

UNIVERSIDAD NACIONAL DE INGENIERÍA
FACULTAD DE CIENCIAS



TESIS

**“SÍNTESIS DE ESPINELAS DE MCo_2O_4 ($\text{M}=\text{Ni}, \text{Cu}$)
SOPORTADAS SOBRE PELÍCULAS DE TiO_2/FTO PARA
REDUCCIÓN FOTOCATALÍTICA DE Cr(VI) EN SOLUCIONES
ACUOSAS”**

**PARA OBTENER EL GRADO ACADÉMICO DE DOCTOR EN
CIENCIAS CON MENCIÓN EN QUÍMICA**

ELABORADA POR:

NATALY JESSICA CÁRDENAS VASQUEZ

ASESOR:

Dr. HUGO ARTURO ALARCÓN CAVERO

LIMA-PERÚ

2024

Dedicatoria

Dedicado:

A mi familia por su soporte incondicional y confianza.

Agradecimientos

Deseo expresar mi más sincero agradecimiento a cada una de las personas e instituciones que han sido fundamentales en mi trayectoria académica y profesional para la culminación de mi doctorado.

En primer lugar, deseo agradecer con todo el amor a mi familia por su inquebrantable cariño y dedicación, por ser mi soporte constante en todo momento. Su apoyo ha sido invaluable y un motor que me ha impulsado a seguir adelante.

Asimismo, deseo extender mi gratitud al Grupo de Investigación de Síntesis de Materiales Avanzados (GISMA) por compartir esta agradable experiencia de investigación. Y un profundo agradecimiento al Dr. Hugo Alarcón, mi asesor y líder del grupo GISMA, por permitirme formar parte de su equipo de investigación, por brindarme acceso al laboratorio y facilitarme el uso de los equipos, lo cual ha fortalecido mi investigación de manera significativa.

También deseo agradecer al Dr. Tobias Schnabel, director del grupo Photonics and Water de la Universidad de Hof en Alemania, por concederme la oportunidad de realizar una pasantía en su grupo de investigación y por su constante y cordial apoyo técnico. Del mismo modo, mi agradecimiento al Dr. Simon Mehling por compartir sus conocimientos, enriqueciendo nuestra investigación y conduciendo a la publicación de dos artículos científicos en revistas de alto impacto Scopus.

Mi agradecimiento se extiende al MSc. Clemente Luyo por su excelente labor en los análisis de caracterización de los materiales realizados bajo su cargo, así como a cada uno de mis profesores de programa de doctorado por su valiosa enseñanza y experiencia transmitida.

Agradezco también el apoyo y la amistad de mis colegas investigadores tanto en la Universidad Nacional de Ingeniería como en la Universidad de Hof, quienes han hecho que cada día compartido sea más enriquecedor y agradable.

Asimismo, agradezco a Prociencia, anteriormente Fondecyt, por el financiamiento otorgado a través del Programa de Doctorado Contrato N° 237-2015-Fondecyt-UNI, el cual ha sido crucial para el desarrollo de esta investigación.

Por último, no puedo dejar de agradecer a Dios por cada una de las oportunidades que se han presentado en este camino, así como a toda mi familia y amigos que confiaron en mi y me han brindado su apoyo incondicional para alcanzar este logro tan importante en mi vida.

ÍNDICE DE CONTENIDO

PREFACIO	x
RESUMEN	xi
ABSTRACT	xii
CAPÍTULO 1: INTRODUCCIÓN	1
1.1. Estado del arte	5
1.1.1. Tecnologías para tratamiento de aguas que contienen cromo hexavalente	5
1.1.2. Nanoestructuras de TiO ₂ con recubrimiento de óxidos tipo espinela y sus óxidos simples.....	8
1.2. Justificación social	11
1.3. Justificación científica	15
1.4. Hipótesis	17
1.5. Objetivos	17
1.5.1. Objetivo general	17
1.5.2. Objetivos específicos.....	17
CAPÍTULO 2: MARCO TEÓRICO	19
2.1. Cromo hexavalente en medio acuoso	19
2.2. Materiales semiconductores	20
2.2.1. Estructura espinela	22
2.2.2. Heteroestructuras.....	22
2.3. Propiedades de los materiales estudiados	24
2.3.1. Propiedades de NiCo ₂ O ₄	24
2.3.2. Propiedades de CuCo ₂ O ₄	25
2.3.3. Propiedades de TiO ₂	26
2.4. Método hidrotermal para síntesis de los materiales	27
2.5. Síntesis de materiales estudiados.....	30
2.5.1. Síntesis de películas de NiCo ₂ O ₄ soportadas	31
2.5.2. Síntesis de película de CuCo ₂ O ₄ soportada.....	32
2.5.3. Síntesis de película de TiO ₂ soportada.....	33
2.6. Técnicas de caracterización de los materiales.....	35
2.6.1. Análisis estructural	35

2.6.2.	Análisis morfológico	36
2.6.3.	Propiedades electrónicas.....	36
2.6.4.	Caracterización electroquímica	37
2.7.	Reducción fotocatalítica	37
CAPÍTULO 3: METODOLOGÍA		41
3.1.	Reactivos y materiales.....	41
3.2.	Síntesis de fotocatalizadores.....	42
3.2.1.	Síntesis de película de TiO ₂	42
3.2.2.	Síntesis de película de MCo ₂ O ₄ (M=Ni, Cu)	43
3.2.3.	Síntesis de películas de MCo ₂ O ₄ /TiO ₂	44
3.3.	Caracterización de las películas estudiadas	44
3.3.1.	Análisis estructural	45
3.3.2.	Análisis morfológico	45
3.3.3.	Medida de la banda prohibida.....	45
3.3.4.	Caracterización electroquímica	46
3.4.	Evaluación de actividad fotoreducción de Cr(VI)	46
3.4.1.	Sistema de reducción de cromo hexavalente	46
3.4.2.	Cuantificación de Cr(VI).....	47
3.5.	Actividad fotocatalítica	48
3.5.1.	Sistema de evaluación fotocatalítica	48
CAPÍTULO 4: RESULTADOS Y DISCUSIONES		51
4.1.	Caracterización fisicoquímica de las películas sintetizadas.	51
4.2.	Caracterización fisicoquímica de los materiales NiCo ₂ O ₄ /TiO ₂ /FTO, CuCo ₂ O ₄ /TiO ₂ /FTO, NiCo ₂ O ₄ /FTO, CuCo ₂ O ₄ /FTO y TiO ₂ /FTO.	51
4.2.1.	Análisis morfológico	51
4.2.2.	Análisis estructural	56
4.2.3.	Propiedades electrónicas.....	61
4.2.4.	Caracterización electroquímica	66
4.3.	Actividad fotocatalítica en el sistema de reducción de Cromo hexavalente.....	68
4.3.1.	Análisis estadístico de resultados del proceso fotocatalítico	75
CONCLUSIONES.....		79
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS		80

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Fuentes industriales de cromo hexavalente.	2
Figura 2. a) Esquema de puntos de monitoreo y b) Concentración de cromo hexavalente en tres pozos tubulares de drenaje (P-I, P-II, P-III) y dos efluentes (F-I, F-II) del sistema de drenaje colindantes a las lagunas de oxidación del Sector América, en el centro poblado Torres de San Borja en el distrito de Moche (Mozo Valdiviezo, 2012)	13
Figura 3. Resumen de efluentes de curtiembre en Arequipa Perú 2006 (Mozo Valdiviezo, 2012)	13
Figura 4. Contaminación de cromo hexavalente en aguas subterráneas en Bishkek, Kirguistán (Litvak et al., 2016).....	14
Figura 5. Diagramas de Latimer para soluciones ácidas y básicas (Saha et al., 2011).	19
Figura 6. Esquema de modos de crecimiento epitaxial (Grundmann, 2016).	23
Figura 7. Alineamiento de bandas en heteroestructuras de a) tipo-I, b) tipo-II y c) tipo-III (Grundmann, 2016).....	24
Figura 8. Esquema de la estructura cristalina del NiCo_2O_4 (cobaltita de níquel) (Habibi et al., 2017).....	25
Figura 9. Esquema de la estructura cristalina del CuCo_2O_4 (cobaltita de cobre) (Silva et al., 2023).....	26
Figura 10. Esquema de estructura cristalina de (a) rutilo, (b) anatasa y (c) brookita (Nevárez Martínez et al., 2017).	27
Figura 11. Componentes de autoclaves para proceso hidrotermal. Cámara interna de teflón dentro de la cámara de acero inoxidable (mod. Rua'a F. Ahmed* & Mohamed K. Dhahir, 2023).....	28
Figura 12. Estructura sugerida por Samad et al., (2017) de óxido de estaño dopado con flúor (FTO).	31
Figura 13. Espectro UV-vis de solución precursora a) NiH_2O_6 + b) CoH_2O_6 + c) NiH_2O_6 + y CoH_2O_6 +	31
Figura 14. Diagrama Potencial-pH (Pourbaix) para un sistema $\text{Ti-H}_2\text{O}$ a 25°C (Stepanovič, 2013).....	34
Figura 15. a) Diferentes posibilidades de reacciones: A) Reducción B) Oxidación C) Reacción redox D) No reacción (Ameta et al., 2018).	39
Figura 16. Reducción fotocatalítica de Cr(VI) sobre la superficie de TiO_2 1. Adsorción 2. Fotoreducción 3. Desorción (mod. Karimi-Maleh et al., 2021).	39

Figura 17. a) reactor para síntesis hidrotermal b) estufa digital para laboratorio de 45 litros	41
Figura 18. Esquema de ruta de síntesis para la película TiO_2	42
Figura 19. Esquema de ruta de síntesis para películas NiCo_2O_4 y CuCo_2O_4	43
Figura 20. Cuantificación $\text{Cr(VI)}_{\text{directa}}$ para concentraciones: a) 0.1 mg/L b) 0.2 mg/L, c) 0.4 mg/L, d) 0.6 mg/L, e) 0.8 mg/L, f) 1.0 mg/L. Inset: Curva estándar en base a la medición directa ($\lambda_{\text{max}} = 362 \text{ nm}$) para cromo hexavalente, Cr(VI) , en solución acuosa con diferentes concentraciones en solución acuosa: a) 0.1 mg/L b) 0.2 mg/L, c) 0.4 mg/L, d) 0.6 mg/L, e) 0.8 mg/L, f) 1.0 mg/L.	48
Figura 21. Cuantificación $\text{Cr(VI)}_{\text{directa}}$ para concentraciones: a) 0.1 mg/L b) 0.2 mg/L, c) 0.3 mg/L, d) 0.5 mg/L, e) 0.7 mg/L, f) 0.8 mg/L, g) 0.9 mg/L, h) 1.0 mg/L. Inset: Curva estándar en base a la medición directa ($\lambda_{\text{max}} = 362 \text{ nm}$) para cromo hexavalente, Cr(VI) , en solución acuosa con diferentes concentraciones en solución acuosa: a) 0.1 mg/L b) 0.2 mg/L, c) 0.3 mg/L, d) 0.5 mg/L, e) 0.7 mg/L, f) 0.8 mg/L, g) 0.9 mg/L, h) 1.0 mg/L.	48
Figura 22. Distribución de longitud de onda del arreglo de suministro de radiación LED UV-A y luz blanca visible.	49
Figura 23. Distribución del campo de luz homogéneo a una distancia de 5 cm de la fuente de luz LED.	49
Figura 24. a) Micrografía a 3000x y 500x de las películas de TiO_2/FTO b) Análisis EDX elemental.	52
Figura 25. Micrografía a 3000x y 500x de las películas: a) $\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{FTO}$ y b) $\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2/\text{FTO}$. Análisis EDX elemental para c) $\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{FTO}$, d) $\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2/\text{FTO}$	54
Figura 26. Micrografía a 3000x y 500x de las películas: a) $\text{CuCo}_2\text{O}_4/\text{FTO}$ y b) $\text{CuCo}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2/\text{FTO}$. Análisis EDX elemental para c) $\text{CuCo}_2\text{O}_4/\text{FTO}$, d) $\text{CuCo}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2/\text{FTO}$	55
Figura 27. Difractograma de Rayos X (DRX) de la película de a) $\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{FTO}$ y b) $\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2/\text{FTO}$ c) TiO_2/FTO .	57
Figura 28. Difractograma de Rayos X (DRX) de la película de a) $\text{CuCo}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2/\text{FTO}$ y b) $\text{CuCo}_2\text{O}_4/\text{FTO}$ c) TiO_2/FTO .	57
Figura 29. Espectros Raman de a) TiO_2/FTO y b) $\text{CuCo}_2\text{O}_4/\text{FTO}$ c) $\text{CuCo}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2/\text{FTO}$.	59
Figura 30. Espectros Raman de a) $\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{FTO}$ b) $\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2/\text{FTO}$.	60
Figura 31. Espectro de reflectancia difusa UV-vis para a) TiO_2/FTO b) $\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{FTO}$ c) $\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2/\text{FTO}$.	63
Figura 32. Espectro de reflectancia difusa UV-vis para a) $\text{CuCo}_2\text{O}_4/\text{FTO}$ b) $\text{CuCo}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2/\text{FTO}$.	65

Figura 33. Voltamograma cíclico de películas soportadas sobre vidrio recubierto con FTO de TiO_2 , NiCo_2O_4 and $\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$	66
Figura 34. Voltamograma cíclico de películas soportadas sobre un vidrio recubierto con FTO de TiO_2 , CuCo_2O_4 and $\text{CuCo}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$	67
Figura 35. Gráficas de comparación del proceso de reducción fotocatalítica de Cromo Hexavalente usando películas soportadas sobre un vidrio recubierto con FTO de TiO_2 , NiCo_2O_4 , $\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$ bajo radiación UV-A (365 nm). Análisis cinético de primer orden durante el proceso de reducción.	69
Figura 36. Gráficas de comparación del proceso de reducción fotocatalítica de Cromo Hexavalente usando películas soportadas sobre un vidrio recubierto con FTO de TiO_2 , NiCo_2O_4 , $\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$ bajo radiación de luz blanca visible (400 -730 nm). Análisis cinético de primer orden durante el proceso de reducción.	70
Figura 37. Gráficas de comparación del proceso de reducción fotocatalítica de Cromo Hexavalente usando películas soportadas sobre un vidrio recubierto con FTO de TiO_2 , CuCo_2O_4 , $\text{CuCo}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$ bajo radiación UV-A (365 nm). Análisis cinético de primer orden durante el proceso de reducción.	71
Figura 38. Gráficas de comparación del proceso de reducción fotocatalítica de Cromo Hexavalente usando películas soportadas sobre un vidrio recubierto con FTO de TiO_2 , CuCo_2O_4 , $\text{CuCo}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$ bajo radiación de luz blanca visible (400 -730 nm). Análisis cinético de primer orden durante el proceso de reducción.	72
Figura 39. Comparación de constantes cinética de la velocidad de reacción (k) de películas soportadas sobre un vidrio recubierto con FTO de a) TiO_2 , NiCo_2O_4 , $\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$ y b) CuCo_2O_4 y $\text{CuCo}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$, bajo radiación UV-A y luz visible.....	73
Figura 40. Gráfica de la normalidad de errores para un nivel de significación de 0.05.	76

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Industrias y tipos de compuestos de cromo hexavalente.....	3
Tabla 2. Compendio de estudios previos de evaluación de materiales en la reducción fotocatalítica de Cromo hexavalente.	8
Tabla 3. Concentración de cromo hexavalente en pozos seleccionados en Bishkek, Kirguistán (mg/L) (Concentración máxima permisible=0.05) (Litvak et al., 2016).....	15
Tabla 4. Concentraciones máximas permitidas de Cromo (VI) y total	20
Tabla 5. Técnicas de caracterización empleadas.....	51
Tabla 6. Propiedades microestructurales TiO ₂ , NiCo ₂ O ₄ y CuCo ₂ O ₄	58
Tabla 7. Comparación de vida media y constantes cinéticas de velocidad de reacción para las películas soportadas en un vidrio recubierto con FTO de TiO ₂ , NiCo ₂ O ₄ , NiCo ₂ O ₄ /TiO ₂ , CuCo ₂ O ₄ y CuCo ₂ O ₄ /TiO ₂ , bajo radiación UV-A y luz visible.....	74
Tabla 8. Registro de datos del porcentaje de reducción de Cr(VI) de los tratamientos con las desviaciones estándar ($\bar{X} \pm DE$).	75
Tabla 9. Análisis de homogeneidad de varianzas	76
Tabla 10. Análisis de varianza: heteroestructura (con TiO ₂ o sin TiO ₂), tipo de ion en la espinela cobaltita (Ni, Cu) y la radiación usada (UV-A, visible).....	77
Tabla 11. Análisis comparativo de Tukey, a una confianza de 95%.....	78

PREFACIO

La investigación presentada en esta tesis se desarrolló en el laboratorio del Grupo de Investigación de Síntesis de Materiales Avanzados (GISMA) de la Facultad de Ciencias en la Universidad Nacional de Ingeniería en Perú y en el laboratorio del Grupo Photonics and Water de la Universidad de Hof en Alemania, donde se llevó a cabo una pasantía de investigación.

Los estudios de doctorado se realizaron bajo la supervisión del Dr. Hugo Alarcón Cavero. Esta tesis doctoral se realizó bajo el financiamiento del Programa de doctorado Contrato N° 237-2015-Fondecyt-UNI.

El tema de tesis presenta la síntesis y caracterización de dos espinelas heteroestructuradas con TiO₂ inmovilizadas sobre vidrio recubierto por Óxido de Estaño dopado con Fluor (FTO) con aplicación en la fotoreducción de cromo hexavalente en soluciones acuosas.

El desarrollo de esta tesis condujo a la publicación de los siguientes artículos científicos:

1. Cárdenas Vasquez, N., Alarcon, H., Schnabel, T., & Mehling, S. (2024). Synthesis and characterization of nickel cobaltite-supported film for hexavalent chromium photocatalytic reduction. *Water Science & Technology*, 90(7), 2131–2145. <https://doi.org/10.2166/wst.2024.330>
2. Cárdenas Vasquez, N., Mehling, S., Alarcón Cavero, H., & Schnabel, T. (2024). Visible Light-Active Copper Cobaltite Supported Film for Hexavalent Chromium Photocatalytic Reduction. *ChemistrySelect*, 9(44), 1–9. <https://doi.org/10.1002/slct.202404596>

RESUMEN

El cromo hexavalente (Cr(VI)) es un contaminante tóxico que implica una grave amenaza para la salud humana y los ecosistemas. Este estudio aborda esta cuestión explorando la reducción fotocatalítica de Cr(VI) utilizando películas de espinela de NiCo_2O_4 y CuCo_2O_4 inmovilizadas sintetizadas hidrotermalmente. La investigación brinda alternativas en cuanto a materiales fotocatalíticos inmovilizados fotosensibles a luz visible para la reducción de Cr(VI), incluyendo los objetivos de sintetizar, caracterizar y evaluar la actividad fotocatalítica de las películas soportadas de NiCo_2O_4 y CuCo_2O_4 . Se logró la síntesis mediante método hidrotermal usando como soporte un vidrio recubierto con Óxido de Estaño dopado con Flúor (FTO). Las películas se caracterizaron utilizando técnicas apropiadas y su actividad fotocatalítica se probó bajo radiación UV-A y visible, con una concentración de Cr(VI) monitoreada periódicamente hasta 240 minutos. La película $\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$ demostró un rendimiento de fotoreducción de Cr(VI) superior bajo radiación de luz ultravioleta en comparación de las películas monocomponentes de TiO_2 y NiCo_2O_4 , logrando una constante de velocidad de $5,79 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$. La película $\text{CuCo}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$ demostró un rendimiento de fotoreducción de Cr(VI) superior bajo radiación de luz visible en comparación de las películas monocomponentes de TiO_2 y CuCo_2O_4 , logrando una constante de velocidad de $6,38 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$. En conclusión, la película $\text{CuCo}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$ sintetizada hidrotermalmente muestra un rendimiento fotocatalítico prometedor para la reducción de Cr(VI) bajo luz visible, lo que marca un avance significativo en las tecnologías de fotocatálisis y tratamiento de agua usando un fotocatalizador inmovilizado. Las investigaciones futuras se centrarán en la evaluación de la estabilidad, la optimización del proceso de síntesis y la aplicación en el tratamiento de agua en un contexto real.

ABSTRACT

Hexavalent chromium (Cr(VI)) is a toxic pollutant that poses a serious threat to human health and ecosystems. This study addresses this issue by exploring the photocatalytic reduction of Cr(VI) using hydrothermally synthesized immobilized spinel films of NiCo₂O₄ and CuCo₂O₄. The research provides alternatives in terms of visible-light-sensitive immobilized photocatalytic materials for the reduction of Cr(VI), including the objectives of synthesizing, characterizing and evaluating the photocatalytic activity of the supported NiCo₂O₄ and CuCo₂O₄ films. The synthesis was achieved by hydrothermal method using as a support a glass coated with Fluorine-doped Tin Oxide (FTO). The films were characterized using suitable techniques, and their photocatalytic activity was tested under UV-A and visible radiation, with the Cr(VI) concentration periodically monitored over 240 minutes. The NiCo₂O₄/TiO₂ film demonstrated superior Cr(VI) photoreduction performance under UV light irradiation compared with the monocomponent TiO₂ and NiCo₂O₄ films, achieving a rate constant of $5.79 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$. The CuCo₂O₄/TiO₂ film demonstrated superior Cr(VI) photoreduction performance under visible light irradiation compared with the monocomponent TiO₂ and CuCo₂O₄ films, achieving a rate constant of $6.38 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$. In conclusion, hydrothermally synthesized CuCo₂O₄/TiO₂ film shows promising photocatalytic performance for Cr(VI) reduction under visible light, implying a significant advancement in photocatalysis and water treatment technologies using an immobilized photocatalyst. Future research will focus on the evaluation of stability, optimization of the synthesis process and application in water treatment in a real context.

CAPÍTULO 1: INTRODUCCIÓN

El desarrollo tecnológico y los patrones de comportamiento de la población en las últimas décadas han conllevado a grandes avances, pero también grandes retos. En un contexto de preocupación mundial para alcanzar los Objetivos de Desarrollo Sostenible (ODS) hacia un acceso al agua y a la salud de la población (Riahi et al., 2024), resulta desafiante resolver el problema de la presencia de contaminantes no biodegradables como los metales pesados en ambientes acuáticos. La presencia de metales pesados afecta a la disponibilidad de agua potable para la población, lo cual está relacionado al tercer y sexto objetivo de desarrollo sostenible (SDG 3 y 6) (United Nations, 2023).

El Cromo (Cr) es un metal pesado, que es considerado uno de los veinte principales contaminantes en la lista prioritaria de sustancias peligrosas (Agency for Toxic Substances and Disease Registry, 2022). La producción de cromo a nivel mundial alcanzó 30.68 mil toneladas el 2017, con un incremento aproximado de un 10% cada 5 años (Maitlo et al., 2019). Y en las últimas décadas, se han liberado grandes cantidades de cromo en el ambiente por actividades humanas como la producción de acero, fundición, galvanoplastia, curtido, teñido, fabricación de papel, textiles, fertilizantes y pesticidas (T. Chen et al., 2016). Por ello, la Organización Mundial de la Salud (OMS) estableció como valor guía aceptable para el cromo en el agua potable el de 0.05 mg/L (World Health Organization, 2011). Y cabe resaltar que el agua residual de estas industrias con presencia de cromo hexavalente, Cr(VI), descargada sin control al ambiente causaría toxicidad a la fauna y flora afectando sus procesos metabólicos y fotosintéticos (N. Li et al., 2023) (Figura 1).

En Perú, en 2010, se estableció a 0.1 mg/L como Límite Máximo Permisible (LMP) de Cr(VI) en la descarga de efluentes líquidos de actividades minero metalúrgicas (MINAM, 2010). En 2017, se aprobaron los Estándares de Calidad Ambiental (ECA) según categorías (Categoría 1-B1 y Categoría 2-C1,2 y 3 de 0.05 mg/L, C4 de 0.1 mg/L y para la Categoría 4 E1 y E2 de

0.011 mg/L). Y en 2019, se estableció que el Valor Máximo Admisible (VMA) para Cromo hexavalente sea 0.5 mg/L. Los cuales son esfuerzos que suman hacia lograr un acceso seguro al agua potable y un ambiente saludable a la población peruana, dado que el agua que contiene más de 0.05 mg/L de Cr(VI) es considerado tóxico (Bryjak et al., 2016).

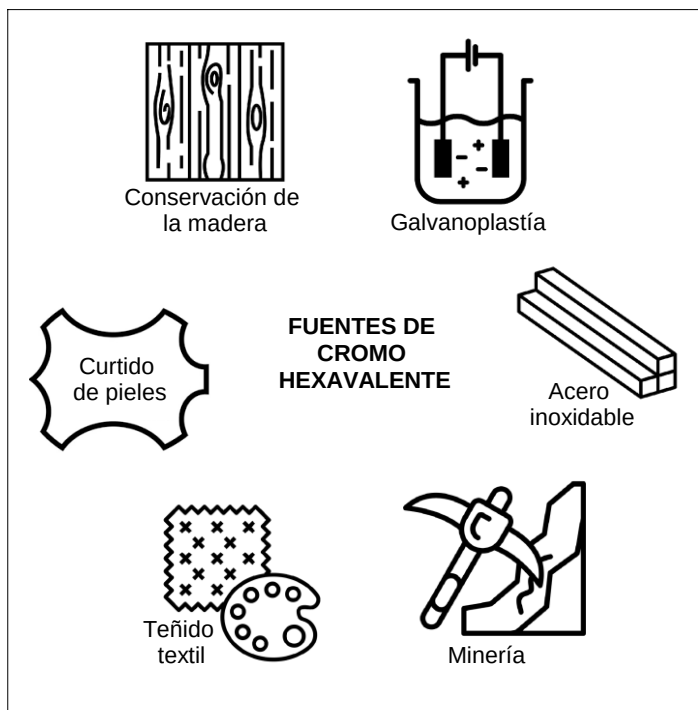


Figura 1. Fuentes industriales de cromo hexavalente.

Aunque el cromo hexavalente fue usado históricamente como pigmentos debido a su estabilidad y colores brillantes, su uso ha ido en disminución considerable debido a los riesgos para la salud. Sobre el cromo hexavalente usado ampliamente en la industria de recubrimientos, su uso está cada vez más restringido. Así mismo, interviene en el proceso de tratamiento y acabado de acero y en la preservación de la madera debido a sus propiedades fungicidas y su capacidad para prevenir su descomposición, aunque también se está limitando su uso debido a los peligros relacionados al cromo hexavalente. Y tradicionalmente en el proceso de curtido de cuero, aunque se ha optado por sustituciones, aun es ciertas regiones podrían estar haciéndose uso. Estos compuestos de cromo hexavalente han sido ampliamente usado en diversas industrias (Tabla 1) pero que paulatinamente fue restringido debido a el peligro y la toxicidad que representa para la salud y el ecosistema.

Tabla 1. Industrias y tipos de compuestos de cromo hexavalente

Industria	Tipos de compuestos de cromo hexavalente
Pigmentos en pinturas, tintas y plásticos	Cromato de plomo (PbCrO_4), cromato de zinc (ZnCrO_4), cromato de bario, cromato de calcio, dicromato de potasio, cromato de sodio.
Recubrimientos anticorrosivos (enchapado en cromo, recubrimientos por pulverización):	Trióxido de cromo (ácido crómico), cromato de zinc (ZnCrO_4), cromato de bario (BaCrO_4), cromato de calcio, cromato de estroncio (SrCrO_4).
Acero inoxidable	Cromo hexavalente (cuando se funde, suelda o corta con soplete), dicromato de amonio ($(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$), cromato de potasio, dicromato de potasio, cromato de sodio.
Preservación de la madera	Trióxido de cromo
Curtido de cuero	Dicromato de amonio ($(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$)

Las principales tecnologías disponibles para mitigar esta problemática abarcan diversos métodos biológicos y fisicoquímicos. Los métodos biológicos que involucran plantas, hongos y bacterias muestran un potencial eco-amigable, sin embargo, su escalabilidad y aplicabilidad a largo plazo es limitada, debido al requerimiento de ambientes controlados para su correcta operación (Sun et al., 2023). Por otro lado, métodos fisicoquímicos, como la adsorción y la coagulación, presentan limitantes que dependen de las características de capacidad de adsorción, saturación, la regeneración del material, la concentración inicial y los costos implicados en su operación (Acharya & Parida, 2020; Ramli, Kurniawan, et al., 2023). Mientras que, si bien tecnologías como el intercambio iónico y la filtración por membrana son efectivas, el mantenimiento regular, la generación de material de desecho, el consumo de insumos químicos y electricidad incrementan los costos operativos y limita su aplicabilidad

(Sun et al., 2023). Ante esta problemática, la reducción fotocatalítica se presenta como una alternativa tecnológica emergente capaz de hacer uso de la energía radiante para reducir el Cr(VI) a Cr(III) en sistemas acuáticos.

En este estudio se pretende realizar la evaluación fotocatalítica de películas de espinela Cobaltita de Níquel (NiCo_2O_4) y Cobaltita de Cobre (CuCo_2O_4) soportadas en vidrio conductor y sobre películas de TiO_2 , en respuesta a que se ha reportado que óxidos mixtos presentan mejores propiedades electroquímicas con respecto a sus óxidos metálicos simples debido a su estructura electrónica entre los cationes de Co, Ni y Cu (Liu et al., 2012), (Tian et al., 2015), (A. Wang et al., 2021). Además, óxidos ternarios de metales de transición como NiCo_2O_4 y CuCo_2O_4 han cautivado mucho reconocimiento ya que sus múltiples estados de oxidación y su compleja morfología pueden sufrir diversas reacciones redox, por lo que presentan propiedades privilegiadas sobre óxidos monocomponentes (Loy et al., 2022).

Este trabajo reporta la síntesis y caracterización de películas de NiCo_2O_4 y CuCo_2O_4 inmovilizadas bajo la técnica hidrotermal. La síntesis comprendió la preparación de soluciones acuosas de sales precursoras, el sometimiento a proceso hidrotermal a temperatura constante, seguido de un proceso de calcinación. Las técnicas de caracterización incluyeron la Microscopía Electrónica de Barrido (SEM), Difracción de rayos X (DRX), Espectroscopía de reflectancia difusa (DRS), Espectroscopía Raman y Voltametría Cíclica. Finalmente, se evaluó la actividad fotocatalítica de las láminas sintetizadas para la reducción de cromo hexavalente en solución acuosa a pH natural, con iluminación LED en el rango de radiación UV-A y luz blanca visible. Y como parte del estudio cinético, las concentraciones de cromo hexavalente fueron monitoreadas periódicamente mediante espectrofotometría UV-vis a una longitud de onda de 362 nm por método directo de Cr(VI).

1.1. Estado del arte

1.1.1. Tecnologías para tratamiento de aguas que contienen cromo hexavalente

Concentraciones de Cr(VI) fueron reportadas en los efluentes de diferentes procesos de curtido (curtido al cromo, curtido vegetal, curtido aldehído): 6.35 mg/L, 0.60 mg/L and 4.11 mg/L (Y. Zhao et al., 2017). Así mismo, en el lixiviado de lodos de curtiembre, las concentraciones de cromo total y Cr(VI) fueron 5.02 y 0.25 mg/L, respectivamente (Chuan & Liu, 1996).

Las técnicas usadas para la remoción de cromo total también incluyen el tratamiento de cromo hexavalente, y en ese sentido las principales técnicas disponibles en la actualidad es la de adsorción/sorción (Duan et al., 2020), tratamiento electroquímico (electrocoagulación (Choudhary et al., 2023), electro-flotación (Pooja et al., 2022), reducción electroquímica (Peng et al., 2023), tratamiento físico-químico (intercambio iónico (Chauhan et al., 2023), reducción), biológico (Ramli, Othman, et al., 2023) y filtración por membrana (osmosis inversa, nanofiltración) (Ramli, Kurniawan, et al., 2023). Con respecto a capacidades de adsorción en algunos óxidos ternarios siguen un orden reportado de $\text{MnFe}_2\text{O}_4 > \text{MgFe}_2\text{O}_4 > \text{ZnFe}_2\text{O}_4 > \text{CuFe}_2\text{O}_4 > \text{NiFe}_2\text{O}_4 > \text{CoFe}_2\text{O}_4$ (Parvin et al., 2019). Con respecto a métodos convencionales, la precipitación química reportó una eliminación de más del 98% de Cr(VI) en menos de 30 min, la filtración por membrana pueden eliminar hasta el 90% de Cr(VI) (Ramli, Kurniawan, et al., 2023), ambos disponibles para su aplicación de manera independiente o como combinación efectiva.

Con respecto a la fotocatalisis, la demanda constante de nuevas fuentes de energía alternativas a los combustibles fósiles es una constante preocupación de la población. Es así, que desde un punto de vista energético y ambiental, la fotocatalisis, al involucrar básicamente dos pasos principales de foto excitación y catálisis superficial, es una tecnología prometedora (Abu Shmeis, 2022). La reducción de cromo hexavalente a cromo trivalente es posible con la participación de electrones foto-inducidos en materiales fotocatalíticos semiconductores

(TiO₂, ZnO, CeO₂, entre otros) denominados fotocatalizadores (Jiang & Wang, 2017). En general, la foto reducción de Cr(VI) depende de parámetros críticos como lo son la estructura cristalina, el área superficial específica, el pH, la concentración inicial de cromo, el tiempo y la temperatura de calcinación en la síntesis, entre otros (Karimi-Maleh et al., 2021).

Ventajas reconocidas de la fotocatálisis son la generación mínima de contaminación secundaria con productos inofensivos, menos tiempo y requisitos de reacción, así como que algunas de sus limitaciones son la transferencia de carga interfacial y la dependencia de la banda prohibida Feng et al. (2016). Con respecto a actividad catalítica en procesos de oxidación el orden fue el siguiente: NiCo₂O₄ > CuCo₂O₄ (Prasad & Singh, 2013).

