

UNIVERSIDAD NACIONAL DE INGENIERÍA

FACULTAD DE CIENCIAS



TESIS

**“SINTESIS DE NANOCOMPUESTOS CoFe_2O_4 y
 $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$ PARA ELIMINACIÓN
FOTOCATALÍTICA DE CONTAMINANTES EN
AGUA”**

PARA OBTENER EL GRADO ACADÉMICO DE DOCTOR EN
CIENCIAS CON MENCIÓN EN FÍSICA

ELABORADO POR

ELMER MANUEL GASTELO DIAZ

Asesor

Dr. JUAN MARTIN RODRIGUEZ RODRIGUEZ

LIMA – PERÚ

2022

DEDICATORIA

A mi familia

A mis Padres: Elmer y Rosa y hermanas **Marling, Kelly y Gisela** por su constante apoyo, si llegué aquí es por ustedes.

A mi esposa **Milagritos** y a mi hijo **Christopher**, son el motor de mi vida.

Una dedicatoria muy especial a la Dra. **Mariela Berrocal** y a la Dra. **Carmen Araujo del Castillo** gracias por sus enseñanzas y por compartir su tiempo conmigo.

AGRADECIMIENTOS

Al **Dr. Juan Rodríguez**, por la dirección de mi trabajo y guiarme para continuar con este proyecto.

Al **Dr. Juan Montes de Oca**, Al **Dr. Edward Carpio** y la **Dra. Pilar Garcia** que fueron un apoyo muy importante en el desarrollo de este trabajo.

Al **Dr. Dwight Acosta**, por el apoyo en los análisis de microscopia de transmisión.

A mis compañeros del laboratorio de Películas delgadas, los llamados topos: **Pierre (loquita)**, **Harry (el alemán)**, **Juan Ramón (isopo)**, **Edson (dolape)**, **Noé**, **Edward (pancho la vieja confiable)**, **Migue** y **Mary (amigos por siempre)**. Son geniales.

Al Consejo Peruano de Ciencia y Tecnología (CONCYTEC) por la Beca para realizar el doctorado.

Este trabajo fue apoyado por los Proyectos N° 133-FINCYT-IB-2015 y N° 113-INNOVATE PERÚ-ISASS-2018. E.G

CONTENIDO

CAPITULO I.....	13
1. INTRODUCCIÓN	13
1.1. Antecedentes	15
1.2. Situación actual en el Perú.....	15
1.3. Objetivos	16
1.3.1 Objetivo General	16
1.3.2 Objetivos Específicos	16
CAPITULO II	17
2. FUNDAMENTO TEÓRICO	17
2.1. Ferrita de cobalto (CoFe_2O_4).....	17
2.2. Dióxido de Titanio (TiO_2).....	20
2.3. Nanocompuestos de ferrita de cobalto con dióxido de titanio	23
2.4. Procesos de Oxidación avanzados	24
2.5. Fotocatálisis heterogénea	26
2.6. Adsorción en sólidos.....	31
2.7. Métodos de caracterización	33
CAPITULO III	42
3.- METODOLOGÍA	42
3.1 Síntesis de nanopartículas de CoFe_2O_4	42
3.2 Síntesis de nanocompuestos de $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$	43
3.3. Caracterización de las muestras.	45
3.4. Medición del punto de carga cero para los nanocompuestos (PCZ).....	46
3.5. Medición del área superficial por el modelo BET	46
3.6. Obtención de los espectros de FTIR	46
3.7. Pruebas de desinfección fotocatalítica con bacterias.....	46
3.8. Pruebas de degradación de Rodamina.	49
3.9. Pruebas de adsorción de As (III) con muestras de ferrita de cobalto	49
3.10. Pruebas de adsorción de As (III) con las muestras de compuestos de ferrita de cobalto con titanio	50
CAPITULO IV	52

RESULTADOS Y DISCUSIÓN	52
4.1 Nanopartículas de CoFe_2O_4	52
4.2 Nanocompuestos de $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$	64
CAPITULO V	83
CONCLUSIONES	83
REFERENCIAS	85

INDICE DE FIGURAS

Figura 1: Estructura para la ferrita de cobalto CoFe_2O_4	18
Figura 2: Rutas del proceso sol-gel para la obtención de distintos materiales en diferentes fases.	19
Figura 3: Estructura de bandas para el CoFe_2O_4 (Nife et al., 2013).	20
Figura 4: (A) Uniones de los octaedros de TiO_6 . (B) Octaedros de TiO_6 en la anatasa y el rutilo mostrando las longitudes de los enlaces (en Å).	20
Figura 5: TiO_6 en una celda unitaria de rutilo (Ti: blanco, O: rojo). (B): Forma en equilibrio del cristal de TiO_2 rutilo. (C): Cristales de rutilo.	21
Figura 6: (A) Arreglo de TiO_6 en una celda anatasa (Ti: blanco, O: rojo). (B): forma del cristal de TiO_2 anatasa en equilibrio. (C): cristales de anatasa.	22
Figura 7: Bandas para el TiO_2 en sus dos fases más comunes: Anatasa y Rutilo (B) (Sanjinés et al., 1994).	23
Figura 8: Factores del proceso de fotocatalisis heterogénea.	27
Figura 9: Esquema de las reacciones que ocurren vía fotocatalisis para la producción de OH que reacciona con los contaminantes.....	28
Figura 10: Valores de bandas prohibidas de diferentes fotocatalizadores (Rodríguez, Candal, Estrada, & Blesa, 2005).	29
Figura 11: Posible mecanismo de acción antibacterial de las nps CoFe_2O_4 , estas se impregnan en la membrana de los microorganismos y la destruyen.	31
Figura 12: Defectos superficiales en sólidos (Departamento de Química y física. Universidad de Valencia, 2013).	32
Figura 13: Esquema de la difracción de rayos x, la condición necesaria para que los rayos difractados estén en fase es que se cumpla $n\lambda = 2d\sin\theta$, conocida con la ley de Bragg. (Esquema propio).	33
Figura 14: Esquema de un microscopio electrónico de barrido y sus partes (extraído de: https://www.ecured.cu/Microscopio_electr%C3%B3nico_de_barrido)	35
Figura 15: Modos de vibración de una molécula	36
Figura 16: Diagrama de un espectrómetro por transformada de Fourier.	38

Figura 17: Esquema de la adsorción de N ₂ a 77 K sobre una superficie sólida, en la cual se indica las partes del proceso.	39
Figura 18: Isotermas de adsorción (A) y curvas de histéresis según clasificación IUPAC (B)	40
Figura 19: Curva de histéresis para un material magnético.....	41
Figura 20: Esquema del método sol-gel por hidrólisis forzada para la síntesis de ferrita de cobalto.	43
Figura 21: Esquema del método para obtener Nanocompuestos de CoFe ₂ O ₄ /TiO ₂ usando isopropóxido de titanio.	45
Figura 22: Sistema de fotocatalisis con bacterias.	47
Figura 23: (A) Representación esquemática del reactor escala de laboratorio. (B) Reactor utilizado en el laboratorio. (C) Representación esquemáticas de nanopartículas de CoFe ₂ O ₄ con soporte magnético en el tubo de PVC. (D) Tubo real de PVC real con nanopartículas de ferrita de cobalto. (E) Representación esquemática del tubo interior de PVC. (F) Imagen del reactor utilizado en la escala de laboratorio que muestra las nanopartículas de ferrita de cobalto soportadas magnéticamente en el tubo axial de PVC. (G) Planta piloto solar durante el proceso de irradiación, las flechas muestran las ferritas de cobalto soportadas en los tubos de PVC.....	48
Figura 24: Esquema del método para los estudios de evolución de adsorción de As (III con respecto al tiempo.	50
Figura 25: Esquema del método para los estudios de evolución de adsorción de As (III con respecto al tiempo.	51
Figura 26: Apariencia de los polvos de ferrita de cobalto obtenidos por el método sol-gel	52
Figura 27: Patrones de difracción de rayos x para las muestras de ferrita de cobalto sin calcinar y calcinadas a 200°C, 300 °C y 400 °C.	53
Figura 28: Imágenes de microscopía electrónica por emisión de campo para las muestras de ferrita de cobalto no calcinada(A), calcinada a 200 °C (B), 300 °C (C) y 400 °C (D). Magnificación 200 KX.	54
Figura 29: (A) TEM y (B) HRTEM para las muestras de CoFe ₂ O ₄ sin calcinar	55
Figura 30: Imágenes de espectroscopía por infrarrojo para las muestras no calcinada, calcinada a 200 °C, 300 °C y 400 °C.....	56

Figura 31: Isotermas de absorción de N ₂ de las nanopartículas de ferrita de cobalto sin calcinar y calcinadas a temperaturas de 200 °C, 300 °C y 400 °C (A). La figura (B) muestra un zoom a la figura (A).....	57
Figura 32: Desinfección fotocatalítica de Escherichia coli, usando npsCoFe ₂ O ₄ sin calcinar y calcinadas a 200 °C, 300 °C y 400 °C.	59
Figura 33: Inactivación de Escherichia coli utilizando ferrita de cobalto sin calcinar y un mini reactor escala laboratorio.....	60
Figura 34: Inactivación de Escherichia coli utilizando un reactor escala planta piloto	61
Figura 35: Presencia de hierro y cobalto en agua durante 4 horas de circulación en el reactor escala laboratorio.....	62
Figura 36: Porcentaje de remoción de As (III) luego de 4 horas en presencia de ferrita de cobalto.	63
Figura 37: Apariencia de los nanocompuestos de CoFe ₂ O ₄ /TiO ₂	64
Figura 38: Difractogramas para los nanocompuestos de TiO ₂ /CoFe ₂ O ₄ , sintetizados con alcohol isopropílico como solvente (IPA) se muestra también los picos característicos del TiO ₂ y CoFe ₂ O ₄	65
Figura 39: Difractogramas para los nanocompuestos de TiO ₂ /CoFe ₂ O ₄ , sintetizados con etanol como solvente se muestra también los picos característicos del TiO ₂ y CoFe ₂ O ₄	66
Figura 40: Imagen de microscopía electrónica de barrido para la muestra CF0.02/Ti0.5/A2.5 (A), CF0.1/Ti2/A5 (B), CF0.1/Ti3/A7 (C), CF0.1/Ti2/A7 (D) y CF0.04/Ti1.5/A7 (E) sintetizadas con IPA.	68
Figura 41: Imagen de microscopía electrónica de barrido para las muestras CF0.1Ti2/A5(A), CF0.1Ti3/A7 (B) y CF0.1/Ti2/A7 (C), sintetizadas con etanol.	69
Figura 42: Imagen de microscopía electrónica de transmisión para la muestra CF0.02/Ti0.5/A2.5 (A), CF0.1/Ti2/A5 (B), CF0.1/Ti3/A7 (C), CF0.1/Ti2/A7 (D) y CF0.04/Ti1.5/A7 (E) sintetizadas con IPA.....	71
Figura 42: Imagen de microscopía electrónica de barrido para la muestra CF0.1Ti2/A5(A), CF0.1Ti3/A7 (B) y CF0.1/Ti2/A7 (C), sintetizadas con etanol.	72
Figura 43: Imágenes de espectroscopía por infrarrojo para las muestras de ferrita de cobalto CF, CF0.02/Ti0.5/A2.5, CF0.1/Ti2/A5, CF0.1/Ti3/A7, CF0.1/Ti2/A7 y CF0.04/Ti1.5/A7 sintetizadas con IPA	73

Figura 44: Imágenes de espectroscopía por infrarrojo para las muestras de ferrita de cobalto CF y CF0.1Ti2/A5, CF0.1Ti3/A7 y CF0.1/Ti2/A7, sintetizadas con etOH.....	73
Figura 45: Resultados del PCZ para las muestras CF0.02/Ti0.5/A2.5, CF0.1/Ti2/A5, CF0.1/Ti3/A7, CF0.1/Ti2/A7 y CF0.04/Ti1.5/A7 sintetizadas con IPA.....	74
Figura 46: Resultados del PCZ para las muestras CF0.1Ti2/A5, CF0.1Ti3/A7 y CF0.1/Ti2/A7, sintetizadas con etOH.....	74
Figura 47: Curva de histéresis para los las muestras de ferrita de cobalto CF, y compuestos de CoFe2O4/TiO2 sintetizados con IPA	76
Figura 48: Curva de histéresis para los las muestras de ferrita de cobalto CF, y compuestos de CoFe ₂ O ₄ /TiO ₂ sintetizados con etanol (B).....	76
Figura 49: Degradación de Rodamina con nanocompuestos de CoFe2O4/TiO2 sintetizados con IPA (A) y etanol (B).	79
Figura 50: Cinética de degradación de Rodamina con nanocompuestos de CoFe2O4/TiO2 sintetizados con IPA (A) y etanol (B).	80
Figura 51: Mecanismo de degradación de Rodamina con nanocompuestos de CoFe2O4/TiO2 sintetizados con IPA y etanol.	82
Figura 52: Adsorción de As(III) con las muestras sintetizadas con IPA(A) y etanol (B)	82

INDICE DE TABLAS

Tabla 1: Efectos bactericidas de técnicas usadas para tratamiento de agua.	25
Tabla 2: Listados de las técnicas POAs clasificadas en procesos fotoquímicos y no fotoquímicos	26
Tabla 3: <i>Técnicas de difracción de rayos X</i>	34
Tabla 4: Proporciones de los reactivos usados para la síntesis del nanocompuesto $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$ (Alcohol isopropílico)	44
Tabla 5: Proporciones de los reactivos usados para la síntesis del nanocompuesto $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$ (isopropanol).....	44
Tabla 6: Distancias interplanares para el patrón de difracción mostrado y su comparación con resultados de la literatura científica (Bensebaa et al., 2004)	53
Tabla 9: Tamaño de cristalito para los compuestos sintetizados con IPA.....	65
Tabla 10: Tamaño de cristalito para los compuestos sintetizados con Etanol.....	66
Tabla 11: Punto de carga Zero para los nanocompuestos de CoFe_2O_4 , $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$	75
Tabla 12: M_r (emu/g) y H_c (Oe) para las diferentes muestras.	77
Tabla 13: Valor de constante cinética de degradación para las muestras sintetizadas con IPA y etanol	80

RESUMEN

Los retos ambientales actuales demandan el desarrollo de nuevos compuestos y procesos más eficientes y sostenibles, en ese sentido el desarrollo de nanocompuestos para los procesos de oxidación avanzada resulta de mucha importancia, donde la demanda de provisión energética de fácil acceso hace de la irradiación solar una posibilidad tangible para promover estos procesos. Actualmente, el fotocatalizador comercialmente usado (dióxido de titanio, TiO_2) es sensible solo en el rango de radiación ultravioleta; sin embargo, las aplicaciones fotocatalíticas requieren que los fotocatalizadores también sean sensibles en el rango de la radiación visible, además en los casos en que el fotocatalizador se encuentre en suspensión en el medio acuoso, existe dificultad de recuperarlo luego del proceso, generando así un incremento de tiempo y costos elevados para la recuperación del mismo; por lo que se requiere que los nuevos materiales usados para fotocátalisis sean sensibles a la radiación visible y fácilmente recuperables del medio a descontaminar.

Con la finalidad de optimizar los procesos de foto-oxidación, en este trabajo reportamos la síntesis de compuestos magnéticos de $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$ mediante el método sol gel depositando TiO_2 obtenido por el método de los alcóxidos sobre partículas previamente preparadas de CoFe_2O_4 . Primero se estudió la influencia del medio alcohólico en la formación del compuesto, así como sus propiedades cristalográficas, morfológicas y magnéticas. Con el fin de evaluar las propiedades de remoción de contaminantes por procesos de adsorción, se realizaron ensayos con arsénico. Se realizaron estudios de desinfección fotocatalítica de agua usando bacterias *Escherichia Coli* a nivel laboratorio y planta piloto. La actividad fotocatalítica de los compuestos fue evaluada mediante la degradación de rodamina B (RhB) como colorante modelo a nivel de laboratorio.

Los resultados obtenidos para las nanopartículas de CoFe_2O_4 muestran una estructura cristalina tipo cubica centrada en las caras propia de estos compuestos. El tamaño de cristalito obtenido por el método de Debye Scherrer fue entre 27 nm-33nm. Las imágenes de microscopia electrónica de barrido presentan aglomerados de partículas esféricas con diámetro promedio entre 36 nm-106 nm, las imágenes de microscopia electrónica de transmisión corroboran la presencia de la fase espinela propia de los compuestos de CoFe_2O_4 . La desinfección fotocatalítica con bacterias muestra una eliminación de hasta 4 órdenes de

magnitud a escala laboratorio. Resultados similares fueron obtenidos a nivel de reactor en una planta piloto. Para el caso de remoción de arsénico, se obtuvo hasta un 85% de remoción después de 4 horas de agitación continua.

Los resultados obtenidos para los nanocompuestos de $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$ muestran la presencia de la fase espinela propia del compuesto de CoFe_2O_4 y la presencia de la fase anatasa (TiO_2) para la síntesis usando alcohol isopropílico y etanol. Las imágenes de microscopía electrónica de barrido muestran aglomerados de partículas con diámetros entre 57 nm-122 nm. Las imágenes de microscopía electrónica de transmisión muestran que no hay recubrimiento perfecto de las partículas de CoFe_2O_4 sobre los compuestos de TiO_2 o viceversa, e inferimos que se tratan de compuestos híbridos en donde las partes más oscuras hacen referencia a las presencias de CoFe_2O_4 y las partes más claras refieren la presencia de TiO_2 . Los resultados de actividad fotocatalítica para la degradación de rodamina muestran una mejor actividad fotocatalítica para los compuestos sintetizados con alcohol isopropílico. Finalmente, para la remoción de arsénico, se observó que los compuestos de $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$ muestran una remoción casi total después de 6 horas.

CAPITULO I

1. INTRODUCCIÓN

El desarrollo de nanocompuestos para los procesos de oxidación avanzada resulta de vital importancia en zonas rurales, donde la demanda de provisión energética de fácil acceso hace de la irradiación solar una posibilidad tangible para promover estos procesos. Basándose en ello, sabemos que el fotocatalizador comercialmente usado (dióxido de titanio, TiO_2) es sensible en el rango de radiación ultravioleta; las aplicaciones fotocatalíticas requieren en los casos en que el fotocatalizador se encuentre en suspensión en el medio acuoso, existe dificultad de recuperarlo luego del proceso, generando así un incremento de tiempo y costos elevados para la recuperación del mismo; por lo que se requiere que los nuevos materiales usados para fotocátalisis sean reciclables y fácilmente recuperables del medio a descontaminar. Dentro de las propuestas que se han desarrollado para nuevos materiales como fotocatalizadores, podemos mencionar el trabajo de Casbeer et al. (Casbeer et al., 2012) donde proponen a las nanopartículas de ferrita como fotocatalizadores magnéticos sensibles a la radiación visible y fácilmente recuperables del medio.

Las ferritas (MFe_2O_4) son materiales magnéticos que contienen iones férricos y un metal “M” (II), donde “M” pueden ser metales tales como cobalto, níquel, zinc, etc. Dentro de los diferentes tipos de ferrita, las ferritas de cobalto (CoFe_2O_4) de tamaño nanométrico presentan mucho interés debido a sus novedosas propiedades teniendo una magnetización de saturación alrededor de 80 emu/g y una temperatura de Curie de 520 °C (Amiri & Shokrollahi, 2013); (Sanpo, Wang, et al., 2013); (Lakshmi & Santhanalakshmi, 2014). Además, poseen estabilidad química y física en comparación con la magnetita que los hacen adecuados para diversas aplicaciones (Sanpo, Wang, et al., 2013); (Srivastava et al., 2010). Al respecto de la actividad fotocatalítica, diferentes trabajos han estudiado a las nanopartículas de CoFe_2O_4 para la degradación de colorantes en agua; por ejemplo Habibi y Parhizkar (Habibi & Rezvani, 2015) reportaron la actividad fotocatalítica en la degradación del colorante *Reactive Red 4*. Estudios también han sido llevados a cabo para la desinfección fotocatalítica de bacterias *Escherichia coli* en agua con dichos materiales (T. Wang et al., 2018). Sin embargo, a la fecha no hay ningún reporte de una aplicación a una escala a nivel

piloto para la eliminación de contaminantes en agua con nanopartículas de CoFe_2O_4 . En su mayoría, las aplicaciones a escala en planta piloto incluyen al TiO_2 y al ZnO como fotocatalizadores (Alrousan et al., 2012); (Reinosa et al., 2016); (Oyama et al., 2004); (Navarro et al., 2009); dichos sistemas toman en cuenta la irradiación solar para promover las reacciones de fotooxidación y para ello es necesario un sistema que permita la concentración de la radiación solar. Una de las alternativas ampliamente estudiada en fotocatalisis es el uso de colectores parabólicos compuestos (CPC) y el uso de reactores de borosilicato.

Una posible propuesta de un material con estas características, son los compuestos basados en CoFe_2O_4 y TiO_2 . Dichos compuestos han sido de interés en los últimos años (Mourão et al., 2010a); (Deng et al., 2011)); (Tian et al., 2008); (K. Wang et al., 2013); (Sathishkumar et al., 2013); (Shih et al., 2015), sin embargo las aplicaciones fotocatalíticas con este material han sido limitadas solo al uso en escala laboratorio. La aplicación fotocatalítica a escala nivel reactor con compuestos de CoFe_2O_4 y TiO_2 es pues de gran interés ya que permitiría evaluar su eficiencia fotocatalítica en la remoción de contaminantes en agua.

En este trabajo reportamos la síntesis de compuestos de $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$ mediante el método sol gel depositando TiO_2 obtenido por el método de los alcóxidos sobre partículas previamente preparadas de CoFe_2O_4 . Primero se estudió la influencia del medio alcohólico en la formación del compuesto, así como sus propiedades cristalográficas, morfológicas y magnéticas. Con el fin de evaluar las propiedades de remoción de contaminantes por procesos de adsorción, se realizaron ensayos con arsénico. Por otro lado, la actividad fotocatalítica de los compuestos fue evaluada mediante la degradación de rodamina B (RhB) como colorante modelo.

1.1. Antecedentes

Diferentes estudios han sido desarrollados para estudiar las propiedades fotocatalíticas de compuestos de CoFe_2O_4 y TiO_2 con diferentes morfologías (hilos, partículas esféricas, varillas) en la degradación de colorantes en agua y otros compuestos orgánicos (Mourão et al., 2010b); otros estudios han sido orientados en la formación de compuestos tipo core-shell considerando la temperatura de calcinación como un parámetro importante en las propiedades fotocatalíticas (Deng et al., 2011); (Haw et al., 2016); (Moosavi et al., 2016).

Por otro lado, en la literatura científica la capacidad de absorción de radiación en el rango del visible de los compuestos de CoFe_2O_4 y TiO_2 ; los reportes indican corrimientos de la banda prohibida del TiO_2 a valores menores a 3.2 eV (Tian et al., 2008); (Sathishkumar et al., 2013)). La explicación de ello se debe a la banda prohibida de la CoFe_2O_4 , estudios reportan un valor de 1.3 eV (Hossain et al., 2014), este corrimiento permite que los compuestos puedan promover sus reacciones de fotooxidación en presencia de radiación solar debido al mayor porcentaje de radiación visible en comparación a la radiación ultravioleta (Casbeer et al., 2012). Por otro lado Ardakani y colaboradores han reportado un valor de 1.1 eV para la banda prohibida de los compuestos de CoFe_2O_4 y TiO_2 (Ardakani et al., 2019), la diferencia en los valores reportados podría estar asociada al método de síntesis usado y a la morfología del material (estructuras unidimensionales en comparación a nanopartículas en suspensión).

Como se puede apreciar existen múltiples investigaciones enfocadas en el desarrollo de nuevos nanocompuestos para actividades fotocatalítica y que puedan ser reciclables y reusables. El aporte de este trabajo es estudiar la respuesta fotocatalítica de este material para la remoción de contaminantes en agua tanto en escala de laboratorio como en escala nivel de reactor.

1.2. Situación actual en el Perú

Al verificar en bases de datos de artículos científicos solo se encontró los trabajos realizados en síntesis de nanopartículas de CoFe_2O_4 por Montes de Oca et al. por otro lado en la UNI los trabajos realizados por el laboratorio de películas delgadas abarcan la síntesis de

nanopartículas de TiO_2 (Carpio et al., 2005; Rodríguez, Gómez, Lindquist, & Granqvist, 2000; Rodríguez, Gómez, Niklasson, Lindquist, & Granqvist, 2001) dicho trabajo está orientado en la aplicación fotocatalítica para la descontaminación de agua en zonas rurales.

Al respecto de la síntesis de compuestos de CoFe_2O_4 y de TiO_2 , podemos citar el trabajo de tesis de grado desarrollado por Walter Estrada et al. (Estrada et al; 2018) dichos compuestos fueron aplicados en la degradación de rodamina en agua bajo irradiación solar a nivel de laboratorio. En este trabajo queremos dar un paso adelante en la síntesis de los compuestos basados en CoFe_2O_4 y de TiO_2 con el fin de estudiar la influencia de las soluciones alcohólicas en las propiedades fotocatalíticas para la descontaminación de agua a escala a nivel de un reactor tipo CPC.

1.3.Objetivos

1.3.1 Objetivo General

- Sintetizar nanocompuestos de ferrita de cobalto (CoFe_2O_4), ferrita de cobalto con dióxido de titanio ($\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$) para descontaminación a través de procesos de adsorción y fotocatalíticas utilizando como modelo de contaminantes del agua a la Rodamina B (RhB), *Escherichia Coli* y Arsénico.

1.3.2 Objetivos Específicos

- Sintetizar nanopartículas de CoFe_2O_4 por el método sol-gel por hidrólisis forzada.
- Sintetizar nanocompuestos basados en CoFe_2O_4 recubiertos con TiO_2 .
- Caracterizar los nanocompuestos mediante microscopía electrónica de barrido, difracción de rayos X y espectroscopía UV-visible.
- Determinar la actividad fotocatalítica para la degradación de contaminantes en agua: rodamina B (RhB), *Escherichia Coli*.
- Determinar la capacidad de adsorción de arsénico de los nanocompuestos de CoFe_2O_4 recubiertos con TiO_2 .

CAPITULO II

2. FUNDAMENTO TEÓRICO

La demanda de la sociedad por la eliminación de contaminantes del agua ha generado que las normas y regulaciones sean cada vez más estrictas y ha impulsado en la última década el desarrollo de nuevas y más eficientes tecnologías de purificación. Ante ello los procesos de oxidación avanzada (PAOs) surgen como una alternativa eficiente en el tratamiento de aguas contaminadas (Gálvez et al., 1985). Dentro de las técnicas asociadas a los PAOs la fotocatalisis heterogénea ha cobrado mucha importancia en las últimas décadas mediante la síntesis de nuevos materiales semiconductores como fotocatalizadores; siendo el más usado el dióxido de titanio (TiO_2) (Stasinakis, 2008); sin embargo en los últimos años los fotocatalizadores magnéticos como la ferrita de cobalto CoFe_2O_4 (Casbeer et al., 2012) han ganado importancia.

En este capítulo describiremos los procesos de oxidación avanzada, posteriormente haremos un énfasis en los procesos de fotocatalisis heterogénea, así como también describiremos que características debe tener el fotocatalizador, luego daremos una descripción del TiO_2 como fotocatalizador, su estructura cristalina, estabilidad y transformaciones de fase, de manera similar haremos un análisis para el caso de la CoFe_2O_4 . Posteriormente describiremos en detalle los métodos de síntesis usados para obtener nanopartículas de TiO_2 , así como también para nanopartículas de CoFe_2O_4 poniendo énfasis en el método sol-gel. Daremos también una descripción de la formación de compuestos basados en $\text{TiO}_2/\text{CoFe}_2\text{O}_4$. Finalmente describiremos las técnicas usadas para la caracterización de los materiales entre ellas difracción de rayos X, microscopía electrónica de barrido, microscopía electrónica de transmisión, caracterización de superficies por adsorción de gases y caracterización magnética mediante magnetometría de muestra vibrante.

2.1. Ferrita de cobalto (CoFe_2O_4)

Las ferritas son materiales magnéticos que tienen iones férricos, como principal constituyente; presentan una estructura tipo espinela del tipo MFe_2O_4 donde M es un catión metálico divalente como, por ejemplo: Co^{+2} , Zn^{+2} , Fe^{+2} , Cu^{+2} .

