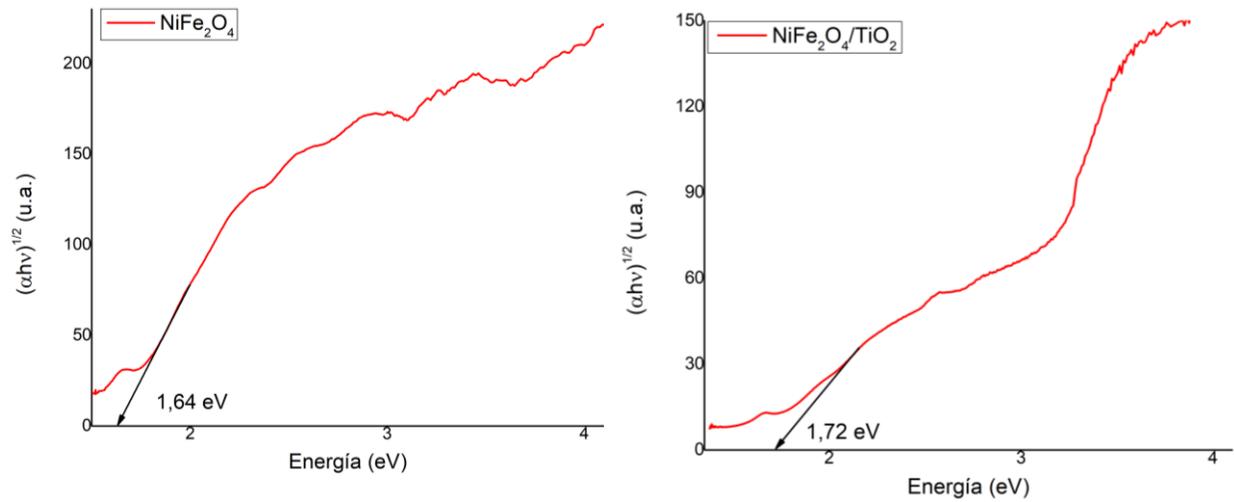


Figura 31. Espectroscopía UV de reflectancia difusa para (a)  $NiFe_2O_4$  (b) nanocompuesto  $NiFe_2O_4/TiO_2$ .

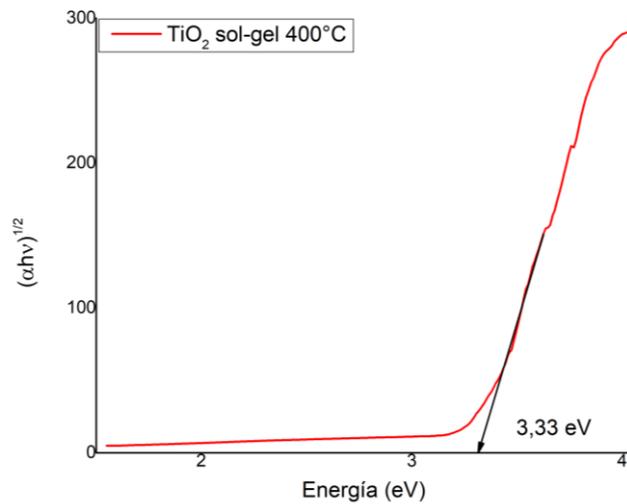


Figura 32. Espectroscopía UV de reflectancia difusa para  $TiO_2$  sintetizado mediante el método sol-gel.

A partir de los gráficos de Tauc anteriormente presentados en la sección 5.3.2, se determinan todas las energías de transición de la banda prohibida. Estas son tabuladas en la siguiente tabla

Tabla 9. Band-gap calculados para las muestras sintetizadas, mediante el método gráfico de Tauc.

<b>Especie</b>	<b>Band-gap calculado [eV]</b>	<b>Especie</b>	<b>Band-gap calculado [eV]</b>
<b>CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub></b>	1,65	CuFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> /TiO <sub>2</sub>	1,79
<b>MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub></b>	1,98	MnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> /TiO <sub>2</sub>	1,96
<b>CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub></b>	2,03	CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> /TiO <sub>2</sub>	3,05
<b>Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub></b>	1,91	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /TiO <sub>2</sub>	3,05
<b>NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub></b>	1,64	NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> /TiO <sub>2</sub>	1,72
<b>TiO<sub>2</sub> sol-gel</b>	3,33		

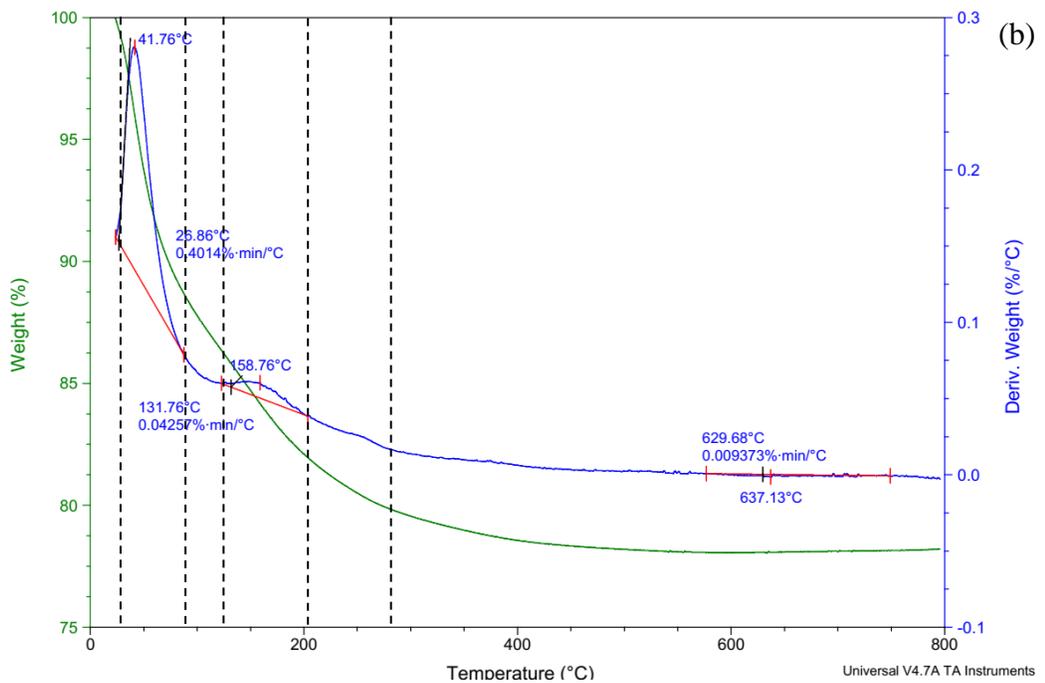
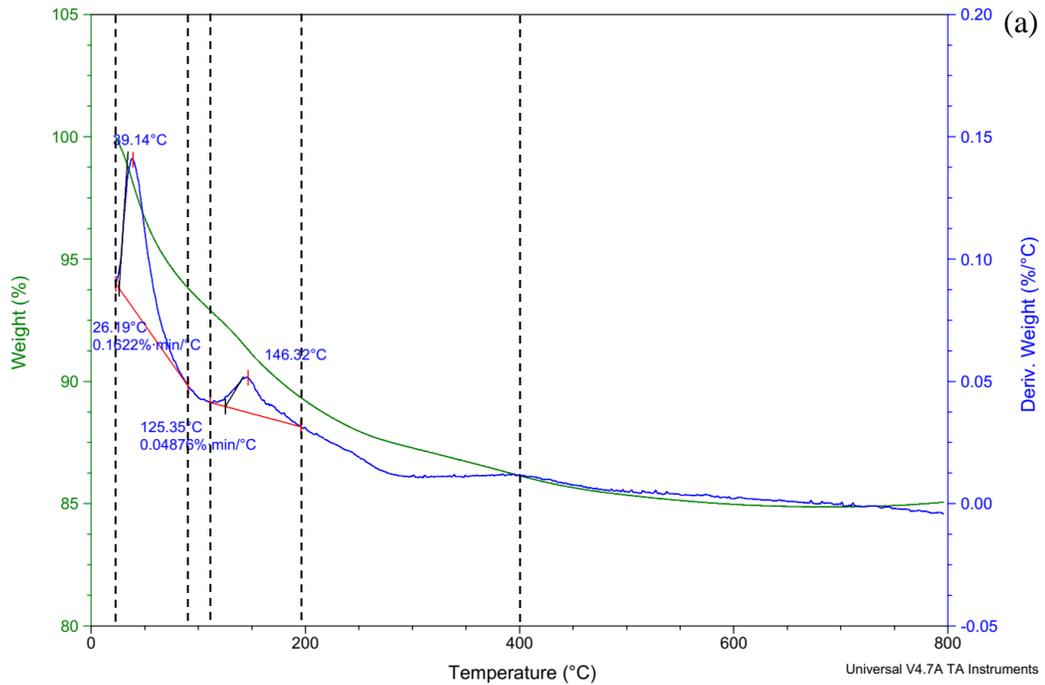
En los resultados de UV-Vis DR se nota una tendencia en que las ferritas alcanzan rangos de 1,64 a 2,03 eV para su *band-gap*, mientras que, como parámetro, la titania sintetizada mediante el método sol-gel, que es activa al rango UV utilizado, muestra un valor de 3,33 eV. Por su parte, los nanocompuestos de ferrita/TiO<sub>2</sub> presentan resultados similares para sus valores calculados, con excepción de los producidos a partir las ferritas de hierro y cobre, que presentan valores que se acercan a la titania, tomando valores de 3,05 [eV] para ambos nanocompuestos.

Estos resultados de *band-gap* están relacionados con la actividad fotocatalítica mostrada en la sección 5.4, en la que se puede observar cómo los valores de energía de transición de la banda prohibida cercanos al valor de TiO<sub>2</sub>, que también, son los valores cercanos al rango de luz UV, son los que muestran actividad frente a una radiación lumínica de estas características.

El resto de los valores de *band-gap* son cercanos a los rangos de luz visible, lo que sugiere que la activación del semiconductor se puede realizar con fuentes lumínicas cuya emisión se encuentre en el rango del visible.

### 5.3.3. Análisis termogravimétrico (TGA) y análisis térmico diferencial (DTA)

Las siguientes imágenes agrupan los resultados para el Análisis Termogravimétrico, que consiste en la medición del peso y el diferencial de peso para distintas muestras de ferritas desde temperatura ambiente. Los cambios en la curva de DTA permiten observar cambios de masa en la muestra en función de los cambios ya sea de la cantidad de humedad, como de cambios de fase en la estructura.



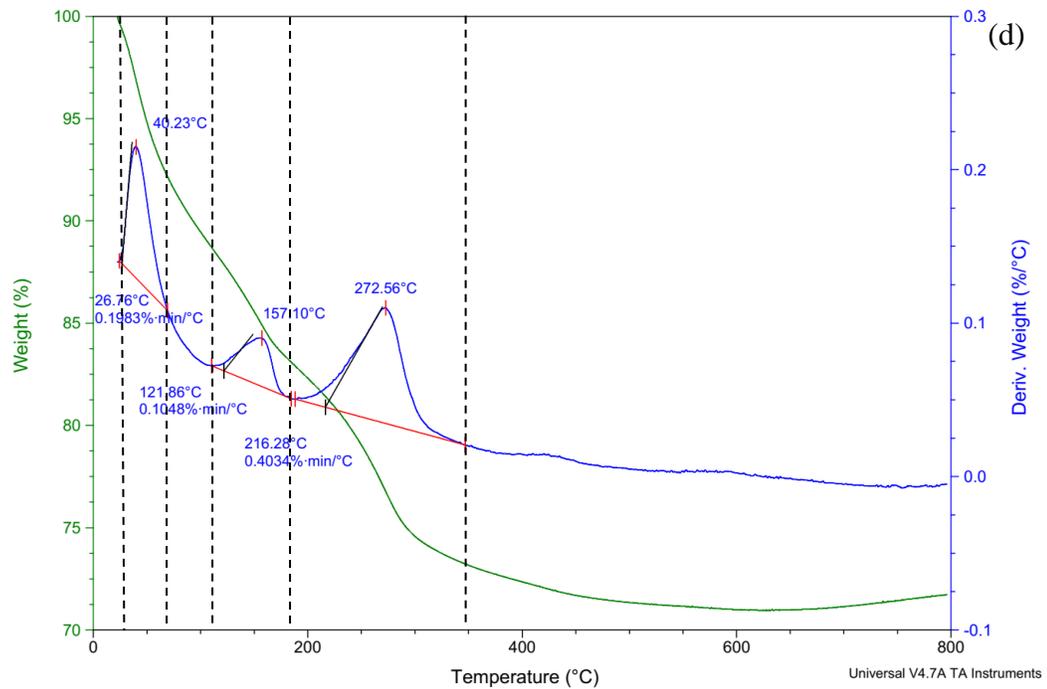
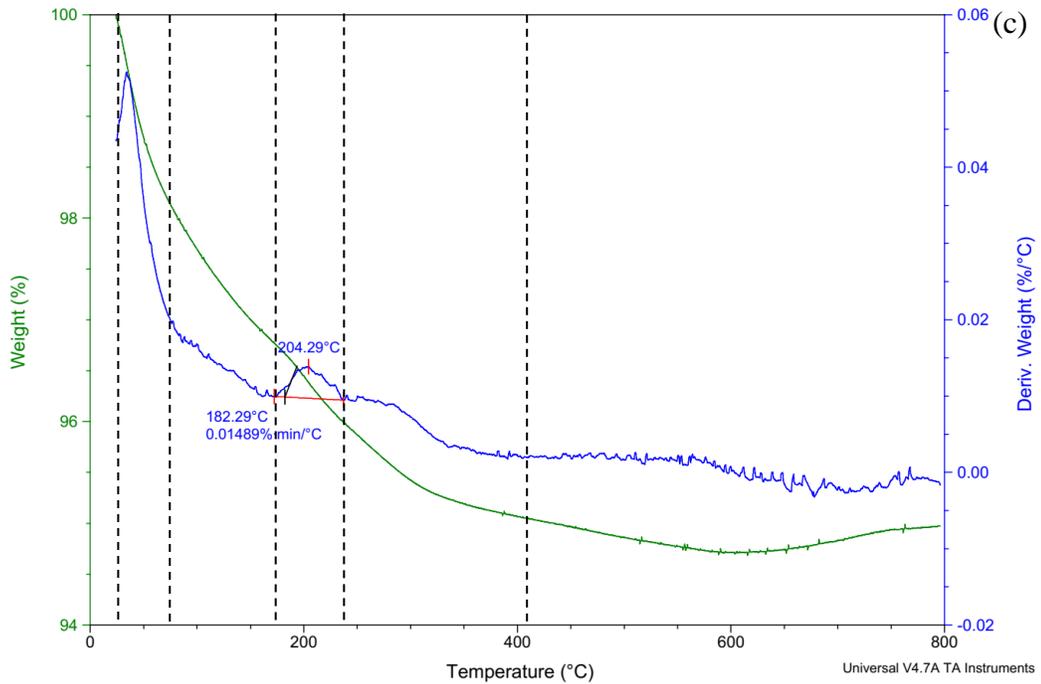