En lo que corresponde a la ingeniería de la banda prohibida para un mejoramiento en el proceso de fotocatálisis, se han llevado a cabo varias investigaciones como las que son recopiladas en la Tabla 2. Entre las principales, al impregnar nanopartículas de Sulfuro de Cadmio (CdS) de 2.28 eV en nanohojas de Cobaltita de Níquel (NiCo₂O₄) (1.55 eV) se obtuvo un fotocatalizador heterogéneo CdS/NiCo₂O₄ con una banda más estrecha en comparación de sus componentes. Y logró una eficiencia de fotoreducción de ~95% de una concentración inicial de Cromo hexavalente de 40 mg/L usando lampara LED de 5W. (Hu et al., 2021). Así mismo, con una síntesis de ruta nitrato, el CuCo₂O₄ mostró un band gap de ~1.7 eV que coincide con el espectro solar, lo que permite una absorción de aproximadamente del 90% de luz solar. Y con la adición de CuCo₂O₄ en TiO₂ se reportó la reducción en la recombinación de portadores de carga pares de e⁻/h⁺, causando su mayor separación, alcanzando ~82.6% a partir de 150 mg/L de cromo hexavalente en ~360 min (Kebir et al., 2015). En el caso de una heterounión de CuBi₂O₄/TiO₂, otra espinela de CuBi₂O₄ fue sintetizado por la ruta nitrato con una banda prohibida de 1.5 eV, y la heterounión con TiO₂ logró una fotoreducción de cromo hexavalente de 98% en menos de 4 horas (Lahmar et al., 2017). Para el caso de óxidos simples, fotocatalizadores de NiO (Ku et al., 2011) y Cu₂O (Abdullah et al., 2016) fueron desarrollados TiO₂ mediante técnicas de precipitación y sol-gel en forma particulada, logrando respuesta fotocatalítica en rango visible

con una reducción de cromo hexavalente de 99% y 95% respectivamente. El proceso hidrotermal resaltó su aplicabilidad por su simplicidad, poca pérdida de material y resultados de materiales con alta cristalinidad. En reportes previos, fotocatalizadores heteroestructurados y con presencia de una espinela como $\text{MgCr}_2\text{O}_4/\text{WO}_3$ fueron sintetizados por método Sol gel presentando una vida media de cromo hexavalente de $t_{1/2} \sim 35$ min (Habi Ben Hariz et al., 2022a), $\text{BaFe}_2\text{O}_4/\text{SnO}_2$ con $t_{1/2} \sim 38$ min (Kenfoud et al., 2022), $\text{CuAl}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$ con $t_{1/2} \sim 60$ min (Gherbi et al., 2011), $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$ con $t_{1/2} \sim 70$ min (Rekhila et al., 2017). Sin embargo, estos resultados fueron en base de fotocatalizadores particulados con limitaciones en recuperación.

1.1.2. Nanoestructuras de TiO₂ con recubrimiento de óxidos tipo espinela y sus óxidos simples

Tabla 2. Compendio de estudios previos de evaluación de materiales en la reducción fotocatalítica de Cromo hexavalente.

N°	Catalizador	Método de síntesis	Condiciones de operación	Resultados	Referencia
1	CdS/NiCo ₂ O ₄ (particulado)	Hidrotermal	Presentación: Nanohojas Luz: 5W, LED [Cr ₂ O ₇ ²⁻]: 20 mg/L (60 ml) pH: 2.0	Eficiencia de reducción: Cr(VI) ~95% (90 min) Clorhidrato de tetraciclina ~80 % (90 min)	(Hu et al., 2021)
2	CuCo ₂ O ₄ /TiO ₂ (particulado)	Ruta nitrato	Sistema: Adsorción/fotocatálisis. Fuente de luz: Visible Solución: 200 ml [Cr(VI)]: 25 mg/L pH: 2.0	Eficiencia: Ads.: ~45 % PC: ~82.6 % (~360 min)	(Kebir et al., 2015)
3	CuBi ₂ O ₄ - TiO ₂ (particulado)	Ruta de nitrato	Catalizador: 1.0 g/l [Cr(VI)]: 30 mg/L Tiempo: <240 min pH 4 Fuente de radiación: Solar	Reducción: 98% (240 min) a luz solar	(Lahmar et al., 2017)
4	ZnFe ₂ O ₄ - TiO ₂ (particulado)	Ruta de nitrato	Catalizador: 1.0 g/l Tiempo: 180 min pH 3 Fuente de radiación: Visible	Reducción: 60% (180 min) a luz solar	(Rekhila et al., 2017)
5	NiFe ₂ O ₄ - TiO ₂ ZnFe ₂ O ₄ - TiO ₂ SrFe ₂ O ₄ - TiO ₂ (particulado)	Hidrotermal	Catalizador: 1.0 g/l [Cr(VI)]: 12.5 mg/L Tiempo: 180 min Fuente de radiación: Visible	Reducción: NiFe ₂ O ₄ - TiO ₂ 94.18 % ZnFe ₂ O ₄ - TiO ₂ 94.08 % SrFe ₂ O ₄ - TiO ₂ 92.39 %	(Gao et al., 2016)

N°	Catalizador	Método de síntesis	Condiciones de operación	Resultados	Referencia
6	NiFe ₂ O ₄ -SiO ₂ -TiO ₂ (particulado)	Sol-gel	Temperatura 20°C Agitación: 120 rpm [Cr(VI)]: 10 mg/L pH: 4 Bajo UV.	TiO ₂ 96.7% 240min, NiFe ₂ O ₄ -SiO ₂ -TiO ₂ 96.5% 300min, NiFe ₂ O ₄ -TiO ₂ 60% 300 min.	(Ojemaye et al., 2017)
7	WO ₃ -TiO ₂ (particulado)	Electroquímica	[Cr(VI)]: 20 mg/L Tiempo: 130 min, pH 2 Fuente de radiación: Visible	Reducción: 100% (130 min) a luz visible (pH 2)	(L. Yang et al., 2010)
8	Bi ₂ O ₃ -TiO ₂ (particulado)	Sol gel e hidrotermal	Catalizador: 1.0 g/l [Cr(VI)]: 20 mg/L Tiempo: 180 min, pH 3 Fuente de radiación: Visible	Reducción: 73.9% (180 min) a luz visible (pH 3)	(J. Yang et al., 2013)
9	ZnO-TiO ₂ (particulado)	Precipitación	Catalizador: 1.0 g/l [Cr(VI)]: 20 mg/L Tiempo: 120 min, pH 3 Fuente de radiación: UV	Reducción: 99.99% (120 min) a luz UV (pH 3)	(Naimi-Joubani et al., 2015)
10	NiO-TiO ₂ (particulado)	Sol-gel	Catalizador: 1.0 g/l [Cr(VI)]: 9.6 mg/L Tiempo: 120 min, pH 3.5 Fuente de radiación: Visible	Reducción: 95% (120 min) a luz visible (pH 3.5)	(Ku et al., 2011)
11	TiO ₂ -Cu ₂ O (particulado)	Sol-gel	Catalizador: 0.2 g/l [Cr(VI)]: 5 mg/L Tiempo: 90 min Fuente de radiación: Visible	Reducción: 100% (90 min) a luz visible	(Abdullah et al., 2016)
12	MgCr ₂ O ₄ /WO ₃ (particulado)	Sol-gel	[Cr(VI)]: 30 mg/L pH ~ 4 Fuente de radiación: Visible	Reducción: 100% (240 min) t _{1/2} : 120 min	(Habi Ben Hariz et al., 2022b)

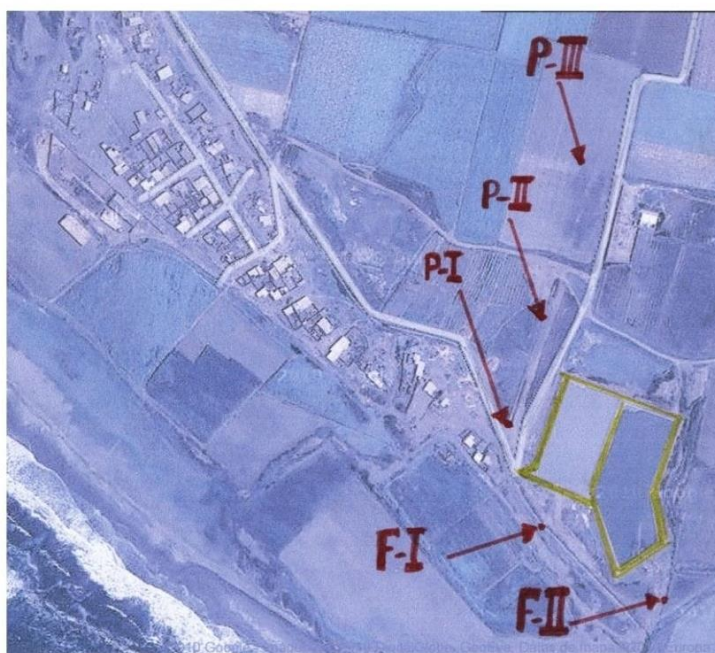
N°	Catalizador	Método de síntesis	Condiciones de operación	Resultados	Referencia
13	BaFe ₂ O ₄ /SnO ₂ (particulado)	Sol-gel	Catalizador: 1 g/l [Cr(VI)]: 30 mg/L Luz 16 mW.cm ⁻² ; pH ~3 Fuente de radiación: Visible	Reducción: 100% (240 min) t _{1/2} : 38 min	(Kenfoud et al., 2022)
14	ZnFe ₂ O ₄ /TiO ₂ (particulado)	Ruta de nitrato	Catalizador: 1 g/l Luz 8.3 mW.cm ⁻² ; pH ~3 Fuente de radiación: Visible	Reducción: 60% (180 min) t _{1/2} : 70 min	(Rekhila et al., 2017)

1.2. Justificación social

Actividades industriales como la galvanoplastia, preservación de la madera, teñido de textiles, manufactura de acero inoxidable, curtido de pieles que hacen uso de insumos químicos crómicos liberan metales pesados como cromo hexavalente (Ramli, Othman, et al., 2023). La toxicidad del cromo hexavalente es 100 veces más que la del trivalente debido a su solubilidad y movilidad, así como su fácil reducción (Saha et al., 2011). Por lo cual, la concentración máxima permitida de cromo hexavalente de aguas residuales descargadas al alcantarillado sanitario en el Perú es de 0.5 mg/L (Ministerio de Vivienda Construcción y Saneamiento, 2019), un límite máximo permisible para efluentes de curtiembre de 0.4 mg/L (Producción, 2002), con una propuesta de modificación a 0.1 mg/L (Ministerio del Ambiente, 2022), así como el estándar de calidad de agua para riego de vegetales de 0.1 mg/L para cromo total (Ministerio del Ambiente, 2017). Y de acuerdo a la OMS, el valor guía aceptable para el cromo en el agua potable es 0.05 mg/L (World Health Organization, 2011), y en Canadá, en base a data recopilada de hiperplasia intestinal para exposición oral de cromo hexavalente, se ha reportado también 0.05 mg/L como concentración aceptable máxima (MAC) (Government of Canada, 2023).

En el Perú, Arequipa, en el Parque Industrial de Río Seco, Herrera-Yari et al., (2021) reportó concentraciones de cromo hexavalente de 173.29 mg/L y cromo total de 326.95 mg/L en efluente de curtiembre. Silva Villanueva, (2011) cita a un diagnóstico situacional del sector cueros de La Libertad del 2001, reportando una concentración de cromo hexavalente entre 0.02-13.7 mg/L (promedio: 1.1 mg/L) y cromo total entre 0.05-6260 mg/L (promedio: 510 mg/L) en efluentes descargados por curtiembre al alcantarillado. Paralelamente, en la provincia de Trujillo, se reportó una concentración promedio de 0.33 mg/L de cromo hexavalente en aguas que pobladores tenían acceso para uso agrícola y doméstico de pozos

tubulares contruidos como parte del sistema de control del nivel de la napa freática, así como a los efluentes colindantes a lagunas de oxidación (Mozo Valdiviezo, 2012) (Figura 2). De igual manera en efluentes industriales en el departamento de Arequipa como se muestra en la Figura 3. El cromo trivalente en el efluente industrial descargado en suelos ante la presencia de ligandos orgánicos y condiciones ácidas del suelo aumentan su movilidad, penetración a profundidades y ante la presencia de sales de manganeso también puede catalizar la oxidación de cromo trivalente a cromo hexavalente, incrementando la probabilidad de contaminación de mantos freáticos (Moreno Grijalba & Risco Morales, 2016).



a)

Parámetro Muestra	Cromo hexavalente (mg/l)								
	R ₁ Enero	R ₂ Febrero	R ₃ Marzo	R ₄ Abril	R ₅ Mayo	R ₆ Junio	R ₇ Julio	R ₈ Agosto	Promedio
P-I	0.170	0.165	0.155	0,172	0,153	0,170	0,161	0,158	0.163
P-II	0.072	0.081	0.064	0,083	0,091	0,062	0,052	0,061	0.0657
P-III	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
F-I	0.335	0.325	0.342	0,305	0,355	0,351	0,350	0,286	0.3311
F-II	0.332	0.318	0.316	0,300	0,345	0,353	0,292	0,262	0.3147

b)

Química de la Universidad Nacional de Trujillo (Enero- Agosto 2010)

Figura 2. a) Esquema de puntos de monitoreo y b) Concentración de cromo hexavalente en tres pozos tubulares de drenaje (P-I, P-II, P-III) y dos efluentes (F-I, F-II) del sistema de drenaje colindantes a las lagunas de oxidación del Sector América, en el centro poblado Torres de San Borja en el distrito de Moche (Mozo Valdiviezo, 2012)

NOMBRE EMPRESA	pH	DBO5 (mg/l)	DQO (mg/l)	SST (mg/l)	Sulfuro (mg/l)	Cromo VI (mg/l)	Cromo Total (mg/l)	N-NH4 (mg/l)
Curtiembre Herbert Martínez	4.6	475.0	1131.0	50.0	3.64	9.10	39.42	2.24
Los Ángeles EIRL	4.4	840.0	1863.4	36.0	14.18	210.55	738.0	2.52
Curtiembre Feliciano Livise	4.7	870	2031.9	38	31.64	10.52	37.58	1.12
Curtiembre Gorky Sosa Gómez	12.2	350	867.1	92.50	59.27	0.77	2.306	0.7
Curtiembre Kero	9.2	197.5	418.0	32.0	3.64	3.50	17.29	0.42
Curtiembre las Mercedes	8.5	1320	2975.9	660	75.20	53.21	183.64	6.44
Curtiembre Leoncio Flores Vilca	3.7	1785	4137.9	28	22.18	< 0.01	0.034	11.62
Los Angeles EIRL	6.1	2055.0	4508.8	50.5	96.73	637.45	2242.0	24.92
Industria del cuero Austral SRL	10.2	1100	2456.8	48	50.18	1.92	7.082	20.86
Curtiembre Pacheco SRL	3.9	1905	4336.7	58	75.27	372.05	1335.6	7.7
Curtiembre PRODECUR	5.5	1575	3544.6	950	38.55	363.64	1272.75	15.96
Curtiembre Rosario SAC	3.7	2145	4311.0	275	58.55	15.40	64.87	18.72
Curtiembre Erick el Picha	12	7800	16100.5	19621.6	173.82	< 0.01	< 0.005	17.22
Sur Leder SA	11.7	1250.0	3124.3	58	143.20	2.05	7.082	12.32
Promedio	9.55	1694.6	3700.5	1571.25	60.43	69	424.31	10.20
V.R del DS 003-2002 PRODUCE	6.5 - 9.5	1000	2500	1000	10	0.5	5	50

*V.R. = Valor Referencial establecido en el DS 003-2002 PRODUCE

Fuente: www.concitec.gob.pe/proy-oea/5.doc

Figura 3. Resumen de efluentes de curtiembre en Arequipa Perú 2006 (Mozo Valdiviezo, 2012)

Litvak et al., (2016) reportó la contaminación de las aguas subterráneas con cromo hexavalente que se descubrió en los años 1990 en la parte occidental de la ciudad de Bishkek, Kyrgyzstan, en terrenos contiguos a la vía ferroviaria. Estudios posteriores revelaron concentraciones crecientes en otras partes de esta ciudad. Los resultados llevaron a la conclusión de que varias fuentes son responsables de la contaminación. Las pruebas ubicuas de todas las áreas de toma de agua de la ciudad revelaron que 57 de 300 pozos tienen presencia de cromo. Las concentraciones de cromo en 14 pozos excedieron la concentración máxima permisible (MPC) (es decir, 0,05 mg/L) (Tabla 3). El mapa de contaminación por cromo (Figura 4), desarrollado a partir de los resultados de las pruebas de 2007 descubrió tres zonas principales y varios sitios locales de contaminación. El estado insatisfactorio de las instalaciones industriales, las plantas de galvanoplastia y las fugas de efluentes crómicos de los antiguos sistemas de alcantarillado, y el almacenamiento excesivo de reactivos crómicos habían provocado la contaminación de los suelos, así como la consiguiente contaminación del sistema de aguas subterráneas.

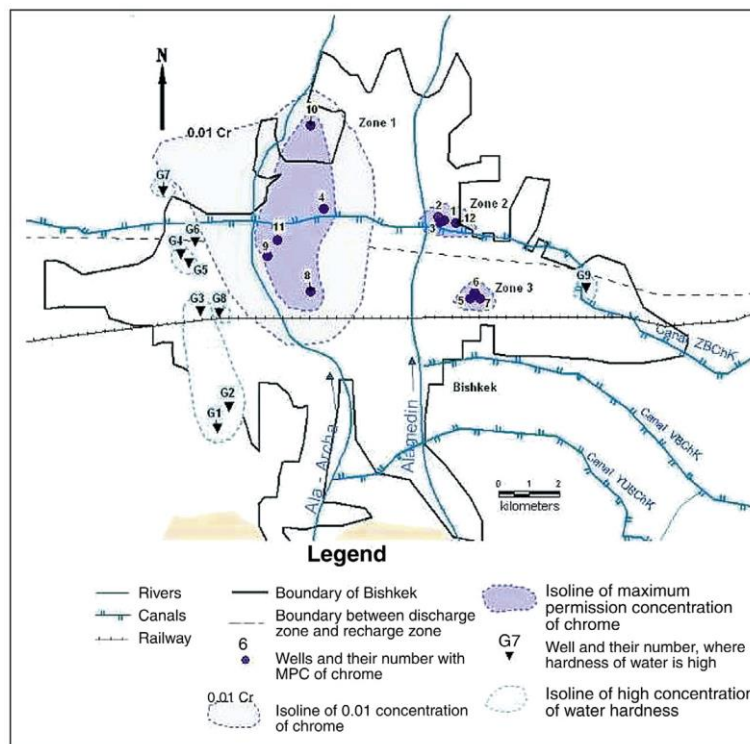


Figura 4. Contaminación de cromo hexavalente en aguas subterráneas en Bishkek, Kirguistán (Litvak et al., 2016)

Tabla 3. Concentración de cromo hexavalente en pozos seleccionados en Bishkek, Kirguistán (mg/L) (Concentración máxima permisible=0.05) (Litvak et al., 2016)

well No.	zone No.	2002	2003	2004	2005	2006	2007	2008
1	2	0.90	0.624	0.520	0.13			0.64
2	2	0.008	0.18	0.064	0.008			0.016
3	2		0.005	0.014		0.04	0.006	0.06
4	1				0.044	0.016	0.05	0.046
5	3			0.026		0.16	0.023	0.014
6	3					0.072	0.012	
7	3		0.176	0.048	0.11			
8	1	0.104	0.02		0.01	0.0792	0.056	0.08
9	1				0.012	0.0544	0.022	
10	1						0.053	
11	1						0.142	
12	2							0.07

Por estas razones, este estudio busca conseguir una alternativa de solución para evitar el riesgo a exposición de la población al cromo hexavalente.

1.3. Justificación científica

La necesidad de desarrollar fotocatalizadores cada vez más eficientes en la reducción de Cr(VI) y a bajo costo ha llevado a evaluar semiconductores que presenten fotoactividad bajo radiación UV, y especialmente luz visible. En lo que respecta a las fuentes de radiación usadas frecuentemente en investigaciones previas de la fotocatálisis inicialmente tendieron a ser de alta energía es decir por ejemplo la radiación UV-A o de una alta potencia alrededor de 1kW de lámparas de Xenón. Es por ello que en esta investigación se apuesta por un fotocatalizador que sea activo a una radiación de menor energía como la visible en el rango de 400 a 700 nm y cuya irradiancia está alrededor de 0.1 kW/m². Así mismo, con respecto a la presentación de los fotocatalizadores, en investigaciones previas se acostumbra a optar por fotocatalizadores nano o micro particulados que si bien presentan alta superficie específica y por ende mayor sitios activos, para la recuperación del fotocatalizador luego del proceso de fotocatálisis es necesario incluir unidades de proceso adicionales como centrifugado o filtración. Es así que en esta investigación se apuesta por la presentación en películas soportadas. Paralelamente,

con respecto a la naturaleza del fotocatalizador, hay evidencia que semiconductores mixtos con estructura de espinelas han presentado eficiencias mayores a las de sus óxidos simples y reportan que es debido a su estructura electrónica entre los cationes involucrados y sus múltiples estados de oxidación. Por ello, es que en esta investigación se selecciona a dos espinelas de Cobaltita de Níquel y Cobre. Con respecto al método de síntesis hidrotermal seleccionado ha sido reconocido por su simplicidad, poca pérdida de material y sus resultados de alta cristalinidad y morfologías complejas que permitirían mejorar la eficiencia en el proceso de fotocatalisis. Y es que la fotocatalisis implica la absorción de irradiación por un semiconductor, fotocatalizador, originando como portadores de carga, pares electrón-hueco, que al alcanzar la superficie del fotocatalizador dan paso a reacciones redox. Los semiconductores tienen una banda prohibida entre 0 y 2.5 eV (Yu & Cardona, 2010). Los óxidos de metales de transición generan interés para la investigación debido a sus propiedades como su banda prohibida aproximadamente entre 1,3 a 5 eV (Shafique et al., 2022). Además, la redistribución de metales iónicos a través de los sitios tetraédricos y octaédricos de una estructura espinela puede moderar el bandgap, así como las espinelas cobaltitas están ganando interés por una de sus propiedades de absorbentes selectivo solar (Pandey et al., 2022) con una alta absorción de luz solar, con beneficios económicos, por el uso de fuentes de energía limpia e inagotable (J. Zhang et al., 2022).

El proceso de foto reducción de cromo hexavalente presenta tres pasos básicos que incluye la adsorción en los sitios activos superficiales del fotocatalizador, la fotoreducción y la desorción. Entre los fotocatalizadores evaluados están incluidos óxidos metálicos como WO_3 , SnS_2 , CdS , CuS , Ag_2S , estructuras metalorgánicas, deposición de metales nobles, el dopaje con iones metálicos o no metálicos, entre otros (C.-C. C. Wang et al., 2016). La reducción foto catalítica de Cr(VI) es reportado como un método de bajo costo y de alta efectividad con la ventaja de no producir químicos peligrosos (Karimi-Maleh et al., 2021).

Asimismo, fotocatalizadores como nanopartículas son ampliamente usados, aunque presenta desventajas con respecto a su dificultad de recuperación luego del tratamiento, por lo que al usar fotocatalizadores soportados se incrementa la facilidad de manipulación.

1.4. Hipótesis

Existe evidencia científica capaz de sustentar el poder fotocatalítico de los óxidos mixtos tipo espinela XCo_2O_4 ($\text{X}=\text{Ni}, \text{Cu}$) y del óxido de Titanio (TiO_2). A priori, se entiende que la síntesis del nuevo material resulte con propiedades fotocatalíticas superiores a sus constituyentes en el rango de luz visible y con una mayor facilidad de extracción al finalizar el proceso de reducción fotocatalítica de Cr(VI) en solución acuosa.

1.5. Objetivos

1.5.1. Objetivo general

Sintetizar óxidos mixtos de tipo espinela MCo_2O_4 ($\text{M}=\text{Ni}, \text{Cu}$) soportadas sobre películas de TiO_2 en un material conductor para su evaluación en el proceso de reducción fotocatalítica de cromo hexavalente, Cr(VI) , en soluciones acuosas.

1.5.2. Objetivos específicos

- Realizar la síntesis de películas de Óxido de Titanio (TiO_2) mediante el método hidrotermal.
- Sintetizar películas de óxidos mixtos de tipo espinela MCo_2O_4 ($\text{M}=\text{Ni}, \text{Cu}$) sobre las películas de óxidos de titanio (TiO_2), mediante el método hidrotermal.
- Caracterizar los materiales sintetizados, mediante las técnicas de Difracción de rayos X (DRX), Espectroscopía Raman, Microscopía Electrónica de Barrido (SEM), Espectroscopía de Reflectancia Difusa (DRS), Voltametría Cíclica (CV).

- Evaluar la actividad fotocatalítica de los materiales sintetizados en soluciones acuosas del proceso de reducción de cromo hexavalente Cr(VI) utilizando radiación UV-A y radiación visible.

CAPÍTULO 2: MARCO TEÓRICO

2.1. Cromo hexavalente en medio acuoso

La reducción de cromo hexavalente en un medio acuoso implica un paso desde oxianiones tetraédrico y pseudotetraédrico a un complejo estable como el ion $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$. Sin embargo, en entornos biológicos, también influyen otras sustancias en el proceso de reducción. Es así que dentro de las células, el cromo hexavalente al reaccionar con compuestos reductores, como el NADPH, FADH₂, algunas pentosas y antioxidantes, producen estados intermedios de cromo y radicales libres que causan daño al ADN y proteínas (Rawat et al., 2022; Sinha et al., 2018). Una forma visual simplificada de representar los productos intermedios y finales de estos procesos de reducción de cromo hexavalente son los diagramas de Latimer (Figura 5).

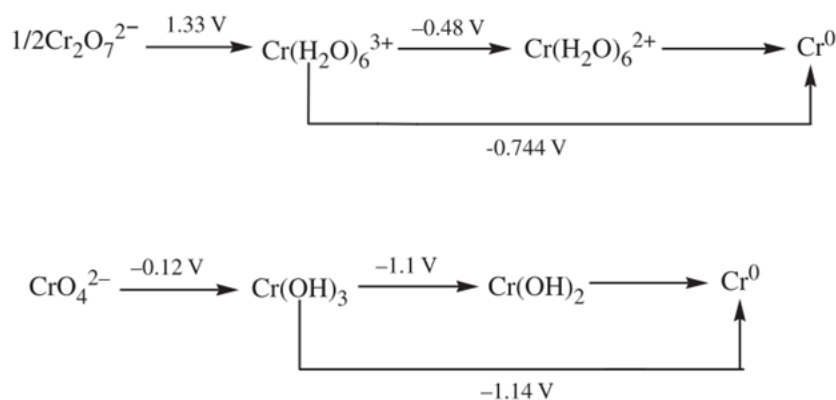


Figura 5. Diagramas de Latimer para soluciones ácidas y básicas (Saha et al., 2011).

El agua que contiene más de 0.05 mg/L de Cr (VI) se considera tóxico (Kabay et al., 2016). En Perú se estableció 0.1 mg/L como Límite Máximo Permisible para la descarga de efluentes líquidos de actividades minero metalúrgicas (MINAM, 2010) y para efluentes de curtido de cuero 0.5 mg/L de cromo total y 0.1 mg/L de cromo hexavalente (MINAM, 2023). Y en 2019,

estableció que el Valor Máximo Admisible (VMA) para Cromo hexavalente sea 0.5 mg/L y para Cromo total 10 mg/L (Tabla 4).

Tabla 4. Concentraciones máximas permitidas de Cromo (VI) y total

	ECA Estándares de Calidad Ambiental para Agua D.S. 004-2017-MINAM								LMP efluentes curtido de cuero D.S. 010- 2023- MINAM	VMA descargas al sistema de alcantarillado D.S. 010- 2019- VIVIENDA
	A1-3	B1	C1-3	C4	D1	D2	E1-2	E3		
Cromo total (mg/L)	0.05	0.05	-	-	0.1	1	-	-	0.5	10
Cr(VI) (mg/L)	-	0.05	0.05	0.1	-	-	0.011	0.05	0.1	0.5

A: Aguas superficiales destinadas a la producción de agua potable, B: Aguas superficiales destinadas para la recreación, C: Extracción, cultivo, y otras actividades marino-costeras (C1-3) y continentales (C4), D: Riego de vegetales (D1) y bebida de animales (D2), E: Conservación del ambiente acuático: lagunas y lagos, ríos (E1-2), ecosistemas costeros y marinos (E3).

2.2. Materiales semiconductores

En la física del estado sólido, un semiconductor se define como un material con una resistividad eléctrica que se encuentra en el rango de $10^{-2} - 10^9 \Omega\text{cm}^{-1}$. Adicionalmente, se puede definir como un material cuya brecha de energía para excitaciones electrónicas se encuentra entre 0 y ~4 eV, donde los de banda prohibida 0 son metales o semimetales, mientras que aquellos con una banda prohibida mayor a 3 eV se conoce mayormente como aislantes. Hay que señalar que hay excepciones a estas definiciones (Yu & Cardona, 2010). En el caso de nanopartículas derivadas de semiconductores son distintos a los derivados de los metales ya que no tienen electrones de conducción libres. En vez de ello, los electrones están contenidos en estados de bandas de valencia y las propiedades electrónicas reflejan una excitación de los electrones de valencia hacia los estados de la banda de conducción a través

de una banda prohibida energética (Dikeledi Selinah More, 2015). Y el confinamiento espacial en forma de nanopartículas juega un rol importante en el tamaño de la banda prohibida y por ello consecuentemente en las propiedades ópticas como absorción y emisión dependiendo del tamaño y la forma de las partículas. Lo cual promueve que técnicas de síntesis que permitan una morfología específica pueda conllevar a propiedades ópticas y electrónicas (Dikeledi Selinah More, 2015).

En la fotocatalisis se lleva a cabo una reacción catalítica fotoquímica heterogénea en la superficie de un semiconductor en estado sólido (J. Li & Wu, 2015). Los semiconductores son materiales sólidos que a $T=0\text{ K}$ tienen una serie de bandas de valencia completamente llenas. El orbital molecular ocupado más alto (HOMO) está separado por un espacio de energía (banda prohibida) $E_g \lesssim 4\text{ eV}$ del orbital de más baja energía desocupado (LUMO) (Klingshirn, 2012).

Los nanomateriales de semiconductores tienen los electrones contenidos en la banda de valencia (BV) y las propiedades electrónicas reflejan la excitación de electrones hacia la banda de conducción (BC) a través de una banda de energía prohibida (E_g) (Dikeledi Selinah More, 2015). La banda prohibida (E_g) tiene una importante relación con la respuesta óptica del semiconductor, y con relación a su magnitud se conocen: a) Semiconductores de banda estrecha, con una banda prohibida entre $0 < E_g \leq 0.5\text{ eV}$, b) Semiconductores usuales, con una banda prohibida entre $0.5\text{ eV} < E_g \leq 2\text{ eV}$ y c) Semiconductores de banda ancha, con una banda prohibida entre $2\text{ eV} < E_g \leq 4\text{ eV}$ (Klingshirn, 2012). La selección de un semiconductor como material fotocatalizador involucra su capacidad de absorción de radiación, el adecuado transporte de portadores de carga dentro del semiconductor y la transferencia de carga en la interfase (Kusmieriek, 2020).

2.2.1. Estructura espinela

Estructura de compuesto ternario del tipo $A^{2+}B^{3+}_2C_4$, que presenta una estructura cubica (Fd3m). El átomo A se encuentra en 1/8 de todos los espacios tetraédricos y los átomos B llenan la mitad de los espacios octaédricos (Grundmann, 2016). En una celda unitaria, existen 64 posiciones tetraédricas y 32 posiciones octaédricas (Shanmugavani, 2015). La estructura de óxidos de tipo espinela, AB_2O_4 , consiste en un arreglo FCC de átomos de oxígeno, con dos sitios cristalográficos no equivalentes (A y B) dentro de la estructura.

Entre los óxidos mixtos binarios, la espinela posee cationes divalentes y trivalentes en los sitios A y B y la distribución de cationes juega un papel importante en sus propiedades; y Shanmugavani, (2015) reportó que en el caso de las cobaltitas presentan mayor conductividad que sus correspondientes óxidos simples, lo cual lo convierten en material potencialmente favorable para su uso como fotocatalizador.

2.2.2. Heteroestructuras

De acuerdo a los materiales involucrados, las heterouniones pueden ser principalmente de cinco tipos: Semiconductor/semiconductor (S/S), Semiconductor/cocatalizador (S/C), Semiconductor/metal (S/M), Semiconductor/No metal (S/N) y heterouniones superficiales (S. Wang et al., 2017). Una combinación de dos o más semiconductores con bandas prohibidas, banda de valencia y banda de conducción apropiadamente seleccionadas, es un método de mejora de la actividad fotocatalítica, no solo para perfeccionar el uso de luz solar en la foto excitación, sino que además la disminución de la recombinación de pares e^-/h^+ , con tres combinaciones posibles (heterounión p-n, n-n, p-p) (Kusmierek, 2020). En sistemas de heterouniones, los electrones fotogenerados(e^-) migran hacia una banda de conducción (BC) menos negativa y en el caso de los huecos fotogenerados (h^+) hacia la banda de valencia (BV) menos positiva (L. Zhang & Jaroniec, 2018). Un ejemplo de sistema binario p-n, heterounión $ZnFe_2O_4/TiO_2$, obtenido por un proceso solvotermal, fue usado para la degradación de BPA en ambiente acuoso bajo luz visible a 465 nm (Saravanan & Eric, 2020). Las heteroestructuras

muestran gran eficiencia fotocatalítica que ha sido atribuida a la disminución en la recombinación de portadores de carga por la separación de los pares electrón hueco fotogenerados (Arotiba et al., 2020).

Las heteroestructuras comprenden de al menos dos materiales diferentes. El crecimiento de un material A sobre otro material B puede ocurrir vía tres modos fundamentales de crecimiento: (a) capa a capa o Frank-v.d. Merwe, b) islas o Volmer-Weber (VW) y c) Stranski-Krastanow (Grundmann, 2016). El crecimiento está determinado por la relación de energía libre de la superficie σ_s (por área), interface σ_i y película σ_f . El crecimiento FvdM ocurre para : $\sigma_s > \sigma_i + \sigma_f$ y para una inequidad de signo opuesto, puede ocurrir los tipos Volmer-Weber o Stranski-Krastanow (Figura 6). Para el caso del crecimiento SK generalmente ocurre cuando la tensión de la capa es desfavorable y conduce a la formación de islas (Grundmann, 2016).

