



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

EVALUACIÓN DE LA CAPACIDAD DE DEGRADACIÓN DE TINTAS TÓXICAS MODELO A PARTIR DE FOTOCATALIZADORES BASADOS EN NANOCOMPÓSITOS DE FERRITA/TITANIA

MEMORIA PARA OPTAR AL TÍTULO DE INGENIERA CIVIL QUÍMICA

GABRIELA PAZ MARAMBIO SCHRADER

PROFESOR GUÍA
FRANCISCO GRACIA CAROCA
PROFESOR CO-GUÍA
RODRIGO ESPINOZA GONZÁLEZ
COMISIÓN
ANDREAS ROSENKRANZ

SANTIAGO DE CHILE
2023

**RESUMEN DE LA MEMORIA PARA OPTAR AL
TÍTULO DE:** Ingeniera Civil Química
POR: Gabriela Paz Marambio Schrader
FECHA: 2023
PROFESOR GUÍA: Francisco Gracia Caroca

**EVALUACIÓN DE LA CAPACIDAD DE DEGRADACIÓN DE TINTAS TÓXICAS
MODELO A PARTIR DE FOTOCATALIZADORES BASADOS EN
NANOCOMPÓSITOS DE FERRITA/TITANIA**

Actualmente, una gran variedad de industrias utiliza tintes para impartir color en sus productos. El proceso de entintado comúnmente utilizado es ineficiente y resulta en un desperdicio de cerca del 50% de los pigmentos, provocando que éstos acaben en los cursos de agua, impactando negativamente al medio ambiente y las comunidades que lo rodean. Para su tratamiento, se ha estudiado extensivamente el uso de materiales fotocatalíticos, buscando que éstos puedan degradar la tinta en ciclos cortos y reiterados y que puedan utilizarse bajo luz visible.

En este trabajo se sintetizan nanocompósitos basados en ferritas de tipo MFe_2O_4 ($M = Co, Fe, Mn, Ni$ y Zn) y dióxido de titanio P25 Degussa a través del método de coprecipitación. Entre las muestras, aquellas que contienen ferritas de cobalto y hierro presentan propiedades magnéticas.

Para el estudio de las propiedades fisicoquímicas de las muestras obtenidas se realizan análisis utilizando las técnicas de SEM y TEM para determinar su estructura y composición; TGA para analizar cambios de fase; espectroscopía UV-Visible de reflectancia difusa para el cálculo de su energía de transición de banda prohibida; y XRD para el estudio de las fases y su composición.

Para el testeo de las capacidades fotocatalíticas de las muestras, éstas se dispersan en una solución de anaranjado de metilo para luego irradiar luz sobre ellos con diferentes rangos de longitud de onda utilizando una lámpara UV y un simulador solar. El mismo procedimiento se realiza para el TiO_2 para usarlo como base para comparar la capacidad de degradación de las muestras. Estas pruebas fotocatalíticas permiten determinar que los nanocompósitos Fe_3O_4/TiO_2 y $NiFe_2O_4/TiO_2$ alcanzan los mayores grados de conversión bajo luz ultravioleta (90% aproximadamente tras 8 horas de reacción), acercándose al comportamiento del TiO_2 P25. Sin embargo, la eficiencia de las muestras disminuye para el mismo procedimiento realizado bajo simulador solar, siendo $NiFe_2O_4/TiO_2$ la muestra con mayor rendimiento alcanzando un 34% de degradación.

Este comportamiento se asocia al tipo de heterounión formado entre las ferritas y el dióxido de titanio, además de los potenciales de las bandas de valencia y conducción resultantes de dicha heterounión. Sin embargo, se determina que este trabajo podría beneficiarse de estudiar distintas composiciones para los nanocompósitos para optimizar su rendimiento

AGRADECIMIENTOS

Quiero comenzar agradeciendo a mi familia. A mis padres, que han sido una fuente inagotable de amor en cada una de las etapas de mi vida y a quienes espero poder retribuirles su paciencia y dedicación. A mi hermana Bárbara, por siempre estar. Te llevo en todo lo que he sido y seré. A mi gatita Olivia, por enseñarme el valor de la ternura y la compañía.

Quisiera poder hacer algo más que solo agradecer a mis amistades. A Gabriel, cuyo apoyo, cariño y guía durante este proceso me hicieron no sólo crecer, sino sanar profundamente. A mi mejor amiga Romina, quien me ha inspirado y cambiado para mejor desde el día que la conocí. A mis adoradas amigas Fran, Sari, Fran y Mila, quienes me acompañaron durante todo este proceso y alegraron hasta los días más difíciles. A mis amigas y compañeras Jael y Josefa, por recordarme que había un lugar al que pertenecía cuando pensé que todo estaba perdido.

A mis compañeros y colegas de laboratorio Martín, Adri y Nacaroha, quienes crearon un hermoso ambiente para realizar mi trabajo, les agradezco profundamente. Lo mismo para mi profesor guía Francisco Gracia, quien no se limitó a ser sólo un docente y me ayudó y acompañó en muchísimos aspectos.

Antes de terminar, quiero agradecer a cada obra de ficción que ha dejado su huella en mí. Llevo cada una de sus enseñanzas conmigo. A mi capitán, por enseñarme a fallar e intentarlo de nuevo. Y por último a Choi Sooyoung y Oh Sehun, quienes probablemente nunca sabrán el profundo impacto que su trabajo ha tenido en mi vida. Gracias por todo.

TABLA DE CONTENIDOS

ÍNDICE DE TABLAS	v
ÍNDICE DE ILUSTRACIONES	vi
1. Introducción	1
1.1. Motivación	1
1.2. Objetivos:	2
1.2.1. Objetivo General:	2
1.2.2. Objetivos Específicos:	2
2. Marco Teórico.....	3
2.1. Semiconductores	3
2.2. Magnetismo en Materiales	4
2.2.1. Superparamagnetismo	5
2.3. Heterouniones y Heteroestructuras	5
2.3.1. Tipos de Heterounión.....	5
2.4. Dióxido de Titanio	6
2.5. Ferritas	7
2.6. Nanocompósitos.....	9
2.7. Fotocatálisis Heterogénea	9
2.8. Tintas Contaminantes Modelo	10
2.9. Mecanismo de Reacción	11
2.10. Síntesis de Nanocompósitos por Coprecipitación.....	13
2.11. Técnicas de Caracterización	13
2.11.1. Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)	14
2.11.2. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)	15
2.11.3. Análisis Termogravimétrico	16
2.11.4. Espectrofotometría UV-Visible por Reflectancia Difusa (UV-Vis DRS)	17
2.11.5. Espectroscopía UV-Visible para Determinación de Tintas	19
2.11.6. Difracción de Rayos X (XRD).....	20
3. Estado del Arte.....	22
4. Metodología	25
4.1. Síntesis de nanocompósitos AFe_2O_4/TiO_2 (A: Co^{2+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+})	25
4.2. Síntesis de nanocompósitos Fe_3O_4/TiO_2	25
4.3. Calcinación	26
4.4. Caracterización de Muestras	26

4.5.	Degradación fotocatalítica de Anaranjado de Metilo.	26
4.5.1.	Implementación de un reactor fotocatalítico.....	26
4.5.2.	Reacción de Mineralización de Tintas Modelo	27
5.	Resultados	29
5.1.	Comportamiento magnético.....	29
5.2.	Caracterización de Muestras	30
5.2.1.	Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)	30
5.2.2.	Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)	32
5.2.3.	Análisis Termogravimétrico (TGA) y Análisis Térmico Diferencial (DTA).....	33
5.2.4.	Espectrofotometría UV-Visible por Reflectancia Difusa (UV-Vis DRS).....	35
5.2.5.	Difracción de Rayos X (XRD).....	37
5.3.	Ensayos fotocatalíticos.....	41
6.	Discusiones	46
7.	Conclusiones	52
8.	Bibliografía	54
	Anexos	64
	Anexo A. Mecanismo de reacción para la degradación de anaranjado de metilo.	64
	Anexo B. Estado del Arte	67
	Anexo C. Resultados refinamiento de Rietveld.....	74
	Anexo C.1. TiO ₂ P25	74
	Anexo C.2. CoFe ₂ O ₄ /TiO ₂	75
	Anexo C.3. Fe ₃ O ₄ /TiO ₂	77
	Anexo C.4. MnFe ₂ O ₄ /TiO ₂	78
	Anexo C.5. NiFe ₂ O ₄ /TiO ₂	80
	Anexo C.6. ZnFe ₂ O ₄ /TiO ₂	82

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1: Resumen de las publicaciones más relevantes para este trabajo.	23
Tabla 2: Concentraciones atómicas de cada elemento en las muestras obtenidas por EDS.	33
Tabla 3: Valores calculados de la energía de transición de banda prohibida para las muestras... 37	37
Tabla 4: Resumen de los resultados del ajuste de Rietveld.	41
Tabla 5: Resultados de pruebas fotocatalíticas bajo lámpara UV tras 8 horas de reacción.	44
Tabla 6: Resultados de pruebas fotocatalíticas bajo Simulador Solar tras 8 horas de reacción ...	45
Tabla 7: Comparación entre los valores de band-gap de las muestras.	48
Tabla 8: Resultados extraídos del refinamiento para TiO ₂ P25.	74
Tabla 9: Indexación de los índices de Miller de la fase TiO ₂ Anatasa en el TiO ₂ P25.	74
Tabla 10: Indexación de los índices de Miller de la fase TiO ₂ Rutilo en el TiO ₂ P25.	74
Tabla 11: Resultados extraídos del refinamiento para el nancompósito de CoFe ₂ O ₄ /TiO ₂	75
Tabla 12: Indexación de los índices de Miller de la fase CoFe ₂ O ₄ para CoFe ₂ O ₄ /TiO ₂	75
Tabla 13: Indexación de los índices de Miller de la fase Hematita para CoFe ₂ O ₄ /TiO ₂	75
Tabla 14: Indexación de los índices de Miller de la fase Maghemita para CoFe ₂ O ₄ /TiO ₂	76
Tabla 15: Indexación de los índices de Miller de la fase TiO ₂ Anatasa para CoFe ₂ O ₄ /TiO ₂	76
Tabla 16: Indexación de los índices de Miller de la fase TiO ₂ Rutilo para CoFe ₂ O ₄ /TiO ₂	76
Tabla 17: Resultados extraídos del refinamiento para el nancompósito de Fe ₃ O ₄ /TiO ₂	77
Tabla 18: Indexación de los índices de Miller de la fase Fe ₃ O ₄ para Fe ₃ O ₄ /TiO ₂	77
Tabla 19: Indexación de los índices de Miller de la fase TiO ₂ Anatasa para Fe ₃ O ₄ /TiO ₂	78
Tabla 20: Indexación de los índices de Miller de la fase TiO ₂ Rutilo para Fe ₃ O ₄ /TiO ₂	78
Tabla 21: Resultados extraídos del refinamiento para el nancompósito de MnFe ₂ O ₄ /TiO ₂	78
Tabla 22: Indexación de los índices de Miller de la fase MnFe ₂ O ₄ para MnFe ₂ O ₄ /TiO ₂	79
Tabla 23: Indexación de los índices de Miller de la fase TiO ₂ Anatasa para MnFe ₂ O ₄ /TiO ₂	79
Tabla 24: Indexación de los índices de Miller de la fase TiO ₂ Rutilo para MnFe ₂ O ₄ /TiO ₂	80
Tabla 25: Resultados extraídos del refinamiento para el nancompósito de NiFe ₂ O ₄ /TiO ₂	80
Tabla 26: Indexación de los índices de Miller de la fase NiFe ₂ O ₄ para NiFe ₂ O ₄ /TiO ₂	80
Tabla 27: Indexación de los índices de Miller de la fase Hematita para NiFe ₂ O ₄ /TiO ₂	81
Tabla 28: Indexación de los índices de Miller de la fase TiO ₂ Anatasa para NiFe ₂ O ₄ /TiO ₂	81
Tabla 29: Indexación de los índices de Miller de la fase TiO ₂ Rutilo para NiFe ₂ O ₄ /TiO ₂	82
Tabla 30: Resultados extraídos del refinamiento para el nancompósito de ZnFe ₂ O ₄ /TiO ₂	82
Tabla 31: Indexación de los índices de Miller de la fase ZnFe ₂ O ₄ para ZnFe ₂ O ₄ /TiO ₂	82
Tabla 32: Indexación de los índices de Miller de la fase TiO ₂ Anatasa para ZnFe ₂ O ₄ /TiO ₂	83
Tabla 33: Indexación de los índices de Miller de la fase TiO ₂ Rutilo para ZnFe ₂ O ₄ /TiO ₂	83

ÍNDICE DE ILUSTRACIONES

Figura 1: Diagrama de las bandas de valencia y conducción para distintos semiconductores.	3
Figura 2: Esquema de los dominios magnéticos presentes en un material en ausencia de campo magnético.	4
Figura 3: Tipos de heterouniones.	6
Figura 4: Representación de la estructura cristalina de TiO ₂ anatasa y rutilo.	7
Figura 5: Esquema de la celda unitaria de la ferrita tipo espinela.	8
Figura 6: Esquema del mecanismo de reacción en un proceso fotocatalítico.	10
Figura 7: Estructura del Anaranjado de Metilo.	11
Figura 8: Mecanismo de una reacción catalizada por dióxido de titanio.	13
Figura 9: Diagrama esquemático de los componentes básicos de un equipo TEM.	14
Figura 10: Diagrama esquemático de los componentes básicos de un equipo SEM.	16
Figura 11: Esquema de un equipo de análisis termogravimétrico.	17
Figura 12: Representación gráfica de la Ley de Lambert-Beer.	19
Figura 13: Esquema de un equipo de difracción de rayos X.	20
Figura 14: Representación de la interacción entre rayos X y los planos atómicos en un cristal. .	21
Figura 15: Montaje para los procedimientos realizados bajo Lámpara UV y Simulador Solar. ..	27
Figura 16: Efecto de la presencia del campo magnético en muestras sin calcinar.	29
Figura 17: Efecto de la presencia del campo magnético en las muestras calcinadas.	30
Figura 18: Distintas magnificaciones TEM para TiO ₂ P25, Fe ₃ O ₄ /TiO ₂ y NiFe ₂ O ₄ /TiO ₂	31
Figura 19: Distintas magnificaciones SEM para Fe ₃ O ₄ /TiO ₂ y NiFe ₂ O ₄ /TiO ₂	33
Figura 20: Gráfico TGA para las muestras obtenidas.	34
Figura 21: Gráfico DTA para las muestras obtenidas.	35
Figura 22: Espectroscopía UV de Reflectancia Difusa para los nanocompuestos.	36
Figura 23: Difractograma para las muestras y el TiO ₂	40
Figura 24: Disminución de la concentración de tinta a través del tiempo para las pruebas fotocatalíticas.	42
Figura 25: Gráficos para el cálculo de la constante cinética tras 8 horas de reacción.	43
Figura 26: Gráficos para el cálculo de la constante cinética tras 4 horas de reacción.	44
Figura 27: Posición relativa de las bandas de valencia y conducción de ferritas tipo espinela y dióxido de titanio P25.	50
Figura 28: Diagrama de mecanismo de degradación propuesto para el anaranjado de metilo.	65
Figura 29: Diagrama de mecanismo de degradación propuesto para el anaranjado de metilo.	66

1. Introducción

1.1. Motivación

El agua es un recurso básico fundamental para el desarrollo de la vida cuyo bienestar se ve bajo constante amenaza debido a la industrialización y diseño ineficiente de los procesos de producción. Uno de los principales factores de contaminación de agua corresponde al abundante uso de tintes en industrias como la textil, cosmética, farmacéutica y de alimentos, donde éstos son utilizados para darle un color determinado a los bienes producidos. Comúnmente, estos procesos resultan en un mal aprovechamiento de los tintes y acaban por contaminar grandes cantidades de recursos hídricos, lo cual supone un potencial riesgo para las comunidades cercanas a ellos.

Los efluentes contaminantes que resultan de estos procesos contienen, entre otras sustancias, metales pesados, sales y surfactantes, los cuales reducen la penetración de los rayos solares en el agua. Esto inhibe la actividad fotosintética de las plantas acuáticas, reduciendo la cantidad de oxígeno disponible para la biodegradación de microorganismos [1].

Por otro lado, las poblaciones que rodean los cuerpos de agua afectados por contaminación con tintes son las más afectadas, ya que la mayor parte de estas sustancias son no biodegradables y tienen propiedades carcinogénicas. El Summary Progress Update 2021, publicado por UN-Water el 2020, sostiene que el 26% de la población mundial no tiene acceso a servicios de agua potable gestionados sin riesgos y que esta problemática se concentra en zonas rurales y países subdesarrollados. Esto acarrea graves consecuencias para la población, ya que promueve la transmisión de enfermedades como hepatitis A, cólera, diarrea, polio, disentería, entre otras [2].

Actualmente, más del 50% de los pigmentos producidos a nivel mundial son pigmentos azoicos. Este tipo de tinte es estable a la luz y resiste la degradación microbiana en condiciones aeróbicas, por lo que no es fácil de remover de aguas residuales con métodos convencionales. Además, son mutagénicos, genotóxicos y una exposición constante a ellos puede tener consecuencias letales para la vida y el medio ambiente [3]. Debido a esto, surge especial interés por el desarrollo de técnicas novedosas que permitan degradar este tipo de contaminantes presentes en los cuerpos de agua, particularmente los procesos de fotocatalisis heterogénea, ya que éstos permiten desintegrar gradualmente las moléculas contaminantes, sin generar residuos que deban ser descartados en una etapa posterior [4].

Si bien se han estudiado múltiples procesos de fotocatalisis heterogénea para el tratamiento de aguas contaminadas con tintes, surge especial interés por desarrollar un material fotocatalítico que pueda separarse fácilmente de la solución tratada. Este es un factor clave para llevar este tipo de procesos a gran escala, ya que permite simplificar el proceso y reducir costos. Ante esto, se busca aprovechar las propiedades magnéticas de las ferritas para solucionar este problema, creando un

nanocompósito que mantenga dichas propiedades y que, al mismo tiempo, alcance un alto grado de conversión.

En este trabajo se indagará sobre tecnologías para la degradación de tintas orgánicas a través de la síntesis de nanocompósitos basados en dióxido de titanio y ferritas de cobalto, hierro, níquel, manganeso y zinc para estudiar su capacidad fotocatalítica y propiedades magnéticas.

1.2. Objetivos:

1.2.1. Objetivo General:

- Preparar nanocompósitos en base a ferritas magnéticamente separables para el estudio de sus propiedades fotocatalíticas mediante la cuantificación de la degradación de tintas tóxicas contaminantes en agua.

1.2.2. Objetivos Específicos:

- Sintetizar nanocompósitos en base a ferritas de cobalto (II), hierro (II), níquel (II), manganeso (II) y zinc (II) con hierro (III), mediante un proceso de coprecipitación conjunto a dióxido de titanio.
- Caracterizar y analizar de las propiedades morfológicas de los nanocompósitos obtenidos utilizando Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM), Microscopía Electrónica de Barrido (SEM), Análisis Termogravimétrico (TGA), Espectrofotometría UV-Visible de Reflectancia Difusa (DRS) y Difracción de Rayos X (DRX), con el fin de analizar su estructura, composición, morfología, propiedades ópticas y band-gap.
- Cuantificar la degradación fotocatalítica de anaranjado de metilo generada por los nanocompósitos sintetizados, evaluando su rendimiento como fotocatalizador.

2. Marco Teórico

2.1. Semiconductores

Un semiconductor es un material que puede comportarse como un conductor a altas temperaturas o como un aislante a bajas temperaturas. Esto se debe a que poseen una brecha energética entre la banda de valencia y la banda de conducción y, por lo tanto, necesitan una determinada cantidad de energía externa para promover los saltos electrónicos entre ellas.

Los semiconductores pueden definirse como intrínsecos o extrínsecos. Los semiconductores intrínsecos son materiales puros que contienen cantidades iguales de huecos y electrones promovidos en su estructura, mientras que los semiconductores extrínsecos son materiales dopados con impurezas que pueden aportar electrones o huecos, lo cual permite clasificarlos como tipo n o tipo p.

En un semiconductor tipo n existe una cantidad determinada de electrones adicionales que podrían ser promovidos a la banda de conducción del semiconductor más fácilmente. De forma contraria, los semiconductores tipo p presentan un déficit en la cantidad de electrones de valencia, lo que induce niveles que buscan aceptar electrones. Este comportamiento se ilustra en la Figura 1 [5].

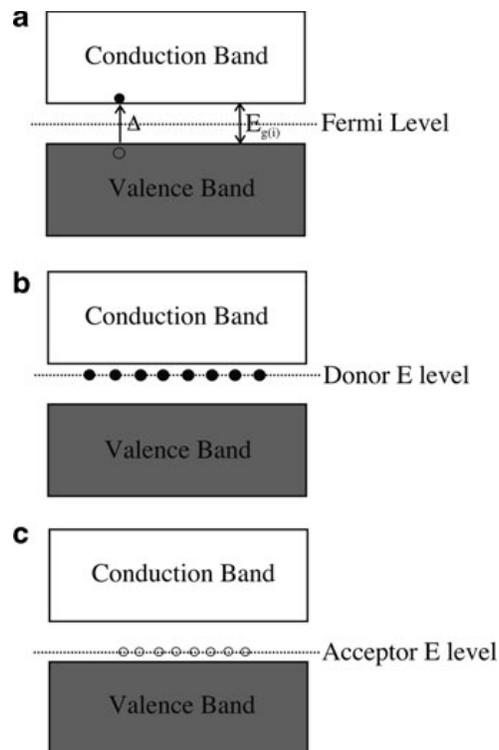


Figura 1: Diagrama de las bandas de valencia y conducción para (a) semiconductor intrínseco, (b) semiconductor extrínseco tipo n y (c) semiconductor extrínseco tipo p [5].

2.2. Magnetismo en Materiales

El magnetismo en materiales se origina en el momento magnético atómico provocado por su spin. Dependiendo de la naturaleza del campo magnético aplicado, los momentos magnéticos de un átomo experimentan una reacción que permite clasificarlo como diamagnético o paramagnético.

Un material diamagnético se compone de átomos con momento magnético de spin total nulo que experimentan una magnetización negativa ante la presencia de un campo, es decir, se orientan en una dirección opuesta a él. Por otro lado, en un material paramagnético existen electrones desapareados, por lo que su momento magnético de spin neto es distinto de cero y puede alinearse en el sentido del campo aplicado. La magnitud de esta respuesta es bastante pequeña en comparación a la de materiales con otros tipos de magnetismo y, a diferencia de la respuesta de un material diamagnético, es dependiente de la temperatura [6].

Una estructura siempre presentará comportamiento diamagnético o paramagnético, ya que estos fenómenos son propiedades intrínsecas de la materia. Sin embargo, el efecto de estos comportamientos es muy débil y no tiene mayor significancia para el estudio de materiales. Esto es debido a que, en una estructura ordenada, los momentos magnéticos individuales se alinean y superponen, dando origen al magnetismo cooperativo. Más aún, en un mismo material es posible encontrar zonas con momentos magnéticos orientados en distintas direcciones [7]. Este fenómeno se ilustra en la Figura 2.

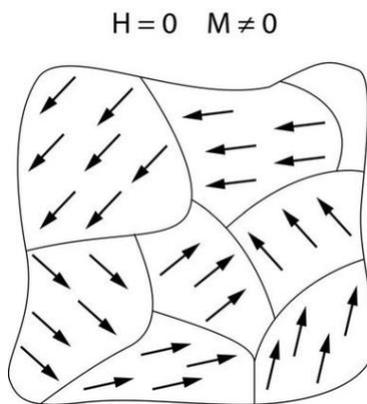


Figura 2: Esquema de los dominios magnéticos presentes en un material en ausencia de campo magnético [8].

Dependiendo de la respuesta de un material al aplicarle un campo magnético, es posible clasificarlo como ferromagnético, antiferromagnético o ferrimagnético. El ferromagnetismo ocurre cuando los momentos magnéticos se orientan en una misma dirección incluso en ausencia de un campo magnético, presentando un campo magnético propio. Por otro lado, el antiferromagnetismo ocurre cuando el material exhibe momentos magnéticos antiparalelos equivalentes en magnitud que se cancelan completamente, resultando en un momento magnético neto igual a cero. Finalmente, el ferrimagnetismo, igual que el antiferromagnetismo, se presenta cuando el material tiene momentos

magnéticos antiparalelos, pero éstos no son iguales en magnitud y por lo tanto el material presenta un momento magnético neto distinto de cero. Por esta razón, de forma similar al ferromagnetismo, los materiales con estas características presentan campo magnético propio pero de menor magnitud [9].

2.2.1. Superparamagnetismo

El efecto del tamaño de partícula en las propiedades de un material es un fenómeno ampliamente estudiado y su influencia en las propiedades magnéticas no es la excepción. En general, un mismo material suele presentar múltiples dominios magnéticos, pero, al reducir su tamaño de partícula hasta la escala nanométrica, es posible observar un comportamiento superparamagnético. Este fenómeno implica que la partícula es más estable cuando presenta un solo dominio magnético en vez de contener múltiples dominios. Esto se traduce en que, al aplicar un campo magnético sobre las partículas, éstas responden rápidamente exhibiendo un momento magnético de gran escala, en comparación a materiales paramagnéticos y, por lo tanto, facilita su separación en sistemas heterogéneos [10].

2.3. Heterouniones y Heteroestructuras

Una heterounión consiste en la interfase que se genera gracias a la unión de dos materiales semiconductores de estructuras similares. Esto hace posible obtener un material que optimice las propiedades estructurales y químicas de cada una de las fases que lo conforman. En particular, los semiconductores que forman la heterounión suelen presentar distintos niveles de energía de transición de banda prohibida, produciendo discontinuidades electrónicas. La capacidad de modificar las propiedades ópticas de estos materiales permite utilizarlos para diseñar materiales novedosos y más eficientes que aquellos que componen la heterounión.

La combinación de múltiples heterouniones se denomina heteroestructura. En ella, los materiales que la componen están unidos tanto físicamente como químicamente y forman una interfase indistinta de estructura compleja. Las heteroestructuras se han utilizado ampliamente en el campo de la fotocatalisis, ya que se han reportado estudios donde el efecto sinérgico que se produce entre los semiconductores que las componen aumenta la eficiencia del proceso fotocatalítico, comparado con la eficiencia de cada semiconductor por sí solo [11]. En particular, la modificación de materiales basados en dióxido de titanio (TiO_2) para formar heteroestructuras se ha popularizado en el campo de la fotocatalisis ya que han demostrado alta capacidad de adsorción, un amplio rango de absorción de luz y, en general, mayor eficiencia fotocatalítica [12].

2.3.1. Tipos de Heterounión

Una heterounión entre dos materiales A y B puede clasificarse como tipo I, tipo II o tipo III. Para una heterounión tipo I, las bandas de valencia y conducción del semiconductor A se encuentran

entre las bandas del semiconductor B. En ella, los electrones y huecos pueden ganar energía al moverse hacia la banda de conducción menor y hacia la banda de valencia mayor, respectivamente, por lo que éstos tienden a acumularse en el mismo semiconductor (A). Esto favorece la recombinación de los pares hueco-electrón (discutido en mayor profundidad en la Sección 2.7) y, por lo tanto, no promueve el proceso fotocatalítico deseado. Por otro lado, en una heterounión tipo II, las bandas de valencia y conducción del semiconductor A son menores a las bandas correspondientes del semiconductor B. Al irradiar el material con luz UV-Visible, los electrones son transferidos a la banda de conducción de A y los huecos son transferidos a la banda de valencia de B, lo que puede promover el proceso fotocatalítico al inhibir la recombinación [13], [14]. Finalmente, la heterounión tipo III es un caso extremo de la heterounión tipo II, donde la banda de valencia del semiconductor B se encuentra sobre la banda de conducción del semiconductor A. Esta posición hace que la migración y separación de los pares hueco-electrón no sea posible y, por lo tanto, es la configuración menos beneficiosa para un proceso fotocatalítico. La Figura 3 muestra un diagrama de la posición de las bandas de valencia y conducción en los tres tipos de heterouniones descritos.

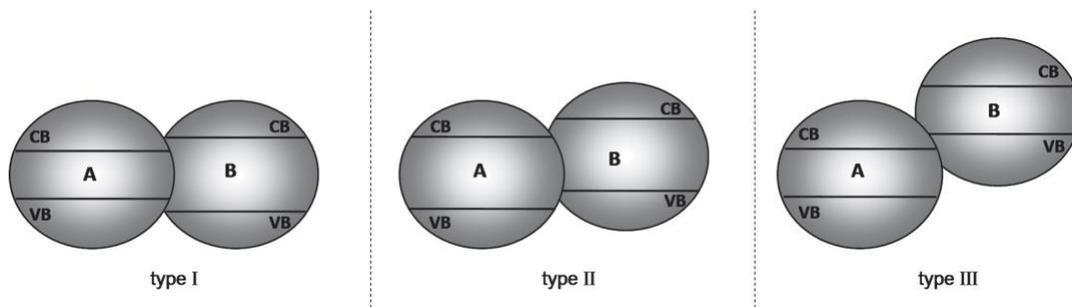


Figura 3: Tipos de heterouniones [14].

2.4. Dióxido de Titanio

El dióxido de titanio TiO_2 , también conocido como titania, es un material que ha sido ampliamente estudiado en el campo de la fotocatálisis debido a que es un semiconductor no tóxico, biocompatible, de estructura estable y que posee alta capacidad de oxidación con bajos costos asociados [15]. Sus fases cristalinas anatasa y rutilo son ampliamente utilizadas como especies fotocatalizadoras bajo luz ultravioleta, siendo la anatasa la que muestra mayor actividad fotocatalítica [16]. Las diferencias estructurales entre ambas fases se ilustran en la Figura 4.

Ambas fases pueden describirse en términos de cadenas octaédricas de TiO_6 , donde cada ión Ti^{4+} está rodeado por un octaedro de seis iones O^{2-} . Su principal diferencia consiste en que, para la anatasa, cada uno de estos octaedros está en contacto con otros diez octaedros, mientras que, para la fase rutilo, éstas están en contacto con ocho octaedros. Esto provoca diferencias estructurales, ya que la fase rutilo presenta una ligera deformación ortorrómbica, mientras que la fase anatasa se deforma aún más, de manera que no tiene simetría ortorrómbica. Estas diferencias son la razón de que ambas fases tengan distinta densidad másica y estructuras de bandas electrónicas [17]. Las

energías de transición de banda prohibida del rutilo y la anatasa son 3,0 y 3,2 eV respectivamente, lo cual implica que ambos son fotocatalizadores activos bajo luz ultravioleta [18].

