



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO
INSTITUTO DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA
LICENCIATURA EN INGENIERÍA DE MATERIALES

TESIS

**EFFECTO DE ZINC EN LAS PROPIEDADES
FOTOCATALÍTICAS DE FERRITAS DE NÍQUEL
PARA LA REMOCIÓN DE CONTAMINANTES
ORGÁNICOS DE EFLUENTES ACUOSOS**

**Para obtener el grado de
Ingeniero de Materiales**

PRESENTA

Marcos Ulises Monrroy López

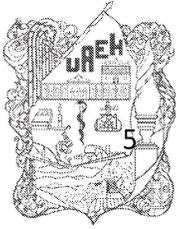
Director (a)

Dra. Ana María Bolarín Miró

Codirector (a)

Dr. Félix Sánchez De Jesús

Mineral de la Reforma, Hgo., México. 21 diciembre 2022



Mineral de la Reforma, Hgo., a 24 de noviembre de 2022

Número de control: ICBI-D/1577/2022

Asunto: Autorización de impresión.

**MTRA. OJUKY DEL ROCÍO ISLAS MALDONADO
DIRECTORA DE ADMINISTRACIÓN ESCOLAR DE LA UAEH**

Con fundamento en lo dispuesto en el Título Tercero, Capítulo I, Artículo 18 Fracción IV; Título Quinto, Capítulo II, Capítulo V Fracción IX del Estatuto General de nuestra Institución, por este medio le comunico que el Jurado asignado al Pasante de la Licenciatura en Ingeniería de Materiales **Marcos Ulises Monrroy López**, quien presenta el trabajo de titulación “**Efecto del zinc en las propiedades fotocatalíticas de ferritas de níquel para la remoción de contaminantes orgánicos de efluentes acuosos**”, después de revisar el trabajo en reunión de Sinodales ha decidido autorizar la impresión del mismo, hechas las correcciones que fueron acordadas.

A continuación, firman de conformidad los integrantes del Jurado:

Presidente Dra. Ana María Bolarín Miró

Secretario: Dr. Omar Rosales González

Vocal: Dr. Félix Sánchez de Jesús

Suplente: Dr. Marius Ramírez Cardona

Sin otro particular por el momento, reciba un cordial saludo.

Atentamente,
“Amor, Orden y Progreso”

Dr. Otilio Arturo Acevedo Sandoval
Director del ICBI



OAAS/YCC

Ciudad del Conocimiento
Carretera Pachuca-Tulancingo km 4.5 Colonia
Carboneras, Mineral de la Reforma, Hidalgo,
México. C.P. 42184
Teléfono: 771 71 720 00 ext. 2231 Fax 2109
direccion_icbi@uaeh.edu.mx



Agradecimientos

Quiero agradecer a mi familia tíos, primos, hermanas, padres y abuelos por todo el apoyo incondicional que me brindaron durante toda mi vida, en especial a mis hermanas Samantha y Maritza por la grandeza de sus corazones y orientarme durante gran parte de mi corta vida y ayudarme con la elaboración de algunas imágenes presentadas en la tesis, mis padres Norma López Aldana y Marcos Francisco Monrroy Rodríguez no solo por darme la vida sino darme la oportunidad de demostrar mis capacidades y por darme todas las herramientas a su alcance para formar la persona que soy ahora y nunca dudar de mis capacidades sino fomentar mi curiosidad mi aprendizaje y sobre todo el amor que me brindaron.

A mis amigos de la universidad (Alexia, Tania, Madian, Leonardo y David), por impulsarme a mejorar en cada momento, darme momentos bonitos y divertidos en cada semestre que estuvimos juntos, en especial por incluirme de manera consciente o inconsciente en sus planes personales y por enseñarme el valor de la lealtad. Los estimo mucho y son como mi segunda familia, no existen palabras para el aprecio y gratitud que les tengo a todos y cada uno de ellos.

A mis asesores de tesis, quienes vieron el potencial que tengo y decidieron apoyarme para la elaboración de la tesis, dándome la oportunidad de demostrar las capacidades que tengo y el cómo me ayudaron en cada uno de los obstáculos durante la elaboración de la misma.

Quiero agradecer a Citlali mi novia por ayudarme a concentrar mis metas y objetivos hacia un solo lugar, por ayudarme a siempre tener un optimismo de los problemas que puedo tener y por acompañarme en mis momentos de inseguridad, que quede plasmado el agradecimiento y amor que le tengo en este documento.

El autor agradece el apoyo financiero del Consejo Nacional de Humanidades, Ciencia y Tecnología de México (CONAHCyT) Bajo el proyecto CF-2023-G-76

Índice

Capitulo 1. Introducción.....	1
1.1. Antecedentes	2
1.2. Justificación	3
1.3. Hipótesis	4
1.4. Objetivos.....	5
1.4.1. Objetivo General	5
1.4.2. Objetivos Específicos	5
Capitulo 2. Marco Teórico	7
2.1. Efluentes acuosos: tipos y problemática.....	7
2.2. Métodos de remoción de contaminantes en aguas	8
2.2.1. Tratamiento primario	8
2.2.2. Tratamiento secundario.....	8
2.2.3. Tratamiento terciario	9
2.3. Procesos avanzados de oxidación: fotocatalizadores	16
2.4. Fotocatalizadores	16
2.5. Definición (funcionamiento)	17
2.6. Banda de energía prohibida (Eg).....	17
2.7. Bordes de banda de energía.	18
2.8. Tipos y características	18
2.8.1. Conductores.....	18
2.8.2. Semiconductores.....	19
2.8.3. Aislantes.....	19
2.9. Ferritas: clasificación y propiedades.....	20
2.10. Magnetismo	21

2.10.1. Amagnéticos	22
2.10.2. Ferromagnéticos	22
2.11. Ferritas tipo espinela.....	24
2.11.1. Generalidades.....	24
2.11.2. Clasificación	25
2.12. Métodos de síntesis	26
2.12.1. Mecanosíntesis	26
2.12.2. Síntesis química	27
2.13. Molienda de alta energía	36
2.13.1. Tipo de material de molienda	38
2.13.2. Temperatura.....	38
2.13.3. Intensidad de colisión.....	38
2.13.4. Equipos de molienda de alta energía	39
Capítulo 3. Desarrollo experimental	41
3.1. Diseño experimental	41
3.1.1. Etapa I Obtención y optimización de la síntesis de ferritas de níquel.....	41
3.1.2. Etapa II. Obtención y caracterización de ferritas de níquel dopadas con zinc	42
3.1.3. Etapa III. Evaluación de la capacidad de degradación de los materiales sintetizados	42
3.2. Materiales y reactivos	43
3.3. Instrumentos	44
3.4. Ensayos de fotocatalisis	53
Capítulo 4. Resultados y discusión.....	56
4.1. Etapa I. Optimización de la síntesis de ferritas de níquel	56

4.2. Etapa II. Obtención y caracterización de ferritas de níquel dopadas con zinc.	70
4.3. Evaluación de la capacidad de degradación de los materiales sintetizados...80	
4.3.1. Capacidad de degradación de mezclas de óxidos para obtener NiFe ₂ O ₄ tratados térmicamente a diferente temperatura.	81
4.3.2. Capacidad de degradación de polvos de NiFe ₂ O ₄ dopados con diferentes proporciones de Zn ²⁺	85
Capitulo 5. Conclusiones.....	90
Referencias	92

Índice de Figuras

Figura 2.1 Diferentes comportamientos eléctricos de los materiales. _____	20
Figura 2.2 Ciclo de histéresis magnético de los diferentes materiales. _____	24
Figura 2.3 Hidrólisis catalizada en medio ácido. _____	30
Figura 2.4 Hidrólisis catalizada en medio básico. _____	30
Figura 2.5 Reacción de olación. _____	31
Figura 2.6 Reacción de oxolación. _____	31
Figura 2.7 Diagrama de sistema hidrotermal. _____	34
Figura 2.8 Sistema de plasma. _____	35
Figura 2.9 Reactor láser. _____	36
Figura 3.1 foto de la balanza analítica. _____	45
Figura 3.2 Molino de alta energía SPEX 8000D. _____	46
Figura 3.3 Horno tubular F21100. _____	47
Figura 3.4 Difractómetro Inel Equinox 2000. _____	48
Figura 3.5 Magnetómetro de muestra vibrante EV7. _____	49
Figura 3.6 Espectrofotómetro de reflectancia difusa Perkin-Elmer Lambda 35. _____	50
Figura 3.7 Espectrofotómetro UV-visible 752P. _____	50
Figura 3.8 Centrifugadora Hermle Laboratechnik Z326. _____	51
Figura 3.9 Sonicador Branson 3510 DTH. _____	52
Figura 3.10 Caframo para agitación mecánica IKA RW20 Digital. _____	52
Figura 3.11 Esquema experimental para el ensayo de degradación fotocatalítica. _____	54
Figura 4.1 a) Polvos tratados térmicamente a partir de mezclas de óxidos para obtener NiFe ₂ O ₄ . b) Macrofotos de los polvos molidos. _____	57
Figura 4.2 Difractogramas de RX de los polvos molidos y tratados térmicamente a diferentes temperaturas a partir de mezclas de óxidos para obtener NiFe ₂ O ₄ : a) 600 °C, b)700 °C, c) 800 °C, d) 900 °C, e) 1000 °C. _____	58
Figura 4.3 Refinamiento mediante Rietveld de los difractogramas de los polvos molidos y tratados térmicamente a diferentes temperaturas, a partir de mezclas de óxidos para obtención de ferrita de níquel. _____	60