Una de las características resaltantes de estos compuestos es su arreglo de iones oxígeno (del tipo cubica centrada en las caras) que crea dos sitios que son llenados por los iones metálicos: tetraédricos (A) y octaédricos (B). Los iones Co^{+2} ocupan la mitad de los sitios B y los iones Fe^{+3} están igualmente distribuidos entre los sitios A y B. Este tipo de estructura se le denomina espinela inversa.

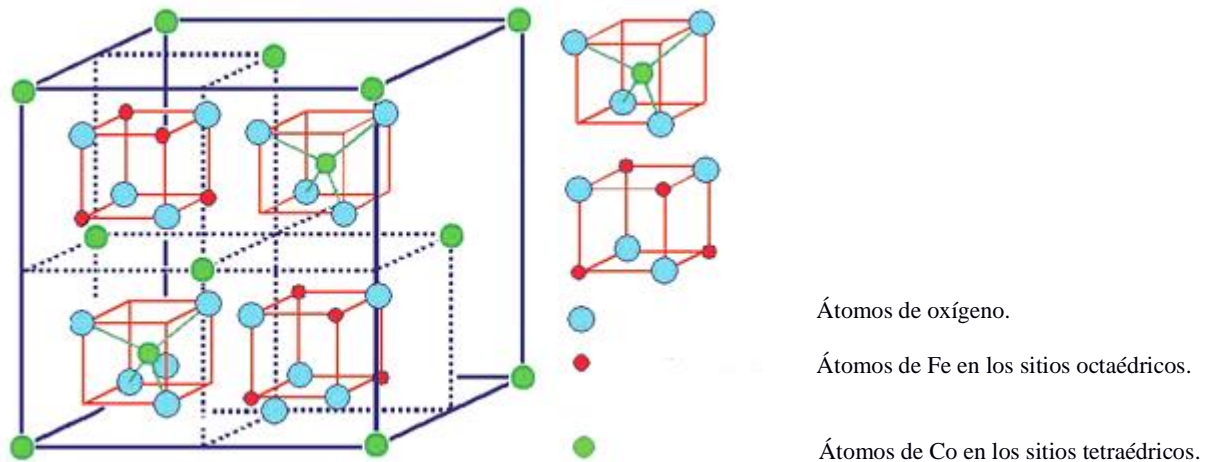


Figura 1: Estructura para la ferrita de cobalto CoFe_2O_4

2.1.1 Síntesis de nanopartículas de ferrita de cobalto por el método sol gel

Varias técnicas han sido reportadas para obtener nanopartículas de ferrita de cobalto tales como: microemulsión, combustión, procesos redox, coprecipitación química, método hidrotermal, reacción de estado sólido, y síntesis microonda; pero el método sol-gel (Sajjia et al., 2012) permite controlar la homogeneidad, composición elemental y morfología de las nanopartículas (Emadi & Kharat, 2015; Gabal et al., 2013; Gamage McEvoy & Zhang, 2014; Gul & Maqsood, 2008). Este método involucra diversas rutas que permiten obtener diversos materiales en diferentes fases como se muestra en la figura 2.

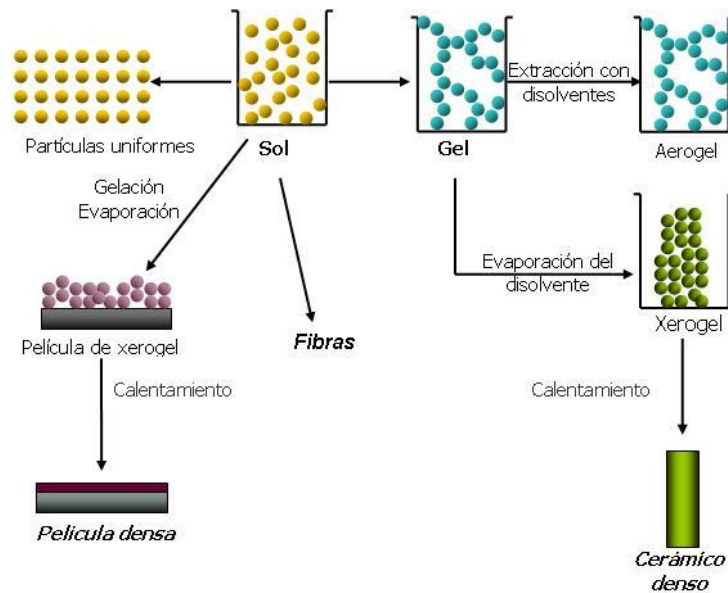


Figura 2: Rutas del proceso sol-gel para la obtención de distintos materiales en diferentes fases.

2.2.2 CoFe_2O_4 como fotocatalizador.

Los fotocatalizadores comúnmente usados solo son activos en el rango del ultravioleta. Sin embargo, el espectro solar está constituido por: ultravioleta (UV), el visible (VIS) y el infrarrojo (IR). La región VIS trae consigo el 46% de la energía solar, mientras que el UV solo el 5%. Muchos de los fotocatalizadores comúnmente usados (TiO_2 y ZnO) tienen bandas prohibidas mayores a 3.1 eV y solo son capaces de usar una parte de la energía solar (UV). Una de las formas de sensibilizar estos materiales para que sean sensibles a la radiación visible es obtener nanocompuestos basados en otros materiales; como por ejemplo las ferritas de cobalto. Las ferritas de cobalto tienen un band-gap de 1.3 eV y por lo tanto son capaces de producir un corrimiento en el band-gap del nanocompuesto obtenido. Se muestra una gráfica con la estructura de bandas para la ferrita de cobalto en la Figura 4.

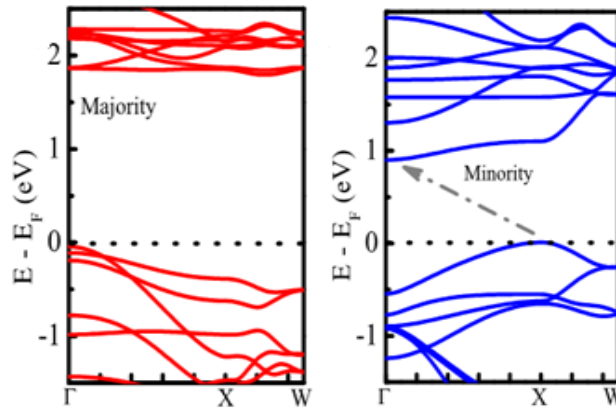


Figura 3: Estructura de bandas para el CoFe_2O_4 (Nife et al., 2013).

2.2. Dióxido de Titanio (TiO_2)

El dióxido de titanio, (TiO_2) es un semiconductor que ha sido estudiado en aplicaciones fotocatalíticas debido a sus propiedades ópticas y eléctricas. El TiO_2 existe en tres diferentes formas cristalinas: anatasa (tetragonal), brokita (ortorrómbica) y rutilo (tetragonal), siendo ésta última la fase más estable termodinámicamente. Cada uno de los polimorfos presenta un arreglo diferente en cuanto al orden de los átomos en su estructura, sin embargo, el arreglo cristalino tiene como base a un compuesto octaédrico de TiO_6 rodeado de 6 iones oxígeno.

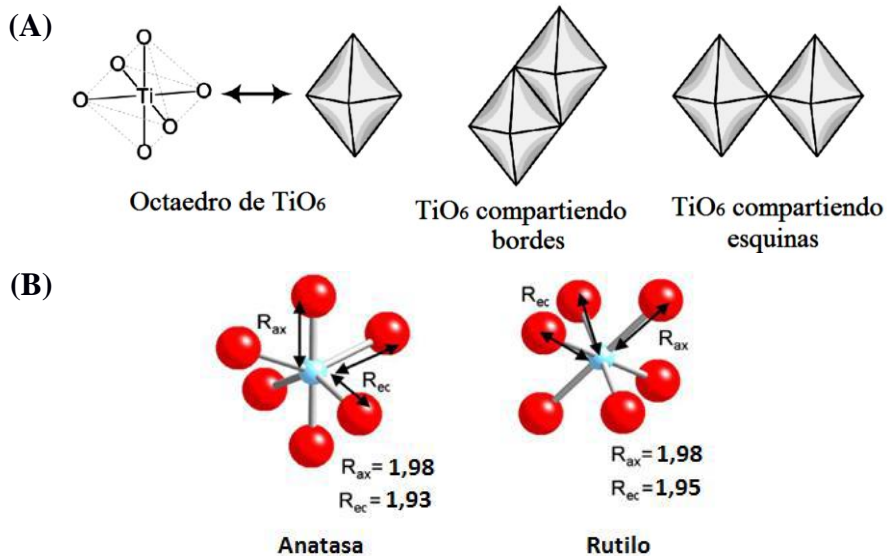


Figura 4: (A) Uniones de los octaedros de TiO_6 . (B) Octaedros de TiO_6 en la anatasa y el rutilo mostrando las longitudes de los enlaces (en Å).

En la Figura 6, se observa la fase rutilo la cual presenta una estructura tetragonal ($a = b = 4.593 \text{ \AA}$, $c = 2.958 \text{ \AA}$), Los 6 iones de oxígeno los iones de titanio están conectados octaédricamente a un ion de Titanio (Ti), y la longitud de los enlaces Ti-O es 1.95 \AA en promedio. Cada octaedro comparte dos bordes con otros octaedros. Cada celda unitaria tiene 6 átomos, ya que la fórmula química del TiO_2 contiene 3 átomos, hay 2 unidades de fórmula por celda en el rutilo.

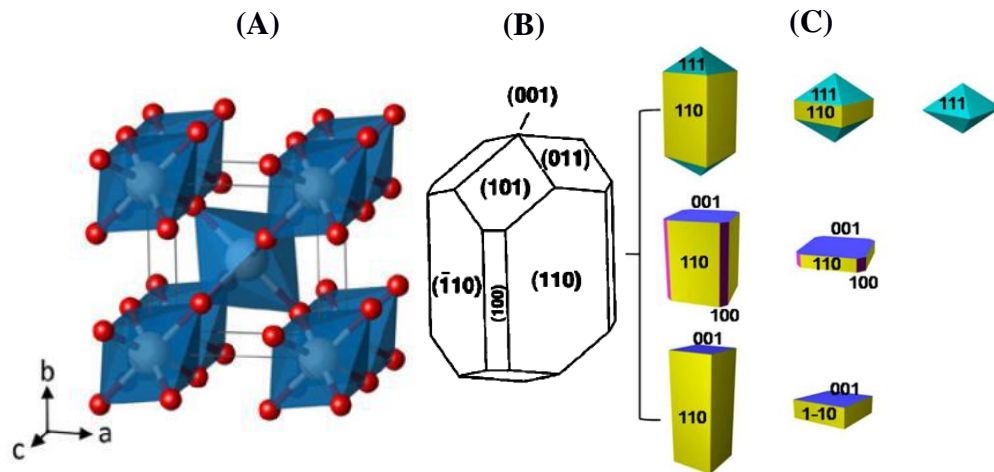


Figura 5: TiO_6 en una celda unitaria de rutilo (Ti: blanco, O: rojo). (B): Forma en equilibrio del cristal de TiO_2 rutilo. (C): Cristales de rutilo.

En la figura 7 se observa la fase anatasa, tiene una estructura cristalina tetragonal ($a = b = 3.7842 \text{ \AA}$, $c = 9.5146 \text{ \AA}$). En esta fase, un octaedro es vecino con otros cuatro lados comunes de los otros octaedros. Su celda convencional se representa por dos celdas unitarias (12 átomos) por lo tanto hay cuatro unidades de fórmula por celda.

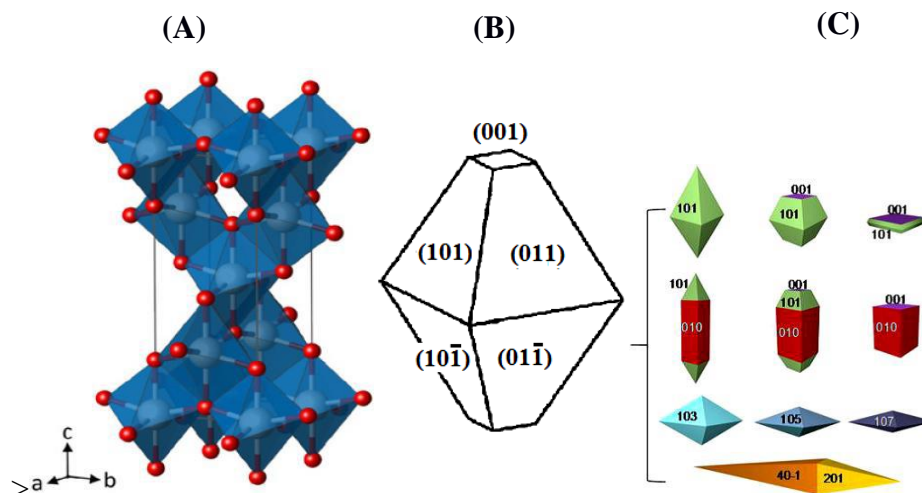
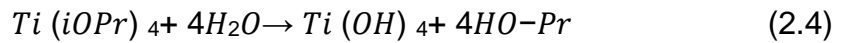
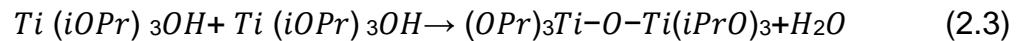
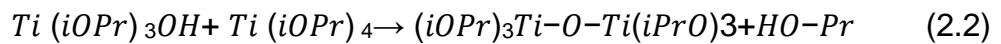
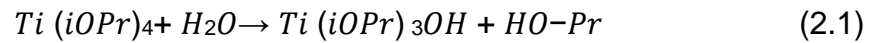


Figura 6: (A) Arreglo de TiO_6 en una celda anatasa (Ti: blanco, O: rojo). (B): forma del cristal de TiO_2 anatasa en equilibrio. (C): cristales de anatasa.

2.2.1 Síntesis de nanopartículas de dióxido de titanio por el método sol gel

Las nanopartículas de TiO_2 se pueden obtener por oxidación en flama, tratamiento hidrotermal, síntesis química y el método sol-gel. El proceso sol-gel se lleva a cabo por medio de la catalización con ácido y después por reacciones de condensación. Dependiendo de la cantidad de agua y de catalizador presente, las reacciones de hidrólisis pueden completarse de tal forma que todos los grupos alcóxido sean reemplazados por radicales hidroxilos. Posteriormente la cristalinidad del TiO_2 se mejora mediante calcinación .



2.2.2 TiO_2 como fotocatalizador.

Dentro de los semiconductores ampliamente usados como fotocatalizadores, el TiO_2 ha sido el más activo. Sus principales ventajas son estabilidad química, estabilidad térmica, baja toxicidad, precio aceptable y un buen rendimiento fotocatalítico a temperatura ambiente (Kralchevska et al., 2012). Además, la versatilidad del material lo hace interesante debido a que se puede obtener en diferentes morfologías incluyendo nanopartículas, nanotubos, películas delgadas y nanofibras. Sin embargo este material posee una banda prohibida el cual solo le permite activarse en presencia de luz ultravioleta limitando el uso del espectro solar (Bello Lamo et al., 2014). Otra desventaja con respecto a este material son los elevados costos de reciclaje del mismo, debido a la dificultad que se tiene de remover del medio acuoso al

finalizar el proceso de fotocatalisis (Nazarkovsky et al., 2016). En la Figura 8 se muestra la estructura de bandas.

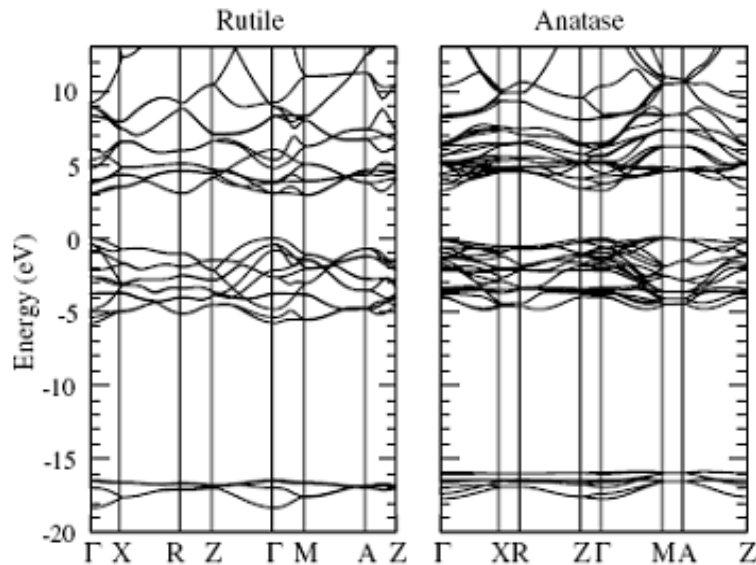


Figura 7: Bandas para el TiO₂ en sus dos fases más comunes: Anatasa y Rutilo (B) (Sanjinés et al., 1994).

2.3. Nanocompuestos de ferrita de cobalto con dióxido de titanio

Los nanocompuestos de ferrita de cobalto con dióxido de titanio son materiales híbridos que mantienen las propiedades de sus componentes y que presentan una alternativa tecnológica frente a los materiales convencionales. En el caso de los procesos de fotocatalisis heterogénea los compuestos de dióxido de titanio con ferrita de cobalto presentan buenas propiedades de absorción de luz en el rango de visible además de sus propiedades magnéticas que facilitan la remoción del material del medio a descontaminar.

Diferentes técnicas han sido usadas para obtener estos materiales híbridos, entre ellos podemos mencionar: solvotermal, coprecipitación/sol-gel, hidrotermal/sol-gel, hidrotermal/coprecipitación. Por otro lado otros autores han sintetizados compuestos híbridos de ferrita de cobalto con dióxido de titanio a partir rutas químicas en medio acuoso como precursores poliméricos, coprecipitación y método hidrotermal (Rodríguez-Rodríguez et al., 2017). Una de las ventajas de los métodos de síntesis es la obtención de compuestos de ferrita de cobalto con dióxido de titanio con diferentes morfologías, es decir nanocables, nanohilos,

core-shell mediante diferentes técnicas físico-químicas como electro spinning (Ardakani et al., 2019) métodos hidrotermales (Kim et al., 2016) micro emulsiones (Rodríguez-Rodríguez et al., 2017) películas delgadas sobre sustratos (Hosseini et al., 2014) y compuestos tipo core-shell (Fu et al., 2005b).

Las propiedades fotocatalíticas de este material híbrido han sido ampliamente estudiada para diferentes morfologías y con diferentes modelos de contaminantes tales como colorantes, y otros compuestos orgánicos. La reacción de promoción se basa en las propiedades ópticas de estos compuestos debido a que la presencia de la ferrita de cobalto produce un corrimiento en la banda prohibida del dióxido de titanio. La banda prohibida para el dióxido de titanio es de alrededor 3.2 eV (P25, degussa) y para la ferrita de cobalto de 1.1-1.3 eV (Z. Zhang et al., 2016), sin embargo el nuevo compuesto formado tiene una banda prohibida de 2.2 eV indicando que pueden producir reacciones foto catalíticas en el rango visible.

2.4. Procesos de Oxidación avanzados

En las ciudades en desarrollo la contaminación microbiológica es uno de los mayores problemas con el agua potable. Según la Organización Mundial de la Salud (OMS), hay 1.1×10^9 personas alrededor del mundo sin acceso a agua potable de calidad (Organizacion Mundial de la Salud:, 2006). Es por ello por lo que se necesitan técnicas de desinfección de agua alternativas basadas en nuevas tecnologías. De acuerdo a la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (USEPA, por sus siglas en inglés), solo el ozono y el dióxido de cloro pueden remover el *Cryptosporidium parvum* y *Giardia lamblia*, con una eficiencia de 99%, sin embargo producen sustancias nocivas, para el consumo humano (Acevedo et al., 2012).

Tabla 1: Efectos bactericidas de técnicas usadas para tratamiento de agua.

Tipo	Efecto Bactericida	Efecto Remanente
O ₃	Si	No
Cl ₂	Si	Si
ClO ₂	Si	Si
Ultravioleta (UV)	Si	No
Irradiación Gamma	Si	Si
Fotocatálisis Heterogénea UV/TiO ₂	Esterilización	En estudio

En las últimas dos décadas, las leyes ambientales en todo el mundo se han vuelto cada vez más restrictivas. Por este motivo, se han realizado diversas investigaciones para el desarrollo de tecnologías y procesos para el tratamiento de residuos y eliminación de contaminantes con relaciones costo/beneficio adecuadas. Dentro de dichas técnicas, las que han presentado una enorme ventaja en escalabilidad son los procesos de oxidación avanzada (POAs). Los POAs han sido ampliamente usados para el tratamiento de aguas contaminadas para la eliminación de compuestos orgánicos tales como surfactantes, colorantes, productos químicos farmacéuticos y endocrinos (Stasinakis, 2008). Algunos POAs, como la fotocatalisis heterogénea, la radiólisis y otras técnicas avanzadas, recurren además a agentes químicos que permiten realizar transformaciones en contaminantes tóxicos poco susceptibles a la oxidación, como iones metálicos o compuestos halogenados. En la Tabla 2 se muestra un listado con las técnicas POAs clasificadas en procesos fotoquímicos y no fotoquímicos (Candal & Bilmes, n.d.).

Tabla 2: Listados de las técnicas POAs clasificadas en procesos fotoquímicos y no fotoquímicos

Fotoquímicos	No Fotoquímicos
<ul style="list-style-type: none"> • Oxidación en agua sub-crítica y supercrítica • Procesos fotoquímicos • Fotólisis del agua en el ultravioleta de vacío (UVV) • UV/peróxido de hidrógeno • UV/O₃ • Foto-fenton y relacionadas • Fotocatálisis heterogénea 	<ul style="list-style-type: none"> • Ozonización en medio alcalino (O₃/OH) • Ozonización con peróxido de hidrógeno (O₃/H₂O₂). • Procesos Fenton (Fe²⁺/H₂O₂) y relacionados • Oxidación electroquímica. • Radiólisis γ y tratamiento con haces de electrones. • Plasma no térmico. • Descarga electrohidráulica – Ultrasonido.

2.5. Fotocatálisis heterogénea

Una técnica que ha mostrado ser muy eficiente en la eliminación de contaminantes en agua es la fotocatálisis heterogénea. Dicha técnica se basa en la absorción directa o indirecta de energía radiante (radiación ultravioleta o radiación visible) por un sólido (el fotocatalizador). En la región interfacial entre sólido excitado y la solución tienen lugar las reacciones de destrucción o de remoción de los contaminantes, sin que el catalizador sufra cambios químicos (Candal & Bilmes, n.d.). La excitación del semiconductor puede tener lugar de dos formas:

- Por excitación directa del semiconductor, de manera que absorbe los fotones usados en el proceso.
- Por excitación inicial de moléculas adsorbidas en la superficie del catalizador, las que a su vez son capaces de inyectar cargas (electrones) en el semiconductor.

Los factores importantes en el proceso de fotocatálisis heterogénea se muestran en la Figura 1.1. (Casbeer et al., 2012)

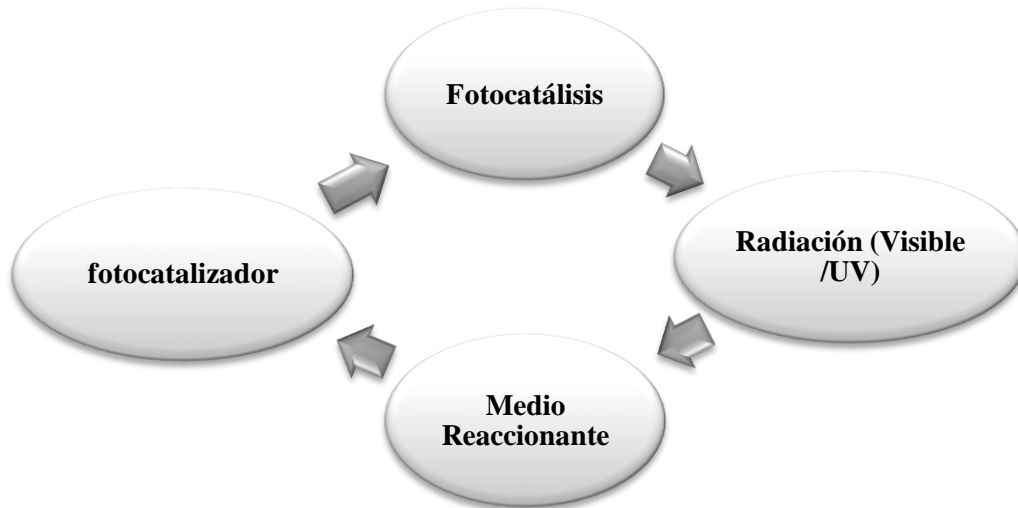
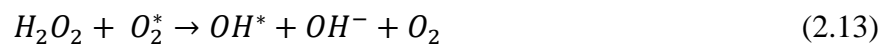
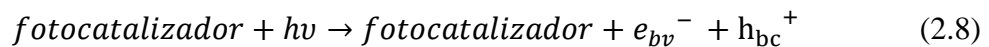


Figura 8: Factores del proceso de fotocatalisis heterogenea.

De acuerdo con el esquema anterior, un factor importante en el proceso de fotocatalisis es el fotocatalizador, que puede ser un material semiconductor y en presencia de radiación puede generar un electrón (e^-) en la banda de conduccion (BC) y un hueco (h^+) en la banda de valencia (BV). Las posibles reacciones que pueden ocurrir en el proceso de fotocatalisis son las siguientes (Acevedo et al., 2012).



La formacion de bandas en un solido propicia la existencia de una zona prohibida en la cual no es posible que un electrón la ocupe, de acuerdo a ello los materiales pueden ser clasificados como dieléctricos ($E_g > 4$ eV), metales ($E_g=0$ eV), en cualquiera de los demás casos es denominado semiconductor. Cuando seleccionamos un fotocatalizador la banda prohibida del mismo determina la longitud de onda que puede ser absorbida, ver Figura 10, Una

relación entre las bandas está relacionada con la longitud de onda de la luz a través de la siguiente expresión (Casbeer et al., 2012):

$$E = \frac{hc}{\lambda} = \frac{1240 \text{ eV nm}}{\lambda} \quad (2.14)$$

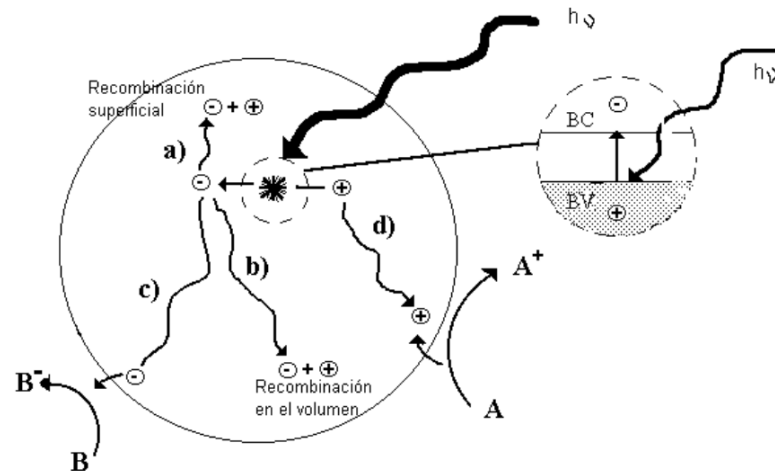


Figura 9: Esquema de las reacciones que ocurren vía fotocatalisis para la producción de OH que reacciona con los contaminantes.

2.5.1 Características del fotocatalizador

Diferentes fotocatalizadores han sido usados para procesos de fotocatalisis heterogénea, La elección apropiada de un fotocatalizador debe cumplir mínimamente con los siguientes requisitos:

- Alta estabilidad química en la oscuridad y bajo iluminación
- Eficiente transporte de carga en el semiconductor.
- Bajos sobre potenciales para la reducción/oxidación del agua.
- Elevada área activa.
- Bajo Costo.
- Buena absorción de luz
- Baja Toxicidad.

En la Figura 11 se muestra el potencial redox correspondiente a la banda de valencia y a la banda de conducción del semiconductor al lado izquierdo o en voltios con respecto al electrodo normal de hidrogeno (ENH). Aquellos materiales cuya banda de conducción se

ubica por encima de la línea H_2/H^+ son termodinámicamente capaces de reducir al agua, mientras que los materiales cuya banda de valencia se ubica por debajo de la línea O_2/H_2O pueden oxidarla.