Figura 33. TGA para (a)  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  (b)  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  (c)  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (d)  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ .

El análisis termogravimétrico o TGA se realiza para determinar los cambios y transiciones de fase en las estructuras de ferrita sintetizadas. En los gráficos presentados en la Figura 33 se demarcan mediante líneas punteadas las zonas donde se producen cambios significativos de pérdida de masa a medida que se produce el aumento de la temperatura.

En la primera zona, comprendida entre los primeros 50-150[°C], se produce la desorción del agua presente en la superficie de las nanopartículas de ferrita [74].

Posteriormente, entre los 150 a 380[°C] se produce la eliminación de los grupos OH presentes en la estructura de la espinela producto del ambiente básico en que fue sintetizada la ferrita. Esta eliminación se produce como deshidratación. Por otro lado, también se eliminan los NO<sub>x</sub> provenientes de los nitratos (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>) al interior de la estructura.

Por último, en el rango final de temperaturas cercano y posterior a los 400[°C] ocurren cambios lentos debido al cambio de fase debido a la formación de la espinela y la cristalización de esta [75].

Cabe destacar que la síntesis de ferrita Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> fue realizada con cloruros de hierro (II) y (III) en lugar de nitratos, lo que cambia en este caso la forma de la curva en el momento de la eliminación de los aniones.

### 5.3.4. Microscopía electrónica de transmisión

A continuación, se presentan las imágenes de microscopía electrónica de transmisión obtenidas para la ferrita de hierro ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) y ferrita de cobalto ( $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ) a modo de comparación con el conjunto de nanocompuestos ( $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ ,  $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$ ,  $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$ ,  $\text{MnFe}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$ ,  $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$ ).

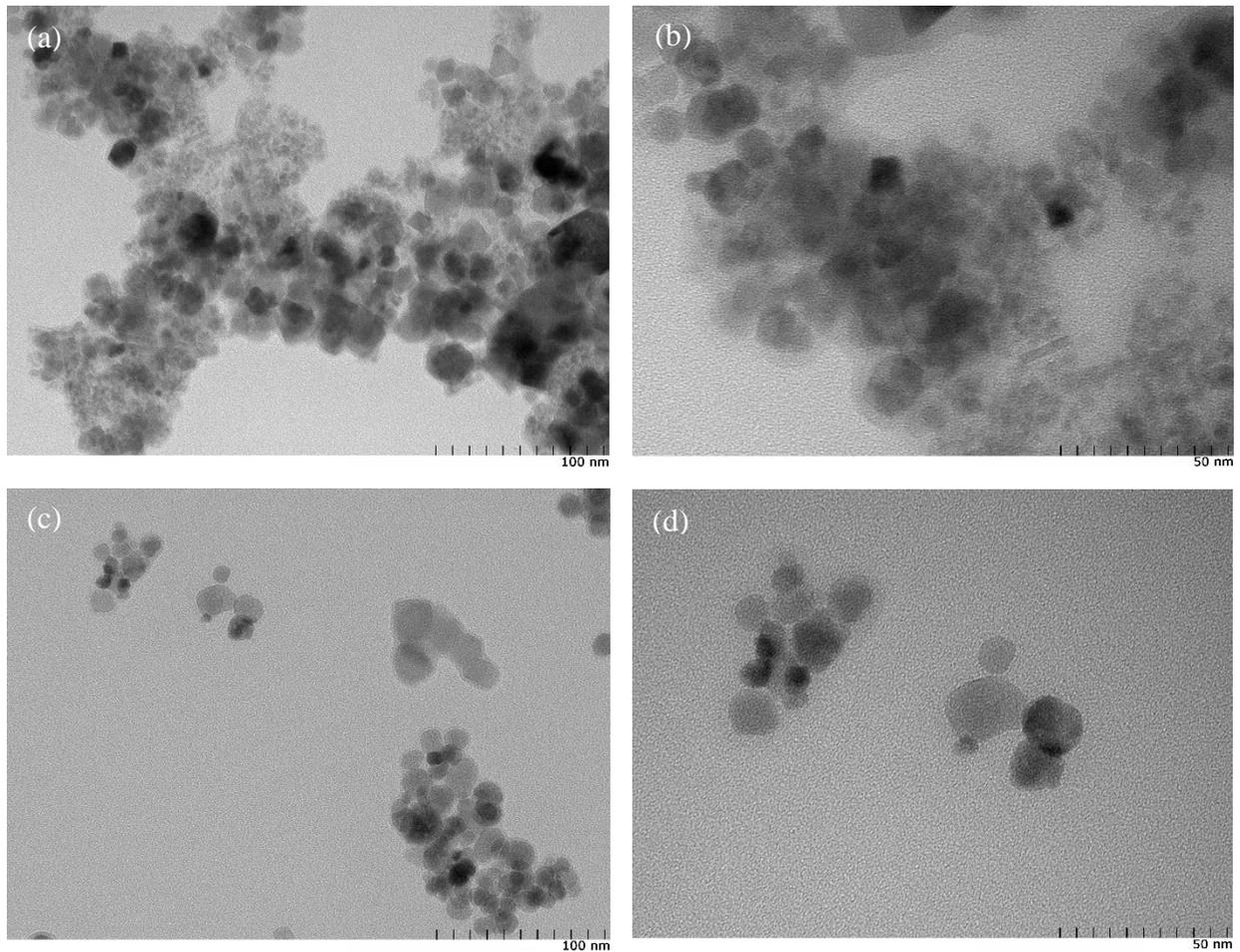


Figura 34. Distintas magnificaciones TEM para (a) y (b)  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , (c) y (d)  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ .

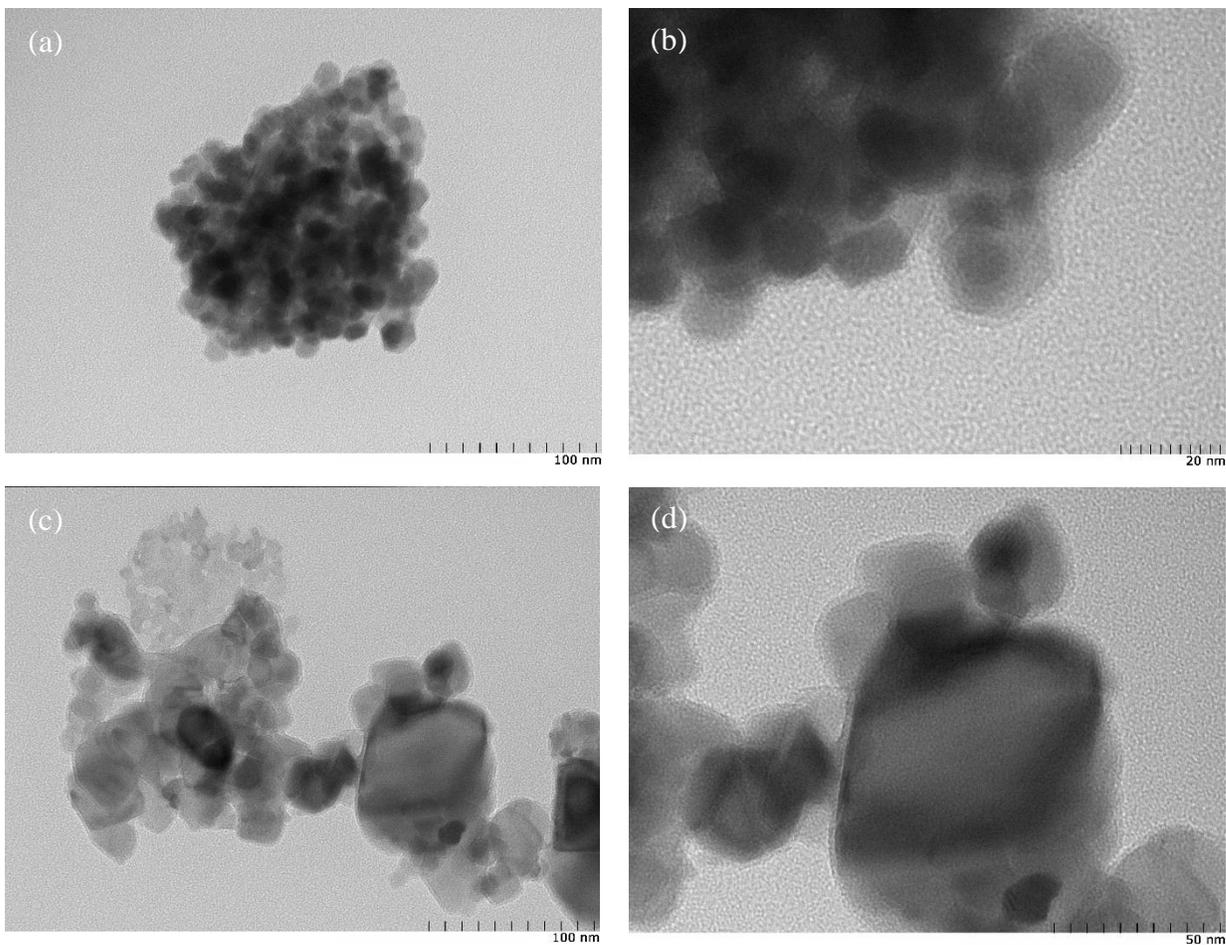


Figura 35. Distintas magnificaciones TEM para (a) y (b)  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ , (c) y (d)  $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$ .