- Figura 4.4 Ciclos de histéresis magnética de los polvos molidos y tratados térmicamente a diferentes temperaturas, a partir de mezclas de óxidos para obtener NiFe₂O₄. _____ 63
- Figura 4.5 a) Espectro de reflectancia difusa (reflectancia versus longitud de onda) de los polvos molidos y tratados térmicamente a diferentes temperaturas, a partir de mezclas de óxidos para obtener NiFe₂O₄. b) Espectro de reflectancia difusa magnificado en la longitud de onda de 600-900 nm (reflectancia versus longitud de onda) de los polvos molidos y tratados térmicamente a diferentes temperaturas, a partir de mezclas de óxidos para obtener NiFe₂O₄. _____ 66
- Figura 4.6 Función de Kubelka-Munk de los polvos molidos y tratados térmicamente a diferentes temperaturas, a partir de mezclas de óxidos para obtener NiFe₂O₄. _____ 67
- Figura 4.7 Determinación de energía de banda prohibida (E_g) a partir de la función de Kubelka-Munk modificada de los polvos molidos y tratados térmicamente a diferentes temperaturas, a partir de mezclas de óxidos para obtener NiFe₂O₄. 68
- Figura 4.8 Determinación de energía de banda prohibida (E_g) por método gráfico a partir de la función de Kubelka-Munk modificada de los polvos molidos y tratados térmicamente a diferentes temperaturas, a partir de mezclas de óxidos para obtener NiFe₂O₄. _____ 69
- Figura 4.9 Macrofotos de polvos molidos y tratados térmicamente sintetizados a partir de mezclas molidas de óxidos precursores, tratadas térmicamente, para obtener Ni_{1-x}Zn_xFe₂O₄, (0 ≤ x ≤ 0.5, Δx=0.1). _____ 71
- Figura 4.10 Difractogramas de polvos molidos y tratados térmicamente sintetizados a partir de mezclas molidas de óxidos precursores, tratadas térmicamente, para obtener Ni_{1-x}Zn_xFe₂O₄, (0 ≤ x ≤ 0.5, Δx=0.1). _____ 73
- Figura 4.11 Efecto de la presencia de Zn²⁺ sobre la estructura cristalina. _____ 74
- Figura 4.12 Ciclos de histéresis magnética de polvos molidos y tratados térmicamente sintetizados a partir de mezclas molidas de óxidos precursores, tratadas térmicamente, para obtener Ni_{1-x}Zn_xFe₂O₄, (0 ≤ x ≤ 0.5, Δx=0.1). _ 75
- Figura 4.13 a) Espectro de reflectancia difusa (reflectancia versus longitud de onda) e Ni_{1-x}Zn_xFe₂O₄, (0 ≤ x ≤ 0.5, Δx=0.1). b) Espectro de reflectancia difusa

magnificado en la longitud de onda de 600-900 nm (reflectancia versus longitud de onda) de Ni _{1-x} Zn _x Fe ₂ O ₄ , (0 ≤ x ≤ 0.5, Δx=0.1).	77
Figura 4.14 Función de Kubelka-Munk de los polvos molidos y tratados térmicamente a diferentes temperaturas, a partir de mezclas de óxidos para obtener NiFe ₂ O ₄ .	78
Figura 4.15 Determinación de energía de banda prohibida (E _g) a partir de la función de Kubelka-Munk modificada de los polvos molidos y tratados térmicamente a diferentes temperaturas, a partir de mezclas de óxidos para obtener NiFe ₂ O ₄ .	78
Figura 4.16 Determinación de energía de banda prohibida (E _g) por el método gráfico a partir de la función de Kubelka-Munk modificada de los polvos molidos y tratados térmicamente a diferentes temperaturas, a partir de mezclas de óxidos para obtener NiFe ₂ O ₄ .	79
Figura 4.17 Espectros de UV-vis de mezclas de óxidos para obtener NiFe ₂ O ₄ tratados térmicamente a diferentes temperaturas: (a) 600 °C, (b) 700 °C, (c) 800 °C, (d) 900 °C y (e) 1000 °C.	83
Figura 4.18 Porcentaje de degradación de mezclas de óxidos para obtener NiFe ₂ O ₄ tratados térmicamente a diferentes temperaturas.	84
Figura 4.19 Velocidad de degradación de mezclas de óxidos para obtener NiFe ₂ O ₄ tratados térmicamente a diferentes temperaturas.	84
Figura 4.20 Espectros de UV-vis de mezclas de óxidos para obtener Ni _{1-x} Zn _x Fe ₂ O ₄ con diferentes niveles de dopaje (x): (a) x=0, (b) x=0.1, (c) x=0.2, (d) x=0.3, (e) x=0.4 y (f) x=0.5.	87
Figura 4.21 Porcentaje de degradación de mezclas de óxidos para obtener Ni _{1-x} Zn _x Fe ₂ O ₄ , (0 ≤ x ≤ 0.5, Δx=0.1).	88
Figura 4.22 Velocidad de degradación de mezclas de óxidos para obtener Ni _{1-x} Zn _x Fe ₂ O ₄ , (0 ≤ x ≤ 0.5, Δx=0.1).	88

Índice de Tablas

Tabla 3.1 Peso calculado para 5g de ferrita de níquel. _____	43
Tabla 3.2 Pesos calculados para 5g de ferritas de níquel dopadas con zinc de 0 a 0.5. _____	43
Tabla 4.1 Cuantificación de fases (%), parámetros de red y tamaño de cristal (D) de los polvos de NiFe ₂ O ₄ tratadas térmicamente a distintas temperaturas por 2 h. _____	62
Tabla 4.2 Magnetización de saturación (Ms), magnetización de remanente (Mr) y campo coercitivo (Hc) de las muestras de NiFe ₂ O ₄ tratadas térmicamente a distintas temperaturas por 2 h. _____	64
Tabla 4.3 Valores de energía de banda prohibida (Eg) en función de la temperatura de tratamiento térmico. _____	70
Tabla 4.4 Magnetización de saturación (Ms), magnetización de remanente (Mr) y campo coercitivo (Hc) de las muestras de Ni _{1-x} Zn _x Fe ₂ O ₄ , (0 ≤ x ≤ 0.5, Δx=0.1)._____	75
Tabla 4.5 Valores de energía de banda prohibida (Eg) en función del nivel de dopaje de Zn ²⁺ _____	80
Tabla 4.6 Valores de eficiencia de degradación ED, la constante de reacción k y ajuste de bondad de las líneas de tendencia de mezclas de óxidos para la obtención de NiFe ₂ O ₄ tratados térmicamente a diferentes temperaturas. _____	85
Tabla 4.7 Valores de eficiencia de degradación ED, la constante de reacción k y ajuste de bondad de las líneas de tendencia de Ni _{1-x} Zn _x Fe ₂ O ₄ con diferentes niveles de dopaje. _____	89

Resumen

Las ferritas tipo espinela, son el principal caso de estudio de este presente trabajo siendo estos materiales de naturaleza cerámica con comportamientos magnéticos, los cuales poseen una estructura cristalina cubica siendo empaquetados principalmente aniones de oxígeno y metales en diferentes proporciones siendo estas en un estado catiónico bajo la estructura de $Ni_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ la cual en nuestro caso de estudio buscamos un comportamiento no solo magnético si no fotocatalítico, esto último debido a las adiciones de óxido de zinc y níquel anexadas a la ferrita comúnmente usadas de Fe_3O_4 .

Para esto se realizó un proceso de síntesis cerámica partiendo de polvos que posteriormente fueron mezclados y activados por procesos mecánicos y por último generando una reacción por la aplicación de calor a la muestra en temperaturas elevadas bajo condiciones controladas de 1 atm estas posteriormente fueron valoradas bajo su estructura cristalina en un difractor de rayos X buscando la posteriormente comportamientos magnéticos y energía de la banda prohibida y un análisis de degradación de colorantes orgánicos con diferentes equipos de medición de magnetometría y espectroscopia respectivamente.

Mostrando que la máxima degradación posible de la ferrita de níquel dopada con zinc cuando llegó al valor de 0.4 mol debido principalmente a su longitud de onda requerida para su activación fotocatalítica.

Capítulo 1. Introducción

Existen numerosos estudios que indican que a pesar de que el 70 % del planeta tierra es agua, sólo el 0.7 % es agua potable accesible para consumo, y de ésta, el 70 % se encuentra contaminada, por lo que se reajusta el uso a otros fines como: el transporte mercancías, irrigación de campos o usos industriales como refrigerantes de equipos, todos estos posibles usos dependen de la toxicidad que presente, estas toxinas alteran los ecosistemas debido a las diferentes actividades del ser humano, tales como el vertido de desechos industriales y municipales (aguas residuales sin tratar).