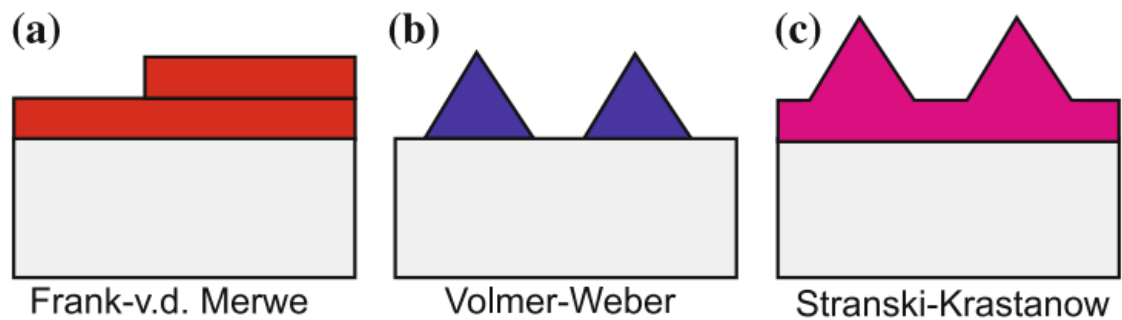


Figura 6. Esquema de modos de crecimiento epitaxial (Grundmann, 2016).

En una heteroestructura se combinan semiconductores con diferente band gap. La posición relativa de las bandas de conducción y valencia es determinada por la afinidad electrónica. Para un semiconductor, la afinidad electrónica es la diferencia de energía entre el nivel cero y el límite de la banda de conducción. Esto conlleva a diferentes tipos de heteroestructuras (Figura 7)

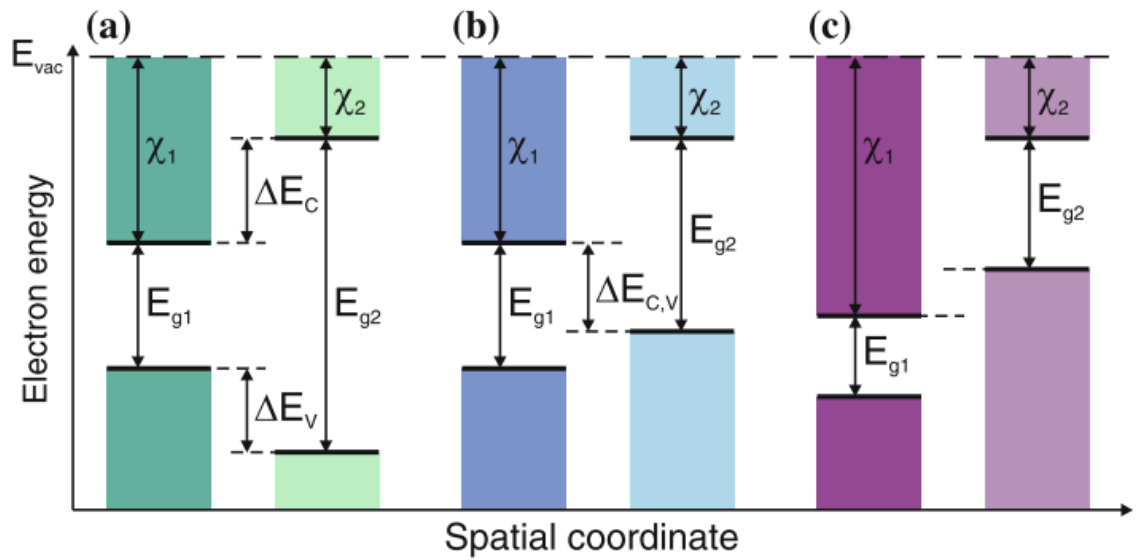


Figura 7. Alineamiento de bandas en heteroestructuras de a) tipo-I, b) tipo-II y c) tipo-III (Grundmann, 2016)

En la heteroestructura de tipo-I, el borde inferior de la banda de conducción y la superior de la banda de valencia se encuentran en un mismo material, ya que su banda prohibida es más pequeña. Así, los electrones y los huecos se localizarán allí. La heteroestructura de tipo II presenta una alineación escalonada y los electrones y los huecos se localizarán en diferentes materiales. En la tipo III, la banda de conducción de uno de los materiales está por debajo de la banda de valencia del otro material. La ingeniería de banda prohibida es el diseño de heteroestructuras para cumplir una determinada funcionalidad (Grundmann, 2016).

2.3. Propiedades de los materiales estudiados

2.3.1. Propiedades de NiCo_2O_4

NiCo_2O_4 es un material ampliamente usado para baterías, supercapacitores, sensores electroquímicos, división fotocatalítica del agua y otras aplicaciones de fotocátalisis. La presencia de pares redox en el sistema puede proveer sitios activos, que lleva a un buen rendimiento electroquímico/catalítico (T.-C. Chang et al., 2021). Según estudios en la estructura cristalina de NiCo_2O_4 , la fórmula de la cobaltita es escrita como

$\text{Co}_{1-x}^{2+}\text{Co}_x^{3+}[\text{Co}^{3+}\text{Ni}_x^{2+}\text{Ni}_{1-x}^{3+}]\text{O}_4$, por un consenso que los cationes de níquel están solo localizados en los sitios octaédricos pero la distribución de carga es incierta para ambos cationes de cobalto y níquel (Loche et al., 2017). Típicamente en NiCo_2O_4 , los átomos de níquel ocupan los sitios octaédricos (Oh) y los átomos de Cobalto están distribuidos en ambos sitios tetraédricos y octaédricos (Td) (Figura 8) (J. Zhao et al., 2019).

Aunque los óxidos metálicos tienen alta actividad electrocatalítica y estabilidad considerable, el NiCo_2O_4 tiene una más alta actividad catalítica debido a sus sitios activos y su considerable conductividad eléctrica, en comparación con sus óxidos de un solo metal (Co_3O_4 y NiO) (J. Zhao et al., 2019). El band gap reportado para NiCo_2O_4 fue de 1.6 eV (W. Chang et al., 2019).

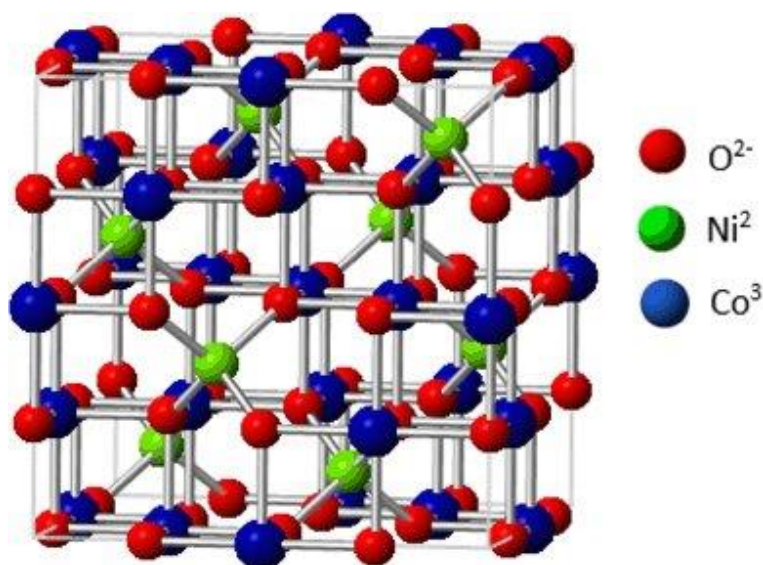


Figura 8. Esquema de la estructura cristalina del NiCo_2O_4 (cobaltita de níquel) (Habibi et al., 2017).

2.3.2. Propiedades de CuCo_2O_4

La banda prohibida para CuCo_2O_4 ha sido reportada entre 1,6 a 2.7 eV (Kebir et al., 2015). Por lo tanto, la propiedad redox más favorable depende de sus posiciones de banda de valencia y de conducción (Gnanasekaran et al., 2023; Hasanvandian et al., 2022) (Figura 9). Como parte de un estudio sobre el rendimiento supercapacitivo del CuCo_2O_4 , la morfología ajustada

producto de distintos enfoques sintéticos, se ve reflejada en propiedades como la capacitancia específica, la densidad de potencia de un supercondensador (Das et al., 2018). En la reducción de cromo hexavalente, Kebir et al., (2015) reportó el análisis de un sistema combinado entre adsorción por material de desecho vegetal de origen agrícola con un sistema $\text{CuCo}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$ en presencia de ácido tartárico. En dicho estudio, la fotoreducción de cromo hexavalente fue evaluado bajo luz visible logrando un rendimiento de 82.6 % (Kebir et al., 2015).

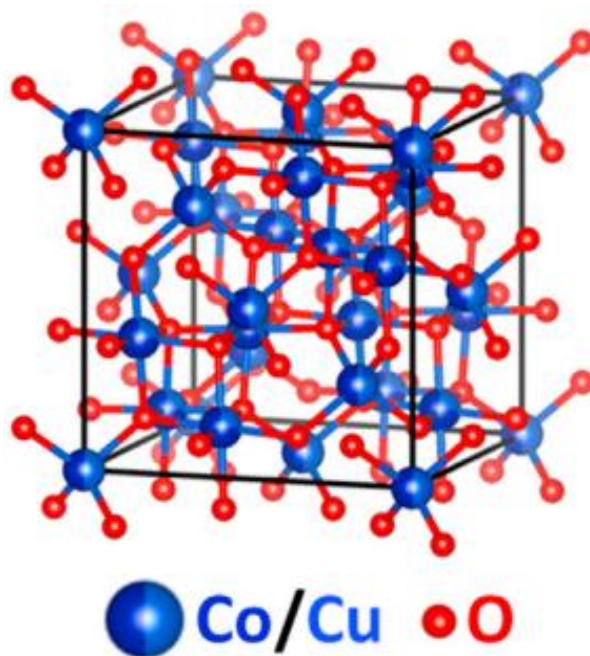


Figura 9. Esquema de la estructura cristalina del CuCo_2O_4 (cobaltita de cobre) (Silva et al., 2023).

2.3.3. Propiedades de TiO_2

TiO_2 existe naturalmente como un semiconductor tipo n con una banda prohibida entre 3.0-3.2 eV de todas las fases (anatasa, rutilo, brookita) (Figura 10) (Loryuenyong et al., 2014). Generalmente, la anatasa (3.20 eV (Slimen et al., 2011)) la más foto catalíticamente activa, debido a su banda prohibida, alta superficie específica y baja tasa de recombinación de pares electrón-hueco (Loryuenyong et al., 2014). La fase rutilo (3.02 eV (Slimen et al., 2011)) es la fase estable a alta temperatura y tiene alto índice refractivo. Loryuenyong et al., (2014) hizo

pruebas usando TiO_2 como fotocatalizador para la reducción de dicromato de potasio ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$), donde el TiO_2 absorbe fotones con más alta energía que su banda prohibida, causando que los electrones atraviesen la banda prohibida hacia la banda de conducción y tres electrones fotogenerados estarán involucrados en las reacciones con la solución de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, Cr^{6+} a ser reducido a Cr^{3+} .

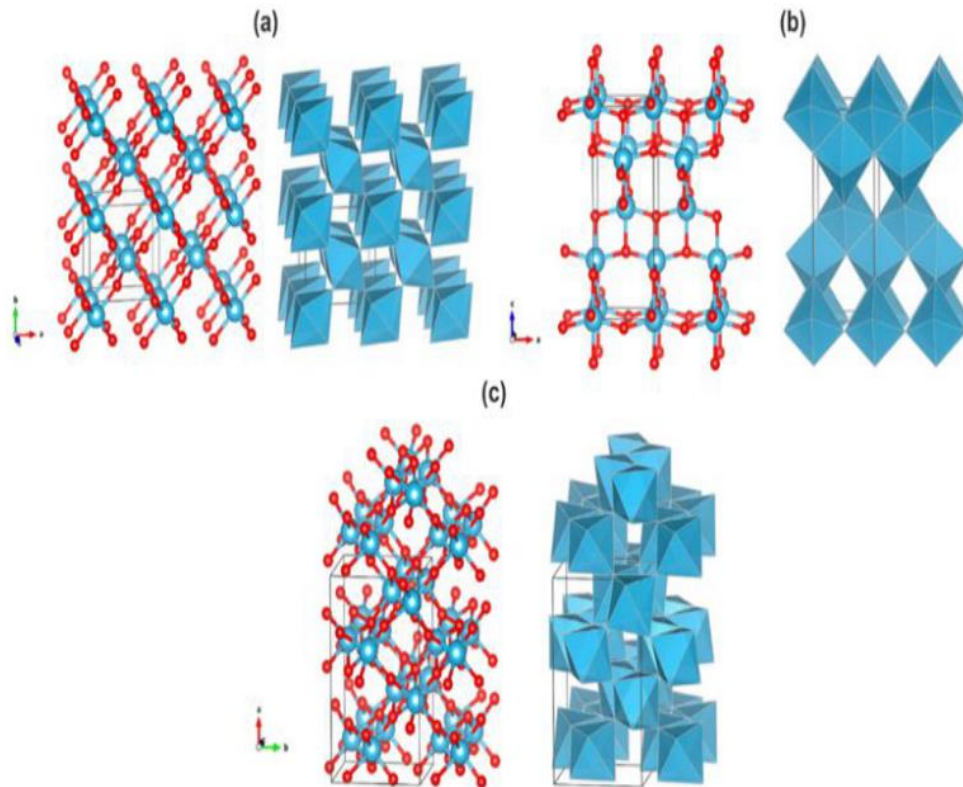


Figura 10. Esquema de estructura cristalina de (a) rutilo, (b) anatasa y (c) brookita (Nevárez Martínez et al., 2017).

2.4. Método hidrotermal para síntesis de los materiales

El término hidrotermal es de origen geológico, usado por primera vez por el geólogo británico Sir. Roderick Murchison (1792-1971) para describir la acción del agua a temperatura y presión elevadas que provoca cambios en la corteza terrestre, dando lugar a la formación de diversas rocas y minerales. La síntesis hidrotermal se refiere a diversas técnicas de cristalización de sustancias a partir de soluciones acuosas a alta temperatura y altas presiones de vapor que

depende de la solubilidad de los minerales en agua caliente a alta presión. El término hidrotermal suele referirse a cualquier reacción heterogénea en presencia de disolventes acuosos o mineralizadores en condiciones de alta presión y temperatura para disolver y recrystalizar los materiales que son relativamente insolubles en condiciones ordinarias (W. Chen et al., 2020).

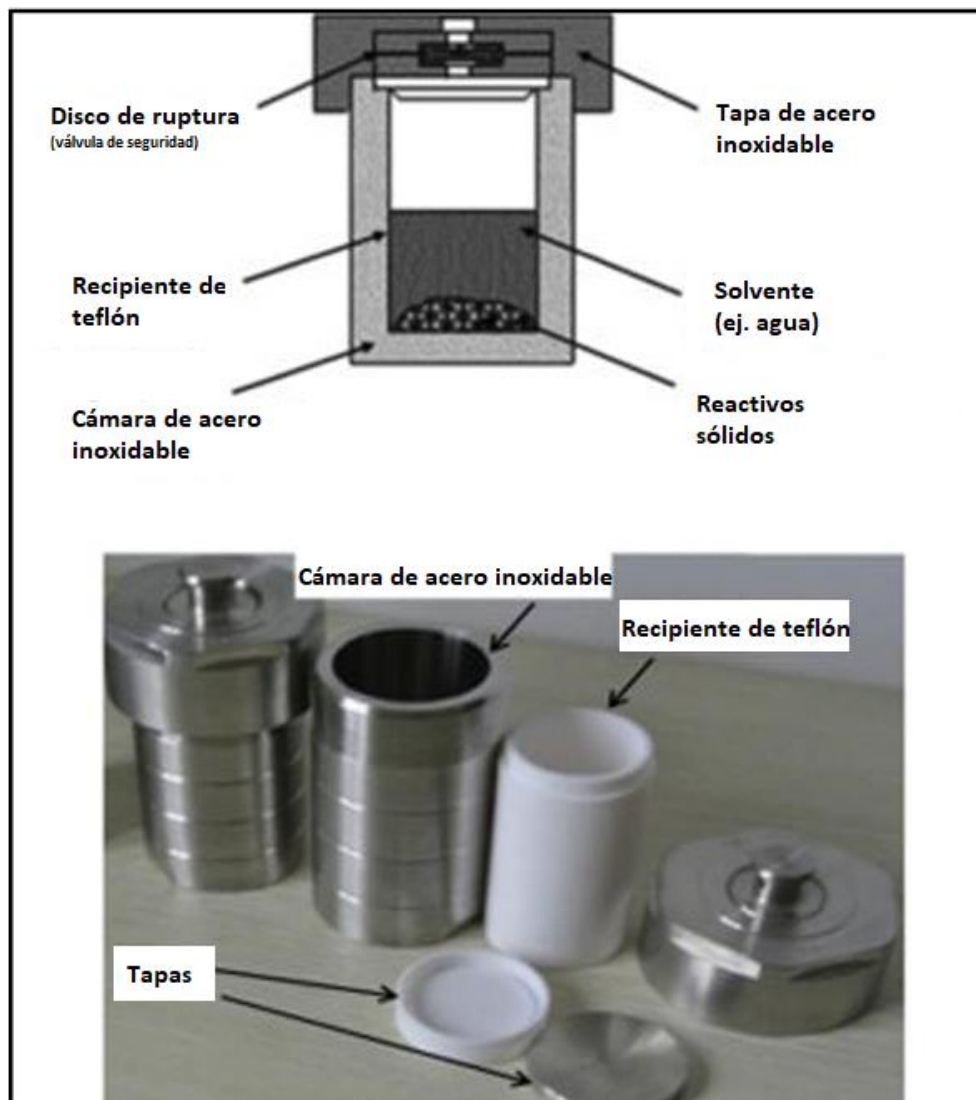


Figura 11. Componentes de autoclaves para proceso hidrotermal. Cámara interna de teflón dentro de la cámara de acero inoxidable (mod. Rua'a F. Ahmed* & Mohamed K. Dhahir, 2023).

El método hidrotermal involucra la síntesis en un ambiente herméticamente sellado, calentado y presurizado por encima de la temperatura ambiente, con una conexión directa entre el precursor y el producto final. La morfología de las películas depende directamente de la presión de vapor de la composición del disolvente reactivo. Las propiedades del producto también se pueden modificar por las condiciones experimentales como temperatura, presión, tiempo, medio de reacción, pH, así como la intervención de surfactantes. Los componentes del sistema, la energía utilizada y los precursores suelen ser menos costosos que procedimientos convencionales. Los factores que afectan la síntesis principalmente son el tipo de solvente, la temperatura y el tiempo de duración. La síntesis hidrotermal ofrece muchas ventajas como las condiciones de operación relativamente sencillas, procedimiento de síntesis de un solo paso, ambientalmente amigable. Así mismo, esta síntesis no es cara en término de la instrumentación, energía y materiales precursores comparados con otros métodos de síntesis (A. D. Li & Liu, 2010).

La mayoría de los experimentos de crecimiento de cristales hidrotermales se llevan a cabo en condiciones de gradiente de temperatura en autoclaves estándar. Y el crecimiento del cristal en la semilla se puede llevar a cabo mediante dos maneras (Byrappa & Yoshimura, 2013):

1. Recristalización de la sustancia sólida, que incluye la disolución en fase líquida, transferencia de masa por convección de la parte disuelta en la sustancia a la zona de crecimiento.
2. Disolución de la mezcla de los componentes con la ayuda de su transporte de masa por convección a la zona de crecimiento e interacción de los componentes disueltos en la superficie.

La autoclave o recipiente de alta presión (Figura 11), es un componente necesario en el equipamiento para la síntesis hidrotermal, cuyas características principales incluyen alta capacidad mecánica que permita soportar alta presión, temperatura durante un período de

tiempo prolongado, ser resistente a ácidos, álcalis y oxidantes, diseño sencillo para manipular y mantener, alta eficacia para el sellado para alcanzar temperaturas y presión necesarias, dimensiones adecuadas que permitan obtener el mejor gradiente de temperatura (A. D. Li & Liu, 2010).

2.5. Síntesis de materiales estudiados

Entre las técnicas de síntesis para preparar películas soportadas se encuentran la técnica hidrotermal, que es un técnica que opera bajo altas presiones de vapor, a temperaturas relativamente bajas (menores a 300 °C), con muy poca pérdida de material y donde los factores como temperaturas, tiempo de reacción, así como la concentración de precursores controlan la dimensión, morfología, variación geométrica y tamaño de la nanoestructura como producto final, aunque se debe tener en cuenta los costos del sistema como las autoclaves, y los riesgos de un apropiado sistema de sellado de la cámara de teflón, la tapa y el reactor externo de acero inoxidable, así como el procedimiento de enfriado y apertura al alcanzar la temperatura ambiente (A. D. Li & Liu, 2010).

El sustrato usado para la síntesis de los materiales fue vidrio recubierto con óxido de estaño dopado con flúor (FTO). La fórmula química del FTO es representada como $\text{SnO}_2\cdot\text{F}$. En el estudio presentado por Samad et al., (2017) demostró que el grupo fluoruro introducido durante la calcinación a altas temperaturas se puede observar a través de análisis XPS, esquematizándolo de la manera mostrada en la Figura 12.

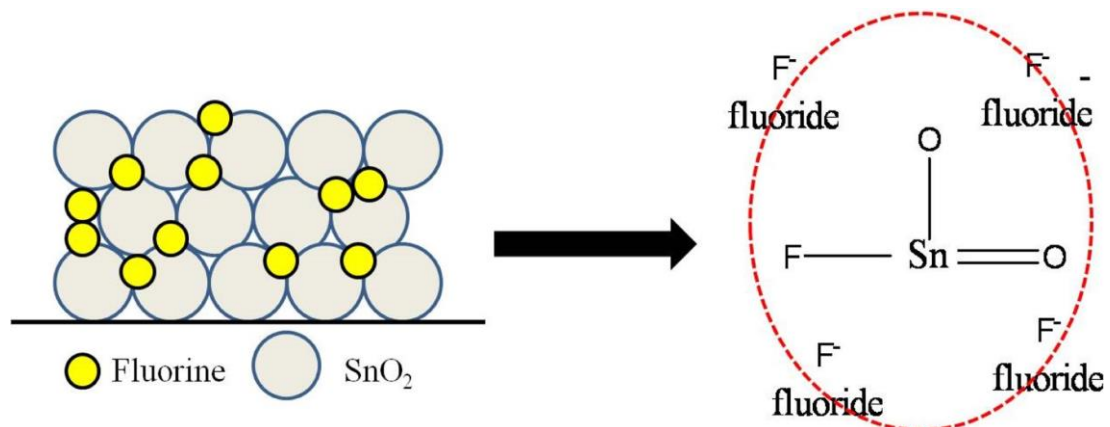


Figura 12. Estructura sugerida por Samad et al., (2017) de óxido de estaño dopado con flúor (FTO).

En la solución precursora se formaron complejos de níquel hexahidratado $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$ y complejos de cobalto hexahidratado $[Co(H_2O)_6]^{2+}$ lo cual se puede observar en el espectro UV-vis entre 300 a 800 nm (Figura 13).

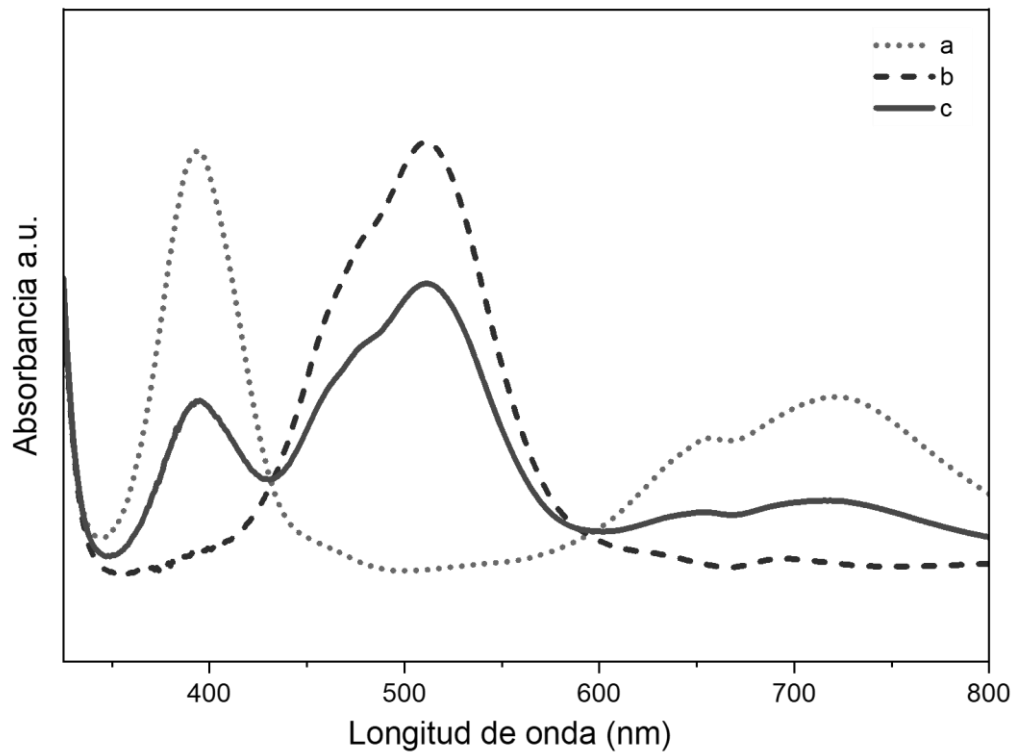
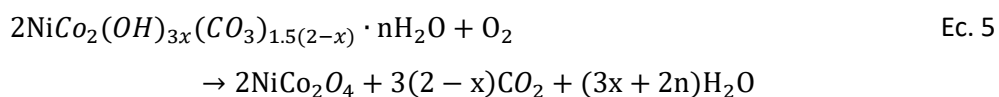
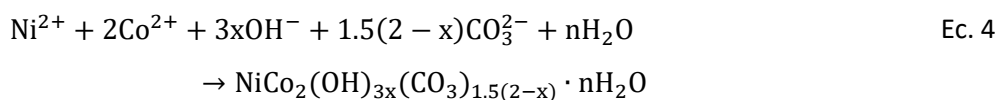


Figura 13. Espectro UV-vis de solución precursora a) $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$ b) $[Co(H_2O)_6]^{2+}$ c) $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$ y $[Co(H_2O)_6]^{2+}$

2.5.1. Síntesis de películas de $NiCo_2O_4$ soportadas

La síntesis hidrotérmal de la película sigue las siguientes etapas. En la primera etapa en la que las sales precursoras nitrato de cobalto y nitrato de níquel, urea y fluoruro de amonio son disueltas en agua ultrapura. Las posibles reacciones implicadas en la síntesis de la película de $NiCo_2O_4$ soportada sobre FTO son mostradas en las ecuaciones siguientes (Y. Zhang et al., 2016):

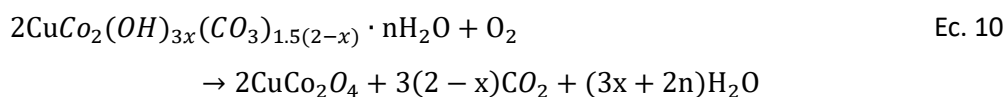
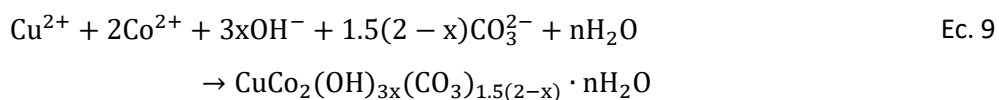


Finalmente, el proceso de calcinación sigue la ecuación 5. Después de la calcinación se obtendrá el arreglo NiCo_2O_4 soportada sobre FTO. La presencia de NH_4F puede promover el crecimiento de arreglos de mayor tamaño, pudiendo presentar mayor diámetro o altura, lo cual puede ser atribuido a la presencia de F^- , que puede estimular el sustrato para producir más sitios activos para la nucleación y el crecimiento (Y. Zhang et al., 2016).

2.5.2. Síntesis de película de CuCo_2O_4 soportada

El proceso hidrotermal para la síntesis de CuCo_2O_4 con el uso de urea y NH_4F ha sido estudiado para el desarrollo de catalizadores eficientes en procesos electroquímicos que producen hidrógeno a partir de reacciones de evolución de hidrógeno, debido a que la urea y el NH_4F afecta la capacidad de nucleación de los compuestos y cambian la morfología microscópica del material, incrementando el número de sitios activos y mejorando su desempeño (Di et al., 2023).

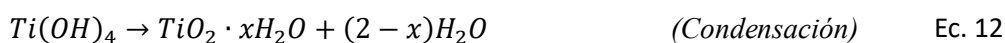
Paralelamente, las posibles reacciones implicadas en la síntesis de la película de CuCo_2O_4 soportada son mostradas en las ecuaciones siguientes (Adaptado de Y. Zhang et al., 2016). Finalmente, el proceso de calcinación en atmósfera de aire sigue la ecuación 10. Después de la calcinación se obtendrá el arreglo CuCo_2O_4 soportada.



Finalmente, el proceso de calcinación en atmósfera de aire sigue la ecuación 10. Después de la calcinación se obtendrá el arreglo CuCo_2O_4 soportada.

2.5.3. Síntesis de película de TiO_2 soportada

El proceso hidrotermal, también conocida como hidrólisis forzada, es usada para concentraciones relativamente diluidas utilizando condiciones de alta presión y temperatura. En este proceso de síntesis está involucrado la presencia de alcóxidos metálicos. En este caso, el alcóxido del Titanio actúa como precursor molecular, con los que se permite obtener redes macromoleculares. Los procesos principales con los que se lleva a cabo esta síntesis son las reacciones hidrolisis y condensación (Mustapha et al., 2020):



En el diagrama de Pourbaix del Titanio se muestran las condiciones de estabilidad termodinámica, tanto del titanio como de los derivados que existen en presencia de agua (Figura 14). Esto es libre de sustancias que puedan acomplejar al titanio. Y así podemos ver que los derivados del titanio trivalente y tetravalente están en su estado hidratado y se presentan como hidróxido de titanio y dióxido de titanio hidratado.

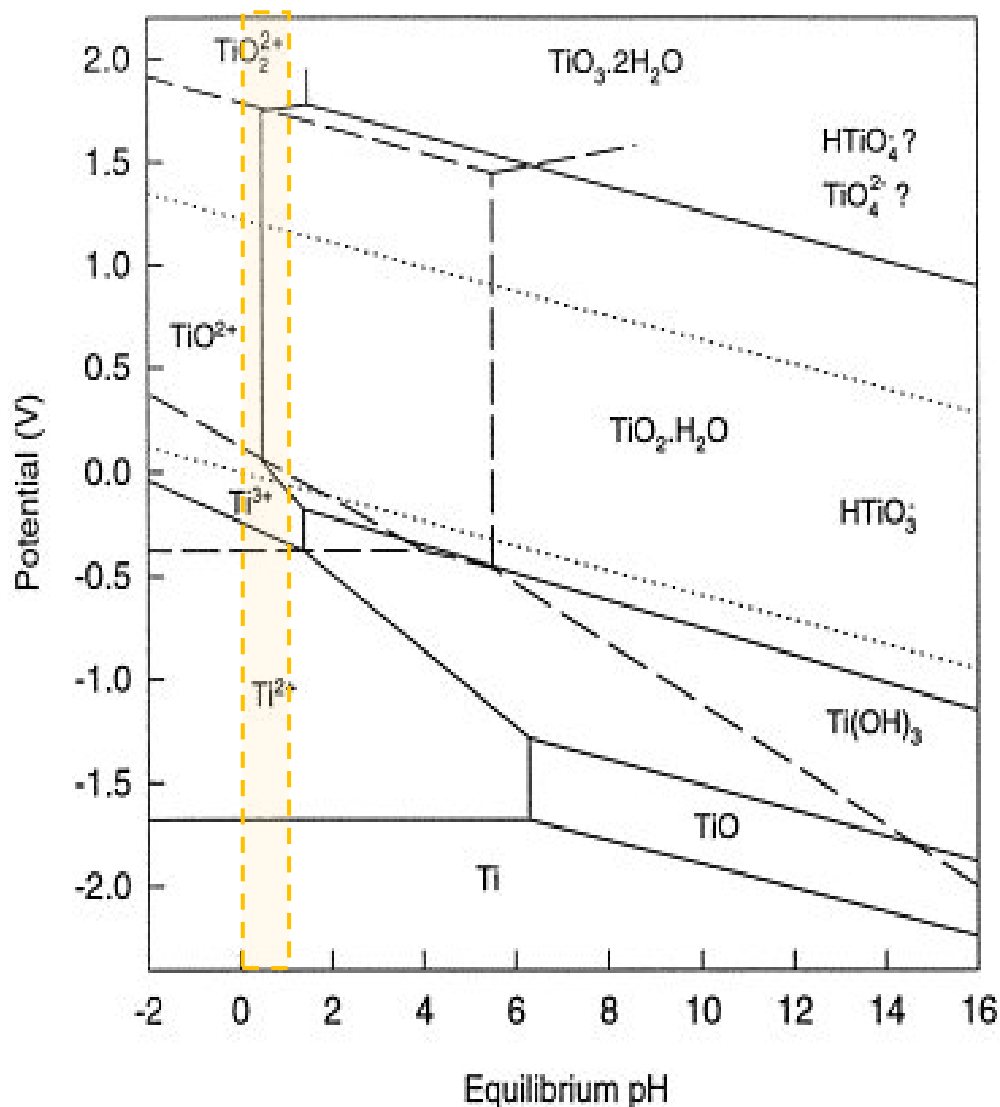


Figura 14. Diagrama Potencial-pH (Pourbaix) para un sistema Ti-H₂O a 25°C (Stepanovič, 2013)

Los grupos alcoxi que son usados más frecuentemente son los que contienen de dos (etóxido) a cuatro carbonos (butóxido). En la síntesis de este estudio, se usó el de tres carbonos, isopropóxido de titanio ($\text{Ti}\{\text{OCH}(\text{CH}_3)_2\}_4$). La reactividad durante la hidrólisis está relacionada inversamente con la longitud de la cadena de carbonos. La hidrólisis a un exceso de agua es rápida y exotérmica y es por ello que es necesario moderar esta alta reactividad. En una solución fuertemente ácida, siguiendo el proceso de hidrólisis, se formaría una solución

inestable y se iría formando gradualmente una red de dióxido de titanio tridimensional por policondensación (Mustapha et al., 2020).