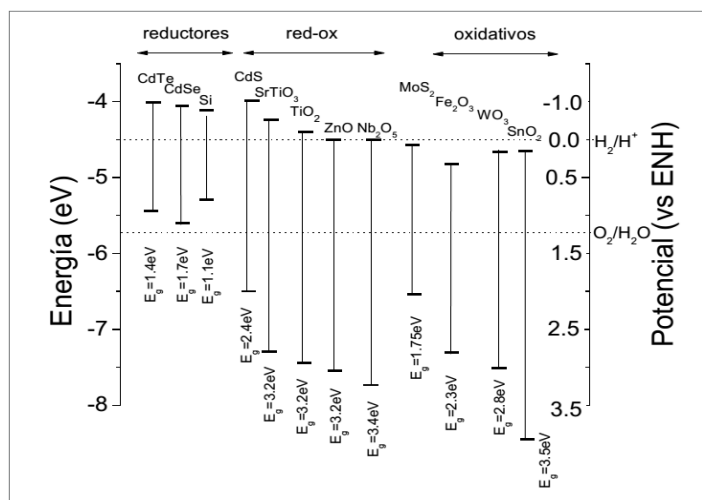


Figura 10: Valores de bandas prohibidas de diferentes fotocatalizadores (Rodríguez, Candal, Estrada, & Blesa, 2005).

2.5.2 Desinfección fotocatalítica de bacterias

La aparición de peligros biológicos como bacterias y virus en las fuentes de agua representa una seria amenaza para la salud humana porque pueden causar enfermedades infecciosas. Sin embargo, las estrategias convencionales de desinfección del agua, como la cloración, la ozonización y la irradiación ultravioleta, enfrentan algunos desafíos técnicos, incluida la contaminación secundaria, la recolonización y el alto consumo de energía (T. Wang et al., 2018). La fotocatálisis se considera un método prometedor, limpio y rentable de desinfección bacteriana porque solo requiere fotocatalizadores reutilizables irradiados por una fuente de luz adecuada, como la luz solar, y especialmente porque no se forman subproductos de desinfección dañinos. Se producen varios tipos de especies reactivas (RS) durante el proceso fotocatalítico, y estas RS son altamente capaces de inactivar bacterias. Uno de los problemas de la fotocatálisis es el alto costo de la síntesis de materiales y la dificultad en la recuperación de fotocatalizadores los cuales obstaculizan significativamente la aplicación a gran escala de la desinfección fotocatalítica. Por lo tanto, los fotocatalizadores de bajo costo, altamente reciclables y de luz visible se necesitan con urgencia para una desinfección eficiente, eco-amigable y rentable.

Las nanopartículas de ferrita de cobalto de tamaño nanométrico son un fotocatalizador alternativo para la desinfección bacteriana fotocatalítica debido a su alta anisotropía magnética, alta estabilidad. Estas propiedades hacen que este fotocatalizador sea reciclable. Diferentes autores han estudiado el comportamiento fotocatalítico de las nanopartículas de ferrita de cobalto para eliminación de *E. Coli* a nivel de ensayos de laboratorio (T. Wang et al., 2018), y a una escala nivel planta piloto con un reactor fotocatalítico de colectores parabólicos compuestos.

Por otro lado, estudios sobre inactivación de bacterias con TiO_2 como fotocatalizador también han sido realizados (Alrousan et al., 2012; Rodríguez et al., 2004; Salgado-Tránsito et al., 2015; Stasinakis, 2008). La fotocatálisis solar con TiO_2 es una de las tecnologías que puede ser muy útil en comunidades rurales pequeñas o aisladas cuando se puede utilizar iluminación solar. Tiene la ventaja considerable de tener un costo operativo cero ya que utiliza la luz solar; además, el fotocatalizador (TiO_2) se puede inmovilizar en el interior del reactor y, por lo tanto, no es necesario agregarlo o aplicarlo repetidamente. La mayor parte de la información disponible sobre las posibilidades de uso de la fotocatálisis solar de TiO_2 para desinfección se limita a resultados en aguas sintéticas, con TiO_2 y cepas comerciales y cepas de bacterias silvestres. Generalmente, se ha reportado una reducción en la eficiencia debido a la degradación del catalizador después de un período prolongado de uso. Esta eficiencia reducida es el resultado principalmente de la pérdida de catalizador, la adsorción de subproductos de la reacción y / o de especies solubles en el agua, con la disminución del área superficial (Acevedo et al., 2012).

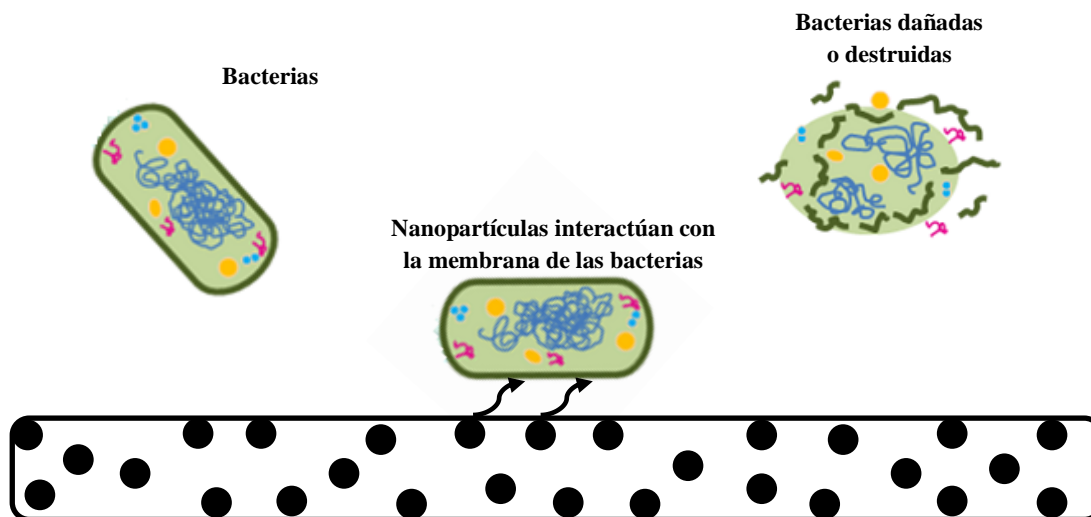


Figura 11: Posible mecanismo de acción antibacterial de las npsCoFe₂O₄, estas se impregnan en la membrana de los microorganismos y la destruyen.

Un posible mecanismo parte de que básicamente, un microorganismo consta de compuestos orgánicos, y la exposición a especies reactivas generados por fotocatalisis da como resultado un daño oxidativo de sus componentes celulares. Se sabe que los radicales $\cdot\text{OH}$ son las especies más activas tanto para la oxidación de sustancias orgánicas como para la inactivación de bacterias y virus (Acevedo et al., 2012). Otro autores han propuesto como agente letal al H_2O_2 (T. Wang et al., 2018), por lo tanto, un efecto de cooperación con otras especies de oxígeno, en particular, en el efecto bactericida de largo alcance. El ataque comienza sobre la membrana celular de los microorganismos adsorbidos en el catalizador (Fig. 12), concretamente por la peroxi-oxidación de los fosfolípidos insaturados, con la consiguiente pérdida de fluidez y aumento de la permeabilidad iónica; esto facilita el ataque oxidativo sobre los componentes celulares internos y da como resultado la muerte celular.

2.6. Adsorción en sólidos

En el punto anterior, se mencionó cuáles son las características que debe tener un fotocatalizador, sin embargo, como en todo proceso de fotocatalisis heterogénea el área superficial es un factor que debe ser considerado. Se ha reportado una relación lineal entre la actividad fotocatalítica y el área superficial (Amano et al., 2010). Ya que un factor

importante en el proceso de fotocatalisis es el área superficial del fotocatalizador, en este apartado discutiremos los procesos superficiales de un sólido.

La superficie de un sólido ideal podría considerarse como un grupo de átomos enlazados de manera ordenada, periódica y uniforme sin ningún tipo de defecto superficial, sin embargo, esta aproximación es bastante simplificada, por lo general la superficie de un sólido presenta irregularidades y defectos asociadas al método de crecimiento, estrés e impurezas propias del ambiente. Un esquema se muestra en la Figura 13.

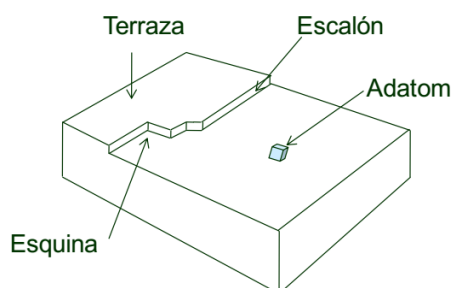


Figura 12: Defectos superficiales en sólidos (Departamento de Química y física. Universidad de Valencia, 2013)

Algunos de los principales defectos que presenta un sólido son: la misma superficie y la frontera de los granos. En el primer caso establece que los átomos en la superficie del sólido son más reactivos en comparación a los átomos en el seno del sólido, debido a que los primeros presentan una coordinación incompleta. Con respecto a la frontera de los granos, es importante acotar que los sólidos se forman por la unión de muchos cristales denominados granos, cuando se forma un sólido a partir de una fase líquida el proceso de formación de estos granos está asociado a la nucleación y crecimiento de la fase sólida, finalmente el sólido final es formado por la unión de todos los granos; sin embargo, debido a que cada grano crece de manera aleatoria, la unión de todos estos cristales no es perfecta y se forman fronteras, estas fronteras son imperfecciones en el cristal

Debido a la alta reactividad de la superficie del sólido, la interacción con otros compuestos a nivel superficial es un tema importante para estudiar. La interacción que se da entre una molécula y la superficie de un sólido puede ser de tipo físico o químico denominadas

fisorción y quimisorción, respectivamente. En el caso de la quimisorción, el proceso da lugar a la formación de enlaces químicos entre los átomos superficiales y los átomos de la molécula. La fisorción se debe principalmente a fuerzas de Van der Waals entre la molécula y los átomos superficiales del sólido, el potencial de interacción puede ser escrito en base al potencial de Lennard-Jones.

$$U(r) = -\frac{A}{r^6} + \frac{B}{r^{12}} \quad (2.8)$$

2.7. Métodos de caracterización

2.7.1 Difracción de rayos X (DRX)

La interacción de los rayos X con la materia da lugar a que ocurran principalmente dos procesos:

- Fotones del haz incidente son dispersados sin pérdida de energía, constituyen la radiación dispersada exactamente con la misma energía de la radiación incidente (es la que origina el fenómeno de la difracción).
- Los fotones sufren choques inelásticos al incidir sobre un blanco y su energía incrementa la temperatura de la muestra o da lugar al fenómeno de fluorescencia.

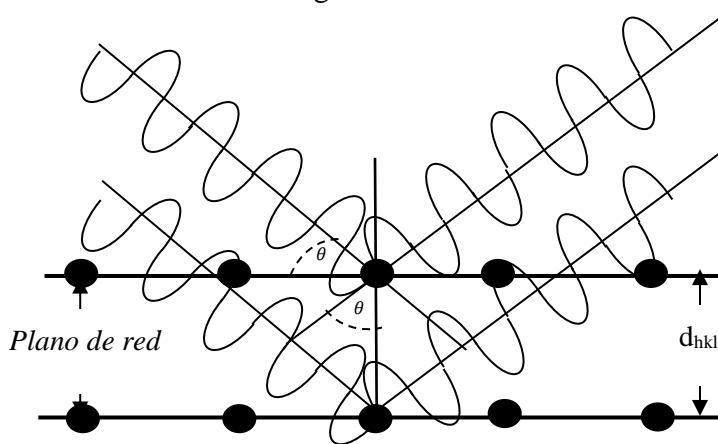


Figura 13: Esquema de la difracción de rayos x, la condición necesaria para que los rayos difractados estén en fase es que se cumpla $n\lambda = 2d\sin\theta$, conocida con la ley de Bragg. (Esquema propio).

La difracción es esencialmente un fenómeno de dispersión periódica; el fundamento de la difracción de rayos x, se basa en la irradiación de estos sobre un arreglo cristalino de átomos produciendo producen interferencia. Para determinadas direcciones será destructiva y para otras direcciones será constructiva, analizando los máximos. De acuerdo a este principio, se puede variar diferentes parámetros para que se pueda cumplir la ley de Bragg, es decir se puede variar la longitud de onda del haz incidente o se puede variar el ángulo de la muestra a analizar esto genera diferentes técnicas las más importantes se muestran en la Tabla 3.

Tabla 3: *Técnicas de difracción de rayos X.*

Longitud de Onda	Tipo de Muestra	Tipo de Detector	Método
Variable	Pieza Solida	Película	Laue
Fija	Monocristal	Película	Rotación
			Weisenberg
			Precesión
	Polvo	Contador	Difractométrico
		Película	Debye-Scherrer
			Guinier.
Contador	Difractométrico		

Al analizar el difractograma podemos obtener información del grado de cristalinidad o amorfismo de la muestra, del estrés interno de la muestra (posicionamiento del ángulo de difracción) y el tamaño de grano a través de la ecuación de Scherrer.

$$\langle d \rangle = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (3.12)$$

En donde β es el ancho a la altura media del pico de difracción, θ es la posición del pico de difracción, k es un factor que depende de la morfología de la partícula, que generalmente toma un valor de 0.9 suponiendo una forma esférica de los cristales, λ corresponde a la longitud de onda de la fuente de rayos X y $\langle d \rangle$ es el tamaño promedio de grano o de cristalito.

2.7.2 Microscopía electrónica de barrido (MEB-EDS)

Para el proceso de obtención de la imagen SEM, un haz de electrones, es producido en la parte superior del microscopio por medio del calentamiento de un filamento metálico (10-30 KV). El rayo de electrones primarios sigue un recorrido a través de la columna de vacío del microscopio, esto con el propósito de evitar la dispersión de los electrones por acción de los gases constituyentes de aire. El trayecto del haz de electrones es enseguida modificado por un conjunto de bobinas deflectoras que lo hacen recorrer la muestra punto por punto y a lo largo de líneas paralelas (barrido), y a su vez atraviesa las lentes condensadoras o electromagnéticas que le permiten ser reenfocado o centrado hacia la muestra. Posteriormente, el diámetro del haz de electrones puede ser modificado al pasar por las lentes objetivas que controlan la cantidad de electrones dentro de este. Cuando los electrones primarios golpean la muestra, son emitidos electrones secundarios por la propia muestra. Estos electrones secundarios son atraídos por un colector donde se aceleran y se dirigen al centelleador, donde la energía cinética es convertida en puntos de mayor o de menor luminosidad, es decir en luz visible. Esta luz es dirigida a un amplificador donde se convierte en señal eléctrica, la cual pasa a una pantalla de observación donde la imagen es formada línea por línea y punto por punto.

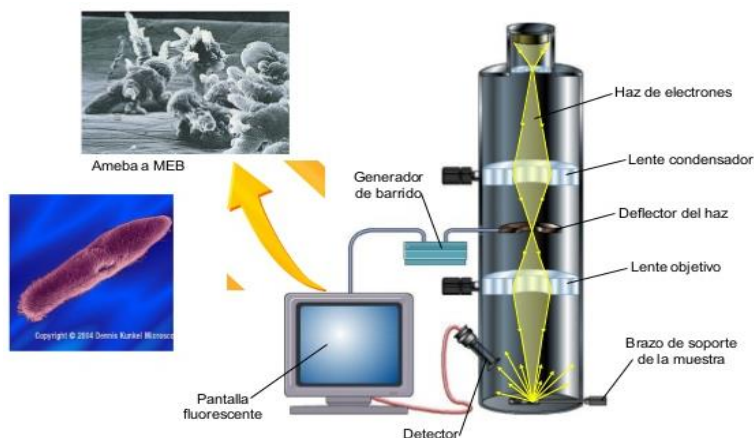


Figura 14: Esquema de un microscopio electrónico de barrido y sus partes (extraído de: https://www.ecured.cu/Microscopio_electr%C3%B3nico_de_barrido)

La técnica que mide directamente la energía de rayos X emitida por la muestra como resultado de la interacción del haz de electrones de alta energía, se denomina espectroscopía de rayos X por energía dispersiva (EDS), dando la posibilidad de un análisis cuantitativo y cualitativo de los elementos presentes.

2.7.3 Espectroscopía infrarroja por Transformada de Fourier

La técnica de espectroscopía infrarroja consiste en hacer interactuar la materia con radiación electromagnética con frecuencia de 400 a 4000 cm^{-1} , de acuerdo a los espectros de absorción o transmisión del material se tiene información del mismo que brinda una huella digital, lo que permite identificar sus enlaces.

La técnica consiste en analizar los modos de vibración de una molécula. Estas vibraciones se producen debido a que la molécula puede absorber la radiación infrarroja. La absorción en esta región del espectro electromagnético produce una excitación de los niveles vibracionales de los enlaces, pero esta técnica solo es capaz de detectar aquellas vibraciones que producen un cambio en el momento dipolar de la molécula. Por ejemplo, las vibraciones simétricas del CO_2 a lo largo del eje internuclear no pueden ser detectables, ya que no producen un cambio en el momento dipolar debido a la simetría lineal de dicha molécula; sin embargo, las vibraciones asimétricas si son detectables y producen una señal característica que usualmente deben ser extraídas del espectro por técnicas de procesamiento.

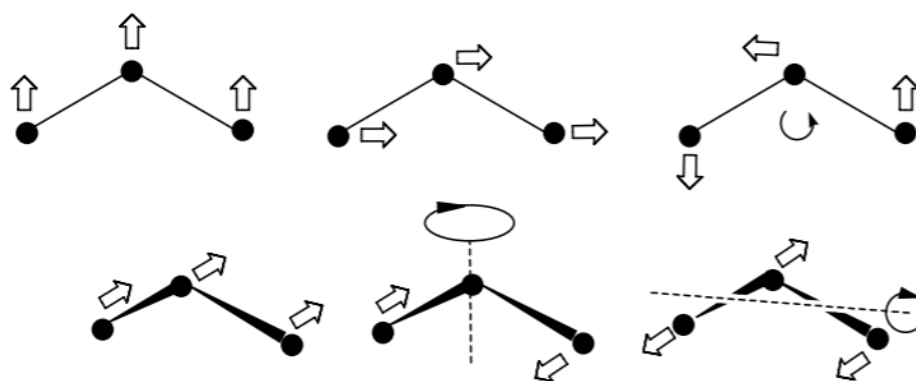


Figura 15: Modos de vibración de una molécula

Los modos de vibración molecular pueden ser estudiados a partir del modelo del oscilador armónico cuántico. Por ejemplo, si consideramos una molécula diatómica, esta molécula puede considerarse como la unión de dos masas mediante un enlace representado por un resorte, las masas vibraran a una frecuencia que depende de ellas y a la fortaleza del enlace según la siguiente expresión:

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (2.13)$$

$$\mu = \frac{M_1 \cdot M_2}{M_1 + M_2} \quad (2.14)$$

Donde ν es la frecuencia natural de vibración de las masas; k es la constante de fuerza del oscilador (enlace químico) que es una medida de su rigidez; y μ es la masa reducida. Además de ello se puede determinar la energía de la vibración a partir de la siguiente expresión:

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right) \nu = \left(n + \frac{1}{2}\right) \frac{h}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (2.15)$$

Donde n es el número cuántico vibracional, la manera en la que se permiten las transiciones vibracionales sigue ciertas reglas de selección obtenidas por la mecánica cuántica, estas reglas de selección indican que solo las transiciones del tipo $\Delta n = \pm 1, 2, 3 \dots$. Con respecto al equipamiento, en este trabajo se usó un espectrómetro con transformada de Fourier, un esquema de este se muestra en la Figura 17. En dicho esquema se observa que el rayo infrarrojo es generado por la fuente Q y posteriormente, colimado y dirigido hacia el interferómetro SM por medio de un espejo M, el rayo láser de Helio Neón sigue a la radiación infrarroja a través del interferómetro con objeto de determinar el desplazamiento del espejo móvil y para conocer la longitud de onda a la que se produce la absorción de la radiación, a la izquierda del compartimiento de la muestra se encuentra un espejo ajustable M2 que conduce el rayo del interferómetro a la muestra. Una parte esencial de este tipo de espectrómetros es el interferómetro de Michelson-Morley pues permite la adquisición de todas las longitudes de onda en una sola toma de muestra, acortando los tiempos de análisis y mejorando la estadística de la señal por toma de decenas a centenas de análisis en cuestión

de unos pocos minutos. La señal luego es procesada a través de la anti-transformada de Fourier para obtener el espectro de absorción en el rango infrarrojo

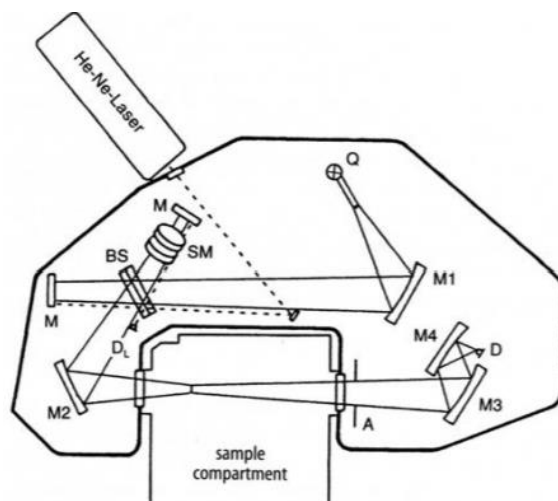


Figura 16: Diagrama de un espectrómetro por transformada de Fourier.

2.8.4 Caracterización de superficies solidas mediante la adsorción de gases.

Una forma de determinar el número de sitios activos de la superficie del solido es por ensayos de adsorción de moléculas. Dentro de las técnicas usadas, el método de adsorción de gases por superficies solidas es el más usado. El método de adsorción de N_2 a 77K en superficies sólidas consiste en hacer interactuar una muestra de un sólido con un gas, en este caso nitrógeno, si interactúan en un recipiente cerrado el sólido comienza a absorber al gas, debido a ello hay un ligero aumento de masa en el sólido que puede ser medido con una balanza y una disminución de la presión: Luego de un tiempo el sólido llega a una masa máxima a una presión definida, a partir de la caída de la presión se puede determinar la cantidad de nitrógeno adsorbido en el sólido, este proceso se esquematiza en la Figura 18.

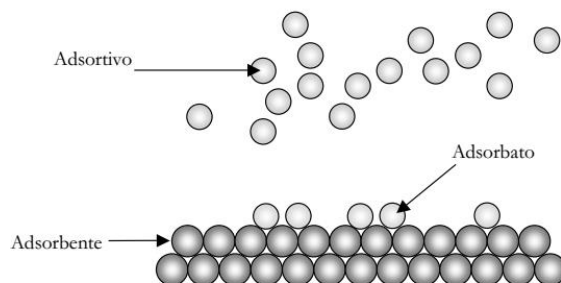


Figura 17: Esquema de la adsorción de N₂ a 77 K sobre una superficie sólida, en la cual se indica las partes del proceso.

Es importante hacer unas observaciones, para que la cantidad de moléculas adsorbidas en la superficie del sólido aumente, la masa del sólido deberá aumentar, sin embargo, también hay dependencias con la temperatura, presión y por último las propiedades del sólido y del gas, por lo tanto, la cantidad de moléculas adsorbidas tiene la siguiente forma:

$$n = f(T, p, gas, solido) \quad (2.16)$$

Para el caso de la adsorción de moléculas de N₂ a 77K, las características del gas y la temperatura se mantienen fijas, además si la muestra que se quiere analizar es un sólido determinado, la cantidad de moléculas adsorbidas en la superficie de dicho sólido solo dependerá de la presión del gas.

$$n = f(p)_{T, gas, sólido} \quad (2.17)$$

Una forma práctica de escribir la expresión anterior es considerar que la presión se mantiene por debajo de la presión de vapor de saturación del N₂ a la temperatura de ebullición siendo p_o la presión de saturación del N₂ podemos reescribir la expresión anterior:

$$n = f(p/p_o)_{T < T_{vapor\ de\ N_2}, gas, sólido} \quad (2.18)$$

Estas últimas expresiones son, de manera general, las isothermas de adsorción que relacionan la cantidad de gas adsorbido con la presión relativa o presión. Según IUPAC las isothermas de adsorción pueden ser clasificadas en 6 grupos mostrados en la Figura 19 la interpretación de estas isothermas permite determinar las propiedades superficiales de los sólidos.

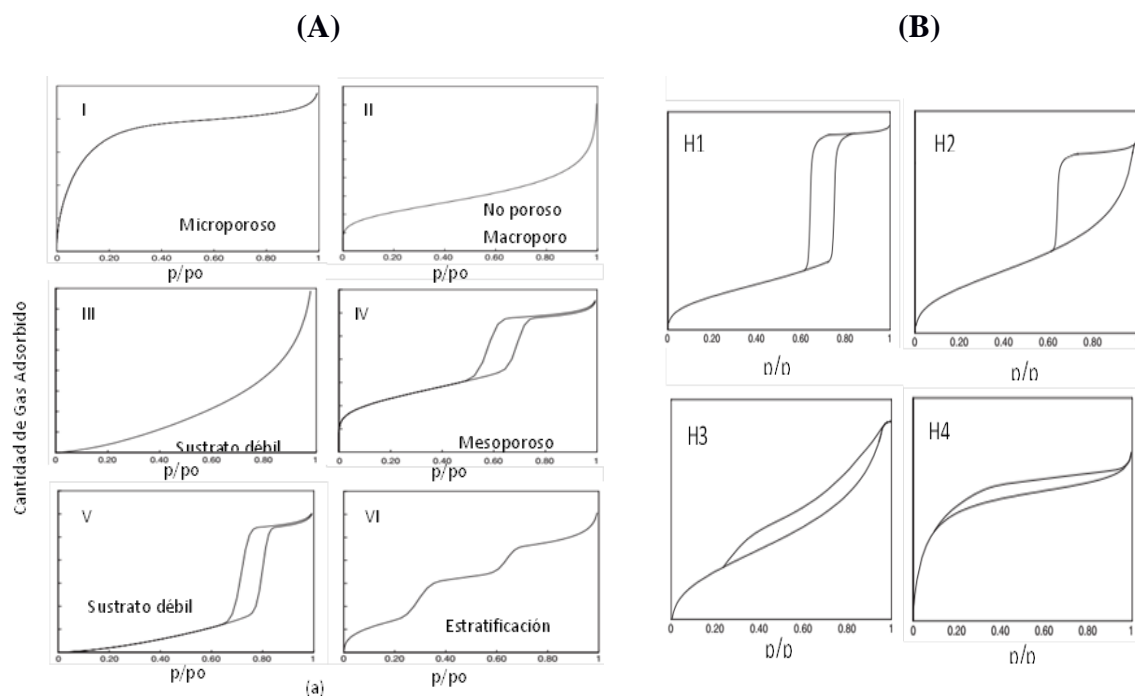


Figura 18: Isothermas de adsorción (A) y curvas de histéresis según clasificación IUPAC (B)

Las isothermas Tipo I son típicas de sólidos micro porosos que tienen área superficial externa relativamente pequeña como por ejemplo zeolitas y algunos óxidos porosos. La isoterma tipo III es convexa sobre todo el rango del eje de P/P_0 y por lo tanto no presenta un punto B. Los materiales mesoporosos tiene una isoterma tipo IV, se caracterizan por la presencia de ciclos de histéresis, es una variación de la isoterma del tipo II pero con una formación finita de multicapas correspondientes al llenado de los capilares.

A partir de las isothermas de adsorción es posible determinar el área superficial usando el modelo propuesto por Brunauer, Emmett y Teller, más comúnmente conocido como BET. Este modelo está basado bajo la hipótesis de que la única interacción entre las moléculas del gas y los átomos del solido es del tipo de van der Waals (fisisorción) y de que la adsorción se puede producir en multicapas y que estas se producen simultáneamente sin tener que cubrir totalmente una capa para adsorber gas en la siguiente. La idea de la técnica consiste en que, sabiendo la cantidad de gas adsorbido y el área que ocupa una de estas moléculas adsorbidas es posible estimar el área del sólido, usando la siguiente ecuación:

$$\frac{p}{V(p_0-p)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{(C-1)P}{V_m C p_0} \quad (2.19)$$

Donde V es el volumen de gas adsorbido a la presión relativa P/P₀ y V_m es la capacidad de la monocapa. C está relacionado exponencialmente a la entalpía (calor) de adsorción en la primera capa adsorbida y a la constante de adsorción de la primera capa.