Enfocando el análisis en la contaminación de efluentes acuosos, el medio se verá afectado al instante conforme los colorantes y componentes tóxicos se agreguen, los principales cambios son el pH, fauna y flora circundante y el potencial de potabilizar el agua se margina.

Con base en lo anteriormente comentado, es imperioso que se desarrollen métodos eficientes para la remoción de los agentes contaminantes del agua, que ayuden a la purificación de agua, teniendo diferentes velocidades de remoción de toxinas, y la eficiencia que logran aplicando cada uno de los procesos, así como el impacto económico que puede generar el uso de dichas técnicas. Existen diferentes tratamientos de efluentes acuosos, tanto químicos como físicos, pero hay uno en particular que ha despertado el interés, el cual se denomina genéricamente dentro de los procesos de oxidación avanzada (POA), los cuales destacan por su elevada eficiencia, ya que consiguen mineralizar completamente el contaminante orgánico, lo que significa que se descompone completamente el contaminante.

Estos procesos se basan en el uso de un material denominado fotocatalizador, capaz de generar radicales capaces de degradar completamente los componentes orgánicos que contaminan los efluentes, como podrían ser los colorantes y medicinas, mediante su transformación en sus compuestos no contaminantes, para lo cual el material necesita únicamente una fuente de radiación y un tiempo de proceso.

En este ámbito se han estudiado numerosos materiales semiconductores que pueden actuar como fotocatalizadores, destacando el TiO_2 y el ZnO , debido a que son química

y biológicamente inertes, estables frente a la corrosión fotoquímica y química, siendo los materiales que se emplean en la actualidad para esta aplicación.

Sin embargo, estos materiales, tan ampliamente usados, muestran algunas desventajas en su uso, una de ellas es la dificultad para su recuperación, para lo cual se deben emplear filtros, retardando el proceso de recuperación del efluente y, por lo tanto, el costo económico de los procesos. Adicionalmente, estos materiales requieren el uso de radiación no solar, para que muestren mayor eficiencia de remoción.

Es por lo anterior que surge la necesidad de diseñar materiales, que presenten mejores propiedades de las que presentan los fotocatalizadores que se emplean en la actualidad, y particularmente que sean de fácil síntesis, activos con radiación solar, con alta eficiencia de degradación, recuperables de un modo sencillo para ser reutilizables y de bajo costo.

1.1. Antecedentes

Los avances científicos son fundamentales para la mejora de calidad de vida del ser humano, una innovación tecnológica puede representar la evolución, por ello, épocas anteriores como la edad de bronce, hierro, edad media y renacimiento revolucionaron los descubrimientos basados en materiales, permitiendo un desarrollo en la historia humana, generando una calidad de las civilizaciones. El conocimiento adquirido con el pasar de los años, ha permitido un avance veloz y constante en la evolución de los seres humanos.

Uno de estos recursos se basa en estudio y desarrollo de los materiales cerámicos, éstos se han aplicado para procesos de construcción desde edades tempranas, de igual forma en la alfarería y escultura; posteriormente estos conocimientos fueron aplicados para sistemas tecnológicos más revolucionarios, como sistemas electrónicos y con una investigación más rigurosa y con el avance de las tecnologías de análisis, encontraron un sinnúmero de propiedades destacadas en diferentes grupos cerámicos, como lo son la elevada resistencia a la corrosión, la gran resistencia a la temperaturas, capacidad de conducir (semiconductores), fotocatalítica, entre otras, haciendo de este tipo de materiales, muy interesantes para el desarrollo tecnológico.

Los procesos fotocatalíticos comenzaron a estudiarse entre la década de los 80's y 90's, como sistemas revolucionarios capaces de absorber energía del ambiente para liberarla en forma de reacciones con el medio que lo rodea, ya sea reduciendo u oxidando los compuestos en contacto con el proceso (Ohtani, 2014). La titania u óxido de titanio (TiO_2) un compuesto ampliamente usado en procesos productivos para la fotocatalisis, fue reportado como material fotosensible en el año de 1938, pero, la capacidad indirecta de oxidar materiales fue descubiertas hasta 1956, en estudios realizados en Japón y lo denominaron como autooxidación bajo una lámpara de mercurio con una longitud de onda ultra violeta. Los solventes orgánicos se degradaban gracias a las interacciones que proporcionaba las luces UV con la titania, formando radicales libres capaces de oxidar las sustancias presentes en el medio en el que se encuentra. Posteriormente, en la década de los 70's, se inició una investigación de los electrodos de titania con lo que se demostró que la fotoelectrólisis del material era posible, abriendo una nueva ruta para los materiales fotocatalíticos, y gracias a estos hallazgos se iniciaron una serie de investigaciones acerca de materiales que posean la capacidad fotocatalítica (Hashimoto, Irie, & Fujishima, 2005).

Por otro lado, los materiales magnéticos han estado presentes desde la existencia del ser humano, investigadores como Shen Kua y Petrus Peregrinus introdujeron la interacción de campo de fuerza, magnetismo inducido y termoremanencia, todo esto entre los años 1000-1500. Posteriormente, en los años 1800, se introdujeron conceptualizaciones a base del magnetismo junto con todo esto una investigación y fascinación acerca de los materiales magnéticos, desarrollando un conjunto de aplicaciones como las microondas, los campos magnéticos aplicados, electroimanes y circuitos eléctricos, entre otros (Coey, 2001).

1.2. Justificación

Actualmente, el dióxido de titanio o titania (TiO_2) es el material más empleado como fotocatalizador para aplicaciones en la remoción de colorantes de aguas residuales y cualquier material orgánico, debido a que presenta elevada actividad fotocatalítica y elevada estabilidad química. Sin embargo, este material presenta un rango de banda de energía prohibida entre 3 y 3.2 eV, lo cual indica que su mejor desempeño se

produce bajo radiación de luz ultravioleta (UV). La radiación solar únicamente proporciona 5 % de luz ultravioleta, así que para que el TiO_2 funcione como fotocatalizador, debe ser empleando unas lámparas especiales de UV, lo cual encarece el proceso, limitando su aplicación. A lo anterior se suma, que debido a que su banda de energía es muy elevada, está sometida a procesos de recombinación frecuentes, en los cuales los pares electrón-hueco regresan a sus posiciones iniciales, disminuyendo la eficiencia de fotocatalisis y, por lo tanto, disminuye su eficiencia en el proceso de degradación de compuestos contaminantes contenidos en los efluentes acuosos.

Adicionalmente, este fotocatalizador no se puede recuperar de un modo sencillo, se aplica en un soporte, se filtra, o en el peor de los casos, se desechan con el efluente, dado que es inerte e inocuo, pero lo anterior se traduce en una baja eficiencia del proceso.

Con base en lo anteriormente comentado, en este trabajo de tesis se pretende analizar la capacidad fotocatalítica de ferritas tipo espinela, que muestren una banda de energía prohibida inferior a 2.6 eV, y por lo tanto se activen mediante el uso de radiación solar y que además, presenten comportamiento ferromagnético, para que se pueden recuperar de un modo sencillo mediante la aplicación de un campo magnético externo.

1.3. Hipótesis

Los cerámicos semiconductores, del tipo ferrita de níquel, NiFe_2O_4 , poseen la capacidad de sustituir al dióxido de titanio como un fotocatalizador en el tratamiento de aguas residuales, debido a que presenta una banda de energía prohibida activa en el rango de luz solar, es un material químicamente estable en ambientes acuosos y, al presentar un comportamiento ferromagnético, es sencilla su recuperación, mediante la aplicación de un campo magnético, por lo tanto, es un material reusable. A lo anterior se suma que es posible reducir su banda de energía prohibida (E_g) mediante dopaje de un catión como el Zn^{2+} , haciendo que esta ferrita semiconductor no precise

el uso de lámparas UV para incrementar su eficiencia, como es en el caso de fotocatalizadores como la titania.

Adicionalmente, si se emplea la molienda de alta energía asistida con tratamiento térmico a baja temperatura para su síntesis, se producirá el material fotocatalizador de un modo económico, sencillo, versátil y rápido, aumentando la factibilidad del proceso y eficiencia de producción, considerando que el material se empleará para aplicaciones comerciales.

1.4. Objetivos

1.4.1. Objetivo General

Evaluar las propiedades fotocatalíticas de ferritas NiFe_2O_4 que son modificadas mediante dopaje con Zn^{2+} , variando el nivel de dopaje desde 0 hasta 0.5 mol, utilizando molienda de alta energía asistida con tratamiento térmico como método de síntesis, para su aplicación en procesos de oxidación avanzada en aguas contaminadas con residuos orgánicos.

1.4.2. Objetivos Específicos

- Sintetizar polvos de $\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ mediante molienda de alta energía durante 5 h asistida con tratamiento térmico a temperaturas entre 900 °C y 1100 °C, para optimizar la síntesis.
- Caracterizar la estructura cristalina de los polvos sintetizados mediante molienda de alta energía durante 5 h asistida con tratamiento térmico a temperaturas entre 900 °C y 1100 °C, para evaluar el efecto de la temperatura y seleccionar las condiciones de tratamiento térmico óptimas.
- Determinar la banda de energía prohibida de los polvos sintetizados y seleccionar aquellos que sean funcionales dentro del espectro de luz visible.
- Caracterizar la capacidad fotocatalítica de los polvos sintetizados mediante molienda de alta energía durante 5 h asistida con tratamiento térmico a la temperatura optimizada.