2.6. Técnicas de caracterización de los materiales

Los fotocatalizadores sintetizados fueron caracterizados por técnicas seleccionadas para evaluar sus propiedades fisicoquímicas y su comportamiento en un sistema fotocatalítico.

2.6.1. Análisis estructural

Difracción de Rayos X

La Difracción de rayos X, es una técnica usada para investigar estructuras cristalinas en materiales de forma no destructiva. En 1912, Max Von Laue desarrolló la primera descripción de difracción de rayos X y luego William Henry Bragg y Lawrence Bragg, en 1913, explicaron el fenómeno de difracción para un cristal. Con el análisis estructural, se busca la determinación de las fases cristalinas, el tamaño de cristalita y la proporción de fases detectadas. Los rayos X son radiaciones electromagnéticas transversales de muy corta longitud de onda (Kulkarni, 2014).

Las longitudes de onda de los rayos X al tener aproximadamente una magnitud similar a las distancias entre los átomos en las moléculas o iones, son consideradas una herramienta útil para obtener información sobre las estructuras cristalinas, es por ello que la técnica de difracción de rayos X usa un haz de rayos X dirigido a un material cristalino, los que son difractados por capas de átomos en la red cristalina (Cullity & Stock, 2014). La difracción de rayos X (DRX), es una técnica no destructiva usada para obtener información sobre la estructura cristalográfica de materiales cristalinos, donde la dispersión de los rayos X por una disposición periódica de átomos provoca patrones de difracción definidos, lo que facilita la identificación de muestras. Para calcular la distancia interplanar en cristales se usa la ecuación de Bragg (Salehabadi, 2022).

2.6.2. Análisis morfológico

La microscopía electrónica permite incrementar el entendimiento de los materiales analizando propiedades morfológicas. La Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) permite la observación y la caracterización de materiales a escalas de nanómetros a micrómetros (Luo & Schricker, 2006). El microscopio electrónico de barrido (SEM) utiliza electrones retrodispersados para obtener imágenes, obteniendo imágenes de la superficie de una muestra (Kulkarni, 2014). En un microscopio electrónico de barrido se detectan electrones retrodispersados o electrones secundarios. Los electrones se aceleran en un sistema de alto vacío, entran en la cámara de muestra a través de una fina lámina o abertura para que se pueda mantener una gran diferencia de presión. El haz de electrones se puede enfocar en un tamaño de punto muy pequeño mediante lentes electrostáticas. El haz se rastrea en la superficie de la muestra usando un generador de escaneo y un detector apropiado recoge los electrones retrodispersados. La señal del generador de escaneo junto con la señal amplificada del colector de electrones genera la imagen de la superficie de la muestra (Kulkarni, 2014).

2.6.3. Propiedades electrónicas

La técnica de caracterización mediante espectroscopía ultravioleta-visible por reflectancia difusa obtiene los espectros de reflectancia de los materiales. La banda prohibida óptica se determina por el modelo de Kubelka-Munk y la relación de Tauc. La función de Kubelka-Munk $F(R)$ está relacionada con la reflectancia difusa UV vis (R) según la ecuación (Pandey et al., 2022):

$$F(R) = \frac{1 - R^2}{2R} \quad \text{Ec. 13}$$

El valor calculado de $F(R)$ se utiliza en la relación de Tauc dada en:

$$F(R) = A(h\nu - E_g)^n \quad \text{Ec. 14}$$

Donde: E_g representa la energía óptica, h es la constante de Planck, ν representa la frecuencia, y n es el número de transición entre bandas. Los valores de n para la banda prohibida directa e indirecta son $\frac{1}{2}$ y 2 respectivamente.

2.6.4. Caracterización electroquímica

La Voltametría cíclica (VC) es considerada una herramienta cuya principal ventaja en electroanálisis es su capacidad de caracterizar un sistema electroquímico. En un análisis de Voltametría cíclica, un potenciostato aplica una rampa de potencial al electrodo de trabajo cambiando gradualmente el potencial y luego lo revierte, retornando al potencial inicial. Durante el paso de potencial, el potenciostato mide la corriente resultante a partir del potencial aplicado. Estos valores son luego usados para graficar el voltamograma cíclico usando la corriente vs el potencial aplicado (Bard & Faulkner, 2000).

2.7. Reducción fotocatalítica

En el diseño de un sistema fotocatalítico, un aspecto crítico es la selección de un fotocatalizador. Sánchez Rodas, (2015) resume como las características buscadas en un fotocatalizador a las siguientes:

1. Buena absorción de luz
2. Alta estabilidad química en la oscuridad y bajo iluminación
3. Adecuadas posiciones de borde de banda de energía
4. Eficiente transporte de carga en el semiconductor
5. Bajos sobrepotenciales para la reducción/oxidación del agua
6. Elevada área activa
7. Baja toxicidad, bajo costo

Y ante ello, Sánchez Rodas, (2015) reconoce cuatro principales relaciones que impiden obtener un material fotocatalítico ideal:

1. Ancho de banda prohibida – estabilidad
2. Recolección de fotones – transporte de carga
3. Recombinación – catálisis
4. Rendimiento – coste

En ese sentido cabe mencionar que cuando un fotocatalizador se expone a una fuente de luz de una longitud de onda característica (energía suficiente), la energía de los fotones es absorbida por un electrón de la banda de valencia y se excita a la banda de conducción. En este proceso se crea un hueco en la banda de valencia. Este proceso conduce a la formación del estado fotoexcitado y se genera el par electrón/hueco. La importancia de la fotocatalisis radica en el hecho de que un fotocatalizador proporciona tanto un entorno de oxidación como de reducción simultáneamente. El destino del electrón excitado y el hueco lo deciden las posiciones relativas de las bandas de conducción y valencia del semiconductor y los niveles redox del sustrato. Hay cuatro formas en que el semiconductor y el sustrato interactúan entre sí dependiendo de las posiciones relativas de las bandas de valencia y conducción y de los niveles redox (Ameta et al., 2018). 1) Reducción, cuando el nivel redox es menor que la banda de conducción del semiconductor. 2) Oxidación, cuando el nivel redox es más alto que la banda de valencia del semiconductor. 3) No es posible ni oxidación, ni reducción, cuando el nivel redox es más alto que la banda de conducción y menor que la banda de valencia del semiconductor. 4) Ambos reducción y oxidación son posibles, cuando el nivel redox es menor que la banda de conducción y mayor a la banda de valencia (Figura 15).

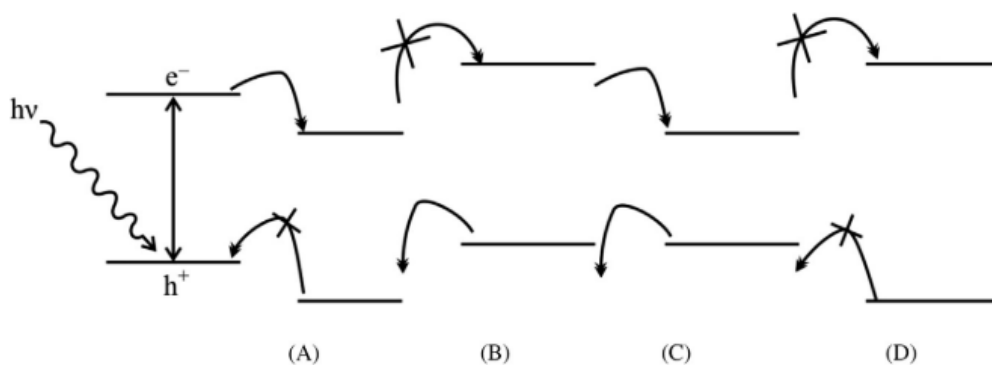


Figura 15. a) Diferentes posibilidades de reacciones: A) Reducción B) Oxidación C) Reacción redox D) No reacción (Ameta et al., 2018).

El dióxido de titanio es un fotocatalizador ampliamente estudiado para la reducción de Cr(VI) debido a su bajo costo, durabilidad, baja toxicidad, y su estabilidad química y fotoquímica. Y como muchos semiconductores fotoactivos, es altamente dependiente en las reacciones interfaciales. Lo cual se ve reflejado en los tres pasos principales que se incluyen en el proceso de fotocatalisis (Karimi-Maleh et al., 2021): i) adsorción en los sitios activos, ii) foto-reducción y iii) desorción superficial como se muestra en la Figura 16. Este mecanismo incluye la generación de pares electrón hueco evitando la recombinación.

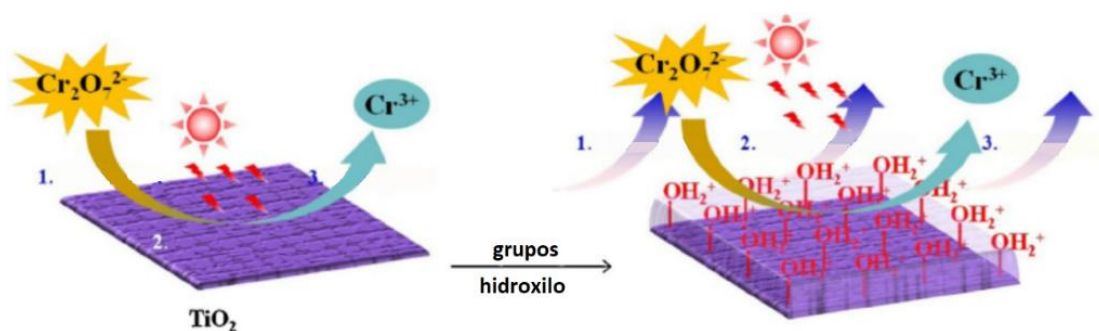
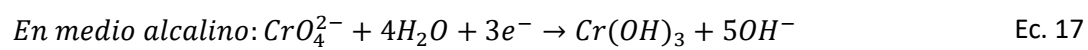
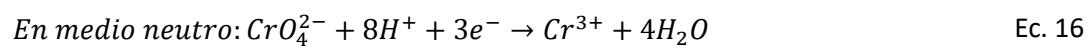
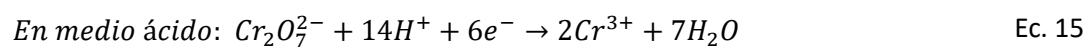


Figura 16. Reducción fotocatalítica de Cr(VI) sobre la superficie de TiO₂ 1. Adsorción 2. Fotorreducción 3. Desorción (mod. Karimi-Maleh et al., 2021).

La reducción fotocatalítica de Cr⁶⁺ a Cr³⁺, que depende del pH inicial de la muestra, se dirige por las siguientes ecuaciones (Islam et al., 2021):



CAPÍTULO 3: METODOLOGÍA

3.1. Reactivos y materiales

Los reactivos químicos utilizados en la síntesis de los materiales estudiados para la reducción fotocatalítica de cromo hexavalente fueron adquiridos a Sigma Aldrich: Nitrato de níquel (II) hexahidratado, p.a. $[\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$; Nitrato de cobalto (II) hexahidratado, p.a. $[\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$; Nitrato de cobre (II) trihidratado, p.a. $[\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]$; Ácido clorhídrico $[\text{HCl}]$; Dicromato de potasio $[\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7]$; Isopropóxido de titanio $[\text{Ti}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4]$; Urea $[\text{NH}_2\text{CONH}_2]$; Fluoruro de amonio $[\text{NH}_4\text{F}]$. Como materiales se usaron: Vidrio conductor FTO, resistencia $7\Omega/\text{sq}$, espesor 2,2 mm, TEC7 Dyesol Australia, Electrodo de referencia Ag/AgCl (3 mol.L^{-1} KCl). Para la síntesis hidrotermal se usó un reactor hidrotermal y una autoclave autoprogramable Figura 17. El agua para la síntesis y evaluación de la reducción fotocatalítica fue agua ultrapura (Milli-Q, resistividad $> 18,2\text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$).



Figura 17. a) reactor para síntesis hidrotermal b) estufa digital para laboratorio de 45 litros

3.2. Síntesis de fotocatalizadores

3.2.1. Síntesis de película de TiO_2

Se preparó una solución acuosa de Isopropóxido de Titanio (IV) (TTIP) y ácido clorhídrico conc. (HCl) manteniéndola agitada por 30 min. El proceso fue llevado a cabo en un ambiente limpio a una temperatura ambiente aproximada de $\sim 20^\circ\text{C}$ y una humedad de relativa de 25 %. La síntesis fue basada en la metodología usada por DB & SK (2015). Para sintetizar las láminas de TiO_2 se realizó el recubrimiento por inmersión de la lámina de vidrio recubierto con FTO en la solución preparada previamente. De tal manera que se sumergió el sustrato en el reactor hidrotermal y luego se sometió a condiciones de una autoclave programada (150°C) durante 5 horas. Las reacciones involucradas en el proceso hidrotermal son la hidrólisis y condensación del isopropóxido de titanio para la síntesis de TiO_2 . Luego, el resultado del recubrimiento se secó a temperatura ambiente y se calcinó a 500°C durante 2 horas.

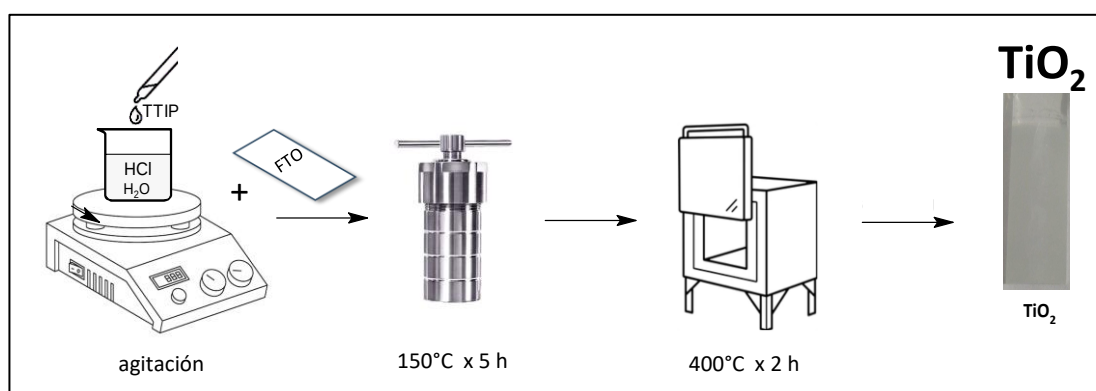


Figura 18. Esquema de ruta de síntesis para la película TiO_2

3.2.2. Síntesis de película de $M\text{Co}_2\text{O}_4$ ($M=\text{Ni}, \text{Cu}$)

El $M\text{Co}_2\text{O}_4$ se sintetizó por vía hidrotermal sobre vidrio recubierto con FTO seguido de un tratamiento térmico. El proceso de síntesis para el NiCo_2O_4 y CuCo_2O_4 fue basado en los reportados por Y. Li et al., (2018) y por Samanta & Srivastava, (2016), respectivamente. El proceso hidrotermal incluye la preparación de una solución precursora que contiene sales metálicas $M(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($M=\text{Ni}, \text{Cu}$), urea y fluoruro de amonio en agua ultrapura con una relación molar de 0.5:1:6:15 y se agitó vigorosamente durante 20 min. Se realizó un procedimiento experimental similar a los dos óxidos metálicos NiCo_2O_4 y CuCo_2O_4 variando la sal metálica precursora. Se mantuvo la relación molar de Ni:Co, Cu:Co.

La solución previamente preparada y homogenizada se traslada a una autoclave de acero inoxidable revestido de teflón de 30 ml. Se sumergió el vidrio conductor previamente pretratado, y el proceso hidrotermal se llevó a cabo a $120\text{ }^\circ\text{C}$ durante 6 h. Después, de la reacción, el producto de la película se lavó con agua ultrapura y se secó a temperatura ambiente. Finalmente, la película preparada se sometió a tratamiento térmico por $400\text{ }^\circ\text{C}$ durante 2 horas.

El diagrama esquemático del proceso de síntesis de NiCo_2O_4 , CuCo_2O_4 se muestra en la Figura 19.

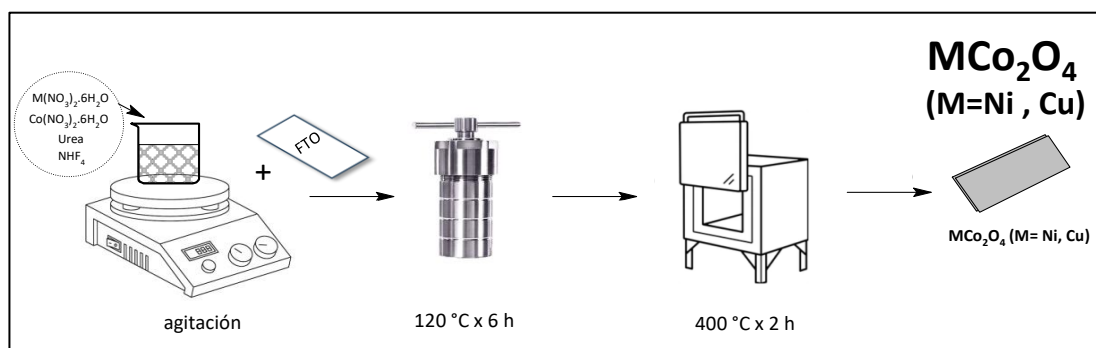


Figura 19. Esquema de ruta de síntesis para películas NiCo_2O_4 y CuCo_2O_4 .

3.2.3. Síntesis de películas de $\text{MCo}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$

Las películas fueron sintetizadas por el método hidrotermal en vidrio rectangular de color transparente, pretratadas con ácido nítrico (HNO_3) y enjuagadas con agua ultrapura. Las películas de vidrio se sometieron a ácido nítrico 2% durante aproximadamente 5s, se enjuagaron con agua ultrapura y finalmente se limpiaron ultrasónicamente con agua ultrapura (resistividad $> 0.18 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}^{-1}$).

Las películas pretratadas pasan por el proceso señalado en el numeral 3.2.1. , primero hidrotermal para la síntesis de TiO_2 , seguido de un tratamiento térmico luego del cual se enfría a temperatura ambiente y posteriormente dichas películas son sometidas a una segunda etapa de síntesis desarrollada en el numeral 3.2.2. que consta de un proceso hidrotermal con soluciones precursoras usando sales metálicas correspondientemente a los óxidos a sintetizar. Finalmente, al tratamiento térmico final se almacena y están disponibles para su caracterización y análisis de la actividad de reducción fotocatalítica.

3.3. Caracterización de las películas estudiadas

Se usaron técnicas de caracterización de la propiedades físicas y químicas de interés de los fotocatalizadores preparados. En función de la necesidad y grado de información requerida se ha seleccionado las técnicas de caracterización. Se seleccionó el uso de Difracción de Rayos X (DRX) y Espectroscopía Raman para la caracterización estructural. Para el análisis morfológico y el estado de agregación se usó la técnica de Microscopía Electrónica de Barrido (SEM). Para la determinación de la banda prohibida de las películas sintetizadas se utilizó la técnica de espectroscopía de reflectancia difusa (DRS), usando cálculos del modelo Kubelka-Munk y la relación y gráfica de Tauc.

3.3.1. Análisis estructural

Las estructuras cristalinas de las láminas sintetizadas fueron analizadas usando un difractómetro de rayos X, Siemens-Bruker D8 Advance con radiación Cu K α_1 ($\lambda=0.154$ nm, 40 kV y 30 mA en un rango de barrido de 20° a 80° y una velocidad de barrido de 2°(2 θ)/min). Se sometió a los fotocatalizadores a Difracción de Rayos X (DRX).

Con respecto a los cálculos, el tamaño promedio de cristalitas fue calculado a partir de la ampliación de la línea de los picos del difractograma de rayos X correspondientes y de acuerdo con la ecuación de Scherrer:

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta}$$

Donde D es el tamaño promedio de las cristalitas (nm), λ es la longitud de onda de la radiación de rayos X utilizada (λ_{Cu}), k es la constante relacionada a la forma del cristal tomada como 0.94, β es el ancho a la intensidad máxima media, y θ es la mitad del ángulo de difracción.

3.3.2. Análisis morfológico

Las muestras de fotocatalizadores sintetizados fueron analizadas por Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) para obtener una observación y caracterización morfológica de los materiales con imágenes de la superficie de la muestra.

3.3.3. Medida de la banda prohibida

La obtención de la banda prohibida de los materiales sintetizados previamente fue realizada en base a la obtención de datos usando un equipo Espectrofotómetro UV/visible Perkin Elmer Lambda 365+ con esfera de integración con la que se obtiene la información necesaria para la estimación de la banda prohibida de los materiales previamente sintetizados.

El modelo de Kubelka-Munk y la relación de Tauc se usó para determinar la banda prohibida óptica. La función de Kubelk-Munk $F(R)$ está relacionada con la reflectancia difusa UV vis (R) según la ecuación (Pandey et al., 2022):

$$F(R) = \frac{1 - R^2}{2R} \quad \text{Ec. 18}$$

El valor calculado de $F(R)$ se utiliza en la relación de Tauc dada en:

$$F(R) = A(h\nu - E_g)^n \quad \text{Ec. 19}$$

Donde: E_g representa la energía óptica, h es la constante de Planck, ν representa la frecuencia, y n es el número de transición entre bandas. Los valores de n para la banda prohibida directa e indirecta son $\frac{1}{2}$ y 2 respectivamente.

3.3.4. Caracterización electroquímica

La Voltametría cíclica se utilizó como técnica electroquímica que permitió explorar propiedades redox y de transporte eléctrico del sistema. La celda electroquímica donde se llevó a cabo el experimento estuvo constituida por un electrodo de trabajo (fotocatalizador sintetizado), un electrodo de referencia (Ag/AgCl) y un contraelectrodo de Platino (Pt) y una solución electrolito de KOH (0.1 M). Esta técnica provee información cualitativa sobre las reacciones redox en el sistema electroquímico.

3.4. Evaluación de actividad fotoreducción de Cr(VI)

3.4.1. Sistema de reducción de cromo hexavalente

Se evaluó la actividad de fotocatalítica de las películas sintetizadas, $\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{FTO}$, $\text{CuCo}_2\text{O}_4/\text{FTO}$, $\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2/\text{FTO}$ y $\text{CuCo}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2/\text{FTO}$ con respecto a su desempeño en la reducción fotocatalítica de cromo hexavalente, Cr(VI). El proceso de reducción fotocatalítica

se llevó a cabo a temperatura ambiente en un reactor batch. La irradiación artificial fue proveída por un sistema LED (UV-A) y (Luz visible) colocado por encima del reactor.

La evaluación involucró sumergir horizontalmente cada una de las películas sintetizadas en 10 ml de una solución de dicromato de potasio $K_2Cr_2O_7$ ($[Cr(VI)]: 1.0 \text{ mg/L}$). Previo al inicio de la evaluación fotocatalítica, se sometió a la película a la solución sin la fuente de luz por 30 min. Posteriormente, se sometió las películas sintetizadas a la fuente de luz por un período de 240 min, para evaluar el desempeño de estos fotocatalizadores, con la finalidad de comparar entre ellos.

3.4.2. Cuantificación de Cr(VI)

La concentración de cromo hexavalente en la solución irradiada fue monitoreada periódicamente a varios tiempos de irradiación usando método directo a 362 nm en espectrofotometría UV vis (Figura 20) y al finalizar el período de evaluación de 240 nm se usó adicionalmente método estándar colorimétrico (1,5-difenilcarbazida) 3500-Cr B ($\lambda_{max} = 540 \text{ nm}$) para cromo hexavalente, Cr(VI) (Figura 21).

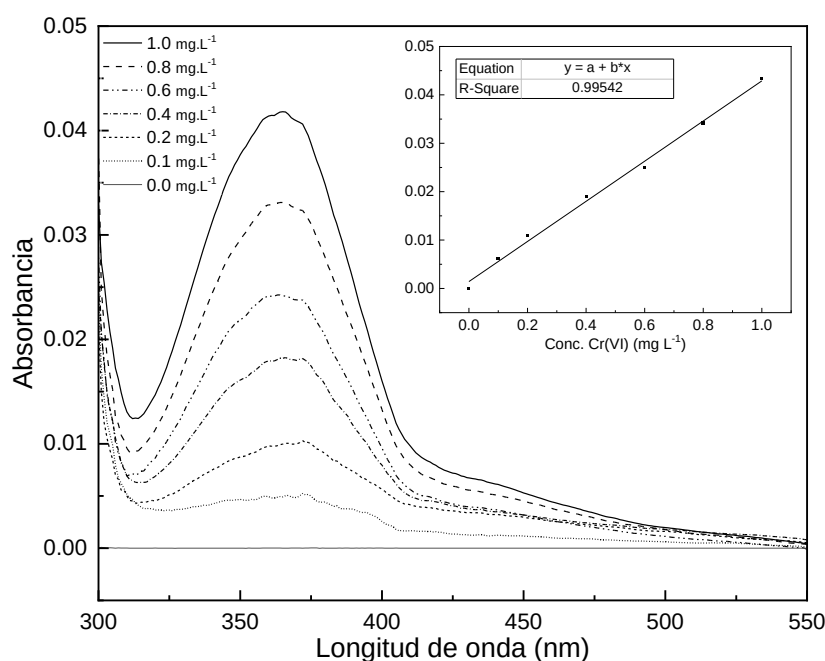


Figura 20. Cuantificación $\text{Cr(VI)}_{\text{directa}}$ para concentraciones: a) 0.1 mg/L b) 0.2 mg/L, c) 0.4 mg/L, d) 0.6 mg/L, e) 0.8 mg/L, f) 1.0 mg/L. Inset: Curva estándar en base a la medición directa ($\lambda_{\text{max}} = 362 \text{ nm}$) para cromo hexavalente, Cr(VI) , en solución acuosa con diferentes concentraciones en solución acuosa: a) 0.1 mg/L b) 0.2 mg/L, c) 0.4 mg/L, d) 0.6 mg/L, e) 0.8 mg/L, f) 1.0 mg/L.

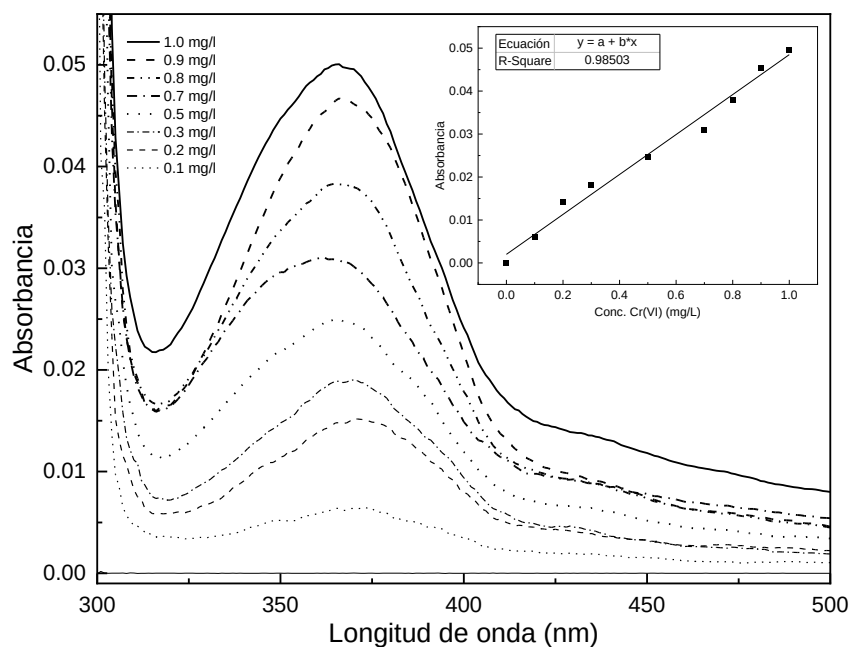


Figura 21. Cuantificación $\text{Cr(VI)}_{\text{directa}}$ para concentraciones: a) 0.1 mg/L b) 0.2 mg/L, c) 0.3 mg/L, d) 0.5 mg/L, e) 0.7 mg/L, f) 0.8 mg/L, g) 0.9 mg/L, h) 1.0 mg/L. Inset: Curva estándar en base a la medición directa ($\lambda_{\text{max}} = 362 \text{ nm}$) para cromo hexavalente, Cr(VI) , en solución acuosa con diferentes concentraciones en solución acuosa: a) 0.1 mg/L b) 0.2 mg/L, c) 0.3 mg/L, d) 0.5 mg/L, e) 0.7 mg/L, f) 0.8 mg/L, g) 0.9 mg/L, h) 1.0 mg/L.

3.5. Actividad fotocatalítica

3.5.1. Sistema de evaluación fotocatalítica

Como campo de luz homogéneo, se usó un sistema LED de luz UV-A con una longitud de onda máxima de 362 nm y un sistema LED de luz blanca visible. La disposición del sistema

LED proporciona un campo luminoso con el que se fotoexcitó el material sintetizado sujeto de prueba.

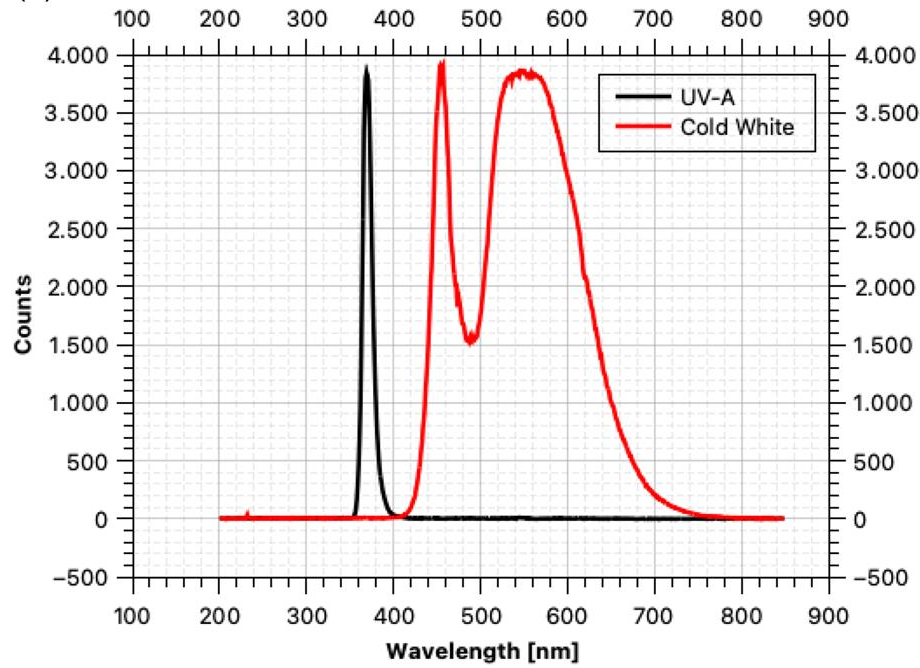


Figura 22. Distribución de longitud de onda del arreglo de suministro de radiación LED UV-A y luz blanca visible.

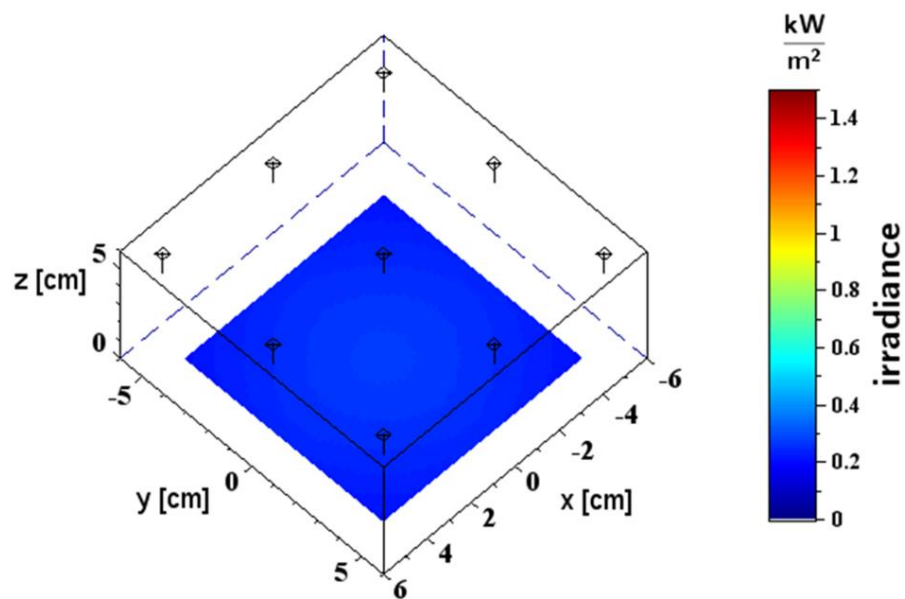


Figura 23. Distribución del campo de luz homogéneo a una distancia de 5 cm de la fuente de luz LED.

El recipiente de reacción está ubicado debajo de la fuente de radiación. Se mantuvo la distancia constante con respecto al sistema LED para cada una de las evaluaciones realizadas a cada una de las películas sintetizadas. De tal manera que el sistema fue usado para determinar las curvas de foto reducción. El suministro de radiación fue desarrollado con un sistema LED UV-A y LED blanco, dispuestos a una distancia de 5 cm. Las LED UV-A cuentan con una longitud de onda máxima de 365 nm y una salida de 1 W por LED. De igual manera, los LED blanco visible con una longitud de onda entre 400 y 730 nm fueron distribuidos en un arreglo que muestra un campo de luz homogéneo a una distancia de 5 cm que se observa en la Figura 22 y Figura 23.

CAPÍTULO 4: RESULTADOS Y DISCUSIONES

4.1. Caracterización fisicoquímica de las películas sintetizadas.

Las técnicas de caracterización fisicoquímicas empleadas en el presente estudio de los materiales sintetizados son resumidos en la Tabla 5.

Tabla 5. Técnicas de caracterización empleadas

Caracterización	Determinación	Técnica
Electroquímica	Potenciales redox de las reacciones anódicas y catódicas	Voltametría cíclica (VC)
Estructural	Espacio interplanar, volumen de celda unitaria, tamaño de cristalita, deformación. Modos activos Raman	Difracción de rayos X (DRX) Espectroscopía Raman
Morfología	Morfología de películas sintetizadas	Microscopía electrónica de barrido (SEM)
Electrónica	Determinación de banda prohibida.	UV-vis sólidos

4.2. Caracterización fisicoquímica de los materiales $\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2/\text{FTO}$, $\text{CuCo}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2/\text{FTO}$, $\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{FTO}$, $\text{CuCo}_2\text{O}_4/\text{FTO}$ y TiO_2/FTO .