2.8.5 Caracterización por magnetometría de muestra vibrante

Un magnetómetro de muestra vibrante se usa para determinar las características magnéticas de los materiales. Una muestra es sometida a un campo magnético como se muestra en la figura 19, si luego de que el material alcance el nivel de saturación, se disminuye el campo aplicado (H) hasta cero, entonces la imantación disminuye también, pero no alcanza un valor nulo, sino que queda con una imantación M_r denominada «imantación remanente». Por otro lado, si se aumenta el valor del campo magnético externo en sentido negativo, la imantación del material sigue disminuyendo hasta que se anula: este valor de campo necesario para anular la imantación es el campo coercitivo intrínseco, H_c (corte en la horizontal).

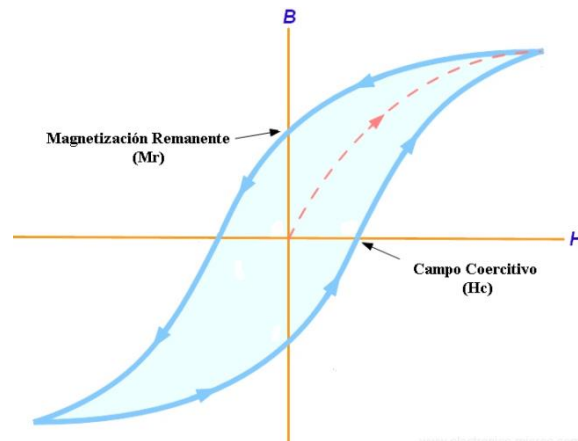


Figura 19: Curva de histéresis para un material magnético

CAPITULO III

3.- METODOLOGÍA

3.1 Síntesis de nanopartículas de CoFe_2O_4

Para la síntesis de las nanopartículas de ferrita de cobalto se usó el método sol gel por hidrolisis forzada el cual será detallado a continuación.

3.1.1. Método sol-gel por hidrolisis forzada.

Todos los reactivos utilizados en este trabajo fueron de grado analítico. Se usó agua ultrapura en la síntesis de ferrita de cobalto (Milli Q, Merck Millipore, EE. UU.). Las nanopartículas de ferrita de cobalto se obtuvieron siguiendo el método sol-gel. La solución precursora que contenía 0.16 M de cloruro ferroso tetrahidratado ($\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ -Sigma Aldrich-USA) y 0.08 M de nitrato cobaltoso hexahidratado $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ -Sigma Aldrich-USA) se agitó en una cámara de guante llena de N_2 . Después de agitar, se agregaron suficiente KNO_3 (Sigma Aldrich-USA) y CTAB (Sigma Aldrich-USA) para alcanzar una concentración final de 0.8M y 0.16% p / v, respectivamente. Después de eso, se promovió una coprecipitación agregando gota a gota hidróxido de potasio 2.0 M (KOH -Merck-USA) hasta $\text{pH} = 11$. Luego, el sólido y la solución se colocaron en un recipiente cerrado y se calentaron a $95\text{ }^\circ\text{C}$ durante 16 horas en un proceso de envejecimiento y oxidación selectiva. Después de eso, el sistema se enfrió hasta alcanzar la temperatura ambiente y el sólido se lavó con agua destilada utilizando ciclos de centrifugación (7500 rpm) y re-dispersión hasta $\text{pH} = 7$, luego la muestra fue secada y luego calcinada a tres temperaturas diferentes $200\text{ }^\circ\text{C}$, $300\text{ }^\circ\text{C}$ y $400\text{ }^\circ\text{C}$ por 3 horas.

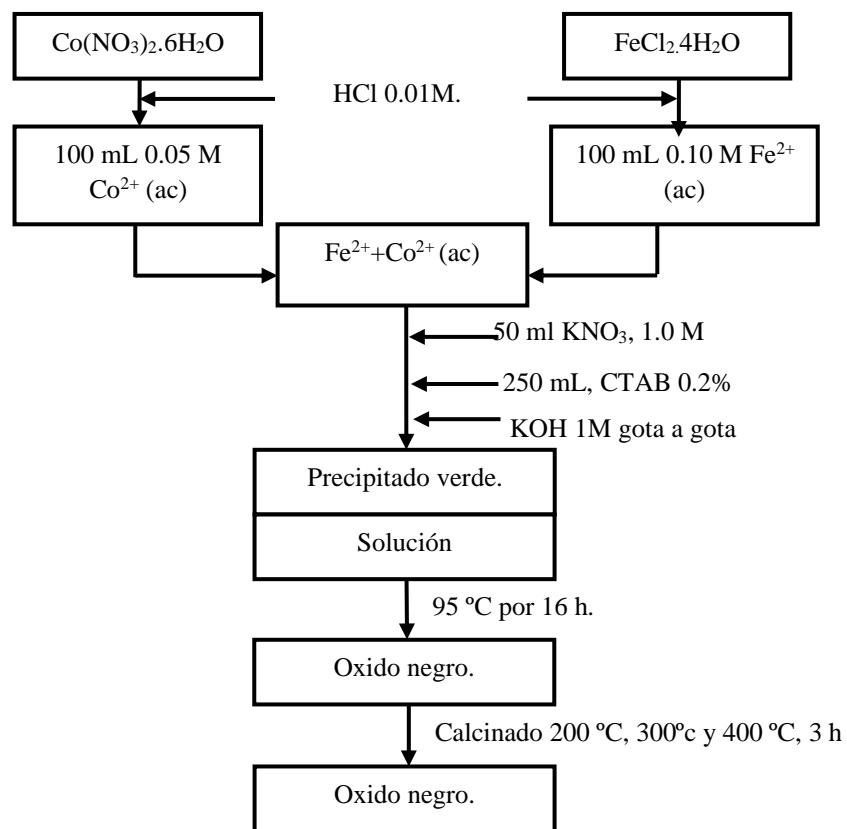


Figura 20: Esquema del método sol-gel por hidrólisis forzada para la síntesis de ferrita de cobalto.

3.2 Síntesis de nanocompuestos de $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$

Para la síntesis de dióxido de titanio con ferrita de cobalto, se usó isopropóxido de titanio. El proceso de fue como sigue:

1. Se colocó una mezcla de 0.1g de ferritas en alcohol isopropílico (IPA) o Etanol (EtOH) dentro de un recipiente sometido a vibración ultrasónica por 15 min.
2. Seguidamente, se agregó 4 ml de isopropóxido de titanio y se la sometió a agitación magnética; las proporciones usadas se muestran en la Tabla 4.
3. Después se agregó 15ml de NH_3 a la mezcla, gota a gota, con una pipeta. Se subió la temperatura hasta 150°C y se la mantuvo en agitación por 2 min.
4. Luego, la mezcla resultante se colocó en una estufa a 75°C por 2.5h.

5.Finalmente, la muestra se calcinó 350°C por 2.5h. Un esquema del método se muestra en la Figura 22.

Tabla 4: Proporciones de los reactivos usados para la síntesis del nanocompuesto CoFe₂O₄/TiO₂ (Alcohol isopropílico)

Muestra	CF	CF0.02/Ti0.5/A2.5	CF0.1/Ti2/A5	CF0.1/Ti3/A7	CF0.1/Ti2/A7	CF0.04/Ti1.5/A7
CoFe ₂ O ₄ (g)	0.5	0.02	0.1	0.1	0.1	0.04
Isopropóxido de Titanio (ml)	-	0.5	2	3	2	1.5
NH ₃ (ml)	-	2.5	5	7	7	6
Solvente	-	IPA	IPA	IPA	IPA	IPA

Tabla 5: Proporciones de los reactivos usados para la síntesis del nanocompuesto CoFe₂O₄/TiO₂ (isopropanol)

Muestra	CF	CF0.1/Ti2/A5	CF0.1/Ti3/A7	CF0.1/Ti2/A7
CoFe ₂ O ₄ (g)	0.5	0.1	0.1	0.1
Isopropóxido de Titanio (ml)	-	2	3	2
NH ₃ (ml)	-	5	7	7
Solvente	-	Etanol	Etanol	Etanol

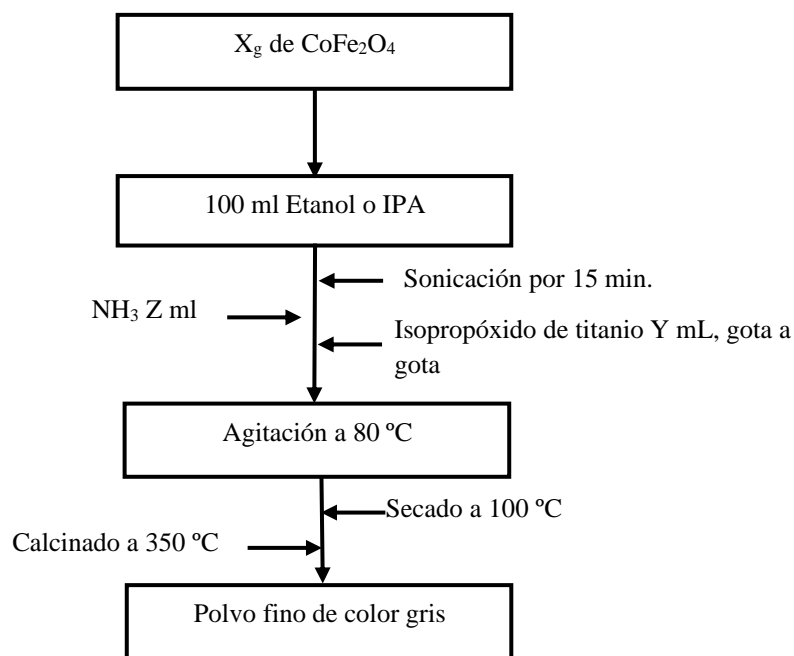


Figura 21: Esquema del método para obtener Nanocompuestos de CoFe₂O₄/TiO₂ usando isopropóxido de titanio.

3.3. Caracterización de las muestras.

Las muestras fueron caracterizadas mediante difracción de rayos X, usando un equipo marca Bruker modelo d8 advance, la microscopía electrónica de barrido por emisión de campo fue realizada con la ayuda del Doctor Roberto Candal en la universidad de Buenos Aires (UBA) usando un equipo marca Hitachi modelo Regulus 8230, la microscopía electrónica de barrido fue realizada en el centro de material avanzados (CEMAT-UNI) usando un microscopio electrónico de barrido de la marca ZEISS modelo Supra40. Los análisis de microscopía electrónica de transmisión fueron realizados en el laboratorio de microscopía de la universidad nacional autónoma de México (UNAM) en un equipo marca JEM2010 modelo FEG. Los análisis de adsorción de gases y propiedades superficiales de los sólidos fueron realizados en el laboratorio de catálisis y materiales nanoestructurados (LABINFIS-UNI) con un equipo marca MICROMERICS modelo Gemini VII 2390. Las mediciones de absorción atómica fueron realizadas en el laboratorio de absorción atómica de la facultad de minas (UNI) en un equipo marca Shimadzu modelo AA-6701FS, las mediciones de magnetometría

de muestra vibrante fueron realizadas en el laboratorio de materiales Nanoestructurados de la facultad de ciencias (UNI).

3.4. Medición del punto de carga cero para los nanocompuestos (PCZ)

Para realizar la medición del punto de carga cero (PCZ por sus siglas en inglés) se colocó 0.1g de material en 500 mL de agua ultrapura y se sónico durante hora y media, luego se dejó reposar durante 24 horas, el sobrenadante coloidal se colocó en 5 vasos de 50 mL y se llevó a pH 2, 4, 6, 8 y 10 respectivamente, agregando las disoluciones de NaOH y HCl con un gotero, ambas disoluciones tenían una concentración de 0.1N. La medición fue realizada en un equipo marca Brookhaven 90 plus en celdas transparentes de plástico realizando 3 mediciones.

3.5. Medición del área superficial por el modelo BET

Estos análisis fueron realizados en un equipo Micromeritics GEMINI-VII, utilizando nitrógeno como gas de adsorción; previo a la medición, los compuestos fueron desgasificados en una corriente de helio a 250 °C durante 2h. Luego las muestras fueron medidas durante 6 horas. Los resultados obtenidos fueron de área superficial y tamaño de poro.

3.6. Obtención de los espectros de FTIR

Para obtener los espectros de FTIR, las muestras fueron medidas en un equipo marca Thermo Scientific, modelo Nicolet iS10. Se usó 0.1 g de las muestras sin ningún tratamiento adicional barriendo desde 400 cm^{-1} - 4000 cm^{-1} con un espaciado de 0.482 cm^{-1} .

3.7. Pruebas de desinfección fotocatalítica con bacterias

Los estudios de desinfección fotocatalítica fueron realizados con una lámpara de marca OSRAM Ultravitalux, de 300 W manteniendo una irradiancia de 30 W/m^2 en la solución de bacterias con fotocatalizador. Para la preparación de dicha solución, se usó *Escherichia coli* ATCC 25922 como modelo de contaminante microbiológico. Para ello se preparó una solución acuosa de caldo de cultivo en agitación con volumen inicial de 50 ml. 1 ml de bacterias fueron colocadas en un 1 litro de agua bidestilada, teniendo una concentración de 10^7 unidades formadoras de colonia/ml. Se usó 0.1 g del fotocatalizador en un volumen de agua con bacterias de 100 ml. Durante los ensayos, se tomó una muestra de 1 ml, la cual fue

filtrada, usando nitrato de celulosa como filtro, con un diámetro de poro de 0.45 μm . Para finalizar el papel filtro se colocó en placas petri con medio de cultivo y fueron incubadas durante la noche. Luego se procedió a realizar el conteo de las unidades formadoras de colonia. La irradiación fue medida usando un equipo marca Sper Scientific modelo 850009

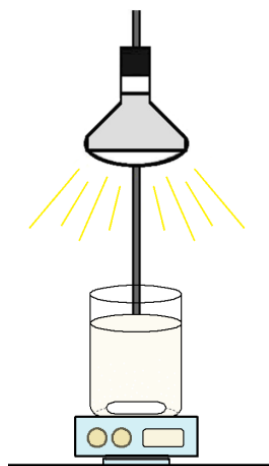


Figura 22: Sistema de fotocatalisis con bacterias.

Asimismo, se realizó pruebas fotocatalíticas en un mini-reactor y un reactor presentados en las Fig. 24 (A-G). Ambos reactores se basaron en un colector parabólico compuesto (CPC). El mini-reactor (Fig. 1a) y el reactor (Fig. 1b) se construyó utilizando tubos de vidrio de borosilicato con 200 mm (mini-reactor) y 1500 mm (reactor). El diámetro era de 50 mm, en ambos casos se colocó un tubo de PVC que contenía varios imanes axialmente dentro de los tubos de vidrio de borosilicato, tal configuración se usó para soportar las ferritas y se dejó en contacto con el agua. El agua para los ensayos fue agua doble destilada inoculada con la cepa ATCC 2292 de *Escherichia coli*. La lámpara ultravioleta OSRAM se usó para el mini reactor que fijó la irradiancia a $30 \text{ W} / \text{m}^2$ y se usó radiación solar para el reactor en un día soleado. La irradiancia se midió utilizando un radiómetro SPER Scientific, modelo 850009. El flujo fue de 0,8 L / min para el minireactor y 20 L/min para el reactor. La concentración de fotocatalizador fue de 1 g / l.

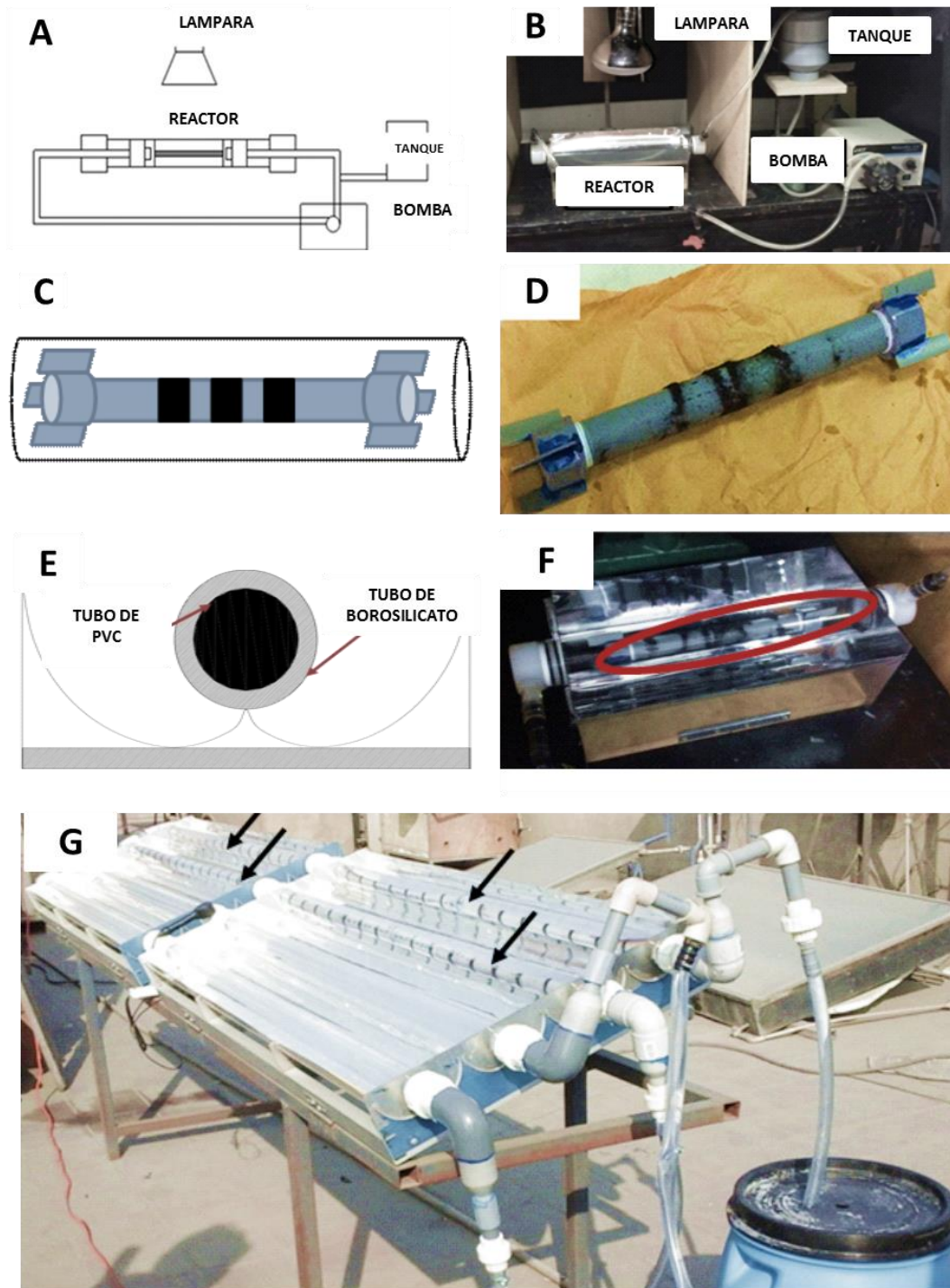


Figura 23: (A) Representación esquemática del reactor escala de laboratorio. (B) Reactor utilizado en el laboratorio. (C) Representación esquemáticas de nanopartículas de CoFe_2O_4 con soporte magnético en el tubo de PVC. (D) Tubo real de PVC real con nanopartículas de ferrita de cobalto. (E) Representación esquemática del tubo interior de PVC. (F) Imagen del

reactor utilizado en la escala de laboratorio que muestra las nanopartículas de ferrita de cobalto soportadas magnéticamente en el tubo axial de PVC. (G) Planta piloto solar durante el proceso de irradiación, las flechas muestran las ferritas de cobalto soportadas en los tubos de PVC.

3.8. Pruebas de degradación de Rodamina.

Para las pruebas de degradación de rodamina con $\text{TiO}_2/\text{CoFe}_2\text{O}_4$, se introdujo 0,5g de estas nanopartículas en 500ml de una solución de 5ppm de rodamina; inmediatamente después, se sometió esta mezcla a una agitación ultrasónica por 12min hasta que se homogenice. Posteriormente, se colocó 25ml de esta mezcla resultante en 9 placas Petri, las cuales fueron expuestas a la luz solar durante el mediodía y cuya distribución de tiempos de exposición es la siguiente: i) Seis de ellas fueron expuestas a luz solar por 7', 14', 21', 28', 35' y 42'. ii) La séptima y octava muestra fueron expuestas a luz solar por 60' y 90' respectivamente. iii) La novena placa Petri se mantuvo en obscuridad por 90' para que sirva para definir la línea base.

3.9. Pruebas de adsorción de As (III) con muestras de ferrita de cobalto

Se realizaron estudios de adsorción de arsénico en su estado de oxidación As(III), para lo cual se preparó una solución madre. Se disolvió 1.32 gramos de trióxido de arsénico, As_2O_3 , en 10 mL de agua destilada que contiene 4 gramos de NaOH, y se diluyó con agua hasta 1000 mL; 1.00 mL = 1 mg de As.

3.9.1 Evolución de la concentración de As (III) con respecto al tiempo con muestras de ferrita de cobalto

También se realizaron estudios sobre la adsorción de As (III) por parte de las ferritas de cobalto con respecto al tiempo, para lo cual se dispersaron 0.1 g de ferrita de cobalto en 50 ml de 100 ppm de As (III), este proceso se realizó 8 veces. Las 8 muestras fueron colocadas en un sonicador y se programó por 4 horas, con el fin de estudiar la evolución de As (III) en el comportamiento cada media hora, se retiraba una muestra, dicha muestra se centrifugó retirándose el sólido, y se midió la cantidad de As (III) en el sobrenadante mediante la técnica de absorción atómica. Este método fue realizado para cada una de las ferritas (sin calcinar, y

calcinadas a 200 °C, 300 °C y 400 °C). Un esquema del procedimiento se muestra en la Figura 26.

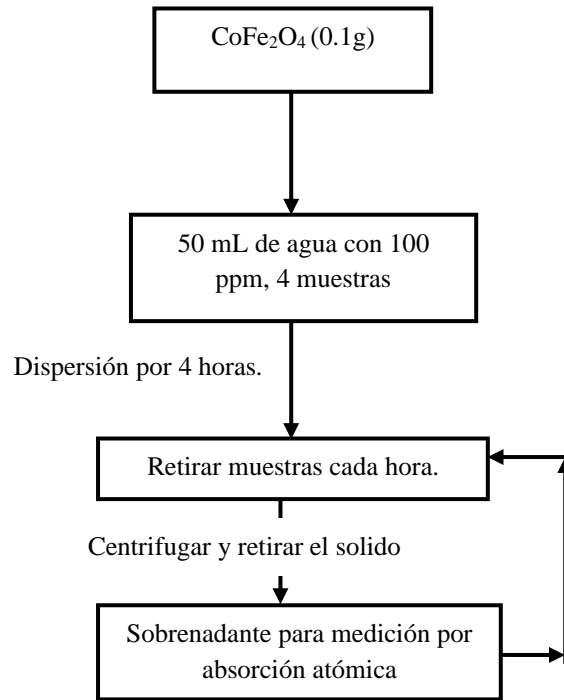


Figura 24: Esquema del método para los estudios de evolución de adsorción de As (III) con respecto al tiempo.

3.10. Pruebas de adsorción de As (III) con las muestras de compuestos de ferrita de cobalto con titanio

3.10.1 Evolución de la concentración de As (III) con respecto al tiempo

Se realizaron estudios sobre la adsorción de As (III) por parte de los compuestos de ferritas de cobalto con dióxido de titanio con respecto al tiempo, para lo cual se dispersaron 0.1 g del compuesto en 50 ml a 100 ppm de As (III), para cada una de las muestras detalladas en el apartado 3.2, luego después de cada 60 minutos se tomaba una muestra se filtraba y se procedía a medir la concentración de As (III) presente mediante la técnica de espectrometría de absorción atómica en el laboratorio de la Facultad de ingeniería de minas y metalúrgica de la UNI.

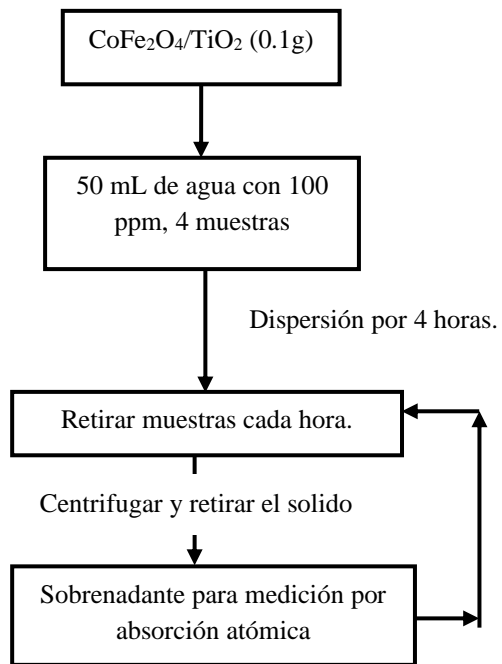


Figura 25: Esquema del método para los estudios de evolución de adsorción de As (III con respecto al tiempo).

CAPITULO IV

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1 Nanopartículas de CoFe_2O_4

4.1.1 Nanopartículas de CoFe_2O_4 obtenidas por el método de hidrólisis forzada

Luego de la síntesis, se obtuvieron polvos de color negro que respondían a la acción de un campo magnético externo, la apariencia de estos polvos se puede apreciar en la Figura 28.

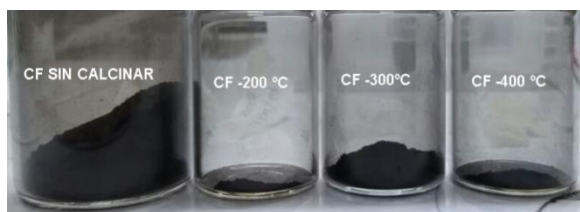


Figura 26: Apariencia de los polvos de ferrita de cobalto obtenidos por el método sol-gel

La Figura 27 muestra los difractogramas de las nanopartículas, en ella se observa los picos de difracción característicos a la formación de ferrita de cobalto con una estructura tipo espinela inversa. Los picos de difracción corresponden a los reportados en la base de datos JCPDS Card No. 22-1086 (Sajjia et al., 2014). Los tamaños medios de cristalitos fueron calculados a partir del pico máximo correspondiente al plano de difracción (311), usando la ecuación de Scherrer $D = 0.9\lambda/\beta\cos\theta$, donde λ es la longitud de onda de la radiación (0.154 Å), 2θ es el ángulo de difracción para el pico y β es el ancho total a la mitad del pico. El patrón de DRX de la ferrita de cobalto exhibe 8 picos situados entre $2\theta = 15^\circ$ y $2\theta = 70^\circ$ de la siguiente manera: 18. 29°, 30.09°, 35. 44°, 37.06°, 43.06°, 53. 45°, 56. 98°, 62. 59° correspondiente a los siguientes índices de Miller: (111), (220), (311), (222), (400), (422), (511), (440), respectivamente. Los resultados de difracción de rayos X, para la muestra sin calcinar y calcinadas, se observan picos característicos a la ferrita de cobalto, con un pico máximo correspondiente al plano de difracción (311). Además, el tamaño de cristalito estimado usando la fórmula de Debye- Scherrer varió de 27 nm -33 nm. El aumento en el tamaño de cristalito, podría estar asociado al proceso de calcinación realizado en las muestras. Hay reportes que indican que este incremento se debe a que muchos cristalitos en la vecindad se fusionan para incrementar el tamaño por unión de sus superficies en un

fenómeno denominado coalescencia (Maaz et al., 2007). Se ha correlacionado el patrón obtenido con resultados publicados para cada uno de ellos, y se ha encontrado las siguientes distancias interplanares con el software *PowderX*, además se ha comparado con resultados publicados, como se muestran en la Tabla 6.

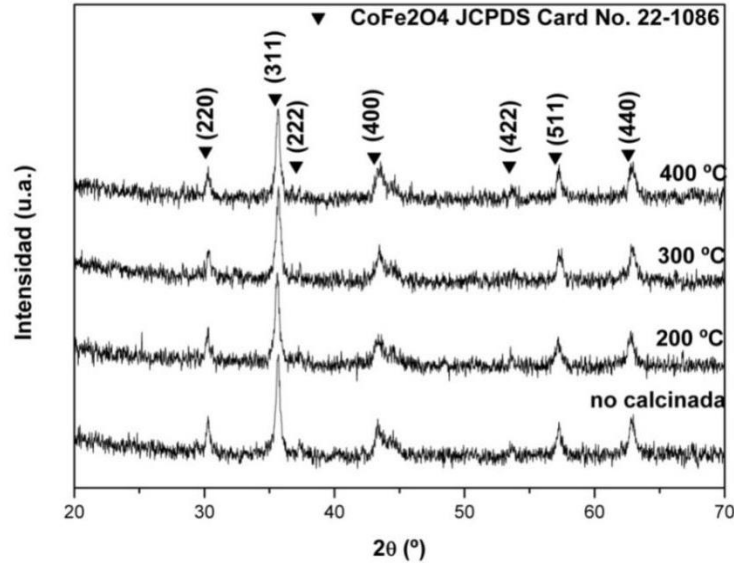


Figura 27: Patrones de difracción de rayos x para las muestras de ferrita de cobalto sin calcinar y calcinadas a 200°C, 300 °C y 400 °C.