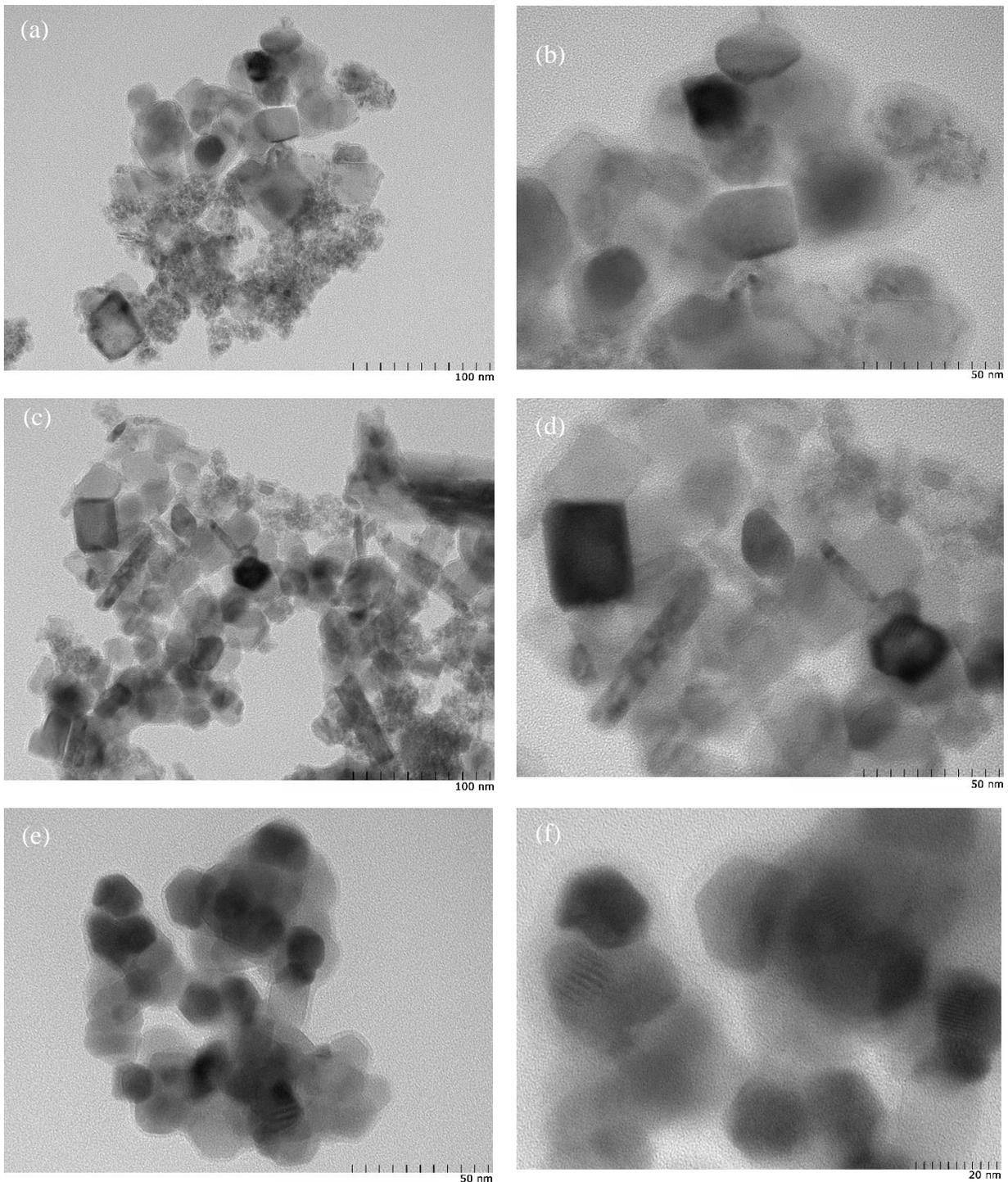


Figura 36. Distintas magnificaciones TEM para (a) y (b)  $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$ , (c) y (d)  $\text{MnFe}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$ , (e) y (f)  $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$ .

Es posible notar en todos los casos la presencia de nanopartículas con diferentes morfologías dependiendo de la composición, las que tienen una alta tendencia a la agregación.

Las partículas sintetizadas presentan distintos tamaños de partículas con una morfología esférica [75], como se ha reportado con respecto a la síntesis de nanopartículas de ferrita.

Para las muestras (a) y (b) en la Figura 34 y Figura 35, se puede observar un cúmulo de partículas de tamaño reducido, lo que sugiere que las nanopartículas de ferrita en dispersión, cuando no son solubles, tienen una alta aglomeración.

En las figuras Figura 34, Figura 35 y Figura 36, para el caso de los nanocompuestos, se observa que estos poseen una menor tendencia de aglomeración entre nanopartículas. Por otro lado, el tamaño relativo de estas es mayor, donde se puede notar en varias de ellas un núcleo oscuro de mayor densidad rodeado por una superficie gris. En la imagen microscópica, esta diferencia en el contraste se podría deber principalmente a que se presenta un interior conformado por óxido de hierro de mayor densidad y una superficie exterior o recubrimiento de  $\text{TiO}_2$ , produciendo un posible encapsulamiento de las nanopartículas [76][77].

## 5.4. Ensayos fotocatalíticos

Posterior a la síntesis de las ferritas, se sigue la metodología descrita en la sección 4.4 para cada una de las ferritas. Esto es utilizando, como se describe, una solución de 10 [mg/L] de anaranjado de metilo como la tinta a mineralizar. A 100 [mL] de dicha solución de anaranjado de metilo le son agregados 100 [mg] del nanocompósito deseado para la degradación. Esta reacción se realiza durante 10 [h], tomando una muestra inicial luego de una dispersión mediante ultrasonido en condiciones de oscuridad, para posteriormente recibir radiación UV a 365 [nm]. Las muestras de 5 [mL] son tomadas cada 1 [h] con una pipeta. Estas muestras son centrifugadas y almacenadas en oscuridad hasta su posterior medición.

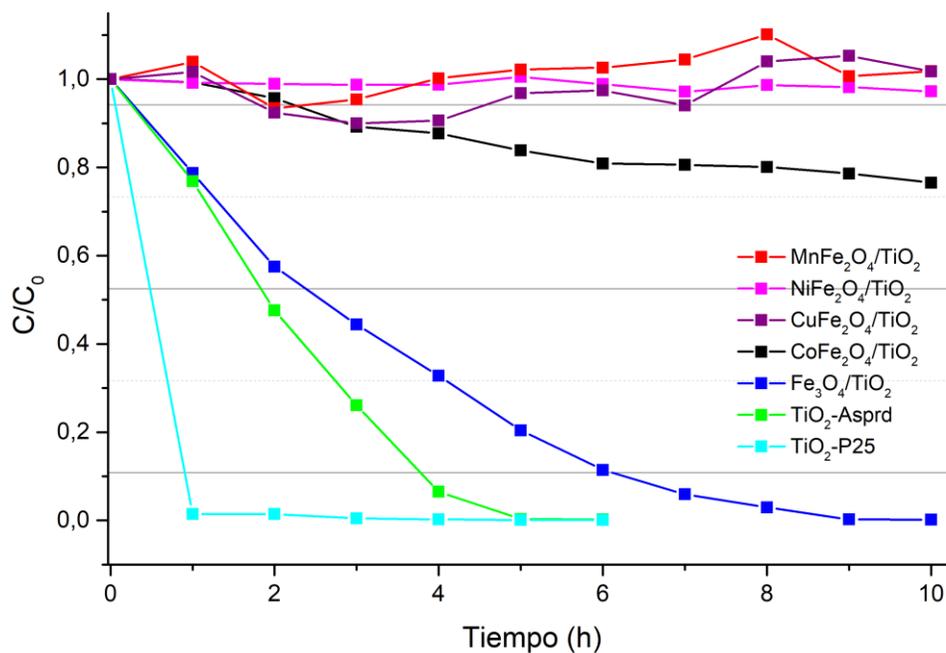


Figura 37. Gráfico comparativo de concentración en el tiempo.

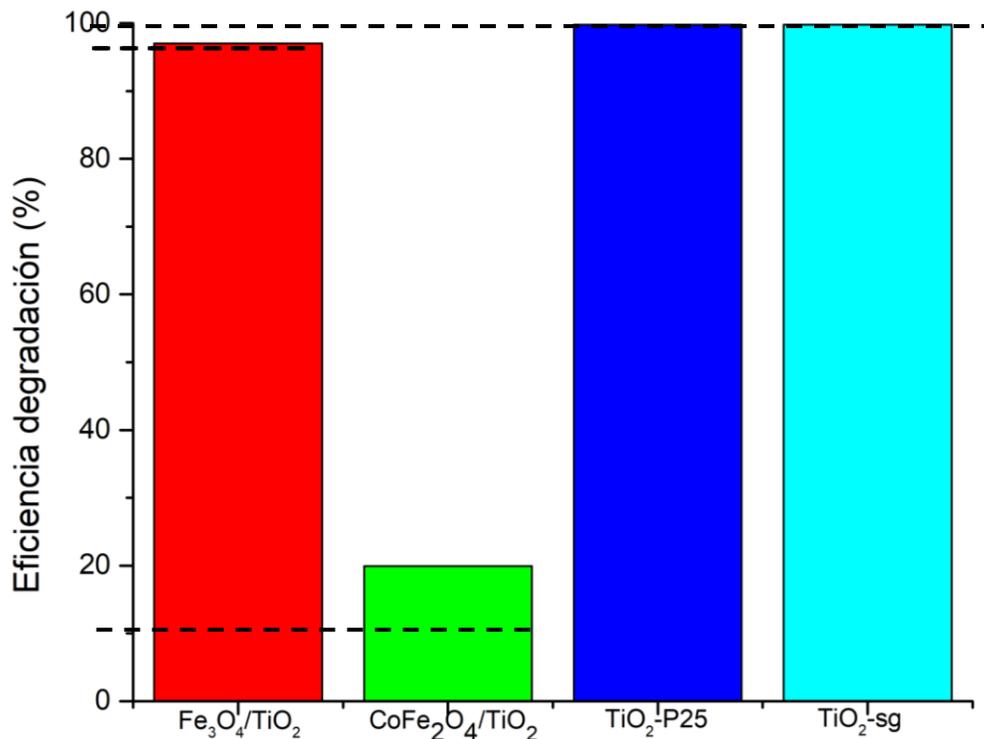


Figura 38. Eficiencia de degradación de MO.

Es posible observar en el gráfico que las especies que efectúan la degradación de la tinta a mineralizar son por un lado el dióxido de titanio comercial P25 Degussa, así como el sintetizado mediante el método sol-gel y, por otro lado, los nanocompuestos de hierro  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$  y  $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$ , ambos producidos a partir de  $\text{TiO}_2$  P25 Degussa. En el caso del  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$  el efecto sobre la concentración es claro, mientras que en el caso de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$  disminuye con una constante de velocidad de menor magnitud.

En el caso de los compósitos a partir de cobre, manganeso y níquel no se observa un cambio sostenido en el tiempo, y la concentración varía de acuerdo con los errores del instrumento de medida para el UV, además de posibles errores procedimentales al momento de separar el sólido de la solución, ya que, al momento de decantar el centrifugado, algunas partículas del sólido se encontraban suspendidas. Estas partículas pueden afectar la medida aumentando la absorbancia de la muestra al haber especies de color oscuro, las que absorben fuertemente la luz visible y ultravioleta emitidas por el láser-monocromador del equipo.

En la sección 5.4 se presentan los resultados para los ensayos fotocatalíticos de cada ferrita en un gráfico. A partir de la variabilidad y tendencia en las curvas de concentración relativa, se observa que los compósitos que presentan degradación corresponden a  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$  y  $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$ , además de la titania  $\text{TiO}_2\text{-P25}$  y  $\text{TiO}_2\text{-sol-gel}$ .

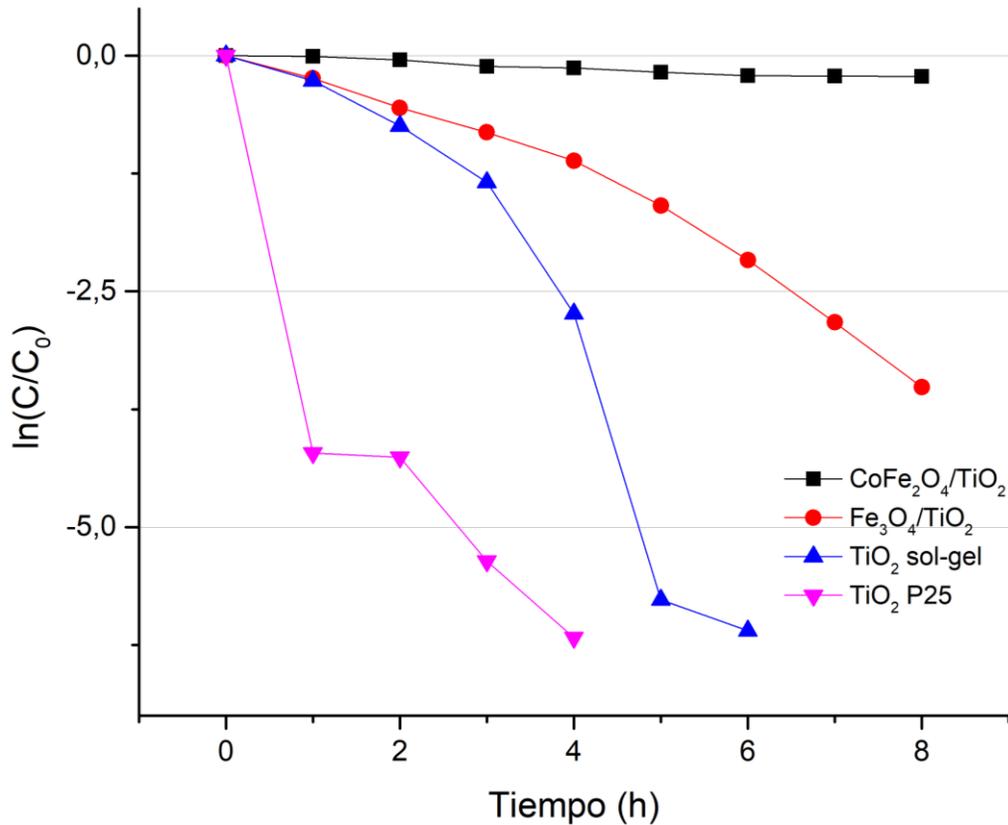


Figura 39. Gráfico que representa TiO<sub>2</sub> y nanocompuestos con degradación efectiva en la forma  $\ln(C/C_0)$  para el cálculo de la constante cinética.