4.2.1. Análisis morfológico

Las características morfológicas de las películas de dióxido de titanio fueron analizadas por Microscopía Electrónica de Barrido (SEM). La Figura 24 muestra las imágenes obtenidas de

la película de TiO_2/FTO manifestando una formación de manojo, reportado anteriormente por (Gupta et al., 2021).

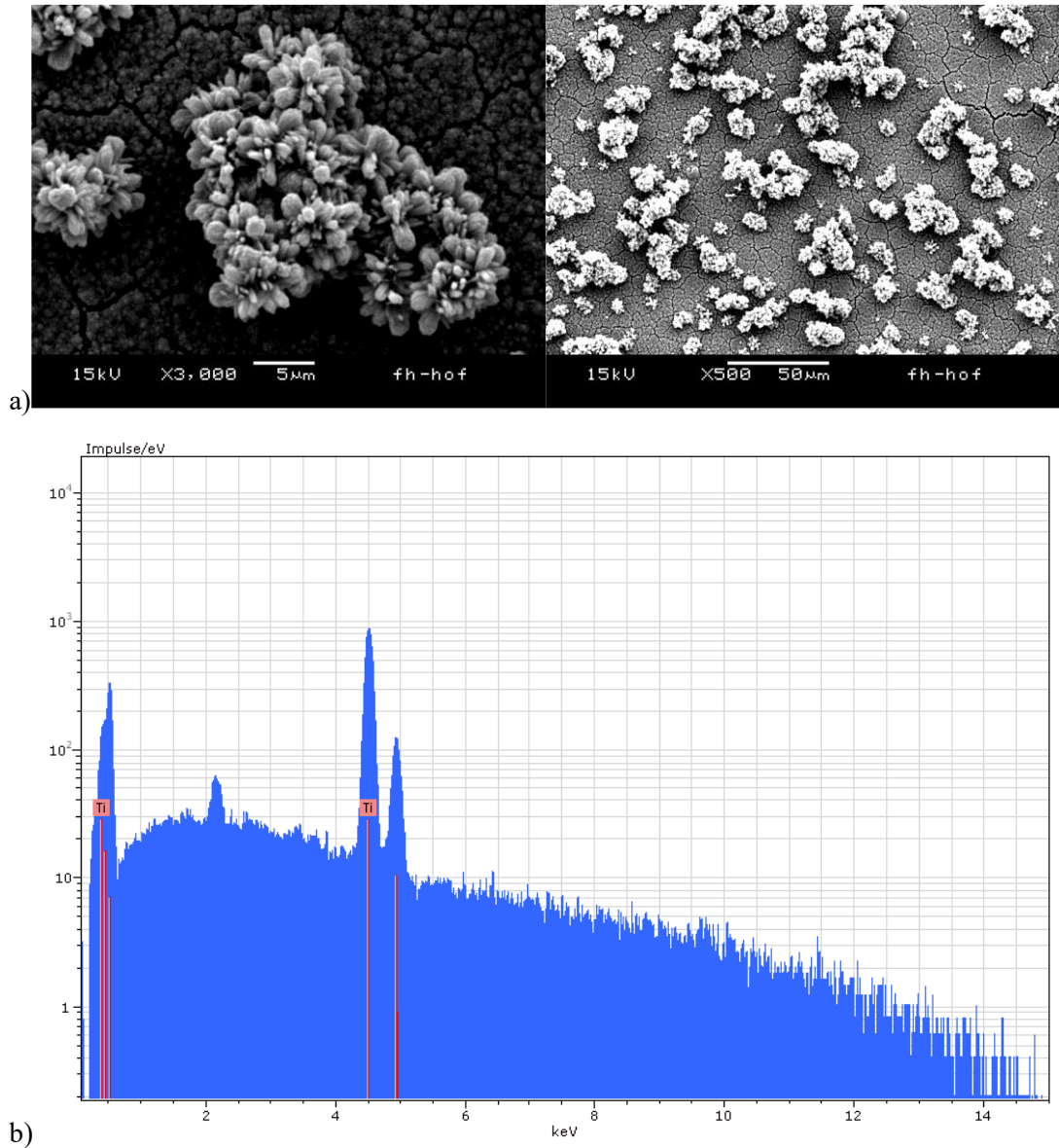
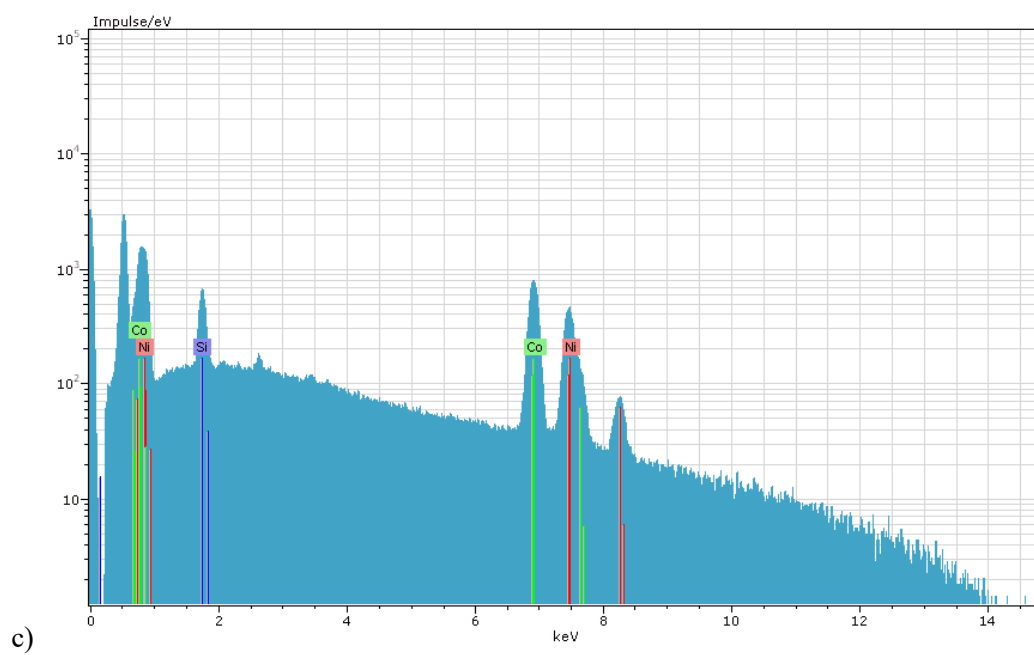
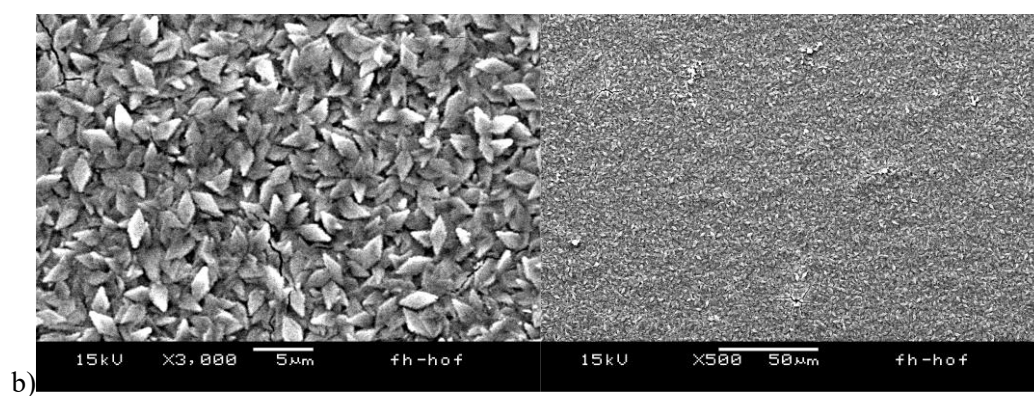
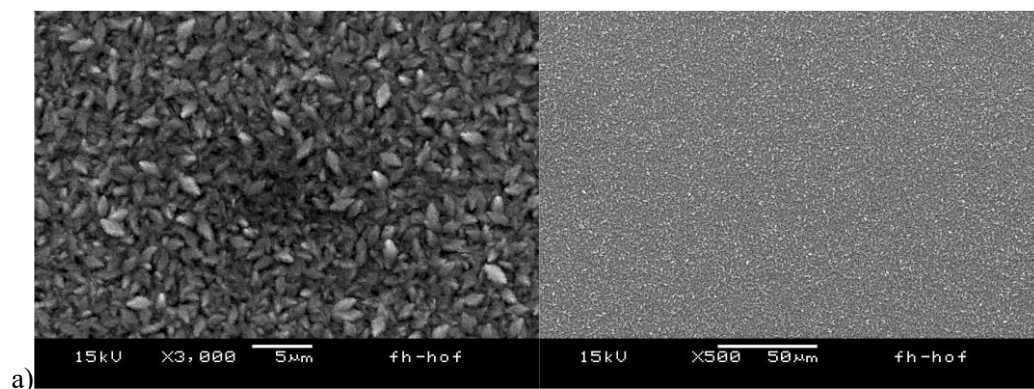


Figura 24. a) Micrografía a 3000x y 500x de las películas de TiO_2/FTO b) Análisis EDX elemental.

Las características morfológicas de las películas de óxidos sintetizados fueron analizadas por Microscopía Electrónica de Barrido (SEM). La Figura 25 muestra las imágenes obtenidas para las películas de $\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{FTO}$ y $\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2/\text{FTO}$. La película $\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{FTO}$ exhibe una configuración uniforme, caracterizada por formaciones de láminas porosas con una similitud a diamantes (Figura 25a). No se observa cambio sustancial entre las películas soportadas de

NiCo₂O₄/FTO y NiCo₂O₄/TiO₂/FTO (Figura 25b). La Figura 26 muestra las imágenes obtenidas para las películas de CuCo₂O₄/FTO y CuCo₂O₄/TiO₂/FTO.



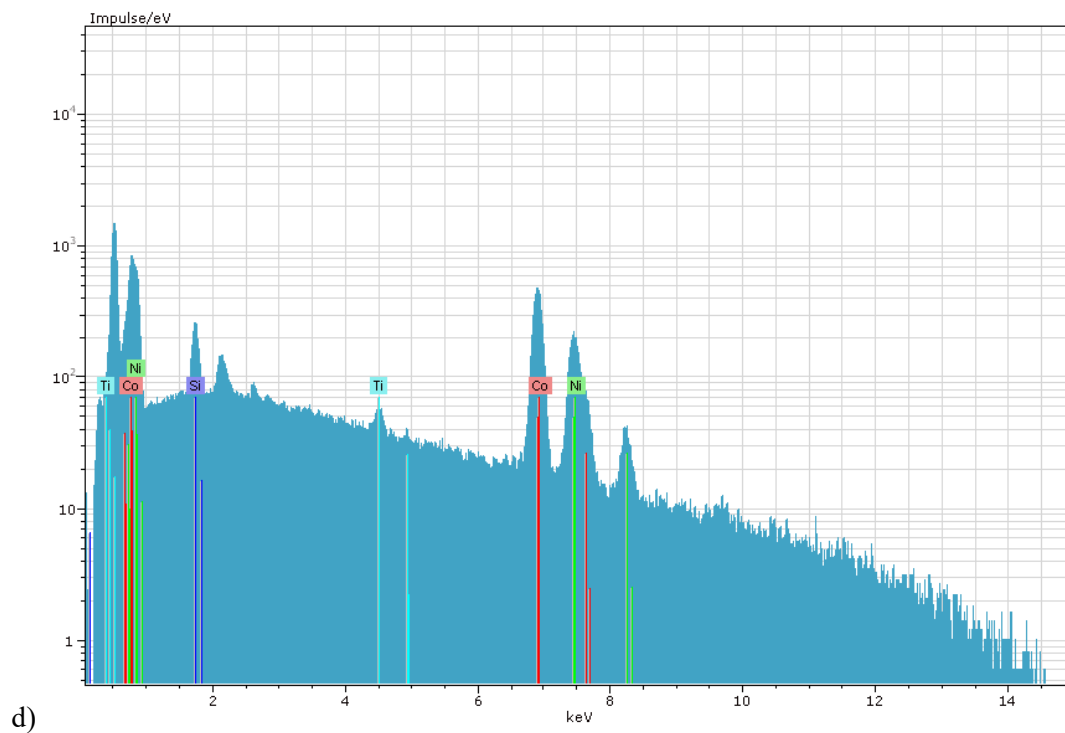
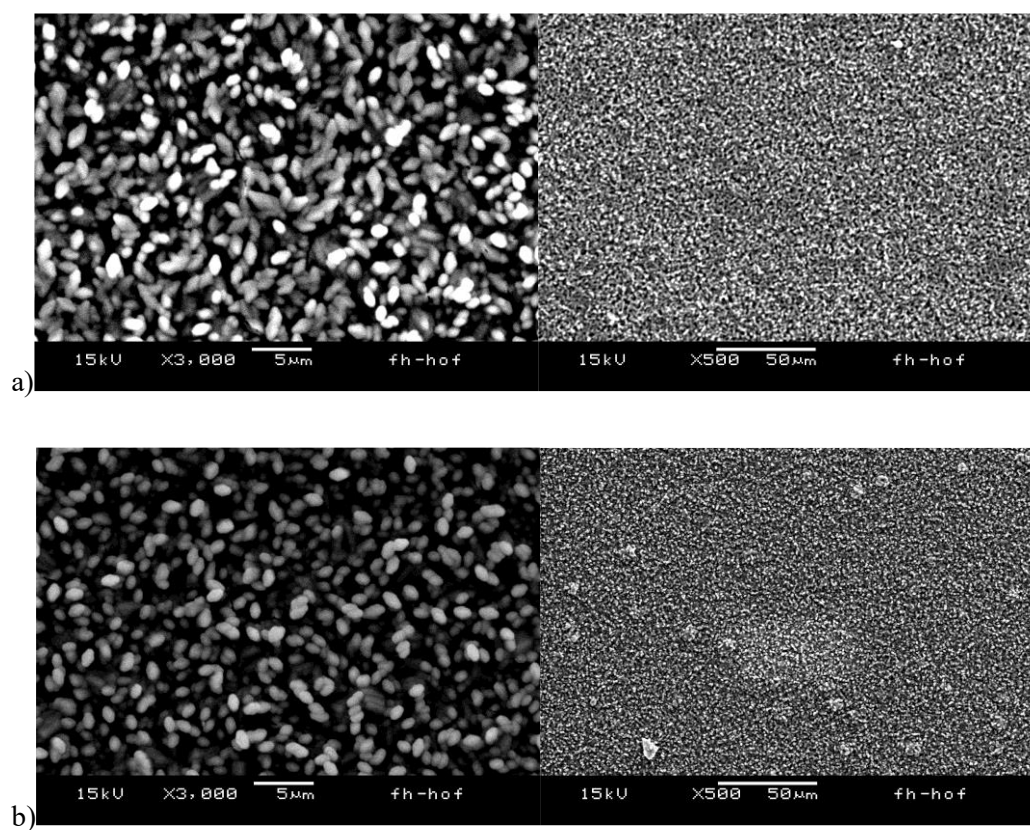


Figura 25. Micrografía a 3000x y 500x de las películas: a) $\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{FTO}$ y b) $\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2/\text{FTO}$. Análisis EDX elemental para c) $\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{FTO}$, d) $\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2/\text{FTO}$



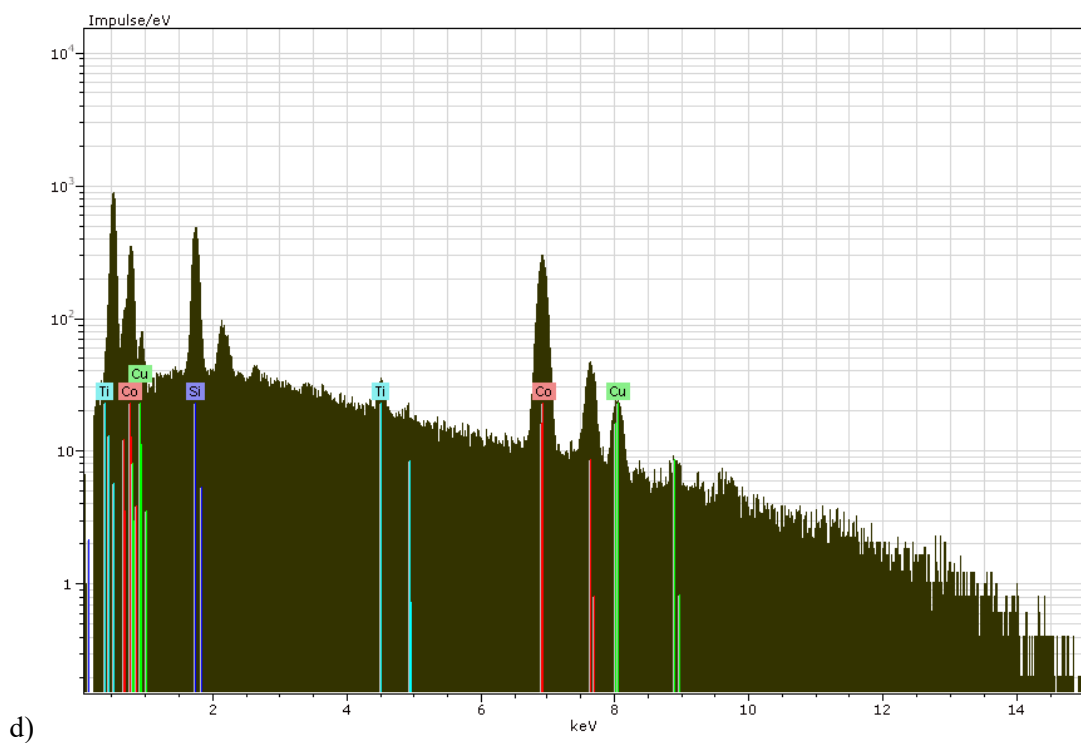
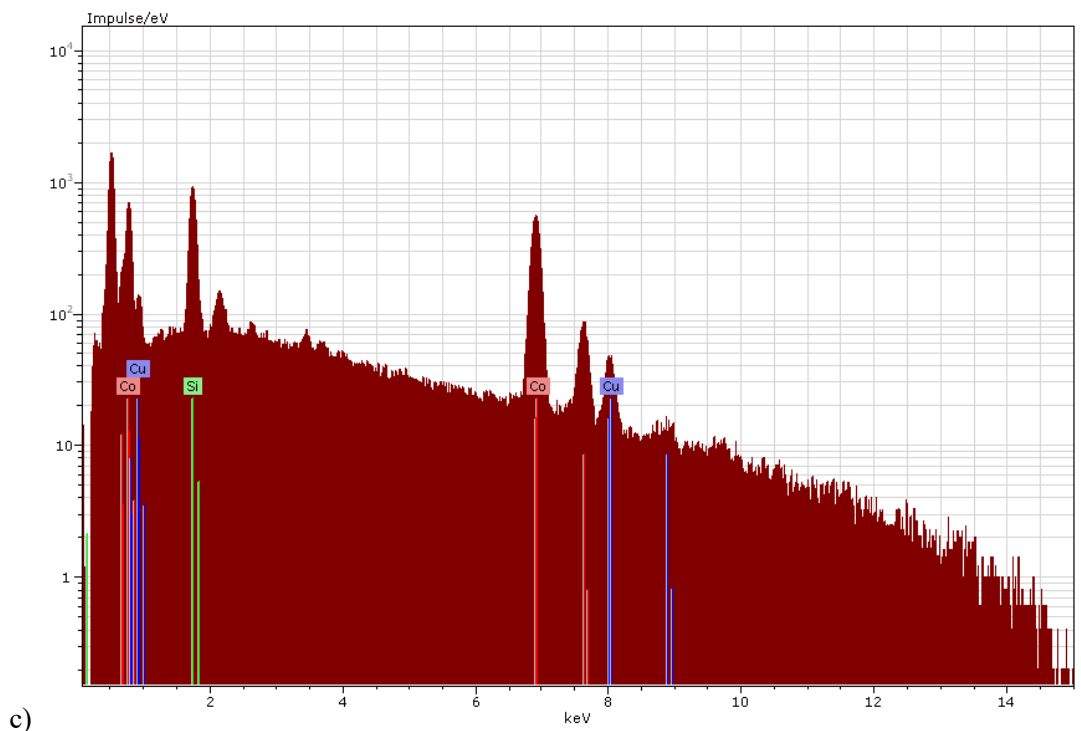


Figura 26. Micrografía a 3000x y 500x de las películas: a) CuCo₂O₄/FTO y b) CuCo₂O₄/TiO₂/FTO. Análisis EDX elemental para c) CuCo₂O₄/FTO, d) CuCo₂O₄/TiO₂/FTO

La formación porosa característica de la película de $\text{CuCo}_2\text{O}_4/\text{FTO}$ facilita el transporte de electrones e iones, que también favorece a la actividad fotocatalítica de reducción. No se presentaron cambios significativos entre las morfologías de las películas $\text{CuCo}_2\text{O}_4/\text{FTO}$ y $\text{CuCo}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2/\text{FTO}$. La morfología obtenida contribuye al transporte de electrones y potencialmente a la actividad de reducción fotocatalítica. La morfología de los fotocatalizadores sintetizados se explica en función del método de síntesis empleado, ya que investigaciones anteriores han enfatizado en el papel crucial del fluoruro de amonio en la forma del material, al fomentar su crecimiento (Yi et al., 2021). Las alteraciones morfológicas también son atribuidas al F-, que activa los sustratos para generar sitios de nucleación y crecimiento más activos (Cheng et al., 2019). Además de un efecto sinérgico entre la urea y el fluoruro de amonio que afecta a las propiedades físicas (Y. Zhang et al., 2016) y químicas (Di et al., 2023).

4.2.2. Análisis estructural

4.2.2.1. Difracción de rayos X (DRX)

La estructura cristalina de las películas soportadas se caracterizó usando Difractómetro de Rayos X. Los difractogramas de las películas mostraron un patrón de difracción de rayos X correspondientes NiCo_2O_4 (JCPDS 01-073-1702), CuCo_2O_4 (JCPDS 00-001-1155) y TiO_2 (JCPDS 01-078-1509). Los atributos estructurales de las películas sintetizadas se analizaron y se muestran en la Figura 27 y Figura 28. Así mismo se determinó que el espacio interplanar promedio (d) para TiO_2 , NiCo_2O_4 y CuCo_2O_4 era de 3,23 Å, 2,48 Å y 2,36 Å, respectivamente. Así como, el tamaño de la cristalita para TiO_2 , NiCo_2O_4 y CuCo_2O_4 era de 26.44 nm, 11.15 nm y 11.96 nm, respectivamente (Tabla 6). Para el caso de NiCo_2O_4 , los resultados se alinea con hallazgos presentados por Silambarasan et al., (2017). Y en lo referente al CuCo_2O_4 , los resultados se corresponde con lo reportado por Farag et al., (2021).

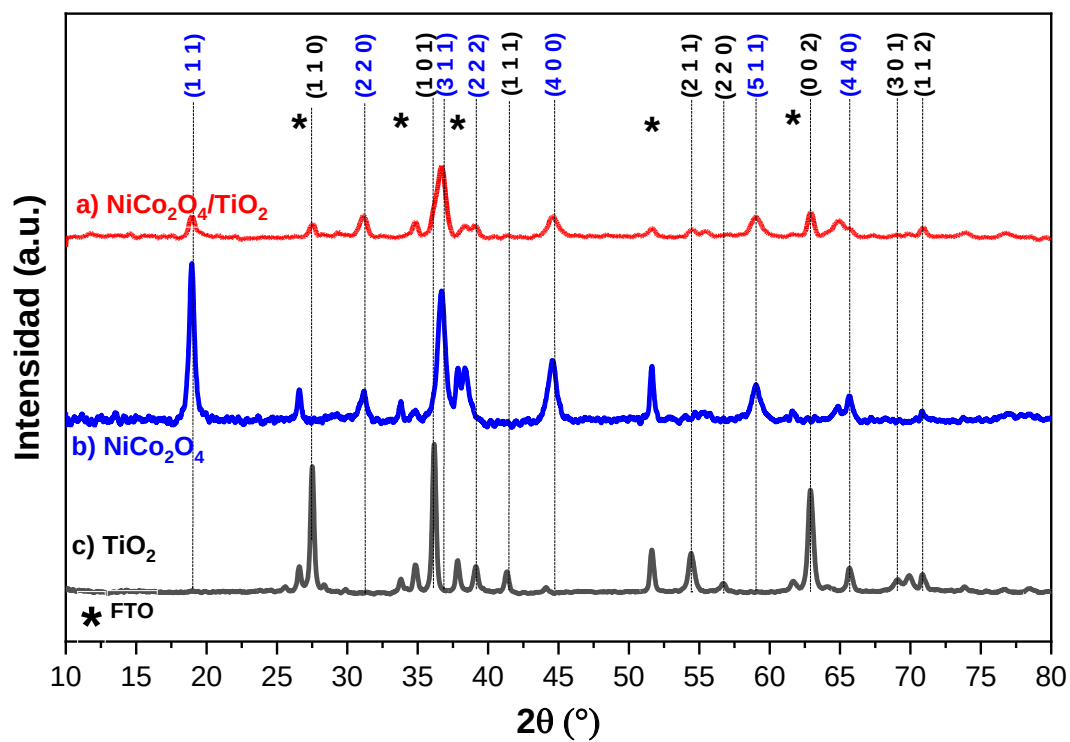


Figura 27. Difractograma de Rayos X (DRX) de la película de a) $\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{FTO}$ y b) $\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2/\text{FTO}$ c) TiO_2/FTO .

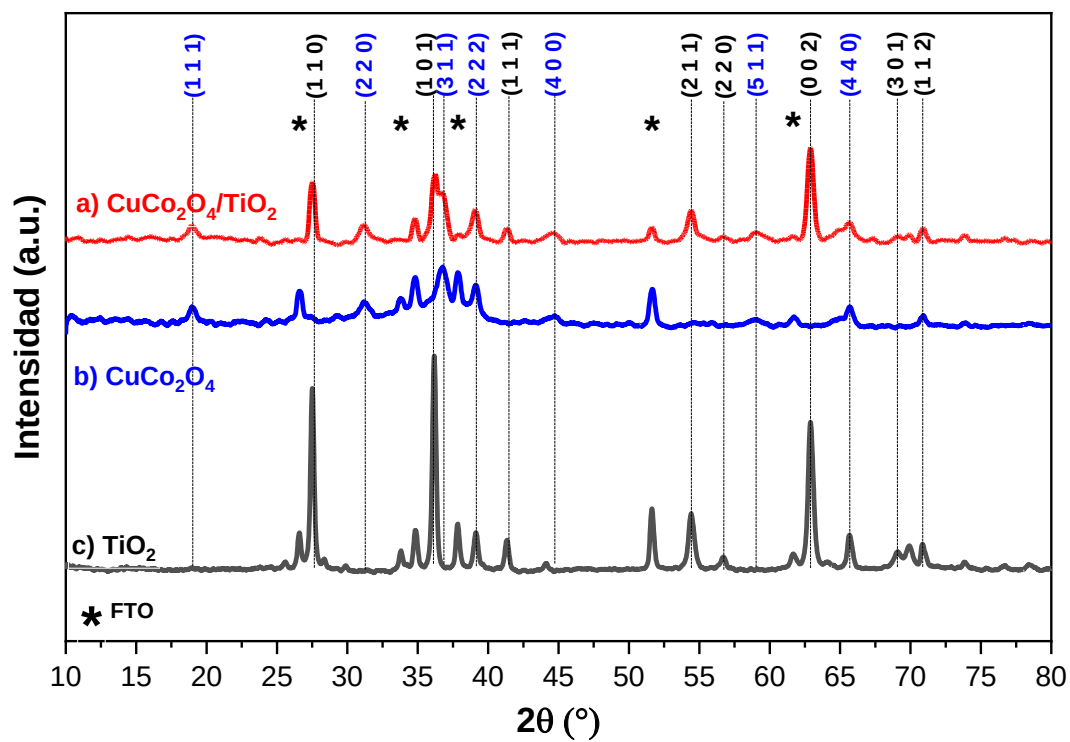


Figura 28. Difractograma de Rayos X (DRX) de la película de a) $\text{CuCo}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2/\text{FTO}$ y b) $\text{CuCo}_2\text{O}_4/\text{FTO}$ c) TiO_2/FTO .

La constante de red promedio del TiO_2 , NiCo_2O_4 y CuCo_2O_4 es ligeramente más pequeña a la de los valores estándar. Posiblemente debido al desfase de la red entre los óxidos. Con respecto a la deformación obtenida de las películas sintetizadas pueden afectar a su rendimiento fotocatalítico. La técnica de síntesis hidrotérmal usada influye en la baja densidad de deformaciones y por lo tanto en una mejor actividad fotocatalítica.

Tabla 6. Propiedades microestructurales TiO_2 , NiCo_2O_4 y CuCo_2O_4 .

	Espacio interplanar promedio (Å)	Constante de red promedio (Å)	Standard JCPD (Å)	Volumen de celda unitaria (Å ³)	Tamaño de cristalita (nm)	Deformac (ε)	Grupo espacial
TiO_2	3.23	a,b=4.58	a,b=4.59	61.88	26.44	1.4×10^{-3}	P42/mnm
		c=2.95	c=2.96				
NiCo_2O_4	2.48	8.101	8.114	531.64	11.15	3.4×10^{-3}	Fd3m
CuCo_2O_4	2.36	8.009	8.039	513.67	11.96	10.7×10^{-3}	Fd3m

Los resultados sugieren que el método hidrotérmal fue efectivo para sintetizar las películas de $\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{FTO}$, $\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2/\text{FTO}$, $\text{CuCo}_2\text{O}_4/\text{FTO}$ y $\text{CuCo}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2/\text{FTO}$ con la estructura y las propiedades deseadas para fines fotocatalíticos. Sin embargo, estos resultados enfatizan la necesidad de controlar las condiciones de síntesis para maximizar las propiedades estructurales y funcionales de los fotocatalizadores.

4.2.2.2. Espectroscopía Raman

La película de TiO_2/FTO presenta modos activos únicos (Figura 29a). Los picos detectados en el espectro a 149 cm^{-1} , 461 cm^{-1} y 626 cm^{-1} están asociados con los modos B_{1g} , E_g y A_{1g} , respectivamente. Y el pico alrededor de 250 cm^{-1} sugiere la ocurrencia de varios procesos de

dispersión de fotones. Este espectro se alinea con los reportes mencionados en investigaciones anteriores (Challagulla et al., 2017).

Como se muestra en la Figura 30, los espectros Raman de las películas $\text{CuCo}_2\text{O}_4/\text{FTO}$ y $\text{CuCo}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2/\text{FTO}$ validan la formación y composición de la estructura de la espinela. Los modos $F_{2g(1)}$, E_g , $F_{2g(2)}$, $F_{2g(3)}$ y A_{1g} corresponden a los picos observados a 201, 482, 525 y 671 cm^{-1} , respectivamente y que están relacionados a las vibraciones reticulares típicas de la estructura de espinela. En esta configuración, los cationes se encuentran tanto en sitios tetraédricos (Td) como octaédricos (Oh) dentro de una disposición estructural basada en una red cristalina cúbica.

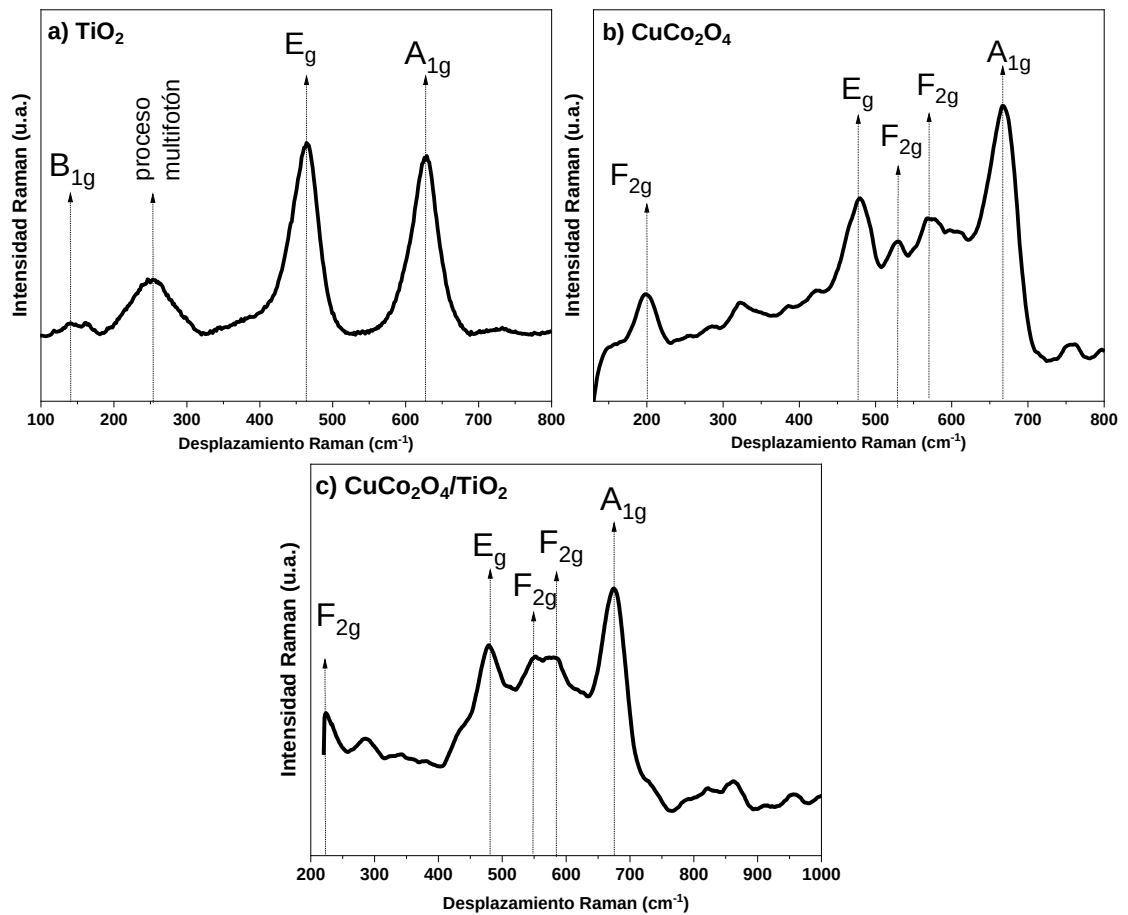


Figura 29. Espectros Raman de a) TiO_2/FTO y b) $\text{CuCo}_2\text{O}_4/\text{FTO}$ c) $\text{CuCo}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2/\text{FTO}$.