Tabla 6: Distancias interplanares para el patrón de difracción mostrado y su comparación con resultados de la literatura científica (Bensebaa et al., 2004)

Descripción	Valor Obtenido (Å)	Valor publicado [10] (Å)	Error experimental (%)
[220]	2.952	2.986	1.14
[311]	2.518	2.531	0.51
[400]	2.088	2.080	0.36
[422]	1.704	1.716	0.7
[511]	1.607	1.625	1.11
[440]	1.476	1.487	0.74

La Figura 28 muestra las imágenes de MEB-EC; éstas muestran aglomerados de partículas esféricas para todas las muestras, esta morfología cambia a medida que aumentamos la temperatura de calcinación, obteniéndose partículas más irregulares. Se ha observado un aumento del tamaño de partícula debido a la calcinación de las muestras, obteniéndose diámetros promedio de partícula alrededor de 36nm-106 nm. Se ha reportado que el efecto de la temperatura en el crecimiento de la partícula tiene una relación directa, esto debería de estar relacionado a la formación de aglomerados de partículas los cuales se han fundido unas con otras. A altas temperaturas, cuando las partículas entran en contacto unas con otras, algunas de ellas crecen, mientras que otras disminuyen en tamaño y desaparecen como consecuencia de los procesos de madurado propiciados por el aumento de la temperatura (Maaz et al., 2007).

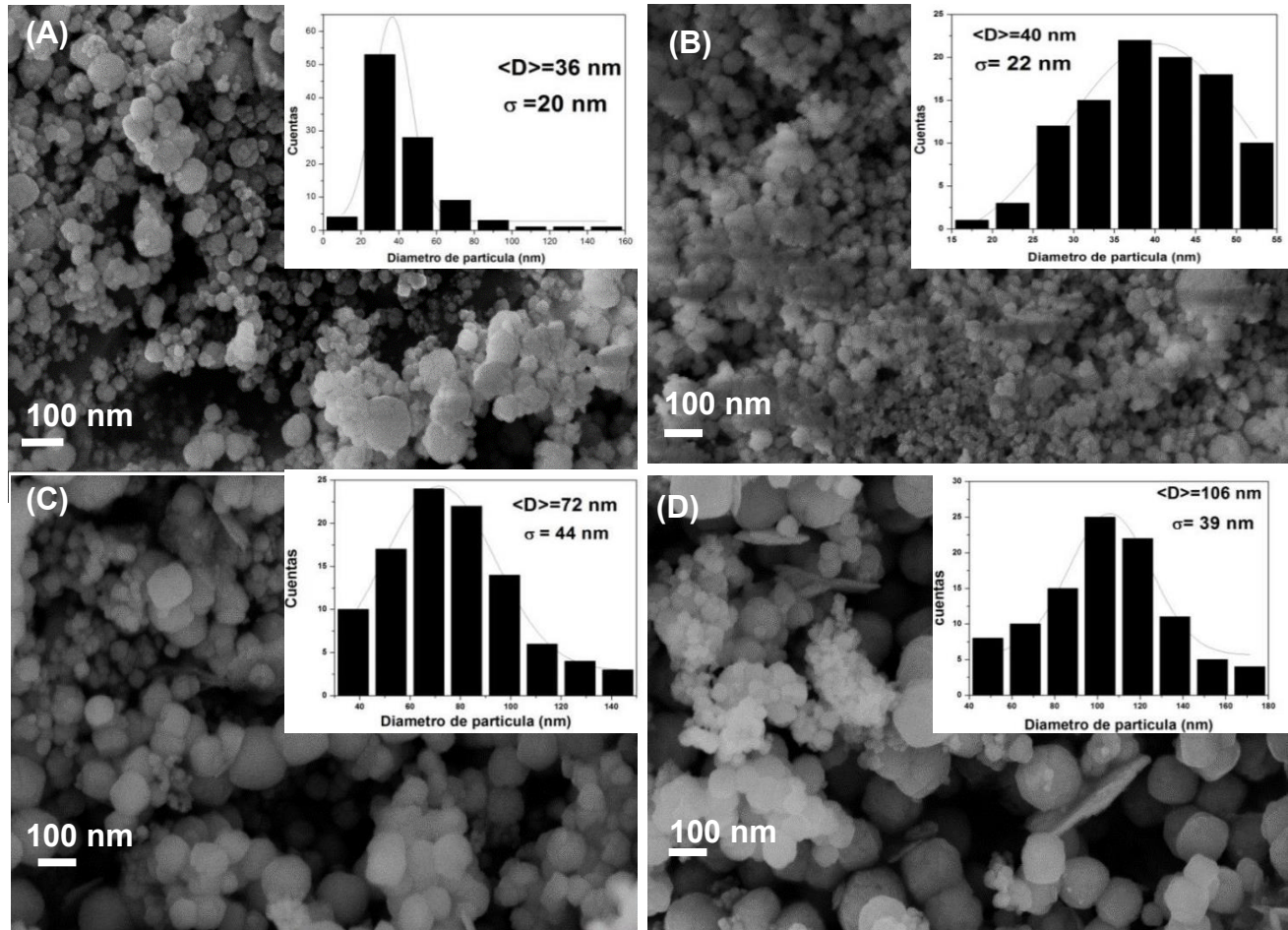


Figura 28: Imágenes de microscopía electrónica por emisión de campo para las muestras de ferrita de cobalto no calcinada(A), calcinada a 200 °C (B), 300 °C (C) y 400 °C (D). Magnificación 200 KX.

La fig. 29A muestra las imágenes de microscopía electrónica de transmisión de las nanopartículas de CoFe_2O_4 , se observan partículas cuasi esféricas con tamaños variables, además de morfologías cuasi cúbicas. Esto se debe a que, a tamaños manométricos pequeños, las partículas tienden a ser facetadas (poliédricas) y no esféricas. Las distancias interplanares se muestran en la Figura 4.4.B; estas distancias corresponden a los índices de Miller (311) y (220) correspondientes a las distancias interplanares 0.32 nm y 0.27 nm. Estas distancias interplanares son las más representativas debido a que en los difractogramas mostrados se corresponden a los picos más intensos.

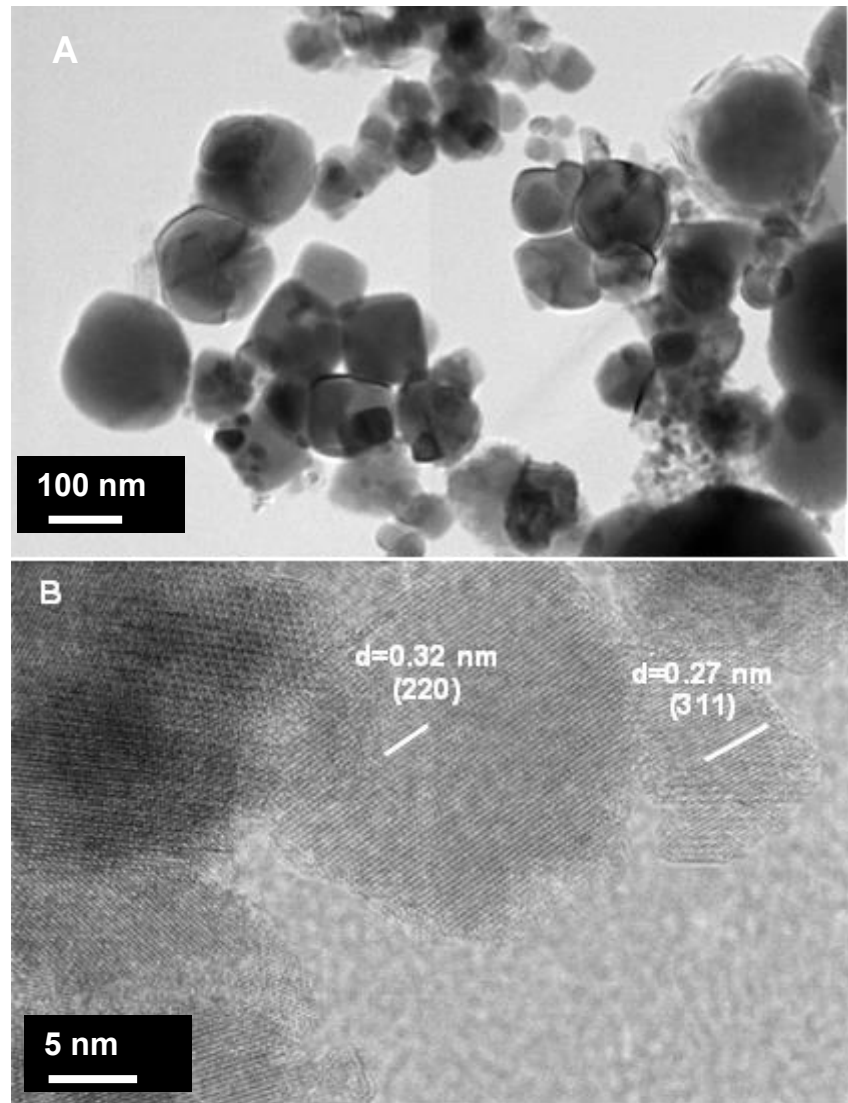


Figura 29: (A) TEM y (B) HRTEM para las muestras de CoFe_2O_4 sin calcinar

La figura 30 muestra los espectros por infrarrojo para las ferritas de cobalto obtenidas, se muestra la banda de absorción a 598 cm^{-1} la cual está asociada a las vibraciones del enlace Fe-O-Fe en la estructura tetraédrica. También se muestran bandas asociadas a la presencia del surfactante CTAB, bandas en 2820 cm^{-1} y 2848 cm^{-1} , producto del enlace C-H, estas bandas van desapareciendo conforme la temperatura debido a la calcinación de la materia orgánica que produce el desprendimiento de CO_2 . También se presentan bandas características entre 1500 cm^{-1} y 600 cm^{-1} , la banda presente en 1369 cm^{-1} puede estar asociada a la presencia del radical CH_3 , asociada a los grupos metileno. Otra banda se encuentra en 821 cm^{-1} , asociado al enlace C-C por lo tanto se concluye que el surfactante no pudo ser totalmente eliminado del material, Por otro lado, la banda ancha en la zona entre 3300 y 3700 disminuye conforme aumenta la temperatura de calcinación, debido a la liberación de moléculas de agua producto de la deshidratación de los grupos terminales -OH presentes en la muestra no calcinada y las aguas adsorbidas.

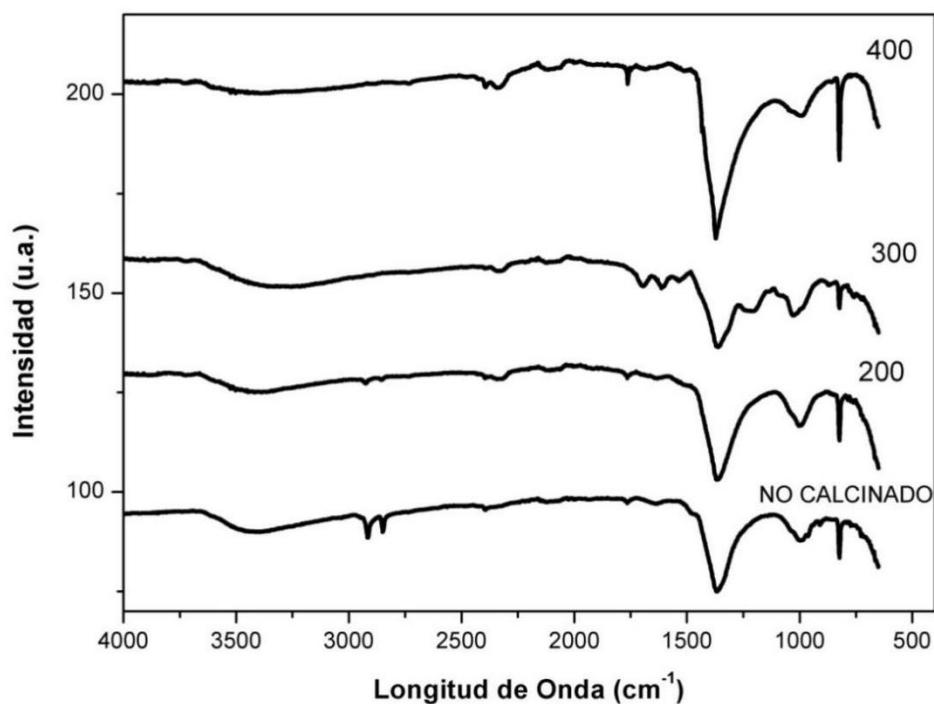


Figura 30: Imágenes de espectroscopía por infrarrojo para las muestras no calcinada, calcinada a 200 °C , 300 °C y 400 °C .

La figura 31 muestra las isotermas de adsorción de nitrógeno (N_2) a 77 K para las nanopartículas de ferrita de cobalto sin calcinar y calcinadas a 200 °C , 300 °C y 400 °C . Para la muestra sin calcinar la curva corresponde a una isoterma tipo IV, correspondiente a un

material microporoso según clasificación IUPAC (Zheng et al., 2012). Para la muestra calcinada a 200 °C, se observa una isoterma tipo II, con una curva de histéresis tipo H3, que es característico de polvos meso porosos. En el caso de la muestra calcinada 300 °C se observa un comportamiento similar, sin embargo, hay una menor adsorción-desorción del adsorbato, esto podría estar relacionado a que el volumen total de poro es menor al de la muestra anterior debido a procesos de sinterización característicos de los tratamientos térmicos. En el caso de la muestra calcinada a 400 °C, también presenta una isoterma tipo II, sin embargo, no presenta un ciclo de histéresis apreciable, es este caso es posible que los poros estén disminuyendo en tamaño y en cantidad.

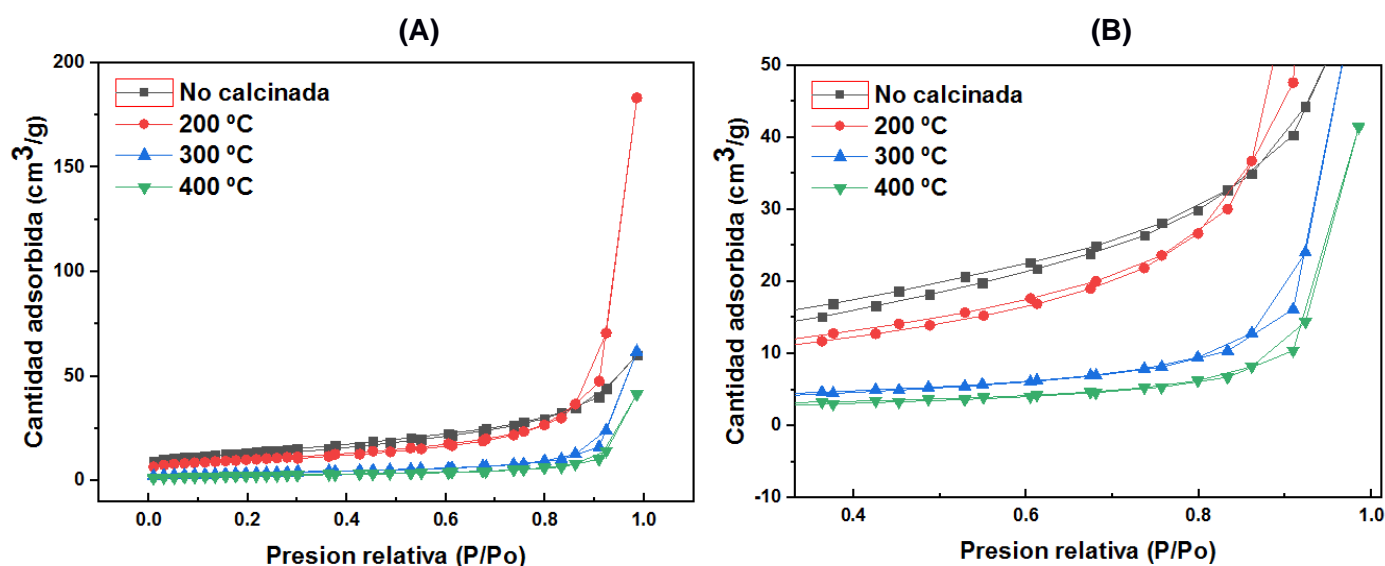


Figura 31: Isothermas de absorción de N₂ de las nanopartículas de ferrita de cobalto sin calcinar y calcinadas a temperaturas de 200 °C, 300 °C y 400 °C (A). La figura (B) muestra un zoom a la figura (A).

La tabla 7 muestra los resultados de tamaño de cristalito obtenido por DRX, tamaño de partícula obtenido por MEB-EC, área superficial y tamaño de partícula obtenido por el método de caracterización de adsorción de usando el modelo BET, usando la expresión $D = 6000/S_{BET} \cdot \rho$ (Sathishkumar et al., 2013) donde el factor de 6000 corresponde al factor de forma para partículas con morfología esférica, S_{BET} es el área superficial y ρ la densidad del material 5.26 g/cm³ (Kurian et al., 2015) La mayor área superficial obtenida fue de 45 m²/g, correspondiente a la muestra tal como fue sintetizada, esto podría estar asociado al tamaño de la partícula, conforme la temperatura de calcinación aumenta, el tamaño de la partícula

disminuye y el área superficial disminuye, esto ya ha sido reportado por otros autores (G. Zhang et al., 2009). La estimación del tamaño de partícula usando los resultados obtenidos por BET, varían de 24 nm-127 nm y los tamaños estimados por MEB-EC, varían de 36 nm-106 nm, esta diferencia podría asociarse a que la ecuación para estimar el tamaño mediante los resultados por BET considera a todas las partículas con morfología esférica. Sin embargo, las imágenes de MEB-EC muestran morfologías cuasi-esféricas o irregulares. Pero cabe resaltar que ambas técnicas dan resultados que son del orden de magnitud, reforzando que ambas técnicas nos dan información relevante del sistema.

Tabla 7: Tamaño de cristalito obtenidos por DRX y de partícula obtenidos por MEB-EC y por caracterización por adsorción de gases usando el modelo BET.

Temperatura (°C)	Tamaño de cristalito por DRX (nm)	Tamaño de partícula por MEB-EC (nm)	Área Superficial (m²/g)	Tamaño de partícula por el modelo BET(nm)
No calcinada	27	36	45	24
200	28	40	36	31
300	30	72	13	88
400	33	106	9	127

La figura 32 muestra la desinfección fotocatalítica de bacterias usando nanopartículas de ferrita de cobalto como fotocatalizador, estando las muestras en suspensión y agitación durante las pruebas. La concentración inicial de bacterias fue de 2×10^7 UFC/100 ml. Se puede apreciar que la eliminación de bacterias debido solo a la agitación en oscuridad es alrededor de un solo orden de magnitud, y se mantiene aproximadamente como constante, esto garantiza la viabilidad de la cepa *Escherichia Coli* para este estudio. En el caso de la fotólisis, se observa que hay una eliminación de dos órdenes de magnitud debida principalmente al efecto bactericida de la lámpara y el estrés mecánico por la agitación, esto ya ha sido reportado por otros investigadores (Z. Zhang et al., 2016). En el caso de la desinfección fotocatalítica para la muestra calcinada a 400 °C ésta presentó una eliminación hasta de 3 órdenes de magnitud, posiblemente asociado al efecto de la luz sobre el

fotocatalizador. Hay reportes que mencionan el efecto fotocatalítico de las ferritas de cobalto, y que pueden producir un par electrón-hueco cuando la luz visible incide en ellas. Tanto el electrón como el hueco pueden difundirse del volumen de las nanopartículas hacia la superficie de la misma, reaccionando con el medio que la rodea, en este caso agua. Los huecos pueden reaccionar con el agua produciendo radicales hidroxilos y los electrones pueden reaccionar con el oxígeno molecular para formar radicales superóxidos e hidroperóxido. Estas especies reaccionan con la bacteria produciendo una descomposición parcial de la membrana cambiando su permeabilidad o destruyéndola. Es por ello que las bacterias son inactivadas como una consecuencia del ataque continuo de los radicales sobre la membrana (Sanpo, Berndt, et al., 2013). Un parámetro importante en la fotocatalisis es el área superficial. Hay reportes que indican una relación lineal entre la actividad fotocatalítica y el área superficial del fotocatalizador (Amano et al., 2010), esto podría explicar, en la figura 4, la casi superposición de la curva de desinfección fotocatalítica de la muestra calcinada a 300 °C (con un área superficial de 13 m²/g) y para la muestra calcinada a 400°C (con un área superficial de 8 m²/g). Finalmente, para la muestra calcinada a 200 °C y la muestra sin calcinar se observa una eliminación hasta de 4 órdenes de magnitud, hecho asociado a sus elevadas áreas superficiales de 36 m²/g y 45 m²/g respectivamente.

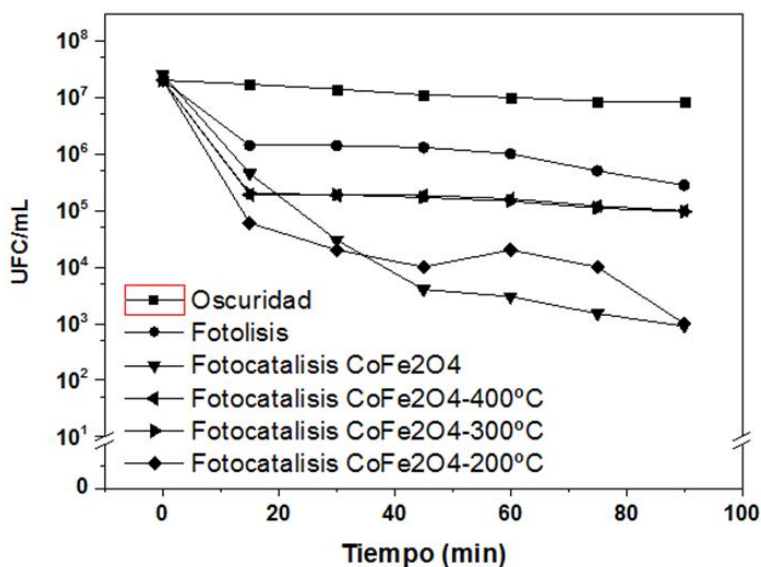


Figura 32: Desinfección fotocatalítica de *Escherichia coli*, usando npsCoFe₂O₄ sin calcinar y calcinadas a 200 °C, 300 °C y 400 °C.

La Figura 33 muestra los resultados de la inactivación bacteriana fotocatalítica con mini-reactor. El objetivo de esta serie de experimentos fue determinar el rendimiento de inactivación bacteriana del mini reactor y la ferrita de cobalto en diversas condiciones: en la oscuridad y el bombeo con y sin ferrita de cobalto; irradiando y bombeando con y sin ferrita de cobalto. Se observó que, en el experimento realizado en la oscuridad y el bombeo sin fotocatalizador, la inactivación bacteriana era de alrededor de 1 orden de magnitud, por otro lado, en el experimento con el fotocatalizador, la inactivación bacteriana era de tres órdenes de magnitud. Cuando el minirreactor se iluminó con una lámpara y sin fotocatalizador, la inactivación bacteriana fue de tres órdenes de magnitud; finalmente, con el fotocatalizador, la inactivación bacteriana fue total.

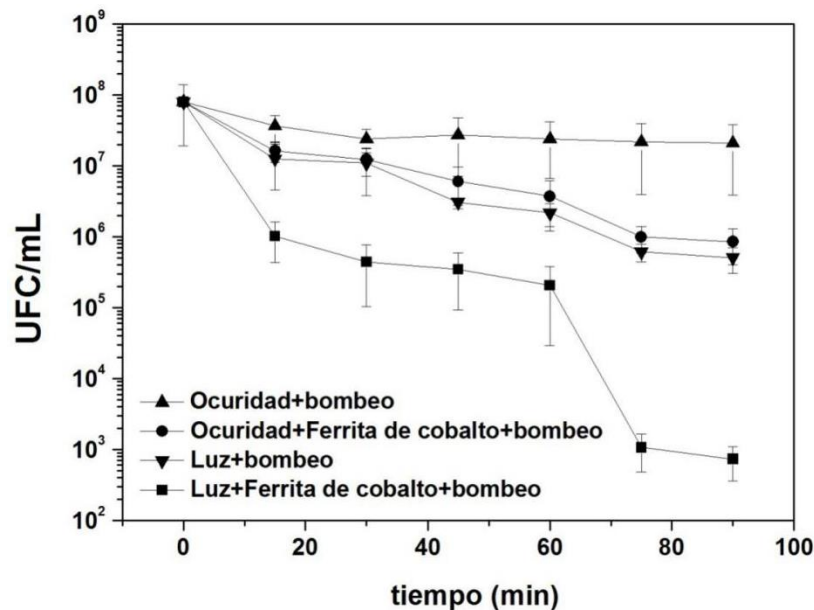


Figura 33: Inactivación de *Escherichia coli* utilizando ferrita de cobalto sin calcinar y un mini reactor escala laboratorio

La Figura 34 muestra la radiación solar durante la realización de las pruebas de actividad fotocatalítica del reactor de la planta piloto en un día nublado típico en Lima con el experimento comparativo entre fotólisis (experimento llevado a cabo con luz solar sin ferrita de cobalto) y fotocátalisis (con luz solar y nanopartículas de ferrita cobalto). La concentración final de *E. coli* cae a $1.2 \times 10^5 \pm 6.5 \times 10^4$ UFC/ mL para la fotólisis y $1.1 \times 10^4 \pm 9.6 \times 10^3$ UFC / mL para la fotocátalisis, confirmando la actividad biocida de nanopartículas de ferrita de cobalto.

Los datos a escala piloto y del reactor de la planta piloto se ajustaron utilizando la ecuación de la cinética de primer orden (Malato et al., 2007). La cantidad relativa de Escherichia coli que queda en la solución de prueba (N / N_0) decae exponencialmente en función del factor "k" (constante cinética de primer orden), según:

$$\log\left(\frac{N}{N_0}\right) = -kt$$

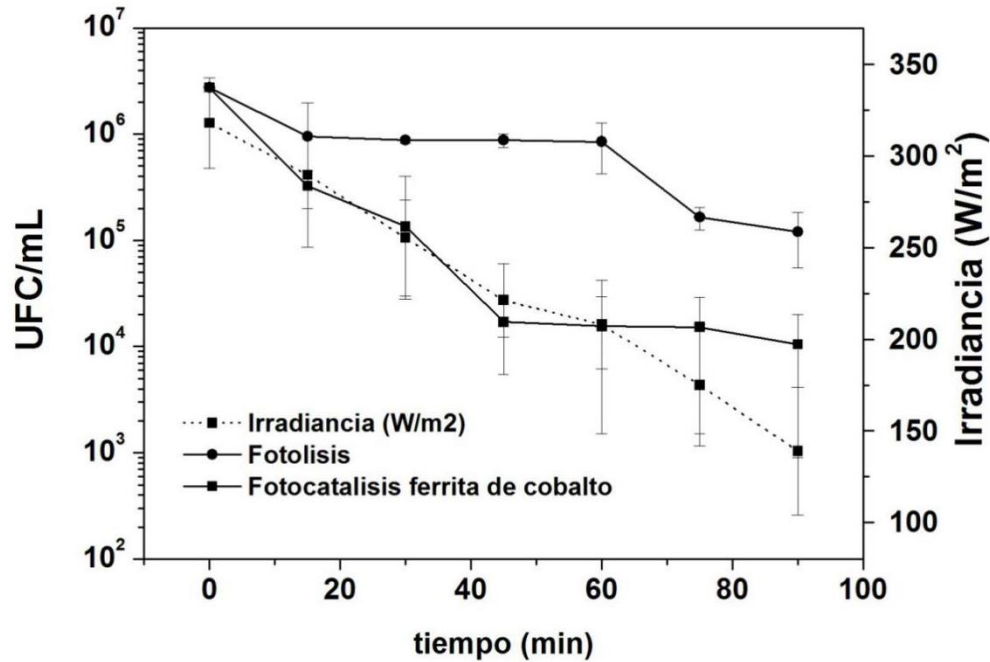


Figura 34: Inactivación de Escherichia coli utilizando un reactor escala planta piloto

Tabla 8: Valores de k para los datos del reactor escala laboratorio

Experimento	k (min ⁻¹)	R ²
Oscuridad + bombeo	0.012 ± 0.004	0.62
Oscuridad + Ferrita de cobalto + bombeo	0.059 ± 0.004	0.95
Luz + bombeo (fotolisis)	0.054 ± 0.005	0.95
Luz + ferrita de cobalto + bombeo (fotocatálisis)	0.117 ± 0.019	0.86

Tabla 9: Valores de k para los datos del reactor escala planta piloto

Experimento	k (min ⁻¹)	R ²
Fotolisis	0.031 ± 0.006	0.83
Fotocatálisis	0.059 ± 0.011	0.84

La concentración total de hierro en el agua del reactor a escala de laboratorio se muestra en la Figura 35. Según la Organización Mundial de la Salud (OMS), no existen valores de referencia para la concentración de hierro en agua potable (Organización Mundial de la Salud, 2006), pero la Unión Europea establece una cantidad máxima de hierro de 0,2 mg/L. Durante las primeras 4 h de flujo continuo, el dispositivo no libera suficiente hierro para alcanzar la concentración crítica. Como la solubilidad de los iones Fe (III) es demasiado pequeña en agua ultrapura debido al bajo valor de K_{ps} del hidróxido férrico (K_{ps} = 2.5x10⁻³⁹) (Brown T.L et al, 2006), la cantidad de hierro liberado se produce principalmente a partir de partícula ferrita de cobalto y no de Fe (III) disuelto.