- Determinar la intensidad del campo magnético para la recuperación de las partículas en suspensión (agua) de $\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$.
- Comparar la eficiencia de remoción del colorante azul de metileno por medio de un espectrómetro de UV-visible de $\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 0.5$, $\Delta x=0.1$).

Capítulo 2. Marco Teórico

En este capítulo se incluyen los fundamentos teóricos necesarios para comprender el desarrollo de esta tesis, particularmente se presentan datos relacionados con la problemática planteada de la contaminación de los efluentes acuosos, posteriormente se enfoca en la descripción de la fotocatalisis enfocada a la remoción de contaminantes orgánicos. Seguidamente la introducción de materiales semiconductores y los comportamientos de las bandas de energía prohibida, consecuentemente una introducción de las capacidades de los materiales magnéticos, así como su funcionamiento y tipos haciendo hincapié en los materiales ferromagnéticos, una explicación de la estructura cristalina espinela y sus diferentes tipos y culminando con los procesos de síntesis de materiales cerámicos y sus variantes.

2.1. Efluentes acuosos: tipos y problemática

Los efluentes industriales, por definición, no son más que los efluentes acuosos emanados de las industrias, y que, si no son tratados, contienen contaminantes que afectan negativamente a la naturaleza, y en muchos casos, directamente a los seres humanos. Por lo general, pueden clasificarse por las propiedades físicas y químicas según (Grupo Vento, 2009). Por tanto, se puede observar que el origen que pueden tener estos efluentes afectará en los contaminantes y posibles nutrientes que contenga. (Condorchem Envitech, 2022) mencionan que existe una clasificación según la naturaleza de los residuos, estos están divididos de la siguiente manera.

- Aguas con materia orgánica biodegradable.
- Aguas con materia orgánica no biodegradable.
- Aguas con aceites y grasas.
- Aguas con metales pesados.
- Aguas salinas o salmueras.
- Residuos industriales líquidos.

Esta tesis se centra en el estudio de residuos orgánicos, básicamente por 2 razones, la primera se relaciona con el impacto que pueden causar estos contaminantes, siendo los que se encuentran en mayor porcentaje dado su relativo bajo impacto. En

segundo lugar, la técnica de fotocatalisis heterogénea, que se encuentran dentro de un conjunto de procesos denominados “procesos de oxidación avanzada” (POA), los cuales se ha utilizado para la descontaminación de aguas residuales, que contienen colorantes e indicadores, debido a que este proceso de oxidación avanzada genera la degradación y mineralización de estos contaminantes en muchos efluentes líquidos (Mera Benavides & Mera Benavides, 2011).

2.2. Métodos de remoción de contaminantes en aguas

El autor (CBR Ingeniería, 2020) describe las etapas o fases en las que se puede dividir el tratamiento de aguas residuales, éste consta de 3 procesos:

2.2.1. Tratamiento primario

En este se remueven todos los materiales sedimentados y flotantes con el uso de rejillas y mallas en este proceso puede realizarse durante el ingreso de agua a los reactores. Remueve materiales como lo son:

- Arenas.
- Gravillas.
- Espumas.
- Aceites.
- Sólidos.
- Materiales voluminosos.

2.2.2. Tratamiento secundario

Una vez concluido el proceso de remoción de materiales sólidos pasamos al tratamiento aeróbico o anaeróbico. En este se ingresan microorganismos para que asimilen las materias orgánicas con el fin de eliminar residuos como:

- Hongos.
- Bacterias.
- Microorganismos.
- Aceites vegetales.
- Disolventes.
- Pesticidas.
- Detergentes.

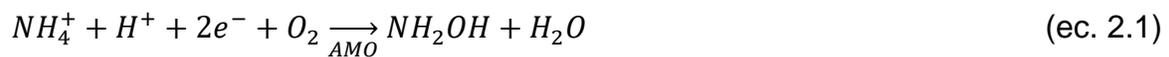
2.2.3. Tratamiento terciario

En esta etapa es en la que se desarrollan un gran número de procesos los cuales buscan mejorar la calidad del agua, eliminando contaminantes específicos, los cuales pueden ser fósforo, nitrógeno, minerales, metales pesados, entre otros. Los procesos contemplan diferentes principios de funcionamiento algunos de los más importantes son:

Nitrificación biológica

Es un proceso aerobio realizado por microorganismos Gram-Negativos litoautotróficos pertenecientes a la familia de Nitrobacteriaceae su característica es que nos son esporulados con la capacidad de ser esféricos, bacilares o espirales. El proceso se deriva en 2 etapas: Oxidación de amonios a nitritos y la oxidación de nitritos a nitratos.

La oxidación del amonio se realiza por las bacterias Nitrosomonas y Nitrosolobus principalmente donde la enzima amonio mono-oxigenasa (AMO) lo transforma a hidroxilamina para posteriormente convertirse en nitrito.



Posteriormente la oxidación de nitrito a nitrato se realiza a partir de las bacterias del género Nitrobacter y Nitrosococcus principalmente por la acción del nitro oxido-reductasa (NOR).





Una vez concluye el proceso la siguiente fase es la desnitrificación biológica, en la cual se incluye el proceso de reacción de enzimas con los nitratos dando el siguiente orden de reacción.

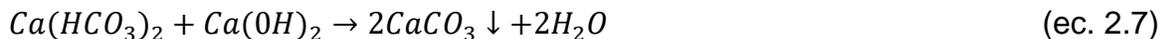


La forma en la que se lleven a cabo cada uno de los procesos dependerá de la cantidad de nitrógeno presente, así como sus compuestos presentes. La diferencia presente entre la nitrificación y desnitrificación biológica es que en el caso de la nitrificación busca enriquecer de nitrógeno esto puede tardar días y el tipo de reacción de las bacterias es de forma aerobia; por otro lado la desnitrificación elimina el nitrógeno presente, esto puede tardar horas, y es de forma anóxica además de tener una tendencia a alcalinizar el agua (Cervantes-Carrillo, Pérez, & Gómez, 2000).

Eliminación de fósforo

Este proceso es una mezcla de un proceso de precipitación y el uso de enzimas como protozoos y rotíferos ya que en este proceso tenemos presencia de fósforo en compuestos orgánicos e inorgánicos.

Para el proceso de precipitación se usan elementos como calcio, hierro y aluminio, en el caso del calcio se ocupa caliza $CaHO_2$ gracias a la alcalinidad del agua genera carbonatos de calcio aumentando el pH del agua residual permitiendo la precipitación de hidroxiapatita.



Otra forma de eliminar dichos fosfatos presentes en el agua es mediante alúmina o sulfato de aluminio hidratado la reacción parte de la siguiente manera:



A pesar de ser una reacción simple esta requiere de un medio pH controlado para mejorar el rendimiento y la formación de los compuestos ya que la alcalinidad del agua juega en contra de la formación de fosfatos. De la misma forma pueden usarse sulfatos férricos o ferrosos con una velocidad de reacción lenta y requiere ayuda de caliza para facilitar la coagulación de fosfatos como se muestra en la siguiente reacción.



Esto requiere de un proceso de reacción biológica e inorgánica para reducir la concentración de fósforo y con ello eutrofización o enriquecimiento excesivo de nutrientes mejorando la calidad del agua residual (Lenntech, 2020).

Intercambio iónico

Parte del concepto de intercambio de aniones y cationes con el fin de reducir de forma selectiva la concentración de sustancias como percloratos, ácido carbónico entre otros elementos y el proceso será aplicado en función del contenido de alcalinidad. A partir de un intercambiador iónico cambian un ion del agua por otro, reteniéndolo de manera temporal en su superficie, posteriormente el ion es cedido a una solución regenerante. El intercambio iónico se lleva a cabo gracias a resinas, las cuales varían su composición según la alcalinidad del agua, un ejemplo de esto son las resinas catiónicas fuertes con una regeneración ácida (ácido sulfúrico o clorhídrico).

Durante el proceso de adición de resina intercambian cationes como sodio o calcio por aniones de hidrógeno generando una mayor acidez en la solución gracias a la generación de ácido sulfúrico, ácido carbónico y ácido clorhídrico (Cortijo Herrera, 2013).

Ósmosis inversa

Según (Moreno Benavides, 2012) la ósmosis inversa es un proceso donde se aplica una presión mayor a la presión osmótica, esta presión se aplica en el compartimiento con una alta concentración de sólidos disueltos obligando pasar el fluido por una membrana semipermeable de una forma contraria al proceso natural de ósmosis. La permeabilidad de la membrana semipermeable es aquella con la capacidad de que

ciertas moléculas y iones pasen a través de esta por difusión, según las leyes de Fick sobre difusión.

Electrodiálisis

El autor (Cegarra Luzón, 2015) menciona que la electrodiálisis parte del concepto de membranas semipermeables selectivas las cuales permiten el ingreso de iones positivos o negativos por medio de un campo eléctrico aplicado sobre el agua salada durante el proceso, los cationes y aniones viajan a sus respectivos electrodos. Con esto obtenemos zonas intermedias donde se concentra el agua la cual es rechazada y aquella agua dulce como producto de la electrodiálisis.