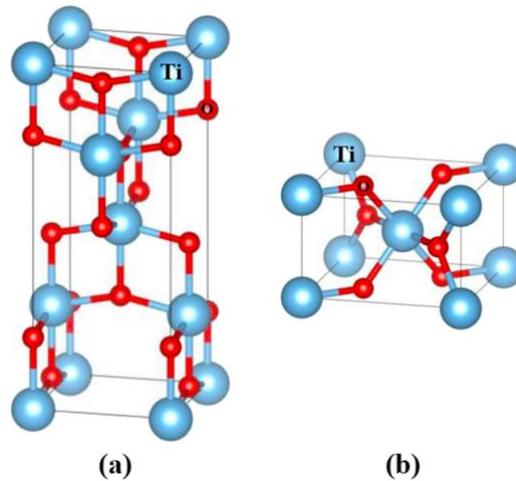


Figura 4: Representación de la estructura cristalina de (a) TiO_2 anatasa y (b) TiO_2 rutilo [19].

En general, se le atribuye en mejor desempeño fotocatalítico a la anatasa ya que, en fase nanocristalina, presenta mejores propiedades debido a su estructura, como mayor área superficial y porosidad, por lo que es más efectiva que la fase rutilo en términos de adsorción. Además, una mayor área superficial implica mayor cantidad de sitios activos y menor recombinación de los pares hueco-electrón.

Por otro lado, para la degradación de pigmentos azoicos disueltos en agua, se ha observado que la anatasa presenta una mayor cantidad de grupos hidroxilo en su superficie, los cuales son la especie capaz de degradar los tintes contaminantes [20]. Por esta razón, se desea estudiar la posibilidad de formar nanocompósitos basados en titanía para utilizarla como fotocatalizador bajo el rango de luz visible.

2.5. Ferritas

Las ferritas son compuestos químicos con propiedades ferrimagnéticas que contienen óxidos de hierro (Fe_2O_3 y FeO) como componente principal. Estas estructuras pueden verse alteradas por la presencia de otros óxidos de metales de transición y la proporción entre hierro y oxígeno, por lo que pueden clasificarse según el tipo estructura cristalina que se forma. En particular, las ferritas pueden ser de tipo hexagonal ($\text{MFe}_{12}\text{O}_{19}$), tipo granate ($\text{M}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$) y tipo espinela (MFe_2O_4), donde M representa uno o más metales de transición, como por ejemplo: manganeso (Mn^{+2}), hierro (Fe^{+2}), cobalto (Co^{+2}), níquel (Ni^{+2}), cobre (Cu^{+2}), zinc (Zn^{+2}) o una combinación de ellos [21].

La Figura 5 muestra un esquema de la celda unitaria de la ferrita tipo espinela. Esta estructura puede subdividirse en 8 subceldas cúbicas centradas en las caras, las cuales contienen 32 átomos de oxígeno en total (4 por subcelda). Esta red contiene 64 sitios tetraédricos (A) y 32 sitios

octaédricos (B) por celda, pero solo 8 sitios tetraédricos y 16 octaédricos son ocupados por los iones metálicos descritos anteriormente. La distribución de éstos dependerá de la afinidad de cada uno de los metales con dichas posiciones.

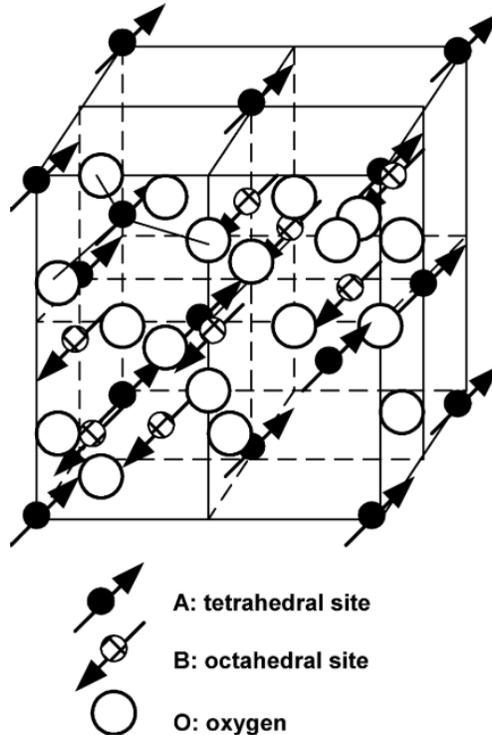


Figura 5: Esquema de la celda unitaria de la ferrita tipo espinela [22].

Cuando estos sitios son ocupados, los iones posicionados en B presentan momentos magnéticos paralelos, es decir, se encuentran apareados ferromagnéticamente. Por otra parte, los iones posicionados en A presentan momentos magnéticos opuestos a los de B, es decir, se orientan de forma antiferromagnética. Este comportamiento será la interacción magnética predominante dentro de la celda, ya que esta cuenta con más sitios tetraédricos que octaédricos. Esto significa que el material presenta momentos magnéticos en sentidos opuestos de diferente magnitud, por lo que presenta un campo magnético propio. Este fenómeno se conoce como ferrimagnetismo [23] y fue discutido anteriormente en la sección 2.2.

Por otro lado, al estar conformadas principalmente por óxidos de hierro, las ferritas presentan enlaces covalentes altamente polarizados. Esto provoca que los orbitales se solapen, permitiendo que los momentos magnéticos interactúen y el material presente propiedades magnéticas [24].

Los fotocatalizadores basados en ferritas se han aplicado a muchas áreas de investigación como la catálisis y la biomedicina. Esto se debe a su capacidad de adsorción, estabilidad térmica y mecánica,

área específica, propiedades ópticas, baja energía de transición de banda prohibida en comparación a otros fotocatalizadores, estructura tipo espinela y propiedades magnéticas [25].

Anteriormente, se han reportado múltiples métodos para sintetizar nanopartículas de ferritas tipo espinela como co-precipitación, sol-gel, hidro y solvotermal, microemulsión, métodos sonocquímicos y electro-químicos, entre otros. Dependiendo de la técnica utilizada, es posible obtener ferritas con diferente morfología, estructura y propiedades, lo cual tiene efecto sobre la actividad catalítica de cada una de ellas [26].

2.6. Nanocompuestos

Un nanocompuesto es un material sólido compuesto por varias fases donde al menos una de ellas tiene una, dos o tres de sus dimensiones dentro de la escala nanométrica [27].

A escala nanométrica, los materiales presentan propiedades únicas que no se presentan en sus contrapartes a macroescala, ya que entran aspectos cuánticos que cambian la manera en que se éstos comportan. Por esta razón, los nanomateriales pueden exhibir propiedades únicas ya sean de tipo químico, mecánico, eléctrico, óptico o catalítico. Dichas propiedades pueden ser una combinación de las características individuales de las fases que componen el nanomaterial, o bien pueden mantener una característica primaria de una de las fases por sobre la del resto. Esto ha permitido diseñar materiales nuevos a los que se les han atribuido múltiples usos en industrias como las de construcción, electrónicos, catálisis, sensores, transporte, biomedicina, entre otras [28].

2.7. Fotocatálisis Heterogénea

La catálisis heterogénea es un proceso mediante el cual se utiliza un catalizador sólido en un medio líquido o gaseoso para disminuir la energía de activación o aumentar la velocidad de reacción de una especie determinada.

La Figura 6 muestra un esquema de siete reacciones que pueden ocurrir en el material en un proceso de fotocatalisis heterogénea. En ella, el catalizador es irradiado con luz a una determinada longitud de onda, de manera que, cuando la energía de esta luz es igual o mayor a la del band-gap, el electrón es promovido desde la banda de valencia (VB) hacia la banda de conducción (CB), dejando atrás un hueco y formando lo que se conoce como par hueco-electrón (I). Dichos pares hueco-electrón pueden seguir una serie de reacciones: pueden recombinarse en forma rápida, liberando energía en forma de calor (II); los huecos pueden interactuar con especies adsorbidas en la superficie capaces de donar electrones y el electrón promovido puede transferirse hacia especies capaces de aceptar electrones (III y IV); o bien pueden quedar atrapados en la superficie del material, evitando la recombinación y quedando disponibles para reacciones sucesivas (VI y VII).

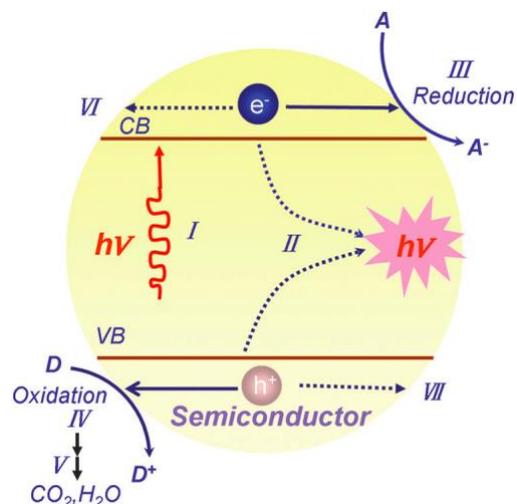


Figura 6: Esquema del mecanismo de reacción en un proceso fotocatalítico [12].

Que una reacción ocurra por efecto de un fotocatalizador se relaciona, entre otras cosas, con los potenciales de oxidación y reducción de las reacciones deseadas y con las posiciones de las bandas de valencia y conducción del semiconductor. Aquellos materiales con alta capacidad para generar reacciones de oxidación y reducción tienen VBs más positivas y CBs más negativas, por lo que suelen presentar mayor energía de transición de banda prohibida (band-gap). Sin embargo, un mayor band-gap inhibe el efecto de la luz visible en materiales con estas características, por lo que se han estudiado exhaustivamente distintas estrategias para reducir los band-gap de variados materiales semiconductores [29].

Una de estas estrategias consiste en la formación de heterouniones y heteroestructuras entre especies semiconductoras. Al sintetizar este tipo de materiales, es posible modificar y mejorar las propiedades de las fases que los componen para obtener estructuras innovadoras y de mayor eficiencia en sus aplicaciones correspondientes [30].

2.8. Tintas Contaminantes Modelo

Para el tratamiento de aguas contaminadas con tintes se han desarrollado los procesos oxidativos avanzados (AOP por sus siglas en inglés). Esta metodología utiliza especies altamente oxidativas producidas *in situ*, tales como radicales hidroxilo ($\text{OH}\cdot^-$), las cuales mineralizan las especies contaminantes convirtiéndolas en dióxido de carbono y agua.

Para el análisis de estos procesos a escala de laboratorio, es común utilizar tintes orgánicos modelo como el azul de metileno o anaranjado de metilo, los cuales son pigmentos de tipo azoico [31]. Este tipo de tintes se caracterizan por tener una estructura compuesta por un grupo funcional de tipo $-\text{N}=\text{N}-$, como se puede apreciar en la Figura 7. Esta estructura tiene dos radicales alquilo o arilo, usualmente benceno o naftaleno, cuya naturaleza determina el color del tinte.

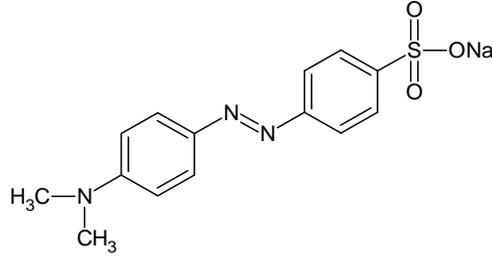


Figura 7: Estructura del Anaranjado de Metilo [32].

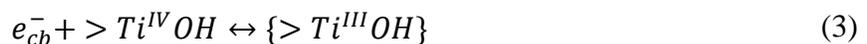
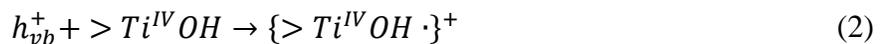
Los pigmentos azoicos constituyen aproximadamente el 70% de los tintes utilizados a nivel mundial, ya que se utilizan no sólo en la industria textil, si no en papelería, cosmética y alimentos. Sin embargo, hoy en día estos tintes sintéticos componen una parte importante de los efluentes industriales e impactan gravemente a los cursos de agua naturales debido a sus potenciales propiedades carcinogénicas y dificultad para degradarse naturalmente [33].

2.9. Mecanismo de Reacción

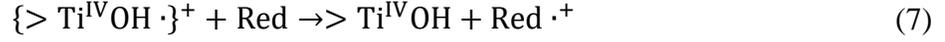
La degradación fotocatalítica de tintas modelo es un proceso que consiste en una secuencia de reacciones complejas fuertemente relacionadas con la fuente de luz utilizada y con la naturaleza del material fotocatalizador y la tinta. Para ilustrar este proceso, entre las Ecuaciones (1) y (8) se muestran las reacciones producidas por la interacción de dióxido de titanio TiO_2 con la luz irradiada.



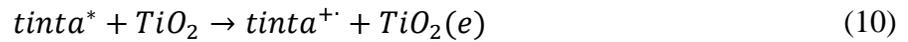
Como se muestra ilustra en la reacción (1), cuando un fotón interactúa con el TiO_2 y su energía hv es igual o mayor a la energía de transición de banda prohibida del material semiconductor, un electrón e_{cb}^- salta de la banda de valencia (VB) a la banda de conducción (CB), dejando atrás un hueco h_{vb}^+ . Estas especies formadas son portadores de carga, es decir, son partículas o cuasipartículas cargadas que pueden moverse libremente y, en este caso, pueden ser capturadas por especies de titanio funcionalizadas en la superficie, como se muestra en las ecuaciones (2), (3) y (4). Estas reacciones compiten con las reacciones (5) y (6), las cuales corresponden a procesos de recombinación que inhiben la degradación de la tinta y disipan energía en forma de calor.



Aquí, e_{tr}^- es un electrón de la banda de conducción capturado, $\{> Ti^{IV}OH \cdot\}^+$ es un hueco de la banda de valencia atrapado en la superficie y $\{> Ti^{III}OH\}$ es un electrón de la banda de conducción atrapado en la superficie. Estas especies pueden recombinarse o interactuar con las moléculas de tinta adsorbidas en la superficie del catalizador según las reacciones (7) y (8) [34].



Por otro lado, en algunos casos como el del azul de metileno, la interacción de la luz con la tinta hace que ésta entre en un estado excitado, posteriormente formando radicales catiónicos que reaccionan con especies reactivas de oxígeno (ROS) que degradan la tinta [35], [36]. Estas especies se forman según las reacciones mostradas a continuación, mientras que la Figura 8 muestra un diagrama del mecanismo.



El mecanismo expuesto hasta este punto describe la dinámica de la formación de especies reactivas de oxígeno (ROS) y los procesos que ocurren en la superficie del catalizador. Sin embargo, los procesos posteriores de degradación de la tinta ocurren en caminos variados los cuales dependen fuertemente de la naturaleza de la tinta y el medio en el que están ocurriendo. Para la solución acuosa de anaranjado de metilo tratada con nanocompuestos basados en dióxido de titanio, se presentan dos mecanismos propuestos por Nguyen et al. y Bahrudin et al. en el Anexo 0.

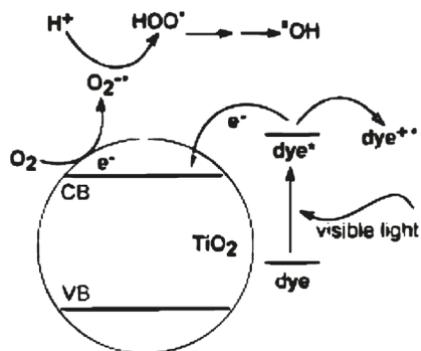


Figura 8: Diagrama del mecanismo de una reacción catalizada por dióxido de titanio [35].

2.10. Síntesis de Nanocompuestos por Coprecipitación

La coprecipitación es de los métodos de síntesis más convenientes que se han reportado, ya que es una técnica económica y sencilla que permite obtener tamaños de partícula uniformes que pueden modificarse según el pH, sin necesidad de equipos costosos ni largos períodos de síntesis [26]. Este método aprovecha la solubilidad de las sales metálicas utilizadas como precursores para obtener un precipitado. Para ello, dichas sales se mezclan en una solución y se añade gota a gota un agente precipitante, obteniéndose una fase termodinámicamente estable compuesta por dichos metales. Al agregar una cantidad determinada del agente precipitante, se modifica el pH hasta alcanzar condiciones de sobresaturación provocando que se formen cristales pequeños que pueden aglomerarse para obtener partículas más termodinámicamente estables.

El método de coprecipitación involucra los procesos de nucleación, crecimiento y aglomeración, por lo que alterar las condiciones de síntesis permite manipular la morfología y el tamaño de las partículas del sólido formado. Es por esto que esta técnica es ampliamente utilizada en la preparación de materiales catalíticos, ya que, bajo las condiciones adecuadas, permite obtener pequeños tamaños de grano con alta superficie específica [37].

Sin embargo, esta técnica no está libre de desventajas, ya que durante el proceso podrían precipitar impurezas junto a la muestra deseada. Esto dificulta la obtención de partículas de tamaño uniforme entre dos batch diferentes al ser un proceso difícil de replicar a la perfección. Por otro lado, este proceso requiere un proceso de lavado y secado continuo una vez que se forma el precipitado, lo cual dificulta su implementación a escala industrial debido a que aumenta los requerimientos energéticos [38].

2.11. Técnicas de Caracterización

A continuación, se detallan los fundamentos principales de las técnicas de caracterización utilizadas para el análisis de los nanocompuestos sintetizados para este trabajo, con el fin de determinar su morfología, composición y propiedades ópticas.

2.11.1. Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)

La microscopía electrónica de transmisión es utilizada para obtener información sobre la composición, estructura cristalina y morfología de las especies que conforman la muestra analizada. En particular, los datos que se pueden obtener corresponden al tamaño y dispersión de las partículas, composición por peso atómico, morfología y estructura cristalina local. Este método consiste en emitir un rayo electrónico de alto voltaje hasta una capa ultrafina de la muestra de interés, provocando la dispersión y difracción de los electrones por efecto de la interacción con los planos cristalinos. Estas señales de los electrones que atraviesan la muestra son recogidas para formar una imagen que permita estudiar la estructura del material [39].

Como se muestra en la Figura 9, entre el cañón y la muestra se colocan dos o más lentes condensadoras para controlar el diámetro del haz antes de que llegue a la muestra. Luego, los electrones esparcidos por la interacción con el material son concentrados por un lente objetivo que permite crear una imagen cuya resolución dependerá de la longitud de onda del haz incidente [40], [41]. Este parámetro se define por la Ecuación (17):

$$\lambda = h/\sqrt{2meV_{acc}} \quad (17)$$

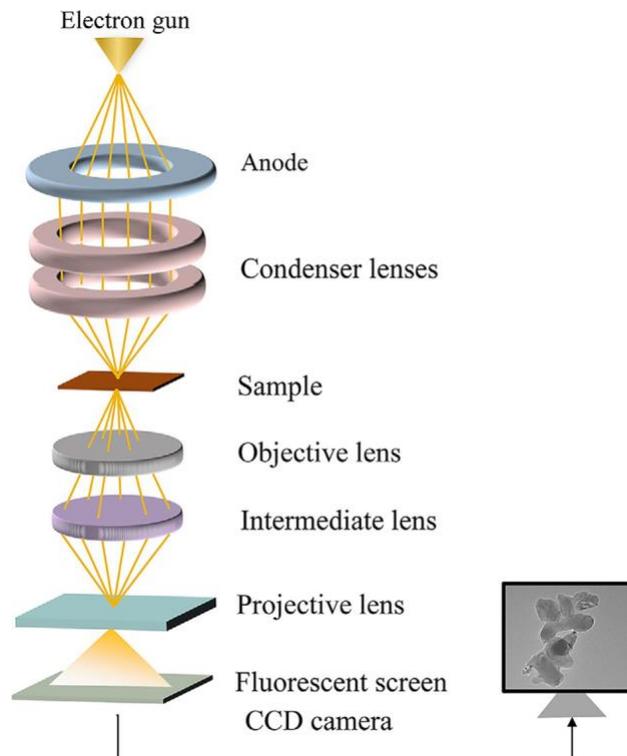


Figura 9: Diagrama esquemático de los componentes básicos de un equipo TEM [40].

Donde h es la constante de Planck, V_{acc} es el voltaje de aceleración de los electrones, m es la masa y e es la carga de un electrón. Esta ecuación explica que los microscopios electrónicos tengan una resolución mucho más alta que los microscopios ópticos, ya que estos últimos están limitados por la longitud de onda de la luz visible. La resolución de un microscopio electrónico se calcula a través de la Ecuación (18):

$$\delta = 1,2^4 \sqrt{C_s \lambda^3} \quad (18)$$

Una de las desventajas de utilizar esta técnica es que, si bien puede entregar imágenes de muy alta resolución, al analizar muestras con elementos muy ligeros como oxígeno o sílica, los electrones pueden penetrar las partículas y volver a entrar a otras, lo cual resulta en una imagen ambigua. Por otro lado, el análisis TEM requiere obtener y manipular tamaños de partícula muy pequeños (bajo 150 nm), ya que los electrones deben ser capaces de atravesar la muestra. Más aún, el material debe ser analizado en condiciones de vacío, por lo que no se puede aplicar esta técnica sobre muestras húmedas y la medición no puede verse alterada por vibraciones ni campos electromagnéticos [40].

2.11.2. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

La microscopía electrónica de barrido es utilizada para obtener distintos tipos de información dependiendo de las señales detectadas después de realizar la medición. Entre ellas, es posible obtener imágenes topológicas en tiempo real de muestras sólidas para el análisis de la morfología de su superficie.

En este método, un cañón de electrones produce un haz de electrones para escanear una muestra de superficie conductora. Como resultado de la interacción entre los electrones y los átomos de la superficie del material, se producen electrones secundarios y retrodispersados, cuyas señales son recibidas por un detector que reproduce la imagen en una pantalla acorde a la intensidad de las señales recibidas. Esta técnica es una de las más utilizadas para la caracterización de nanomateriales ya que puede entregar resultados de alta resolución y posee una alta profundidad de campo que permite observar la topología de la superficie de la muestra [41].

Esta técnica utiliza electrones secundarios y retrodispersados para caracterizar una muestra. Los electrones secundarios se producen en la superficie del material a muy poca profundidad y tienen baja energía, por lo que entregan una imagen que permite apreciar las diferencias de relieve en la superficie de la muestra. Por otro lado, los electrones retrodispersados tienen mayor energía que los secundarios y su producción depende del peso atómico de los elementos irradiados, por lo que la imagen resultante permite distinguir la composición de la muestra.

Además de las señales generadas por electrones secundarios y retrodispersados, la interacción entre el haz electrónico y la muestra genera rayos X cuya intensidad es característica de los componentes que la forman. Esto permite realizar un análisis elemental de la muestra a través de Espectroscopía de Energía Dispersiva (EDS), ya los rayos X pueden recolectarse y analizarse para determinar cuantitativamente la composición de la muestra [40].

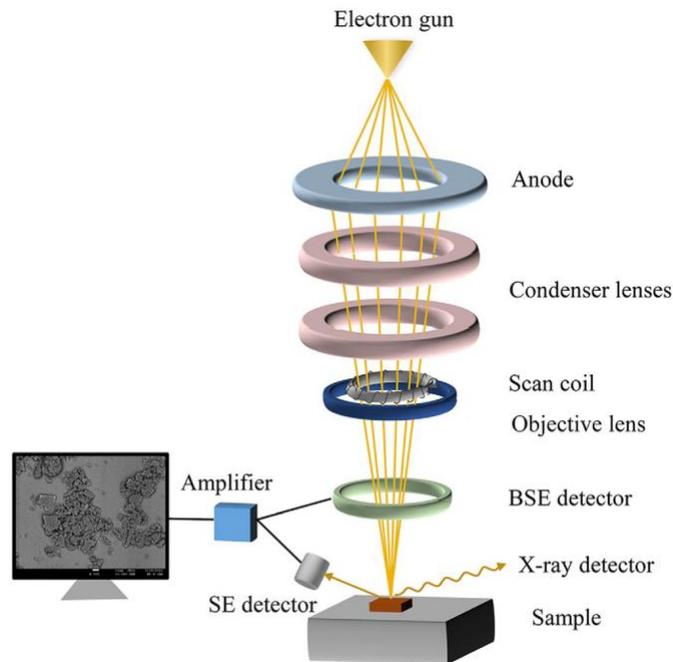


Figura 10: Diagrama esquemático de los componentes básicos de un equipo SEM [40].

A diferencia de los microscopios ópticos, los cuales utilizan un haz de luz visible, un microscopio electrónico utiliza un haz de electrones para iluminar la muestra. Esto permite obtener resoluciones de hasta 1 [nm], mientras que otros instrumentos sólo alcanzan resoluciones de 200 [nm]. Más aún, los microscopios SEM tienen una mayor profundidad de campo, lo que permite enfocar una mayor cantidad de la muestra al mismo tiempo, dándole la apariencia de imagen 3D que permite analizar la estructura de la superficie [42]. La Figura 10 muestra un diagrama esquemático de los componentes de un SEM.

2.11.3. Análisis Termogravimétrico

El análisis termogravimétrico (TGA) consiste en registrar los cambios en la masa de una muestra mientras se le aplica un barrido de temperatura de amplio rango. Típicamente, un equipo de TGA recorre desde los 20[°C] hasta los 800[°C] o incluso 1000[°C].

El equipo consiste en una balanza de alta precisión para medir el peso de la muestra ubicada dentro de una cámara térmicamente aislada con control de temperatura. La Figura 11 muestra un esquema del equipo de análisis termogravimétrico.

Cambios físicos como procesos de cristalización o cambios de fase, o cambios químicos como procesos de oxidación y reducción afectan la masa de la muestra. Gracias a esto, esta técnica puede ser utilizada para entender la cinética y mecanismos de varios procesos fisicoquímicos que ocurren en los materiales analizados. Además, es posible realizar las mediciones en ambientes de gases complejos, neutrales o inertes para estudiar la interacción entre ellos y la muestra en condiciones de alta temperatura.

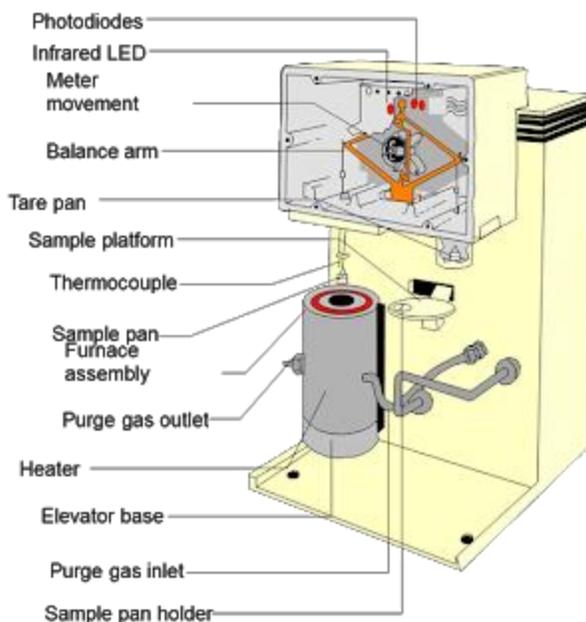


Figura 11: Esquema de un equipo de análisis termogravimétrico utilizado en investigación [43].

2.11.4. Espectrofotometría UV-Visible por Reflectancia Difusa (UV-Vis DRS)

La espectrofotometría UV-Visible por reflectancia difusa (UV-Vis DRS) es una técnica ampliamente utilizada debido a que permite analizar las propiedades ópticas de muestras sólidas. Esta técnica se basa en irradiar la muestra con una luz de longitud de onda dentro del rango UV-Visible (típicamente dentro del rango de 200 - 800 [nm]), a un determinado ángulo, de manera que una fracción de la luz se vea reflejada. Dicha luz es el resultado de la suma entre la reflectancia regular y la reflectancia difusa que se produce, la cual se registra en función de la longitud de onda de la luz irradiada.

La reflectancia regular ocurre cuando la luz irradiada incide sobre una superficie plana y lisa que la refleja con un ángulo equivalente al ángulo de incidencia. Por otro lado, la reflectancia difusa ocurre por la interacción entre la luz irradiada y una superficie irregular, por lo que la luz reflejada es el resultado de múltiples reflexiones y refracciones. La luz reflejada dependerá de las propiedades fisicoquímicas y el color de la superficie, por lo que es posible detectar estas señales para extraer información importante [44].

Utilizando el modelo de Kubelka-Munk, es posible estimar el band-gap óptico de materiales semiconductores. Éste es un parámetro crítico en el campo de la fotocatalisis ya que determina la energía mínima para activar el fotocatalizador, es decir, la cantidad de energía necesaria para promover un electrón desde la banda de valencia hacia la banda de conducción.

A partir del espectro obtenido, se utiliza el método de Tauc para relacionar la absorbancia molar con la energía de transición de banda prohibida a través de la ecuación de Tauc:

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^n \quad (19)$$

Donde α es el coeficiente de absorbancia molar, h es la constante de Planck, A es una constante de absorción, ν es la frecuencia de la luz incidente, E_g es la energía de transición de banda prohibida y n es un coeficiente relacionado al tipo de transición electrónica, siendo 1/2, 3/2, 2 o 3 para transiciones directas permitidas, indirectas permitidas, directas prohibidas e indirectas prohibidas, respectivamente. Que una transición sea directa significa que no requieren energía adicional al band-gap para ocurrir, mientras que ocurre lo contrario para las transiciones indirectas. Luego, se utiliza la función de Kubelka-Munk para obtener el coeficiente de absorbancia molar α :

$$F(R) = \frac{\alpha}{S} \quad (20)$$

Donde $F(R)$ se conoce como la función de reemisión y S es el coeficiente de dispersión Kubelka-Munk. Aquí, los términos α y S se definen por las ecuaciones:

$$\alpha = (1 - R)^2 \quad (21)$$

$$S = 2R \quad (22)$$

Donde R representa la razón entre la luz reflejada por la muestra y la luz reflejada por una muestra estándar. Si el coeficiente de absorción α no depende de la longitud de onda, entonces es proporcional a $F(R)$, y, reemplazando en la ecuación (19), se obtiene que:

$$[F(R)h\nu]^{1/n} = A(h\nu - E_g)^n \quad (23)$$

Al graficar $[F(R)h\nu]^{1/n}$ versus $h\nu$, es posible calcular la energía de transición de banda prohibida al trazar una línea tangente al punto donde se genera una transición lineal, llamado segmento de Tauc. El valor de $h\nu$ donde dicha tangente intersecta el eje X corresponde al valor numérico de la energía de transición de banda prohibida E_g en [eV], y se relaciona con la longitud de onda según la ecuación $h\nu = 1239,7/\lambda$ [42].