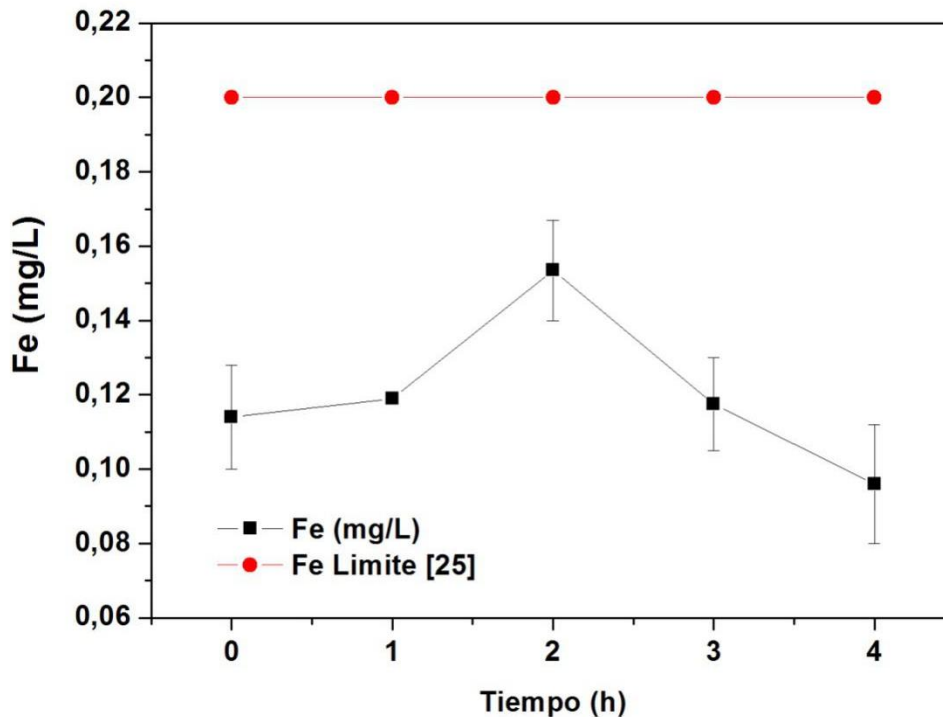


Figura 35: Presencia de hierro y cobalto en agua durante 4 horas de circulación en el reactor escala laboratorio.

La figura 36 muestra los resultados del efecto de contacto en la remoción de As(III) usando la ferrita de cobalto, como se puede apreciar luego de 50 minutos, la muestra sin calcinar presenta una mayor porcentaje de adsorción en comparación de las otras muestras, le sigue la muestra calcinada a 200 °C, 300 °C y 400 °C, esto era de esperarse ya que la primera muestra presenta un área superficial mayor en comparación a las demás y es más reactiva, según el trabajo reportado (Dey et al., 2014) el aumento significativo de adsorción durante los primeros 60 minutos es normalmente asociado al número de sitios activos que tiene el material, conforme pasa el tiempo estos sitios activos van disminuyendo y la adsorción es más lenta debido a efectos laterales y a la disminución de la probabilidad de ser adsorbidos por el (Gonzales Ureña, 2001, “cinética química”, Síntesis), este comportamiento se observa para las muestras sin calcinar y calcinada a 200 °C, y en menor medida para la muestra de 300 °C y 400 °C. El número de sitios activos o superficiales es un parámetro muy importante a tomar en cuenta para los estudios de adsorción de iones mediante óxidos, en la literatura se ha encontrado resultados entre 5-16 sitios/nm² según lo reportado por Regazoni y colaboradores (Regazoni et al 1983) y sirven como un estudio complementario al análisis de adsorción de gases

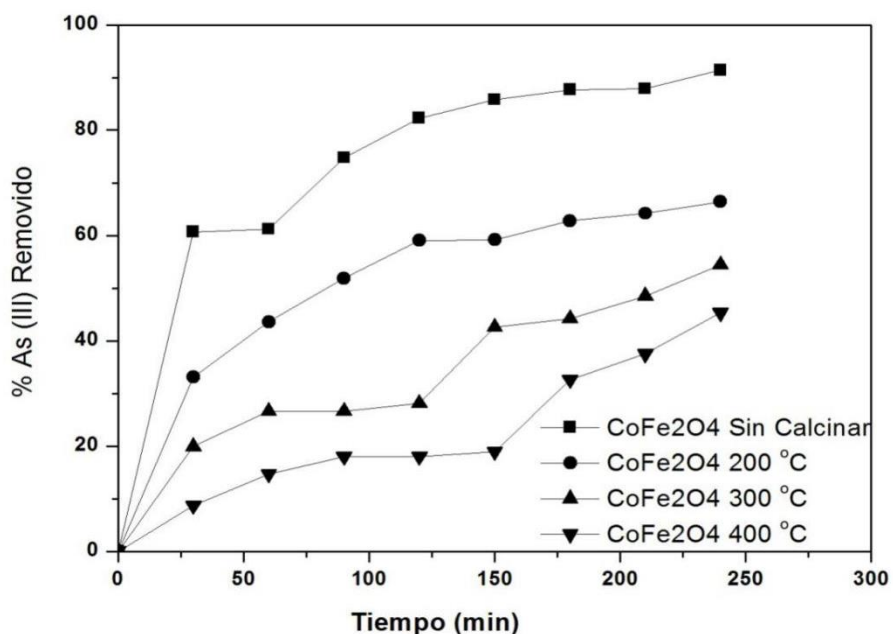


Figura 36: Porcentaje de remoción de As (III) luego de 4 horas en presencia de ferrita de cobalto.

4.2 Nanocompuestos de $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$

4.2.1. Nanocompuestos de $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$.

La Figura 37, muestra los polvos obtenidos, con respecto a los nanocompuestos de $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$, se obtuvieron polvos de color gris, el color de dichos polvos está directamente asociado a la cantidad de isopropóxido de titanio usado para la síntesis. En algunos casos cuando la presencia del isopropóxido era menor, los polvos eran más oscuros y viceversa.

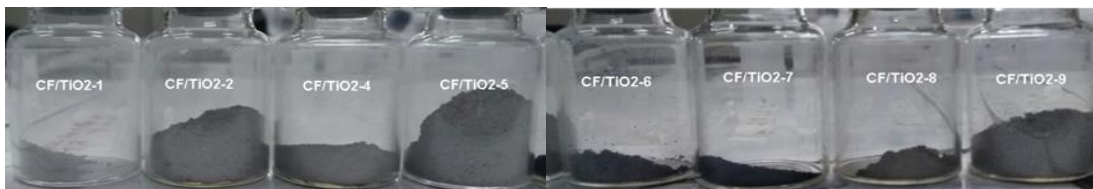


Figura 37: Apariencia de los nanocompuestos de $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$

La Figura 38 muestra los difractogramas de rayos X para las muestras que fueron obtenidas con alcohol isopropílico como solvente. Los picos coinciden con una estructura tipo espinela, con respecto a los picos asociados al TiO_2 , se puede apreciar una fase correspondiente a anatasa, con respecto a los nanocompuestos de CF/TiO_2 , se observa que conforme aumenta la proporción de nanopartículas de TiO_2 , los picos de anatasa y de rutilo aumentan en intensidad, mientras que el pico de las nanopartículas de ferrita de cobalto se apantalla. Los tamaños de cristalito para las muestras sintetizadas con IPA varían de acuerdo a la proporción de cantidad de compuestos usados (Tabla 4.5), se tomó en cuenta el pico máximo de la fase anatasa correspondiente a los índices de Miller (101) para determinarlo usando la ecuación de Debye Scherrer obteniendo valores de entre 10 nm – 14 nm, los tamaños de cristalito para la ferrita de cobalto también fueron obtenidos usando el pico más intenso correspondiente a los índices de Miller (311), los resultados se muestran en la Tabla 10, Estudios de microscopía electrónica por transmisión podrían dar más información acerca de la presencia del TiO_2 en el nanocompuesto, los cuales serán comentados más adelante.

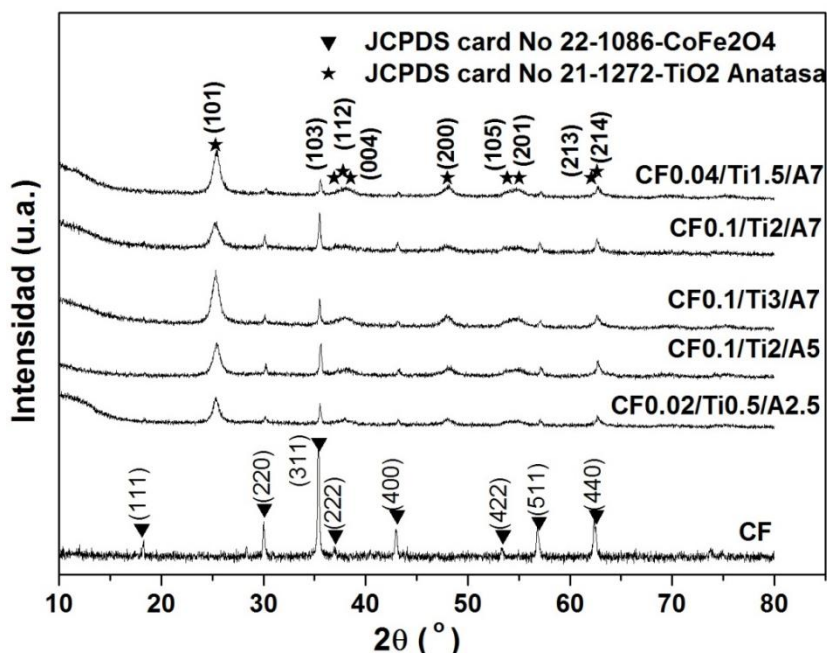


Figura 38: Difractogramas para los nanocompuestos de TiO₂/CoFe₂O₄, sintetizados con alcohol isopropílico como solvente (IPA) se muestra también los picos característicos del TiO₂ y CoFe₂O₄

Tabla 7: Tamaño de cristalito para los compuestos sintetizados con IPA

Muestra	Solvente	Tamaño de cristalito por DRX (nm)	Índices de Miller
CF	---	27 (CF)	(311)
CF0.02/Ti0.5/A2.5	IPA	14 (A), 36 (CF)	(101) A, (311) CF
CF0.1/Ti2/A5		12 (A), 35 (CF)	
CF0.1/Ti3/A7		11 (A), 44 (CF)	
CF0.1/Ti2/A7		11 (A), 36 (CF)	
CF0.04/Ti1.5/A7		10 (A), 38 (CF)	

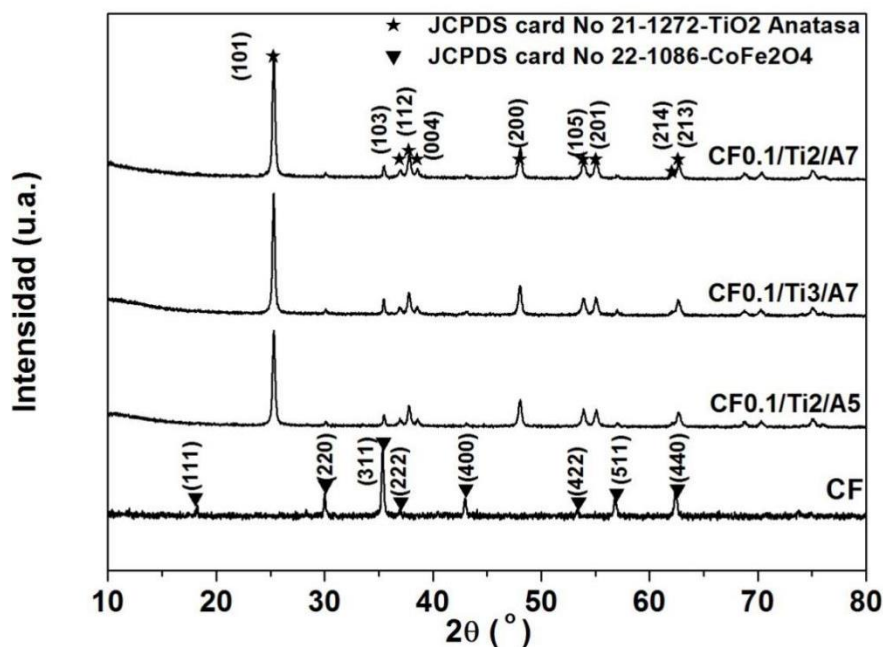


Figura 39: Difractogramas para los nanocompuestos de $\text{TiO}_2/\text{CoFe}_2\text{O}_4$, sintetizados con etanol como solvente se muestra también los picos característicos del TiO_2 y CoFe_2O_4

Tabla 8: Tamaño de cristalito para los compuestos sintetizados con Etanol.

Muestra	Solvente	Tamaño de cristalito por DRX (nm)	Índices de Miller
CF	---	27 (CF)	(311)
CF0.1/Ti2/A5	Etanol	31 (A), 42 (CF)	(101) A,
CF0.1/Ti3/A7		30 (A), 41 (CF)	(311) CF
CF0.1/Ti2/A7		29 (A), 38 (CF)	

Las figuras 40 y 41 muestran imágenes de microscopía electrónica de los compuestos de ferrita de cobalto con TiO_2 sintetizadas con IPA y etanol respectivamente. Para las muestras sintetizadas con IPA se puede apreciar la distribución de tamaños de TiO_2 , los tamaños de partículas fueron menores a 96 nm, ya que las imágenes de microscopía electrónica de barrido solo muestran la superficie de los nanocompuestos solo se puede apreciar las nanopartículas de titanio formadas en la superficie de las partículas de ferrita de cobalto, para descartar esto es necesario realizar un estudio por microscopía electrónica de transmisión, de esa manera

se podría verificar la presencia de compuestos core-shell en los nanocompuestos esta discusión será realizada en los apartados siguientes. Para el caso de las muestras sintetizadas con etanol, éstas presentaron un mayor tamaño de partícula en comparación a las muestras sintetizadas con alcohol isopropílico, hecho asociado a las propiedades como solventes de ambos, sin embargo, en todos los casos los tamaños de partícula y de cristalito son mayores cuando se usó etanol como solvente en comparación a la presencia de alcohol isopropílico, a pesar de que ambos son solventes polares proticos. Sin embargo, las reacciones de intercambio de ligando asociadas cuando se realiza el proceso de síntesis en medio etanólico no se encuentran presentes cuando se realiza la síntesis en medio isopropílico, ya que este alcohol corresponde con el alcóxido presente en el precursor. Por ello, el proceso de nucleación será más rápido en medio isopropílico, conduciendo a una formación muy grande de núcleos y, al consumir rápidamente la concentración de precursores, las partículas crecerán en una menor proporción.

Una de las características principales de las muestras obtenidas es la aglomeración que presentan las nanopartículas de TiO_2 con los diferentes disolventes alcohólicos. Esto ha sido explicado en el trabajo de Farrokhi-rad and Ghorbani los cuales habían medido el potencial zeta de las nanopartículas TiO_2 en diferentes alcoholes (metanol, etanol, isopropanol y butanol) y encontraron que el valor absoluto del potencial zeta disminuye al aumentar el tamaño molecular (longitud de la cadena de carbono) del alcohol. El potencial zeta demostró la variación de la estabilidad de la dispersión de las partículas de TiO_2 en disolventes alcohólicos. Mientras mayor sea el potencial zeta mayor será la repulsión electrostática entre dos partículas primarias vecinas, produciendo una menor frecuencia de colisión entre ellas esto ocasiona una disminución en el tamaño de partículas (Wiranwetchayan et al., 2017). Para nuestro caso las muestras sintetizadas con IPA presentaron un mayor PZC en comparación a las muestras sintetizadas con etanol lo cual explica porque se obtiene un mayor tamaño con uno u otro solvente.

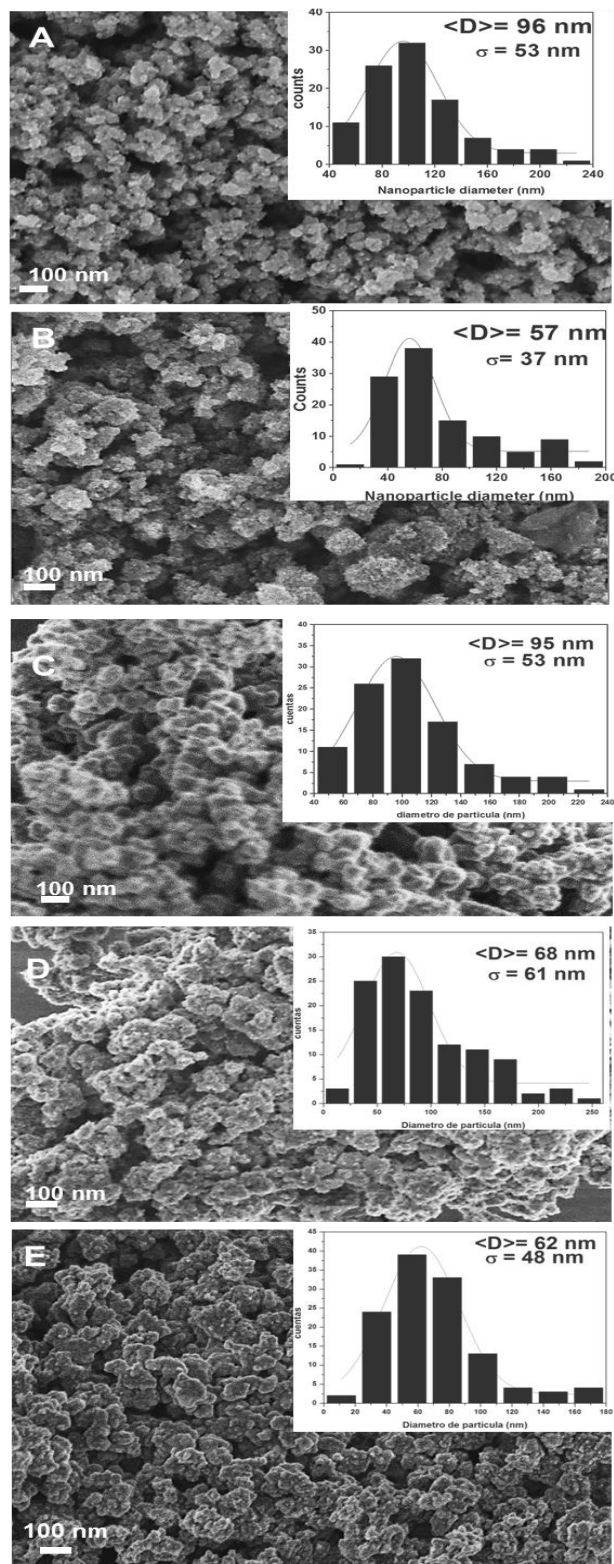


Figura 40: Imagen de microscopía electrónica de barrido para la muestra CF0.02/Ti0.5/A2.5 (A), CF0.1/Ti2/A5 (B), CF0.1/Ti3/A7 (C), CF0.1/Ti2/A7 (D) y CF0.04/Ti1.5/A7 (E) sintetizadas con IPA.

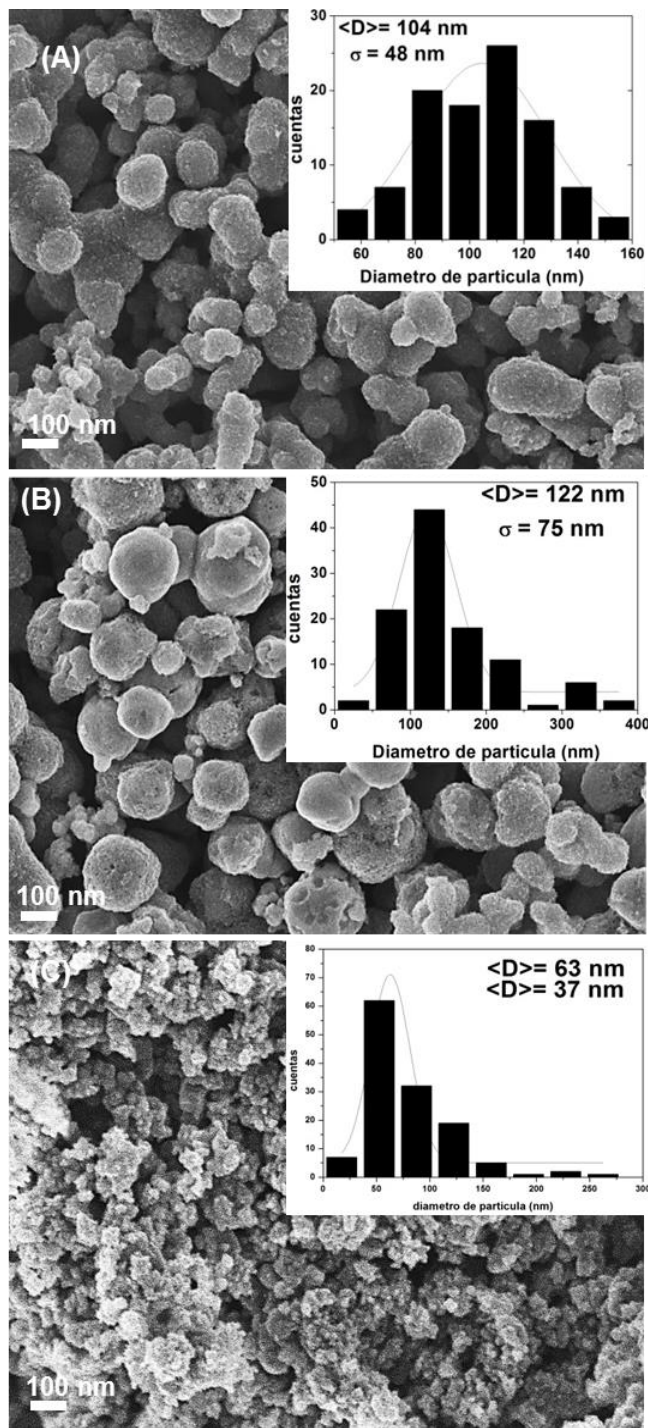


Figura 41: Imagen de microscopía electrónica de barrido para las muestras CF0.1Ti2/A5(A), CF0.1Ti3/A7 (B) y CF0.1/Ti2/A7 (C), sintetizadas con etanol.

Imágenes obtenidas por microscopía electrónica de transmisión permitieron entender el proceso de formación de los compuestos. En la Figura 42 se presentan las imágenes obtenidas de los compuestos sintetizados con alcohol isopropílico. Se pueden apreciar aglomerados con zonas más oscuras, de acuerdo al trabajo desarrollado por Rodríguez et al. (Rodríguez-Rodríguez et al., 2017), que sintetizaron compuestos de $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-TiO}_2$ vía sol-gel, las nanopartículas de ferrita de cobalto deben absorber electrones con más intensidad que el TiO_2 , debido a que el CoFe_2O_4 tiene un número atómico más alto; por lo cual las regiones más oscuras en las imágenes de microscopía electrónica podrían asignarse a la fase de Co-Fe. Esto es recurrente en todas las muestras sintetizadas con IPA. Analizando las imágenes, en las muestras se pueden observar distancias interplanares asociadas a las fases de cada compuesto asociadas a los picos de difracción más intensos (311) para el CoFe_2O_4 y (101) para la fase anatasa obtenida en nuestras muestras. En principio, no hay evidencia de capas uniformes de TiO_2 sobre CoFe_2O_4 sin embargo podemos observar que una de las muestras obtenidas presenta un tipo de recubrimiento producido por el TiO_2 sobre los compuestos de CoFe_2O_4 haciendo de este un compuesto tipo core-shell, esto se puede apreciar en la muestra D, en la cual se aprecia un mejor recubrimiento en comparación con las otras muestras, no hay una relación directa entre las cantidades usadas con un mejor o peor recubrimiento por lo cual no se obtuvo un recubrimiento perfecto. Las imágenes obtenidas por MET para las muestras sintetizadas con etanol se muestran en la Figura 43 se observan distancias interplanares asociadas a los picos de difracción más intensos (311) para el CoFe_2O_4 y (101) para la fase anatasa. De acuerdo a los difractogramas para estas muestras hay una mejor cristalinidad en comparación a las muestras sintetizadas con IPA y esto se corrobora observando las formas bien definidas de las nanopartículas formadas por este método de síntesis. Esto también se corrobora observando los difractogramas. Sobre el recubrimiento de TiO_2 sobre CoFe_2O_4 podemos observar que presenta un mejor recubrimiento sin embargo no se trata de un recubrimiento perfecto y podemos inferir que se tratan de compuestos en donde las partes más oscuras hacen referencia a las presencias de ferritas y las partes más claras refieren a la presencia de TiO_2 . De acuerdo con nuestro método de síntesis las nanopartículas muestran una apariencia aleatoria de mono-cristales de CoFe_2O_4 y TiO_2 , como resultado de la mezcla del precursor de TiO_2 y nanopartículas cristalinas de CoFe_2O_4 , y el posterior tratamiento térmico.