Adsorción con carbón

El proceso de adsorción consiste en la acumulación de una sustancia entre dos fases líquido/sólido donde la sustancia a remover recibe el nombre de adsorbato mientras que el adsorbente funge como el que adsorbe. Para el caso de purificación de agua la eliminación de partículas, el olor, coloración y sabor se lleva a cabo gracias a filtros de carbón activado. El mecanismo de adsorción parte de la porosidad del material en la cual adhieren átomos, iones o partículas sobre la superficie a su vez esto se puede llevar de forma química o forma física denominados como quimisorción y fisisorción según (Torres, y otros, 2008).

Precipitación química

El concepto de precipitación surge a partir de la formación de un sólido en una solución. En la remoción de iones presentes en agua como metales pesados, la precipitación química busca sedimentar estos iones en compuestos sólidos menos tóxicos o inclusive inertes. Un ejemplo de esto es el trabajo de (Meneses Barroso, Patiño Mantilla, & Betancur, 2019) en el que se nos muestra la aplicación de biomasa viva y biomasa muerta de *Spirulina* sp para la remoción de cromo. Durante el proceso pasa iones de Cr (IV) a Cr (III) los cuales son menos solubles y menos tóxicos precipitando en Cr (OH)₃. El proceso altera el pH del agua por lo que se requiere de una neutralización usualmente con cal (CaO).

Volatilización

Este mecanismo parte del concepto de evaporación consisten en llegar al punto de evaporación del fluido con el que se eliminan los contaminantes volatilizándolos estos usualmente captados por filtros de aire y el punto donde se alcance la temperatura donde puede concentrarse el vapor de agua el cual ya se ha destilado para posteriormente ser almacenado culminando el proceso. No se menciona temperaturas exactas para la obtención de agua a partir de efluentes ya que varía en función de la atmosfera por lo que se utilizan diagramas de fase para ver el punto de formación de agua, así como la extracción de otros líquidos como etanol.

Oxidación química

Este proceso parte de la oxidación de una sustancia con el fin de formular una nueva. Puede ser dividido en tipos como un proceso fisicoquímico en el que se usan compuestos como sulfato de aluminio, cloruro férrico, clorhidróxido de polialuminio, policloruro de aluminio, entre otros con el fin de coagular o sedimentar los sólidos disueltos. Por otro lado, existe el proceso de oxidación avanzada la cual busca acelerar la reacción no selectiva por medio de la formación de radicales como hidroxilos. De este último tipo de oxidación se derivan diferentes mecanismos de reacción algunos de estos son la ozonización, procesos Fenton (en los cuales se mezcla una solución de peróxido de hidrogeno y sulfato ferroso), oxidación fotoquímica asistida por UV, electrodos de diamante dopados con boro, ultrasonido y oxidación fotocatalítica, esto de acuerdo con los autores (Bernal Martínez, Solís Morelos, Linares Hernández, Barrera Díaz , & Colín Cruz, 2011).

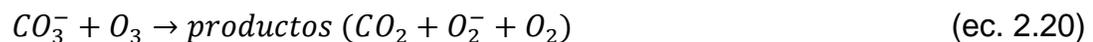
Ozonización

Este proceso tiene un mecanismo de reacción el cual se lleva a cabo por 3 fases iniciación, propagación y terminación mostrado en las reacciones posteriores.

Iniciación



Propagación y terminación



Otra forma de analizar el proceso de la ozonización para la potabilización es la división de 3 apartados según libro (Rodríguez Vidal, 2003). La **preozonización** ayudando a la corrección de color y sabor además de eliminar sustancias como Fe y Mn además de ayudar a la coagulación, posteriormente la **ozonización intermedia** ocurrida dentro del proceso de decantación y filtración donde se eliminan micro contaminantes y favorecen la eliminación biológica y por último la **postozonización** usada solo para la desinfección de agua.

Fenton

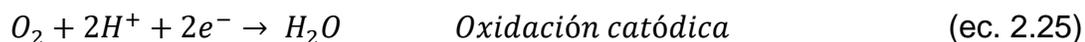
Esta reacción propuesta por H.J.H Fenton para la oxidación de ácido tartárico basado en la producción de radicales hidroxilos por la adición de peróxido de hidrogeno y sales de hierro con valencia +2. El proceso es aplicable para efluentes y el proceso de reacción es en primera instancia la formación de OH^- posteriormente formara hierro con valencia +3 y oxidando al material orgánico presente (RH). Las siguientes reacciones muestran el proceso. La reacción tiene un carácter catalítico por lo que el peróxido de hidrogeno deberá encontrarse en exceso comparado con el hierro (Salas, 2013).



Electrolisis

Según (León Torrecillas, 2015) parte de la aplicación de una corriente eléctrica, entre unos 2-20 amperios, con electrodos produce una reacción química primaria, generando radicales hidroxilos, para posteriormente oxidar la materia orgánica. Los electrodos son de diamante con un dopaje de boro esto para evitar alteraciones en la reacción química de electrolisis. Este proceso puede mezclarse con otros para aumentar su eficacia un ejemplo de esto es el electro-Fenton en el cual se altera el proceso con un ánodo de sacrificio de hierro.

Reacciones de electrolisis



Ultrasonido

El proceso de ultrasonido puede ser usado de forma complementaria para aumentar el carácter catalítico del Fenton según (Gilpavas, Arbeláez Castaño, Medina Arroyave, & Gómez Atehortua, 2018) la aplicación de una baja frecuencia menor a 50 kHz aumenta la eficacia del proceso por el fenómeno de cavitación acústica formando burbujas sometidas a ciclos de expansión y compresión causando un colapso violento mejorando la transferencia de masa y partículas del Fenton. Por otro lado, autores como (Miguez, 2016) usan el ultrasonido como un destructor de paredes celulares de cianobacterias aumentando la potabilidad del agua.

Oxidación fotoquímica asistida por UV

Este proceso parte de la técnica de irradiación a longitudes de onda menores a luz visible (menores a 190 nm) ocupando lámparas de excímeros de Xe con una longitud de onda de 172 nm. La exposición a longitudes de onda conduce a rupturas homolíticas de compuestos, produciendo su degradación en fases condensadas y

gaseosas. En específico la fotólisis es el proceso de producción de radicales hidroxilo y átomos de hidrogeno con la capacidad de llevar a cabo el proceso de oxidación como se muestra en las siguientes ecuaciones (Doménech, Jardim, & Litter, 2001).



Fotocatálisis

Según (Mera Benavides & Mera Benavides, 2011) la oxidación fotocatalítica consiste en la destrucción de contaminantes mediante el empleo de luz ultra violeta (fotólisis) y catalizadores con el fin de formar radicales hidroxilos, los cuales ayudaran al proceso de oxidación, pero se profundizará en el tema en el siguiente contenido.

2.3. Procesos avanzados de oxidación: fotocatalizadores

El proceso de oxidación avanzada por fotocatálisis permite la formación de compuestos inertes y menos toxicológicos por lo que tiene un uso importante en la potabilización de agua. El proceso requiere de 2 partes fundamentales estas son la luz ultravioleta y por otro lado el compuesto fotocatalítico.

2.4. Fotocatalizadores

Fotocatalizador es un material sólido semiconductor con un potencial en la banda de valencia lo suficientemente positivo para facilitar la mineralización de materia orgánica por medio de procesos de oxidación y reducción. Estos materiales tienen un proceso de foto-activación dentro del espectro de luz visible, de igual forma deben de tener una baja toxicidad, resistencia a la fotocorrosión y un área activa grande para mejorar el tiempo y rendimiento de la reacción según (Rodríguez, Candal , Solís, Blesa, & Estrada, 2005). Algunos de estos materiales fotocatalíticos son el TiO₂, ZnO, CdS, óxidos de hierro, WO₃, ZnS todos ellos son materiales asequibles económicamente con la capacidad de excitarse con un bajo nivel de energía.

2.5. Definición (funcionamiento)

El proceso fotocatalítico parte de la excitación del semiconductor por medio de la absorción de luz en diferentes longitudes de onda, generando un par de electrón-hueco. Cuando la energía es superior a la energía de la banda prohibida un electrón de la banda de valencia salta a la banda de conducción proporcionando un hueco en la banda de valencia y un electrón extra en la banda de conducción denominado como par electrón-hueco, estos viajarán a la superficie de la partícula y reaccionarán con las especies absorbidas. El proceso inicia reacciones tanto en vacantes y electrones, en el primer caso (vacantes) reaccionan con las especies donadoras de electrones, un ejemplo de esto son la reacción de hidroxilos responsables de la degradación de la materia orgánica. Especies aceptoras como el oxígeno reaccionan con los electrones generados en la banda de conducción. Es importante destacar que existe un proceso de recombinación entre los fotocatalizadores que perjudica la efectividad del proceso de fotocatalisis, el proceso parte de la combinación de un electrón y una vacante llegando a un estado de baja actividad evitando la reacción de grupos hidroxilo y oxígenos (Adán Delgado, 2008).