A continuación, en la Tabla 10 se presentan las constantes cinéticas a partir de la consideración de una cinética de pseudoprimer orden, con la correlación del ajuste lineal para la curva  $\ln(C/C_0)$  que se muestra en la Figura 39. Para realizar el ajuste, se eliminan los últimos datos de la serie donde la concentración es constante o estos valores no aportan más información sobre el comportamiento. En particular, esto da como resultado una mejora en la correlación entre los resultados según el modelo.

A partir de estos resultados, es notorio que el producto comercial, TiO<sub>2</sub>-P25 Degussa muestra los mejores resultados de degradación de tintas. Sin embargo, la titania producida con el método sol-gel presenta también resultados de alta eficiencia de mineralización. Ambos compuestos logran su ciclo de degradación en un período de 5 [h].

Tabla 10. Constante cinética y ajuste lineal de la curva de degradación.

	Eficiencia (%)	$k_{app}$ (1/h)	$R^2$
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /TiO <sub>2</sub>	97,03	0,378	0,977
CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> /TiO <sub>2</sub>	19,9	0,0314	0,985
TiO <sub>2</sub> -sol-gel	99,78	0,9033	0,922
TiO <sub>2</sub> -P25	99,79	1,741	0,929

## 6. DISCUSIONES

En esta sección se contrastan los resultados presentados en la sección anterior con respecto a los elementos del marco teórico y los resultados esperados, en miras a la conclusión sobre los objetivos del trabajo.

Observando los resultados obtenidos para el comportamiento magnético de las muestras junto con el análisis de las fases formadas mediante la difracción de rayos X, es posible suponer que se sintetiza exitosamente las fases de espinela para la ferrita y la mantención de la fase de anatasa para la titania, las que en conjunto conforman un nanocompósito que no contiene nuevas fases, sino que consiste en un arreglo de las dos anteriores mediante la conjunción de las nanopartículas. Sin embargo, para la determinación definitiva de estas propiedades magnéticas es necesario complementar el análisis estudiando la curva de histéresis de los materiales sintetizados, ya que esta puede dar cuenta de si son ferrimagnéticos o superparamagnéticos, lo que puede verse afectado principalmente por el método de síntesis de ferritas.

Sumado a lo anterior, otro indicio de que la fase formada durante la síntesis de coprecipitación y posterior calcinación es la información obtenida mediante el análisis TGA-DTA, en la que se muestra claramente como a medida que aumenta la temperatura por sobre la utilizada para la calcinación de las muestras sintetizadas, no existe un cambio significativo en la masa, ya que los cambios previos estaban referidos a las pérdidas de nitratos, aguas e hidróxidos remanentes en la estructura, para la formación de la fase de ferrita por sobre los 400[°C]. Esta evidencia se puede relacionar debido a que la forma del gráfico representa una curva TGA de *tipo E*, correspondiente a una descomposición multietapa de los hidróxidos formados a pH básico en la síntesis de coprecipitación [55]. Este análisis de comportamiento debe ser complementado contrastando con la curva TGA-DTA de nanocompósitos y de titania P25 para confirmar la estabilidad de las fases.

Con respecto a los resultados de la microscopía electrónica de transmisión, se evidencia una diferencia entre la síntesis de ferritas con la de nanocompósitos, dado que los grados de aglomeración y los tamaños relativo de partículas son considerablemente distintos.

Adicionalmente, se destaca la diferencia de contraste en el caso de los nanocompósitos donde se puede atribuir un centro de mayor densidad electrónica (más oscuro) con un borde de partícula más tenue. Esta diferencia de contraste puede deberse a que las nanopartículas se constan de estructuras ancladas entre la titania y ferrita.

Sin embargo, al comparar la morfología de las nanopartículas entre ferrita pura y los nanocompósito titania-ferrita, se puede sugerir que las partículas de menor tamaño dispersas con una zona de menor densidad corresponde a la titania rodeando a la ferrita (llamado arreglo *core-shell*) [78]. Estas dos opciones posibles son sugeridas dado que la estructura de la ferrita y de la titania no se ven alteradas según los resultados de la difracción de rayos X.

Por otro lado, considerando los resultados de UV-DRS es posible concluir con respecto a sus propiedades fotocatalíticas. En primer lugar, se observa claramente que las nanopartículas funcionales en el rango UV utilizado en el estudio corresponden con los resultados de método de Tauc, en los que  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$  presenta un *band-gap* de 3,05 [eV] muy similar al de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$  con un valor de 3,06 [eV], similar al valor reportado según la bibliografía de 3,2 [eV] para  $\text{TiO}_2$  anatasa.

Estos dos nanocompuestos son los que presentan resultados de degradación considerables en los ensayos fotocatalíticos, alcanzando una eficiencia del 97,03% en el caso de  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$  y 19,9% en el caso de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$  al cabo de 8 [h], según se presenta en la sección 5.4. De acuerdo con la literatura, estos materiales, desde el punto de vista de los semiconductores conforman una heterounión de tipo I y II respectivamente, dando cuenta de sus propiedades fotocatalíticas [68][79].

Sin embargo, a pesar de esta capacidad teórica de degradación, se puede notar la diferencia entre los nanocompuestos y la titania, ya que esta última logra degradar prácticamente la totalidad de la tinta en un tiempo de 1 [h] mientras que sólo el nanocompuesto de hierro completa esta tarea a partir de las 8 a 10 [h] de reacción.

En este caso, se observa una diferencia importante en la eficiencia de degradación del  $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$  con respecto a  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ . Esta diferencia, se puede atribuir principalmente a la capacidad de adsorción superficial del nanocompuesto, para lo cual se requiere conocer el área superficial de cada nanocompuesto mediante la determinación de área superficial con el método de isoterma BET. Se puede considerar a su vez, a partir de la microscopía TEM que existen zonas de mayor aglomeración en el  $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$ , donde partículas de tamaño reducido se encuentran poco dispersas, lo que limitaría la posibilidad del agua de asociarse a la superficie para comenzar la formación de radicales OH.

En última instancia, es posible considerar que, durante la síntesis mediante el método de coprecipitación, no todas las ferritas se asocian completamente al  $\text{TiO}_2$  agregado a la dispersión, lo que hace que el  $\text{TiO}_2$  decante y se separe, lo que no permite aislar toda la mezcla ya que no todo el  $\text{TiO}_2$  se recupera con facilidad. Para profundizar en esta materia, se requiere obtener una imagen de mayor resolución junto con una imagen de contraste de colores que dé cuenta de la composición de la muestra, para asociar de manera verosímil las diferencias entre el centro de las partículas y el borde, para así conocer mejor su capacidad de degradación, es necesario conocer la composición de  $\text{TiO}_2$  o Ti presente en la mezcla mediante estos análisis composicionales (mediante la técnica EDS).

Adicionalmente, dada la constante de velocidad de degradación alcanzada con la presencia de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$ , se espera que este compuesto completase la mineralización de tinta una vez transcurrido el tiempo suficiente para este propósito, considerando que la constante de velocidad tiene un valor de 0,0314 [1/h] y la cinética se puede asociar a una cinética de pseudoprimer orden.

Finalmente, se puede considerar que la presencia de  $\text{TiO}_2$  mejora la capacidad catalítica de la ferrita cuando la combinación de estos dos compuestos alcance el *band-gap* necesario para producir la degradación a la longitud de onda deseada. Una forma en que este cambio se puede alcanzar es variar la proporción de masa de  $\text{TiO}_2$  con respecto a la proporción de ferrita. En otros estudios se han cambiado estas variables para alcanzar un punto óptimo de degradación [80].

## 7. CONCLUSIONES

En este trabajo, se logró fabricar ferritas y nanocompuestos en base a ferrita y titania comercial a partir del método de coprecipitación, además de titania a partir del método sol-gel.

Esta síntesis dio origen a nanopartículas de tamaño reducido, que además responden como material ferrimagnético frente a la presencia de campos magnéticos externos, siendo atraídos por estos y permitiendo su separación de una suspensión acuosa.

Los resultados de difracción de rayos X sugieren la formación de las fases de espinela en todos los casos, además de la fase de anatasa en el nanocompuesto. A pesar de esta formación, existe un corrimiento de las bandas en las especies de manganeso y cobre. Sumado a estos resultados, en el análisis termogravimétrico se observan procesos propios de la formación de ferritas sintetizadas mediante el método de coprecipitación que corresponden a la pérdida de agua adsorbida, luego el agua al interior de la estructura junto a nitratos propios de los precursores salinos utilizados, y posteriormente al cambio de fase de la estructura.

Mediante los análisis de espectroscopía UV-Visible de reflectancia difusa se construye con éxito el gráfico Tauc para aplicar la Función Kubelka-Munk para la extrapolación de la zona lineal de los datos en cada nanocompuesto para encontrar el *band-gap* y con ello relacionar la susceptibilidad de los fotocatalizadores a ser activados mediante la luz UV. Se encuentran los valores del *band-gap* de 3,05 [eV] para  $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$  y  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ , mientras que los compósitos  $\text{MnFe}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$ ,  $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$  y  $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$  entregan valores de 1,96, 1,79 y 1,72 [eV] respectivamente.

A partir de la microscopía electrónica de transmisión se determina una morfología aproximada de las nanopartículas, con forma de esferas con densidad electrónica interior, sugiriendo que la ferrita se encuentra en el núcleo, mientras que la menor cantidad de densidad se encuentra en el borde externo, lo que permite concluir que la titania recubre dichas nanopartículas de ferrita.

Los estudios fotocatalíticos se realizan para estudiar la capacidad de degradación de los nanocompuestos de ferrita con titania, cuantificando su desempeño en la mineralización de tintas modelo. Estos experimentos se realizan en primer lugar a partir de una calibración de la concentración-absorbancia del Anaranjado de Metilo mediante la espectroscopía del UV-Visible presentada en el Anexo 9.2. Una vez realizada, se realiza el experimento con una concentración de 10 ppm de anaranjado de metilo y una concentración de 100 mg/L del nanocompuesto respectivo con irradiación UV mediante una ampolla de Mercurio de 365 nm y 100 W.

El experimento de fotocatálisis muestra una actividad en los nanocompuestos  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$  y  $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$ , lo que se condice con los resultados del cálculo del *band-gap* ya que estas especies son las únicas del estudio con sus valores de energía en el rango del UV, además de la titania P25 y sol-gel. Los resultados de eficiencia en la degradación catalítica son del 97,03% para  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$  y 19,9% para  $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$  en 8 [h], mientras que  $\text{TiO}_2$  logra degradar un 99,79% para la titania comercial y un 99,78% para la titania sol-gel sintetizada.

A partir de los resultados anteriores, se puede decir que la titania pura sigue dando los resultados más eficientes en la fotocatálisis, siendo alcanzada en términos de rendimiento en la degradación por la titania sintetizada por el método sol-gel. Por su parte, el nanocompuesto de  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$  entrega buenos resultados de degradación, donde además adiciona propiedades magnéticas para la separación del material del volumen líquido, y finalmente el  $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$ , donde a pesar de tener

propiedades magnéticas y semiconductoras similares, sus características morfológicas determinan una disminución en su capacidad de degradación.

Los otros compósitos no logran realizar la degradación de tintas mediante radiación UV de manera apreciable. Esto se puede atribuir principalmente a la formación de una fase no deseada mediante la calcinación en presencia de  $\text{TiO}_2$  o bien, debido a que la proporción de  $\text{TiO}_2$  con respecto a la proporción de  $\text{MFe}_2\text{O}_4$  no fuera la adecuada para alcanzar a modificar significativamente el *band-gap* de la muestra, lo que se expresa en los cálculos de dicho parámetro mediante la realización del gráfico Tauc y la terminación de la función Kubelka-Munk.

A pesar de los resultados presentados, se espera poder estudiar en mayor detalle las propiedades magnéticas de los materiales sintetizados mediante el uso de técnicas como la magnetometría vibratoria simple (VSM), así como también complementar los estudios morfológicos y composicionales mediante microscopía electrónica de barrido y análisis composicional (SEM y EDS) y estudiar en mayor profundidad las propiedades y sinergia del nanocompósito.