La banda 201 cm^{-1} está relacionada particularmente con CoO_4 en sitios tetraédricos, correspondientes a la simetría $F_{2g(1)}$. En el desplazamiento Raman 671 cm^{-1} la banda es debida a la simetría A_{1g} dentro de la simetría O_h de los sitios octaédricos ($\text{Cu}(\text{Co})\text{O}_6$). Esa descripción del espectro Raman de la película sintetizada de CuCo_2O_4 está en concordancia con los picos reportados por Madadi et al., (2023); Silva et al., (2023); Sudha et al., (2019). La ausencia de bandas adicionales correspondientes a las vibraciones de Co-O y Cu-O , sugiere la transformación completa de los precursores de Cu-Co a la fase de espinela de CuCo_2O_4 que se obtiene luego de la calcinación. Estos mismos resultados fueron obtenidos por estudios previos que usaron tratamiento hidrotermal y calcinación (Das et al., 2018).

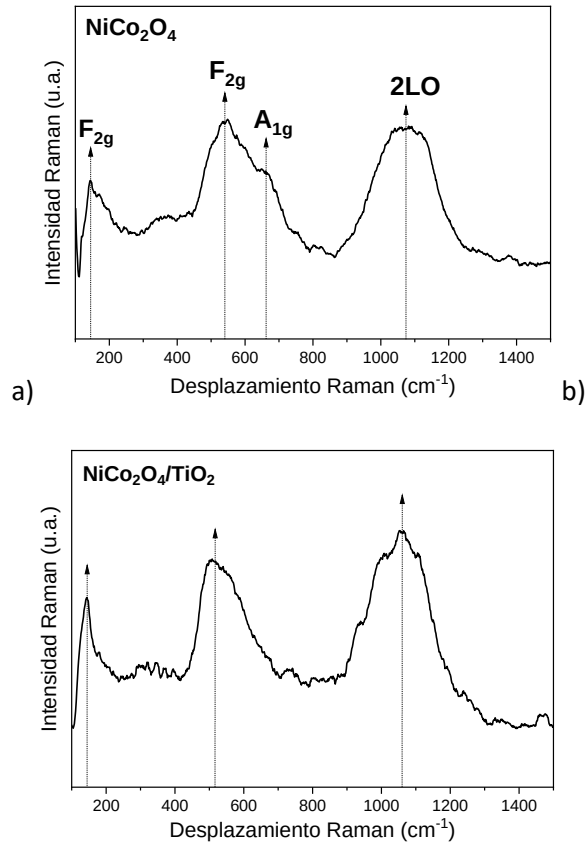


Figura 30. Espectros Raman de a) $\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{FTO}$ b) $\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2/\text{FTO}$.

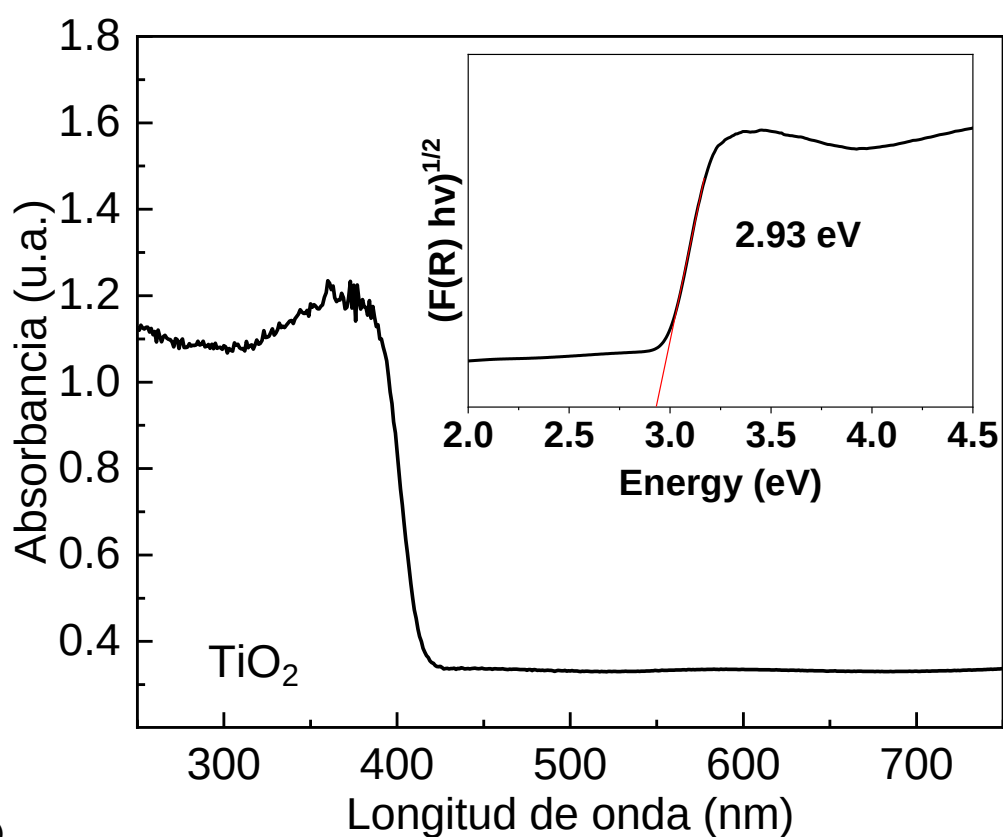
En la Figura 30a, los espectros Raman nos permite comprender mejor la estructura de la película de $\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{FTO}$ sintetizada. El espectro muestra cuatro picos característicos a aproximadamente 145 , 540 , 662 y 1074 cm^{-1} . Estos corresponden a cuatro modos

vibracionales activos Raman F_{2g} , F_{2g} , A_{1g} y 2LO reportados por estudios precedentes (Anandha Babu et al., 2013). Estos resultados sugieren que con el método de síntesis hidrotermal usado en el presente estudio se logra la formación de espinelas de $NiCo_2O_4$. Las bandas activas de fonones ópticos Raman se atribuyen predominantemente a las vibraciones de enlace Co-O y Ni-O, sin picos observados relacionados con el grupo OH (Cai et al., 2016). Por ello, el tratamiento térmico seguido luego del proceso hidrotermal facilitó la transformación completa en espinelas de $NiCo_2O_4$. El pico de 662 cm^{-1} está vinculado al modo A_{1g} , que está asociado con el estiramiento del oxígeno en relación con el ion Co^{3+} en sitios tetraédricos. La banda a 540 cm^{-1} está asociada a las vibraciones de los átomos de oxígeno en diferentes coordinaciones en sitios tetraédricos y octaédricos dentro de la estructura cristalina (Saafi et al., 2021). Además, los tres picos en 145 , 517 y 1060 cm^{-1} pueden atribuirse a los modos vibracionales de la espinela de $NiCo_2O_4$.

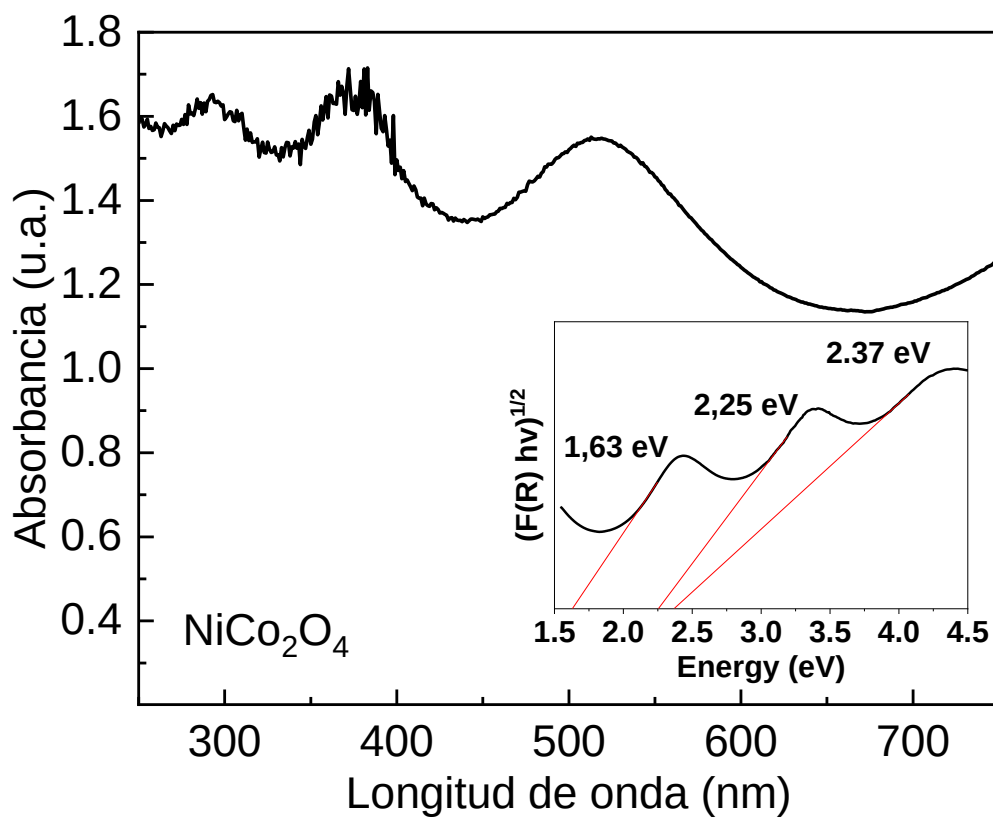
4.2.3. Propiedades electrónicas

Una de las características más importantes de un fotocatalizador es conocer cuál es el rango de longitudes de onda que absorbe. Este análisis se logra a través de espectros de reflectancia difusa UV-vis como los observados en las Figura 31 y Figura 32. La película de TiO_2 exhibe una banda de absorción pronunciada cerca de $380\text{--}400\text{ nm}$, lo cual es indicativo de la excitación de electrones desde la banda de valencia ($O2p$) a la banda de conducción ($Ti3d$) (Liqiang et al., 2003). Adicionalmente se observa que la absorción de los otros fotocatalizadores se desplaza hacia la región visible ($400\text{--}800\text{ nm}$) debido a la inclusión de las espinelas $NiCo_2O_4$ y $CuCo_2O_4$. La banda prohibida o bandgap (E_g) se determinaron mediante la función de Kubelka-Munk. Los óxidos de metales de transición bimetalicos como $NiCo_2O_4$ y $CuCo_2O_4$ exhiben múltiples energías de banda prohibidas debido a sus diferentes estados de valencia mixtos en semiconductores de espinela multifuncionales (Shi et al., 2023). Los múltiples bordes de absorción observados en la película de $NiCo_2O_4$ podrían estar

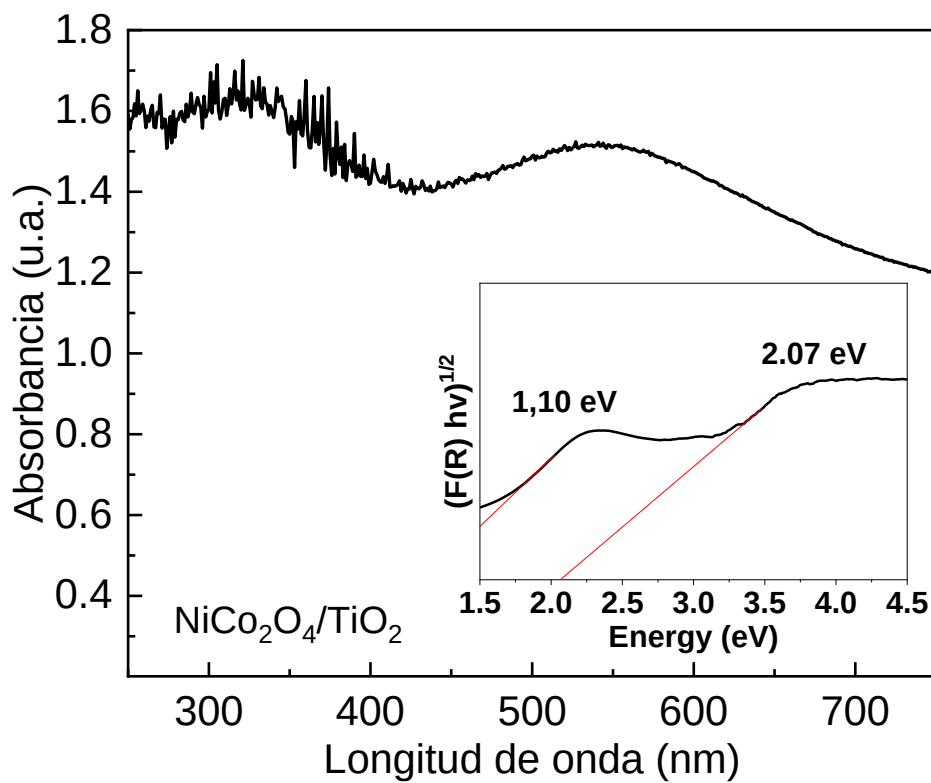
asociados a la coexistencia de estados de espín alto y espín bajo del Co^{3+} en compuestos tipo espinela (Saafi et al., 2021). Así mismo, factores como la morfología y el tamaño cristalino, que están controlados por las condiciones de síntesis, influyen predominantemente en los valores de banda prohibida (Silambarasan et al., 2017). La presencia de NiCo_2O_4 en la heteroestructura provocó una disminución en el bandgap, lo que sugiere que una respuesta espectral de la película de $\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2/\text{FTO}$ hacia la región visible se debe a la presencia de NiCo_2O_4 . Según los resultados de este análisis, las películas de $\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2/\text{FTO}$ exhiben un bandgap de 1.1, 2.1 eV, que es más similar al del NiCo_2O_4 (1.6, 2.3 eV) que al del TiO_2 (2.9 eV). Basado en este análisis, la película NiCo_2O_4 cuenta con una banda prohibida estrecha que permite activarse fácilmente con luz visible, produciendo pares de fotoelectrones y huecos.



a)



b)



c)

Figura 31. Espectro de reflectancia difusa UV-vis para a) TiO_2/FTO b) $\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{FTO}$ c) $\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2/\text{FTO}$.

En la película de CuCo_2O_4 el bandgap es de 1.61 eV y con bandas adicionales de 2.81 y 3.06 eV. Estos hallazgos son consistentes con los datos reportados en investigaciones anteriores (Alotaibi & Mahmoud, 2022; Farag et al., 2021). Estos valores se pueden atribuir a transiciones que involucran iones octaédricos O^{2-} , principalmente Co^{3+} y Cu^{2+} , así como a la transferencia de carga de O^{2-} a Co^{2+} (Farag et al., 2021). De igual manera, los espectros de reflectancia difusa indican que la formación de la heteroestructura con la espinela conduce a un desplazamiento hacia el rojo en la longitud de onda de absorbancia, reduciendo efectivamente los bandgap de los constituyentes individuales como TiO_2 y CuCo_2O_4 .

Es así, que la heteroestructura mejora la absorción de la radiación tanto en regiones visible como UV, lo que sugiere una respuesta fotoespectral más amplia hacia la región de luz visible. La mejora en la actividad fotocatalítica se debe a la transferencia de electrones a la banda de conducción de TiO_2 (Kebir et al., 2015). Y da como resultado la reducción de cromo hexavalente. La heteroestructura minimiza la recombinación de los pares electrón-hueco, lo que favorece a una mayor separación de los mismos y por lo tanto, incrementa su disponibilidad para una reducción eficaz bajo luz visible, una condición en la que el TiO_2 solo es eficiente bajo luz ultravioleta. El bandgap de la heteroestructura que incluye la espinela se alinea bien con el espectro solar, lo que permite un porcentaje significativo de la luz solar, y demuestra su potencial como fotocatalizador.

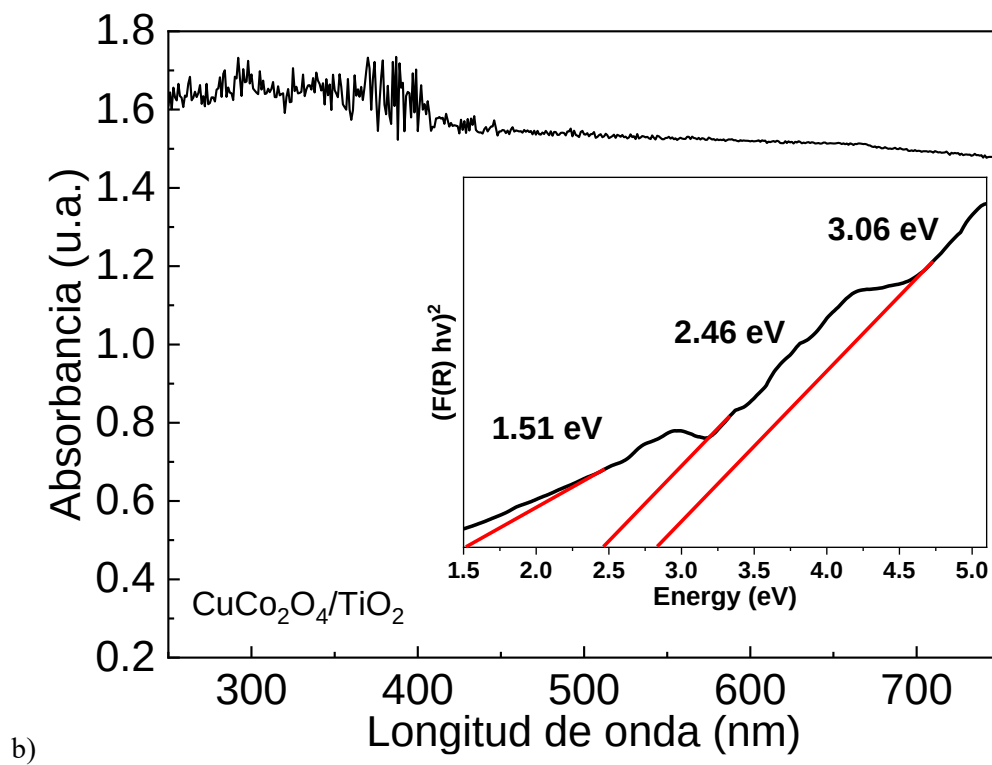
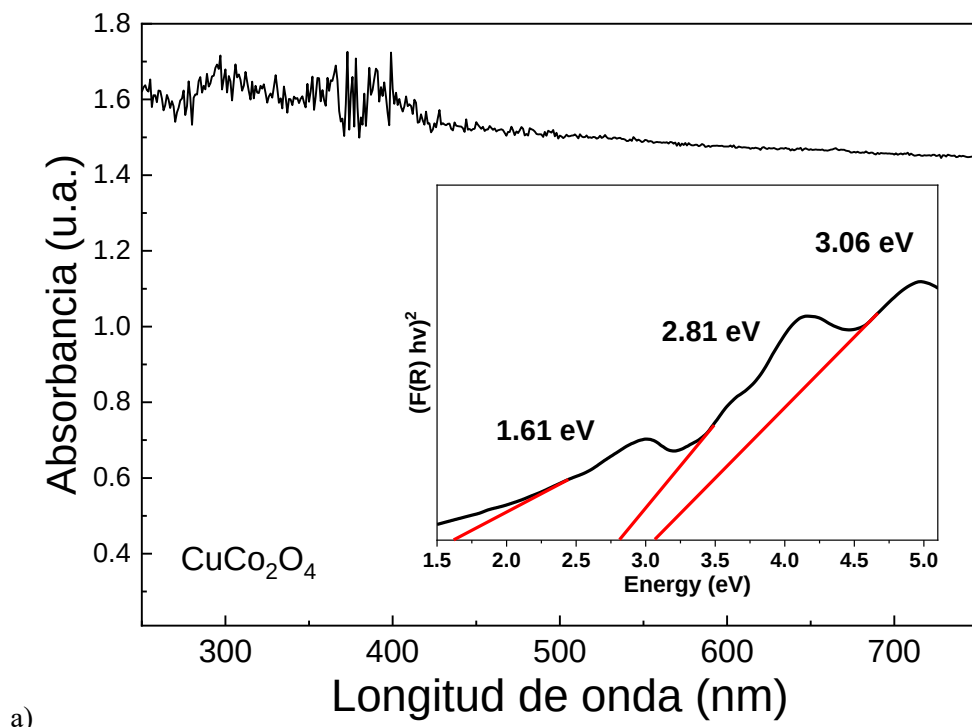


Figura 32. Espectro de reflectancia difusa UV-vis para a) $\text{CuCo}_2\text{O}_4/\text{FTO}$ b) $\text{CuCo}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2/\text{FTO}$.

4.2.4. Caracterización electroquímica

4.2.4.1. Voltametría Cíclica (CV)

Se usaron las técnicas de Voltametría Cíclica (CV) para analizar la actividad electrocatalítica intrínseca de las películas de $\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{FTO}$, $\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2/\text{FTO}$, $\text{CuCo}_2\text{O}_4/\text{FTO}$ y $\text{CuCo}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2/\text{FTO}$.

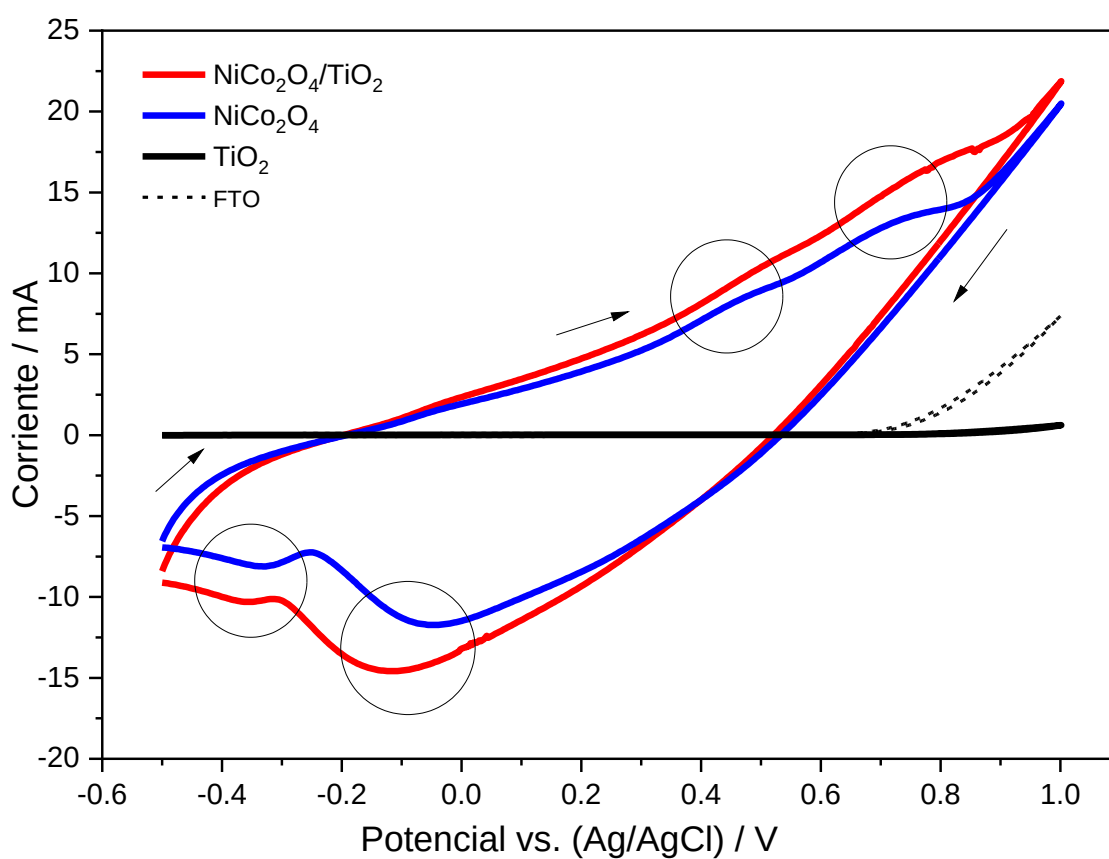


Figura 33. Voltamograma cíclico de películas soportadas sobre vidrio recubierto con FTO de TiO_2 , NiCo_2O_4 and $\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$.

La Figura 33 muestra los voltamogramas cíclicos de las películas de TiO_2 , NiCo_2O_4 y $\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$ soportados en vidrio recubierto con FTO, registrados en un electrolito de KOH

0.1 M a una velocidad de barrido de 25 mV/s dentro de una ventana de potencial de -0.5 a 1.0 V.

En la Figura 33 se observa claramente un par de picos redox, debido principalmente a la reacción redox de las transiciones $\text{Ni}^{2+} \leftrightarrow \text{Ni}^{3+}$ y $\text{M}^{3+} \leftrightarrow \text{M}^{4+}$ (donde M representa Ni y Co). Los picos anódicos pueden asociarse con la oxidación de Co(II) a Co(III) y luego a Co(IV). Por otro lado, los picos catódicos denotan el proceso de reducción de Co(IV) a Co(III) y luego a Co(II), así como de Ni(III) a Ni(II) (Anu Prathap & Srivastava, 2013). Las reacciones redox de NiCo_2O_4 en electrolito alcalino se pueden representar con las siguientes ecuaciones (Hsu & Hu, 2013; Y. Li et al., 2018; Nayak et al., 2020).

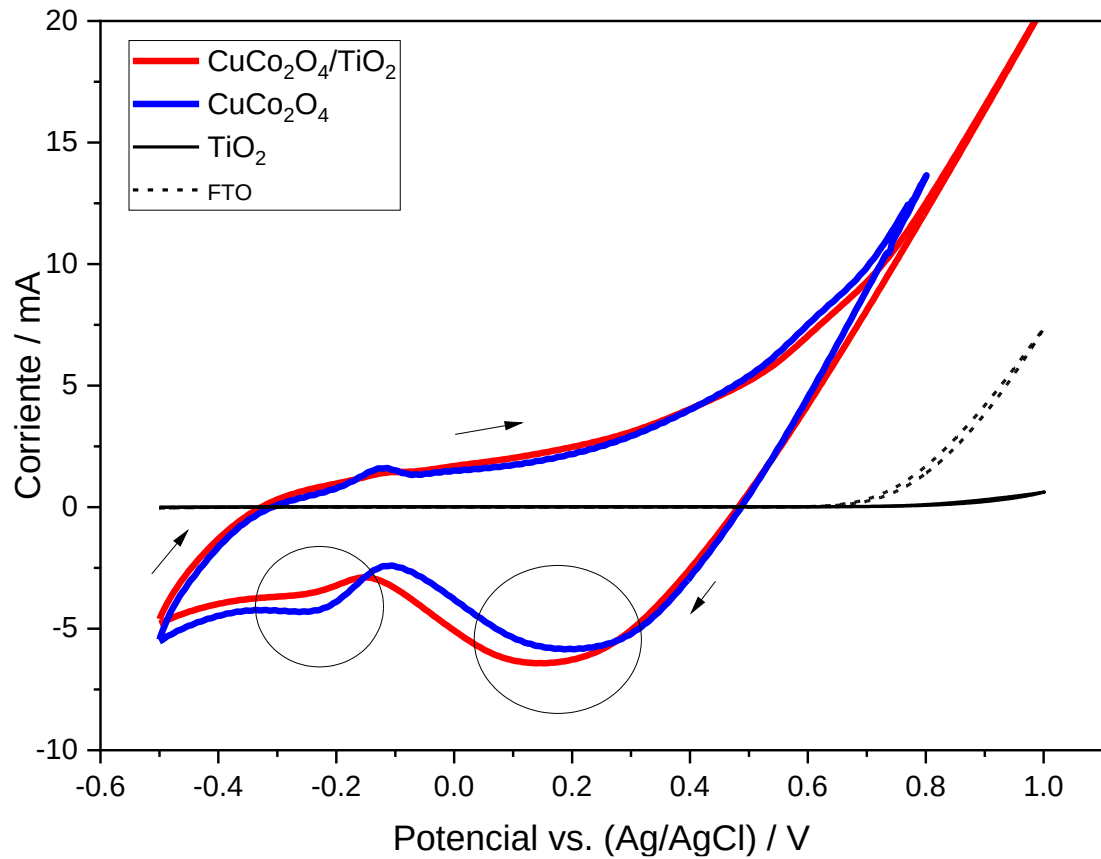
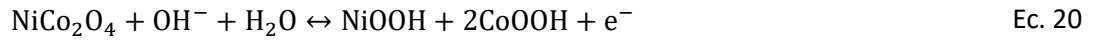


Figura 34. Voltamograma cíclico de películas soportadas sobre un vidrio recubierto con FTO de TiO_2 , CuCo_2O_4 and $\text{CuCo}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$.

En el caso de las películas de CuCo_2O_4 , la actividad electrocatalítica más alta fue la exhibida por las películas que contaban la presencia de CuCo_2O_4 en su composición en comparación con las películas de TiO_2 y el soporte de vidrio recubierto con FTO. La Figura 34 muestra los voltamogramas cíclicos de las películas sobre un vidrio recubierto con FTO de TiO_2 , CuCo_2O_4 y $\text{CuCo}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$ registrados en un electrolito de KOH 0.1 M a una velocidad de barrido de 25 mV/s dentro de una ventana de potencial de -0.5 a 1.0 V. Tanto las películas de $\text{CuCo}_2\text{O}_4/\text{FTO}$ como las de $\text{CuCo}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2/\text{FTO}$ muestran dos picos principales a -0.236 y -0.181 V, indicativos de su actividad electrocatalítica. El mecanismo de reacción redox de CuCo_2O_4 en el electrolito de KOH se describe de la siguiente manera:



4.3. Actividad fotocatalítica en el sistema de reducción de Cromo hexavalente

El rendimiento de reducción fotocatalítica de las películas soportadas sintetizadas se evaluó usando una solución acuosa de 1 mg/L de cromo hexavalente. La Figura 35 y Figura 36 muestran el gráfico comparativo de la reducción fotocatalítico utilizando las películas TiO_2/FTO , $\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{FTO}$ y $\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2/\text{FTO}$ bajo radiación de luz UV-A (365 nm) y luz blanca visible, respectivamente. Cuando se grafica $-\ln\left(\frac{C_t}{C_0}\right)$ frente al tiempo de radiación, la pendiente de la línea recta resultante sugiere que los datos obtenidos obedecen a un modelo de primer orden. La concentración de cromo hexavalente se monitoreó periódicamente cada 30 minutos hasta los 240 minutos.

La película de heteroestructura demostró un rendimiento de fotoreducción superior bajo radiación UV-A en comparación con sus componentes. Sin embargo, si bien su desempeño bajo luz visible supera a la de las películas de vidrio recubierto con FTO y TiO_2 , se puede

observar un comportamiento similar de la heteroestructura $\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2/\text{FTO}$ frente a la del mono componente $\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{FTO}$. Bajo radiación ultravioleta, las constantes de velocidad cinética (k) logradas por las películas soportadas con TiO_2/FTO , $\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{FTO}$ y $\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2/\text{FTO}$ fueron 0.002 min^{-1} , 0.003 min^{-1} y 0.00579 min^{-1} , respectivamente. Esto indica una mejora significativa en la eficiencia de la fotoreducción cuando los dos constituyentes forman la heteroestructura Figura 35.

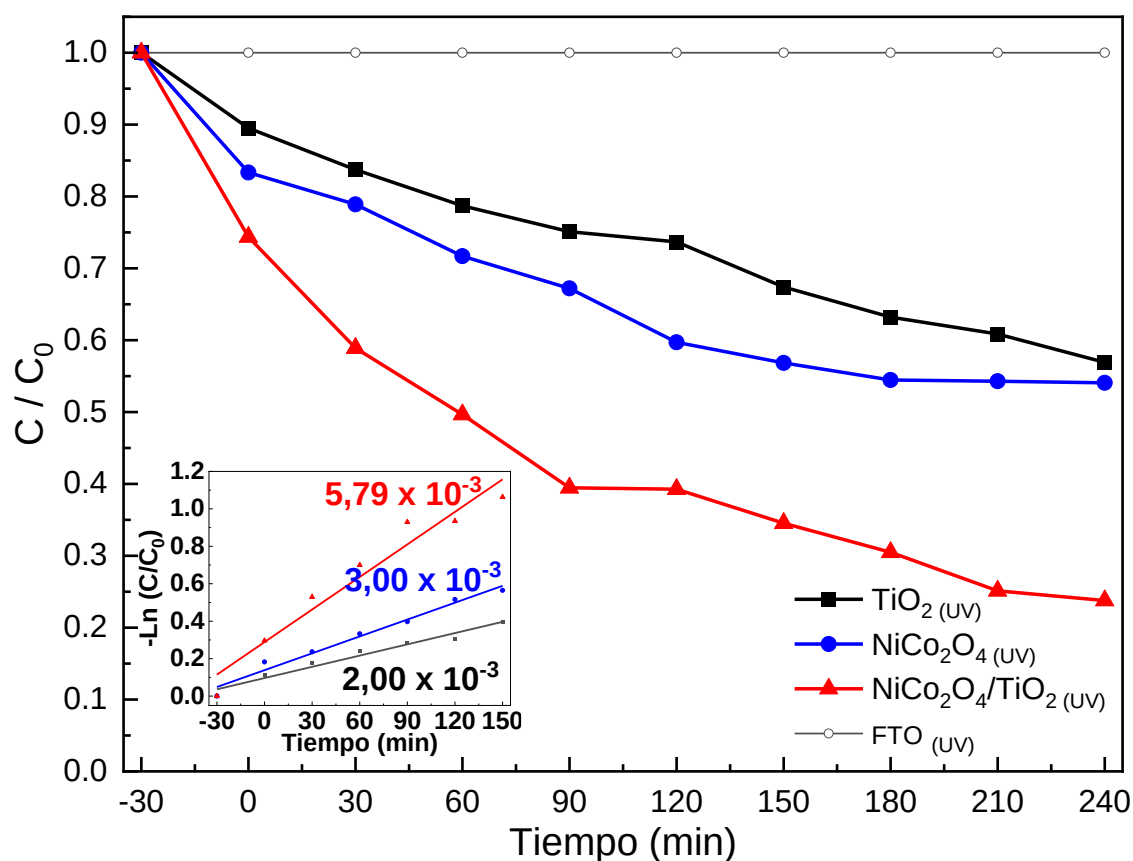


Figura 35. Gráficas de comparación del proceso de reducción fotocatalítica de Cromo Hexavalente usando películas soportadas sobre un vidrio recubierto con FTO de TiO_2 , NiCo_2O_4 , $\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$ bajo radiación UV-A (365 nm). Análisis cinético de primer orden durante el proceso de reducción.