2.6. Banda de energía prohibida (E_g)

Los materiales semiconductores son aquellos que tiene una relación directamente proporcional a la temperatura. Según (Travizano, Romano, & Kamienkowski, 2002) son peores conductores que los metales y mejores que los aislantes, estos tienen unas bandas de energía o niveles de energía conocidos como banda de valencia (BV) y banda de conducción (BC) los cuales se modifican en una forma de red en la que se mueven los electrones. Estas bandas se encuentran divididas por una brecha que requiere un cierto nivel de energía aplicada al material para que los electrones se muevan entre ambas bandas, a esa brecha se le denomina banda prohibida o band gap (E_g) y se mide en electronvoltios. En los materiales semiconductores es importante recalcar que se requieren valores de E_g suficientemente pequeños para que los electrones puedan saltar entre bandas, ya que para valores cercanos 5 eV es

muy difícil que puedan saltar a la banda de conducción por lo cual no se generan los pares electrón-hueco.

2.7. Bordes de banda de energía.

Como se menciona en el apartado anterior los materiales semiconductores tienen niveles o bandas de energía, la primera denominada como banda de valencia contiene electrones, en esta se realizan las uniones atómicas, del otro extremo tenemos la banda de conducción la cual tiene huecos y electrones, esta banda se relaciona con el transporte de cargas y corrientes eléctricas (Ojeda Egea, 2010). La distancia entre estas proporciona diferentes propiedades en los materiales, siendo un factor importante a considerar para la elaboración de materiales en los que los electrones funcionen como transportadores de carga o reaccionen con elementos circundantes.

2.8. Tipos y características

En lo anterior se nos muestra cómo es que funcionan las bandas de energía con las cuales los electrones pueden reaccionar en función de la energía aplicada al sistema. Cada uno de los electrones que viajan entre las diferentes bandas son conocidos como portadores de carga los cuales permiten la acelerar y aumentar la energía, siempre que exista algún promotor de esta, generando alteraciones en las propiedades ópticas y eléctricas (Askeland, Fulay, & Wright, 2017).

2.8.1. Conductores

En un sistema donde las bandas de energía se encuentran traslapadas entre si se fomenta una alta conducción de portadores de carga que viajan entre los límites de un orbital y otro; sin embargo, esto dependerá del orbital del que se trate permitiendo una mayor o menor cantidad de electrones ocupando dicha región. Además de cuando los orbitales no se encuentran completamente llenos se fomentarán acciones complejas con las que disminuye la energía de los portadores de carga, así como su aceleración fungiendo como una red entre cada orbita, dando como resultado diferentes coeficientes de conducción eléctrica a pesar de ser materiales conductores.

2.8.2. Semiconductores

Para materiales semiconductores el tema de las banda energéticas es sumamente importante ya que los grupos de orbitales se encuentran ligeramente más separados lo suficiente como para que algún electrón al aplicarle cierta valor energético eV pueda pasar de banda de valencia a la de conducción, según algunos autores la cantidad de energía aplicada a este puede alcanzar 4eV, pero existen materiales con la capacidad semiconductor que superan ese valor, los efectos que provoca un semiconductor son de gran aplicación en dispositivos electrónicos funcionando de manera muy similar a las condicionales en programación donde el material actúa como el limitante donde hasta no alcanzar cierto nivel energético este no dejara pasar portadores de carga entre las bandas; aunque, efectos como la temperatura pueden afectar dichas interacciones un aumento de ella fomenta la tendencia a comportarse como un material conductor.

2.8.3. Aislantes

Este tipo de materiales se caracteriza por una mayor distancia entre las bandas requiriendo una gran cantidad de energía para que los portadores de carga comiencen a fluir, usualmente encontrando valores de E_g por encima de 4 eV. Dichos valores pueden verse afectados por la temperatura, pero de la misma forma requeriría temperaturas demasiado altas. Los polímeros son materiales conocidos por servir como aislantes debido a sus grandes cadenas poliméricas e interacciones entre estas que provocan un viaje muy aleatorio entre los portadores de carga provocando que se disperse la energía, disminuyendo la masa energética transferida y la aceleración de los electrones.

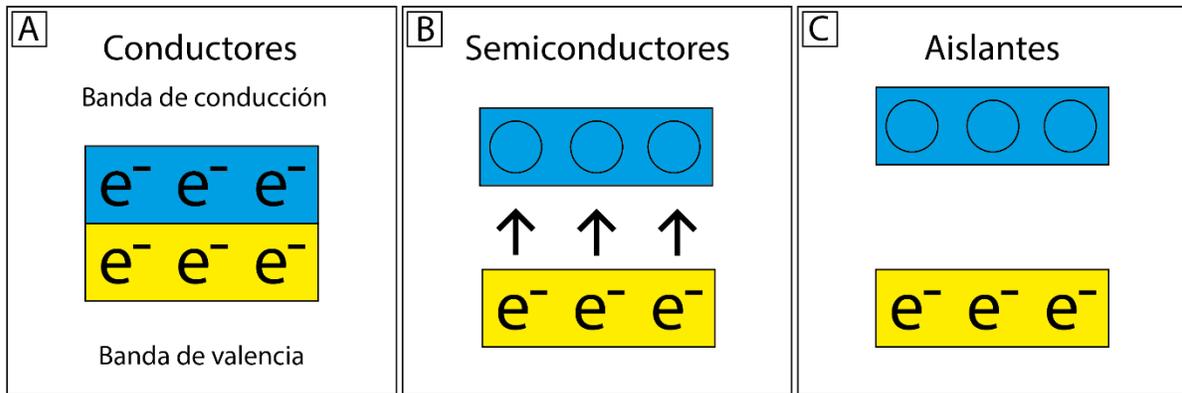


Figura 2.1 Diferentes comportamientos eléctricos de los materiales.

2.9. Ferritas: clasificación y propiedades

Las ferritas son materiales inorgánicos cerámicos ampliamente usados en circuitos, como cintas de grabación, imanes, reductores de pérdidas de energía por corrientes parasitarias. El compuesto predominante en el material es óxido de hierro en una alta proporción de Fe^{3+} . Existe una gran variedad de ferritas con diferentes composiciones, pero principalmente se dividen, por la capacidad de magnetización, en 2 grupos: ferritas magnéticas duras y suaves en cada una es importante el comportamiento magnético (Palomino Resendiz, 2018).

Las ferritas magnéticas suaves son usadas comúnmente en aparatos eléctricos y electrónicos gracias a su susceptibilidad magnética, en condiciones de corriente directa los ciclos de histéresis estas son fáciles de magnetizar, pero sus propiedades se pierden rápidamente una vez se deja de aplicar el campo externo. En su ciclo de histéresis contienen un campo coercitivo bajo con una elevada remanencia cuyos valores dependerán de la composición de la ferrita. Las principales ferritas consideradas como suaves son aquellas con una estructura espinela y granate (Mata Zamora, Valera, & Montiel, 2012).

Por otro lado, las ferritas magnéticas duras son aquellas con una magnetización permanente o llamados imanes permanentes; al contrario que las ferritas suaves,

estas contienen un campo coercitivo elevado lo que implica una dificultad para ser desmagnetizados por su elevada remanencia, su intensidad del campo coercitivo depende del tamaño de grano de los dominios monocristalinos, el tamaño de grano es inversamente proporcional al campo coercitivo.

Otra forma de clasificación de estas ferritas es en base a su estructura: estas son el tipo espinela, hexaferritas y perovskita (Hernández Vitola, Montenegro Bula, & Barrera Vargas, 2013). Las hexaferritas o ferritas con estructura hexagonal son una familia de compuestos magnéticos con estructuras cristalinas diferentes (M, W, Y y Z). las hexaferritas tipo $MFe_{12}O_{19}$ sus sustituyentes son Sr^{2+} , Ba^{2+} y Pb^{2+} , son clasificados como imanes permanentes gracias a sus elevados valores de saturación magnética (Doufour, Negro, Latorre, López Mateos, & Formoso, 1995). Las perovskitas son básicamente estructuras cúbicas o pseudocúbicas con composición $MFeO_3$ donde M pertenece a un metal, contiene una gran variedad de características físicas en las que se pueden encontrar diferentes comportamientos ferroeléctrico, dieléctrico, piroeléctrico y piezoeléctrico, magnético y otros más. Algunos de ellos tienen propiedades ópticas por lo que tienen una aplicación optoelectrónica (Sosa Rosas, y otros, 2021). La ferrita espinela o ferrita cúbica es el caso de estudio en este trabajo, esto debido principalmente a su alta estabilidad química y susceptibilidad magnética, entre otras propiedades que se profundizarán más en el siguiente apartado.

2.10. Magnetismo

El comportamiento magnético es causado por electrones desapareados en los átomos, estos al girar alrededor de los núcleos generando espiras de corriente generando un momento magnético orbital, otro comportamiento magnético es la rotación sobre su propio eje de los electrones generando un momento magnético espín. La sumatoria de estos momentos con respecto al volumen del material proporcionará un vector resultante el cual determinará el comportamiento magnético del material. En muchos casos esta magnetización es directamente proporcional a la intensidad de campo magnético aplicado, esta proporcionalidad es conocida como susceptibilidad magnética; en algunos casos la magnetización depende de la

temperatura por lo tanto la susceptibilidad magnética queda expresada como el cambio del magnetismo con respecto al cambio de temperatura (Espejo Piña, 2011). Este término de susceptibilidad nos permite clasificar a los materiales magnéticos (amagnéticos y ferromagnéticos).