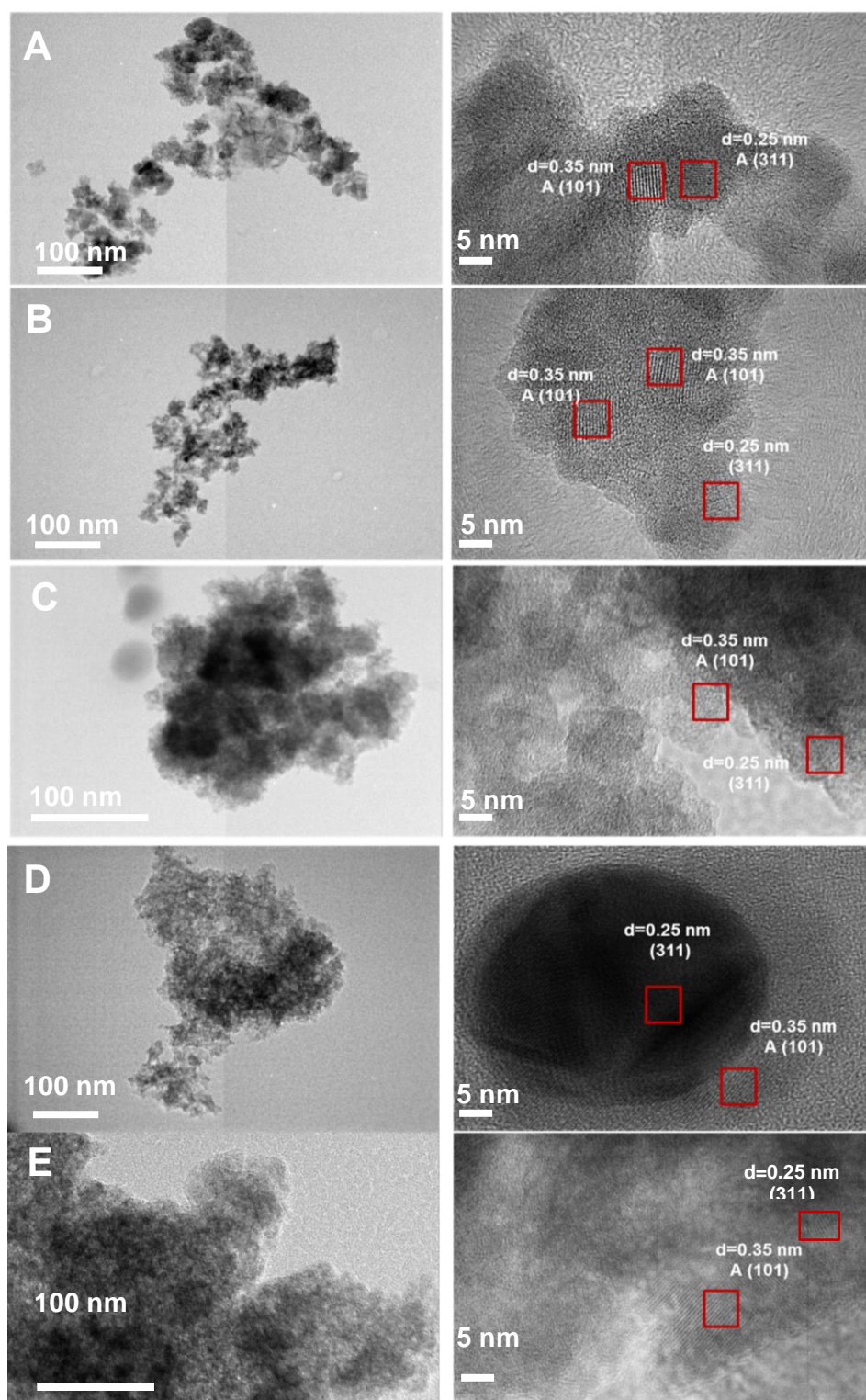


Figura 42: Imagen de microscopía electrónica de transmisión para la muestra CF0.02/Ti0.5/A2.5 (A), CF0.1/Ti2/A5 (B), CF0.1/Ti3/A7 (C), CF0.1/Ti2/A7 (D) y CF0.04/Ti1.5/A7 (E) sintetizadas con IPA.

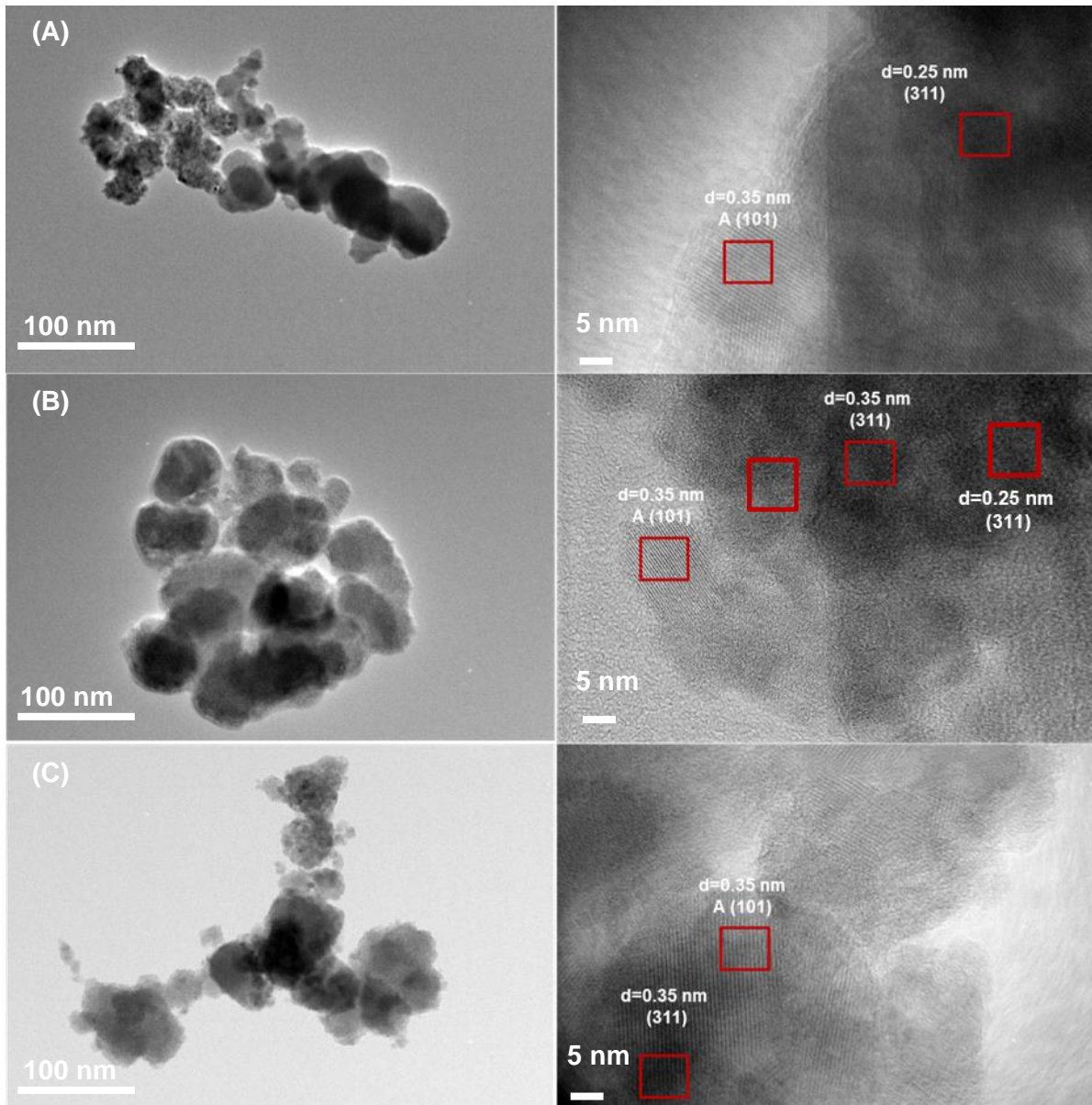


Figura 43: Imagen de microscopía electrónica de barrido para la muestra CF0.1Ti2/A5(A), CF0.1Ti3/A7 (B) y CF0.1/Ti2/A7 (C), sintetizadas con etanol.

Las figuras 44 y 45 muestran las imágenes de espectroscopía por infrarrojo para las muestras sintetizadas con IPA y etanol. En el caso de las muestras de ferrita de cobalto se muestra la banda 572 cm^{-1} propio de la vibración de los enlaces de Fe-O-Fe en los sitios tetraédricos, otra banda se presenta en 1372 cm^{-1} propio del radical metilo CH_3 . También se observa que la banda asociada a las vibraciones -OH disminuye y hasta desaparece para las muestras recubiertas.

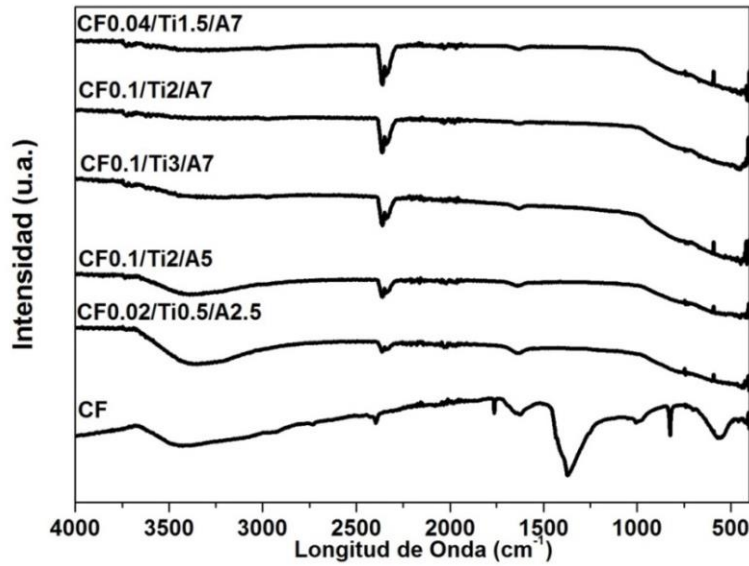


Figura 44: Imágenes de espectroscopía por infrarrojo para las muestras de ferrita de cobalto CF, CF0.02/Ti0.5/A2.5, CF0.1/Ti2/A5, CF0.1/Ti3/A7, CF0.1/Ti2/A7 y CF0.04/Ti1.5/A7 sintetizadas con IPA

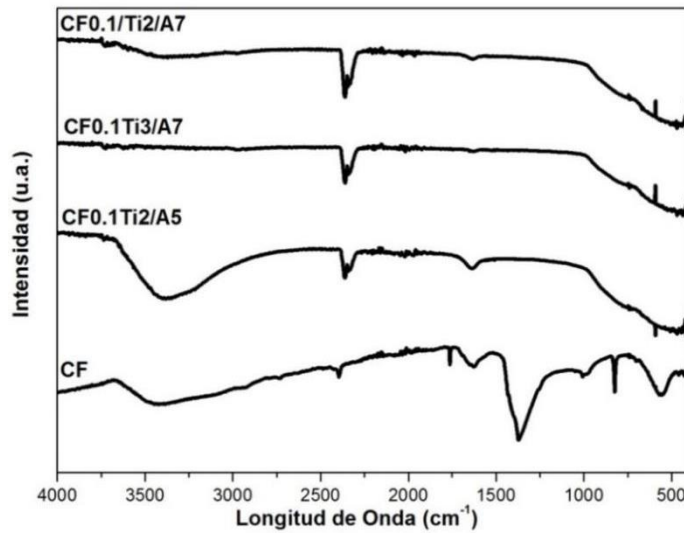


Figura 45: Imágenes de espectroscopía por infrarrojo para las muestras de ferrita de cobalto CF y CF0.1Ti2/A5, CF0.1Ti3/A7 y CF0.1/Ti2/A7, sintetizadas con etOH.

Las Figura 46 y 47 muestran los resultados del punto de carga cero para las diferentes muestras de nanocompuestos de ferrita de cobalto con TiO₂. Según el trabajo de Henrique A.J.L. Mourão et al (Mourão et al., 2010a), los valores de punto de carga cero para el TiO₂ es de aproximadamente 2.5 y 2.4. Para el caso de la ferrita de cobalto los valores oscilan entre

6.9-7.5 (Malinowska et al., 2020). Con respecto a los valores medidos de punto de carga cero para los nanocompuestos tenemos valores entre 3.54- 5.43 para las muestras sintetizadas con IPA y de 3.78-4.80 para las muestras sintetizadas con etanol. La Tabla 5.6 resume estos resultados.

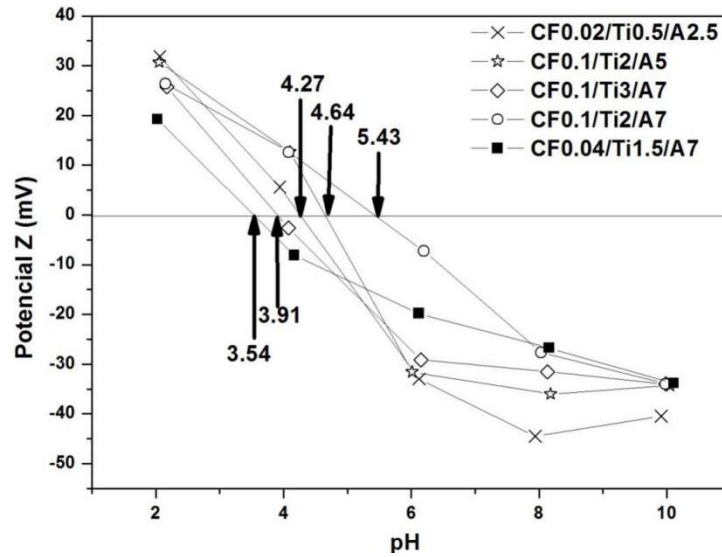


Figura 46: Resultados del PCZ para las muestras CF0.02/Ti0.5/A2.5, CF0.1/Ti2/A5, CF0.1/Ti3/A7, CF0.1/Ti2/A7 y CF0.04/Ti1.5/A7 sintetizadas con IPA

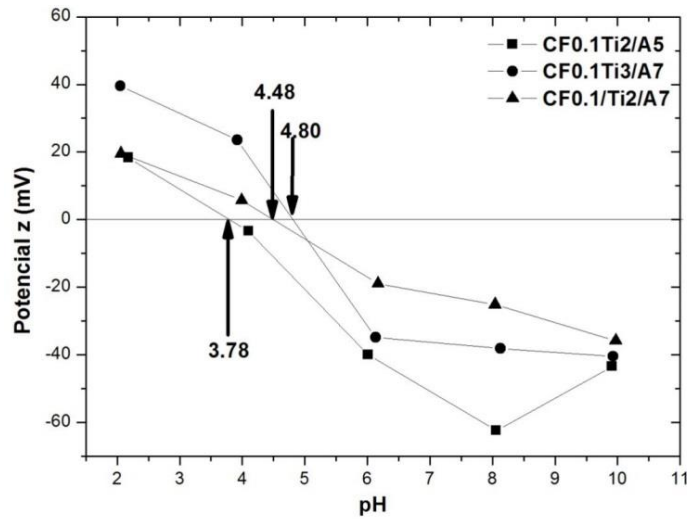


Figura 47: Resultados del PCZ para las muestras CF0.1Ti2/A5, CF0.1Ti3/A7 y CF0.1/Ti2/A7, sintetizadas con etOH

Se observa que hay una tendencia en el aumento del PCZ cuando la proporción de TiO₂ aumenta alrededor de 40% y luego disminuye en ambos casos, esto ha sido verificado en el trabajo de Henrique A.J.L. Mourão et al (Mourão et al., 2010b) esto se debe a que el TiO₂ modifica la superficie de la partícula produciendo un aumento del PCZ en comparación a la partículas solas, este efecto se da debido a la interacción de las dos fases dentro de los nanocompuestos

Tabla 9: Punto de carga Zero para los nanocompuestos de CoFe₂O₄, CoFe₂O₄/TiO₂

Muestra	Solvente	PCZ
CF	---	6.9-7.5*
CF0.02/Ti0.5/A2.5	IPA	4.27
CF0.1/Ti2/A5		4.64
CF0.1/Ti3/A7		3.91
CF0.1/Ti2/A7		5.43
CF0.04/Ti1.5/A7		3.54
CF0.1Ti2/A5		Etanol
CF0.1/Ti3/A7	4.80	
CF0.1/Ti2/A7	4.48	

*(Malinowska et al., 2020)

La Figura 48 muestra los resultados de VSM para las muestras obtenidas, la que presenta una mejor magnetización es la curva para la ferrita de cobalto, se encontraron resultados de magnetización remanente entre 3.1×10^{-2} - 7.2×10^{-2} emu/g y campos coercitivos entre 748-920 respectivamente Oe, estos resultados fueron para las muestras con IPA. Por otro lado, se obtuvieron 2.5×10^{-2} - 2.6×10^{-2} emu/g y campos coercitivos entre 943-988 Oe. Con el fin de analizar la variación de la magnetización remanente con la cantidad de TiO₂ en la muestra se preparó la tabla 13.

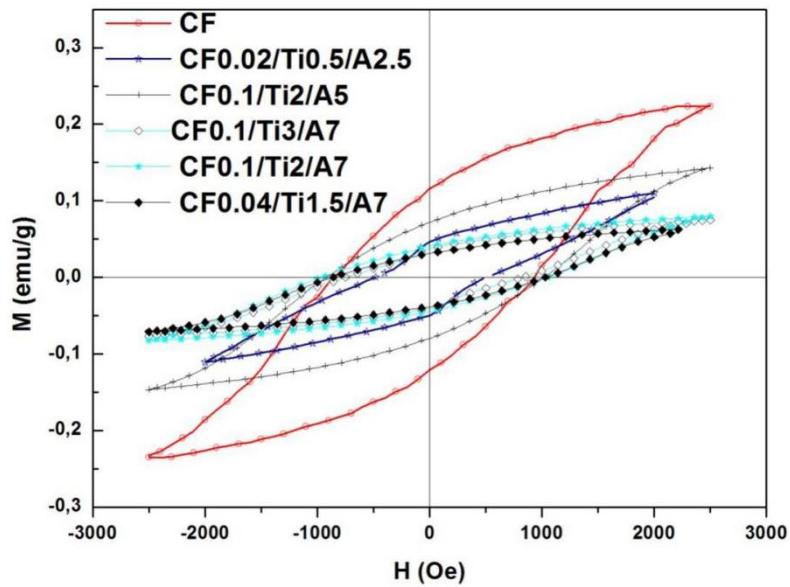


Figura 48: Curva de histéresis para los las muestras de ferrita de cobalto CF, y compuestos de $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$ sintetizados con IPA

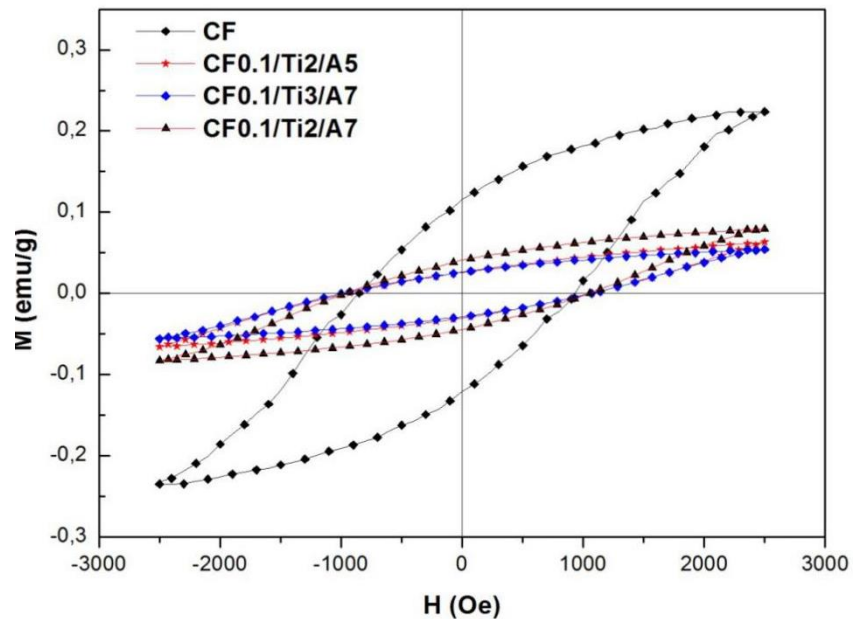


Figura 49: Curva de histéresis para los las muestras de ferrita de cobalto CF, y compuestos de $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$ sintetizados con etanol (B)

La tabla 13 muestra la variación de la magnetización remanente para las muestras obtenidas con IPA, como se puede apreciar hay una disminución de esta magnitud desde 11.6 -de 3.1 emu/g esto debido a la presencia de TiO_2 , es decir el nanocompuesto pierde sus propiedades

magnéticas cuando el TiO₂ aumenta en la muestra, esto ya ha sido estudiado por diferentes autores (Fu et al., 2005a; Tian et al., 2008). Además de ello se puede apreciar que el campo coercitivo no es afectado debido a la presencia del TiO₂ pudiendo variar entre valores 480-958 Oe. La magnetización de saturación decae proporcionalmente con la cantidad de TiO₂ agregado al material, debido a que éste no posee propiedades ferro/ferrimagnéticas

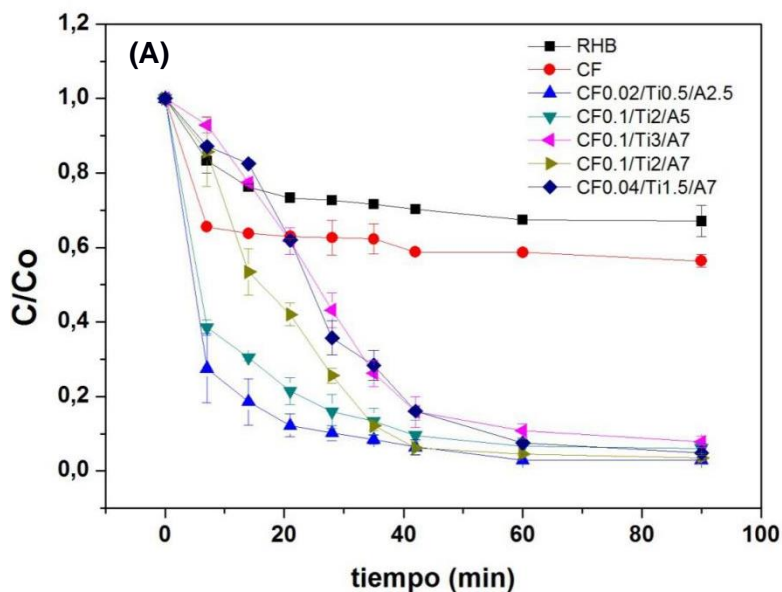
Tabla 10: Mr(emu/g) y Hc (Oe) para las diferentes muestras.

Muestra	Solvente	Mr(emu(g))	Hc(Oe)
CF		0.116	777.56
CF0.02/Ti0.5/A2.5	IPA	0.05	405.32
CF0.1/Ti2/A5		0.07	982.08
CF0.1/Ti3/A7		0.04	801.55
CF0.1/Ti2/A7		0.04	950.79
CF0.04/Ti1.5/A7		0.03	1027.90
CF0.1Ti2/A5		Etanol	0.03
CF0.1/Ti3/A7	0.04		984.46
CF0.1/Ti2/A7	0.03		1066.74

La figura 50 muestra los resultados de degradación de rodamina usando los compuestos de CoFe₂O₄ y CoFe₂O₄/TiO₂. Para las muestras en las que se usó IPA como solvente la degradación fue mayor a los 40 minutos, en comparación a las muestras que se usó etOH. Esto se debe al área específica de las muestras, en promedio las muestras que fueron sintetizadas con IPA presentaban una mayor área superficial en comparación con las muestras sintetizadas con etanol, los resultados se muestran en la tabla en la tabla 14. Debido a ello las propiedades fotocatalíticas son mejores en los compuestos sintetizados con el primer solvente lo que contrasta con los resultados de fotocátalisis obtenidos en laboratorio.

Muestra	Solvente	Área Superficial (m ² /g)
CF		45
CF0.02/Ti0.5/A2.5	IPA	217
CF0.1/Ti2/A5		140
CF0.1/Ti3/A7		187
CF0.1/Ti2/A7		107
CF0.04/Ti1.5/A7		136
<i>CF0.1Ti2/A5</i>		Etanol
CF0.1/Ti3/A7	175	
<i>CF0.1/Ti2/A7</i>	135	

Por otro lado, otro factor importante en la fotocatalisis es el tamaño de cristalito. Las muestras en la que se usó IPA como solvente presentaban un tamaño de cristalito menor, y por lo tanto esto promueve la fotocatalisis en comparación a las muestras en donde se usó etOH donde el tamaño de cristalito es mayor. Además de acuerdo con las imágenes de microscopía electrónica los compuestos sintetizados con IPA presentan un tamaño de partícula menor que los sintetizados con etOH.



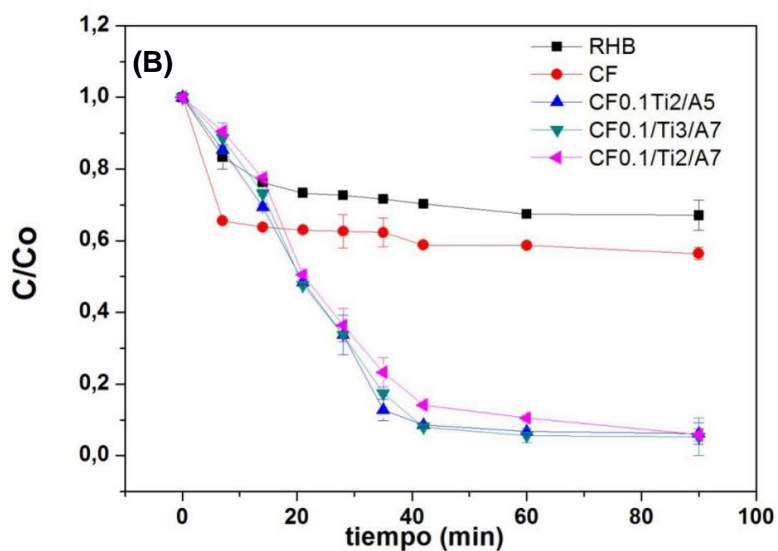


Figura 50: Degradación de Rodamina con nanocompuestos de $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$ sintetizados con IPA (A) y etanol (B).

La figura 51 muestra la degradación de rodamina que fue modelada con una cinética de segundo orden, los resultados de los valores de la constante cinética de degradación varían entre 0.15 a 0.42. De acuerdo a este modelo la muestra CF0.02/Ti0.5/A2.5 es la que presenta una mejor degradación en comparación a otros compuestos. Por otro lado, el menor valor se obtiene para la muestra CF0.1/Ti3/A7 . La menor eficiencia en la degradación se obtuvo para las muestras sintetizadas con etanol, posiblemente asociado al hecho de que las muestras sintetizadas con etanol presentan un mayor tamaño esto se observa en las imágenes de microscopía electrónica de barrido y de transmisión. Asimismo, los tamaños de cristalito para las muestras con etanol en todos los casos presentan un mayor valor en comparación a las muestras sintetizadas con IPA. No se ha encontrado una tendencia en cuanto al aumento del precursor de dióxido de titanio con la actividad fotocatalítica de las muestras, esto quiere decir que no necesariamente el aumentar la cantidad de isopropoxido de titanio, garantiza que la actividad fotocatalítica mejore, debido a que esto depende de la cantidad de ferrita de cobalto en las muestras.

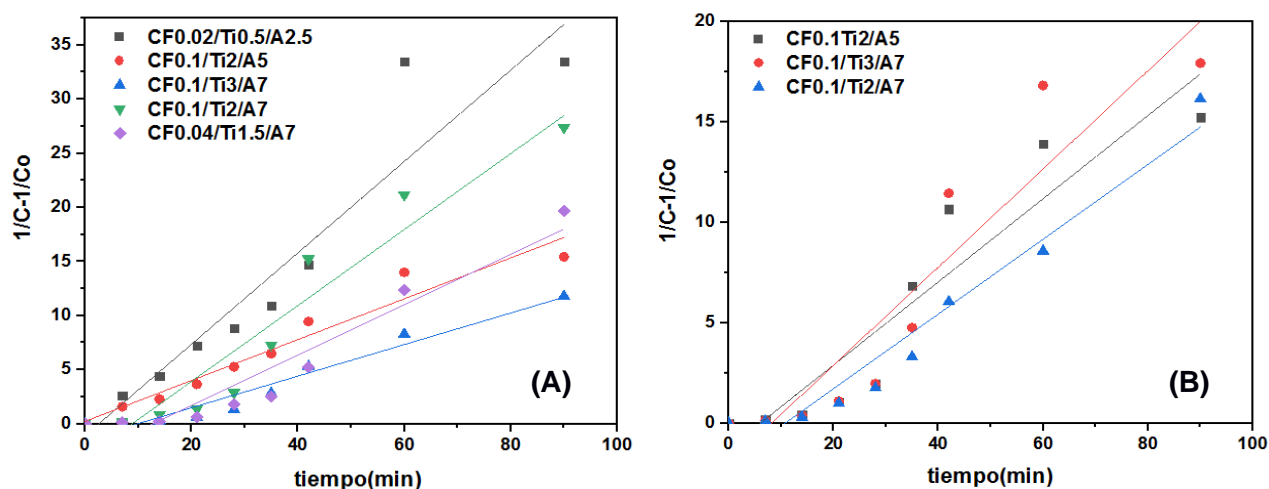


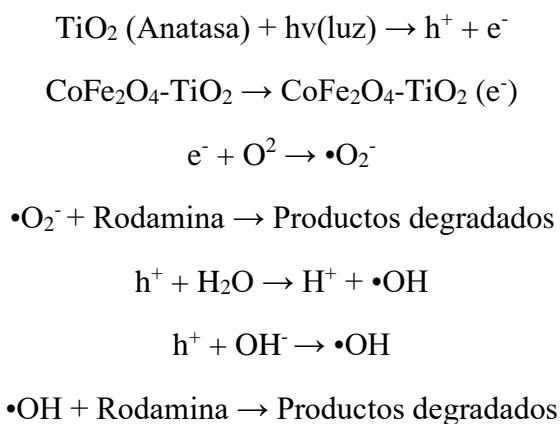
Figura 51: Cinética de degradación de Rodamina con nanocompuestos de $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$ sintetizados con IPA (A) y etanol (B).