Este trabajo entrega una aproximación inicial para el desarrollo de nanocompósitos mediante síntesis sencilla. El método de coprecipitación entrega resultados apropiados con respecto a los esperado, pero las distintas ferritas y nanocompósitos en base a ellas han sido probados mediante distintas formas de síntesis y producción teniendo resultados similares e incluso más exitosos. Se espera que en el futuro se puedan fabricar con facilidad nanocompósitos con ferrita y titania sintetizada mediante el método sol-gel, lo que además se puede complementar con estudios en los cuales se agregan soportes con propiedades ópticas entrañables, los nitruros de carbono en fase grafito ( $\text{g-C}_3\text{N}_4$ ) como lo son el grafeno, nanopartículas de dióxido de silicio o polímeros como la polianilina (PANI), que han sido estudiados en el campo de la fotocatalisis.

Para ello, se requieren más estudios concluyentes sobre los Carbonos Orgánicos Totales (TOC) para determinar la cantidad degradada de tintas modelo en solución acuosa. Además, se requiere complementar el estudio acá realizado con un estudio de ciclos totales de funcionamiento o reciclaje para los nanocompósitos, comprobando cuantos ciclos de degradación pueden realizar antes de sufrir algún tipo de envenenamiento o ver afectadas sus propiedades magnéticas.

Finalmente, a pesar de que el campo de la síntesis de nanocompósitos a partir de titania para la degradación y mineralización de tintas ha sido ampliamente estudiado, se proyecta que este seguirá en aumento por encontrar mediante los métodos de síntesis que requieren menor energía para su posterior uso en forma industrial para la purificación y potabilización de agua, ya que a pesar del desarrollo de la industria y la sofisticación de los métodos de purificación y separación de mezclas, se requiere disminuir no sólo la contaminación sino que los requerimientos energéticos de distintas técnicas debido a que aumentar el valor social de la producción de agua purificada significa que esta metodología pueda ser desarrollada en distintas partes del planeta sin un uso excesivo de recursos.

## 8. BIBLIOGRAFÍA

- [1] WHO (World Health Organization), “WHO Water, Sanitation and Hygiene strategy 2018-2025,” 2018.
- [2] T. Ahmed, S. Imdad, K. Yaldram, N. M. Butt, and A. Pervez, “Emerging nanotechnology-based methods for water purification: A review,” *Desalin. Water Treat.*, vol. 52, no. 22–24, pp. 4089–4101, 2014.
- [3] G. B. Sergeev, *Nanochemistry*, First Edit. Moscow: Elsevier B.V, 2006.
- [4] S. Sharma and A. Bhattacharya, “Drinking water contamination and treatment techniques,” *Appl. Water Sci.*, vol. 7, no. 3, pp. 1043–1067, 2017.
- [5] E. Casbeer, V. K. Sharma, and X.-Z. Li, “Synthesis and photocatalytic activity of ferrites under visible light: A review,” *Sep. Purif. Technol.*, vol. 87, pp. 1–14, Mar. 2012.
- [6] B. Viswanathan, “Photocatalytic Degradation of Dyes: An Overview,” *Curr. Catal.*, vol. 7, no. 2, pp. 99–121, 2018.
- [7] J. Zhang, B. Tian, L. Wang, and M. Xing, *Photocatalysis*. .
- [8] H. Gnaser, B. Huber, and C. Ziegler, *Nanocrystalline TiO<sub>2</sub> for Photocatalysis*, vol. 6. 2004.
- [9] D. A. H. Hanaor and C. C. Sorrell, “Review of the anatase to rutile phase transformation,” *J. Mater. Sci.*, vol. 46, no. 4, pp. 855–874.
- [10] C. Dette *et al.*, “TiO<sub>2</sub> anatase with a bandgap in the visible region,” *Nano Lett.*, vol. 14, no. 11, pp. 6533–6538, 2014.
- [11] N. A. Dubrovinskaia *et al.*, “Experimental and theoretical identification of a new high-pressure TiO<sub>2</sub> polymorph,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 87, no. 27, pp. 275501-1-275501–4, 2001.
- [12] K. M. Reddy, S. V. Manorama, and A. R. Reddy, “Bandgap studies on anatase titanium dioxide nanoparticles,” *Mater. Chem. Phys.*, vol. 78, no. 1, pp. 239–245, 2003.
- [13] N. Daude, C. Gout, and C. Jouanin, “Electronic band structure of titanium dioxide,” *Phys. Rev. B*, vol. 15, no. 6, pp. 3229–3235, 1977.
- [14] H. Wang and J. P. Lewis, “Second-generation photocatalytic materials: Anion-doped TiO<sub>2</sub>,” *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 18, no. 2, pp. 421–434, 2006.
- [15] D. Mardare, M. Tasca, M. Delibas, and G. I. Rusu, “On the structural properties and optical transmittance of TiO<sub>2</sub> r.f. sputtered thin films,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 156, no. 1, pp. 200–206, 2000.
- [16] J. Fisher and T. A. Egerton, “Titanium Compounds, Inorganic,” in *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc., 2001.
- [17] A. Sclafani and J. M. Herrmann, “Comparison of the photoelectronic and photocatalytic activities of various anatase and rutile forms of titania in pure liquid organic phases and in aqueous solutions,” *J. Phys. Chem.*, vol. 100, no. 32, pp. 13655–13661, 1996.
- [18] T. Tachikawa and T. Majima, “Single-molecule fluorescence imaging of TiO<sub>2</sub>

- photocatalytic reactions,” *Langmuir*, vol. 25, no. 14, pp. 7791–7802, 2009.
- [19] S. Rasalingam, C. M. Wu, and R. T. Koodali, “Modulation of pore sizes of titanium dioxide photocatalysts by a facile template free hydrothermal synthesis method: Implications for photocatalytic degradation of rhodamine B,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 7, no. 7, pp. 4368–4380, 2015.
- [20] M. Janczarek and E. Kowalska, “On the Origin of Enhanced Photocatalytic Activity of Copper-Modified Titania in the Oxidative Reaction Systems,” *Catalysts*, vol. 7, no. 11, p. 317, 2017.
- [21] M. R. Hoffmann, S. T. Martin, W. Choi, and D. W. Bahnemann, “Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis,” *Chem. Rev.*, vol. 95, no. 1, pp. 69–96, 1995.
- [22] Y. J. Shih, C. C. Su, C. W. Chen, and C. Di Dong, “Synthesis of magnetically recoverable ferrite (MFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, M = Co, Ni and Fe)-supported TiO<sub>2</sub> photocatalysts for decolorization of methylene blue,” *Catal. Commun.*, vol. 72, pp. 127–132, 2015.
- [23] D. Pavia, G. Lampman, G. Kriz, and J. Vyvyan, *Introduction to Spectroscopy*, Fifth Edit. Cengage Learning, 2009.
- [24] H. O. B. Erneth and L. D. Gmbh, “Azine Dyes,” 2012.
- [25] C. W. Lai, S. Bee, A. Hamid, T. L. Tan, and W. H. Lee, “Rapid Formation of 1D Titanate Nanotubes Using Alkaline Hydrothermal Treatment and Its Photocatalytic Performance Rapid Formation of 1D Titanate Nanotubes Using Alkaline Hydrothermal Treatment and Its Photocatalytic Performance,” no. July, 2015.
- [26] C. L. Hsueh, Y. H. Huang, C. C. Wang, and C. Y. Chen, “Degradation of azo dyes using low iron concentration of Fenton and Fenton-like system,” *Chemosphere*, vol. 58, no. 10, pp. 1409–1414, 2005.
- [27] B. I. Kharisov, H. V. R. Dias, and O. V. Kharissova, “Mini-review: Ferrite nanoparticles in the catalysis,” *Arab. J. Chem.*, 2014.
- [28] D. S. Mathew and R. S. Juang, “An overview of the structure and magnetism of spinel ferrite nanoparticles and their synthesis in microemulsions,” *Chem. Eng. J.*, vol. 129, no. 1–3, pp. 51–65, 2007.
- [29] H. Yi *et al.*, “Advanced photocatalytic Fenton-like process over biomimetic hemin-Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> with enhanced pH,” *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, vol. 93, pp. 184–192, 2018.
- [30] S. Ida, K. Yamada, T. Matsunaga, H. Hagiwara, Y. Matsumoto, and T. Ishihara, “Preparation of p-type CaFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> photocathodes for producing hydrogen from water,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 132, no. 49, pp. 17343–17345, 2010.
- [31] R. Dom, R. Subasri, K. Radha, and P. H. Borse, “Synthesis of solar active nanocrystalline ferrite, MFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>(M: Ca, Zn, Mg) photocatalyst by microwave irradiation,” *Solid State Commun.*, vol. 151, no. 6, pp. 470–473, 2011.
- [32] L. Zhenmin, L. Xiaoyong, W. Hong, M. Dan, X. Chaojian, and W. Dan, “General synthesis of homogeneous hollow core-shell ferrite microspheres,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 113, no. 7, pp. 2792–2797, 2009.

- [33] S. Xu, W. Shangguan, J. Yuan, M. Chen, and J. Shi, "Preparations and photocatalytic properties of magnetically separable nitrogen-doped TiO<sub>2</sub> supported on nickel ferrite," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 71, no. 3–4, pp. 177–184, 2007.
- [34] A. Derbal, S. Omeiri, A. Bouguelia, and M. Trari, "Characterization of new heterosystem CuFeO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub> application to visible-light induced hydrogen evolution," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 33, no. 16, pp. 4274–4282, 2008.
- [35] P. A. Vinosha, G. Immaculate, N. Mary, K. Mahalakshmi, L. A. Mely, and S. J. Das, "Study on Cobalt Ferrite Nanoparticles Synthesized by Co-Precipitation Technique for Photo-Fenton Application 26," *Mech. Mater. Sci. Eng. MMSE Journal. Open Access www.mmse.xyz*, pp. 2412–5954, 2017.
- [36] T. Saragi, B. L. Depi, S. Butarbutar, B. Permana, and Risdiana, "The impact of synthesis temperature on magnetite nanoparticles size synthesized by co-precipitation method," *J. Phys. Conf. Ser.*, vol. 1013, no. 1, 2018.
- [37] J. David, *Introduction to Magnetism and Magnetic Materials*, First Edit. Chapman and Hall, 1991.
- [38] A. Williams, "Classification of Magnetic Materials," *Classif. Magn. Mater.*, pp. 2–5, 2014, [En línea]. Disponible en: <http://www.birmingham.ac.uk/research/activity/metallurgy-materials/magnets/Magnetic-Materials-Background-Information.aspx>.
- [39] M. Knobel, W. C. Nunes, L. M. Socolovsky, E. De Biasi, J. M. Vargas, and J. C. Denardin, "Superparamagnetism and other magnetic features in granular materials: A review on ideal and real systems," *J. Nanosci. Nanotechnol.*, vol. 8, no. 6, pp. 2836–2857, 2008.
- [40] L. M. Rossi, N. J. S. Costa, F. P. Silva, and R. Wojcieszak, "Magnetic nanomaterials in catalysis: Advanced catalysts for magnetic separation and beyond," *Green Chem.*, vol. 16, no. 6, pp. 2906–2933, 2014.
- [41] C. Bréchnignac, P. Houdy, and M. Lahmani, Eds., *Nanomaterials and Nanochemistry*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2007.
- [42] C. Bréchnignac, P. Houdy, and M. Lahmani, *Nanomaterials and Nanochemistry*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2007.
- [43] D. Beydoun, G. Low, and S. McEvoy, "Novel Photocatalyst: Titania-Coated Magnetite. Activity and Photodissolution," *J. Phys. Chem.*, pp. 4387–4396, 2000.
- [44] D. Levy and M. Zayat, Eds., *The Sol-Gel Handbook: Synthesis, Characterization and Applications*. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2015.
- [45] B. D. Fahlman, *Materials chemistry*. 2007.
- [46] V. Loryuenyong, K. Angamnuaysiri, J. Sukcharoenpong, and A. Suwannasri, "Sol-gel derived mesoporous titania nanoparticles: Effects of calcination temperature and alcoholic solvent on the photocatalytic behavior," *Ceram. Int.*, vol. 38, no. 3, pp. 2233–2237, 2012.
- [47] S. Rajendran *et al.*, "Hydrogen adsorption properties of Ag decorated TiO<sub>2</sub> nanomaterials," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 43, no. 5, pp. 2861–2868, 2018.