Además, luego de 240 min de radiación UV, las películas TiO_2/FTO , $\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{FTO}$ y $\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2/\text{FTO}$ lograron una fotoreducción del ~43%, ~46% y ~76%, respectivamente. Paralelamente, bajo la radiación de luz visible, las películas soportadas de TiO_2/FTO , $\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{FTO}$ y $\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2/\text{FTO}$ redujeron al cromo hexavalente, siendo la constante de

velocidad en 0.00043 min^{-1} , 0.00509 min^{-1} y 0.00474 min^{-1} , respectivamente. Y bajo 240 min de radiación de luz visible, estas películas de fotocatalizadores TiO_2/FTO , $\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{FTO}$ y $\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2/\text{FTO}$ lograron reducir hasta el $\sim 10\%$, $\sim 59\%$ y $\sim 60\%$ del cromo hexavalente, respectivamente. Esto corrobora aún más el rendimiento superior de la fotoreducción de cromo hexavalente de la heteroestructura soportada bajo luz UV-A y visible. En particular, como fotocatalizadores heteroestructurados inmovilizados, estos exhiben una respuesta hacia la radiación visible, lo que es una mejora significativa con otros fotocatalizadores anteriormente inmovilizados.

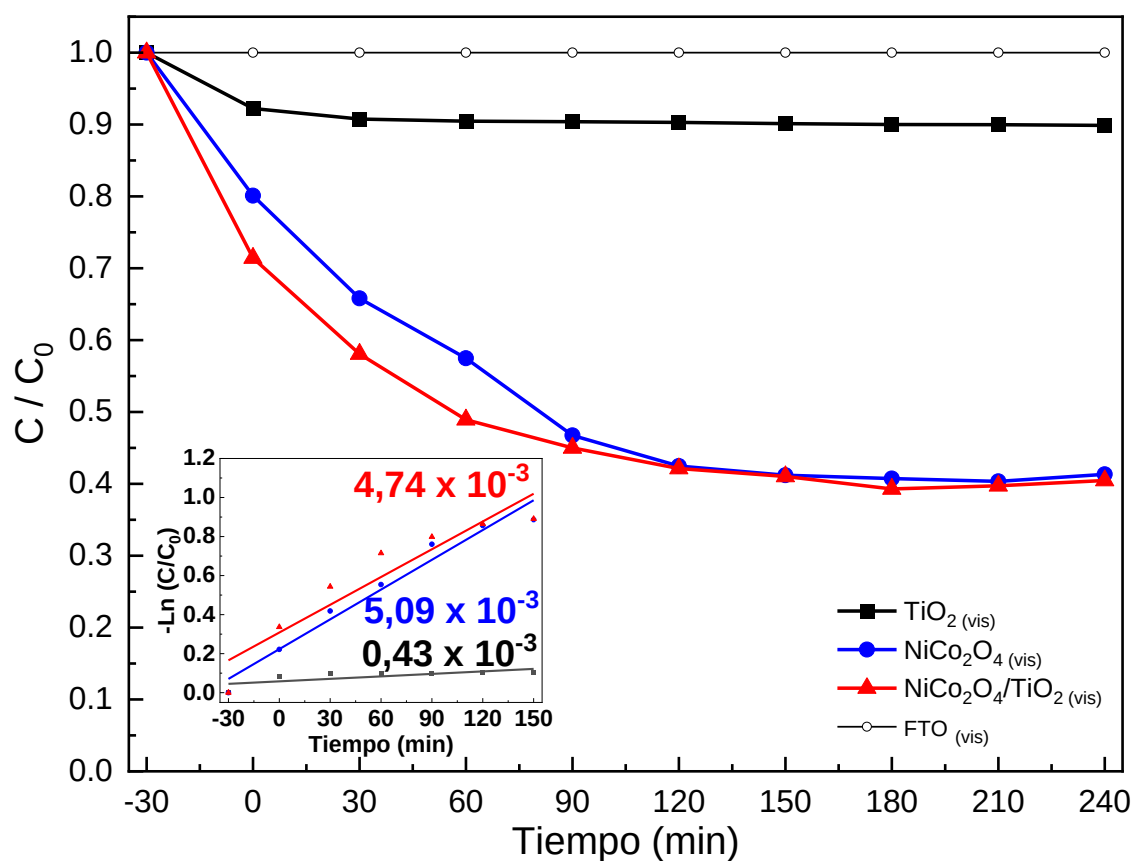


Figura 36. Gráficas de comparación del proceso de reducción fotocatalítica de Cromo Hexavalente usando películas soportadas sobre un vidrio recubierto con FTO de TiO_2 , NiCo_2O_4 , $\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$ bajo radiación de luz blanca visible (400 -730 nm). Análisis cinético de primer orden durante el proceso de reducción.

En la Figura 37 y Figura 38 la película de $\text{CuCo}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2/\text{FTO}$ bajo radiación de luz ultravioleta como luz visible, superó a sus constituyentes individuales, TiO_2/FTO y

CuCo₂O₄/FTO. Bajo 240 min de radiación ultravioleta, las películas TiO₂/FTO, CuCo₂O₄/FTO y CuCo₂O₄/TiO₂/FTO lograron eficiencias de fotoreducción de ~43%, ~42% y ~63%, respectivamente. Las velocidades de reacción bajo 150 min de radiación ultravioleta fueron 0.002 min⁻¹, 0.00281 min⁻¹ y 0.00441 min⁻¹, respectivamente (Figura 37).

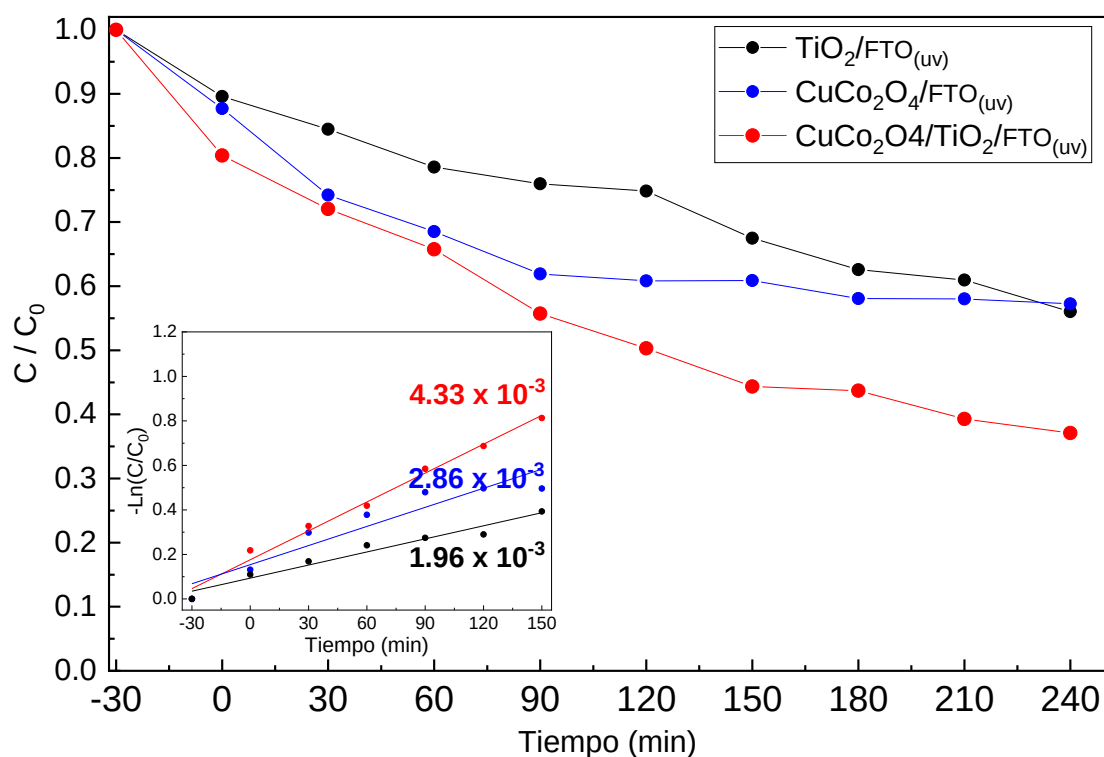


Figura 37. Gráficas de comparación del proceso de reducción fotocatalítica de Cromo Hexavalente usando películas soportadas sobre un vidrio recubierto con FTO de TiO₂, CuCo₂O₄, CuCo₂O₄/TiO₂ bajo radiación UV-A (365 nm). Análisis cinético de primer orden durante el proceso de reducción.

Bajo radiación visible, las películas de TiO₂/FTO, CuCo₂O₄/FTO, CuCo₂O₄/TiO₂/FTO redujeron ~10%, ~65% y ~81% de cromo hexavalente, respectivamente. Las velocidades de reacción correspondientes bajo 150 min de radiación de luz visible fueron 0.00043 min⁻¹, 0.0051 min⁻¹ y 0.00771 min⁻¹, respectivamente (Figura 38).

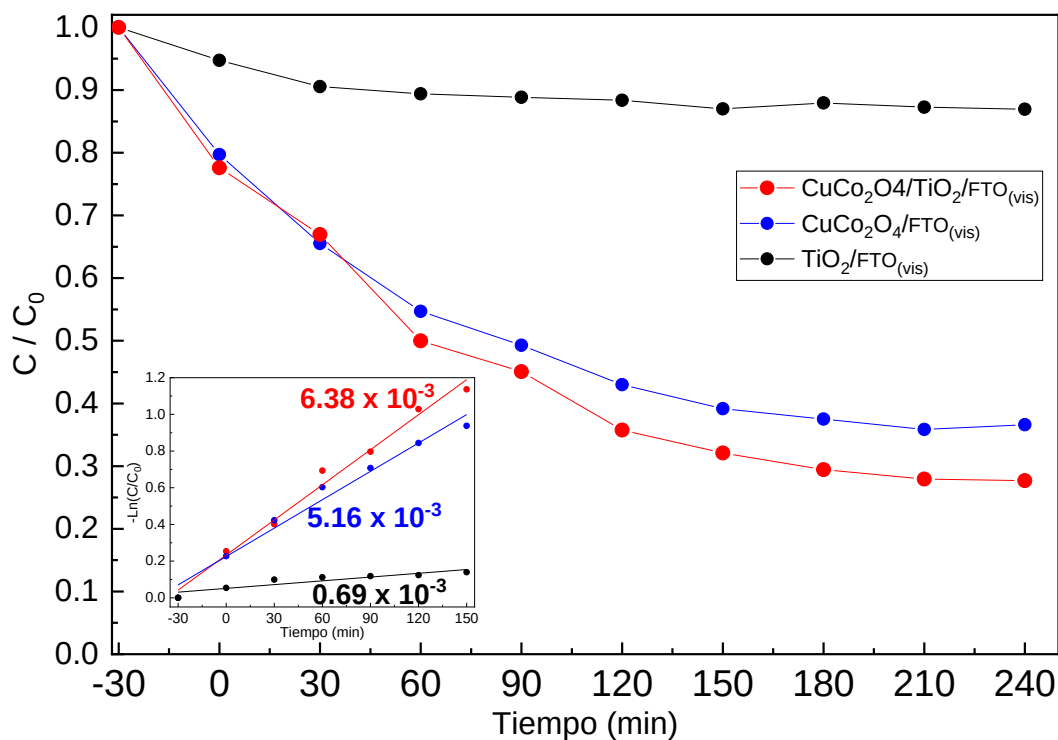
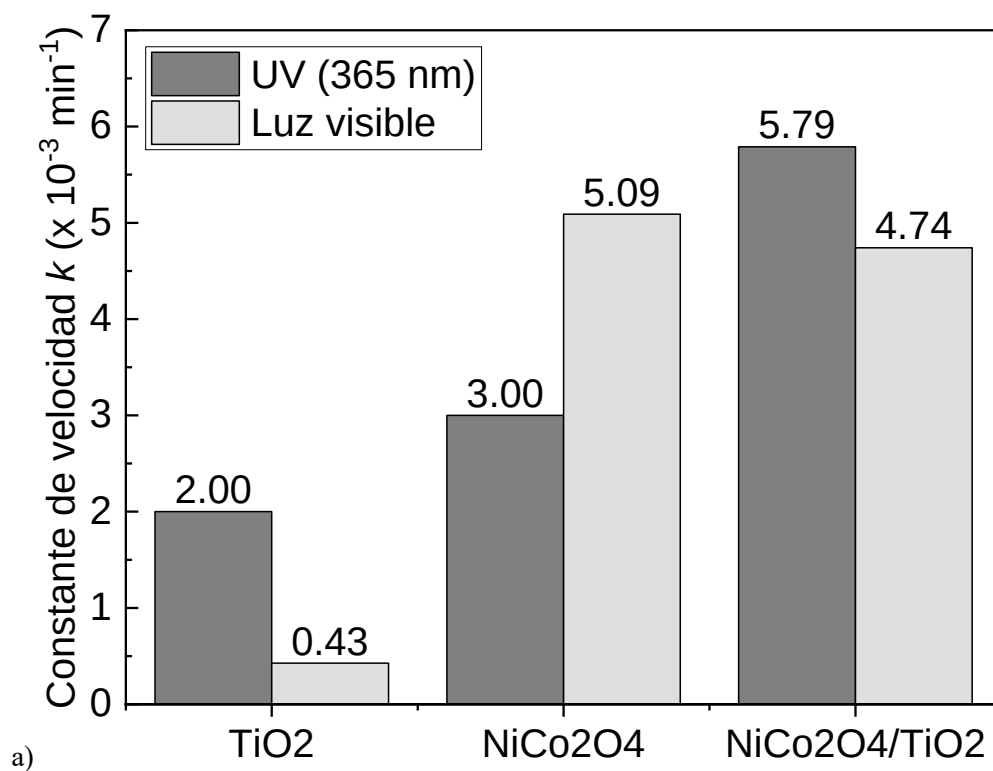


Figura 38. Gráficas de comparación del proceso de reducción fotocatalítica de Cromo Hexavalente usando películas soportadas sobre un vidrio recubierto con FTO de TiO_2 , CuCo_2O_4 , $\text{CuCo}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$ bajo radiación de luz blanca visible (400 -730 nm). Análisis cinético de primer orden durante el proceso de reducción.



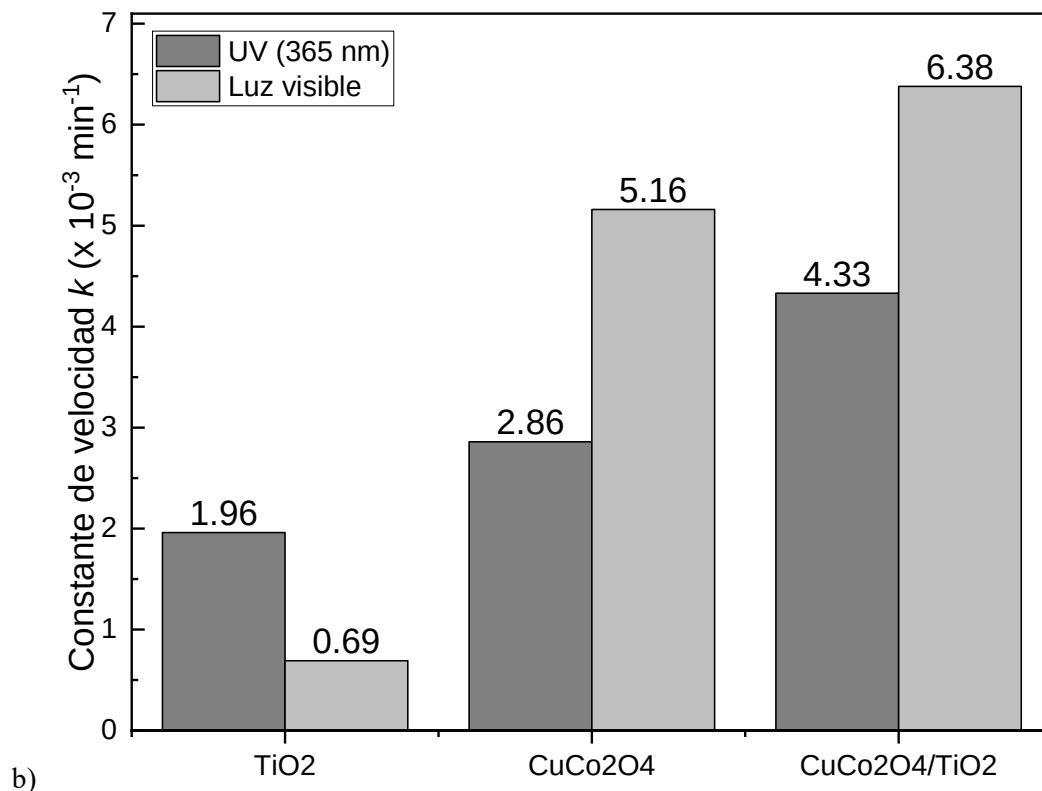


Figura 39. Comparación de constantes cinética de la velocidad de reacción (k) de películas soportadas sobre un vidrio recubierto con FTO de a) TiO₂, NiCo₂O₄, NiCo₂O₄/TiO₂ y b) CuCo₂O₄ y CuCo₂O₄/TiO₂, bajo radiación UV-A y luz visible.

Las velocidades de reacción también se describieron en función de la vida media de la reacción, siendo el tiempo requerido para que la concentración de cromo hexavalente disminuya a la mitad de su valor inicial (1.0 mg/L). La reacción más rápida con una vida media más corta (1.5 horas) se observó para la película inmovilizada CuCo₂O₄/TiO₂/FTO bajo radiación visible. Este hallazgo indica el rendimiento fotocatalítico superior de una película inmovilizada bajo luz visible y UV.

La tendencia de la vida media de la reacción fotocatalítica fue la siguiente: CuCo₂O₄/TiO₂/FTO_(vis) > NiCo₂O₄/TiO₂/FTO_(UV) > CuCo₂O₄/FTO_(vis) ~ NiCo₂O₄/FTO_(vis) > NiCo₂O₄/TiO₂/FTO_(vis) > CuCo₂O₄/TiO₂/FTO_(UV) > NiCo₂O₄/FTO_(UV) ~ CuCo₂O₄/FTO_(UV) > TiO₂/FTO_(UV) > TiO₂/FTO_(vis). Esta tendencia expresa una mejor comprensión del rendimiento fotocatalítico incluso bajo una fuente de radiación de luz visible (Tabla 7).

Tabla 7. Comparación de vida media y constantes cinéticas de velocidad de reacción para las películas soportadas en un vidrio recubierto con FTO de TiO₂, NiCo₂O₄, NiCo₂O₄/TiO₂, CuCo₂O₄ y CuCo₂O₄/TiO₂, bajo radiación UV-A y luz visible.

Fotocatalizador	Fuente de luz	Constante de velocidad (x 10 ⁻³ min ⁻¹)	t _{1/2}
CuCo ₂ O ₄ /FTO	UV (365 nm)	2.86	4.04
CuCo ₂ O ₄ /TiO ₂ /FTO	UV (365 nm)	4.33	2.67
CuCo ₂ O ₄ /FTO	Luz visible	5.16	2.24
CuCo ₂ O ₄ /TiO ₂ /FTO	Luz visible	6.38	1.81
NiCo ₂ O ₄ /FTO	UV (365 nm)	3.00	3.85
NiCo ₂ O ₄ /TiO ₂ /FTO	UV (365 nm)	5.79	1.99
NiCo ₂ O ₄ /FTO	Luz visible	5.09	2.27
NiCo ₂ O ₄ /TiO ₂ /FTO	Luz visible	4.74	2.44

La cinética de la reacción fotocatalítica de reducción de Cr(VI) a Cr(III) da como resultado una vida media (~108 min) comparable con resultados reportados previamente, como MgCr₂O₄/WO₃ con t_{1/2} ~35 min (Habi Ben Hariz et al., 2022a), BaFe₂O₄/SnO₂ con t_{1/2} ~38 min (Kenfoud et al., 2022), CuAl₂O₄/TiO₂ con t_{1/2} ~60 min (Gherbi et al., 2011), ZnFe₂O₄/TiO₂ con t_{1/2} ~70 min (Rekhila et al., 2017). Sin embargo, estos resultados fueron en base a fotocatalizadores particulados.

En suma, el proceso hidrotermal logró con éxito la síntesis de películas de CuCo₂O₄ sobre un vidrio recubierto con FTO y TiO₂ como sustratos. La película de CuCo₂O₄/TiO₂/FTO muestra una capacidad de fotoreducción superior bajo la exposición de luz visible en comparación con sus componentes individuales, TiO₂/FTO y CuCo₂O₄/FTO. El desempeño de la película CuCo₂O₄/TiO₂/FTO se puede atribuir a varios factores. Uno de ellos es que las propiedades fisicoquímicas y ópticas de la heteroestructura mejoran la separación de cargas y evitan la recombinación de los electrones fotogenerados (Bagtache et al., 2020), lo que conduce a una mejor actividad fotocatalítica. Además, la menor resistencia al transporte de carga se suma a

la eficiencia general del fotocatalizador (Kebir et al., 2015; Mertah et al., 2022). Estos resultados se alinean con estudios anteriores que muestran las ventajas de la heteroestructura para mejorar el desempeño fotocatalítico, como las nanopartículas $\text{TiO}_2@\text{CuCo}_2\text{O}_4$ sintetizadas por vía hidrotermal y probadas en la fotodegradación de sulfametaxazol (Mertah et al., 2022). Además, también el reporte de Kebir et al., (2015) sobre la síntesis de nanopartículas de $\text{CuCo}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$ para tratar cromo hexavalente en presencia de ácido tartárico combinada con un proceso de adsorción.

4.3.1. Análisis estadístico de resultados del proceso fotocatalítico

El porcentaje de reducción de Cr(VI) con los que se trabajó el análisis estadístico fue el obtenido a los 240 min de tiempo de exposición de radiación. Los resultados son los que se muestran en la Tabla 8.

Tabla 8. Registro de datos del porcentaje de reducción de Cr(VI) de los tratamientos con las desviaciones estándar ($\bar{X} \pm \text{DE}$).

Tratamiento	Heteroest.	Espinela	Radiación	$\bar{X} \pm \text{DE}$
T1	con TiO_2	CuCo_2O_4	UV	0.629 ± 0.012
T2	con TiO_2	CuCo_2O_4	Visible	0.723 ± 0.080
T3	con TiO_2	NiCo_2O_4	UV	0.762 ± 0.038
T4	con TiO_2	NiCo_2O_4	Visible	0.595 ± 0.021
T5	sin TiO_2	CuCo_2O_4	UV	0.427 ± 0.007
T6	sin TiO_2	CuCo_2O_4	Visible	0.634 ± 0.019
T7	sin TiO_2	NiCo_2O_4	UV	0.459 ± 0.018
T8	sin TiO_2	NiCo_2O_4	Visible	0.587 ± 0.029

Como resultado de un análisis estadístico de las variables involucradas en este estudio, se presentan las siguientes conclusiones, luego de una prueba de normalidad de errores y homogeneidad de varianzas para los datos obtenidos al finalizar el tratamiento fotocatalítico. Mediante la prueba de normalidad de errores, se concluyó que a un nivel de significación de 0.05, no existe evidencia estadística para rechazar que los errores se distribuyen normalmente. Por ello, con un p-valor de 0.609, no se puede afirmar que los errores no se distribuyen normalmente. Cumpliéndose el supuesto de normalidad de errores.

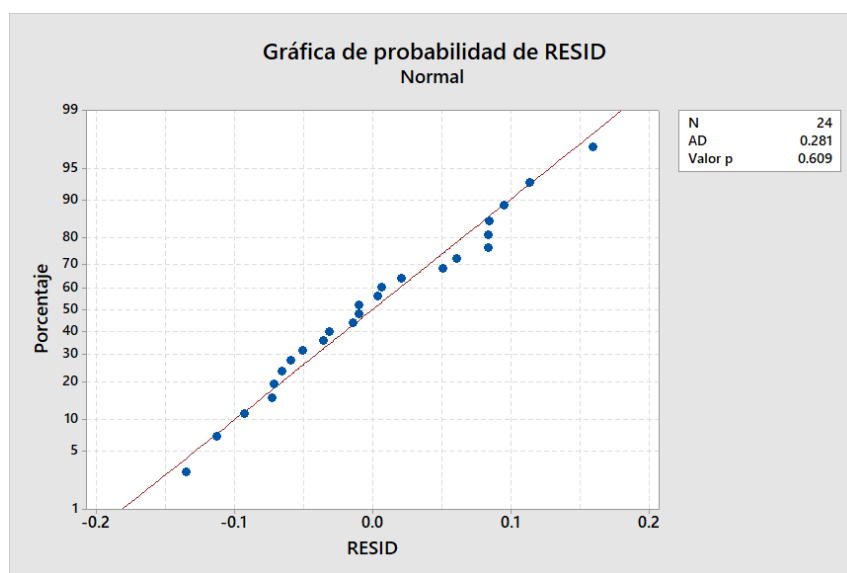


Figura 40. Gráfica de la normalidad de errores para un nivel de significación de 0.05.

Así mismo, se sometió los datos de porcentaje de remoción obtenidos a los 240 min de tratamiento, a la homogeneidad de varianzas. En el cual, se concluyó que a nivel de significación de 0.05, no existe evidencia estadística para rechazar que la homogeneidad de varianzas se cumple. Por lo tanto, con un p-valor 0.080 (Tabla 9), no se puede afirmar que las varianzas de los tratamientos sean heterogéneas. Cumpliéndose así el supuesto de homogeneidad de varianzas.

Tabla 9. Análisis de homogeneidad de varianzas

Método	Estadística de prueba	Valor p
Bartlett	12.71	0.080

Paralelamente, se realiza un análisis del efecto principal de la presencia de la heteroestructura con TiO_2 y como resultado del análisis paramétrico, el p-valor es menor a 0.05, el Fc es 107.16 y el valor tabular es $F(0.95, 1, 16)=4.494$ (nivel de significación de 5%), obteniendo que el valor calculado es mayor que el tabular (Tabla 10). Por lo cual, se concluye que hay suficiente evidencia estadística para aceptar que existe efecto de la presencia de la heteroestructura con TiO_2 sobre el porcentaje de reducción de Cr(VI).

Tabla 10. Análisis de varianza: heteroestructura (con TiO_2 o sin TiO_2), tipo de ion en la espinela cobaltita (Ni, Cu) y la radiación usada (UV-A, visible).

Fuente	GL	SC Ajust.	MC Ajust.	Valor F	Valor p
Heteroest	1	0.136016	0.136016	107.16	0.000
Espinela	1	0.000038	0.000038	0.03	0.864
Radiación	1	0.025457	0.025457	20.06	0.000
Heteroest*Espinela	1	0.000167	0.000167	0.13	0.722
Heteroest*Radiación	1	0.062007	0.062007	48.85	0.000
Espinela*Radiación	1	0.043319	0.043319	34.13	0.000
Heteroest*Espinela*Radiación	1	0.012426	0.012426	9.79	0.006
Error	16	0.020309	0.001269		
Total	23	0.299738			

De igual manera, se realizó un análisis de efecto principal del tipo de catión en la espinela cobaltita y como resultado del análisis paramétrico, el p-valor es mayor a 0.05, el Fc es 0.03 y el valor tabular es $F(0.95,1,16)=4.494$ (nivel de significación de 5%), obteniendo que el valor calculado es menor que el tabular (Tabla 10). Por lo cual se concluye que no hay suficiente evidencia estadística para aceptar que existe efecto del tipo de catión en la espinela cobaltita sobre el porcentaje de la reducción de Cr(VI).

Por otro lado, se llevó a cabo un análisis de efecto principal del tipo de radiación usada en el sistema fotocatalítico y como resultado del análisis paramétrico, el p-valor es menor a 0.05, el Fc es 20.06 y el valor tabular es $F(0.95,1,16)=4.494$ (nivel de significación de 5%), obteniendo que el valor calculado es mayor al tabular (Tabla 10). Por lo cual, se concluye que hay suficiente evidencia estadística para aceptar que existe efecto de del tipo de radiación usada en el sistema fotocatalítico sobre el porcentaje de la reducción de Cr(VI).

Tabla 11. Análisis comparativo de Tukey, a una confianza de 95%.

Heteroest*Espinela*Radiación	N	Media	Agrupación	
ConTiO2 NiCo2O4 UV	3	0.762333	A	
ConTiO2 CuCo2O4 Vis	3	0.723067	A	B
SinTiO2 CuCo2O4 Vis	3	0.633923	B	C
ConTiO2 CuCo2O4 UV	3	0.629110	B	C
ConTiO2 NiCo2O4 Vis	3	0.595333		C
SinTiO2 NiCo2O4 Vis	3	0.586667		C
SinTiO2 NiCo2O4 UV	3	0.459333		D
SinTiO2 CuCo2O4 UV	3	0.427667		D

Las medias que no comparten una letra son significativamente diferentes.

Con respecto a los resultados de la comparación de medias de los valores de porcentaje de reducción de Cr(VI) medido a los 240 min de exposición a radiación, mediante el método de Tukey con confianza de 95%, se señala que los tratamientos que alcanzaron mejor fotoreducción de Cr(VI) y cuyas medias no son significativamente diferentes, corresponden a los fotocatalizadores: NiCo₂O₄/TiO₂ bajo UV y CuCo₂O₄/TiO₂ bajo radiación visible (Tabla 11). Y bajo una perspectiva de eficiencia de recursos con respecto a la exposición de radiación visible, es que la selección del mejor tratamiento fotocatalítico entre los estudiados es el fotocatalizador CuCo₂O₄/TiO₂ bajo radiación visible.

CONCLUSIONES

Películas de tipo espinela NiCo_2O_4 , CuCo_2O_4 fueron exitosamente sintetizadas, mediante la técnica hidrotermal con urea y fluoruro de amonio.

La constante cinética de reducción del Cr(VI) es significativamente mayor para $\text{CuCo}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$ en comparación con $\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$ bajo luz visible, lo que refleja una utilización más eficiente de los portadores de carga fotogenerados.

La radiación visible favorece a $\text{CuCo}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$ gracias al bandgap estrecho de CuCo_2O_4 , mientras que $\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$ es más dependiente de la radiación UV debido a sus características ópticas.

El TiO_2 puro mostró la menor eficiencia fotocatalítica, confirmando que la funcionalización con materiales de espinela como CuCo_2O_4 y NiCo_2O_4 mejora considerablemente su actividad.

La presencia de CuCo_2O_4 mejora la absorción de luz visible del sistema heteroestructurado, ampliando el rango espectral utilizable para procesos fotocatalíticos.

Estos resultados abren camino y sientan las bases para nuevas oportunidades en la fotocatálisis usando materiales inmovilizados, la exploración más profunda de fotocatalizadores eficientes en el rango de radiación solar visible, con una fácil recuperación.