Tabla 11: Valor de constante cinética de degradación para las muestras sintetizadas con IPA y etanol

Muestra	Solvente	$k(\text{M}^{-1}\text{min}^{-1})$	R
CF0.02/Ti0.5/A2.5	IPA	0.42 ± 0.05	0.89
CF0.1/Ti2/A5		0.19 ± 0.02	0.94
CF0.1/Ti3/A7		0.15 ± 0.01	0.94
CF0.1/Ti2/A7		0.36 ± 0.04	0.92
CF0.04/Ti1.5/A7		0.23 ± 0.03	0.91
CF0.1Ti2/A5	Etanol	0.21 ± 0.03	0.86
CF0.1/Ti3/A7		0.24 ± 0.03	0.86
CF0.1/Ti2/A7		0.19 ± 0.02	0.94

Para comprender el mecanismo de transferencia de carga de TiO_2 y CoFe_2O_4 sobre el fotocatalizador se construye un esquema, en escala de electrodo normal de hidrogeno los valores de los bordes E_{CB} para el TiO_2 y CoFe_2O_4 son de -0,29 y 0.62 eV respectivamente. Los valores de los bordes de E_{VB} son de 2.91 y 2.00 eV (Hafeez et al., 2019). La energía de Fermi (E_F) para el TiO_2 semiconductor tipo n es por debajo de E_{CB} mientras que el CoFe_2O_4 de tipo p es por encima de E_{VB} . Antes del contacto, la posición E_{CB} de TiO_2 es más alta que la de CoFe_2O_4 y la E_F de TiO_2 es superior a la de CoFe_2O_4 . Cuando estos dos

fotocatalizadores están en contacto, la EF de CoFe_2O_4 se mueve hacia arriba, mientras que la EF de TiO_2 se mueve hacia abajo, hasta que los valores de EF de TiO_2 y CoFe_2O_4 obtengan el mismo valor. Se forma una hetero unión p-n en la interfaz, y la transferencia de electrones ocurre de CoFe_2O_4 a TiO_2 hasta que alcanza el equilibrio térmico, lo que resulta en la formación de una región espacio de carga. Las bandas de TiO_2 y CoFe_2O_4 se doblan y el nivel de energía total de CoFe_2O_4 aumenta, mientras que el de TiO_2 desciende. Como resultado, la posición del E_{CB} de CoFe_2O_4 es más alta que el del TiO_2 . Por lo tanto, los electrones pueden fácilmente transferirse de E_{CB} de CoFe_2O_4 a E_{CB} de TiO_2 debido al corrimiento de las bandas. Los huecos fotogenerados se pueden transferir fácilmente desde el E_{VB} superior de TiO_2 (+2.91 eV) al E_{VB} más bajo de CoFe_2O_4 (+2.00 eV), donde reaccionan con la rodamina para generar productos intermedios. Así, este aumento del rendimiento de la producción puede estar relacionado el aumento de la respuesta del TiO_2 al espectro visible. Finalmente, un mecanismo razonable para la creación del par e^- / h^+ y la actividad fotocatalítica para los nanocompuestos de CoFe_2O_4 se muestra a continuación, y el esquema se puede ver en la Figura 51.



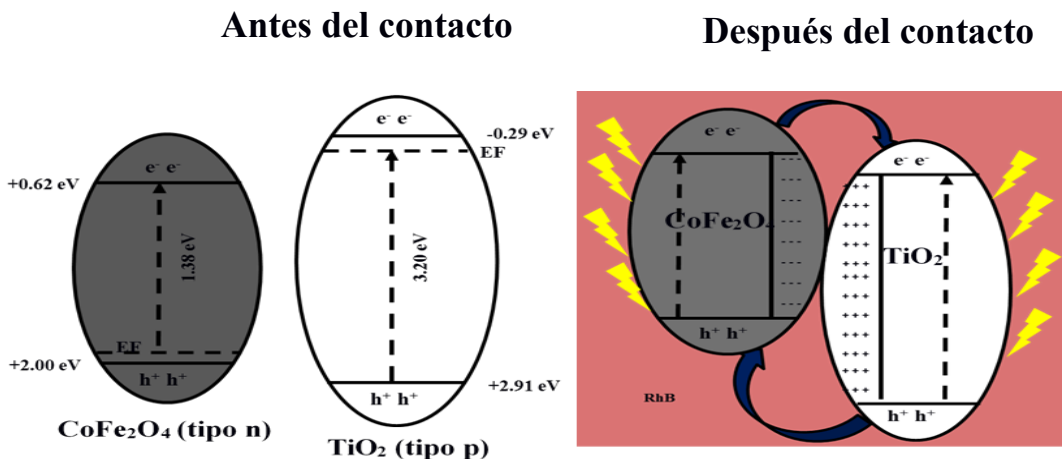


Figura 52: Mecanismo de degradación de Rodamina con nanocompuestos de $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$ sintetizados con IPA y etanol.

Finalmente, se realizó un estudio del seguimiento de arsénico en agua durante 4 horas de agitación, los resultados se muestran en la Figura 52, se observa que hay una disminución de la concentración de As tanto para las muestras sintetizadas con etanol y para las muestras sintetizadas con IPA, esto se debe a las propiedades de adsorción de los nanocompuestos, además de ello se observa que, para los compuestos de ferrita de cobalto sola, la adsorción fue menor en contraparte de los nanocompuestos de TiO_2 . El efecto sinérgico del TiO_2 podría estar asociado a la porosidad del material, que forma el nanocompuesto, estudios previos han mostrado que el TiO_2 presenta una buena área superficial en comparación área superficial de los compuestos de ferrita de cobalto sola, sin embargo, será necesario un estudio del área superficial de los nanocompuestos para estudios posteriores.

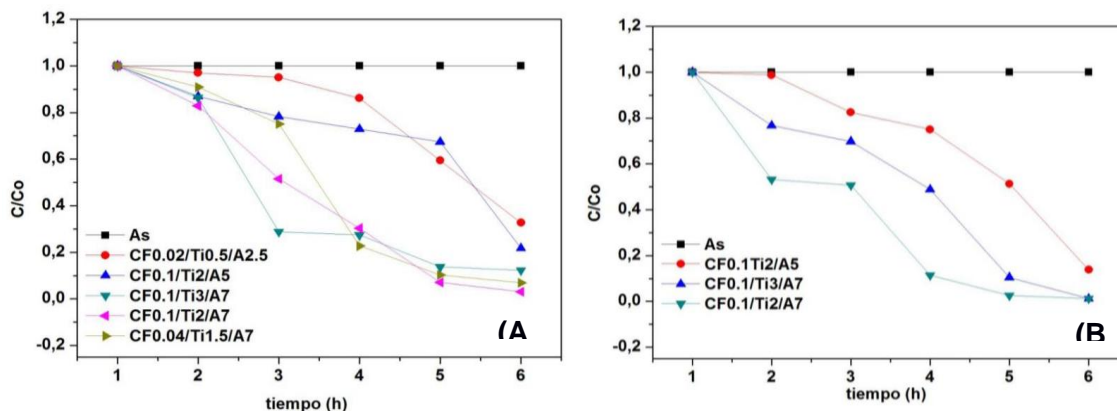


Figura 53: Adsorción de As(III) con las muestras sintetizadas con IPA(A) y etanol (B)

CAPITULO V

CONCLUSIONES

5.1 De la síntesis de las nanopartículas de CoFe_2O_4 .

Se han sintetizado nanopartículas de ferrita de cobalto por el método de hidrólisis forzada. Los compuestos obtenidos presentan características magnéticas, los estudios de difracción de rayos X muestran que los compuestos presentan una estructura tipo espinela inversa con un pico máximo característico asociado a los índices de Miller (311). La presencia del surfactante (CTAB) es relevante para evitar la aglomeración de las partículas, sin embargo, durante el proceso de tratamiento térmico posterior, se elimina el CTAB parcialmente. La desinfección fotocatalíticas de bacterias utilizando este compuesto presentó una disminución de hasta de 4 órdenes de magnitud, utilizando un sistema recirculante de laboratorio y una planta piloto.

5.2 De la síntesis de los nanocompuestos basados en CoFe_2O_4 recubiertos con TiO_2 .

Los compuestos sintetizados de ferrita de cobalto y dióxido de titanio presentaron respuesta a un campo magnético. Se observó que los compuestos sintetizados usando etanol como solvente presentaban una mejor cristalización que los compuestos sintetizados con alcohol isopropílico. En referencia a los tamaños de partículas, se observó que los compuestos sintetizados con etanol presentaron un mayor tamaño de partícula. Un factor importante en la formación de los compuesto es el valor del punto de carga zero (PZC) mientras mayor sea el potencial zeta mayor será la repulsión electrostática entre dos partículas primarias vecinas, produciendo una menor frecuencia de colisión entre ellas esto ocasiona una disminución en el tamaño de partículas (Wiranwetchayan et al., 2017). Para nuestro caso las muestras sintetizadas con IPA presentaron un mayor PZC en comparación a las muestras sintetizadas con etanol lo cual explica porque se obtiene un mayor tamaño con uno u otro solvente.

5.3 De la caracterización de los nanocompuestos

- Los difractogramas de los nanocompuestos muestran los picos característicos a la formación de anatasa (101) y la presencia de ferrita de cobalto con su pico característico (311). Los resultados de microscopía de barrido mostraron compuestos con diversos tamaños con la formación del TiO_2 sobre la superficie de CoFe_2O_4 . La microscopía electrónica de transmisión muestra la formación de planos correspondientes a estos dos picos más intensos en los nanocompuestos. Al respecto de las propiedades magnéticas de los compuestos se encontró que todas las muestras sintetizadas presentaban respuestas a los campos magnéticos.

5.4 De la actividad fotocatalítica para la degradación de contaminantes en agua: Escherichia Coli, rodamina B (RhB) y adsorción de arsénico en agua.

- Las muestras sintetizadas presentaban actividad fotocatalítica para la eliminación de contaminantes en agua. Las ferritas de cobalto presentan actividad fotocatalítica para la eliminación de bacterias en agua con una constante de degradación máxima del de 0.059 min^{-1} en escala laboratorio y planta piloto. Por otro lado, las muestras sintetizadas de ferrita de cobalto con dióxido de titanio presentan actividad fotocatalítica frente a colorantes (rodamina B) con una constante cinética de degradación máxima de 0.42 min^{-1} . Finalmente, las pruebas de adsorción de arsénico en agua con los compuestos sintetizados, presentan una adsorción completa después de 6 horas de trabajo.

REFERENCIAS

- Acevedo, A., Carpio, E. a., Rodríguez, J., & Manzano, M. a. (2012). Disinfection of Natural Water by Solar Photocatalysis Using Immobilized TiO₂ Devices: Efficiency in Eliminating Indicator Bacteria and Operating Life of the System. *Journal of Solar Energy Engineering*, 134(February), 011008. <https://doi.org/10.1115/1.4005338>
- Alrousan, D. M. A., Polo-López, M. I., Dunlop, P. S. M., Fernández-Ibáñez, P., & Byrne, J. A. (2012). Solar photocatalytic disinfection of water with immobilised titanium dioxide in re-circulating flow CPC reactors. *Applied Catalysis B: Environmental*, 128, 126–134. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2012.07.038>
- Amano, F., Nogami, K., Tanaka, M., & Ohtani, B. (2010). Correlation between surface area and photocatalytic activity for acetaldehyde decomposition over bismuth tungstate particles with a hierarchical structure. *Langmuir*, 26(10), 7174–7180. <https://doi.org/10.1021/la904274c>
- Amiri, S., & Shokrollahi, H. (2013). The role of cobalt ferrite magnetic nanoparticles in medical science. *Materials Science and Engineering C*, 33(1), 1–8. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2012.09.003>
- Ardakani, S. S. Y., Abghari, R., & Mirjalili, M. (2019). TiO₂@CoFe₂O₄ nanofiber for the photocatalytic degradation of Direct Red 80. *Physical Chemistry Research*, 7(2), 309–325. <https://doi.org/10.22036/pcr.2019.158459.1567>
- Bello Lamo, M. P., Williams, P., Reece, P., Lumpkin, G. R., & Sheppard, L. R. (2014). Study of gamma irradiation effect on commercial TiO₂ photocatalyst. *Applied Radiation and Isotopes*, 89, 25–29. <https://doi.org/10.1016/j.apradiso.2014.02.001>
- Bensebaa, F., Zavaliche, F., L'Ecuyer, P., Cochrane, R. W., & Veres, T. (2004). Microwave synthesis and characterization of Co-ferrite nanoparticles. *Journal of Colloid and Interface Science*, 277, 104–110. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2004.04.016>
- Candal, R. J., & Bilmes, S. A. (n.d.). *4 Semiconductores Con Actividad Fotocatalítica*.
- Casbeer, E., Sharma, V. K., & Li, X. Z. (2012). Synthesis and photocatalytic activity of ferrites under visible light: A review. *Separation and Purification Technology*, 87, 1–14. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2011.11.034>
- Deng, F., Li, Y., Peng, S., Luo, X., & Luo, S. (2011). Photocatalytic degradation of methyl orange by Ni²⁺-doped anatase TiO₂/CoFe₂O₄ composites under solar light irradiation. *Asian Journal of Chemistry*, 23(7), 2874–2878.

- Departamento de Química y física. Universidad de Valencia. (2013). Tema 7. Superficies sólidas: adsorción y catálisis heterogénea. *Departamento de Química y Física.*, 28. http://www.academia.edu/download/39329863/tema_7_parte_1_ads_completa.pdf
- Dey, A., Singh, R., & Purkait, M. K. (2014). Cobalt ferrite nanoparticles aggregated schwertmannite: A novel adsorbent for the efficient removal of arsenic. *Journal of Water Process Engineering*, 3(C), 1–9. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2014.07.002>
- Emadi, H., & Kharat, A. N. (2015). Synthesis and characterization of ultrafine and mesoporous structure of cobalt ferrite. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 21, 951–956. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2014.04.037>
- Fu, W., Yang, H., Li, M., Li, M., Yang, N., & Zou, G. (2005a). Anatase TiO₂ nanolayer coating on cobalt ferrite nanoparticles for magnetic photocatalyst. *Materials Letters*, 59(27), 3530–3534. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2005.06.071>
- Fu, W., Yang, H., Li, M., Li, M., Yang, N., & Zou, G. (2005b). Anatase TiO₂ nanolayer coating on cobalt ferrite nanoparticles for magnetic photocatalyst. *Materials Letters*, 59(27), 3530–3534. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2005.06.071>
- Gabal, M. a., Al Angari, Y. M., & Al-Agel, F. a. (2013). Synthesis, characterization and magnetic properties of Cr-substituted Co-Zn ferrites nanopowders. *Journal of Molecular Structure*, 1035, 341–347. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2012.10.061>
- Gálvez, J. B., Rodríguez, S. M., Gasca, C. A. E., Erick, R., & Gelover, S. (1985). *Purificación de aguas por fotocatalisis heterogénea: estado del arte.* 51–76. <https://doi.org/10.4067/S0717-92002005000200009>
- Gamage McEvoy, J., & Zhang, Z. (2014). Antimicrobial and photocatalytic disinfection mechanisms in silver-modified photocatalysts under dark and light conditions. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 19(1), 62–75. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochemrev.2014.01.001>
- Gul, I. H., & Maqsood, A. (2008). Structural, magnetic and electrical properties of cobalt ferrites prepared by the sol-gel route. *Journal of Alloys and Compounds*, 465(1–2), 227–231. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2007.11.006>
- Habibi, M. H., & Rezvani, Z. (2015). Photocatalytic degradation of an azo textile dye (C.I. Reactive Red 195 (3BF)) in aqueous solution over copper cobaltite nanocomposite coated on glass by Doctor Blade method. *Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 147, 173–177. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2015.03.077>

- Hafeez, H. Y., Lakhera, S. K., Narayanan, N., Harish, S., Hayakawa, Y., Lee, B. K., & Neppolian, B. (2019). Environmentally Sustainable Synthesis of a CoFe₂O₄-TiO₂/rGO Ternary Photocatalyst: A Highly Efficient and Stable Photocatalyst for High Production of Hydrogen (Solar Fuel). *ACS Omega*, 4(1), 880–891. <https://doi.org/10.1021/acsomega.8b03221>
- Haw, C., Chiu, W., Abdul Rahman, S., Khiew, P., Radiman, S., Abdul Shukor, R., Hamid, M. A. A., & Ghazali, N. (2016). The design of new magnetic-photocatalyst nanocomposites (CoFe₂O₄-TiO₂) as smart nanomaterials for recyclable-photocatalysis applications. *New Journal of Chemistry*, 40(2), 1124–1136. <https://doi.org/10.1039/c5nj02496j>
- Hossain, F., Perales-Perez, O. J., Hwang, S., & Román, F. (2014). Antimicrobial nanomaterials as water disinfectant: Applications, limitations and future perspectives. *Science of the Total Environment*, 466–467, 1047–1059. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.08.009>
- Hosseini, A., İçli, K., Özenbaş, M., & Erçelebi. (2014). Fabrication and characterization of spin-coated TiO₂films. *Energy Procedia*, 60(C), 191–198. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2014.12.332>
- Kim, K. N., Jung, H. R., & Lee, W. J. (2016). Hollow cobalt ferrite-polyaniline nanofibers as magnetically separable visible-light photocatalyst for photodegradation of methyl orange. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 321, 257–265. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2016.02.007>
- Kralchevska, R., Milanova, M., Tsvetkov, M., Dimitrov, D., & Todorovsky, D. (2012). Influence of gamma-irradiation on the photocatalytic activity of Degussa P25 TiO₂. *Journal of Materials Science*, 47(12), 4936–4945. <https://doi.org/10.1007/s10853-012-6368-4>
- Kurian, M., Thankachan, S., Nair, D. S., E. K, A., Babu, A., Thomas, A., & Krishna K. T, B. (2015). Structural, magnetic, and acidic properties of cobalt ferrite nanoparticles synthesised by wet chemical methods. *Journal of Advanced Ceramics*, 4(3), 199–205. <https://doi.org/10.1007/s40145-015-0149-x>
- Lakshmi, K. N., & Santhanalakshmi, J. (2014). *Synthesis , Size Characterization and Photocatalytic Activities of Zinc Ferrites and Cobalt Ferrites Nanoparticles Using Oxidative Degradations of Methylene Blue , Crystal Violet and Alizarin Red Dyes in*

Aqueous Medium at 25 ° C. 355, 2014.

- Maaz, K., Mumtaz, A., Hasanain, S. K., & Ceylan, A. (2007). Synthesis and magnetic properties of cobalt ferrite (CoFe₂O₄) nanoparticles prepared by wet chemical route. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 308, 289–295. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2006.06.003>
- Malato, S., Blanco, J., Alarcón, D. C., Maldonado, M. I., Fernández-Ibáñez, P., & Gernjak, W. (2007). Photocatalytic decontamination and disinfection of water with solar collectors. *Catalysis Today*, 122, 137–149. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2007.01.034>
- Malinowska, I., Ryżyńska, Z., Mrotek, E., Klimczuk, T., & Zielińska-Jurek, A. (2020). Synthesis of CoFe₂O₄ Nanoparticles: The Effect of Ionic Strength, Concentration, and Precursor Type on Morphology and Magnetic Properties. *Journal of Nanomaterials*, 2020. <https://doi.org/10.1155/2020/9046219>
- Moosavi, S. M., Molla-Abbasi, P., & Haji-Aghajani, Z. (2016). Photo-catalyst CoFe₂O₄–TiO₂: application in photo-degradation of organic dyes and magnetic nanocomposite preparation. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 27(5), 4879–4886. <https://doi.org/10.1007/s10854-016-4371-2>
- Mourão, H. A. J. L., Malagutti, A. R., & Ribeiro, C. (2010a). Synthesis of TiO₂-coated CoFe₂O₄ photocatalysts applied to the photodegradation of atrazine and rhodamine B in water. *Applied Catalysis A: General*, 382(2), 284–292. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2010.05.007>
- Mourão, H. A. J. L., Malagutti, A. R., & Ribeiro, C. (2010b). Synthesis of TiO₂-coated CoFe₂O₄ photocatalysts applied to the photodegradation of atrazine and rhodamine B in water. *Applied Catalysis A: General*, 382(2), 284–292. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2010.05.007>
- Muñoz, I., Rieradevall, J., Torrades, F., Peral, J., & Domènech, X. (2005). Environmental assessment of different solar driven advanced oxidation processes. *Solar Energy*, 79(4), 369–375. <https://doi.org/10.1016/j.solener.2005.02.014>
- Navarro, S., Fenoll, J., Vela, N., Ruiz, E., & Navarro, G. (2009). Photocatalytic degradation of eight pesticides in leaching water by use of ZnO under natural sunlight. *Journal of Hazardous Materials*, 172(2–3), 1303–1310. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.07.137>
- Nazarkovsky, M. A., Bogatyrov, V. M., Czech, B., Urubkov, I. V., Polshin, E. V., Wójcik,

- G., Gun'Ko, V. M., Galaburda, M. V., & Skubiszewska-Zięba, J. (2016). Titania-coated nanosilica-cobalt ferrite composites: Structure and photocatalytic activity. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 319–320, 40–52. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2015.12.016>
- Oca, J. M. De, Chuquisengo, L., & Alarcón, H. (2010). Síntesis y caracterización de nanopartículas de ferrita de cobalto obtenidas por el proceso sol-gel. *Revista Sociedad Química Perú*, 76(Ii), 400–406.
- Organizacion Mundial de la Salud: (2006). *Guías para la calidad del agua potable*. 1–33, 393. [https://doi.org/ISBN 92 4 154696 4](https://doi.org/ISBN%2092%204%20154696%204)
- Oyama, T., Aoshima, A., Horikoshi, S., Hidaka, H., Zhao, J., & Serpone, N. (2004). Solar photocatalysis, photodegradation of a commercial detergent in aqueous TiO₂ dispersions under sunlight irradiation. *Solar Energy*, 77(5), 525–532. <https://doi.org/10.1016/j.solener.2004.04.020>
- Reinosa, J. J., Leret, P., Álvarez-Docio, C. M., Del Campo, A., & Fernández, J. F. (2016). Enhancement of UV absorption behavior in ZnO-TiO₂composites. *Boletín de La Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, 55(2), 55–62. <https://doi.org/10.1016/j.bsecv.2016.01.004>
- Rodríguez-Rodríguez, A. A., Martínez-Montemayor, S., Leyva-Porras, C. C., Longoria-Rodríguez, F. E., Martínez-Guerra, E., & Sánchez-Domínguez, M. (2017). CoFe₂O₄-TiO₂ Hybrid Nanomaterials: Synthesis Approaches Based on the Oil-in-Water Microemulsion Reaction Method. *Journal of Nanomaterials*, 2017. <https://doi.org/10.1155/2017/2367856>
- Rodríguez, S. M., Gálvez, J. B., Rubio, M. I. M., Ibáñez, P. F., Padilla, D. A., Pereira, M. C., Mendes, J. F., & De Oliveira, J. C. (2004). Engineering of solar photocatalytic collectors. *Solar Energy*, 77(5), 513–524. <https://doi.org/10.1016/j.solener.2004.03.020>
- Sajjia, M., Benyounis, K. Y., & Olabi, A. G. (2012). The simulation and optimization of heat treatment of cobalt ferrite nanoparticles prepared by the sol-gel technique. *Powder Technology*, 222, 143–151. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2012.02.023>
- Sajjia, M., Oubaha, M., Hasanuzzaman, M., & Olabi, A. G. (2014). Developments of cobalt ferrite nanoparticles prepared by the sol-gel process. *Ceramics International*, 40(1 PART A), 1147–1154. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2013.06.116>
- Salgado-Tránsito, I., Jiménez-González, A. E., Ramón-García, M. L., Pineda-Arellano, C.

- A., & Estrada-Gasca, C. A. (2015). Design of a novel CPC collector for the photodegradation of carbaryl pesticides as a function of the solar concentration ratio. *Solar Energy*, *115*, 537–551. <https://doi.org/10.1016/j.solener.2015.02.034>
- Sanpo, N., Berndt, C. C., Wen, C., & Wang, J. (2013). Transition metal-substituted cobalt ferrite nanoparticles for biomedical applications. *Acta Biomaterialia*, *9*(3), 5830–5837. <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2012.10.037>
- Sanpo, N., Wang, J., & Berndt, C. C. (2013). Influence of chelating agents on the microstructure and antibacterial property of cobalt ferrite nanopowders. *Journal of the Australian Ceramic Society*, *49*, 84–91.
- Sathishkumar, P., Mangalaraja, R. V., Anandan, S., & Ashokkumar, M. (2013). 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*, *220*, 302–310. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.01.036>
- Shih, Y. J., Su, C. C., Chen, C. W., & Dong, C. Di. (2015). Synthesis of magnetically recoverable ferrite (MFe₂O₄, M = Co, Ni and Fe)-supported TiO₂ photocatalysts for decolorization of methylene blue. *Catalysis Communications*, *72*, 127–132. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2015.09.017>
- Srivastava, M., Ojha, A. K., Chaubey, S., Sharma, P. K., & Pandey, A. C. (2010). Influence of pH on structural morphology and magnetic properties of ordered phase cobalt doped lithium ferrites nanoparticles synthesized by sol-gel method. *Materials Science and Engineering B: Solid-State Materials for Advanced Technology*, *175*(1), 14–21. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2010.06.005>
- Stasinakis, A. S. (2008). Use of selected advanced oxidation processes (AOPs) for wastewater treatment - A mini review. *Global Nest Journal*, *10*(3), 376–385.
- Tian, X. X., Qu, S. B., Pei, Z. Bin, & Wang, B. K. (2008). Preparation and characterization of CoFe₂O₄/TiO₂ magnetic composite films. *Science in China, Series B: Chemistry*, *51*(9), 842–847. <https://doi.org/10.1007/s11426-008-0067-7>
- Wang, K., Di, L. B., Zhang, L. J., Dong, G. F., & Zhang, X. L. (2013). Preparation of mesoporous magnetic TiO₂/CoFe₂O₄ photocatalysts using ionic liquid as template agent. *Applied Mechanics and Materials*, *345*, 201–204. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMM.345.201>
- Wang, T., Jiang, Z., An, T., Li, G., Zhao, H., & Wong, P. K. (2018). Enhanced Visible-Light-

- Driven Photocatalytic Bacterial Inactivation by Ultrathin Carbon-Coated Magnetic Cobalt Ferrite Nanoparticles. *Environmental Science and Technology*, 52(8), 4774–4784. <https://doi.org/10.1021/acs.est.7b06537>
- Wiranwetchayan, O., Promnopas, S., Thongtem, T., Chaipanich, A., & Thongtem, S. (2017). Effect of alcohol solvents on TiO₂ films prepared by sol–gel method. *Surface and Coatings Technology*, 326, 310–315. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2017.07.068>
- Zhang, G., Xu, W., Li, Z., Hu, W., & Wang, Y. (2009). Preparation and characterization of multi-functional CoFe₂O₄-ZnO nanocomposites. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 321(10), 1424–1427. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2009.02.057>
- Zhang, Z., Yang, G., Wei, J., Bian, H., Gao, J., Li, J., & Wang, T. (2016). Morphology and magnetic properties of CoFe₂O₄ nanocables fabricated by electrospinning based on the Kirkendall effect. *Journal of Crystal Growth*, 445, 42–46. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2016.04.012>
- Zheng, J., Song, X., Liu, X., Chen, W., Li, Y., & Guo, J. (2012). Synthesis of hexagonal CoFe₂O₄/ZnO nanoparticles and their electromagnetic properties. *Materials Letters*, 73, 143–146. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2012.01.035>
- WHO. Guidelines for Drinking-Water Quality: Fourth Edition Incorporating the First Addendum; World Health Organization: Geneva, Switzerland, 2017; ISBN 978-92-4-154995-0. *Materials* 2019, 12, 2103 12 of 12
- Council directive 98/83/EC of 3 November 1998 on the quality of water intended for human consumption. *O. J. Eur. Communities* 1998, 330, 32–54.
- Brown, T.L.; LeMay, H.E.; Bursten, B.E. *Chemistry: Te Central Science*, 10th ed.; Prentice Hall: Upper Saddle River, NJ, USA, 2006; p. 1045.