2.11.5. Espectroscopía UV-Visible para Determinación de Tintas

Esta técnica es utilizada para medir la absorbancia en función de la longitud de onda de la luz irradiada, es decir, la cantidad de energía absorbida por la muestra, la cual entrega información sobre las transiciones electrónicas y movimientos rotacionales o vibracionales que ocurren en el material. Este valor es calculado según la ecuación (24) [42]:

$$Abs = -\ln\left(\frac{I}{I_0}\right) \quad (24)$$

Este valor de absorbancia máxima puede relacionarse con la concentración de la solución gracias a la ley de Lambert-Beer mostrada en la ecuación (25) y graficada en la Figura 12. Aquí, C es la concentración en la solución, l es el diámetro de la cubeta dispuesta en el portamuestras y ϵ es el coeficiente de extinción molar de la muestra disuelta, el cual es propio de la muestra y no depende de la concentración de la solución.

$$Abs_{max} = lC\epsilon_{max} \quad (25)$$

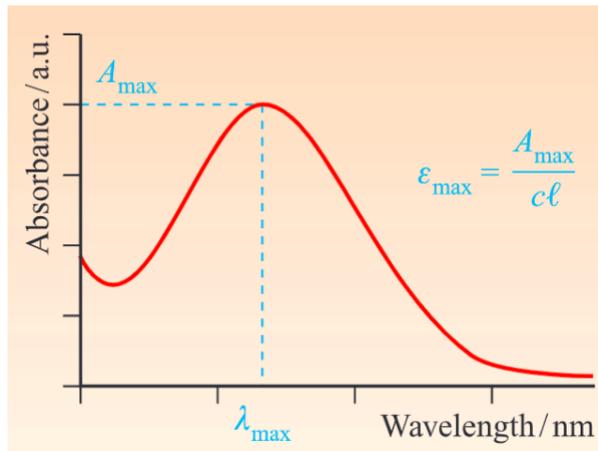


Figura 12: Representación gráfica de la Ley de Lambert-Beer [45].

Para este proceso es necesario realizar un experimento de calibración que consiste en determinar la absorbancia de soluciones de concentración conocida para obtener un set de datos linealizable que cumpla con la ley de Lambert-Beer. De esta forma, al medir la absorbancia de sustancias de concentración desconocida, es posible determinar su concentración gracias a la dicha ley. Sin embargo, antes de proceder con la toma de medidas, es necesario determinar la absorbancia del solvente para ajustar una línea base que permita descartar la interacción entre el solvente y la muestra, ya que éste también absorbe parte de la luz recibida por la solución [45].

2.11.6. Difracción de Rayos X (XRD)

La difracción de rayos X se utiliza actualmente para obtener información sobre la estructura cristalina, composición y morfología de la muestra a través del análisis de un difractograma. Esta técnica consiste en irradiar una muestra sólida con luz de longitud de onda dentro del rango de los rayos X, de manera que incide sobre la muestra e interactúa con ella. La longitud de onda de estos rayos es del mismo orden de magnitud que las distancias internucleares entre las moléculas, lo que provoca que se difracten.

En el equipo, la fuente emisora de la luz se ubica en la circunferencia de un círculo centrado en un plato que contiene la muestra y las señales generadas por la interacción entre los rayos X y la muestra son recogidas por un detector. La Figura 13 muestra un diagrama de la configuración del equipo. Luego, estas señales son procesadas para obtener un difractograma que grafica la intensidad de dichas señales en función del ángulo del rayo incidente en la muestra [46], [47].

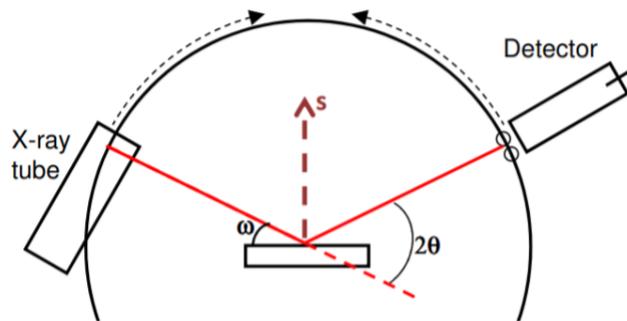


Figura 13: Esquema de un equipo de difracción de rayos X [48].

Las señales que se producen en este proceso se relacionan directamente con la estructura cristalina de la muestra y la distribución de los electrones dentro de la celda unitaria. Es por esto que los peaks registrados en el difractograma son característicos de estructuras ya determinadas anteriormente y esto permite determinar las fases y composición de la muestra analizada [49].

Para el correcto análisis de la difracción de rayos X existe una regla fundamental llamada Ley de Bragg. Los rayos que cumplen esta ley son aquellos que se encuentran a una distancia determinada que lo hace interactuar constructivamente al estar “en fase” y por lo tanto pueden medirse a través del detector. Los rayos que están fuera de fase suelen mitigarse por efecto de la interferencia destructiva y por lo tanto no suelen detectarse. La ley de Bragg se define a través de la ecuación (26):

$$2d\sin\theta = n\lambda \quad (26)$$

Donde θ es el ángulo del rayo incidente en la muestra y, por lo tanto, la mitad del ángulo de difracción; d es la distancia interplanar entre los átomos, n es el orden de difracción y λ es la longitud de onda. La Figura 14 muestra un esquema de este fenómeno. En el difractograma, aparecerán peaks en aquellos valores de 2θ que satisfagan la ley de Bragg para un plano atómico determinado. En los ángulos en los que no se registran peaks se dice que no existe difracción.

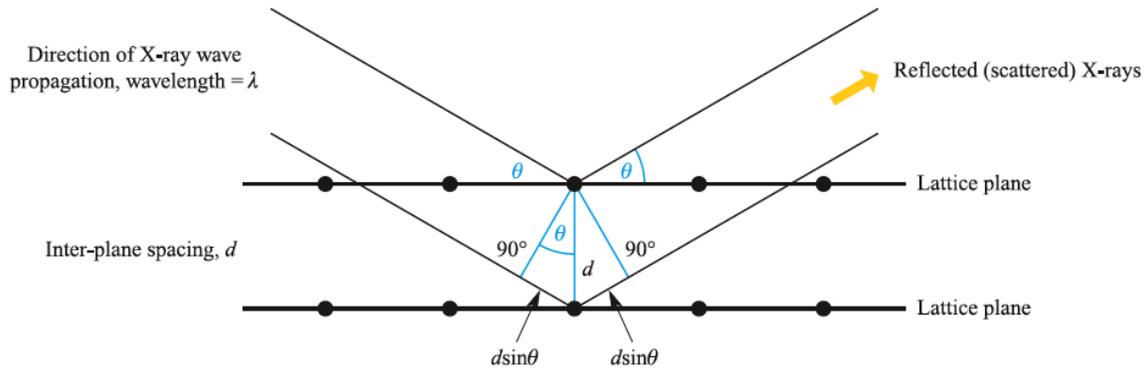


Figura 14: Representación de la interacción entre los rayos X y los planos atómicos en un cristal [45].

A partir de un difractograma obtenido utilizando XRD, es posible utilizar el refinamiento de Rietveld para analizar los resultados obtenidos y extraer más información. Este método consiste en modificar una función que contiene variados parámetros estructurales para ajustarla a los datos experimentales obtenidos utilizando el método de mínimos cuadrados. Esta función contiene: parámetros de celda cristalina, posiciones atómicas, simetría de los planos, movimiento atómico independiente de la temperatura, tamaño de cristalito, deformación y estructura del cristal, composición en peso de las fases presentes, entre otros.

Este método es ampliamente utilizado debido a la rapidez con la que puede realizarse y la precisión de los resultados obtenidos. Sin embargo, una de sus limitaciones es que requiere iniciar el proceso con una adivinanza inicial apropiada, de manera que el modelo converja a una solución físicamente posible.

3. Estado del Arte

En estudios anteriores, se han utilizado diversos métodos para sintetizar ferritas y nanocompuestos basados en ellas para la degradación de tintas modelo. Esto se debe a que, en general, dichos nanocompuestos suelen tener gran capacidad de adsorción, buena estabilidad química y térmica y un band gap bajo en comparación a otros fotocatalizadores sintetizados con las mismas técnicas. Más aún, los nanocompuestos basados en ferritas suelen presentar propiedades magnéticas como ferrimagnetismo o superparamagnetismo dependiendo del método de síntesis, lo que facilita la separación en una etapa posterior al tratamiento.

Por otro lado, es posible observar que, al generar heterouniones entre ferritas y otros óxidos metálicos, el rendimiento del nanocompuesto formado suele mejorar en comparación al rendimiento de cada una de las especies por sí sola. Esto se debe a que la combinación de las diferentes estructuras de bandas presentes en el nanocompuesto hace posible reducir la recombinación de los pares hueco-electrón y así optimizar la actividad fotocatalítica.

Sin embargo, la mayor parte de los estudios reportados no comentan sobre la estabilidad de estos compuestos ni sobre la posibilidad de implementarlos a largo plazo durante varios ciclos. Esto es clave para el desarrollo de tecnologías a gran escala, ya que, para implementar un proceso de estas características, es necesario utilizar estos nanocompuestos en sistemas continuos. Asimismo, no se han reportado estudios dedicados al diseño de reactores para la implementación de estas tecnologías. Finalmente, la mayor parte de los fotocatalizadores basados en ferritas sintetizados por coprecipitación desarrollados hasta ahora no son activos bajo luz visible o presentan rendimientos menores al 50%.

En este análisis del estudio del arte se consideran artículos publicados dentro de los últimos 10 años, con algunas excepciones, y se recopilan distintos resultados. Estos son: composición del material, método de síntesis utilizado, uso, band gap, fuente de luz utilizada para el proceso fotocatalítico, tiempo de irradiación y rendimiento del proceso.

Una tabla resumen con esta información puede encontrarse en el Anexo 0. Tomando esto en consideración, se observa que los métodos más utilizados para la síntesis de nanocompuestos basados en ferritas son síntesis por coprecipitación, hidrotermal y sol-gel, los cuales son métodos simples y de bajo costo energético.

Por otro lado, se ha reportado que fotocatalizadores basados en ferritas pueden presentar un band gap bajo de 2,27 eV, en comparación a otros semiconductores típicamente utilizados en fotocatalisis, tales como el óxido de zinc (3,4 eV) [50]. Más aún, se han reportado estudios donde la combinación de ferritas con TiO_2 permite disminuir el band gap de ésta última (3,2 eV). Este fenómeno abre la posibilidad de realizar procedimientos fotocatalíticos bajo luz visible, por lo que

se busca probar un método para sintetizar nanocompósitos que contengan ambas especies y posea un menor band gap.

Las ferritas y nanocompósitos sintetizados con estas técnicas pueden ser utilizados en múltiples procesos fotocatalíticos, pero se recopila información principalmente de publicaciones enfocadas en la degradación de tintas modelo donde se utilizan, en su mayor parte, lámparas ultravioleta de distintos tipos (LED, xenón, halógenas) y fuentes de luz visible como lámparas de mercurio, luces LED, simuladores solares o luz solar directa. Los tiempos de irradiación varían entre 10 minutos y 30 horas, siendo lo más común entre 1 y 3 horas. Por último, los tintes degradados más comunes son el anaranjado de metilo (MO), azul de metileno (MB) y rodamina B (RhB).

Finalmente, el rendimiento de las ferritas estudiadas está sujeto tanto al método de síntesis como a las condiciones del proceso fotocatalítico (fuente de luz utilizada, la naturaleza de la tinta degradada, entre otros), siendo despreciable en algunos casos particulares y cercanos al 99% en otros. En general, la mayor parte de los resultados se encuentran entre el 95 y el 99% de degradación del tinte.

La Tabla 1 muestra un resumen de las investigaciones más relevantes para este trabajo, las cuales se enfocan principalmente en materiales sintetizados para la degradación de tintas modelo en solución acuosa, utilizando distintos métodos de síntesis.

Tabla 1: Resumen de las publicaciones más relevantes para este trabajo.

Muestra	Método de síntesis	Tinta modelo	Degradación	Fuente
ZnFe ₂ O ₄ /TiO ₂ (ZFT)	Sol-gel	Rodamina 6G	72%	[51]
ZnFe ₂ O ₄ /TiO ₂ (TZF)	Sol-gel	Rodamina 6G	98%	[51]
TiO ₂ (ZnFe ₂ O ₄)	Sol-gel	Anaranjado de metilo	93%	[52]
Nanofibras TiO ₂ /CoFe ₂ O ₄	Sol-gel	Azul de metileno	95,9%	[53]
CoFe ₂ O ₄ /TiO ₂	Coprecipitación	Azul de metileno	~80%	[54]
NiFe ₂ O ₄ /TiO ₂	Coprecipitación	Azul de metileno	~65%	[54]
Fe ₃ O ₄ /TiO ₂	Coprecipitación	Azul de metileno	~50%	[54]
CoFe ₂ O ₄ /TiO ₂	Coprecipitación	Rojo reactivo 120	60%	[55]
Mn _x Zn _{1-x} Fe ₂ O ₄ /TiO ₂	Coprecipitación	Tintas FBL	96%	[56]

CoFe ₂ O ₄ /TiO ₂ /Fe/N	Coprecipitación	Anaranjado de metilo	~100%	[57]
NiFe ₂ O ₄ /TiO ₂	Coprecipitación	Anaranjado de metilo	18%	[58]
NiFe ₂ O ₄ @TiO ₂ /RGO	Hidrotermal	Rodamina B	95%	[59]

4. Metodología

Para la síntesis de nanocompuestos se utiliza el método de coprecipitación de ferritas de sales mixtas modificado [60] que, dependiendo de la composición de las ferritas, consiste en los siguientes pasos:

4.1. Síntesis de nanocompuestos AFe_2O_4/TiO_2 (A: Co^{2+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+})

- Pesar la masa equivalente a 0,0085 [mol] de $A(NO_3)_2$ y 0,016 [mol] de $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ y 0,012 [mol] de TiO_2 P25 Degussa. Disolver ambas sales en 500 [mL] de agua destilada en un vaso de precipitado de 1 [L] y agitar por 30 [min].
- 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 [min].
- Agregar gota a gota la solución de hidróxido de sodio a la solución con las sales con ayuda de una bureta a una velocidad de 10 [mL/min] hasta alcanzar pH 11. Se debe formar un precipitado negro o marrón dependiendo del tipo de ferrita formada.
- Dejar reposar por 10 minutos sin agitación y descartar la mayor parte de solvente, evitando perder el sólido formado.
- Con ayuda de un decantador, lavar 3 veces el precipitado con agua destilada.
- Colocar el precipitado en dispersión acuosa sobre una placa Petri y dejar secar en un horno a 80[°C] por 24 [h].
- Moler el sólido seco hasta obtener un polvo fino.

Las muestras sintetizadas con este procedimiento son llamadas $CoFe_2O_4/TiO_2$, $MnFe_2O_4/TiO_2$, $NiFe_2O_4/TiO_2$ y $ZnFe_2O_4/TiO_2$.

4.2. Síntesis de nanocompuestos Fe_3O_4/TiO_2

- Pesar la masa equivalente a 0,0085 [mol] de $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ y 0,016 [mol] de $FeCl_3 \cdot 9H_2O$ y 0,012 [mol] de TiO_2 P-25 Degussa. Disolver ambas sales en 500 [mL] de agua destilada en un vaso de precipitado de 1 [L] y agitar por 30 [min].
- 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 [min].
- Agregar gota a gota la solución de hidróxido de sodio a la solución con las sales con ayuda de una bureta a una velocidad de 10 [mL/min] hasta alcanzar pH 11. Se debe formar un precipitado negro o marrón dependiendo del tipo de ferrita formada.
- Dejar reposar por 10 minutos sin agitación y descartar la mayor parte de solvente, evitando perder el sólido formado.
- Con ayuda de un decantador, lavar 3 veces el precipitado con agua destilada.

- Colocar el precipitado en dispersión acuosa sobre una placa Petri y dejar secar en un horno a 80[°C] por 24 [h].
- Moler el sólido seco hasta obtener un polvo fino.

4.3. Calcinación

Con el objetivo de observar las propiedades magnéticas de los nanocompuestos, se hacen duplicados de las muestras sintetizadas con los protocolos mostrados en las secciones 4.1 y 4.2 y se calcinan en una mufla con una rampa de 10[°C/min] hasta 600[°C] y se mantiene por 2 [horas].

4.4. Caracterización de Muestras

En virtud de determinar las características de las muestras obtenidas, analizar y discutir los resultados, se utilizan diferentes técnicas de caracterización según su disponibilidad. Los ensayos realizados en este trabajo son:

- Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM).
- Microscopía Electrónica de Barrido (SEM).
- Análisis Termogravimétrico (TGA), con una rampa de [5°C/min] hasta los 800[°C] en ambiente de aire.
- Espectroscopía UV-Visible de Reflectancia Difusa, con medida de Reflectancia [%] desde 200 a 1100 [nm], con lámparas emisoras de deuterio y mercurio.
- Difracción de Rayos X (XRD).

Una vez obtenidos los resultados, éstos se recopilan y refinan según sea necesario acorde a la técnica de caracterización utilizada, para su posterior análisis y discusión.

4.5. Degradación fotocatalítica de Anaranjado de Metilo.

4.5.1. Implementación de un reactor fotocatalítico.

Para el estudio de la capacidad para degradar tintes a través de un proceso fotocatalítico, se implementa el montaje mostrado en la Figura 15. Los procedimientos realizados bajo lámpara ultravioleta y simulador solar utilizaron una ampolleta UV 365 [nm] de 115 [V] y 100 [W] sin filtro de luz visible y un equipo Sciencetech ® con una fuente de luz UV-Visible de 300 [W], respectivamente.

En un trabajo anterior, se diseñó e implementó una pantalla cerrada de luz UV para aislar el procedimiento de la luz exterior. Ésta consiste en una caja acrílica de 25 [cm]×25 [cm]×40 [cm],

acondicionada con una puerta y pestillo acrílico y forrada con Lámina Sun-Gard de Interfilm© [61].

Para agitar la solución durante el procedimiento, se utilizó un agitador mecánico Tecnal ® para volúmenes inferiores a 2 [L] para las muestras que responden a la presencia de un campo magnético ($\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$ y $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$) y un agitador magnético para las que no. Esto se debe a que se busca minimizar la aglomeración de partículas durante el procedimiento para así maximizar la interacción de los nanocompuestos con la tinta.

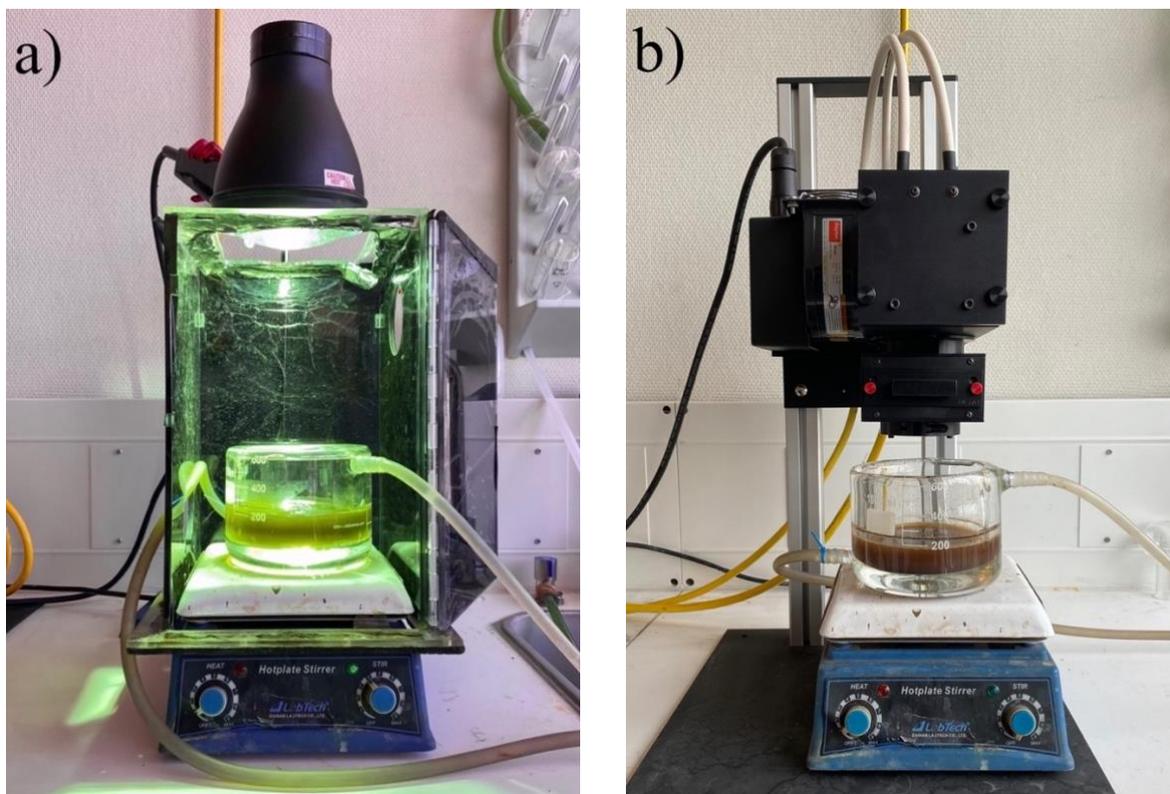


Figura 15: Montaje para los procedimientos realizados bajo a) Lámpara UV y b) Simulador Solar.

4.5.2. Reacción de Mineralización de Tintas Modelo

Para todas las pruebas fotocatalíticas, se masan 200 [mg] de fotocatalizador ($\text{AFe}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$, A: Co, Fe, Mn, Ni y Zn) y se dispersan en 200 [mL] de una solución de 10 [mg/L] de anaranjado de metilo (fórmula empírica $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_3\text{NaO}_3\text{S}$ CAS 547-58-0). La solución es colocada en un reactor de 500 [mL] con chaqueta enfriadora diseñado especialmente para este trabajo, y se agita durante 30 [min] en condiciones de oscuridad. Finalmente, se instala la fuente de luz encima del reactor y se irradia la solución preparada durante 8 [h], tomando una muestra al inicio del experimento y otras 8 en intervalos de 60 [min].

Las muestras tomadas son centrifugadas a 6000 [RPM] durante 30 [min] para separar el sólido de la fase líquida. Posteriormente, se utiliza un equipo Jasco V-530 UV-Vis de UV-Visible a 436 [nm] para medir la absorbancia de la solución y así determinar su concentración a través de los fundamentos explicados en la sección 2.11.5. Esta longitud de onda corresponde al máximo de absorbancia registrado para el anaranjado de metilo. En base a los resultados obtenidos, se calcula la eficiencia de la degradación a través de la siguiente ecuación:

$$\eta = \left(1 - \frac{C_f}{C_0}\right) \times 100 \quad (27)$$

Donde η representa el rendimiento, donde C_0 y C_f son las concentraciones inicial y final de la solución utilizada en el ensayo.

5. Resultados

A continuación, se presentan los resultados obtenidos para los nanocompuestos formados en base a ferrita y dióxido de titanio. Éstos abarcan el tipo de nanocompuesto sintetizado a través del método de coprecipitación, sus características observadas a través de distintas técnicas de caracterización, y su desempeño fotocatalítico.

5.1. Comportamiento magnético

Para observar el comportamiento magnético de las muestras, se utiliza un imán de neodimio de 42 [mm] de diámetro con una intensidad de campo de 6000 [G]. De esta manera, es posible determinar cualitativamente la respuesta de los nanocompuestos a la presencia de un campo magnético externo.

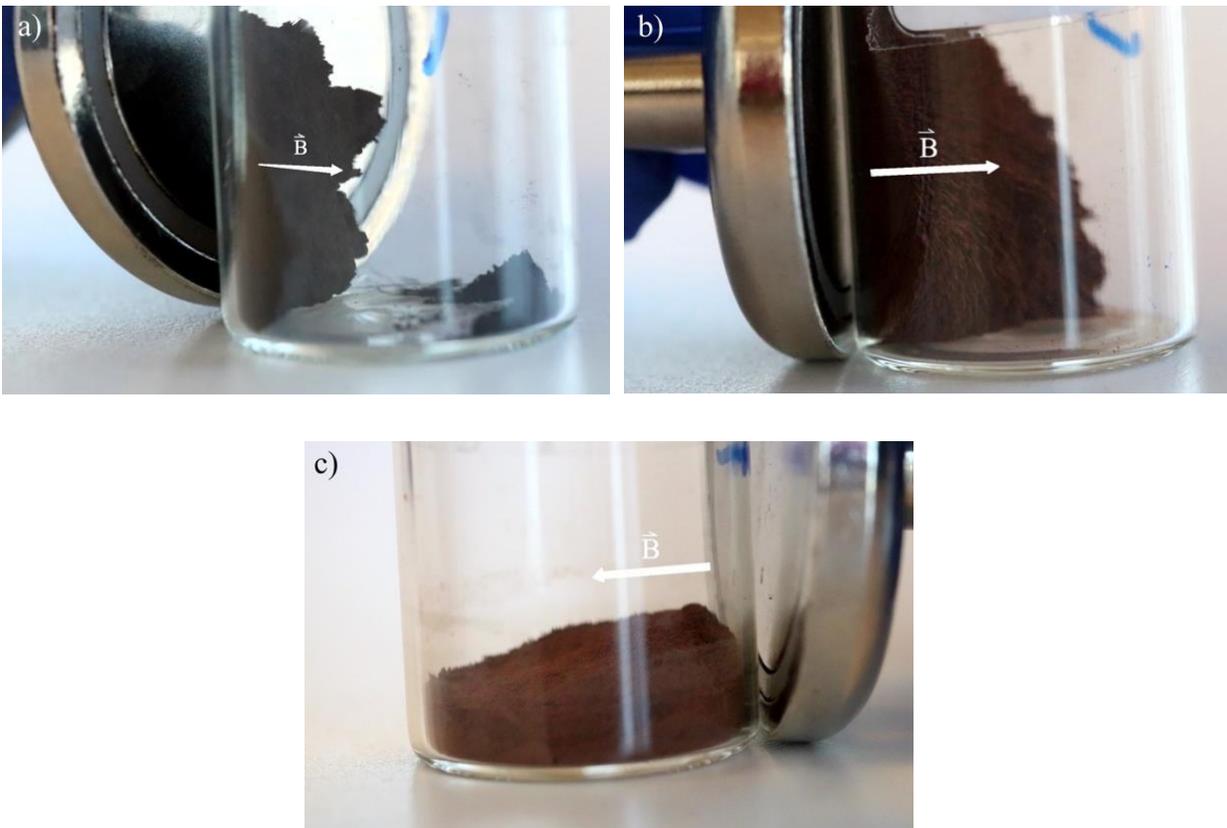


Figura 16: Efecto de la presencia del campo magnético en muestras a) $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$ y b) $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ y c) $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$ sin calcinar.

Entre las muestras sintetizadas, se observó que sólo las muestras $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$ y $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ se ven afectadas por la presencia de un campo magnético, como se puede apreciar en la Figura 16. Además, se aprecia cómo la muestra $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$ no se ve alterada, lo cual es análogo para las muestras $\text{MnFe}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$ y $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$.

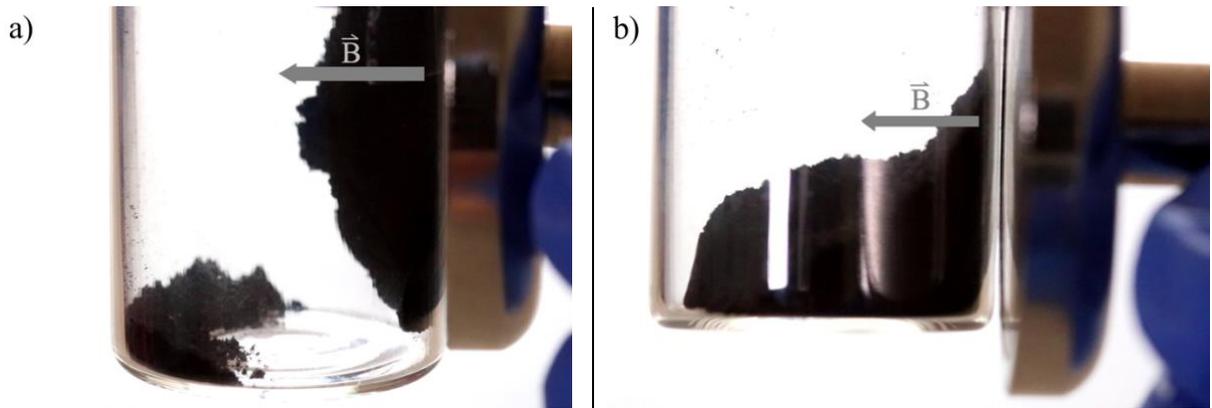


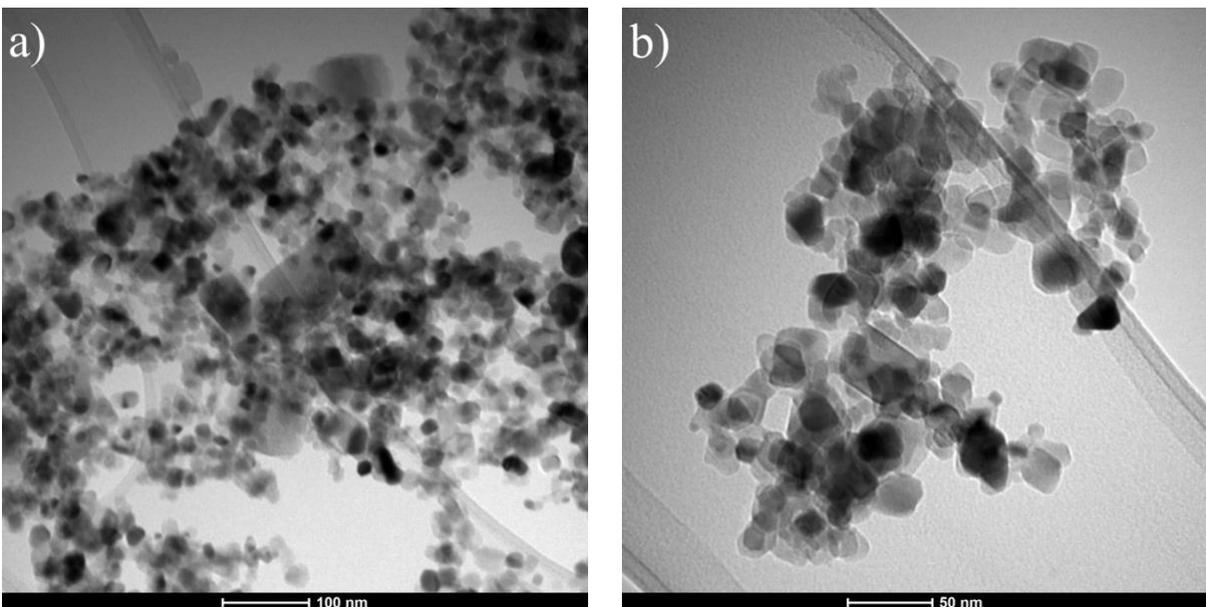
Figura 17: Efecto de la presencia del campo magnético en las muestras (a) $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$ y (b) $\text{MnFe}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$ calcinadas.