- [48] B.-R. Laboratories, “Titanium(IV) isopropoxide Compound ID=5mee151zP SpectraBase Spectrum ID=74gtqbCGOuU.” [En línea] Disponible en: <https://spectrabase.com/spectrum/74gtqbCGOuU> (Consultado: Jul. 05, 2020).
- [49] A. V. Rane, K. Kanny, V. K. Abitha, and S. Thomas, *Methods for Synthesis of Nanoparticles and Fabrication of Nanocomposites*. Elsevier Ltd., 2018.
- [50] L. Smart and E. Moore, *Solid State Chemistry*, 4th editio. CRC Press, 2012.
- [51] J. William D. Callister, *Ciencia e Ingeniería de los Materiales*. Utah: Reverté, 2012.
- [52] Z. Zhang, G. Yao, X. Zhang, J. Ma, and H. Lin, “Synthesis and characterization of nickel ferrite nanoparticles via planetary ball milling assisted solid-state reaction,” *Ceram. Int.*, vol. 41, no. 3, pp. 4523–4530, 2015.
- [53] S. a Speakman, “Basics of X-Ray Powder Diffraction.” Massachusetts Institute of Technology, pp. 1–97.
- [54] D. Banerjee, “XRD 16 Phase Identification X-Ray Diffraction (XRD),” 2015.
- [55] D. Banerjee, “Experimental Techniques in Thermal Analysis Thermogravimetry (TG) & Differential Scanning Calorimetry (DSC),” *Analytical Proceedings*, no. 12. ITT Kanpur, pp. 469–508, 1993.
- [56] Iowa State University of Science and Technology, “Laboratory 10: Thermogravimetric Analysis.” [En línea] Disponible en: <https://sites.google.com/a/iastate.edu/laboratory-10-thermogravimetric-analysis/experimental-methods> (Consultado: Sep. 25, 2020).
- [57] A. Escobedo-Morales, I. I. Ruiz-López, M. de L. Ruiz-Peralta, L. Tepech-Carrillo, M. Sánchez-Cantú, and J. E. Moreno-Orea, “Automated method for the determination of the band gap energy of pure and mixed powder samples using diffuse reflectance spectroscopy,” *Heliyon*, vol. 5, no. 4, pp. 1–19, 2019.
- [58] A. Escobedo, E. Sánchez, and U. Pal, “Use of diffuse reflectance spectroscopy for optical characterization of un-supported,” *Rev. Mex. FÍSICA*, vol. 53, no. 5, pp. 18–22, 2007.
- [59] W. E. Vargas and G. A. Niklasson, “Applicability conditions of the Kubelka–Munk theory,” *Appl. Opt.*, vol. 36, no. 22, p. 5580, Aug. 1997.
- [60] B. Fultz and J. Howe, *Transmission electron microscopy and diffractometry of materials*. Springer Science & Business Media, 2012.
- [61] H. Föll, “6.3.1 Basics of TEM and the Contrast of Dislocations,” 2019. [En línea] Disponible en: [https://www.tf.uni-kiel.de/matwis/amat/def\\_en/](https://www.tf.uni-kiel.de/matwis/amat/def_en/) (Consultado: Nov. 11, 2020).
- [62] P. W. Atkins, “Shriver & Atkins’ inorganic chemistry,” *Shriver Atkin’s Inorg. Chem.*, p. 851, 2010.
- [63] C. Housecroft and A. Sharpe, *Inorganic Chemistry*, Fourth. Harlow: Pearson, 2012.
- [64] R. Daghri, P. Drogui, and D. Robert, “Modified TiO<sub>2</sub> for environmental photocatalytic applications: A review,” *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 52, no. 10, pp. 3581–3599, 2013.
- [65] I. Paramasivam, H. Jha, N. Liu, and P. Schmuki, “A review of photocatalysis using self-

- organized TiO<sub>2</sub> nanotubes and other ordered oxide nanostructures,” *Small*, vol. 8, no. 20, pp. 3073–3103, 2012.
- [66] R. Marschall, “Semiconductor composites: Strategies for enhancing charge carrier separation to improve photocatalytic activity,” *Adv. Funct. Mater.*, vol. 24, no. 17, pp. 2421–2440, 2014.
- [67] O. Carp, C. L. Huisman, and A. Reller, “Photoinduced reactivity of titanium dioxide,” *Prog. Solid State Chem.*, vol. 32, no. 1–2, pp. 33–177, 2004.
- [68] F. X. Ye, T. Tsumura, K. Nakata, and A. Ohmori, “Dependence of photocatalytic activity on the compositions and photo-absorption of functional TiO<sub>2</sub>-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> coatings deposited by plasma spray,” *Mater. Sci. Eng. B Solid-State Mater. Adv. Technol.*, vol. 148, no. 1–3, pp. 154–161, 2008.
- [69] X. Yan, T. Ohno, K. Nishijima, R. Abe, and B. Ohtani, “Is methylene blue an appropriate substrate for a photocatalytic activity test? A study with visible-light responsive titania,” *Chem. Phys. Lett.*, vol. 429, no. 4–6, pp. 606–610, 2006.
- [70] D. Mitoraj *et al.*, “Revisiting the problem of using methylene blue as a model pollutant in photocatalysis: The case of InVO<sub>4</sub>/BiVO<sub>4</sub> composites,” *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, vol. 366, pp. 103–110, 2018.
- [71] P. A. Vinosha, B. Xavier, D. Anceila, and S. J. Das, “Nanocrystalline ferrite (MFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, M=Ni, Cu, Mn and Sr) photocatalysts synthesized by homogeneous Co-precipitation technique,” *Optik (Stuttg.)*, vol. 157, pp. 441–448, 2018.
- [72] N. I. Mohd Razip, K. M. Lee, C. W. Lai, and B. H. Ong, “Recoverability of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub> nanocatalyst in methyl orange degradation,” *Mater. Res. Express*, vol. 6, no. 7, 2019.
- [73] U. M. Garusinghe, V. S. Raghuwanshi, W. Batchelor, and G. Garnier, “Water Resistant Cellulose-Titanium Dioxide Composites for Photocatalysis,” *Sci. Rep.*, vol. 8, no. 1, pp. 1–13, 2018.
- [74] P. Sivakumar, R. Ramesh, A. Ramanand, S. Ponnusamy, and C. Muthamizhchelvan, “Synthesis and characterization of nickel ferrite magnetic nanoparticles,” *Mater. Res. Bull.*, vol. 46, no. 12, pp. 2208–2211, 2011.
- [75] M. Abboud, S. Youssef, J. Podlecki, R. Habchi, G. Germanos, and A. Foucaran, “Superparamagnetic Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles, synthesis and surface modification,” *Mater. Sci. Semicond. Process.*, vol. 39, pp. 641–648, 2015.
- [76] W. Fu, H. Yang, M. Li, M. Li, N. Yang, and G. Zou, “Anatase TiO<sub>2</sub> nanolayer coating on cobalt ferrite nanoparticles for magnetic photocatalyst,” *Mater. Lett.*, vol. 59, no. 27, pp. 3530–3534, 2005.
- [77] A. A. Aziz, G. L. Puma, S. Ibrahim, and P. Saravanan, “Preparation, characterisation and solar photoactivity of titania supported strontium ferrite nanocomposite photocatalyst,” *J. Exp. Nanosci.*, vol. 8, no. 3, pp. 295–310, 2013.
- [78] P. N. Gaikwad, P. P. Hankare, T. M. Wandre, K. M. Garadkar, and R. Sasikala, “Photocatalytic performance of magnetically separable Fe, N co-doped TiO<sub>2</sub>-cobalt ferrite

nanocomposite,” *Mater. Sci. Eng. B*, pp. 1–6, 2015.

- [79] B. X. Lei, W. Sun, and Z. F. Sun, “Synthesis of visible-light absorbing CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> sensitized TiO<sub>2</sub> nanotube arrays electrode with enhanced photoelectrochemical performance,” *Mater. Res. Bull.*, vol. 48, no. 9, pp. 3625–3629, 2013.
- [80] C. J. Li, J. N. Wang, B. Wang, J. R. Gong, and Z. Lin, “A novel magnetically separable TiO<sub>2</sub>/CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanofiber with high photocatalytic activity under UV-vis light,” *Mater. Res. Bull.*, vol. 47, no. 2, pp. 333–337, 2012.
- [81] Z. T. Hu, B. Chen, and T. T. Lim, “Single-crystalline Bi<sub>2</sub>Fe<sub>4</sub>O<sub>9</sub> synthesized by low-temperature co-precipitation: Performance as photo- and Fenton catalysts,” *RSC Adv.*, vol. 4, no. 53, pp. 27820–27829, 2014.
- [82] R. Sharma, S. Bansal, and S. Singhal, “Tailoring the photo-Fenton activity of spinel ferrites (MFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) by incorporating different cations (M = Cu, Zn, Ni and Co) in the structure,” *RSC Adv.*, vol. 5, no. 8, pp. 6006–6018, 2015.
- [83] K. N. Harish, H. S. Bhojya Naik, P. N. Prashanth Kumar, and R. Viswanath, “Synthesis, enhanced optical and photocatalytic study of Cd-Zn ferrites under sunlight,” *Catal. Sci. Technol.*, vol. 2, no. 5, pp. 1033–1039, 2012.
- [84] R. Talebi, M. Nasiri, and S. Rahnamaeiyan, “Synthesis, characterization and optical properties of lanthanum doped zinc ferrite nanoparticles prepared by sol – gel method,” *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, 2015.
- [85] R. Talebi and A. Alborzi, “Synthesis, characterization and optical properties of lutetium doped nickel ferrite nanoparticles prepared by novel sol – gel method,” *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, pp. 3–7, 2016.
- [86] M. Goudarzi and R. Talebi, “A low-cost and eco-friendly viable approach for green synthesis of NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> x Dy x O<sub>4</sub> nanoparticles using lactose,” *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, pp. 1–5, 2016.
- [87] H. Ahmadi, N. Shokrollah, S. Aghaei, and S. Gharishvandi, “Nanocrystalline CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> x Sm x O<sub>4</sub>: synthesis, characterization and its photocatalytic degradation of methyl orange,” 2016.
- [88] Z. Zhang and W. Wang, “Solution combustion synthesis of CaFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanocrystal as a magnetically separable photocatalyst,” *Mater. Lett.*, vol. 133, pp. 212–215, 2014.
- [89] C. Liu, Y. Ni, L. Zhang, F. Guo, and T. Wu, “RSC Advances Simple solution-combusting synthesis of,” *RSC Adv.*, vol. 4, pp. 47402–47408, 2014.
- [90] C. Qin, Z. Li, G. Chen, Y. Zhao, and T. Lin, “Fabrication and visible-light photocatalytic behavior of perovskite praseodymium ferrite porous nanotubes,” *J. Power Sources*, vol. 285, pp. 178–184, 2015.
- [91] X. Xu, S. Li, X. Wang, Y. Ma, X. Wang, and K. Gao, “Fabrication and characterization of Ca<sub>2</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>5</sub> nano fibers photocatalyst by sol-gel assisted electrospinning at low-temperature,” *Mater. Lett.*, vol. 143, no. 3, pp. 75–79, 2015.
- [92] T. Soltani and M. H. Entezari, “Sono-synthesis of bismuth ferrite nanoparticles with high

- photocatalytic activity in degradation of Rhodamine B under solar light irradiation,” *Chem. Eng. J.*, vol. 223, pp. 145–154, 2013.
- [93] T. Tangcharoen and A. Ruangphanit, “Characterization and enhanced photocatalytic performance of nanocrystalline Ni-substituted Zn ferrites synthesized by DEA-assisted sol – gel auto-combustion method,” pp. 387–398, 2013.
- [94] S. D. Kulkarni, S. Kumbar, S. G. Menon, K. S. Choudhari, and C. Santhosh, “Magnetically Separable core-shell ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>@ZnO Nanoparticles for Visible Light photodegradation of methyl orange,” *Mater. Res. Bull.*, 2016.
- [95] A. I. Borhan, P. Samoila, V. Hulea, A. R. Iordan, and M. N. Palamaru, “Effect of Al<sup>3+</sup> substituted zinc ferrite on photocatalytic degradation of Orange i azo dye,” *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, vol. 279, pp. 17–23, 2014.
- [96] T. Soltani and M. H. Entezari, “Solar photocatalytic degradation of RB5 by ferrite bismuth nanoparticles synthesized via ultrasound,” *Ultrason. Sonochem.*, vol. 20, no. 5, pp. 1245–1253, 2013.
- [97] R. Rahimi, A. Tadjarodi, M. Rabbani, H. Kerdari, and M. Imani, “Preparation, Characterization and Photocatalytic Properties of Ba-Cd-Sr-Ti Doped Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Nanohollow Spheres on Removal of Congo Red Under Visible-Light Irradiation,” *J. Supercond. Nov. Magn.*, vol. 26, no. 1, pp. 219–228, 2013.
- [98] S. Chakma and V. S. Moholkar, “Sonochemical synthesis of mesoporous ZrFe<sub>2</sub>O<sub>5</sub> and its application for degradation of recalcitrant pollutants,” *RSC Adv.*, vol. 5, no. 66, pp. 53529–53542, 2015.
- [99] A. Kalam *et al.*, “Modified solvothermal synthesis of cobalt ferrite (CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) magnetic nanoparticles photocatalysts for degradation of methylene blue with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/visible light,” *Results Phys.*, vol. 8, pp. 1046–1053, 2018.
- [100] A. I. Borhan, P. Samoila, V. Hulea, A. R. Iordan, and M. N. Palamaru, “Photocatalytic activity of spinel ZnFe<sub>2-x</sub>Cr<sub>x</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles on removal Orange I azo dye from aqueous solution,” *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, vol. 45, no. 4, pp. 1655–1660, 2014.
- [101] T. Soltani and M. H. Entezari, “Photolysis and photocatalysis of methylene blue by ferrite bismuth nanoparticles under sunlight irradiation,” *J. Mol. Catal. A Chem.*, vol. 377, no. 3, pp. 197–203, 2013.
- [102] T. Gao *et al.*, “Shape-controlled preparation of bismuth ferrite by hydrothermal method and their visible-light degradation properties,” *J. Alloys Compd.*, vol. 648, pp. 564–570, 2015.
- [103] T. Vijayaraghavan, S. P. Suriyaraj, R. Selvakumar, R. Venkateswaran, and A. Ashok, “Rapid and efficient visible light photocatalytic dye degradation using AFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (A = Ba, Ca and Sr) complex oxides,” *Mater. Sci. Eng. B Solid-State Mater. Adv. Technol.*, vol. 210, pp. 43–50, 2016.
- [104] K. Zaharieva *et al.*, “Preparation, characterization and application of nanosized copper ferrite photocatalysts for dye degradation under UV irradiation,” *Mater. Chem. Phys.*, vol. 160, pp. 271–278, 2015.