Futuras investigaciones se pueden centrar en optimizar el proceso de síntesis, además del uso potencial en otros desafíos ambientales relacionados con otros metales pesados, ampliando su aplicabilidad e importancia.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Abdullah, H., Kuo, D.-H., & Chen, Y.-H. (2016). High-efficient n-type TiO₂/p-type Cu₂O nanodiode photocatalyst to detoxify hexavalent chromium under visible light irradiation. *Journal of Materials Science*, 51(17), 8209–8223. <https://doi.org/10.1007/s10853-016-0096-0>
- Abu Shmeis, R. M. (2022). Nanotechnology in wastewater treatment. In Elsevier (Ed.), *Environmental Nanotechnology: Implications and Applications* (pp. 105–134). <https://doi.org/10.1016/bs.coac.2021.11.002>
- Acharya, R., & Parida, K. (2020). A review on adsorptive remediation of Cr (VI) by magnetic iron oxides and their modified forms. *Biointerface Research in Applied Chemistry*, 10(2), 5266–5272. <https://doi.org/10.33263/BRIAC102.266272>
- Agency for Toxic Substances and Disease Registry. (2022). *ATSDR's Substance Priority List*. <https://www.atsdr.cdc.gov/spl/index.html>
- Alotaibi, M. R., & Mahmoud, M. H. H. (2022). Promptness of tetracycline pollutant degradation via CuCo₂O₄@ZrO₂ nanocomposites photocatalyst. *Optical Materials*, 126(March), 112200. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2022.112200>
- Ameta, R., Solanki, M. S., Benjamin, S., & Ameta, S. C. (2018). Photocatalysis. In *Advanced Oxidation Processes for Wastewater Treatment: Emerging Green Chemical Technology* (pp. 135–175). Elsevier Inc. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-810499-6.00006-1>
- Anandha Babu, G., Ravi, G., & Hayakawa, Y. (2013). Surfactant Assisted Growth and Optical Studies of NiCo₂O₄ Nanostructures through Microwave Heating Method. *International Journal of Science and Engineering Applications*, 7560(3), 17–20. <https://doi.org/10.7753/IJSEANCRTAM.1005>
- Anu Prathap, M. U., & Srivastava, R. (2013). Synthesis of NiCo₂O₄ and its application in the electrocatalytic oxidation of methanol. *Nano Energy*, 2(5), 1046–1053. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2013.04.003>
- Arotiba, O. A., Orimolade, B. O., & Koiki, B. A. (2020). Visible light-driven photoelectrocatalytic semiconductor heterojunction anodes for water treatment

- applications. *Current Opinion in Electrochemistry*, 22, 25–34. <https://doi.org/10.1016/j.coelec.2020.03.018>
- Bagtache, R., Zahra, S., Abdi, A., & Trari, M. (2020). Characterization of CuCo₂O₄ Prepared by Nitrate Route: Application to Ni²⁺ reduction under visible light. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 400(June), 112728. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2020.112728>
- Bard, A. J., & Faulkner, L. R. (2000). *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*. Wiley.
- Bryjak, M., Nalan, K., Rivas, B. L., & Bundschuh, J. (2016). *Innovative Materials and Methods for Water Treatment* (M. Bryjak, N. Kabay, B. L. Rivas, & J. Bundschuh (eds.)). CRC Press. <https://doi.org/10.1201/b19577>
- Byrappa, K., & Yoshimura, M. (2013). Handbook of Hydrothermal Technology. In *Handbook of Hydrothermal Technology*. Elsevier. <https://doi.org/10.1016/C2009-0-20354-0>
- Cai, X., Sun, W., Xu, C., Cao, L., & Yang, J. (2016). Highly selective catalytic reduction of NO via SO₂/H₂O-tolerant spinel catalysts at low temperature. *Environmental Science and Pollution Research*, 23(18), 18609–18620. <https://doi.org/10.1007/s11356-016-7061-y>
- Challagulla, S., Tarafder, K., Ganesan, R., & Roy, S. (2017). Structure sensitive photocatalytic reduction of nitroarenes over TiO₂. *Scientific Reports*, 7(1), 8783. <https://doi.org/10.1038/s41598-017-08599-2>
- Chang, T.-C., Lu, Y.-T., Lee, C.-H., Gupta, J. K., Hardwick, L. J., Hu, C.-C., & Chen, H.-Y. T. (2021). The Effect of Degrees of Inversion on the Electronic Structure of Spinel NiCo₂O₄: A Density Functional Theory Study. *ACS Omega*, 6(14), 9692–9699. <https://doi.org/10.1021/acsomega.1c00295>
- Chang, W., Xue, W., Liu, E., Fan, J., & Zhao, B. (2019). Highly efficient H₂ production over NiCo₂O₄ decorated g-C₃N₄ by photocatalytic water reduction. *Chemical Engineering Journal*, 362(January), 392–401. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.01.021>
- Chauhan, M. S., Rahul, A. K., Shekhar, S., & Kumar, S. (2023). Removal of heavy metal from wastewater using ion exchange with membrane filtration from Swarnamukhi river in Tirupati. *Materials Today: Proceedings*, 78, 1–6. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2022.08.280>
- Chen, T., Chang, Q., Liu, J., Clevers, J. G. P. W., & Kooistra, L. (2016). Identification of soil

- heavy metal sources and improvement in spatial mapping based on soil spectral information: A case study in northwest China. *Science of the Total Environment*, 565, 155–164. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.04.163>
- Chen, W., Du, L., & Wu, C. (2020). Hydrothermal synthesis of MOFs. In *Metal-Organic Frameworks for Biomedical Applications* (Issue 1857, pp. 141–157). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-816984-1.00009-3>
- Cheng, L., Xu, M., Zhang, Q., Li, G., Chen, J., & Lou, Y. (2019). NH₄F assisted and morphology-controlled fabrication of ZnCo₂O₄ nanostructures on Ni-foam for enhanced energy storage devices. *Journal of Alloys and Compounds*, 781, 245–254. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.11.402>
- Choudhary, V., Goyal, H., Varma, A. K., Shankar, R., Chakma, S., Malviya, P., & Thakur, L. S. (2023). Life Cycle Assessment (LCA) of the lead, chromium, and cadmium removal from water through electrocoagulation. *Materials Today: Proceedings*, July 2023. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2023.08.297>
- Chuan, M. C., & Liu, J. C. (1996). Release behavior of chromium from tannery sludge. *Water Research*, 30(4), 932–938. [https://doi.org/10.1016/0043-1354\(95\)00227-8](https://doi.org/10.1016/0043-1354(95)00227-8)
- Cullity, B. D., & Stock, S. R. (2014). *Elements of X-Ray Diffraction* (Pearson (ed.); 3rd Edition).
- Das, A. K., Kim, N. H., Lee, S. H., Sohn, Y., & Lee, J. H. (2018). Facile synthesis of CuCo₂O₄ composite octahedrons for high performance supercapacitor application. *Composites Part B: Engineering*, 150(July), 269–276. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2018.07.021>
- DB, S., & SK, J. (2015). Time Dependent Facile Hydrothermal Synthesis of TiO₂ Nanorods and their Photoelectrochemical Applications. *Journal of Nanomedicine & Nanotechnology*, 01(s7). <https://doi.org/10.4172/2157-7439.S7-004>
- Di, Y., Zhao, R., Xiang, J., Meng, X., Wu, F., & Li, J. (2023). Effect of urea and ammonium fluoride ratio on CuCo₂S₄/NF as a highly efficient HER catalyst. *RSC Advances*, 13(41), 28713–28728. <https://doi.org/10.1039/D3RA05496A>
- Dikeledi Selinah More. (2015). *Synthesis and characterization of silver and silver selenide nanoparticles and their incorporation into polymer fibres using electrospinning technique* [Vaal University of Technology]. [http://digiresearch.vut.ac.za/bitstream/handle/10352/355/Thesis - More%2C D.S..pdf?sequence=1&isAllowed=y](http://digiresearch.vut.ac.za/bitstream/handle/10352/355/Thesis%20D.S..pdf?sequence=1&isAllowed=y)

- Duan, C., Ma, T., Wang, J., & Zhou, Y. (2020). Removal of heavy metals from aqueous solution using carbon-based adsorbents: A review. *Journal of Water Process Engineering*, 37(130), 101339. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2020.101339>
- Farag, N. M., Deyab, M. A., El-Naggar, A. M., Aldhafiri, A. M., Mohamed, M. B., & Heiba, Z. K. (2021). Exploring the functional properties of CuCo₂O₄/CuS nanocomposite as improved material for supercapacitor electrode. *Journal of Materials Research and Technology*, 10, 1415–1426. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2020.12.083>
- Feng, X., Shang, J., & Chen, J. (2016). Photoelectrocatalytic Reduction of Hexavalent Chromium by Ti- doped Hydroxyapatite Thin Film. “*Journal of Molecular Catalysis. A, Chemical.*” <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2016.09.031>
- Gao, X., Liu, X., Zhu, Z., Wang, X., & Xie, Z. (2016). Enhanced photoelectrochemical and photocatalytic behaviors of MFe₂O₄ (M = Ni, Co, Zn and Sr) modified TiO₂ nanorod arrays. *Scientific Reports*, 6(1), 30543. <https://doi.org/10.1038/srep30543>
- Gherbi, R., Nasrallah, N., Amrane, A., Maachi, R., & Trari, M. (2011). Photocatalytic reduction of Cr(VI) on the new hetero-system CuAl₂O₄/TiO₂. *Journal of Hazardous Materials*, 186(2–3), 1124–1130. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.11.105>
- Gnanasekaran, L., Shanmugapriya, D., Sasikala, V., Vadivel, S., Chen, W. H., Arthi, M., & Soto-Moscoco, M. (2023). Nanocubic copper cobaltite for methyl orange degradation through photocatalytic process. *Chemosphere*, 312(P2), 137311. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.137311>
- Government of Canada. (2023). *Guidelines for Canadian Drinking Water Quality - Summary Tables.* <https://www.canada.ca/en/health-canada/services/environmental-workplace-health/reports-publications/water-quality/guidelines-canadian-drinking-water-quality-summary-table.html>
- Grundmann, M. (2016). *The Physics of Semiconductors*. Springer International Publishing. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-23880-7>
- Gupta, T., Samriti, Cho, J., & Prakash, J. (2021). Hydrothermal synthesis of TiO₂ nanorods: formation chemistry, growth mechanism, and tailoring of surface properties for photocatalytic activities. *Materials Today Chemistry*, 20, 100428. <https://doi.org/10.1016/j.mtchem.2021.100428>
- Habi Ben Hariz, S., Lahmar, H., Rekhila, G., Bouhala, A., Trari, M., & Benamira, M. (2022a). A novel MgCr₂O₄/WO₃ hetero-junction photocatalyst for solar photo reduction of

- hexavalent chromium Cr(VI). *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 430, 113986. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2022.113986>
- Habi Ben Hariz, S., Lahmar, H., Rekhila, G., Bouhala, A., Trari, M., & Benamira, M. (2022b). A novel MgCr₂O₄/WO₃ hetero-junction photocatalyst for solar photo reduction of hexavalent chromium Cr(VI). *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 430(April), 113986. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2022.113986>
- Habibi, M. H., Sabzyan, H., & Bayranvand, M. (2017). Sol–gel preparation, structural, thermal and spectroscopic analyses, and opto-electronic and photocatalytic activities of normal spinel nickel cobaltite nano-powder for photo-degradation of Reactive Red RB. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 28(12), 8546–8553. <https://doi.org/10.1007/s10854-017-6577-3>
- Hasanvandian, F., Shokri, A., Moradi, M., Kakavandi, B., & Rahman Setayesh, S. (2022). Encapsulation of spinel CuCo₂O₄ hollow sphere in V₂O₅-decorated graphitic carbon nitride as high-efficiency double Z-type nanocomposite for levofloxacin photodegradation. *Journal of Hazardous Materials*, 423(PB), 127090. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.127090>
- Herrera-Yari, C., Bejarano-Meza, M., Díaz-Galdos, M., Ramos-Quispe, T., & Villalba-Condori, K. (2021). Determination of the parameters for photocatalytic degradation from Chromium hexavalent to Chromium trivalent in a solar parabolic cylindrical concentrator in a simulated sample from tanning. *Environmental Technology & Innovation*, 21, 101299. <https://doi.org/10.1016/j.eti.2020.101299>
- Hsu, C.-T., & Hu, C.-C. (2013). Synthesis and characterization of mesoporous spinel NiCo₂O₄ using surfactant-assembled dispersion for asymmetric supercapacitors. *Journal of Power Sources*, 242, 662–671. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.05.130>
- Hu, D., Xu, Y., Zhang, S., Tu, J., Li, M., Zhi, L., & Liu, J. (2021). Fabrication of redox-mediator-free Z-scheme CdS / NiCo₂O₄ photocatalysts with enhanced visible-light driven photocatalytic activity in Cr (VI) reduction and antibiotics degradation. *Colloids and Surfaces A*, 608(August 2020), 125582. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2020.125582>
- Islam, J. B., Islam, M. R., Furukawa, M., Tateishi, I., Katsumata, H., & Kaneco, S. (2021). Performance of EDTA modified magnetic ZnFe₂O₄ during photocatalytic reduction of Cr(VI) in aqueous solution under UV irradiation. *Journal of Environmental Science*

and Health, Part A, 56(1), 44–51. <https://doi.org/10.1080/10934529.2020.1835389>

- Jiang, D., & Wang, W. (2017). Fundamental Studies on Photocatalytic Structures with Well-Defined Crystal Facets. In *Studies in Surface Science and Catalysis* (1st ed., Vol. 177). Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-805090-3.00011-5>
- Kabay, B., Bundschuh, R., Bryjak, M., Kabay, N., Rivas, B. L., & Bundschuh, J. (2016). *Innovative Materials and Methods for Water Treatment Solutions for Arsenic and Chromium Removal*.
- Karimi-Maleh, H., Ayati, A., Ghanbari, S., Orooji, Y., Tanhaei, B., Karimi, F., Alizadeh, M., Rouhi, J., Fu, L., & Sillanpää, M. (2021). Recent advances in removal techniques of Cr(VI) toxic ion from aqueous solution: A comprehensive review. *Journal of Molecular Liquids*, 329. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.115062>
- Kebir, M., Trari, M., Maachi, R., Nasrallah, N., Bellal, B., & Amrane, A. (2015). Relevance of a hybrid process coupling adsorption and visible light photocatalysis involving a new hetero-system CuCo₂O₄/TiO₂ for the removal of hexavalent chromium. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 3(1), 548–559. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2014.12.024>
- Kenfoud, H., Nasrallah, N., Baaloudj, O., Derridj, F., & Trari, M. (2022). Enhanced photocatalytic reduction of Cr(VI) by the novel hetero-system BaFe₂O₄/SnO₂. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 160, 110315. <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2021.110315>
- Klingshirn, C. F. (2012). *Semiconductor Optics*. Springer Berlin Heidelberg. <https://doi.org/10.1007/978-3-642-28362-8>
- Ku, Y., Lin, C.-N., & Hou, W.-M. (2011). Characterization of coupled NiO/TiO₂ photocatalyst for the photocatalytic reduction of Cr(VI) in aqueous solution. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 349(1–2), 20–27. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2011.08.006>
- Kulkarni, S. K. (2014). *Nanotechnology - Principles and Practices* (3rd ed.). Springer.
- Kusmierek, E. (2020). Semiconductor electrode materials applied in photoelectrocatalytic wastewater treatment—An overview. In *Catalysts* (Vol. 10, Issue 4). MDPI. <https://doi.org/10.3390/catal10040439>
- Lahmar, H., Benamira, M., Akika, F. Z., & Trari, M. (2017). Reduction of chromium (VI) on the hetero-system CuBi₂O₄/TiO₂ under solar light. *Journal of Physics and Chemistry*

of Solids, 110, 254–259. <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2017.06.021>

- Li, A. D., & Liu, W. C. (2010). Optical properties of ferroelectric nanocrystal/polymer composites. In *Physical Properties and Applications of Polymer Nanocomposites* (pp. 108–158). Elsevier. <https://doi.org/10.1533/9780857090249.1.108>
- Li, J., & Wu, N. (2015). Semiconductor-based photocatalysts and photoelectrochemical cells for solar fuel generation: a review. *Catalysis Science & Technology*, 5(3), 1360–1384. <https://doi.org/10.1039/C4CY00974F>
- Li, N., Du, H., Tan, M., Yang, L., Xue, B., Zheng, S., & Wang, Q. (2023). Construction of Z-scheme CuBi₂O₄/MIL-88A(Fe) heterojunctions with enhanced LED light driven photocatalytic Cr(VI) reduction and antibacterial performance. *Applied Surface Science*, 614(December 2022), 156249. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2022.156249>
- Li, Y., Hou, X., Zhang, Z., Hai, Z., Xu, H., Cui, D., Zhuiykov, S., & Xue, C. (2018). NiCo₂O₄ particles with diamond-shaped hexahedron structure for high-performance supercapacitors. *Applied Surface Science*, 436, 242–251. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.12.025>
- Liqiang, J., Xiaojun, S., Weimin, C., Zili, X., Yaoguo, D., & Honggang, F. (2003). The preparation and characterization of nanoparticle TiO₂/Ti films and their photocatalytic activity. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 64(4), 615–623. [https://doi.org/10.1016/S0022-3697\(02\)00362-1](https://doi.org/10.1016/S0022-3697(02)00362-1)
- Litvak, R. G., Nemaltseva, E. I., & Tolstikhin, G. M. (2016). Groundwater Environment in Bishkek, Kyrgyzstan. In *Groundwater Environment in Asian Cities* (pp. 383–412). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-803166-7.00017-9>
- Liu, M., Kong, L., Lu, C., Li, X., Luo, Y., Kang, L., Li, X., & Walsh, F. C. (2012). A Sol-Gel Process for the Synthesis of NiCo₂O₄ Having Improved Specific Capacitance and Cycle Stability for Electrochemical Capacitors. *Journal of The Electrochemical Society*, 159(8), A1262–A1266. <https://doi.org/10.1149/2.057208jes>
- Loche, D., Marras, C., Carta, D., Casula, M. F., Mountjoy, G., & Corrias, A. (2017). Cation distribution and vacancies in nickel cobaltite. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 19(25), 16775–16784. <https://doi.org/10.1039/c7cp02260c>
- Loryuenyong, V., Jarunsak, N., Chuangchai, T., & Buasri, A. (2014). The Photocatalytic Reduction of Hexavalent Chromium by Controllable Mesoporous Anatase TiO₂ Nanoparticles. *Advances in Materials Science and Engineering*, 2014, 1–8.

<https://doi.org/10.1155/2014/348427>

- Loy, S., Xiang, J., Yang, W.-D., Di, Y.-F., Zhao, R.-D., Wu, F.-F., Ma, D.-M., Li, M.-T., & Li, J. (2022). 3D hierarchical flower-like MnCo₂O₄@NiO nanosheet arrays for enhanced-performance asymmetric supercapacitors. *Journal of Alloys and Compounds*, 922, 166286. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2022.166286>
- Luo, D., & Schricker, S. R. (2006). Handbook of nanomaterials. In *Choice Reviews Online* (Vol. 44, Issue 01). <https://doi.org/10.5860/choice.44-0334>
- Madadi, M., Salarizadeh, P., Rohani Moghadam, M., & Bazmandegan-Shamili, A. (2023). CuCo₂O₄ supported graphene quantum dots as a new and promising catalyst for methanol oxidation reaction. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 941(April), 117532. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2023.117532>
- Maitlo, H. A., Kim, K.-H., Kumar, V., Kim, S., & Park, J.-W. (2019). Nanomaterials-based treatment options for chromium in aqueous environments. *Environment International*, 130, 104748. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2019.04.020>
- Mertah, O., Gómez-Avilés, A., Kherbeche, A., Belver, C., & Bedia, J. (2022). Peroxymonosulfate enhanced photodegradation of sulfamethoxazole with TiO₂@CuCo₂O₄ catalysts under simulated solar light. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 10(5), 108438. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2022.108438>
- MINAM. (2010). Decreto Supremo N° 010-2010-MINAM Aprueban Límites Máximos Permisibles para la descarga de efluentes líquidos de Actividades Minero - Metalúrgicas. *El Peruano*, 424114–424117.
- Ministerio de Vivienda Construcción y Saneamiento. (2019). Reglamento de Valores Máximos Admisibles (VMA) para las descargas de aguas residuales no domésticas en el sistema de alcantarillado sanitario D.S. N° 010-2019-VIVIENDA. *El Peruano*. <https://busquedas.elperuano.pe/download/url/decreto-supremo-que-aprueba-el-reglamento-de-valores-maximos-decreto-supremo-n-010-2019-vivienda-1748339-3>
- Ministerio del Ambiente. (2017). *Estándares de Calidad Ambiental (ECA) para Agua y establecen Disposiciones Complementarias D.S. N° 004-2017-MINAM*. 10–19.
- Ministerio del Ambiente. (2022). *Proyecto de Límites Máximos Permisibles para efluentes de las actividades de curtido y adobo de cuero, así como adobo y teñido de pieles. R.M. N.° 071-2022-MINAM*. <https://www.gob.pe/institucion/minam/normas-legales/2839941-071-2022-minam>

- Moreno Grijalba, D. A., & Risco Morales, T. A. (2016). *Evaluación de la temperatura de calcinación y el tamaño de partícula de valvas de concha de abanico sobre el porcentaje de remoción de cromo trivalente en soluciones acuosas artificiales de Cr^{3+} mediante un proceso de precipitación*. Universidad Nacional de Trujillo.
- Mozo Valdiviezo, R. F. (2012). *Determinación del nivel de Cromo Hexavalente en los Pozos Tubulares y Efluentes de Drenaje de las Lagunas de Oxidación, Moche, Enero - agosto del 2010/Hexavalent Chromium determination in Tubular Wells and Drainage Effluents of the Oxidation Ponds* [Universidad Nacional de Trujillo]. <https://sinia.minam.gob.pe/sites/default/files/sial-sialtrujillo/archivos/public/docs/1818.pdf>
- Mustapha, S., Ndamitso, M. M., Abdulkareem, A. S., Tijani, J. O., Shuaib, D. T., Ajala, A. O., & Mohammed, A. K. (2020). Application of TiO_2 and ZnO nanoparticles immobilized on clay in wastewater treatment: a review. In *Applied Water Science* (Vol. 10, Issue 1). Springer International Publishing. <https://doi.org/10.1007/s13201-019-1138-y>
- Naimi-Joubani, M., Shirzad-Siboni, M., Yang, J.-K. K., Gholami, M., & Farzadkia, M. (2015). Photocatalytic reduction of hexavalent chromium with illuminated ZnO/TiO_2 composite. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 22, 317–323. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2014.07.025>
- Nayak, P., Sahoo, M., & Nayak, S. K. (2020). Urchin-like $NiCo_2O_4$ microsphere by hydrothermal route: Structural, electrochemical, optical and magnetic properties. *Ceramics International*, 46(3), 3818–3826. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.10.105>
- Nevárez Martínez, M. C., Espinoza, P. J., Quiroz, F. J., & Bunsho, O. (2017). Fotocatálisis: inicio, actualidad y perspectiva a través del TiO . *Avances En Química*, 12(Marzo 2018), 1–50.
- Ojemaye, M. O., Okoh, O. O., & Okoh, A. I. (2017). Performance of $NiFe_2O_4-SiO_2-TiO_2$ Magnetic Photocatalyst for the Effective Photocatalytic Reduction of $Cr(VI)$ in Aqueous Solutions. *Journal of Nanomaterials*, 2017(Vi). <https://doi.org/10.1155/2017/5264910>
- Pandey, V., Adiba, A., Munjal, S., & Ahmad, T. (2022). Optical bandgap tuning of cubic spinel Co_3O_4 by annealing temperature. *Materialia*, 26(August), 101554. <https://doi.org/10.1016/j.mtla.2022.101554>
- Parvin, F., Rikta, S. Y., & Tareq, S. M. (2019). Application of Nanomaterials for the Removal of Heavy Metal From Wastewater. In *Nanotechnology in Water and Wastewater*

Treatment (pp. 137–157). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-813902-8.00008-3>

- Peng, C., Xinwan, Z., Guangyuan, M., Tao, F., Yuanyuan, X., Zhiwei, W., Pengfei, S., Lehua, Z., & Haifeng, L. (2023). Construction of bubbles enrichment sites and gas-diffusion-microchannel to assist Cr(VI) electrochemical reduction in a flow-through electrochemical system. *Chemical Engineering Journal*, 463(November 2022), 142483. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2023.142483>
- Pooja, G., Kumar, P. S., & Indraganti, S. (2022). Recent advancements in the removal/recovery of toxic metals from aquatic system using flotation techniques. *Chemosphere*, 287(P2), 132231. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.132231>
- Prasad, R., & Singh, P. (2013). Low temperature complete combustion of a lean mixture of LPG emissions over cobaltite catalysts. *Catalysis Science & Technology*, 3, 3223–3233. <https://doi.org/10.1039/c3cy00537b>
- Producción, M. de la. (2002). *Límites Máximos Permisibles (LMP) y Valores Referenciales aplicables por la Autoridad Competente, a las actividades industriales manufactureras de cemento, cerveza, curtiembre y papel D.S. N° 003-2002-PRODUCE*. https://www.oefa.gob.pe/?wpfb_dl=3675
- Ramli, N. N., Kurniawan, S. B., Ighalo, J. O., Mohd Said, N. S., Marsidi, N., Buhari, J., Ramli Shah, R. A., Zulkifli, M., Alias, J., Daud, N. M., Ahmad, J., Othman, A. R., Sheikh Abdullah, S. R., & Abu Hasan, H. (2023). A review of the treatment technologies for hexavalent chromium contaminated water. *BioMetals*, 36(6), 1189–1219. <https://doi.org/10.1007/s10534-023-00512-x>
- Ramli, N. N., Othman, A. R., Kurniawan, S. B., Abdullah, S. R. S., & Hasan, H. A. (2023). Metabolic pathway of Cr(VI) reduction by bacteria: A review. *Microbiological Research*, 268(December 2022), 127288. <https://doi.org/10.1016/j.micres.2022.127288>
- Rawat, P., Chawla, H., & Garg, S. (2022). Visible-Light Photocatalytic Degradation of Heavy Metal Ion Hexavalent Chromium [Cr(VI)]. In *Nanotechnology for Environmental Remediation* (Vol. 43, Issue 11, pp. 121–138). Wiley. <https://doi.org/10.1002/9783527834143.ch8>
- Rekhila, G., Trari, M., & Bessekhoud, Y. (2017). Characterization and application of the hetero-junction ZnFe₂O₄/TiO₂ for Cr(VI) reduction under visible light. *Applied Water Science*, 7(3), 1273–1281. <https://doi.org/10.1007/s13201-015-0340-9>

- Riahi, M. R., Sadeghi, S. H., Mirnia, S. K., & Sadoddin, A. (2024). Coincidence of sustainable development indicators for the nekarood watershed with the United Nation's sustainable development goals. *Science of The Total Environment*, 917(October 2023), 170177. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2024.170177>
- Rua'a F. Ahmed*, & Mohamed K. Dhahir. (2023). Photocatalytic Performance of AgNPs-Zeolite Composite by Hydrothermal Synthesis for Water Splitting. *Iraqi Journal of Laser*, 22(2), 8–18. <https://doi.org/10.31900/ijl.v22i2.389>
- Saafi, I., Dridi, R., Mami, A., Ben Naceur, J., Amlouk, A., Chtourou, R., & Amlouk, M. (2021). Some physical investigations on NiCo₂O₄ thin films for potential applications. *Applied Physics A*, 127(9), 651. <https://doi.org/10.1007/s00339-021-04804-2>
- Saha, R., Nandi, R., & Saha, B. (2011). Sources and toxicity of hexavalent chromium. *Journal of Coordination Chemistry*, 64(10), 1782–1806. <https://doi.org/10.1080/00958972.2011.583646>
- Salehabadi, A. (2022). Rare-earth-based tungstates ceramic nanomaterials: recent advancements and technologies. In *Advanced Rare Earth-Based Ceramic Nanomaterials* (pp. 175–203). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-89957-4.00003-7>
- Samad, W. Z., Goto, M., Kanda, H., Wahyudiono, Nordin, N., Liew, K. H., Yarmo, M. A., & Yusop, M. R. (2017). Fluorine-doped tin oxide catalyst for glycerol conversion to methanol in sub-critical water. *The Journal of Supercritical Fluids*, 120, 366–378. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2016.05.041>
- Samanta, S., & Srivastava, R. (2016). CuCo₂O₄ based economical electrochemical sensor for the nanomolar detection of hydrazine and metol. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 777, 48–57. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2016.07.024>
- Sánchez Rodas, L. A. (2015). *Nanorods de ZnO obtenidos a partir de semillas fabricadas por “Spray Pyrolysis” y “Spray Gel”: Influencia de los parámetros de depósito en las propiedades morfológicas, estructurales, ópticas y actividad fotocatalítica*. Universidad Nacional de Ingeniería.
- Saravanan, N., & Eric, R. (2020). *Green Methods for Wastewater Treatment* (M. Naushad, S. Rajendran, & E. Lichtfouse (eds.); Vol. 35, Issue August 2019). Springer International Publishing. <https://doi.org/10.1007/978-3-030-16427-0>
- Shafique, M. A., Zaheer, Z., Murtaza, G., Hussain, T., Shah, S. A., Akhtar, A. N., & Ahmad, R. (2022). Bandgap engineering of NiO, and enhanced photocatalytic performance by

- Ca doping. *Optik*, 267(June), 169634. <https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2022.169634>
- Shanmugavani, A. (2015). *Studies on the synthesis of spinel, MX_2O_4 ($M = \text{Zn, Co, Cu \& Ni}$ and $X = \text{Fe, Co \& Sb}$) structured nanoparticles and its electrochemical performances for pseudocapacitors* (Vol. 4, Issue April) [Bharathiar University]. <https://shodhganga.inflibnet.ac.in/handle/10603/352773>
- Shi, Y., Zhang, S., Li, W., Kong, S., Xin, J., Yang, Y., Zhang, X., & Wang, X. (2023). Simultaneous removal of Cr(VI) and phenol in a dual-chamber photocatalytic microbial fuel with NiCo₂O₄/MoS₂/GF photocathode. *Journal of Alloys and Compounds*, 942, 168993. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2023.168993>
- Silambarasan, M., Ramesh, P. S., & Geetha, D. (2017). Facile one-step synthesis, structural, optical and electrochemical properties of NiCo₂O₄ nanostructures. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 28(1), 323–336. <https://doi.org/10.1007/s10854-016-5527-9>
- Silva, T. R., Raimundo, R. A., Silva, V. D., Santos, J. R. D., Araújo, A. J. M., de A. Oliveira, J. F. G., de Lima, L. C., da Silva, F. F., Ferreira, L. dos S., & Macedo, D. A. (2023). Green synthesis of CuCo₂O₄–CuO composite nanoparticles grown on nickel foam for high-performance oxygen evolution reaction. *International Journal of Hydrogen Energy*, 48(45), 17160–17176. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2023.01.199>
- Silva Villanueva, J. L. (2011). *Rol de las Ecotecnologías, Tecnologías Limpias y de Tratamiento, en el Control de la Contaminación Generada por las Curtiembres de Trujillo, Peru* [Universidad Nacional de Trujillo]. <http://dspace.unitru.edu.pe/handle/UNITRU/8191>
- Sinha, V., Pakshirajan, K., & Chaturvedi, R. (2018). Chromium tolerance, bioaccumulation and localization in plants: An overview. *Journal of Environmental Management*, 206, 715–730. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2017.10.033>
- Slimen, H., Houas, A., & Nogier, J. P. (2011). Elaboration of stable anatase TiO₂ through activated carbon addition with high photocatalytic activity under visible light. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 221(1), 13–21. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2011.04.013>
- Stepanovič, A. (2013). *Combinatorial development of porous semiconductor thin film photoelectrodes for solar water splitting by dealloying of binary and ternary alloys* (Issue November). Ruhr-Universität.

- Sudha, V., Annadurai, K., Kumar, S. M. S., & Thangamuthu, R. (2019). CuCo₂O₄ nanobricks as electrode for enhanced electrochemical determination of hydroxylamine. *Ionics*, 25(10), 5023–5034. <https://doi.org/10.1007/s11581-019-03026-0>
- Sun, Y., Szulejko, J. E., Kim, K. H., Kumar, V., & Li, X. (2023). Recent advances in the development of bismuth-based materials for the photocatalytic reduction of hexavalent chromium in water. *Chinese Journal of Catalysis*, 55, 20–43. [https://doi.org/10.1016/S1872-2067\(23\)64553-X](https://doi.org/10.1016/S1872-2067(23)64553-X)
- Tian, Z. Y., Vieker, H., Kouotou, P. M., & Beyer, A. (2015). In situ characterization of Cu–Co oxides for catalytic application. *Faraday Discussions*, 177, 249–262. <https://doi.org/10.1039/C4FD00192C>
- United Nations. (2023). *Sustainable development goals - Goal 6: Clean water and sanitation*. https://www.un.org/sustainabledevelopment/water-and-sanitation/?gclid=EAIaIQobChMIj5HGoq-zgQMVAzWRCh3KaAbOEAAAYASAAEgJud_D_BwE
- Wang, A., Hu, Y., Wang, H., Cheng, Y., Thomas, T., Ma, R., & Wang, J. (2021). Activating inverse spinel NiCo₂O₄ embedded in N-doped carbon nanofibers via Fe substitution for bifunctional oxygen electrocatalysis. *Materials Today Physics*, 17, 100353. <https://doi.org/10.1016/j.mtphys.2021.100353>
- Wang, C.-C. C., Du, X.-D. D., Li, J., Guo, X.-X. X., Wang, P., & Zhang, J. (2016). Photocatalytic Cr(VI) reduction in metal-organic frameworks: A mini-review. *Applied Catalysis B: Environmental*, 193, 198–216. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.04.030>
- Wang, S., Yun, J.-H., Luo, B., Butburee, T., Peerakiatkhajohn, P., Thaweesak, S., Xiao, M., & Wang, L. (2017). Recent Progress on Visible Light Responsive Heterojunctions for Photocatalytic Applications. *Journal of Materials Science & Technology*, 33(1), 1–22. <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2016.11.017>
- World Health Organization. (2011). *Guidelines of drinking water quality*. Geneva. <https://www.who.int/publications/i/item/9789240045064>
- Yang, J., Dai, J., & Li, J. (2013). Visible-light-induced photocatalytic reduction of Cr(VI) with coupled Bi₂O₃/TiO₂ photocatalyst and the synergistic bisphenol A oxidation. *Environmental Science and Pollution Research*, 20(4), 2435–2447. <https://doi.org/10.1007/s11356-012-1131-6>
- Yang, L., Xiao, Y., Liu, S., Li, Y., Cai, Q., Luo, S., & Zeng, G. (2010). Photocatalytic

- reduction of Cr(VI) on WO₃ doped long TiO₂ nanotube arrays in the presence of citric acid. *Applied Catalysis B: Environmental*, 94(1–2), 142–149. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2009.11.002>
- Yi, X., Sun, H., Robertson, N., & Kirk, C. (2021). Nanoflower Ni(OH)₂ grown in situ on Ni foam for high-performance supercapacitor electrode materials. *Sustainable Energy & Fuels*, 5(20), 5236–5246. <https://doi.org/10.1039/D1SE01036K>
- Yu, P. Y., & Cardona, M. (2010). Fundamentals of Semiconductors. In *Materials Science and Engineering C* (Vol. 28, Issues 5–6). Springer Berlin Heidelberg. <https://doi.org/10.1007/978-3-642-00710-1>
- Zhang, J., Wang, C., Shi, J., Wei, D., Zhao, H., & Ma, C. (2022). Solar Selective Absorber for Emerging Sustainable Applications. *Advanced Energy and Sustainability Research*, 3(3). <https://doi.org/10.1002/aesr.202100195>
- Zhang, L., & Jaroniec, M. (2018). Toward designing semiconductor-semiconductor heterojunctions for photocatalytic applications. *Applied Surface Science*, 430, 2–17. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.07.192>
- Zhang, Y., Wang, J., Ye, J., Wan, P., Wei, H., Zhao, S., Li, T., & Hussain, S. (2016). NiCo₂O₄ arrays nanostructures on nickel foam: Morphology control and application for pseudocapacitors. *Ceramics International*, 42(13), 14976–14983. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.06.142>
- Zhao, J., He, Y., Chen, Z., Zheng, X., Han, X., Rao, D., Zhong, C., Hu, W., & Deng, Y. (2019). Engineering the Surface Metal Active Sites of Nickel Cobalt Oxide Nanoplates toward Enhanced Oxygen Electrocatalysis for Zn-Air Battery. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 11(5), 4915–4921. <https://doi.org/10.1021/acsami.8b16473>
- Zhao, Y., Chang, W., Huang, Z., Feng, X., Ma, L., Qi, X., & Li, Z. (2017). Enhanced removal of toxic Cr(VI) in tannery wastewater by photoelectrocatalysis with synthetic TiO₂ hollow spheres. *Applied Surface Science*, 405, 102–110. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.01.306>