Como fue mencionado en la sección 4.3, se sintetizaron duplicados de las muestras con el objetivo de analizar su comportamiento magnético después de calcinarlas a $600[^\circ\text{C}]$. Todas estas muestras se orientan en la dirección del campo magnético, pero este fenómeno se manifiesta más fuertemente en las muestras $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$ y $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$.

5.2. Caracterización de Muestras

5.2.1. Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)

A continuación, se presentan las imágenes obtenidas a través de microscopía electrónica de transmisión.



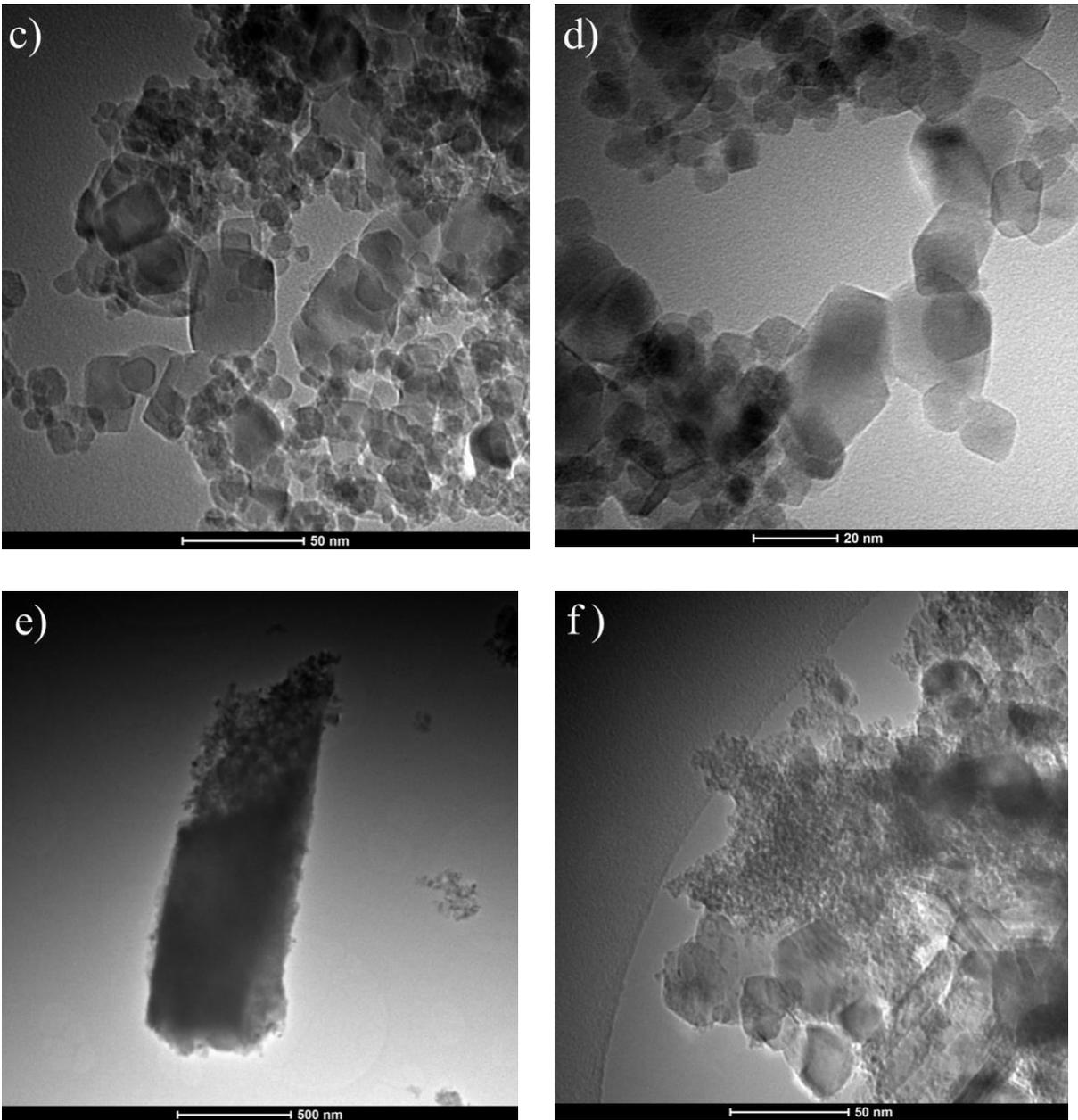


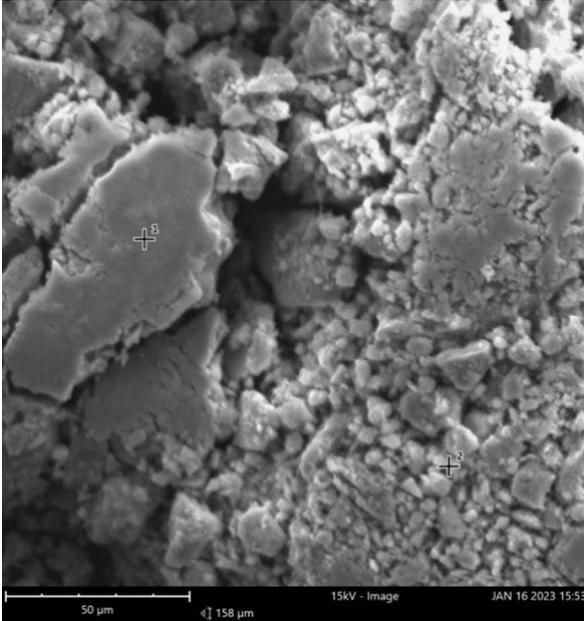
Figura 18: Distintas magnificaciones TEM para (a) y (b) TiO_2 P25, (c) y (d) $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ y (e) y (f) $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$.

Gracias a las imágenes obtenidas para el TiO_2 P25, es posible identificar la presencia de esta fase en los nanocompuestos de $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ y $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$, donde las partículas varían su tamaño entre 20 [nm] y 50 [nm]. Además, en la muestra $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ se pueden apreciar partículas de tamaño aún menor, mientras que, para la muestra de $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$, se puede observar un cúmulo de partículas de tamaño muy reducido altamente aglomeradas.

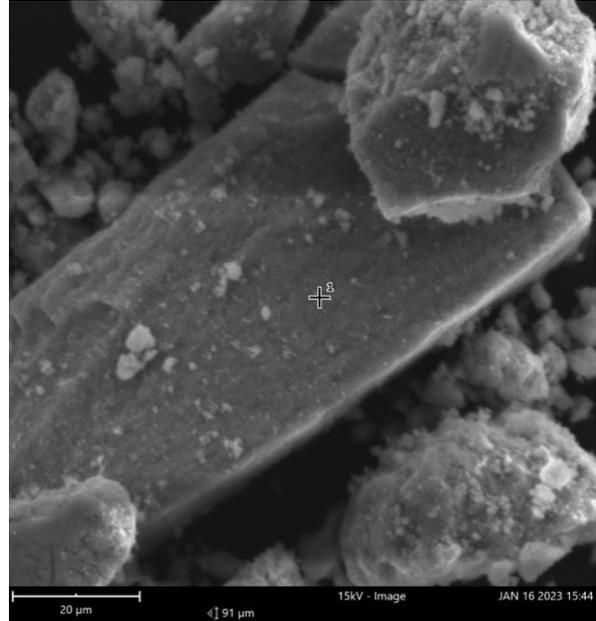
5.2.2. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

A continuación, se presentan las imágenes obtenidas a través de microscopía electrónica de barrido.

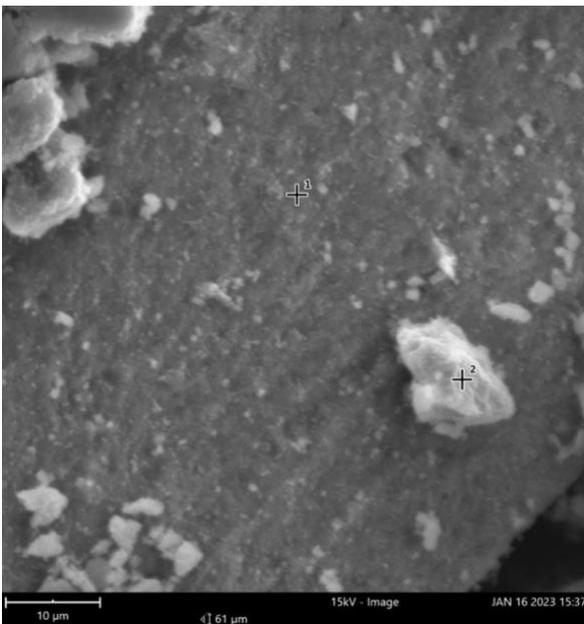
a)



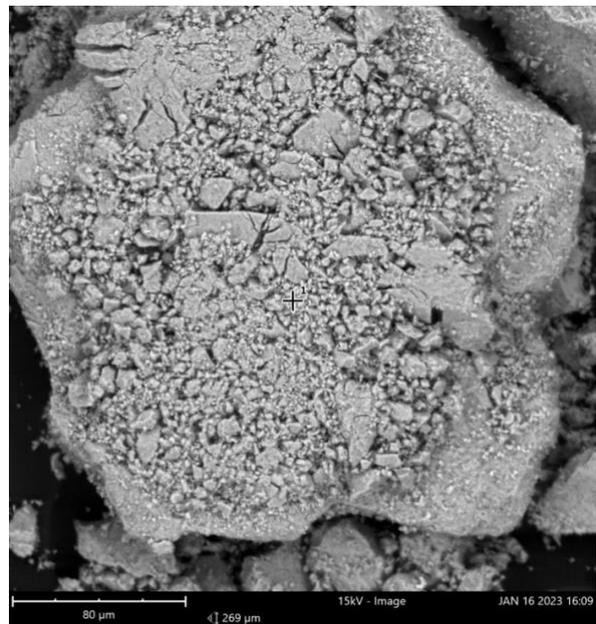
b)



c)



d)



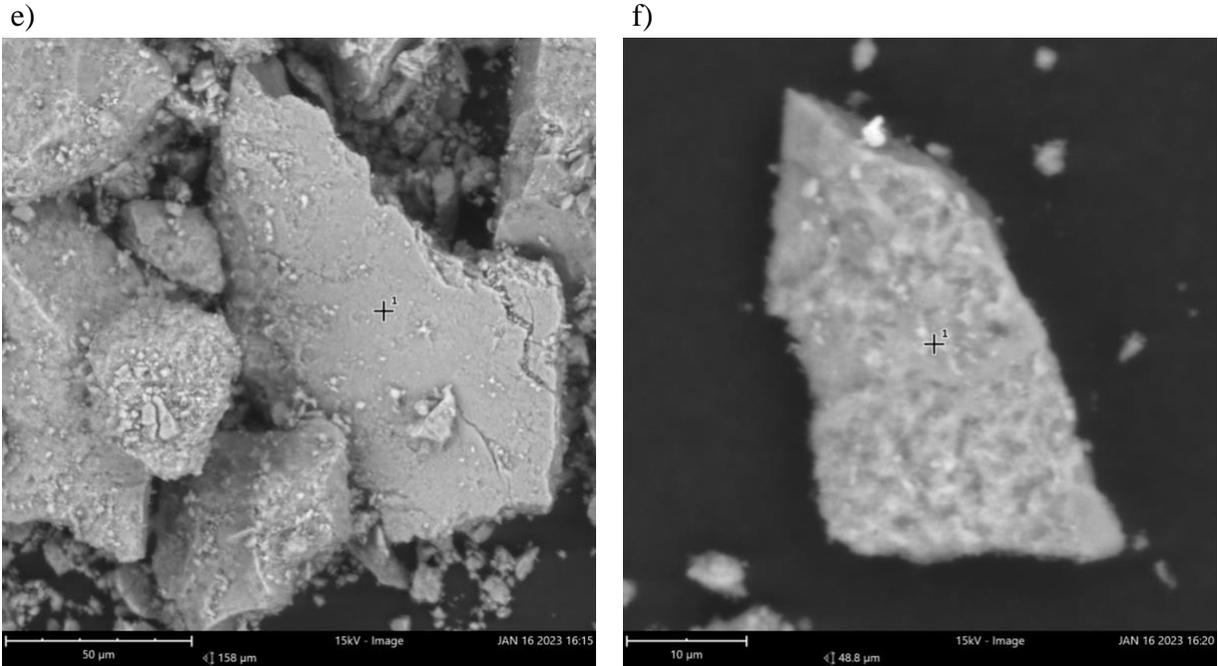


Figura 19: Distintas magnificaciones SEM para Fe_3O_4/TiO_2 (a, b y c) y para $NiFe_2O_4/TiO_2$ (d, e y f).

Es posible observar en la Figura 19 que las partículas obtenidas presentan morfología similar en las muestras analizadas y que es posible encontrar múltiples partículas de variados tamaños a lo largo de ellas. En este aspecto, a lo largo de toda la muestra se observan partículas micrométricas con alta aglomeración en cuya superficie se encuentran adheridas partículas más pequeñas de variados tamaños (Figura 19c).

Junto al análisis SEM es posible estimar las concentraciones atómicas de los elementos presentes en las muestras obtenidas a través de un análisis de espectroscopía de energía dispersiva (EDS por sus siglas en inglés). Para ambas muestras se determina la composición en varios puntos de cada muestra, tanto para las partículas de mayor tamaño como las de menor tamaño, obteniéndose composiciones similares para cada punto analizado. Los resultados se muestran en la Tabla 2.

Tabla 2: Concentraciones atómicas de cada elemento para los nanocompuestos de tipo Fe_3O_4/TiO_2 , $NiFe_2O_4/TiO_2$ obtenidos por EDS.

Muestra	Fe [%]	Ni [%]	O [%]	Ti [%]	C [%]
Fe_3O_4/TiO_2	23,0	-	59,4	10,5	7,1
$NiFe_2O_4/TiO_2$	7,8	10,4	70,8	5,3	5,7

5.2.3. Análisis Termogravimétrico (TGA) y Análisis Térmico Diferencial (DTA)

A continuación, se muestran los resultados obtenidos para el análisis termogravimétrico de las muestras. En la Figura 20 y la Figura 21 se agrupan los TGA y DTA de las muestras, respectivamente. En particular, los cambios en el DTA permiten apreciar la velocidad de los

cambios producidos en la masa, los cuales son producto de la pérdida de humedad, la descomposición de los nitratos utilizados en el proceso de síntesis y cambios de fase dentro de la estructura.

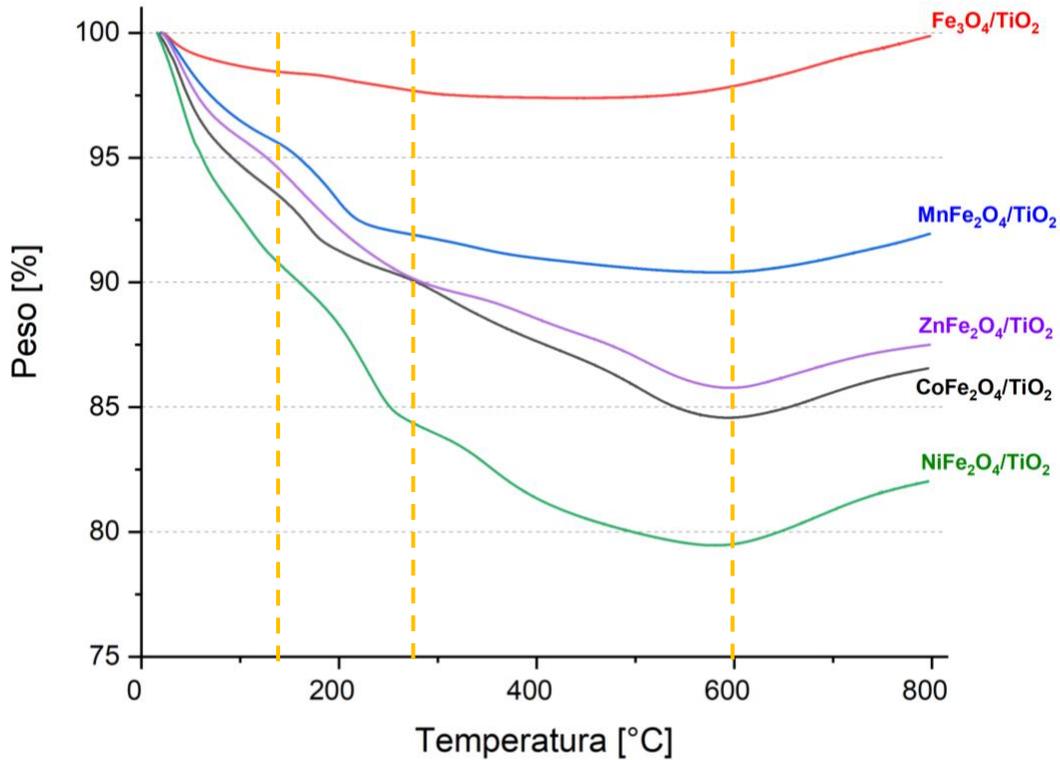


Figura 20: Gráfico TGA para las muestras obtenidas.

En los gráficos presentados en esta sección, se demarca mediante líneas punteadas aquellas zonas donde se producen cambios significativos en la masa de las muestras a medida que aumenta la temperatura. Entre 25 y 160[°C] se detectan cambios rápidos en la masa de los nanocompuestos debido a la deshidratación de la muestra, seguido por la pérdida de humedad adsorbida en la superficie que ocurre en el rango entre 160 y 230[°C] [62]. Entre los 300 y 450 [°C], se descompone la fase de hematita formada por interacciones indeseadas entre los precursores, mientras que sobre los 300[°C] ocurre comúnmente la formación de las fases de ferrita [63]. Finalmente, se estima que existen vacancias de oxígeno en los nanocompuestos, por lo que sobre los 600[°C] se produce un incremento en su masa al incorporar oxígeno en su estructura [64].

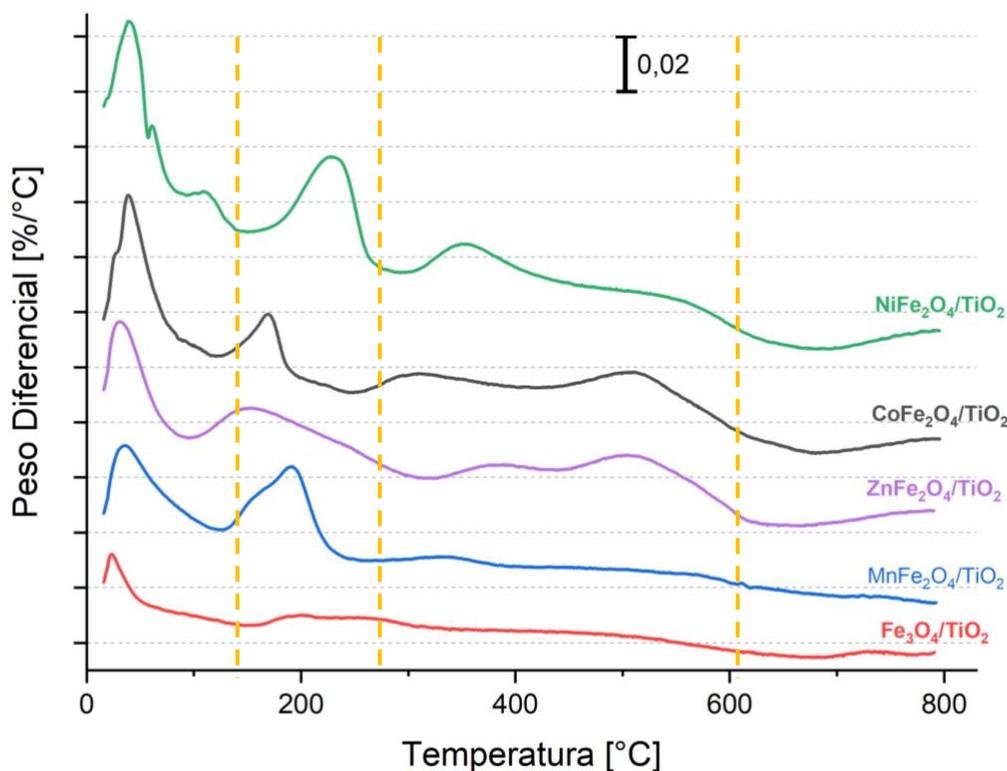


Figura 21: Gráfico DTA para las muestras obtenidas.

5.2.4. Espectrofotetría UV-Visible por Reflectancia Difusa (UV-Vis DRS)

En esta sección se presentan los cálculos realizados para determinar la energía de transición de banda prohibida de cada una de las muestras. Éste valor se determina utilizando el método de Tauc, calculado según la metodología presentada en la Sección 2.11.4, el cual utiliza la ecuación (28) para relacionar la energía E de la luz irradiada con su longitud de onda λ en [nm].

$$E [eV] = \frac{1239,7}{\lambda} \quad (28)$$

Al graficar este valor, es posible encontrar zonas de la curva que se comportan linealmente. Al trazar una recta que extrapole estos datos hasta el eje de las abscisas, el valor de la intersección corresponderá al valor de la energía de transición de banda prohibida. En los gráficos presentados en la Figura 22, estas rectas se representan por una flecha roja y el valor se encuentra rotulado.

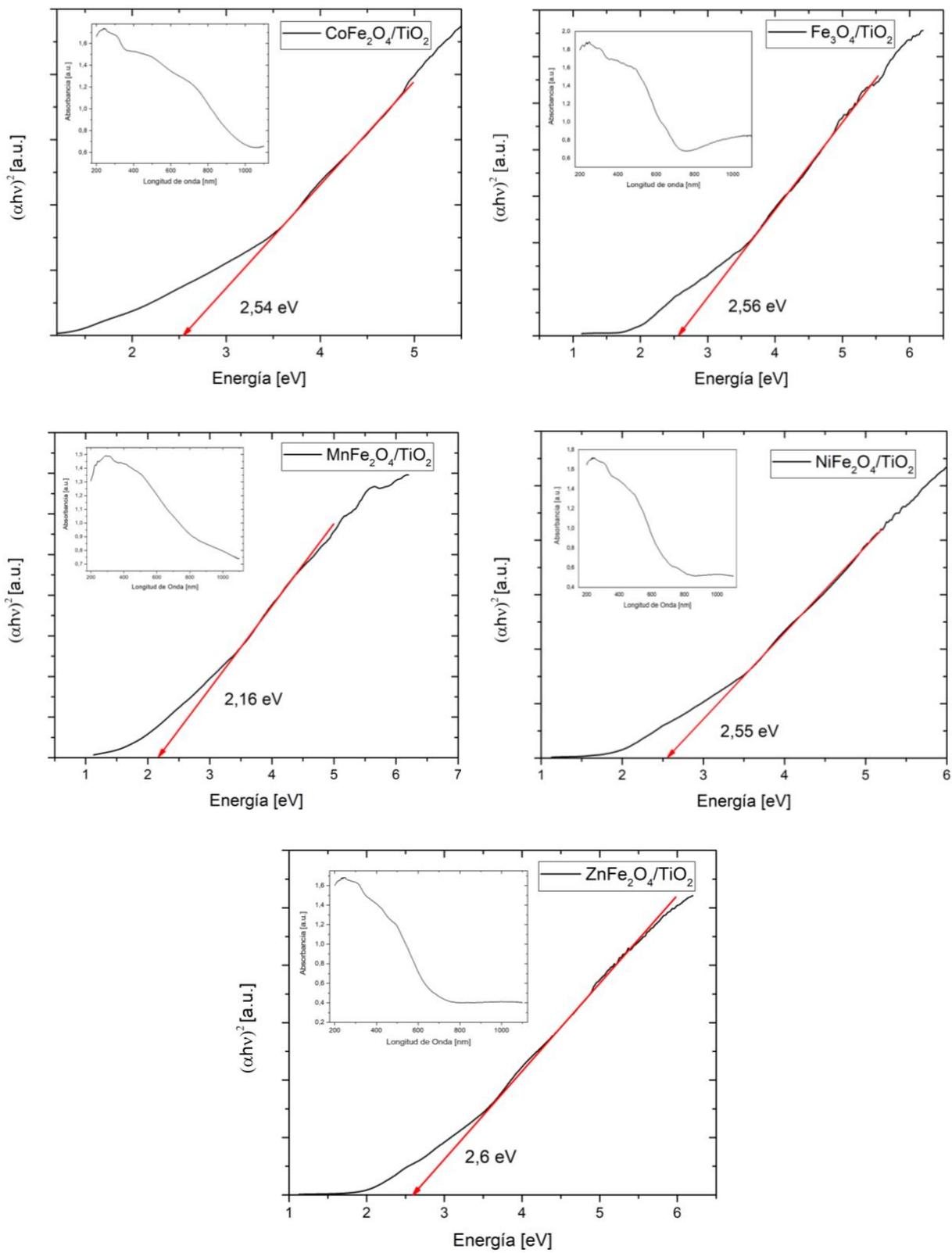


Figura 22: Espectroscopía UV de Reflectancia Difusa para los nanocompuestos $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$ y $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$, $\text{MnFe}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$ y $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$ y $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$.

En la Tabla 3 se muestra un resumen de la energía de transición de banda prohibida determinada para cada uno de los nanocompósitos a través del método Kubelka-Munk junto a la longitud de onda respectiva para cada uno de estos valores. Estos valores tienen una baja variación y su dispersión con respecto a la media es de 36 [nm].

Tabla 3: Resumen de la energía de transición de banda prohibida y su respectiva longitud de onda de excitación calculadas por el método Kubelka-Munk para los nanocompósitos sintetizados.

Muestra	Band-gap [eV]	Longitud de onda [nm]
CoFe ₂ O ₄ /TiO ₂	2,54	488
Fe ₃ O ₄ /TiO ₂	2,56	484
MnFe ₂ O ₄ /TiO ₂	2,16	574
NiFe ₂ O ₄ /TiO ₂	2,55	486
ZnFe ₂ O ₄ /TiO ₂	2,60	476

Estos valores de band-gap se relacionan con longitudes de onda con el rango de luz visible (entre 400 y 700 [nm]), por lo que sugieren que es posible activar los nanocompósitos utilizando luz visible.

5.2.5. Difracción de Rayos X (XRD)

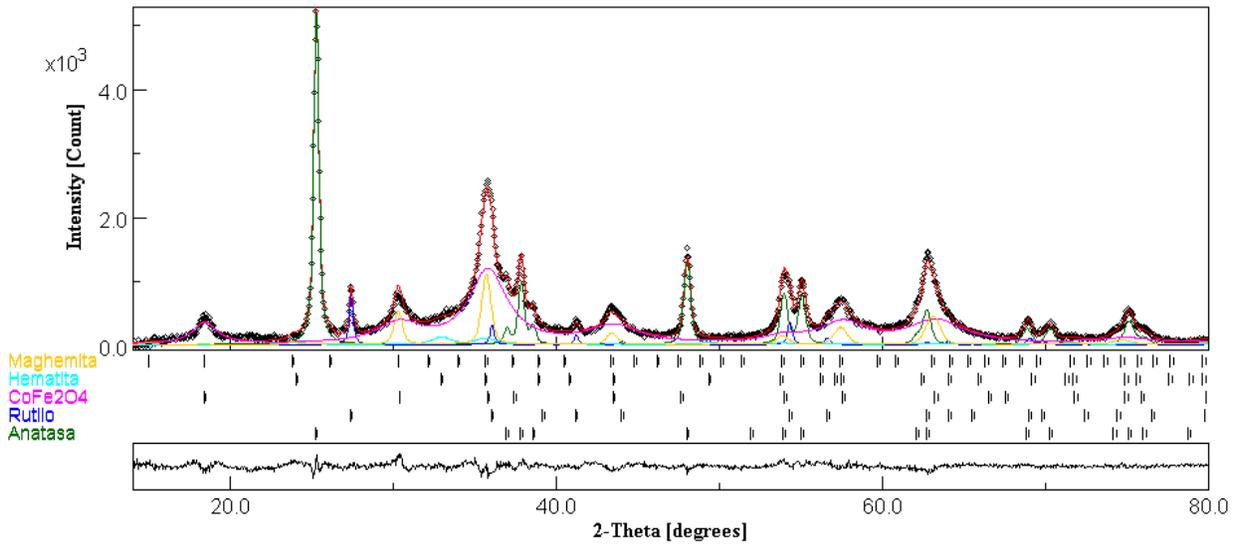
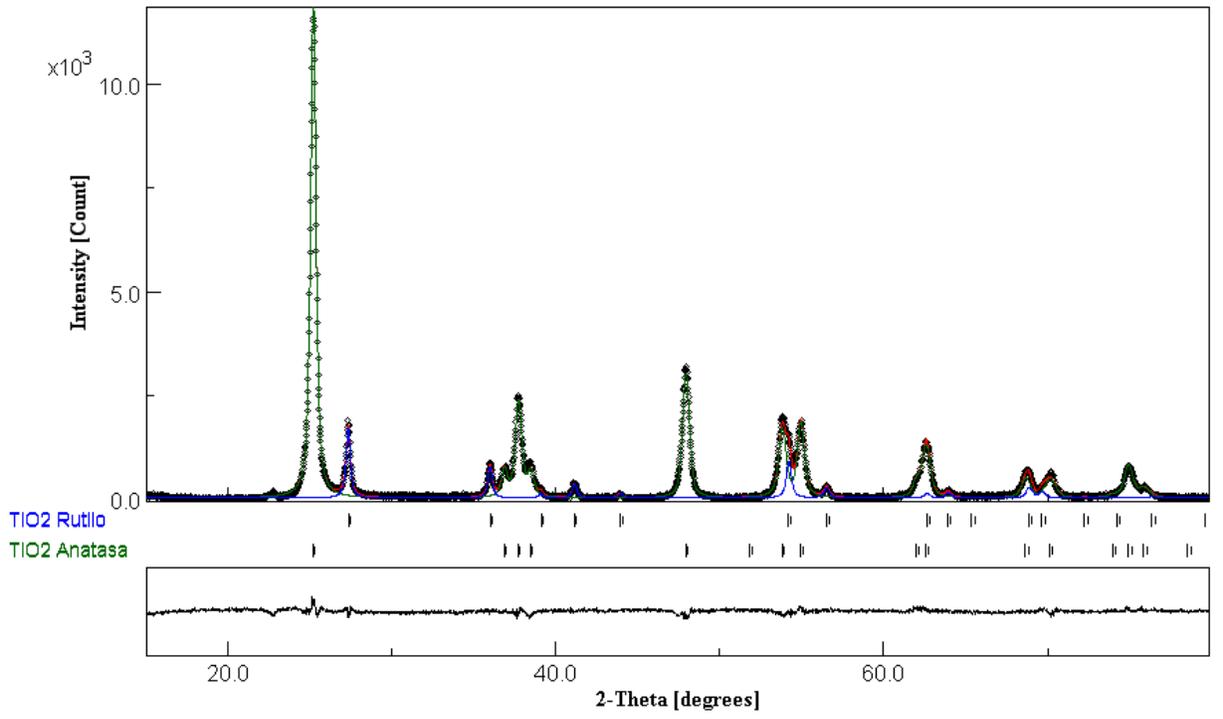
En esta sección se presentan los gráficos de difracción de rayos X obtenidos para las muestras sintetizadas y para el TiO₂ P25 por sí solo, el cual fue utilizado como precursor en la síntesis de los nanocompósitos.