2.10.1. Amagnéticos

Los materiales amagnéticos tienen susceptibilidades magnéticas menores a 1, la magnitud de la susceptibilidad dividirá el amagnetismo en 2 clases (paramagnéticos y diamagnéticos). Los diamagnéticos tienen la peculiaridad de los valores de susceptibilidad magnética son mucho menores a 0 esto se debe a que los electrones entre cada átomo se anulan entre sí, por lo tanto, al aplicar un campo magnético las fuerzas que anteriormente eran por si solas nulas cambian a un sentido opuesto dando valores negativos de susceptibilidad; los ejemplos más claros de estos materiales son la plata, cobre, bismuto, entre otros (Rodríguez Pozueta, 2014). Por otro lado, los paramagnéticos son aquellos materiales con una susceptibilidad magnética con un rango de valores de 0 a 1; la principal causa de este comportamiento es que los electrones de los átomos no se anulan entre si, pero cuando se le induce un campo magnético estos se distribuyen al azar provocando su anulación; cabe mencionar que a diferencia de los diamagnéticos estos dependen de la temperatura y es inversamente proporcional, algunos materiales con esta capacidad son el aluminio, titanio y magnesio.

2.10.2. Ferromagnéticos

Este comportamiento ha sido ampliamente estudiado por sus aplicaciones en diferentes rubros, pero principalmente en la electrónica. Al igual que los materiales paramagnéticos estos se ven influenciados por la temperatura, siendo de especial interés la temperatura de Curie ya que por arriba de ella el comportamiento ferromagnético se pierde generando un comportamiento paramagnético, un ejemplo de esto es el hierro ya que cuando está por debajo de la temperatura de 770 °C este tendrá un comportamiento ferromagnético y superior o igual a dicha temperatura su

conducta será paramagnético (García Jimeno, 2013). Los valores de susceptibilidad magnética son mucho mayores a 1 siempre y cuando no se supere su temperatura de Curie; estos materiales de la misma forma que los amagnéticos pueden clasificarse en 3 comportamientos:

Ferromagnéticos estos materiales tienen un momento magnético en función de su composición estos se ven alterados en un material, cada uno de estos grupos de momentos magnéticos alineados conocidos como dominios, al aplicarle un campo magnético se alinean todos en una dirección cuando el campo magnético es retirado persiste una remanecía debido a que no todos los dominios vuelven a su posición original; estos contienen una susceptibilidad magnética muy intensa y de carácter positivo (Bautista, Cejudo Ruiz, Aguilar Reyes, & Gogichaishvili, 2014). Los materiales ferrimagnéticos tienen una similitud con los anteriores mencionados ya que cuentan con dominios en múltiples direcciones, pero al aplicar el campo magnéticos estos no se orientan completamente en el mismo sentido por lo que algunos momentos magnéticos se anulan, al igual que los materiales ferromagnéticos estos materiales presentan una susceptibilidad elevada y de sentido positivo, así como una conductividad eléctrica baja por lo que se pueden usar como aislantes en aplicaciones que necesiten del fenómeno ferromagnético sin la influencia de corriente sobre él. El antiferromagnetismo tiene similitudes con el ferrimagnetismo ya que tienden a acoplarse en pares opuestos lo que anula por completo los momentos magnéticos uno de otro, a esto se le conoce como acoplamiento antiparalelo, la susceptibilidad de este tipo de materiales es moderada y con un sentido positivo (Universidad de Vigo, 2011).

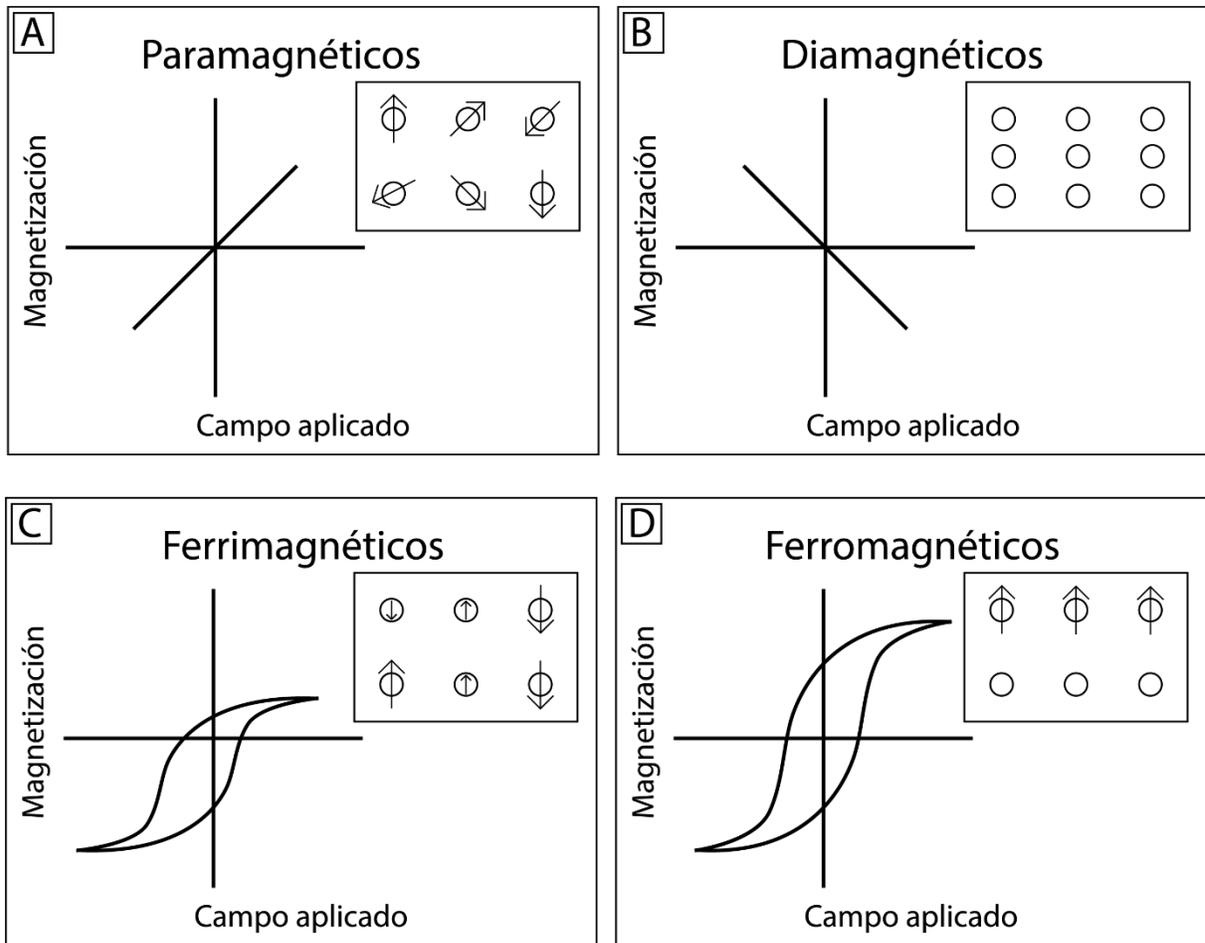


Figura 2.2 Ciclo de histéresis magnético de los diferentes materiales.

2.11. Ferritas tipo espinela

Estas ferritas han sido un caso de estudio durante varias décadas, gracias a sus propiedades en tamaños nanométricos que las hacen polivalentes, estas cambian sus magnitudes en función de su composición, tamaño de partícula, forma y estructura; los principales aspectos de funcionamiento de las ferritas tipo espinela son sus efectos magnéticos.

2.11.1. Generalidades

Las ferritas tipo espinela son derivadas del óxido férrico la composición de estos materiales se expresa como MB_2O_4 donde M es un catión divalente y B trivalente, esto

no siempre es así, por lo que existen 3 combinaciones posibles entre cationes estos pueden ser 2-3 siendo las valencias más comunes en espinelas; las 4-2 donde apenas un 15% de espinelas cumplen esto sus aniones son O^{2-} , S^{2-} . En el caso de M elementos como titanio, vanadio, molibdeno, silicio, germanio o plomo son usados y la posición B usualmente es ocupada por elementos como magnesio, manganeso, hierro, cobalto, níquel, cobre o zinc; las espinelas 6-1 son muy poco frecuentes debido a su polarización estas tienen una tendencia a la formación de enlaces covalentes; existe un pequeño número de espinelas monovalentes en el caso 2-1 donde M es divalente y B es monovalente. Estas tienen un conjunto de propiedades magnéticas interesantes en el uso de catalizadores, componentes eléctricos y electrónicos gracias a pertenecer a ferritas suaves. El catión M usualmente es divalente como: cadmio, zinc, cobalto, cobre, hierro, magnesio, níquel y algunas tierras raras.