- [105] I. Khosravi, M. Yazdanbakhsh, E. K. Goharshadi, and A. Youssefi, "Preparation of nanospinel  $\text{NiMn}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$  using sol-gel method and their applications on removal of azo dye from aqueous solutions," *Mater. Chem. Phys.*, vol. 130, no. 3, pp. 1156–1161, 2011.
- [106] S. Q. Liu, L. R. Feng, N. Xu, Z. G. Chen, and X. M. Wang, "Magnetic nickel ferrite as a heterogeneous photo-Fenton catalyst for the degradation of rhodamine B in the presence of oxalic acid," *Chem. Eng. J.*, vol. 203, pp. 432–439, 2012.
- [107] P. Annie Vinosha, B. Xavier, A. Ashwini, L. Ansel Mely, and S. Jerome Das, "Tailoring the photo-Fenton activity of nickel ferrite nanoparticles synthesized by low-temperature coprecipitation technique," *Optik (Stuttg.)*, vol. 137, pp. 244–253, 2017.
- [108] Y. Shen *et al.*, "Facile preparation of sphere-like copper ferrite nanostructures and their enhanced visible-light-induced photocatalytic conversion of benzene," *Mater. Res. Bull.*, vol. 48, no. 10, pp. 4216–4222, 2013.
- [109] S. K. Rashmi, H. S. B. Naik, H. Jayadevappa, C. N. Sudhamani, S. B. Patil, and M. M. Naik, "Influence of  $\text{Sm}^{3+}$  ions on structural, optical and solar light driven photocatalytic activity of spinel  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  nanoparticles," *J. Solid State Chem.*, vol. 255, no. August, pp. 178–192, 2017.
- [110] N. M. Mahmoodi, "Photocatalytic ozonation of dyes using copper ferrite nanoparticle prepared by co-precipitation method," *Desalination*, vol. 279, no. 1–3, pp. 332–337, 2011.
- [111] N. M. Mahmoodi, "Manganese ferrite nanoparticle: Synthesis, characterization, and photocatalytic dye degradation ability," *Desalin. Water Treat.*, vol. 53, no. 1, pp. 84–90, 2015.
- [112] N. M. Mahmoodi, "Zinc ferrite nanoparticle as a magnetic catalyst: Synthesis and dye degradation," *Mater. Res. Bull.*, vol. 48, no. 10, pp. 4255–4260, 2013.
- [113] M. Mishra *et al.*, "Truncated hexagonal bi-pyramidal gallium ferrite nanocrystals: integration of structural details with visible-light photo-activity and self-cleaning properties," *J. Mater. Chem. A*, vol. 6, no. 27, pp. 13031–13040, 2018.
- [114] C. Ponraj, D. Prabhakaran, G. Vinitha, and J. Daniel, "Photocatalytic Degradation of Direct Blue Dye by  $\text{BiFeO}_3$  Nanoparticles under Visible Light Irradiation," *Nano Hybrids Compos.*, vol. 17, pp. 194–201, 2017.
- [115] K. N. Harish, H. S. Bhojya Naik, P. N. Prashanth Kumar, and R. Viswanath, "Optical and photocatalytic properties of solar light active Nd-substituted Ni ferrite catalysts: For environmental protection," *ACS Sustain. Chem. Eng.*, vol. 1, no. 9, pp. 1143–1153, 2013.
- [116] S. Bharathkumar, M. Sakar, and S. Balakumar, "Experimental Evidence for the Carrier Transportation Enhanced Visible Light Driven Photocatalytic Process in Bismuth Ferrite ( $\text{BiFeO}_3$ ) One-Dimensional Fiber Nanostructures," *J. Phys. Chem. C*, vol. 120, no. 33, pp. 18811–18821, 2016.
- [117] G. Fan, J. Tong, and F. Li, "Visible-light-induced photocatalyst based on cobalt-doped zinc ferrite nanocrystals," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 51, no. 42, pp. 13639–13647, 2012.
- [118] A. L. Tiano *et al.*, "Correlating size and composition-dependent effects with magnetic,

- Mössbauer, and pair distribution function measurements in a family of catalytically active ferrite nanoparticles,” *Chem. Mater.*, vol. 27, no. 10, pp. 3572–3592, 2015.
- [119] S. Jauhar, S. Singhal, and M. Dhiman, “Manganese substituted cobalt ferrites as efficient catalysts for H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> assisted degradation of cationic and anionic dyes: Their synthesis and characterization,” *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 486, pp. 210–218, 2014.
- [120] P. N. Gaikwad, P. P. Hankare, T. M. Wandre, K. M. Garadkar, and R. Sasikala, “Photocatalytic performance of magnetically separable Fe, N co-doped TiO<sub>2</sub>-cobalt ferrite nanocomposite,” *Mater. Sci. Eng. B Solid-State Mater. Adv. Technol.*, vol. 205, pp. 40–45, 2016, doi: 10.1016/j.mseb.2015.12.006.
- [121] C. Valero-Luna, S. A. Palomares-Sánchez, and F. Ruíz, “Catalytic activity of the barium hexaferrite with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/visible light irradiation for degradation of Methylene Blue,” *Catal. Today*, vol. 266, pp. 110–119, 2016.
- [122] X. Hou, J. Feng, X. Xu, and M. Zhang, “Synthesis and characterizations of spinel MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanorod by seed-hydrothermal route,” *J. Alloys Compd.*, vol. 491, no. 1–2, pp. 258–263, 2010.
- [123] C. H. Chen, Y. H. Liang, and W. De Zhang, “ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/MWCNTs composite with enhanced photocatalytic activity under visible-light irradiation,” *J. Alloys Compd.*, vol. 501, no. 1, pp. 168–172, 2010.
- [124] S. Rana, R. S. Srivastava, M. M. Sorensson, and R. D. K. Misra, “Synthesis and characterization of nanoparticles with magnetic core and photocatalytic shell: Anatase TiO<sub>2</sub>-NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> system,” *Mater. Sci. Eng. B Solid-State Mater. Adv. Technol.*, vol. 119, no. 2, pp. 144–151, 2005.
- [125] P. Sathishkumar, R. V. Mangalaraja, S. Anandan, and M. Ashokkumar, “CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub> nanocatalysts for the photocatalytic degradation of Reactive Red 120 in aqueous solutions in the presence and absence of electron acceptors,” *Chem. Eng. J.*, vol. 220, pp. 302–310, 2013.
- [126] R. Liu, C. F. Wu, and M. Der Ger, “Degradation of FBL dye wastewater by magnetic photocatalysts from scraps,” *J. Nanomater.*, vol. 2015, 2015.
- [127] H. Li, Y. Zhang, S. Wang, Q. Wu, and C. Liu, “Study on nanomagnets supported TiO<sub>2</sub> photocatalysts prepared by a sol-gel process in reverse microemulsion combining with solvent-thermal technique,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 169, no. 1–3, pp. 1045–1053, 2009.
- [128] B. K. Ghosh, D. Moitra, M. Chandel, and N. N. Ghosh, “Preparation of TiO<sub>2</sub>/Cobalt Ferrite/Reduced Graphene Oxide Nanocomposite Based Magnetically Separable Catalyst with Improved Photocatalytic Activity,” *J. Nanosci. Nanotechnol.*, vol. 17, no. 7, pp. 4694–4703, 2017.
- [129] S. Huang *et al.*, “Synthesis of magnetic CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> composite and its enhancement of photocatalytic ability under visible-light,” *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 478, pp. 71–80, 2015.

## 9. ANEXOS

### 9.1. Anexo 1. Estado del arte

#### 9.1.1. Ferritas

*Tabla 11. Estado del arte de ferritas aisladas en aplicaciones fotocatalíticas.*

<b>Especie</b>	<b>Método de Síntesis</b>	<b>Tinta degrada</b>	<b>Longitud de onda irradiada</b>	<b>Tiempo de irradiación</b>	<b>Eficiencia de degradación</b>	<b>Referencia</b>
$\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$	Método de coprecipitación	Bisphenol A	420-630 [nm]	4 [h]	47%	[81]
$\text{MFe}_2\text{O}_4$ (M = Cu, Zn, Ni, Co)	Método Sol-gel	Azul de metileno	617-664 [nm]	15 [min]	99% (Cu ferrita)	[82]
$\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$	Método de coprecipitación	Anaranjado de metilo	-	4 [h]	77% (x = 0,1)	[83]
$\text{ZnFe}_{2-x}\text{La}_x\text{O}_4$	Método Sol-gel	Anaranjado de metilo	510 [nm]	1 [h]	85%	[84]
$\text{NiFe}_{2-x}\text{Lu}_x\text{O}_4$	Método Sol-gel	Anaranjado de metilo	510 [nm]	1 [h]	63%	[85]
$\text{NiFe}_{2-x}\text{Dy}_x\text{O}_4$	Método Sol-gel	Anaranjado de metilo	-	1 [h]	60%	[86]
$\text{CuFe}_{2-x}\text{Sm}_x\text{O}_4$	Auto-combustión Método Sol-gel	Anaranjado de metilo	494 [nm]	1 [h]	60%	[87]
$\text{CaFe}_2\text{O}_4$	Método de combustión de solución	Azul de metileno	420 [nm]	45 [min]	29%	[88]

CaFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Método de combustión de solución	Azul de metileno	420 [nm]	45 [min]	100%	[88]
ZnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Método de combustión de solución	Azul de metileno	Luz visible range	1 [h]	16,5%	[89]
PrFeO <sub>3</sub> (nanotubos)	Electrospinning y calcinación	Rodamina B	400 [nm]	30 [h]	90%	[90]
PrFeO <sub>3</sub>	Electrospinning y calcinación método	Rodamina B	400 [nm]	30 [h]	73%	[90]
PrFeO <sub>3</sub> (partículas)	Electrospinning y calcinación	Rodamina B	400 [nm]	30 [h]	40%	[90]
Ca <sub>2</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Sol-gel electrospinning	Rodamina B	Luz visible	1 [h]	47%	[91]
BiFeO <sub>3</sub>	Método de ultrasonido	Rodamina B	Luz solar directa	35 – 45 [min]	7 – 100%	[92]
Ni <sub>x</sub> Zn <sub>1-x</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Sol-gel auto combustión	Rodamina B	Luz solar directa	5 [h]	75%	[93]
NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Coprecipitación	Azul de metileno	Lámpara de Hg luz visible irradiación	90 [min]	99,5%	[71]
NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Coprecipitación	Azul de metileno	Lámpara de Hg luz visible irradiación	90 [min]	99,2%	[71]
NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Coprecipitación	Azul de metileno	Lámpara de Hg luz visible irradiación	90 [min]	98,6%	[71]

NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Coprecipitación	Azul de metileno	Lámpara de Hg luz visible irradiación	90 [min]	98%	[71]
ZnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Síntesis solvotermal asistida por microondas	Anaranjado de metilo	Radiación UV (365 [nm])	4 [h]	16%	[94]
ZnFe <sub>2-x</sub> Al <sub>x</sub> O <sub>4</sub> (x ≤ 2)	Sol-gel auto-combustión	Naranja I	185 [nm]	45 [min]	36,57 – 65,53% (x = 0 a x = 1)	[95]
BiFeO <sub>3</sub>	Síntesis sonoquímica	Reactivo negro 5	Luz solar directa	2.5 [h]	24% (pH = 5,5), 91% (pH = 10,5), 99% (pH = 2,5)	[96]
Cd-Sr-Ti doped Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Método hidrotermal	Rojo Congo	546.8 [nm]	2.5 [h]	99,5%	[97]
ZrFe <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (Fenton)	Síntesis sonoquímica	Ácido rojo B y Azul de metileno	365 y 254 [nm]	1 [h]	ARB 32,8 – 53,73% MB 31,3 – 49,3%	[98]
CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> y H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Síntesis solvotermal modificada	Rodamina B	Simulador de luz solar	140 [min]	80%	[99]
ZnFe <sub>2-x</sub> Cr <sub>x</sub> O <sub>4</sub>	Método de sol-gl autocombustionante	Naranja I	185 [nm]	45 [min]	92.8% (x = 1,5)	[100]
BiFeO <sub>3</sub>	Método sonoquímico	Azul de metileno	Luz solar directa	90 [min]	100% (pH 2,5) 80% (pH 3,5) y 100% (pH 11 y 12)	[101]
BiFeO <sub>3</sub>	Método hidrotermal	Anaranjado de metilo	464 [nm]	350 [min]	75%	[102]
BaFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Método Sol-gel	Rojo Congo	Lámpara de Xenon y irradiación por luz solar	1 [h]	Lámpara de Xenon 92,72%, Luz solar 18,28%	[103]

$\text{CaFe}_2\text{O}_4$	Método Sol-gel	Rojo Congo	Lámpara de Xenon y irradiación por luz solar	1 [h]	Lámpara de Xenon 84,65% y Luz solar 70,26%	[103]
$\text{SrFe}_2\text{O}_4$	Método Sol-gel	Rojo Congo	Lámpara de xenon y irradiación por luz solar	1 [h]	Lámpara de Xenon 80,05 y Luz solar 44,17%	[103]
$\text{Cu}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ ( $0 \leq x \leq 1$ )	Coprecipitación y activación mecanoquímica o tratamiento térmico	Oxalato verde de malaquita	365 [nm]	150 [min]	~90% para $\text{Cu}_{0,25}\text{Fe}_{2,75}\text{O}_4$	[104]
$\text{NiMn}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$	Método Sol-gel	Reactivo azul 5	Lámpara de Hg 365 [nm]	10 [min]	96% (para $x = 0,05$ )	[105]
$\text{NiFe}_2\text{O}_4$	Síntesis hidrotermal	Rodamina B	300 W, UV luz	1 [h]	98,7% (pH ácido)	[106]
$\text{NiFe}_2\text{O}_4$	Método de coprecipitación	Azul de metileno	125 W lámpara de Hg, luz visible	90 [min]	~99%	[107]
$\text{CuFe}_2\text{O}_4$	Método Sol-gel	Anaranjado de metilo	300 W Lámpara de Xe luz visible	240 [min]	44,8% (nanoesferas)	[108]
$\text{MnFe}_{2-x}\text{Sm}_x\text{O}_4$	Método de coprecipitación	Anaranjado de metilo, Metil rojo, Azul de metileno, Rodamina B	150 W Lámpara de Xe, 370 [nm]	90 [min]	Anaranjado de metilo (97,8%), Rojo de metilo (95,4%), Azul de metileno (97,1%), Rodamina B (94,2%) para $\text{MnFe}_{0,5}\text{Sm}_{1,5}\text{O}_4$	[109]

$\text{CuFe}_2\text{O}_4$	Método de coprecipitación	Reactivo Rojo 198, Reactivo Rojo 120	UV-C Lámpara, 9 W (200 – 280 [nm])	26 [min]	~99%	[110]
$\text{MnFe}_2\text{O}_4$	Método de coprecipitación	Reactivo Rojo 198, Reactivo Rojo 120	UV-C Lámpara, 9 W (200 – 280 [nm])	90 [min]	~99%	[111]
$\text{ZnFe}_2\text{O}_4$	Método de coprecipitación	Reactivo Rojo 198, Reactivo Rojo 120	UV-C Lámpara, 9 W (200 – 280 [nm])	60 [min]	~99%	[112]
$\text{GaFeO}_3$	Método hidrotermal	Rodamina B	Lámpara de Xe 150 W, irradiación luz visible	1 [h]	~100% con $\text{H}_2\text{O}_2$	[113]
$\text{BiFeO}_3$	Método auto combustión	Azul directo 14	300 W Filamento de tungsteno luz visible	210 [min]	68% (a pH = 2)	[114]
$\text{NiFe}_{2-x}\text{Nd}_x\text{O}_4$	Método de coprecipitación	Rosa Bengala, Azul de metileno, Rodamina B, Metil rojo, Anaranjado de metilo	Luz solar	5 [h]	RB 98,1% MB 93,4% RhB 91,9% MR 96,7% MO 94,5%	[115]

$\text{BiFeO}_3$	Electrospinning	Azul de metileno, Rodamina B	Lámpara de Xe 500 W luz visible	50 [min]	MB (68% particulados, 98% fibras)  RhB (84% particulados, 100% fibras)	[116]
$\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$	Ruta de oxidación- reducción e hidrotermal	Azul de metileno	Irradiación por luz visible	8 [h]	-	[117]
$\text{CoFe}_2\text{O}_4$	Método hidrotermal modificado	Azul de metileno	366 [nm] UVGL-58 lámpara UV	300 [min]	~7%	[118]
$\text{ZnFe}_2\text{O}_4$	Método hidrotermal modificado	Azul de metileno	366 [nm] UVGL-58 lámpara UV	300 [min]	~7%	[118]
$\text{CuFe}_2\text{O}_4$	Método hidrotermal modificado	Azul de metileno	366 [nm] UVGL-58 lámpara UV	300 [min]	~12%	[118]
$\text{NiFe}_2\text{O}_4$	Método hidrotermal modificado	Azul de metileno	366 [nm] UVGL-58 lámpara UV	300 [min]	~14%	[118]
$\text{MgFe}_2\text{O}_4$	Método hidrotermal modificado	Azul de metileno	366 [nm] UVGL-58 lámpara UV	300 [min]	~18%	[118]
$\text{CoMn}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$	Método Sol-gel auto combustión	Mehylene Blue (cationic), Remazol Turquoise Blue (anionic)	Lámpara de Hg 400 W luz visible	40-90 [min]	RTB (94,66 – 99,73%)  MB (99,3 – 99,98%)	[119]

$\text{CoFe}_2\text{O}_4$	Método de coprecipitación	Anaranjado de metilo	Lámpara de Hg 125 W, 254 – 356 [nm]	300 [min]	Negligible	[120]
$\text{BaFe}_2\text{O}_4$	-	Azul de metileno	UV Luz	120 [min]	65%	[5]
$\text{NiFe}_2\text{O}_4$	-	Azul de metileno	400 [nm]	240 [min]	18%	[5]
$\text{ZnFe}_2\text{O}_4$	-	Azul de metileno	400 [nm]	240 [min]	4%	[5]
$\text{ZnFe}_2\text{O}_4$	-	Rodamina B	UV Luz (200 – 700 [nm])	150 [min]	60%	[5]
$\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$	Método de coprecipitación	Azul de metileno	UV Luz 400 – 700 [nm]	360 [min]	26% y 70,8% con $\text{H}_2\text{O}_2$	[121]
$\text{MnFe}_2\text{O}_4$	Método de coprecipitación e hidrotérmal	Azul de metileno	Luz visible	1200 [min]	15,17 y 67,15%	[122]
$\text{MgFe}_2\text{O}_4$	Método de coprecipitación	Azul de metileno	UV Luz 400 – 700 [nm]	180 [min]	26%	[31]
$\text{CaFe}_2\text{O}_4$	Método de coprecipitación	Azul de metileno	UV Luz 400 – 700 [nm]	180 [min]	28%	[31]
$\text{ZnFe}_2\text{O}_4$	Método de coprecipitación	Azul de metileno	UV Luz 400 – 700 [nm]	360 [min]	32%	[31]
$\text{ZnFe}_2\text{O}_4$	Método de coprecipitación	Azul de metileno	UV Luz 400 – 700 [nm]	360 [min]	8 y 52% con $\text{H}_2\text{O}_2$	[123]

9.1.2. Nanocompósitos en base a ferritas

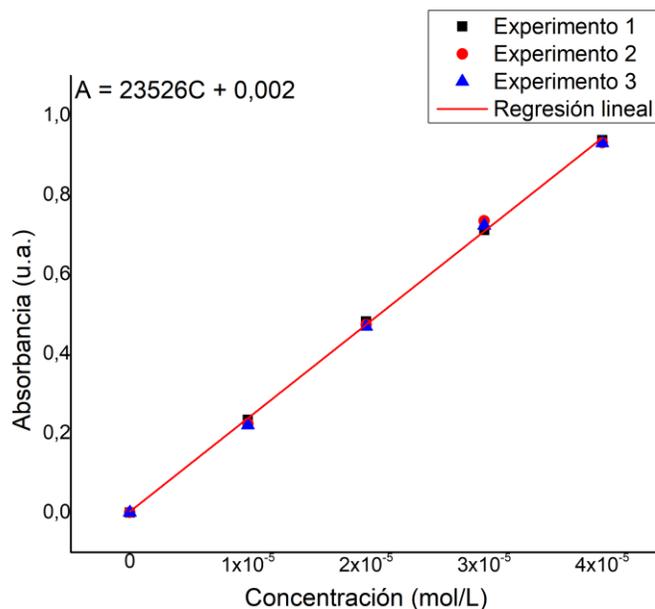
Tabla 12. Nanocompósitos en base a ferritas para la degradación de tintas.

Espece	Método de síntesis	Tinta degradada	Fuente de luz	Tiempo de degradación	Porcentaje de degradación	Referencia
NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> coated TiO <sub>2</sub>	Micela inversa	Anaranjado de metilo	Lámpara UV (16x14 [W]) 300-350 [nm]	20 [min] oscuridad, 420 [min] con luz	~94%	[124]
Nanofibras TiO <sub>2</sub> /CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Sol-gel	Azul de metileno	Lámpara 300 [W] Hg	12 [h] oscuridad 5 [h] con luz	95,87%	[80]
MFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> -soportado en TiO <sub>2</sub>	Coprecipitación	Azul de metileno	2 lámparas UV 8 [W] de 365 [nm]	6,5 [h]	50-90%	[22]
CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> /TiO <sub>2</sub>	Coprecipitación (con rutilo)	Rojo reactivo 120	150 [W] tungsteno 400 [nm] (80.600 [lux])	45 [min]	60%	[125]
Mn <sub>x</sub> Zn <sub>1-x</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> /TiO <sub>2</sub> (Zn:Mn:Fe = 0.25:0.7:2.1 molar)	Coprecipitación	FBL	No informado	8 [h]	87,85% TOC y 96,17% remoción de color	[126]
CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> /TiO <sub>2</sub>	Sol-gel en microemulsión inversa combinado con solvotermal	Azul de metileno	Lámpara UV a 254 [nm] y 13 [W]	60 [min]	45 a 65%	[127]

$(\text{TiO}_2/\text{CoFe}_2\text{O}_4)_x\text{RGO}_{(1-x)}$ (grafeno oxidado reducido)	Coprecipitación modificada	Anaranjado de Metilo, Azul de Metileno y Rodamina B	Lámpara de Tungsteno 100 [W]	3 [h] de adsorción en condiciones de oscuridad y 200 [min] con luz en presencia de $\text{H}_2\text{O}_2$	~98%	[128]
$\text{CoFe}_2\text{O}_4$ acoplado con $\text{TiO}_2$ codopada con Fe y N	Coprecipitación	Anaranjado de metilo	Lámpara UV de mercurio 254 a 356 nm de 125 [W] y lámpara de luz visible de mercurio 400 [W] $\lambda > 420$ [nm]	300 [min]	15% $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ -30% $\text{TiO}_2$ y ~100% el resto de muestras en el rango visible, mientras que todas ~100% en el rango UV	[78]
$\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$ o nitruro de carbono grafítico	Sol-gel para $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ y estado sólido para el nanocomposito	Azul de metileno	Lámpara de Xenon 300 [W] con filtro, $\lambda > 400$ [nm]	3 [h]	97,3% en presencia de $\text{H}_2\text{O}_2$	[129]

## 9.2. Anexo 2. Curva de calibración para el Anaranjado de Metilo

Mediante un espectrofotómetro, se calibra la medición del equipo UV-Visible para la tinta AM (anaranjado de metilo) utilizada como modelo para comprobar la actividad fotocatalítica de los nanocompósitos fabricados. Se toman medidas de la absorbancia a concentraciones conocidas desde 0 (solvente puro) hasta  $5 \times 10^{-5}$  [M]. Se realizan 3 medidas distintas y con dichos valores se registra la siguiente curva, a la que se aplica un ajuste lineal a partir del método de mínimos cuadrados.



El ajuste da como resultado la siguiente ecuación de calibración

$$\text{Abs}(\lambda_{\max}) = 23526C + 0,002 \quad (38)$$

Donde  $\text{Abs}(\lambda_{\max})$  es la absorbancia máxima a la longitud de onda de la transición electrónica en unidades arbitrarias y  $C$  es la concentración en mol/L.