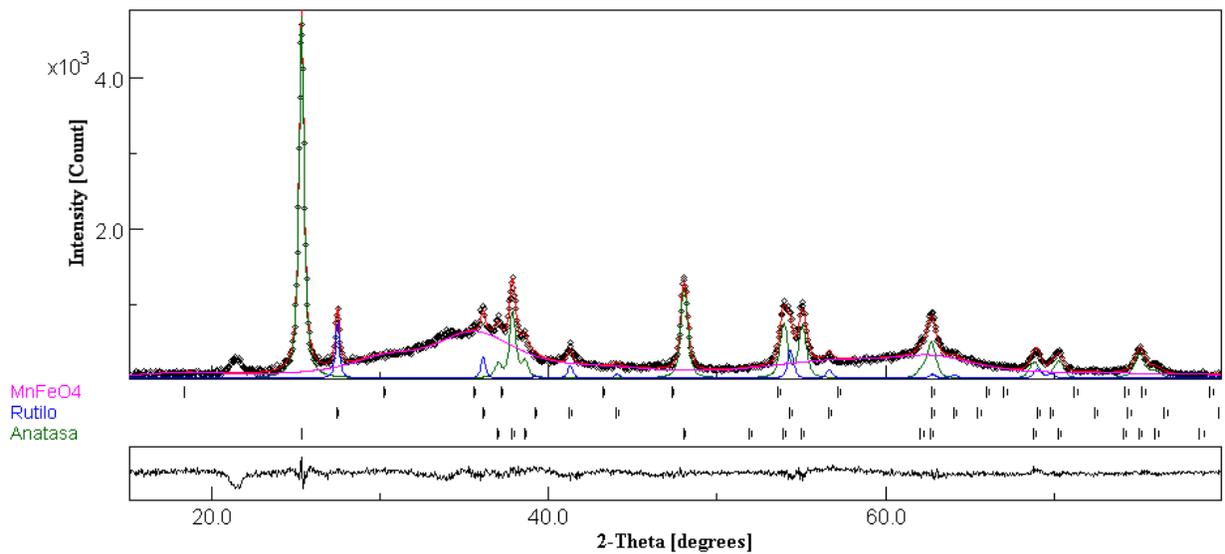
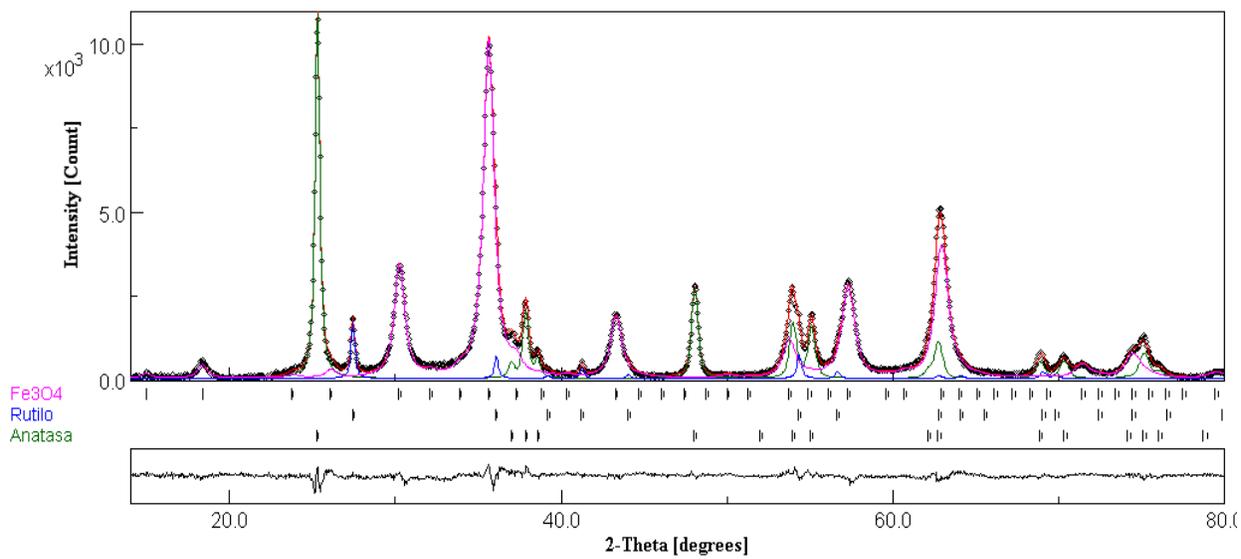
Cada una de las figuras está compuesta por tres partes principales. La zona superior consiste en el difractograma obtenido para una muestra específica, ilustrando los peaks de distintas intensidades registrados para ella. Bajo esta zona, se muestran los nombres de cada fase identificada en diferentes colores, junto a la posición de los peaks correspondientes a dicha fase según la información disponible en la base de datos JCPDS. El color asignado a cada fase permite discernir qué peaks corresponden a cada una en la zona superior. Finalmente, la zona inferior de cada figura muestra la función residuo calculada para cada ajuste. Esta función se define según la ecuación:

$$WSS = \sum_i w_i (I_i^{exp} - I_i^{calc})^2, \quad w_i = \frac{1}{I_i^{exp}} \quad (29)$$

Donde WSS es el valor numérico de la función residuo e I_i es la intensidad experimental o calculada a una determinada posición 2θ [65].

Los difractogramas obtenidos se muestran a continuación:





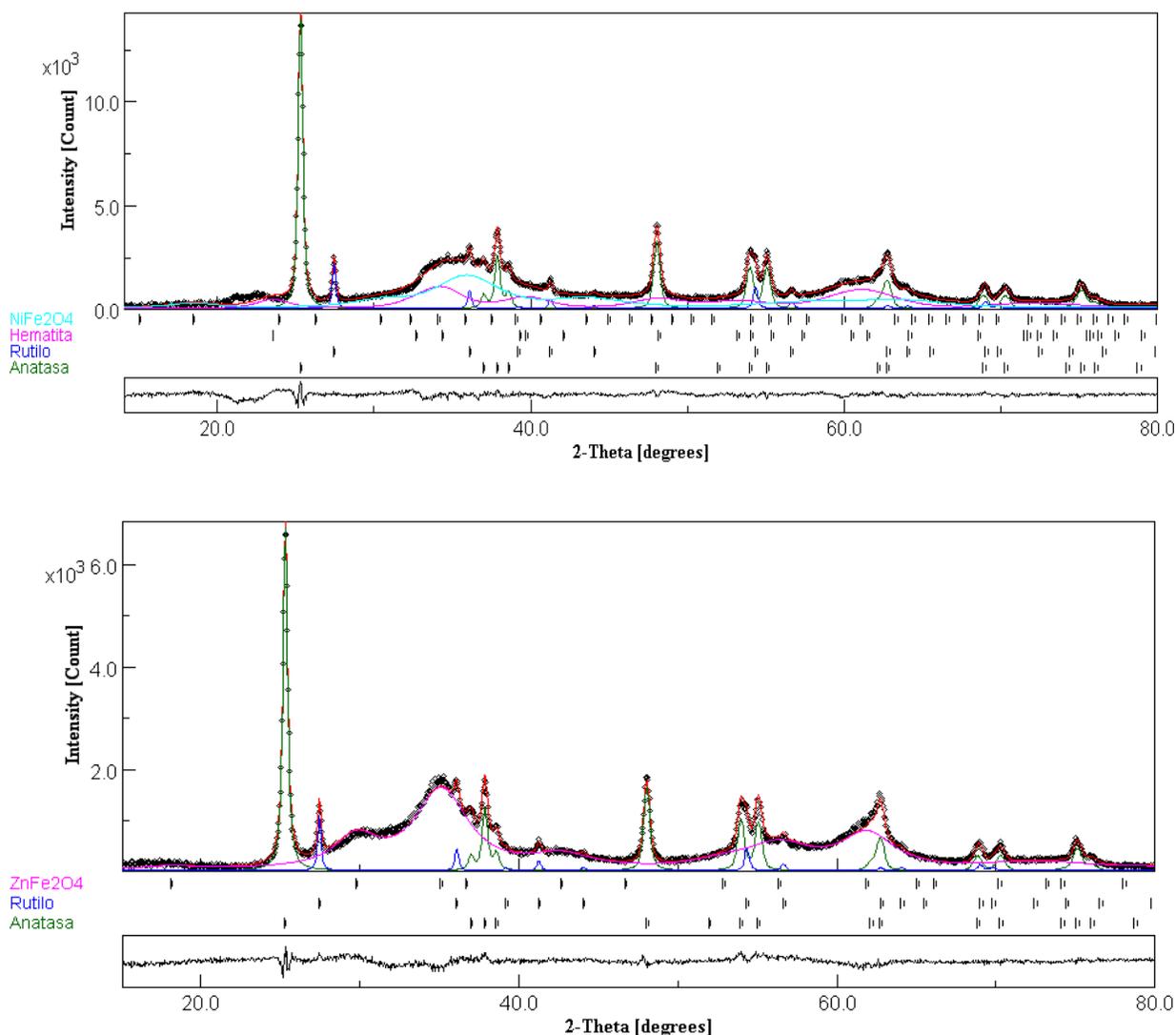


Figura 23: Difractograma para TiO₂, CoFe₂O₄/TiO₂, Fe₃O₄/TiO₂, MnFe₂O₄/TiO₂, NiFe₂O₄/TiO₂ y ZnFe₂O₄/TiO₂ señalando los peaks de las fases de ferrita y titanio rutilo y anatasa.

Los peaks de cada una de las fases fueron ajustadas utilizando el refinamiento de Rietveld. Con esto, se recopilan los factores de ajuste (Rwp) para cada uno de los refinamientos en la Tabla 4, además de la composición en peso de las fases presentes en los nanocompuestos y sus respectivos tamaños de cristalito. En el Anexo 0 se encuentran tablas resumen que contienen los valores calculados para los parámetros de celda de cada fase, además de su geometría, grupo espacial, posición de peaks característicos, entre otros.

Tabla 4: Resumen de los resultados del ajuste de Rietveld para cada uno de los nanocompósitos y el TiO₂.

Muestra	Rwp [%]	Fases	Porcentaje en peso [%]	Tamaño de cristalito [Å]
TiO ₂ P25	4,57	TiO ₂ Anatasa	86,3 ± 0,0	385
		TiO ₂ Rutilo	13,7 ± 0,2	468
CoFe ₂ O ₄ /TiO ₂	7,01	CoFe ₂ O ₄	65,8 ± 7,9	40
		Hematita	2,5 ± 0,5	114
		Maghemita	7,9 ± 0,7	272
		TiO ₂ Anatasa	20,4 ± 0,0	342
		TiO ₂ Rutilo	3,4 ± 0,1	449
Fe ₃ O ₄ /TiO ₂	5,66	Fe ₃ O ₄	63,0 ± 0,9	149
		TiO ₂ Anatasa	31,2 ± 0,0	349
		TiO ₂ Rutilo	5,8 ± 0,3	448
MnFe ₂ O ₄ /TiO ₂	7,27	MnFe ₂ O ₄	63,4 ± 6,9	23
		TiO ₂ Anatasa	31,4 ± 0,0	341
		TiO ₂ Rutilo	5,2 ± 0,2	470
NiFe ₂ O ₄ /TiO ₂	4,80	NiFe ₂ O ₄	48,1 ± 4,9	33
		Hematita	16,8 ± 1,7	53
		TiO ₂ Anatasa	29,9 ± 0,0	376
		TiO ₂ Rutilo	5,2 ± 0,3	438
ZnFe ₂ O ₄ /TiO ₂	5,83	ZnFe ₂ O ₄	66,3 ± 1,3	32
		TiO ₂ Anatasa	28,8 ± 0,0	353
		TiO ₂ Rutilo	4,9 ± 0,2	485

Para el ajuste realizado, un resultado se considera aceptable cuando el valor del factor de ajuste Rwp es menor al 10%, por lo que los valores obtenidos para cada muestra se consideran satisfactorios. Por otro lado, se observa que el tamaño de cristalito calculado para las fases de rutilo y anatasa en cada nanocompósito son cercanos entre sí, lo cual coincide con los resultados esperados ya que el método de síntesis utilizado no incluye una etapa de calcinación.

5.3. Ensayos fotocatalíticos

Una vez sintetizadas las muestras, se procede a estudiar su capacidad de degradación de tintas presentes en agua siguiendo la metodología explicitada en la sección 4.5. Para ello, se prepara una solución de 200 [mg] de nanocompósito disueltos en 200 [mL] de agua destilada. Primero se agita la solución por 30 [min] en condiciones de oscuridad para que ocurra el proceso de adsorción y luego se irradia luz desde una lámpara UV o un simulador solar durante 8 [h]. Cada una hora se extraen 6 [mL] de solución con una pipeta para luego centrifugar y posteriormente medir la absorbancia de la muestra. Estos datos permiten calcular la concentración de la solución, según los

fundamentos explicados en la sección 2.11.5. En la Figura 24 se grafica la razón C_i/C_0 a través del tiempo, donde C_i es la concentración de la tinta en un momento determinado y C_0 es la concentración inicial de la tinta. Este gráfico se utiliza para ilustrar la degradación de la tinta a través del tiempo al utilizar los nanocompuestos basados en ferrita y dióxido de titanio bajo una lámpara de luz ultravioleta y bajo un simulador solar.

Es posible observar que el TiO_2 comercial es capaz de degradar por completo la tinta en un plazo de 6 horas bajo ambas fuentes de luz, mientras que los nanocompuestos $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$ y $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ son capaces de degradar la tinta en menor grado en un plazo de 8 horas bajo luz ultravioleta. Sin embargo, bajo estas mismas condiciones no se observan grandes cambios en la concentración de la tinta para el resto de los nanocompuestos. De hecho, bajo el simulador solar la capacidad de degradación de los nanocompuestos disminuye hasta alcanzar valores menores al 15%, a excepción de $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$.

Por otro lado, en el caso de la degradación bajo simulador solar, no se detectan cambios significativos en la concentración de la tinta después de las primeras 4 horas de reacción para los nanocompuestos. Más aún, los cambios detectados se relacionan con los errores del instrumento de medición, ya que éste es sensible a la presencia de partículas suspendidas en la solución incluso después de que éstas fueran centrifugadas. Esto se debe a que las partículas son de un color oscuro, por lo que absorben la luz visible y ultravioleta emitida por el equipo, alterando la medición.

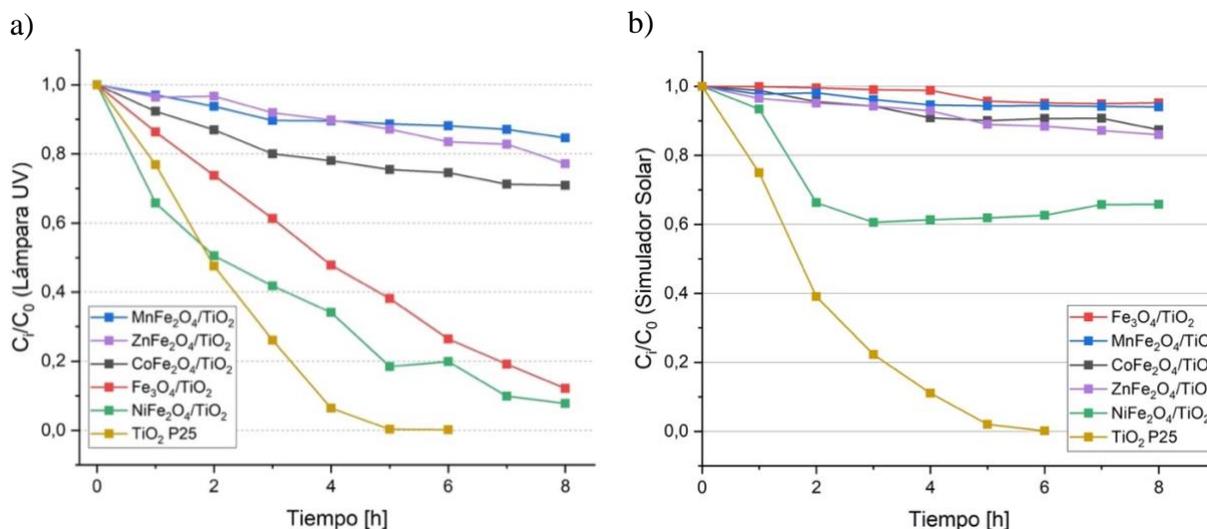


Figura 24: Disminución de la concentración de tinta a través del tiempo en presencia de los nanocompuestos y TiO_2 comercial bajo a) Lámpara UV y b) Simulador Solar (luz UV-Visible).

Para representar el proceso de degradación de compuestos orgánicos a través de fotocatalisis heterogénea en presencia de dióxido de titanio se utiliza del modelo de Langmuir-Hinshelwood. Este modelo considera que la tinta se adsorbe en la superficie, donde luego ocurre la reacción y finalmente los productos se desorben y abandonan el fotocatalizador. La reacción es representada por la ecuación (30):

$$r = \frac{-dC}{dt} = \frac{K_a k_r C}{1 + K_a C} \quad (30)$$

Donde r es la velocidad de degradación, C es la concentración de la tinta en un tiempo determinado, k_r es la constante de reacción y K_a es la constante de equilibrio de adsorción. Si la tinta se encuentra diluida ($C < 10^{-3} [M]$) la reacción se puede escribir como:

$$r = \frac{-dC}{dt} = K_a k_r C \quad (31)$$

De esta forma, y gracias a la irradiación ininterrumpida de luz, la concentración de las especies reactivas de oxígeno es constante por lo que la reacción se considera de pseudo-primer orden y, al integrar, se obtiene que:

$$\ln\left(\frac{C_0}{C}\right) = k_{ap} t \quad (32)$$

Donde k_{ap} es la constante aparente de la reacción, la cual se puede obtener graficando $\ln(C_0/C)$ en función del tiempo [66], [67]. Al utilizar los datos de degradación de tinta a través del tiempo según este modelo, se obtienen los gráficos mostrados en la Figura 25.

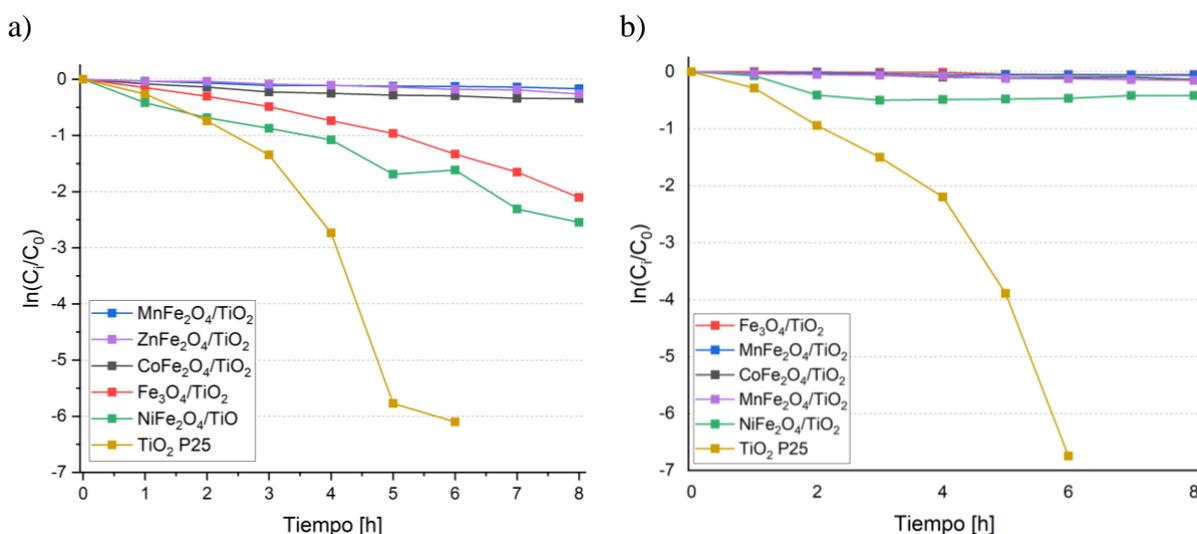


Figura 25: Gráficos para el cálculo de la constante cinética bajo a) Lámpara UV y b) Simulador Solar (luz UV-Visible) para 8 horas de reacción.

Aquí, es posible observar que el comportamiento de la curva se aleja de la linealidad tras las primeras 4 horas de reacción. Esto probablemente se debe a que ocurre un cambio en la etapa controlante, ya que el proceso de difusión se ralentiza al disminuir la cantidad de tinta disponible

para adsorberse en la superficie del fotocatalizador, y esto no permite que se lleven a cabo las reacciones que la degradan.

Por esta razón, sólo se consideran las primeras 4 horas de reacción para utilizar el modelo de Langmuir-Hinshelwood para determinar el valor de la constante cinética aparente de las reacciones de degradación (ecuación (32)). La Figura 26 muestra las curvas utilizadas en el ajuste.

La constante k_{ap} calculada es utilizada como base cuantitativa para comparar la eficiencia fotocatalítica de los nanocompuestos.

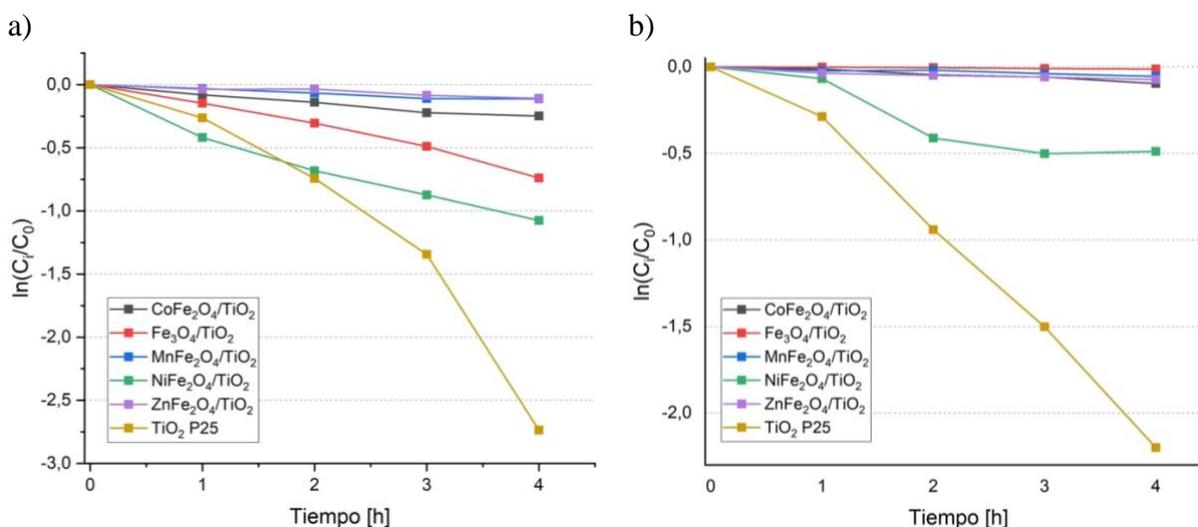


Figura 26: Gráficos para el cálculo de la constante cinética bajo a) Lámpara UV y b) Simulador Solar (luz UV-Visible) para 4 horas de reacción.

Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 5 para las reacciones bajo lámpara UV y en la Tabla 6 para las reacciones bajo simulador solar. Aquí, es posible apreciar que la conversión disminuye para cada nanocompuesto al utilizar el simulador solar como fuente de luz en vez de la lámpara UV.

Tabla 5: Conversión tras 8 horas de reacción, constante aparente y ajuste lineal de la curva de degradación bajo lámpara UV.

Muestra	Conversión [%]	k_{ap} [1/h]	R^2
CoFe ₂ O ₄ /TiO ₂	29,10	0,05	0,973
Fe ₃ O ₄ /TiO ₂	87,83	0,17	0,994
MnFe ₂ O ₄ /TiO ₂	15,39	0,03	0,985
NiFe ₂ O ₄ /TiO ₂	92,18	0,29	0,987
ZnFe ₂ O ₄ /TiO ₂	22,88	0,02	0,977
TiO ₂ P25	99,79	0,55	0,941

Tabla 6: Conversión tras 8 horas de reacción, constante aparente y ajuste lineal de la curva de degradación bajo simulador solar.

Muestra	Conversión [%]	k_{ap} [1/h]	R^2
CoFe ₂ O ₄ /TiO ₂	12,58	0,02	0,987
Fe ₃ O ₄ /TiO ₂	4,80	0,003	0,979
MnFe ₂ O ₄ /TiO ₂	5,94	0,01	0,971
NiFe ₂ O ₄ /TiO ₂	34,19	0,15	0,950
ZnFe ₂ O ₄ /TiO ₂	14,00	0,02	0,970
TiO ₂ P25	99,88	0,52	0,990

6. Discusiones

En esta sección se discuten los resultados obtenidos en base a los fundamentos presentados en el marco teórico y los resultados esperados.

A través del análisis de los difractogramas a partir de la difracción de rayos X utilizando el software de análisis material MAUD, es posible notar que se mantienen las fases de dióxido de titanio anatasa y rutilo mediante el método de síntesis realizado. A su vez, se confirma la presencia de las fases de ferrita de cobalto, hierro, níquel, manganeso y zinc en sus respectivos nanocompuestos, ya que en el difractograma aparecen los peaks principales de cada fase mencionada para sus ángulos característicos. Además, esto es respaldado mediante un ajuste de peaks que resulta en un bajo valor de Rwp, el cual es calculado a partir del error entre los datos experimentales y la función generada por el programa a partir de los parámetros cristalinos.

Sin embargo, se observa en los resultados del refinamiento de Rietveld que se detectan cantidades no despreciables de hematita o maghemita para las muestras $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$ y $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$. Esto se asocia a reacciones indeseadas entre el nitrato de hierro y la solución de hidróxido de sodio durante el proceso de síntesis, donde se forman dichas fases de ferrita de hierro sin intervención del nitrato de cobalto. En base a esto, se teoriza que ambas fases están presentes en todas las muestras, pero éstas se encuentran en cantidades despreciables en $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$, $\text{MnFe}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$ y $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$.

Lo anterior se condice con los resultados obtenidos a través de TGA. En ellos, se observa que las muestras que sufren la mayor pérdida de masa son $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$ y $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$. Esto se debe a que son las muestras con mayor contenido de hematita, la cual se desintegra casi completamente entre los 300 y 450[°C] [68]. A su vez, la maghemita y el TiO_2 P25 experimentan cambios menores al 2% bajo los 700[°C] [69], [70]. Finalmente, la diferencia entre las pérdidas de masa entre cada muestra se asocia a los distintos porcentajes de humedad presentes en ellas, la cual se evapora a temperaturas menores a 240[°C].

Por otro lado, el refinamiento de Rietveld permite observar que la composición de fases de ferrita es similar entre las muestras, alcanzando porcentajes en peso cercanos al 65%, a excepción de la muestra $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$ donde se forma una mayor cantidad de hematita durante el proceso de síntesis.

De acuerdo con la indexación de peaks basado en las bases de datos COD y JPCDS, se determina que se sintetizan exitosamente nanocompuestos compuestos basados en ferritas y dióxido de titanio en fases anatasa y rutilo. Si bien las ferritas tipo MFe_2O_4 tienen estructura tipo espinela, se busca determinar el tipo de espinela formada y su relación con las propiedades magnéticas que presentan las muestras. Comúnmente, la ferrita de zinc suele ser espinela normal mientras las ferritas de

cobalto, hierro y níquel son de espinela inversa. Por otro lado, la ferrita de manganeso suele ser de espinela “mixta” con un 80% predominantemente inversa [71], [72].

Si bien el análisis a través de difracción de rayos X permitió determinar que todas las muestras obtenidas presentan fases de ferrita tipo espinela, sus propiedades magnéticas difieren entre ellas debido a lo que se conoce como grado de inversión. Este concepto hace referencia a la distribución de los iones Fe^{3+} en los sitios tetraédricos y octaédricos. En particular, si éstos ocupan solo los sitios octaédricos, la ferrita es tipo espinela normal, mientras que si ocupa equitativamente los sitios octaédricos y tetraédricos se considera espinela inversa. Debido a que las propiedades ferrimagnéticas de las ferritas están directamente relacionadas con la distribución de los momentos magnéticos en dichos sitios, es posible explicar que no todos los nanocompuestos respondan a la presencia de un campo magnético [73]. En particular, se observa que solo los nanocompuestos basados en ferritas de cobalto y hierro reaccionan a la presencia de un campo magnético, por lo que éstos serían los únicos que tendrían una estructura de espinela inversa y podrían ser materiales ferrimagnéticos o superparamagnéticos. Para determinar esto, es necesario estudiar la curva de histéresis de dichas muestras mediante una magnetometría de muestra vibrante (VSM).

En los resultados obtenidos a través de SEM se recolectan imágenes para las muestras $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ y $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$, mientras que el resto de los nanocompuestos presentan una topología similar debido a que se aplica el método de coprecipitación en las mismas condiciones para sintetizarlos.

Si bien un proceso típico de síntesis de ferritas por coprecipitación suele terminar con una etapa de calcinación, ésta no fue utilizada para este trabajo, ya que se han reportado múltiples estudios donde se sintetizan ferritas exitosamente sin necesidad de añadir este paso [74]–[77]. Sin embargo, se observó que calcinar las muestras puede acomodar las especies que ocupan los sitios tetraédricos y octaédricos de la ferrita, de manera que todos los nanocompuestos obtenidos presentan propiedades magnéticas deseables.

Es posible notar que las concentraciones atómicas de titanio y hierro determinadas a través de EDS para la muestra $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ se encuentran aproximadamente en proporción 1:2, lo cual coincide con los resultados esperados según las proporciones molares de los precursores utilizados para su síntesis. Lo mismo ocurre para la muestra $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$, donde la razón entre dichas especies es 3:4, aproximadamente. Sin embargo, el análisis por EDS no detecta una diferencia en las composiciones de las partículas más pequeñas en comparación a la superficie del sólido de mayor tamaño.

La preparación de las muestras para el análisis a través de TEM implica la separación de las partículas micrométricas de las nanométricas. Por esta razón, esta técnica sólo permite observar aquellas partículas de menor tamaño.

En las imágenes obtenidas para TEM para el TiO₂ P25, se evidencia una dispersión del tamaño de las partículas. Se estima que las partículas más grandes corresponden a la fase rutilo ya que, a través del refinamiento de Rietveld, se obtiene que dicha fase tiene un mayor tamaño de cristalito y que se encuentra en menor proporción en comparación a la fase anatasa.

Estas imágenes son utilizadas para detectar la presencia de partículas de dióxido de titanio en las imágenes obtenidas para los nanocompuestos Fe₃O₄/TiO₂ y NiFe₂O₄/TiO₂, donde éstas se encuentran en conjunto con nanopartículas de menor tamaño. Para Fe₃O₄/TiO₂ se pueden asociar las partículas de menor tamaño a la fase de Fe₃O₄, la cual, a su vez, se detecta a través del ajuste de peaks en el difractograma obtenido por DRX. Por otro lado, para la partícula de NiFe₂O₄/TiO₂ se observa una alta aglomeración de partículas entre las que se distingue el dióxido de titanio. Debido al método de síntesis utilizado, no se detecta una variación en el tamaño de partículas de dióxido de titanio al no estar participando en una reacción química [57], [60], [78].

Por otro lado, los tamaños de cristalito calculados a través del refinamiento de Rietveld se condicen con los tamaños de partícula observados en las imágenes obtenidas a través de TEM y, a su vez, los parámetros de celda para las fases son similares a los reportados en bibliografía [79]–[85]. Esta información, junto con los peaks principales de cada fase detectada, se registra en el Anexo 0.

Para explicar las diferencias en los porcentajes de conversión alcanzados para cada muestra, se procede a discutir los resultados obtenidos por UV-Vis DRS. La Tabla 7 compara los valores de la energía de transición de banda prohibida de las muestras obtenidas en este trabajo con los de ferritas sintetizadas en un trabajo anterior utilizando el mismo protocolo de síntesis. Dicho trabajo no considera el estudio de nanocompuestos basados en zinc, por lo que el valor presentado para ZnFe₂O₄ es determinado por bibliografía [86].

Tabla 7: Comparación entre los valores de energía de transición de banda prohibida para las ferritas por sí solas y los nanocompuestos basados en ellas [61].

Ferrita	Band-gap [eV]	Nanocompuesto	Band-gap [eV]
CoFe ₂ O ₄	2,03	CoFe ₂ O ₄ /TiO ₂	2,54
Fe ₃ O ₄	1,91	Fe ₃ O ₄ /TiO ₂	2,56
MnFe ₂ O ₄	1,98	MnFe ₂ O ₄ /TiO ₂	2,16
NiFe ₂ O ₄	1,64	NiFe ₂ O ₄ /TiO ₂	2,55
ZnFe ₂ O ₄	1,90	ZnFe ₂ O ₄ /TiO ₂	2,60

Considerando que el valor de energía de transición de banda prohibida del TiO₂ P25 Degussa es de 3,15 [eV] [87], se determina que, al utilizarlo para formar heterouniones con ferritas, es posible disminuir este valor para obtener un material activo bajo fuentes de luz con longitud de onda dentro del rango visible. Considerando que los nanocompuestos Fe₃O₄/TiO₂ y NiFe₂O₄/TiO₂ son los que presentan mayor eficiencia bajo la lámpara UV (90% de degradación aproximadamente), mientras

que $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$, $\text{MnFe}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$ y $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$ no superan el 30% de eficiencia de degradación tras 8 horas de reacción, no se encuentra una correlación entre los band-gap calculados y la eficiencia de degradación de las muestras. Por esto, se propone que la eficiencia está determinada, entre otras cosas, por los potenciales de las bandas de valencia y de conducción de los nanocompuestos.

Se ha reportado que el band-gap entre las reacciones para la formación de especies reactivas de oxígeno de mayor y menor potencial ($\text{H}_2\text{O}/\cdot\text{OH}$ y $\text{O}_2/\cdot\text{O}_2^-$, respectivamente) es de 2,48 [eV] [88], por lo que se sugiere que el band-gap de los nanocompuestos debe ser mayor a este valor para degradar la tinta. Esto no ocurre para la muestra $\text{MnFe}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$, lo cual explicaría que presente el peor rendimiento entre los nanocompuestos sintetizados (aproximadamente 6% y 15% bajo simulador solar y lámpara UV, respectivamente).

Sin embargo, los potenciales de las bandas de conducción y valencia para las ferritas dependen de su microestructura. En particular, se ha reportado anteriormente que el tipo de conductividad de una ferrita de níquel NiFe_2O_4 de espinela inversa varía según las especies que ocupan los sitios octaédricos. En general, se dice que una ferrita NiFe_2O_4 tiene configuración $(\text{Fe}^{3+})^{\text{tet}}(\text{Ni}^{2+}\text{Fe}^{2+})^{\text{oct}}\text{O}_4$ y será un semiconductor tipo p cuando existan vacancias catiónicas en los sitios octaédricos, es decir, cuando en ellos se encuentren los iones Ni^{3+} , Ni^{2+} y Fe^{3+} .

Por otro lado, si la ferrita posee vacancias de oxígeno o el hierro reemplaza a Ni^{2+} , entonces dichos sitios contienen los iones Ni^{2+} , Fe^{2+} y Fe^{3+} . Esto favorece el salto electrónico y, bajo estas condiciones, dicha ferrita es un semiconductor tipo n [89]. Esto es análogo para otros tipo de ferrita de tipo espinela, lo que explica la diferencia entre las bandas de valencia y conducción de las ferritas p- ZnFe_2O_4 y n- ZnFe_2O_4 que se muestran en la Figura 27. La formación de ferritas tipo p o tipo n es relevante ya que esto influye sobre la diferencia de potenciales generada en la interfase que se formará entre ellas y el dióxido de titanio, lo que a su vez influye sobre su actitud fotocatalítica.

Para alcanzar altos grados de conversión durante un proceso fotocatalítico para la degradación de tintas, es necesario que la energía de transición de banda prohibida de los nanocompuestos obtenidos abarque los potenciales de las reacciones necesarias para la formación de especies reactivas de oxígeno, tal y como lo hace el TiO_2 -P25 en la Figura 27. Si bien la literatura sugiere que la interacción entre ferritas tipo espinela y dióxido de titanio forma heteroestructuras tipo II [90] y por lo tanto se espera que presenten un aumento en su rendimiento en comparación al de TiO_2 -P25, otro caso posible es que los potenciales de oxidación y reducción de cada nanocompuesto no contengan entre ellos los potenciales para la formación de especies reactivas de oxígeno.

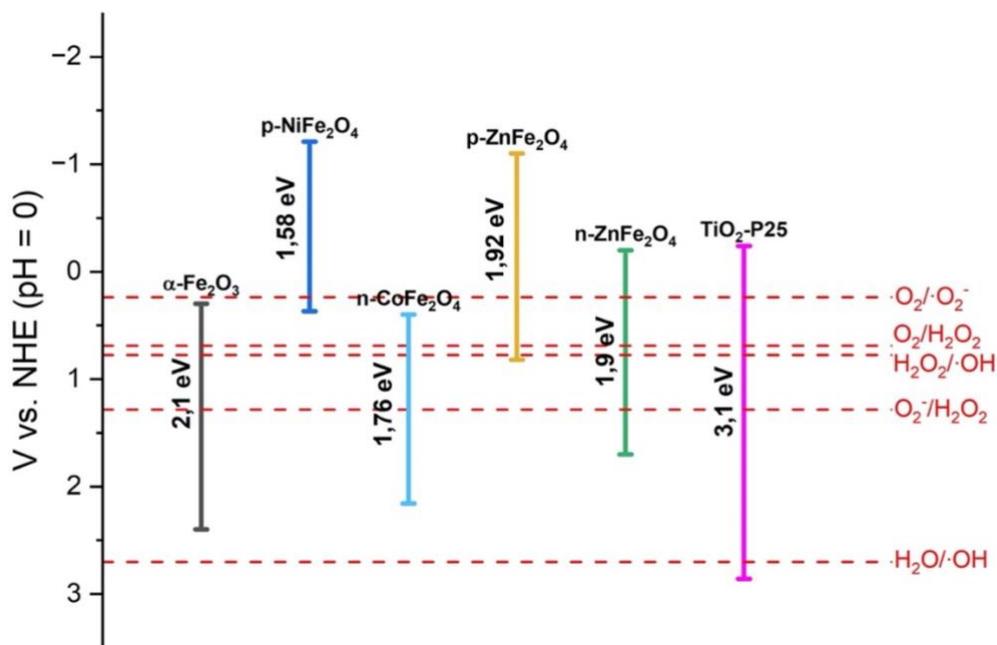


Figura 27: Posición relativa de las bandas de valencia y conducción de ferritas tipo espinela y dióxido de titanio P25, en interacción con una solución acuosa referenciada con un electrodo estándar de hidrógeno (NHE) a pH 0, relativo a los potenciales estándar para la formación de especies reactivas de oxígeno. Fabricación propia [88], [91], [92].

Sin embargo, existen estudios que han demostrado que la especie reactiva de oxígeno más activa para la degradación de tintas modelo es $\cdot OH$ [93], lo que sugiere la posibilidad de que el potencial para la formación de esta especie no se encuentre entre las bandas de valencia y conducción de aquellas muestras que degradan menos la tinta.

Por otra parte, no se descarta la posibilidad de que se formen heteroestructuras tipo I para los nanocompuestos de menor rendimiento ($CoFe_2O_4/TiO_2$, $MnFe_2O_4/TiO_2$ y $ZnFe_2O_4/TiO_2$), ya que esta configuración favorece la recombinación de los pares hueco-electrón y por lo tanto inhibe el proceso fotocatalítico [94].

Por otra parte, no se existe evidencia suficiente en la literatura que permita establecer una relación entre el band-gap óptico calculado y la diferencia energética entre la banda de valencia mayor y la banda de conducción menor presentes en la heterounión. Por esta misma razón se podría explicar que, si bien el band-gap calculado del nanocompuesto Fe_3O_4/TiO_2 es de 2,56 [eV] y por tanto se espera que sea activo bajo luz visible, no es posible conseguir obtener un alto rendimiento bajo el simulador solar.

Sin embargo, es importante señalar que ambas fuentes de luz se diferencian tanto en su potencia como en la energía de los fotones que emiten. Por un lado, la lámpara UV tiene una potencia de 100 [W] y opera a una longitud de onda específica (365 [nm]), por lo que todos los fotones emitidos tienen aproximadamente la misma energía, mientras que el simulador solar tiene una potencia de 300 [W] y emite fotones con longitudes de onda dentro del espectro UV-Visible. Por esta razón,

la cantidad de fotones disponibles para activar el fotocatalizador difiere entre ambas fuentes de luz, lo cual explica parcialmente la variación en los grados de conversión para $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ y $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$ entre ambas pruebas fotocatalíticas [95], [96].

Por otro lado, no se encuentra una relación entre la eficiencia de los nanocompuestos y sus respectivas composiciones determinadas a través del refinamiento de Rietveld. Sin embargo, se han realizado múltiples estudios donde un cambio en la composición porcentual entre los nanocompuestos basados en ferritas y el dióxido de titanio puede tener un efecto significativo en la eficiencia de degradación de la tinta [54], [97]. Por esta razón, para profundizar en esta materia, se propone realizar un estudio de la degradación basado en la composición para encontrar una razón entre las fases de ferrita y dióxido de titanio que optimice el proceso de degradación de tintas modelo.

Por último, a pesar de los puntos discutidos hasta ahora y las técnicas de caracterización utilizadas, aún existen aspectos de las muestras que podrían explicar las diferencias en las conversiones obtenidas. Una de ellas es el área específica de los nanocompuestos, por lo que se sugiere utilizar el método de isoterma BET para determinar este parámetro, ya que se relaciona con la cantidad de sitios activos disponibles y, por lo tanto, tiene efecto sobre la conversión.

7. Conclusiones

Para este trabajo se concluye que se cumplen los objetivos de sintetizar y caracterizar nanocompósitos de ferritas y dióxido de titanio comercial (TiO_2 P25) a partir del método de coprecipitación, para luego cuantificar su capacidad de degradación fotocatalítica de tintas modelo. Estos nanocompósitos son de tamaño reducido y, entre ellos, las muestras $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$ y $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ responden a la presencia de un campo magnético, lo cual permite separarlos fácilmente de la solución tratada.

Los resultados de difracción permiten apreciar que el método de coprecipitación entrega composiciones similares entre los nanocompósitos, siendo posible confirmar la presencia de las fases de ferrita tipo espinela, además de las fases anatasa y rutilo para el dióxido de titanio en el nanocompósito. Por otro lado, los resultados del análisis termogravimétrico muestran un proceso típico de formación de ferritas, donde es posible identificar las etapas de pérdida de humedad adsorbida, la descomposición de fases de ferrita y finalmente el cambio de fase de la estructura.

El análisis de espectroscopía de UV-Visible de reflectancia difusa permite determinar los valores de band-gap para los nanocompósitos a través del método de Kubelka-Munk. Los resultados obtenidos varían entre 2,1 y 2,6 [eV], lo cual sugiere que las muestras sintetizadas son materiales semiconductores capaces de activarse bajo luz visible y luz UV para iniciar un proceso fotocatalítico.

Las imágenes obtenidas a través de SEM permiten notar la formación de partículas de tamaño micrométrico debido a su alta aglomeración, las cuales tienen partículas de menor tamaño adheridas a su superficie que pueden observarse en mayor detalle a utilizando TEM. Con esto, es posible determinar la presencia de dióxido de titanio en los nanocompósitos.

Las muestras se someten a pruebas fotocatalíticas bajo una lámpara de luz ultravioleta y un simulador solar para determinar la conversión alcanzada tras 8 horas de reacción. Para ello, se dispersan 200 [mg] de catalizador en 200 [mL] en una solución constantemente agitada de 10 [mg/L] de anaranjado de metilo y se irradia con la fuente de luz correspondiente. Lo mismo se realiza para el TiO_2 P25 para utilizarlo como base de comparación, alcanzando aproximadamente un 99,8% de conversión en 6 horas bajo ambas fuentes de luz. Por otro lado, las muestras que presentan la mayor eficiencia bajo lámpara UV son $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ y $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$, con un 90% de degradación aproximadamente, mientras que bajo el simulador solar la única muestra que presenta más de un 15% de degradación es $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$, con un 34% de degradación.

Si bien el dióxido de titanio comercial resulta ser una mejor alternativa para la degradación fotocatalítica de tintes modelo que los nanocompósitos sintetizados para este trabajo, el nanocompósito $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ es capaz de obtener resultados similares bajo luz UV y tener la ventaja

de presentar propiedades magnéticas que facilitan su separación de la solución tratada. Esto promueve su aplicación en procesos de escala industrial ya que permite diseñar etapas con menores requerimientos energéticos y económicos.

La baja conversión alcanzada por los nanocompuestos $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$, $\text{MnFe}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$ y $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$ bajo ambas fuentes de luz se atribuye a la formación de una heterounión no deseada entre las fases de ferrita y dióxido de titanio, particularmente una tipo I. Por otro lado, no se conoce la relación entre el band-gap calculado para las muestras y los potenciales de las bandas de valencia mayor y la banda de conducción menor en una heterounión, por lo que se sugiere que el nanocompuesto $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$ es la única muestra que forma una heteroestructura tipo II capaz de ser activarse bajo luz visible. Para estudiar esto en mayor profundidad, es necesario realizar un estudio mediante espectroscopía Mott Schottky.

Con estos resultados, se espera poder estudiar en mayor detalle otros aspectos de las muestras sintetizadas. Uno de ellos es la determinación de las áreas específicas de cada muestra a través del método de isoterma BET. Esto permitiría analizar si los resultados difieren entre ellos de una forma que permita explicar los resultados obtenidos. Por otro lado, se sugiere sintetizar los nanocompuestos con distintas razones molares entre los precursores para analizar si es posible obtener mejores resultados en las pruebas fotocatalíticas.

Además de las propuestas mencionadas anteriormente, se requiere un estudio de estabilidad para complementar el estudio, donde los nanocompuestos se sometan a ciclos de reutilización para estudiar los grados de conversión alcanzados tras varios ciclos de degradación.

La técnica de coprecipitación es un método sencillo de bajo requerimiento energético y bajo impacto ambiental que ha sido ampliamente utilizado para la síntesis de nanocompuestos basados en dióxido de titanio. Sin embargo, se han estudiado otros métodos reiteradas veces reportando resultados similares o incluso mejores que los obtenidos en este trabajo. Por esta razón, se cree que en el futuro será posible sintetizar nanocompuestos basados en ferritas y dióxido de titanio que posean propiedades magnéticas deseables y que alcancen altos grados de conversión.

La fotocatalisis heterogénea en base a dióxido de titanio se ha estudiado ampliamente para la degradación de tintas orgánicas en cuerpos de agua gracias a la alta capacidad de degradación de esta especie. Sin embargo, esta área continúa desarrollándose para desarrollar un material que requiera bajos costos energéticos tanto en su síntesis como para la degradación de la tinta. Estas condiciones, junto con conseguir que el material sea fácil de separar de la solución, son esenciales para la industrialización de un proceso como este, por lo que utilizar especies con propiedades magnéticas como la ferrita como base para la formación de nanocompuestos es fundamental para el progreso de esta área.

8. Bibliografía

- [1] K. Maheshwari, M. Agrawal, and A. B. Gupta, *Novel Materials for Dye-containing Wastewater Treatment*. 2021. [Online]. Available: https://link.springer.com/chapter/10.1007/978-981-16-2892-4_1
- [2] UN-Water, “Summary Progress Update 2021 : SDG 6 — water and sanitation for all,” *UN-Water integrated monitoring initiative*, pp. 1–58, 2021, [Online]. Available: <https://www.unwater.org/new-data-on-global-progress-towards-ensuring-water-and-sanitation-for-all-by-2030/>
- [3] K.-T. Chung, “Azo dyes and human health: A review,” *Journal of Environmental Science and Health, Part C*, vol. 34, no. 4, pp. 233–261, Oct. 2016, doi: 10.1080/10590501.2016.1236602.
- [4] R. Al-Rasheed and S. Arabia, “Water Treatment by Heterogeneous Photocatalysis: An Overview,” 2005.
- [5] B. D. Fahlman, *Materials Chemistry*. Dordrecht: Springer Netherlands, 2011. doi: 10.1007/978-94-007-0693-4.
- [6] J. M. D. Coey, *Magnetism and Magnetic Materials*. Cambridge University Press, 2001. doi: 10.1017/CBO9780511845000.
- [7] G. Alex, *Modern Ferrite Technology*. Springer US, 2006. doi: 10.1007/978-0-387-29413-1.
- [8] A. Arora, H. Zentrum Berlin Hauptbetreuer, and apl Oliver Rader, “Optical and electric field control of magnetism.” [Online]. Available: <https://nbn-resolving.org/urn:nbn:de:kobv:517-opus4-421479>
- [9] G. Ali, *Magnetic Ferrites and Related Nanocomposites*. Elsevier, 2022. doi: 10.1016/C2019-0-05078-9.
- [10] D. Jiles, *Introduction to Magnetism and Magnetic Materials*. Springer US, 1991. doi: 10.1007/978-1-4615-3868-4.
- [11] H. Wang *et al.*, “Semiconductor heterojunction photocatalysts: design, construction, and photocatalytic performances,” *Chem Soc Rev*, vol. 43, no. 15, p. 5234, Jul. 2014, doi: 10.1039/C4CS00126E.
- [12] H. Wang *et al.*, “Semiconductor heterojunction photocatalysts: Design, construction, and photocatalytic performances,” *Chemical Society Reviews*, vol. 43, no. 15. Royal Society of Chemistry, pp. 5234–5244, Aug. 07, 2014. doi: 10.1039/c4cs00126e.
- [13] J. Low, J. Yu, M. Jaroniec, S. Wageh, and A. A. Al-Ghamdi, “Heterojunction Photocatalysts,” *Advanced Materials*, vol. 29, no. 20. Wiley-VCH Verlag, May 24, 2017. doi: 10.1002/adma.201601694.
- [14] R. Marschall, “Semiconductor Composites: Strategies for Enhancing Charge Carrier Separation to Improve Photocatalytic Activity,” *Adv Funct Mater*, vol. 24, no. 17, pp. 2421–2440, May 2014, doi: 10.1002/adfm.201303214.
- [15] M. Zeshan *et al.*, “Remediation of pesticides using TiO₂ based photocatalytic strategies: A review,” *Chemosphere*, vol. 300. Elsevier Ltd, Aug. 01, 2022. doi: 10.1016/j.chemosphere.2022.134525.
- [16] A. L. Linsebigler, G. Lu, and J. T. Yates, “Photocatalysis on TiO₂ Surfaces: Principles, Mechanisms, and Selected Results,” *Chem Rev*, vol. 95, no. 3, pp. 735–758, 1995, doi: 10.1021/cr00035a013.

- [17] X. Chen and S. S. Mao, "Titanium dioxide nanomaterials: Synthesis, properties, modifications and applications," *Chemical Reviews*, vol. 107, no. 7. pp. 2891–2959, Jul. 2007. doi: 10.1021/cr0500535.
- [18] S. Rana, R. S. Srivastava, M. M. Sorensen, and R. D. K. Misra, "Synthesis and characterization of nanoparticles with magnetic core and photocatalytic shell: Anatase TiO₂-NiFe₂O₄ system," *Mater Sci Eng B Solid State Mater Adv Technol*, vol. 119, no. 2, pp. 144–151, May 2005, doi: 10.1016/j.mseb.2005.02.043.
- [19] J. Jia, H. Yamamoto, T. Okajima, and Y. Shigesato, "On the Crystal Structural Control of Sputtered TiO₂ Thin Films," *Nanoscale Res Lett*, vol. 11, no. 1, p. 324, Dec. 2016, doi: 10.1186/s11671-016-1531-5.
- [20] C. E. Zubieta, P. v. Messina, and P. C. Schulz, "Photocatalytic degradation of acridine dyes using anatase and rutile TiO₂," *J Environ Manage*, vol. 101, pp. 1–6, Jun. 2012, doi: 10.1016/j.jenvman.2012.02.014.
- [21] B. I. Kharisov, H. V. R. Dias, and O. v. Kharissova, "Mini-review: Ferrite nanoparticles in the catalysis," *Arabian Journal of Chemistry*, vol. 12, no. 7. Elsevier B.V., pp. 1234–1246, Nov. 01, 2019. doi: 10.1016/j.arabjc.2014.10.049.
- [22] D. S. Mathew and R. S. Juang, "An overview of the structure and magnetism of spinel ferrite nanoparticles and their synthesis in microemulsions," *Chemical Engineering Journal*, vol. 129, no. 1–3. pp. 51–65, May 01, 2007. doi: 10.1016/j.cej.2006.11.001.
- [23] P. J. van der Zaag, "Ferrites," in *Encyclopedia of Materials: Science and Technology*, Elsevier, 2001, pp. 3033–3037. doi: 10.1016/B0-08-043152-6/00542-8.
- [24] A. Aharoni and A. Arrott, "Introduction to the Theory of Ferromagnetism," *Phys Today*, vol. 50, no. 9, pp. 66–68, Sep. 1997, doi: 10.1063/1.881916.
- [25] H. S. Jarusheh, A. Yusuf, F. Banat, M. A. Haija, and G. Palmisano, "Integrated photocatalytic technologies in water treatment using ferrites nanoparticles," *J Environ Chem Eng*, vol. 10, no. 5, Oct. 2022, doi: 10.1016/j.jece.2022.108204.
- [26] A. SOUFI, H. HAJJAOU, R. ELMOUBARKI, M. ABDENNOURI, S. QOURZAL, and N. BARKA, "Spinel ferrites nanoparticles: Synthesis methods and application in heterogeneous Fenton oxidation of organic pollutants – A review," *Applied Surface Science Advances*, vol. 6, Dec. 2021, doi: 10.1016/j.apsadv.2021.100145.
- [27] E. Omanović-Miklićanin, A. Badnjević, A. Kazlagic, and M. Hajlovac, "Nanocomposites: a brief review," *Health Technol (Berl)*, vol. 10, no. 1, pp. 51–59, Jan. 2020, doi: 10.1007/s12553-019-00380-x.
- [28] M. Safdari and M. S. Al-Haik, "A review on polymeric nanocomposites: Effect of hybridization and synergy on electrical properties," in *Carbon-Based Polymer Nanocomposites for Environmental and Energy Applications*, Elsevier Inc., 2018, pp. 113–146. doi: 10.1016/B978-0-12-813574-7.00005-8.
- [29] X. Li, J. Yu, and C. Jiang, "Principle and surface science of photocatalysis," in *Interface Science and Technology*, Elsevier B.V., 2020, pp. 1–38. doi: 10.1016/B978-0-08-102890-2.00001-4.
- [30] S. V. P. Vattikuti, "Heterostructured Nanomaterials: Latest Trends in Formation of Inorganic Heterostructures," in *Synthesis of Inorganic Nanomaterials: Advances and Key Technologies*, Elsevier, 2018, pp. 89–120. doi: 10.1016/B978-0-08-101975-7.00004-X.
- [31] M. A. Rauf, M. A. Meetani, and S. Hisaindee, "An overview on the photocatalytic degradation of azo dyes in the presence of TiO₂ doped with selective transition metals," *Desalination*, vol. 276, no. 1–3. pp. 13–27, Aug. 02, 2011. doi: 10.1016/j.desal.2011.03.071.

- [32] C. W. Lai, S. Bee Abd Hamid, T. L. Tan, and W. H. Lee, "Rapid Formation of 1D Titanate Nanotubes Using Alkaline Hydrothermal Treatment and Its Photocatalytic Performance," *J Nanomater*, vol. 2015, 2015, doi: 10.1155/2015/145360.
- [33] S. Benkhaya, S. M'rabet, and A. el Harfi, "Classifications, properties, recent synthesis and applications of azo dyes," *Heliyon*, vol. 6, no. 1. Elsevier Ltd, Jan. 01, 2020. doi: 10.1016/j.heliyon.2020.e03271.
- [34] 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, doi: 10.1021/cr00033a004.
- [35] S. G. Kumar and L. G. Devi, "Review on modified TiO₂ photocatalysis under UV/visible light: Selected results and related mechanisms on interfacial charge carrier transfer dynamics," *Journal of Physical Chemistry A*, vol. 115, no. 46. pp. 13211–13241, Nov. 24, 2011. doi: 10.1021/jp204364a.
- [36] 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, Oct. 2006, doi: 10.1016/j.cplett.2006.08.081.
- [37] S. A. Corr and R. Seshadri, "Synthetic Methodologies," in *Comprehensive Inorganic Chemistry II (Second Edition): From Elements to Applications*, Elsevier Ltd, 2013, pp. 1–15. doi: 10.1016/B978-0-08-097774-4.00401-0.
- [38] A. V. Rane, K. Kanny, V. K. Abitha, S. Thomas, and S. Thomas, "Methods for Synthesis of Nanoparticles and Fabrication of Nanocomposites," in *Synthesis of Inorganic Nanomaterials: Advances and Key Technologies*, Elsevier, 2018, pp. 121–139. doi: 10.1016/B978-0-08-101975-7.00005-1.
- [39] S. Ebnesaajad, "Surface and Material Characterization Techniques," in *Handbook of Adhesives and Surface Preparation: Technology, Applications and Manufacturing*, Elsevier, 2010, pp. 31–48. doi: 10.1016/B978-1-4377-4461-3.10004-5.
- [40] J. Zhao and X. Liu, "Electron microscopic methods (TEM, SEM and energy dispersal spectroscopy)," in *Reference Module in Earth Systems and Environmental Sciences*, Elsevier, 2022. doi: 10.1016/b978-0-12-822974-3.00013-6.
- [41] A. Sharma and R. Sharma, "Polymer nanocomposites: Characterization and applications," in *Nanotechnology 2010: Bio Sensors, Instruments, Medical, Environment and Energy - Technical Proceedings of the 2010 NSTI Nanotechnology Conference and Expo, NSTI-Nanotech 2010*, 2010, pp. 830–833. doi: 10.1016/b978-0-12-819724-0.00083-5.
- [42] S. Yurdakal, C. Garlisi, L. Özcan, M. Bellardita, and G. Palmisano, "(Photo)catalyst characterization techniques: Adsorption isotherms and BET, SEM, FTIR, UV-Vis, photoluminescence, and electrochemical characterizations," in *Heterogeneous Photocatalysis: Relationships with Heterogeneous Catalysis and Perspectives*, Elsevier, 2019, pp. 87–152. doi: 10.1016/B978-0-444-64015-4.00004-3.
- [43] Iowa State University of Science and Technology, "Laboratory 10: Thermogravimetric Analysis," <https://sites.google.com/a/iastate.edu/laboratory-10-thermogravimetric-analysis/experimental-methods>, Dec. 11, 2022.
- [44] P. Morozzi *et al.*, "Ultraviolet–Visible Diffuse Reflectance Spectroscopy (UV–Vis DRS), a rapid and non-destructive analytical tool for the identification of Saharan dust events in particulate matter filters," *Atmos Environ*, vol. 252, May 2021, doi: 10.1016/j.atmosenv.2021.118297.

- [45] C. Barnes, "Inorganic Chemistry (Housecroft, Catherine E.; Sharpe, Alan G.)," *J Chem Educ*, vol. 80, no. 7, p. 747, Jul. 2003, doi: 10.1021/ed080p747.
- [46] C. Wang and C. Gu, "X-Ray Diffraction," in *Reference Module in Earth Systems and Environmental Sciences*, Elsevier, 2022. doi: 10.1016/B978-0-12-822974-3.00037-9.
- [47] D. Alderton, "X-Ray Diffraction (XRD)," in *Encyclopedia of Geology*, Elsevier, 2021, pp. 520–531. doi: 10.1016/B978-0-08-102908-4.00178-8.
- [48] S. A. Speakman, "Basics of X-Ray Powder Diffraction," Massachusetts.
- [49] W. Clegg, "X-Ray and neutron diffraction," in *Comprehensive Coordination Chemistry III*, Elsevier, 2021, pp. 60–76. doi: 10.1016/B978-0-12-409547-2.14635-9.
- [50] R. Daghrir, P. Drogui, and D. Robert, "Modified TiO₂ For Environmental Photocatalytic Applications: A Review," *Ind Eng Chem Res*, vol. 52, no. 10, pp. 3581–3599, Mar. 2013, doi: 10.1021/ie303468t.
- [51] M. Ignat, R. Rotaru, P. Samoila, L. Sacarescu, D. Timpu, and V. Harabagiu, "Relationship between the component synthesis order of zinc ferrite–titania nanocomposites and their performances as visible light-driven photocatalysts for relevant organic pollutant degradation," *Comptes Rendus Chimie*, vol. 21, no. 3–4, pp. 263–269, Mar. 2018, doi: 10.1016/j.crci.2016.11.004.
- [52] P. Cheng, W. Li, T. Zhou, Y. Jin, and M. Gu, "Physical and photocatalytic properties of zinc ferrite doped titania under visible light irradiation," *J Photochem Photobiol A Chem*, vol. 168, no. 1–2, pp. 97–101, Nov. 2004, doi: 10.1016/j.jphotochem.2004.05.018.
- [53] C. J. Li, J. N. Wang, B. Wang, J. R. Gong, and Z. Lin, "A novel magnetically separable TiO₂/CoFe₂O₄ nanofiber with high photocatalytic activity under UV-vis light," *Mater Res Bull*, vol. 47, no. 2, pp. 333–337, 2012, doi: 10.1016/j.materresbull.2011.11.012.
- [54] Y. J. Shih, C. C. Su, C. W. Chen, and C. di Dong, "Synthesis of magnetically recoverable ferrite (MFe₂O₄, M = Co, Ni and Fe)-supported TiO₂ photocatalysts for decolorization of methylene blue," *Catal Commun*, vol. 72, pp. 127–132, 2015, doi: 10.1016/j.catcom.2015.09.017.
- [55] P. Sathishkumar, R. V. Mangalaraja, S. Anandan, and M. Ashokkumar, "CoFe₂O₄/TiO₂ nanocatalysts for the photocatalytic degradation of Reactive Red 120 in aqueous solutions in the presence and absence of electron acceptors," *Chemical Engineering Journal*, vol. 220, pp. 302–310, 2013, doi: 10.1016/j.cej.2013.01.036.
- [56] R. Liu, C. F. Wu, and M. der Ger, "Degradation of FBL dye wastewater by magnetic photocatalysts from scraps," *J Nanomater*, vol. 2015, 2015, doi: 10.1155/2015/651021.
- [57] P. N. Gaikwad, P. P. Hankare, T. M. Wandre, K. M. Garadkar, and R. Sasikala, "Photocatalytic performance of magnetically separable Fe, N co-doped TiO₂-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.
- [58] A. Šutka *et al.*, "Ag sensitized TiO₂ and NiFe₂O₄ three-component nanoheterostructures: synthesis, electronic structure and strongly enhanced visible light photocatalytic activity," *RSC Adv*, vol. 6, no. 23, pp. 18834–18842, 2016, doi: 10.1039/C6RA00728G.
- [59] Y. Wang, H. Yan, and Q. Zhang, "Core shell-structured NiFe₂O₄@TiO₂ nanoparticle-anchored reduced graphene oxide for rapid degradation of rhodamine B," *Journal of the Chinese Chemical Society*, vol. 65, no. 7, pp. 868–874, Jul. 2018, doi: 10.1002/jccs.201700458.
- [60] P. A. Vinosha, B. Xavier, D. Anceila, and S. J. Das, "Nanocrystalline ferrite (MFe₂O₄, M=Ni, Cu, Mn and Sr) photocatalysts synthesized by homogeneous Co-precipitation

- technique,” *Optik (Stuttg)*, vol. 157, pp. 441–448, Mar. 2018, doi: 10.1016/j.ijleo.2017.11.016.
- [61] G. Mendoza, “Degradación de Tintas Tóxicas a Partir de Nanocompuestos Fotocatalíticos Basados en Ferritas Magnéticamente Separables,” Universidad de Chile, Santiago, 2021.
- [62] A. Lassoued *et al.*, “Synthesis, structural, optical, morphological and magnetic characterization of copper substituted nickel ferrite ($Cu_xNi_{1-x}Fe_2O_4$) through co-precipitation method,” *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, vol. 28, no. 24, pp. 18480–18488, Dec. 2017, doi: 10.1007/s10854-017-7795-4.
- [63] A.-H. el Foulani, R. C. Pullar, M. Amjoud, K. Ouzaouit, and A. Aamouche, “Magnetic and Nanostructural Properties of Cobalt–Zinc Ferrite for Environmental Sensors,” in *Handbook of Environmental Materials Management*, Cham: Springer International Publishing, 2019, pp. 1079–1095. doi: 10.1007/978-3-319-73645-7_85.
- [64] G. B. Teh, Y. C. Wong, and R. D. Tilley, “Effect of annealing temperature on the structural, photoluminescence and magnetic properties of sol-gel derived magnetoplumbite-type (M-type) hexagonal strontium ferrite,” *J Magn Magn Mater*, vol. 323, no. 17, pp. 2318–2322, Sep. 2011, doi: 10.1016/j.jmmm.2011.04.014.
- [65] G. Will, *Powder Diffraction*. Berlin/Heidelberg: Springer-Verlag, 2006. doi: 10.1007/3-540-27986-5.
- [66] G. v Morales, E. L. Sham, R. Cornejo, and E. M. Farfan Torres, “Kinetic Studies of the Photocatalytic Degradation of Tartrazine,” 2012.
- [67] R. Farouq, “Coupling Adsorption-Photocatalytic Degradation of Methylene Blue and Maxilon Red,” *J Fluoresc*, vol. 32, no. 4, pp. 1381–1388, Jul. 2022, doi: 10.1007/s10895-022-02934-1.
- [68] E. O. Ajala, M. A. Ajala, I. K. Ayinla, A. D. Sonusi, and S. E. Fanodun, “Nano-synthesis of solid acid catalysts from waste-iron-filling for biodiesel production using high free fatty acid waste cooking oil,” *Sci Rep*, vol. 10, no. 1, p. 13256, Aug. 2020, doi: 10.1038/s41598-020-70025-x.
- [69] J. Azadmanjiri, G. P. Simon, K. Suzuki, C. Selomulya, and J. D. Cashion, “Phase reduction of coated maghemite (γ - Fe_2O_3) nanoparticles under microwave-induced plasma heating for rapid heat treatment,” *J. Mater. Chem.*, vol. 22, no. 2, pp. 617–625, 2012, doi: 10.1039/C1JM12524A.
- [70] A. Subramanian and H.-W. Wang, “Effect of hydroxyl group attachment on TiO_2 films for dye-sensitized solar cells,” *Appl Surf Sci*, vol. 258, no. 20, pp. 7833–7838, Aug. 2012, doi: 10.1016/j.apsusc.2012.04.069.
- [71] F. G. da Silva, J. Depeyrot, A. F. C. Campos, R. Aquino, D. Fiorani, and D. Peddis, “Structural and Magnetic Properties of Spinel Ferrite Nanoparticles,” *J Nanosci Nanotechnol*, vol. 19, no. 8, pp. 4888–4902, Mar. 2019, doi: 10.1166/jnn.2019.16877.
- [72] Nitika, A. Rana, and V. Kumar, “Study of Magnetic and Optical Transitions in MFe_2O_4 ($M=Co, Zn, Fe, Mn$) with Spinel Structure,” *Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics*, vol. 12, no. 4, pp. 481–491, 2021, doi: 10.17586/2220-8054-2021-12-4-481-491.
- [73] G. Concas, G. Spano, C. Cannas, A. Musinu, D. Peddis, and G. Piccaluga, “Inversion degree and saturation magnetization of different nanocrystalline cobalt ferrites,” *J Magn Magn Mater*, vol. 321, no. 12, pp. 1893–1897, Jun. 2009, doi: 10.1016/j.jmmm.2008.12.001.

- [74] Y. Zhang *et al.*, “Composition and magnetic properties of cobalt ferrite nano-particles prepared by the co-precipitation method,” *J Magn Magn Mater*, vol. 322, no. 21, pp. 3470–3475, Nov. 2010, doi: 10.1016/j.jmmm.2010.06.047.
- [75] Z. Karimi, Y. Mohammadifar, H. Shokrollahi, Sh. K. Asl, Gh. Yousefi, and L. Karimi, “Magnetic and structural properties of nano sized Dy-doped cobalt ferrite synthesized by co-precipitation,” *J Magn Magn Mater*, vol. 361, pp. 150–156, Jun. 2014, doi: 10.1016/j.jmmm.2014.01.016.
- [76] C. R. Stein, M. T. S. Bezerra, G. H. A. Holanda, J. André-Filho, and P. C. Morais, “Structural and magnetic properties of cobalt ferrite nanoparticles synthesized by co-precipitation at increasing temperatures,” *AIP Adv*, vol. 8, no. 5, p. 056303, May 2018, doi: 10.1063/1.5006321.
- [77] S. Rahman, K. Nadeem, M. Anis-ur-Rehman, M. Mumtaz, S. Naeem, and I. Letofsky-Papst, “Structural and magnetic properties of ZnMg-ferrite nanoparticles prepared using the co-precipitation method,” *Ceram Int*, vol. 39, no. 5, pp. 5235–5239, Jul. 2013, doi: 10.1016/j.ceramint.2012.12.023.
- [78] P. Sathishkumar, R. V. Mangalaraja, S. Anandan, and M. Ashokkumar, “CoFe₂O₄/TiO₂ nanocatalysts for the photocatalytic degradation of Reactive Red 120 in aqueous solutions in the presence and absence of electron acceptors,” *Chemical Engineering Journal*, vol. 220, pp. 302–310, Mar. 2013, doi: 10.1016/j.cej.2013.01.036.
- [79] W. H. BRAGG, “The Structure of Magnetite and the Spinels,” *Nature*, vol. 95, no. 2386, pp. 561–561, Jul. 1915, doi: 10.1038/095561a0.
- [80] T. A. S. Ferreira, J. C. Waerenborgh, M. H. R. M. Mendonça, M. R. Nunes, and F. M. Costa, “Structural and morphological characterization of FeCo₂O₄ and CoFe₂O₄ spinels prepared by a coprecipitation method,” *Solid State Sci*, vol. 5, no. 2, pp. 383–392, Feb. 2003, doi: 10.1016/S1293-2558(03)00011-6.
- [81] A. Kremenović *et al.*, “Temperature-induced structure and microstructure evolution of nanostructured Ni_{0.9}Zn_{0.1}O,” *J Appl Crystallogr*, vol. 43, no. 4, pp. 699–709, Aug. 2010, doi: 10.1107/S0021889810019163.
- [82] B. Antic, A. Kremenović, A. S. Nikolic, and M. Stoiljkovic, “Cation Distribution and Size-Strain Microstructure Analysis in Ultrafine Zn–Mn Ferrites Obtained from Acetylacetonato Complexes,” *J Phys Chem B*, vol. 108, no. 34, pp. 12646–12651, Aug. 2004, doi: 10.1021/jp036214v.
- [83] P. F. Teh *et al.*, “Electrochemical Reactivity with Lithium of Spinel-type ZnFe_{2-y}CryO₄ (0 ≤ y ≤ 2),” *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 117, no. 46, pp. 24213–24223, Nov. 2013, doi: 10.1021/jp408762v.
- [84] Th. E. Weirich, M. Winterer, S. Seifried, H. Hahn, and H. Fuess, “Rietveld analysis of electron powder diffraction data from nanocrystalline anatase, TiO₂,” *Ultramicroscopy*, vol. 81, no. 3–4, pp. 263–270, Apr. 2000, doi: 10.1016/S0304-3991(99)00189-8.
- [85] H. SEKI, N. ISHIZAWA, N. MIZUTANI, and M. KATO, “High Temperature Structures of the Rutile-Type Oxides, TiO₂ and SnO₂,” *Journal of the Ceramic Association, Japan*, vol. 92, no. 1064, pp. 219–223, 1984, doi: 10.2109/jcersj1950.92.1064_219.
- [86] R. Kant Sharma and R. Ghose, “Synthesis and characterization of nanocrystalline zinc ferrite spinel powders by homogeneous precipitation method,” *Ceram Int*, vol. 41, no. 10, pp. 14684–14691, Dec. 2015, doi: 10.1016/j.ceramint.2015.07.191.
- [87] A. J. Meier *et al.*, “Visible-Light-Responsive Photocatalysis: Ag-Doped TiO₂ Catalyst Development and Reactor Design Testing Visible-Light-Responsive Photocatalysis: Ag-

- Doped TiO₂ Catalyst Development and Reactor Design Testing,” 2016. [Online]. Available: <https://www.researchgate.net/publication/319991175>
- [88] S. Cheeseman *et al.*, “Antimicrobial Metal Nanomaterials: From Passive to Stimuli-Activated Applications,” *Advanced Science*, vol. 7, no. 10. John Wiley and Sons Inc., May 01, 2020. doi: 10.1002/advs.201902913.
- [89] A. Šutka, R. Pärna, T. Käämbre, and V. Kisand, “Synthesis of p-type and n-type nickel ferrites and associated electrical properties,” *Physica B Condens Matter*, vol. 456, pp. 232–236, Jan. 2015, doi: 10.1016/j.physb.2014.09.013.
- [90] P. Klara *et al.*, “Recent achievements in development of TiO₂-based composite photocatalytic materials for solar driven water purification and water splitting,” *Materials*, vol. 13, no. 6, Mar. 2020, doi: 10.3390/ma13061338.
- [91] Sonu *et al.*, “Review on augmentation in photocatalytic activity of CoFe₂O₄ via heterojunction formation for photocatalysis of organic pollutants in water,” *Journal of Saudi Chemical Society*, vol. 23, no. 8. Elsevier B.V., pp. 1119–1136, Dec. 01, 2019. doi: 10.1016/j.jscs.2019.07.003.
- [92] S. Taghavi, A. Amoozadeh, and F. Nemati, “The first report of deep eutectic solvent (DES) nano-photocatalyst (n-TiO₂-P25@TDI@DES (urea: ZnCl₂)) and its application on selective oxidation of benzyl alcohols to benzaldehydes,” *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, vol. 96, no. 2, pp. 384–393, Feb. 2021, doi: 10.1002/jctb.6550.
- [93] M. Mukthar Ali, J. S. Arya Nair, and K. Y. Sandhya, “Role of reactive oxygen species in the visible light photocatalytic mineralization of rhodamine B dye by P25–carbon dot photocatalyst,” *Dyes and Pigments*, vol. 163, pp. 274–284, Apr. 2019, doi: 10.1016/j.dyepig.2018.11.057.
- [94] D. K. Behara, S. M. Mukkara, and T. Jalajakshi, “TiO₂/Fe₂O₃: Type-I Heterostructures for Electrochemical Dye Degradation/Water Splitting Studies,” *Journal of The Institution of Engineers (India): Series E*, vol. 100, no. 2, pp. 189–198, Dec. 2019, doi: 10.1007/s40034-019-00148-y.
- [95] K. M. Reza, A. Kurny, and F. Gulshan, “Parameters affecting the photocatalytic degradation of dyes using TiO₂: a review,” *Appl Water Sci*, vol. 7, no. 4, pp. 1569–1578, Jul. 2017, doi: 10.1007/s13201-015-0367-y.
- [96] Z. Wang *et al.*, “Efficiency Accreditation and Testing Protocols for Particulate Photocatalysts toward Solar Fuel Production,” *Joule*, vol. 5, no. 2. Cell Press, pp. 344–359, Feb. 17, 2021. doi: 10.1016/j.joule.2021.01.001.
- [97] 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, May 2017, doi: 10.1016/j.ijleo.2017.02.089.
- [98] N. N. Bahrudin, M. A. Nawi, and W. I. Nawawi, “Enhanced photocatalytic decolorization of methyl orange dye and its mineralization pathway by immobilized TiO₂ /polyaniline,” *Research on Chemical Intermediates*, vol. 45, no. 5, pp. 2771–2795, May 2019, doi: 10.1007/s11164-019-03762-y.
- [99] C. H. Nguyen, C. C. Fu, and R. S. Juang, “Degradation of methylene blue and methyl orange by palladium-doped TiO₂ photocatalysis for water reuse: Efficiency and degradation pathways,” *J Clean Prod*, vol. 202, pp. 413–427, Nov. 2018, doi: 10.1016/j.jclepro.2018.08.110.

- [100] Z. Li, J. Ai, and M. Ge, “A facile approach assembled magnetic CoFe₂O₄/AgBr composite for dye degradation under visible light,” *J Environ Chem Eng*, vol. 5, no. 2, pp. 1394–1403, Apr. 2017, doi: 10.1016/j.jece.2017.02.024.
- [101] S. Farhadi, F. Siadatnasab, and A. Khataee, “Ultrasound-assisted degradation of organic dyes over magnetic CoFe₂O₄@ZnS core-shell nanocomposite,” *Ultrason Sonochem*, vol. 37, pp. 298–309, Jul. 2017, doi: 10.1016/j.ultsonch.2017.01.019.
- [102] S. Duangjam, K. Wetchakun, S. Phanichphant, and N. Wetchakun, “Hydrothermal synthesis of novel CoFe₂O₄/BiVO₄ nanocomposites with enhanced visible-light-driven photocatalytic activities,” *Mater Lett*, vol. 181, no. 3, pp. 86–91, 2016, doi: 10.1016/j.matlet.2016.06.024.
- [103] F. Siadatnasab, S. Farhadi, and A. Khataee, “Sonocatalytic performance of magnetically separable CuS/CoFe₂O₄ nanohybrid for efficient degradation of organic dyes,” *Ultrason Sonochem*, vol. 44, pp. 359–367, Jun. 2018, doi: 10.1016/j.ultsonch.2018.02.051.
- [104] S. Huang *et al.*, “Synthesis of magnetic CoFe₂O₄/g-C₃N₄ composite and its enhancement of photocatalytic ability under visible-light,” *Colloids Surf A Physicochem Eng Asp*, vol. 478, pp. 71–80, Aug. 2015, doi: 10.1016/j.colsurfa.2015.03.035.
- [105] D. Moitra *et al.*, “A simple’: In situ ’ co-precipitation method for the preparation of multifunctional CoFe₂O₄-reduced graphene oxide nanocomposites: Excellent microwave absorber and highly efficient magnetically separable recyclable photocatalyst for dye degradation,” *RSC Adv*, vol. 6, no. 80, pp. 76759–76772, 2016, doi: 10.1039/c6ra17384e.
- [106] S. R. Patade, D. D. Andhare, P. B. Kharat, A. v. Humbe, and K. M. Jadhav, “Impact of crystallites on enhancement of bandgap of Mn_{1-x}Zn_xFe₂O₄ (1 ≥ x ≥ 0) nanospinels,” *Chem Phys Lett*, vol. 745, Apr. 2020, doi: 10.1016/j.cplett.2020.137240.
- [107] T. M. Hammad, J. K. Salem, A. A. Amsha, and N. K. Hejazy, “Optical and magnetic characterizations of zinc substituted copper ferrite synthesized by a co-precipitation chemical method,” *J Alloys Compd*, vol. 741, pp. 123–130, Apr. 2018, doi: 10.1016/j.jallcom.2018.01.123.
- [108] H. Shekari, M. H. Sayadi, M. R. Rezaei, and A. Allahresani, “Synthesis of nickel ferrite/titanium oxide magnetic nanocomposite and its use to remove hexavalent chromium from aqueous solutions,” *Surfaces and Interfaces*, vol. 8, pp. 199–205, Sep. 2017, doi: 10.1016/j.surfin.2017.06.006.
- [109] C. Thirupathy, S. Cathrin Lims, S. John Sundaram, A. H. Mahmoud, and K. Kaviyarasu, “Equilibrium synthesis and magnetic properties of BaFe₁₂O₁₉/NiFe₂O₄ nanocomposite prepared by co precipitation method,” *J King Saud Univ Sci*, vol. 32, no. 2, pp. 1612–1618, Mar. 2020, doi: 10.1016/j.jksus.2019.12.019.
- [110] H. Y. Zhu, R. Jiang, Y. Q. Fu, R. R. Li, J. Yao, and S. T. Jiang, “Novel multifunctional NiFe₂O₄/ZnO hybrids for dye removal by adsorption, photocatalysis and magnetic separation,” *Appl Surf Sci*, vol. 369, pp. 1–10, Apr. 2016, doi: 10.1016/j.apsusc.2016.02.025.
- [111] A. J. R. Luciano *et al.*, “Manganese ferrite dispersed over graphene sand composite for methylene blue photocatalytic degradation,” *J Environ Chem Eng*, vol. 8, no. 5, Oct. 2020, doi: 10.1016/j.jece.2020.104191.
- [112] G. Y. Zhang, Y. Q. Sun, D. Z. Gao, and Y. Y. Xu, “Quasi-cube ZnFe₂O₄ nanocrystals: Hydrothermal synthesis and photocatalytic activity with TiO₂ (Degussa P25) as nanocomposite,” *Mater Res Bull*, vol. 45, no. 7, pp. 755–760, Jul. 2010, doi: 10.1016/j.materresbull.2010.03.025.

- [113] F. A. Harraz, R. M. Mohamed, M. M. Rashad, Y. C. Wang, and W. Sigmund, "Magnetic nanocomposite based on titania-silica/cobalt ferrite for photocatalytic degradation of methylene blue dye," *Ceram Int*, vol. 40, no. 1 PART A, pp. 375–384, 2014, doi: 10.1016/j.ceramint.2013.06.012.
- [114] M. A. Nazarkovsky *et al.*, "Titania-coated nanosilica-cobalt ferrite composites: Structure and photocatalytic activity," *J Photochem Photobiol A Chem*, vol. 319–320, pp. 40–52, Mar. 2016, doi: 10.1016/j.jphotochem.2015.12.016.
- [115] R. G. Ciocarlan *et al.*, "Ferrite@TiO₂-nanocomposites as Z-scheme photocatalysts for CO₂ conversion: Insight into the correlation of the Co-Zn metal composition and the catalytic activity," *Journal of CO₂ Utilization*, vol. 36, pp. 177–186, Feb. 2020, doi: 10.1016/j.jcou.2019.11.012.
- [116] 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, Jul. 2015, doi: 10.1016/j.jallcom.2015.07.059.
- [117] Z. T. Hu, B. Chen, and T. T. Lim, "Single-crystalline Bi₂Fe₄O₉ synthesized by low-temperature co-precipitation: Performance as photo- and Fenton catalysts," *RSC Adv*, vol. 4, no. 53, pp. 27820–27829, 2014, doi: 10.1039/c4ra02555e.
- [118] 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, Jul. 2015, doi: 10.1016/j.jpowsour.2015.03.096.
- [119] X. Xu, S. Li, X. Wang, Y. Ma, X. Wang, and K. Gao, "Fabrication and characterization of Ca₂Fe₂O₅ nanofibers photocatalyst by sol-gel assisted electrospinning at low-temperature," *Mater Lett*, vol. 143, no. 3, pp. 75–79, 2015, doi: 10.1016/j.matlet.2014.12.065.
- [120] 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," *Chemical Engineering Journal*, vol. 223, pp. 145–154, May 2013, doi: 10.1016/j.cej.2013.02.124.
- [121] S. D. Kulkarni, S. Kumbar, S. G. Menon, K. S. Choudhari, and C. Santhosh, "Magnetically separable core-shell ZnFe₂O₄@ZnO nanoparticles for visible light photodegradation of methyl orange," *Mater Res Bull*, vol. 77, pp. 70–77, 2016, doi: 10.1016/j.materresbull.2016.01.022.
- [122] 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, doi: 10.1016/j.ultsonch.2013.01.012.
- [123] A. Kalam *et al.*, "Modified solvothermal synthesis of cobalt ferrite (CoFe₂O₄) magnetic nanoparticles photocatalysts for degradation of methylene blue with H₂O₂/visible light," *Results Phys*, vol. 8, pp. 1046–1053, 2018, doi: 10.1016/j.rinp.2018.01.045.
- [124] 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," *Chemical Engineering Journal*, vol. 203, pp. 432–439, 2012, doi: 10.1016/j.cej.2012.07.071.
- [125] 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, doi: 10.1016/j.ijleo.2017.02.089.

- [126] 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, doi: 10.1016/j.materresbull.2013.06.063.
- [127] 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, doi: 10.1016/j.desal.2011.06.027.
- [128] N. M. Mahmoodi, “Manganese ferrite nanoparticle: Synthesis, characterization, and photocatalytic dye degradation ability,” *Desalination Water Treat*, vol. 53, no. 1, pp. 84–90, 2015, doi: 10.1080/19443994.2013.834519.
- [129] 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, doi: 10.1016/j.materresbull.2013.06.070.
- [130] 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 Mater*, vol. 6, no. 27, pp. 13031–13040, 2018, doi: 10.1039/c8ta02749h.
- [131] C. Ponraj, D. Prabhakaran, G. Vinitha, and J. Daniel, “Photocatalytic Degradation of Direct Blue Dye by BiFeO₃ Nanoparticles under Visible Light Irradiation,” *Nano Hybrids and Composites*, vol. 17, pp. 194–201, 2017, doi: 10.4028/www.scientific.net/nhc.17.194.
- [132] 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,” *Chemistry of Materials*, vol. 27, no. 10, pp. 3572–3592, 2015, doi: 10.1021/acs.chemmater.5b00767.
- [133] X. Hou, J. Feng, X. Xu, and M. Zhang, “Synthesis and characterizations of spinel MnFe₂O₄ nanorod by seed-hydrothermal route,” *J Alloys Compd*, vol. 491, no. 1–2, pp. 258–263, 2010, doi: 10.1016/j.jallcom.2009.10.029.
- [134] R. Dom, R. Subasri, K. Radha, and P. H. Borse, “Synthesis of solar active nanocrystalline ferrite, MFe₂O₄ (M: Ca, Zn, Mg) photocatalyst by microwave irradiation,” *Solid State Commun*, vol. 151, no. 6, pp. 470–473, 2011, doi: 10.1016/j.ssc.2010.12.034.
- [135] H. Li, Y. Zhang, S. Wang, Q. Wu, and C. Liu, “Study on nanomagnets supported TiO₂ 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, doi: 10.1016/j.jhazmat.2009.04.040.

Anexos

Anexo A. Mecanismo de reacción para la degradación de anaranjado de metilo.

A continuación se presentan dos posibles mecanismos de degradación para el anaranjado de metilo. La Figura 28 muestra el diagrama de degradación para la tinta activada bajo luz visible, utilizando un fotocatalizador basado en dióxido de titanio y polianilina, y la Figura 29 muestra el diagrama para de degradación utilizando un fotocatalizador basado en dióxido de titanio y paladio bajo luz UV-Visible.

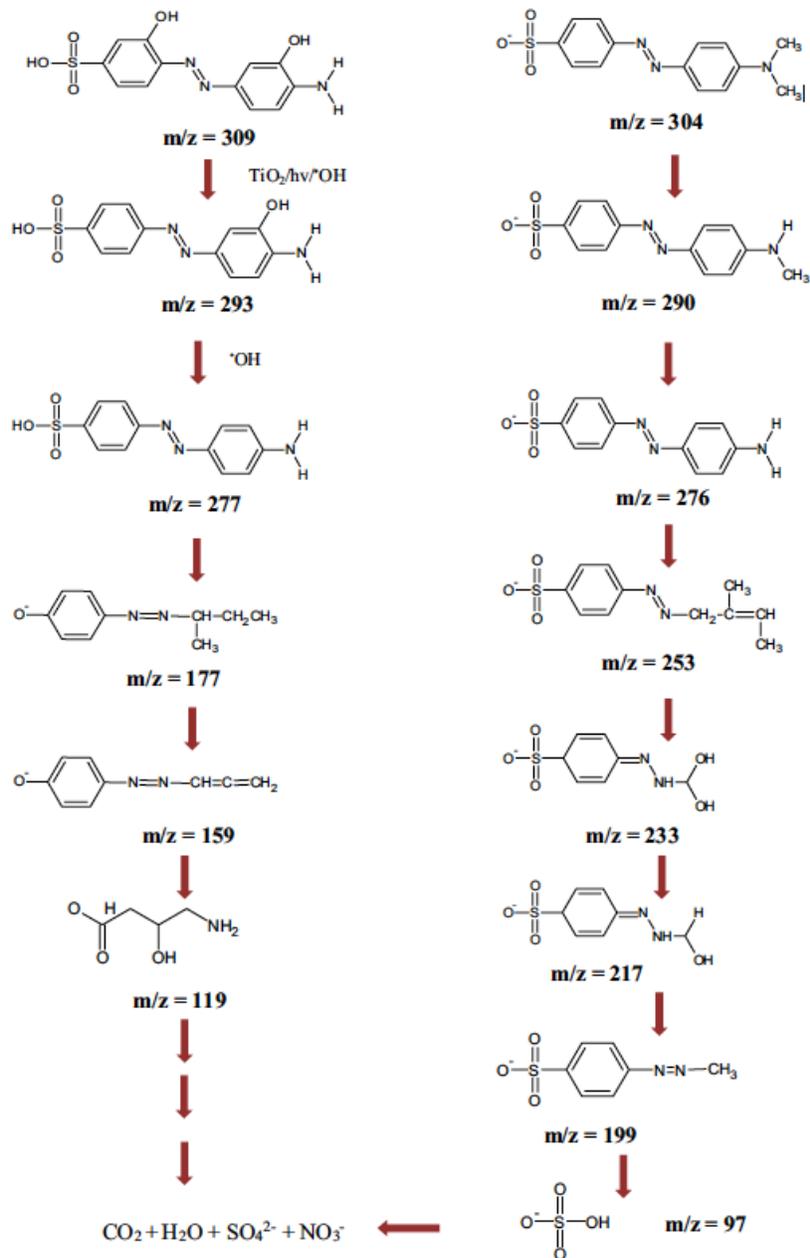


Figura 28: Diagrama de mecanismo de degradación propuesto para el anaranjado de metilo utilizando un fotocatalizador basado en dióxido de titanio y polianilina [98].

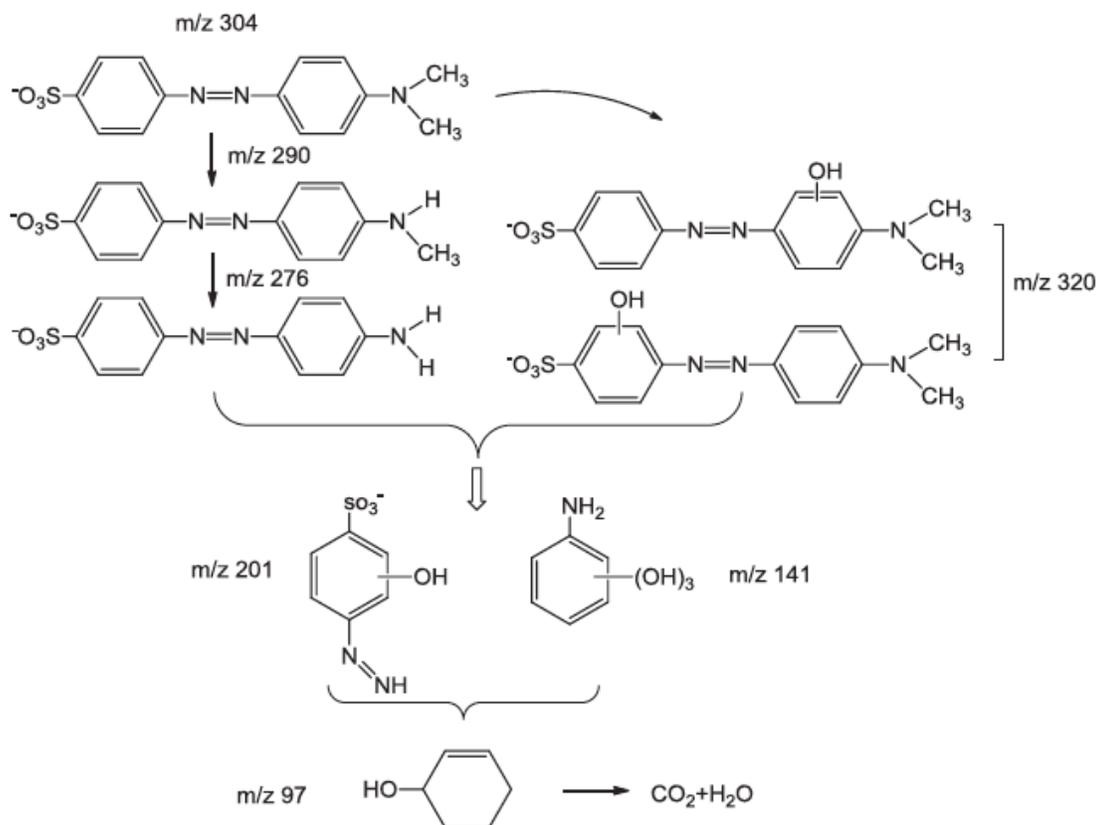


Figura 29: Diagrama de mecanismo de degradación propuesto para el anaranjado de metilo utilizando un fotocatalizador basado en dióxido de titanio y paladio [99].

Anexo B. Estado del Arte

Especie	Método de Síntesis	Uso	Band gap [eV]	Lámpara	Tiempo de irradiación	Degradación	Ref
NiFe ₂ O ₄ coated TiO ₂	Micela inversa	Degradación de anaranjado de metilo	No reportado	Lámpara UV (16x14 [W]) 300-350 [nm]	20 [min] oscuridad, 420 [min] con luz	~94%	[18]
ZnFe ₂ O ₄ /TiO ₂ (ZFT)	Sol-gel	Degradación de Rodamina 6G	1,65	Luz visible	10 min	71,7%	[51]
ZnFe ₂ O ₄ /TiO ₂ (TZF)	Sol-gel	Degradación de Rodamina 6G	1,60	Luz visible	10 min	97,9%	[51]
TiO ₂ (ZnFe ₂ O ₄)	Sol-gel	Degradación de anaranjado de metilo	2,70	Lámpara de Hg de alta presión	3 horas	93%	[52]
Nanofibras TiO ₂ /CoFe ₂ O ₄	Sol-gel	Degradación de azul de metileno	No reportado	Lámpara 300 [W] Hg	12 [h] oscuridad 5 [h] con luz	95,9%	[53]
MFe ₂ O ₄ -soportado en TiO ₂ (M = Co, Ni, Fe)	Coprecipitación	Degradación de azul de metileno	Co = 2,75, Ni = 3,08, Fe = 2,72	2 lámparas UV 8 [W] de 365 [nm]	6,5 [h]	50-90%	[54]
CoFe ₂ O ₄ /TiO ₂	Coprecipitación (con rutilo)	Degradación de Rojo reactivo 120	2.8	150 [W] tungsteno 400 [nm] (80.600 [lux])	45 [min]	60%	[55]
Mn _x Zn _{1-x} Fe ₂ O ₄ /TiO ₂ (Zn:Mn:Fe =	Coprecipitación	Degradación de Tintas FBL	No reportado	No reportado	8 [h]	87,9% TOC y 96,2% remoción de color	[56]

0.25:0.7:2.1 molar)							
CoFe ₂ O ₄ acoplado con TiO ₂ codopada con Fe y N	Coprecipitación	Degradación de anaranjado de metilo	2,6	Lámpara UV de Hg de 125 [W] y lámpara Hg (luz visible) 400 [W]	300 [min]	~100%	[57]
NiFe ₂ O ₄ /TiO ₂	Coprecipitación	Degradación de anaranjado de metilo	No reportado	Luz visible, luz LED 100 [W]	120 [min]	18%	[58]
NiFe ₂ O ₄ @TiO ₂ /RGO	Hidrotermal	Degradación de Rodamina B	No reportado	Lámpara de Hg 300 [W]	120 [min]	95%	[59]
NiFe ₂ O ₄	Coprecipitación	Degradación de MB	3,19	Lámpara de Hg luz visible	90 [min]	99,5%	[60]
CuFe ₂ O ₄	Coprecipitación	Degradación de MB	2,96	Lámpara de Hg luz visible	90 [min]	98%	[60]
MnFe ₂ O ₄	Coprecipitación	Degradación de MB	3,03	Lámpara de Hg luz visible	90 [min]	99,2%	[60]
SrFe ₂ O ₄	Coprecipitación	Degradación de MB	3,10	Lámpara de Hg luz visible	90 [min]	98,6%	[60]
MFe ₂ O ₄ (M = Cu, Zn, Co, Ni)	Método Sol-gel	Degradación de MB	1,38	Luz visible (617-664 [nm])	15 [min]	99%	[97]
CoFe ₂ O ₄ NPs	Hidrotermal	Degradación de tintas (MO, RhB y MB)	0,95	10 W LED (400 nm – 700 nm)	1 hora	Despreciable	[100]
20% CoFe ₂ O ₄ /AgNO ₃	Precipitación-deposición	Degradación de tintas (MO, RhB y MB)	No reportado	10 W LED (400 nm – 700 nm)	1 hora	95% aprox	[100]

CoFe ₂ O ₄ @ZnS	Hidrotermal	Degradación sonocatalítica de MB	3,4	-	70 min	100%	[101]
0,2CoFe ₂ O ₄ :0,8 BiVO ₄	Hidrotermal	Degradación de MB	2,55	50 W lámpara halógena	4 horas	72% aprox	[102]
CuS/CoFe ₂ O ₄	Hidrotermal	Degradación sonocatalítica de tintas (MO, RhB y MB)	2,20	-	-	100% (MB)	[103]
CoFe ₂ O ₄ /g-C ₃ N ₄	Calcinación	Degradación de MB	2,7	Luz visible	3 horas	97,3%	[104]
CoFe ₂ O ₄ -RGO	Coprecipitación	Degradación de MB, MO y RhB	0,85	100 W, Luz visible en presencia de H ₂ O ₂	75 minutos	100%	[105]
MnFe ₂ O ₄	Coprecipitación	No reportado	2,26	No reportado	No reportado	No reportado	[106]
ZnFe ₂ O ₄	Coprecipitación	No reportado	2,63	No reportado	No reportado	No reportado	[106]
ZnFe ₂ O ₄	Coprecipitación	No reportado	3,1	No reportado	No reportado	No reportado	[107]
NiFe ₂ O ₄ /TiO ₂	Coprecipitación	Adsorción de cromo hexavalente	No reportado	No reportado	No reportado	82,67%	[108]
NiFe ₂ O ₄	Coprecipitación	No reportado	1,40 (directa) 1,16 (indirecta)	No reportado	No reportado	No reportado	[109]
NiFe ₂ O ₄ /ZnO	Hidrotermal	Degradación de tinta CR	1,71	350 W Xe lamp	6 horas	94.55%	[110]
MnFe ₂ O ₄ -GSC	Solvotermal	Degradación de MB	No reportado	Luz visible	3 horas	100%	[111]

ZnFe ₂ O ₄ /TiO ₂	Sol-gel	Degradación de RB	1,89	Lámpara UV 8 W	2,5 horas	99,7%	[112]
TiO ₂ -SiO ₂ /CoFe ₂ O ₄	Coating	Degradación de MB	No reportado	Lámpara Xe 150 W	1 hora	98,3%	[113]
CoFe ₂ O ₄ /SiO ₂ /TiO ₂	Síntesis de fase líquida	Degradación de Carbamazepina	No reportado	Lámpara UV de 254 nm	60 min	100%	[114]
CoFe ₂ O ₄ @TiO ₂	Coprecipitación	Conversión de CO ₂	3,0	Lámparas UVC (6 W), 252,5 nm)	100 min	10 ($\mu\text{mol}_{\text{CO}} \cdot g_{\text{cat}}^{-1} \cdot h^{-1}$)	[115]
ZnFe ₂ O ₄ @TiO ₂	Coprecipitación	Conversión de CO ₂	3,23	Lámparas UVC (6 W, 252,5 nm)	100 min	47 ($\mu\text{mol}_{\text{CO}} \cdot g_{\text{cat}}^{-1} \cdot h^{-1}$)	[115]
BiFeO ₃	Método hidrotérmico	Anaranjado de metilo	1,96	300 W Lámpara de Xe 464 [nm]	350 [min]	75%	[116]
Bi ₂ Fe ₄ O ₉	Coprecipitación	Degradación de Bisphenol A	2,3	150 W Lámpara de Xe 420-630 [nm]	4 [h]	47%	[117]
PrFeO ₃ (nanotubos)	Electrospinning y calcinación	Degradación de RB	1,97	Lámpara de 60 W (400 [nm])	30 [h]	90%	[118]
Ca ₂ Fe ₂ O ₅	Sol-gel electrospinning	Degradación de RB	No reportado	Lámpara fluorescente de Hg de alta presión (125 W)	1 [h]	47%	[119]
BiFeO ₃	Método de ultrasonido	Degradación de RB	2,00	Luz solar directa	35 – 45 [min]	7 – 100%	[120]
ZnFe ₂ O ₄	Síntesis solvotérmica asistida por microondas	Degradación de MO	2,00	Radiación UV (365 [nm])	4 [h]	16%	[121]

BiFeO ₃	Síntesis sonoquímica	Reactivo negro 5	2,07	Luz solar directa	2.5 [h]	24% (pH = 5,5), 91% (pH = 10,5), 99% (pH = 2,5)	[122]
CoFe ₂ O ₄ /H ₂ O ₂	Síntesis solvotermal modificada	Degradación de RB	2,50	Simulador de luz solar	140 [min]	80%	[123]
NiFe ₂ O ₄	Síntesis hidrotermal	Rodamina B	No reportado	300 W, UV luz	1 [h]	98,7% (pH ácido)	[124]
NiFe ₂ O ₄	Método de coprecipitación	Degradación de azul de metileno	2,66	125 W lámpara de Hg, luz visible	90 [min]	~99%	[125]
CuFe ₂ O ₄	Método Sol-gel	Degradación de anaranjado de metilo	1,69	300 W Lámpara de Xe luz visible	240 [min]	44,8% (nanoesferas)	[126]
CuFe ₂ O ₄	Método de coprecipitación	Degradación de Reactivo Rojo 198, Reactivo Rojo 120	No reportado	UV-C Lámpara, 9 W (200 – 280 [nm])	26 [min]	~99%	[127]
MnFe ₂ O ₄	Método de coprecipitación	Degradación de Reactivo Rojo 198, Reactivo Rojo 120	No reportado	UV-C Lámpara, 9 W (200 – 280 [nm])	90 [min]	~99%	[128]
ZnFe ₂ O ₄	Método de coprecipitación	Degradación de Reactivo Rojo 198, Reactivo Rojo 120	No reportado	UV-C Lámpara, 9 W (200 – 280 [nm])	60 [min]	~99%	[129]
GaFeO ₃	Hidrotermal	Degradación de Rodamina B	2,15	Lámpara de Xe 150 W,	1 [h]	~100% con H ₂ O ₂	[130]

				irradiación luz visible			
BiFeO ₃	Método auto combustión	Degradación de Azul directo 14	2,14	300 W Filamento de tungsteno luz visible	210 [min]	68%	[131]
CoFe ₂ O ₄	Método hidrotermal modificado	Degradación de azul de metileno	No reportado	366 [nm] UVGL-58 lámpara UV	300 [min]	~7%	[132]
ZnFe ₂ O ₄	Método hidrotermal modificado	Degradación de azul de metileno	No reportado	366 [nm] UVGL-58 lámpara UV	300 [min]	~7%	[132]
CuFe ₂ O ₄	Método hidrotermal modificado	Degradación de azul de metileno	No reportado	366 [nm] UVGL-58 lámpara UV	300 [min]	~12%	[132]
NiFe ₂ O ₄	Método hidrotermal modificado	Degradación de azul de metileno	No reportado	366 [nm] UVGL-58 lámpara UV	300 [min]	~14%	[132]
MgFe ₂ O ₄	Método hidrotermal modificado	Degradación de azul de metileno	No reportado	366 [nm] UVGL-58 lámpara UV	300 [min]	~18%	[132]
MnFe ₂ O ₄	Método de coprecipitación e hidrotermal	Degradación de azul de metileno	No reportado	Luz visible	1200 [min]	15,17 y 67,15%	[133]
MgFe ₂ O ₄	Método de coprecipitación	Degradación de azul de metileno	~1.9	UV Luz 400 – 700 [nm]	180 [min]	26%	[134]
CaFe ₂ O ₄	Método de coprecipitación	Degradación de azul de metileno	~1.9	UV Luz 400 – 700 [nm]	180 [min]	28%	[134]

ZnFe ₂ O ₄	Método de coprecipitación	Degradación de azul de metileno	~1.9	UV Luz 400 – 700 [nm]	360 [min]	32%	[134]
CoFe ₂ O ₄ /TiO ₂	Sol-gel en microemulsión inversa combinado con solvotermal	Degradación de azul de metileno	No reportado	Lámpara UV a 254 [nm] y 13 [W]	60 [min]	45 a 65%	[135]

Anexo C. Resultados refinamiento de Rietveld.

Anexo C.1. TiO₂ P25

Tabla 8: Resultados extraídos del refinamiento para TiO₂ P25.

Fase	Geometría	Grupo espacial	Parámetros de celda	
			a [Å]	c [Å]
TiO ₂ Anatasa	Tetragonal	I41/amd	3,793	9,525
TiO ₂ Rutilo	Tetragonal	P42/mnm	4,603	2,964

Tabla 9: Indexación de los índices de Miller de la fase TiO₂ Anatasa en el TiO₂ P25.

TiO ₂ Anatasa						
h	k	l	2θ	d-spacing	Tamaño de cristalito [Å]	Microstrain
1	0	1	25,25	3,524	385	0,0020
1	0	3	36,89	2,434		
0	0	4	37,75	2,381		
1	1	2	38,49	2,337		
2	0	0	47,93	1,896		
1	0	5	53,81	1,702		
2	1	1	54,94	1,700		
2	1	3	61,98	1,496		
2	0	4	62,56	1,483		
1	1	6	68,64	1,366		

Tabla 10: Indexación de los índices de Miller de la fase TiO₂ Rutilo en el TiO₂ P25.

TiO ₂ Rutilo						
h	k	l	2θ	d-spacing	Tamaño de cristalito [Å]	Microstrain
1	1	0	27,37	3,254	468	0,00001
1	0	1	36,00	2,492		
2	0	0	39,11	2,302		
1	1	1	41,15	2,192		
2	1	0	43,95	2,059		
2	1	1	54,20	1,691		
2	2	0	56,50	1,627		

0	0	2	62,62	1,482		
3	1	0	63,90	1,456		
3	0	1	68,84	1,363		

Anexo C.2. CoFe₂O₄/TiO₂

Tabla 11: Resultados extraídos del refinamiento para el nancompósito de CoFe₂O₄/TiO₂.

Fase	Geometría	Grupo espacial	Parámetros de celda	
			a [Å]	c [Å]
CoFe ₂ O ₄	Cúbica	Fd-3m	8,344	-
Hematita	Trigonal	R-3c:H	5,031	13,89
Maghemita	Cúbica	P4132	8,336	-
TiO ₂ Anatasa	Tetragonal	I41/amd	3,788	9,502
TiO ₂ Rutilo	Tetragonal	P42/mnm	4,570	2,936

Tabla 12: Indexación de los índices de Miller de la fase CoFe₂O₄ presente en el nancompósito CoFe₂O₄/TiO₂.

CoFe ₂ O ₄						
h	k	l	2θ	d-spacing [Å]	Tamaño de cristalito [Å]	Microstrain
1	1	1	18,47	4,800	60	0,011
2	2	0	30,27	2,950	31	0,006
3	1	1	35,66	2,516	40	0,006
4	0	0	43,50	2,079	29	3,706
4	2	2	53,98	1,697	47	0,008
3	3	3	57,33	1,606	60	0,011
4	4	0	63,21	1,470	31	0,006
5	3	3	74,52	1,268	51	0,009

Tabla 13: Indexación de los índices de Miller de la fase Hematita presente en el nancompósito CoFe₂O₄/TiO₂.

Hematita						
h	k	l	2θ	d-spacing [Å]	Tamaño de cristalito [Å]	Microstrain
1	0	4	32,96	2,716	114	0,012
1	1	0	35,66	2,516		

Tabla 14: Indexación de los índices de Miller de la fase Maghemita presente en el nanocompósito CoFe₂O₄/TiO₂.

Maghemita						
h	k	l	2θ	d-spacing [Å]	Tamaño de cristalito [Å]	Microstrain
2	2	0	30,30	2,947	272	0,004
3	1	1	35,69	2,514		
4	0	0	43,38	2,084		
4	2	2	53,83	1,702		
5	1	1	57,39	1,604		
4	4	0	63,03	1,474		
5	3	3	74,59	1,271		

Tabla 15: Indexación de los índices de Miller de la fase TiO₂ Anatasa presente en el nanocompósito CoFe₂O₄/TiO₂.

TiO ₂ Anatasa						
h	k	l	2θ	d-spacing [Å]	Tamaño de cristalito [Å]	Microstrain
1	0	1	25,29	3,519	342	0,0002
1	0	3	36,96	2,430		
0	0	4	37,84	2,376		
1	1	2	38,55	2,333		
2	0	0	47,99	1,894		
1	0	5	53,93	1,699		
2	1	1	55,01	1,668		
2	1	3	62,08	1,494		
2	0	4	62,68	1,481		
1	1	6	68,81	1,363		

Tabla 16: Indexación de los índices de Miller de la fase TiO₂ Rutilo presente en el nanocompósito CoFe₂O₄/TiO₂.

TiO ₂ Rutilo						
h	k	l	2θ	d-spacing [Å]	Tamaño de cristalito [Å]	Microstrain
1	1	0	27,47	3,250	449	5,5784
1	0	1	36,05	2,489		
2	0	0	39,17	2,298		
1	1	1	41,21	2,189		

2	1	0	44,02	2,055		
2	1	1	54,28	1,689		
2	2	0	56,59	1,625		
0	0	2	62,70	1,468		
3	1	0	64,00	1,453		
2	2	1	65,46	1,416		

Anexo C.3. Fe₃O₄/TiO₂

Tabla 17: Resultados extraídos del refinamiento para el nancompósito de Fe₃O₄/TiO₂.

Fase	Geometría	Grupo espacial	Parámetros de celda	
			a [Å]	c [Å]
Fe ₃ O ₄	Cúbica	P4332	8,355	-
TiO ₂ Anatasa	Tetragonal	I41/amd	3,787	9,505
TiO ₂ Rutilo	Tetragonal	P42/mnm	4,594	2,960

Tabla 18: Indexación de los índices de Miller de la fase Fe₃O₄ presente en el nancompósito Fe₃O₄/TiO₂.

Fe ₃ O ₄						
h	k	l	2θ	d-spacing [Å]	Tamaño de cristalito [Å]	Microstrain
1	1	1	18,38	4,824	149	0,0022
2	1	1	26,10	3,411		
2	2	0	30,23	2,954		
3	1	1	35,61	2,519		
2	2	2	37,25	2,412		
4	0	0	43,28	2,088		
4	2	2	53,70	1,705		
4	3	0	54,90	1,671		
4	3	1	56,08	1,638		
3	3	3	57,25	1,609		
5	1	1	57,25	1,609		
4	4	0	62,87	1,477		
6	2	0	71,34	1,321		
5	3	3	74,39	1,274		

Tabla 19: Indexación de los índices de Miller de la fase TiO₂ Anatasa presente en el nanocompósito Fe₃O₄/TiO₂.

TiO ₂ Anatasa						
h	k	l	2θ	d-spacing [Å]	Tamaño de cristalito [Å]	Microstrain
1	0	1	25,30	3,518	349	0,0019
1	0	3	36,96	2,430		
0	0	4	37,82	2,376		
1	1	2	38,56	2,333		
2	0	0	48,01	1,893		
1	0	5	53,92	1,699		
2	1	3	62,10	1,493		
2	0	4	62,69	1,481		
1	1	6	68,80	1,363		
2	2	0	70,25	1,339		
2	1	5	75,06	1,264		

Tabla 20: Indexación de los índices de Miller de la fase TiO₂ Rutilo presente en el nanocompósito Fe₃O₄/TiO₂.

TiO ₂ Rutilo						
h	k	l	2θ	d-spacing [Å]	Tamaño de cristalito [Å]	Microstrain
1	1	0	27,43	3,249	448	6,2788
1	0	1	36,06	2,489		
2	1	1	54,29	1,688		
2	2	0	56,61	1,625		
3	0	1	68,98	1,360		

Anexo C.4. MnFe₂O₄/TiO₂

Tabla 21: Resultados extraídos del refinamiento para el nancompósito de MnFe₂O₄/TiO₂.

Fase	Geometría	Grupo espacial	Parámetros de celda	
			a [Å]	c [Å]
MnFe ₂ O ₄	Cúbica	Fd-3m	8,370	
TiO ₂ Anatasa	Tetragonal	I41/amd	3,788	9,507
TiO ₂ Rutilo	Tetragonal	P42/mnm	4,595	2,959

Tabla 22: Indexación de los índices de Miller de la fase $MnFe_2O_4$ presente en el nanocompósito $MnFe_2O_4/TiO_2$.

MnFe ₂ O ₄						
h	k	l	2θ	d-spacing [Å]	Tamaño de cristalito [Å]	Microstrain
2	2	0	30,18	2,959	21	0,0163
3	1	1	35,55	2,523	22	0,0311
2	2	2	37,18	2,416	18	0,0308
4	0	0	43,20	2,092	13	0,0192
3	3	1	47,30	1,920	20	0,0261
4	2	2	53,60	1,708	21	0,0310
3	3	3	57,14	1,611	18	0,0308
5	1	1	57,14	1,611	23	0,0311
4	4	0	62,75	1,480	21	0,0164
5	3	1	65,98	1,415	22	0,0264
4	4	2	67,04	1,395	20	0,0280

Tabla 23: Indexación de los índices de Miller de la fase TiO_2 Anatasa presente en el nanocompósito $MnFe_2O_4/TiO_2$.

TiO ₂ Anatasa						
h	k	l	2θ	d-spacing [Å]	Tamaño de cristalito [Å]	Microstrain
1	0	1	25,29	3,519	341	0,0021
1	0	3	36,95	2,431		
0	0	4	37,82	2,376		
1	1	2	38,55	2,333		
2	0	0	48,00	1,894		
1	0	5	53,91	1,699		
2	1	1	55,02	1,668		
2	1	3	62,08	1,494		
2	0	4	62,67	1,481		
1	1	6	68,78	1,363		
2	2	0	70,23	1,339		
2	1	5	75,04	1,265		
3	0	1	75,97	1,251		

Tabla 24: Indexación de los índices de Miller de la fase TiO₂ Rutilo presente en el nanocompuesto MnFe₂O₄/TiO₂.

TiO ₂ Rutilo						
h	k	l	2θ	d-spacing [Å]	Tamaño de cristalito [Å]	Microstrain
1	1	0	27,43	3,249	470	0,0016
1	0	1	36,07	2,488		
1	1	1	41,23	2,188		
2	1	0	44,03	2,055		
2	1	1	54,31	1,688		
2	2	0	56,61	1,624		
0	0	2	62,74	1,480		
3	0	1	68,99	1,360		
1	1	2	69,79	1,347		

Anexo C.5. NiFe₂O₄/TiO₂

Tabla 25: Resultados extraídos del refinamiento para el nanocompuesto de NiFe₂O₄/TiO₂.

Fase	Geometría	Grupo espacial	Parámetros de celda	
			a [Å]	c [Å]
NiFe ₂ O ₄	Cúbica	Fd-3m	8,311	-
Hematita	Trigonal	R-3c:H	5,221	13,75
TiO ₂ Anatasa	Tetragonal	I41/amd	3,788	9,501
TiO ₂ Rutilo	Tetragonal	P42/mnm	4,596	2,959

Tabla 26: Indexación de los índices de Miller de la fase NiFe₂O₄ presente en el nanocompuesto NiFe₂O₄/TiO₂

NiFe ₂ O ₄						
h	k	l	2θ	d-spacing [Å]	Tamaño de cristalito [Å]	Microstrain
2	2	0	30,39	2,939	33	0,0283
2	2	1	32,39	2,770		
3	1	0	34,08	2,628		
3	1	1	35,80	2,505		
2	2	2	37,45	2,399		
3	2	0	39,04	2,305		
3	2	1	40,58	2,221		
4	0	0	43,52	2,078		

3	2	2	44,93	2,016		
4	1	0	44,93	2,016		
3	3	0	46,31	1,959		
3	3	1	47,65	1,907		
5	1	1	57,58	1,600		
4	3	2	59,88	1,543		
5	2	1	61,01	1,574		
4	4	0	63,24	1,469		

Tabla 27: Indexación de los índices de Miller de la fase Hematita presente en el nanocompósito NiFe₂O₄/TiO₂.

Hematita						
h	k	l	2θ	d-spacing [Å]	Tamaño de cristalito [Å]	Microstrain
0	1	2	23,53	3,777	53	0,0214
1	0	4	32,70	2,736		
1	1	0	34,33	2,610		
0	0	6	39,28	2,292		
1	1	3	39,70	2,268		
0	2	4	48,13	1,888		
2	1	4	60,44	1,530		
3	0	0	61,48	1,507		

Tabla 28: Indexación de los índices de Miller de la fase TiO₂ Anatasa presente en el nanocompósito NiFe₂O₄/TiO₂.

TiO ₂ Anatasa						
h	k	l	2θ	d-spacing [Å]	Tamaño de cristalito [Å]	Microstrain
1	0	1	25,29	3,518	376	0,0023
1	0	3	36,97	2,430		
0	0	4	37,84	2,375		
1	1	2	38,56	2,333		
2	0	0	48,00	1,894		
1	0	5	53,94	1,698		
2	1	1	55,02	1,668		
2	1	3	62,09	1,493		
2	0	4	62,69	1,481		
1	1	6	68,81	1,361		
2	2	0	70,23	1,339		

2	1	5	75,06	1,264		
---	---	---	-------	-------	--	--

Tabla 29: Indexación de los índices de Miller de la fase TiO₂ Rutilo presente en el nanocompuesto NiFe₂O₄/TiO₂.

TiO ₂ Rutilo						
h	k	l	2θ	d-spacing [Å]	Tamaño de cristalito [Å]	Microstrain
1	1	0	27,42	3,250	465	7,0996
1	0	1	36,06	2,488		
1	1	1	41,22	2,188		
2	1	1	54,29	1,688		
0	0	2	62,74	1,480		
3	1	1	72,39	1,304		

Anexo C.6. ZnFe₂O₄/TiO₂

Tabla 30: Resultados extraídos del refinamiento para el nanocompuesto de ZnFe₂O₄/TiO₂.

Fase	Geometría	Grupo espacial	Parámetros de celda	
			a [Å]	c [Å]
ZnFe ₂ O ₄	Cúbica	Fd-3m	8,488	-
TiO ₂ Anatasa	Tetragonal	I41/amd	3,788	9,503
TiO ₂ Rutilo	Tetragonal	P42/mnm	4.595	2,961

Tabla 31: Indexación de los índices de Miller de la fase ZnFe₂O₄ en el nanocompuesto ZnFe₂O₄/TiO₂.

ZnFe ₂ O ₄						
h	k	l	2θ	d-spacing [Å]	Tamaño de cristalito [Å]	Microstrain
2	2	0	29,75	3,000	32	0,0047
3	1	1	35,04	2,559	32	0,0227
2	2	2	36,65	2,450	26	0,0277
4	0	0	42,57	2,121	20	0,0062
4	2	2	52,80	1,733	30	0,0244
3	3	3	56,27	1,633	26	0,0277
5	1	1	56,27	1,633	33	0,0215
4	4	0	61,78	1,500	32	0,0046

Tabla 32: Indexación de los índices de Miller de la fase TiO₂ Anatasa en el nanocompósito ZnFe₂O₄/TiO₂.

TiO ₂ Anatasa						
h	k	l	2θ	d-spacing [Å]	Tamaño de cristalito [Å]	Microstrain
1	0	1	25,29	3,519	353	0,0020
1	0	3	36,96	2,430		
0	0	4	37,84	2,376		
1	1	2	38,55	2,333		
2	0	0	48,00	1,894		
1	0	5	53,93	1,698		
2	1	1	55,02	1,668		
2	1	3	62,08	1,494		
2	0	4	62,68	1,481		
1	1	6	68,81	1,363		
2	2	0	70,02	1,339		
2	1	5	75,05	1,265		
3	0	1	75,97	1,252		

Tabla 33: Indexación de los índices de Miller de la fase TiO₂ Rutilo en el nanocompósito ZnFe₂O₄/TiO₂.

TiO ₂ Rutilo						
h	k	l	2θ	d-spacing [Å]	Tamaño de cristalito [Å]	Microstrain
1	1	0	27,43	3,249	485	5,0527
1	0	1	36,06	2,489		
1	1	1	41,21	2,188		
2	1	0	44,03	2,055		
2	1	1	54,29	1,688		
2	2	0	56,60	1,625		
0	0	2	62,72	1,480		
3	1	0	64,02	1,453		
1	1	2	69,76	1,347		