2.11.2. Clasificación

Dentro del mundo de las ferritas tipo espinela existen 3 grandes grupos definidos a partir de 1947 donde Verwey y Heilmann proponen la terminología de espinela normal y espinela inversa con ello se desarrolla el grado de inversión donde surge la espinela mixta. La espinela normal es aquella en la que los cationes M están ocupando las posiciones tetraédricas y B las posiciones octaédricas expresado en la formación $(A)_t(B_2)_oO_4$; una espinela inversa las posiciones de los elementos B tiene la mitad ocupando posiciones tetraédricas y octaédricas en proporción 1:1 mientras que las posiciones octaédricas restantes son ocupadas por M.

Las espinelas mixtas son aquellas que se encuentran en un punto entre una espinela inversa y una normal esto dependerá del grado de inversión donde M y B pueden ocupar posiciones octaédricas y tetraédricas. Existe un factor conocido como parámetro de inversión (i) que indica el grado de inversión, siendo para una espinela normal $i=0$ y espinela inversa $i=1$, este parámetro puede determinarse mediante análisis como absorción infrarroja, resonancia magnética nuclear, conductividad eléctrica, difracción de rayos X, etc., existe una dependencia entre i y la temperatura,

la contribución electrostática a energía de estabilización de red, radios catiónicos, cargas de cationes formadores de la estructura y efectos en el campo cristalino.

$$[B_i^{q+} M_{1-i}^{p+}]^t [M_{i/2}^{p+} A_{(2-i)/2}^{q+}]^o X_4 \quad (\text{ec. 2.27})$$

En la ecuación podemos notar como cationes minoritarios M y cationes mayoritarios B ocupan tanto posiciones octaédricas y tetraédricas en función de i y sus valencias relacionadas a las posibles cargas de los cationes usados, se puede observar que los cationes que no muestran una alteración en el grado de inversión son los X ya que estos pertenecen a la estructura cúbica centrada en las caras.

2.12. Métodos de síntesis

Los procesos de síntesis de polvos cerámicos y metálicos varían según el tamaño de grano, la forma que se busca obtener, grado de pureza, tiempo, instrumentos, etc. con esto nos podemos dar una idea de la complejidad que puede tener el seleccionar un proceso adecuado de síntesis para algún material, estos tienen una clara división es 3 apartados: métodos de síntesis mecánicos, químicos y variados.

2.12.1. Mecanosíntesis

Es un proceso para la preparación de materiales con fases fuera de un equilibrio termodinámico como lo podrían ser las soluciones solidas. Se destacan por no requerir de elevados puntos de fusión por lo que es considerada como una técnica de fusión en frío, siendo la principal forma de acción la difusión atómica acelerada. Este proceso se originó en los años 70's con la elaboración de super aleaciones con base Ni, con la ayuda de un molino de bolas (Peña Rodríguez, 1998).

Los sistemas de molienda para la mecano-síntesis pueden ser clasificados en 2 (planetarios y vibrantes) en ambos casos son usados viales en los que se coloca el polvo o precursores a procesar y bolas de acero endurecido (Gutiérrez, y otros, 2010). Los sistemas planetarios son considerados como un sistema de baja o menor energía mecánica ya que el contacto con las bolas metálicas es continuo mientras que los sistemas vibratorios son considerados como de alta energía ya que el impacto y rebote

de las bolas es más enfocado. Ambos métodos pueden ser usados para la fabricación de materiales con una microestructura controlada, soluciones sólidas extendidas, amorfas, materiales metálicos nanoestructurales y metálicos nano vitreos.

La forma en la que funcionan es bajo las leyes de difusión de Fick expandiendo un poco más la interacción de los polvos para la formación de un nuevo material partiendo de procesos continuos de fractura de la partícula y soldadura en frío. Existe una dependencia de la deformación plástica de la partícula, el tamaño, tiempo, presión, temperatura de las microestructuras, cantidad de material de molienda y precursores usados (polvos elementales o compuestos intermetálicos) generando a sí una reacción en estado sólido (Vera Serna, Bolarin Miró, Sánchez De Jesus, & Martínez Luévanos, 2011).

2.12.2. Síntesis química

La síntesis cerámica química son todos aquellos en los que se involucra una reacción entre diferentes soluciones las cuales resultarán en un compuesto nuevo, adicionalmente para el inicio de esta reacción son necesarios factores como temperatura, presión, tiempo y reactivos especiales que ayuden a la formación del compuesto en algunos casos, por lo que podemos mostrar que este proceso nos dará el compuesto deseado según los diferentes métodos mostrados a continuación explicando el funcionamiento de cada uno.

Precipitación

El proceso se basa en la precipitación cerámica a partir de sales solubles por medio de una descomposición térmica a óxidos, en este proceso se requiere una atmosfera controlada ya que la interacción con ciertos gases puede provocar una reacción (Rodríguez Páez, 2001). Un ejemplo de este método es la obtención de alúmina por medio de hidróxido de aluminio el cual es disuelto en una solución de agua e hidróxido de sodio para posteriormente filtrar las impurezas de bauxita, al final este proceso requiere pasa a aluminio trihidratado con la ayuda del control de fases presentes según el pH, una vez llegado a este punto pasan a una descomposición térmica con la obtención de un fino polvo de óxido de aluminio comúnmente

conocido como alúmina, presentan las siguientes características (Berrones & Lascano, 2009).

- Requiere un control de atmosfera
- Pueden tener una o más fases presentes en el mismo valor de pH
- Los polvos tienen un tamaño de polvo en función de los cristales y su tiempo de nucleación
- La descomposición térmica siempre es necesaria
- El tiempo de disolución dependerá del diluyente y temperatura

Crioquímico

Es un proceso reportado por Schnettler en 1968 y consta de 4 etapas, en la primer etapa se realiza una mezcla soluble de sales como en precipitación pero es disuelta en agua en ella se encuentran una dilución de iones metálicos (Sudant, Baudrin, & Dunn, 2004), posteriormente la solución se tiene que dispersar en gotas con diámetros pequeños con el fin de enfriarlos de forma abrupta y evitar la segregación evitando la nucleación, después de esto el agua es removida por sublimación evitando las fases liquidas con lo que nuevamente evitamos la segregación y por último se realiza un tratamiento térmico descomponiendo las sales cristalizadas a finos polvos de óxido o en compuestos. El control del tamaño de grano dependerá de la temperatura de calcinación, un ejemplo de este es la calcinación a 1200 °C por 10 horas de sulfato de aluminio dando tamaños de partículas entre 600 a 2600 Å (Oetjen & Haseley, 2004). Existe un inconveniente con este método y es la solubilidad ya que algunas sales pueden no ser solubles o parcialmente solubles por lo que se requerirán de procesos diferentes.

Secado por queroseno en caliente

Los procesos que pueden realizarse por crioquímica pueden ser elaborados por este método, de la misma forma que son disueltas las sales en agua se mezcla de forma muy enérgica con queroseno en una proporción de 1:1 junto con un emulsificante el cual es dosificada gota a gota mientras es agitado con un calentamiento constante de

170 °C dejando una mezcla de sal seca y queroseno (Richerson & Lee, 2018). Estas son cribadas con el fin de separar las sales y se realiza un tratamiento de descomposición térmica con el fin de formar óxidos.

Sol-Gel

Son un conjunto de técnicas de alta pureza para la obtención de polvos homogéneos en un nivel molecular. La terminología sol-gel parte de un conjunto de partículas suspendidas en un líquido, para que se lleve a cabo este debe de tener partículas con suficiente fuerza con las que puedas eludir la gravedad, su tamaño ronda los 2 a 100 nm y el fluido usado puede ser desde una mezcla de agua hasta un de alcohol o similar (Martinello Savi, Rodrigues, & Bernardin, 2012). Por otro lado, el gel es una malla tridimensional porosa conectada entre si con la capacidad de alterar su tamaño limitado solo por el contenedor y el medio, conformado por un gel coloidal que contienen partículas coloidales poliméricas. En su composición puede existir una solución y tiene la capacidad de ser eliminado el líquido pasando a formar un aerogel.

Este proceso está determinado por los precursores usados, por el control del pH, el tiempo, la temperatura y presión, solo por mencionar algunos factores que influyen en el proceso de solución a gel. En primera instancia ocurre la formación de la solución que como se menciona anteriormente requiere de un líquido con las partículas metálicas deseadas para esto son usados alcóxidos con los metales deseados, a pesar de esto la técnica se usa también con la formación de vidrios de sílice un tanto diferentes en el proceso de reacción ya que tendrá una presencia más electropositiva modificando la cinética de los procesos de hidrólisis y condensación haciendo más lento el tiempo de formación del gel. Además de esto el líquido y el alcóxido requieren de cierta reactividad para llevar a cabo el proceso de solubilización por lo que se puede usar agua o en casos como el silicio o titanio una solución que permita la solubilización como: etanol o etilenglicol (Hernández, Robles, Ruiz, & Martí, 2000). Para el proceso sol-gel se llevan a cabo un conjunto de procesos (hidrólisis, olación y oxolación) para formar una red inorgánica denominada gel con el contenido de los elementos metálicos deseados inmersos en una solución gelatinosa que puede ser eliminada por

descomposición térmica. La hidrólisis se puede desarrollar en medios diferentes (ácidos o básicos); en los medios ácidos se inicia por un ataque nucleofílico del fluido a los átomos metálicos, el uso de metales alcóxidos aumentan la reactividad electrofílica por la generación de grupos -OR a -ROH.

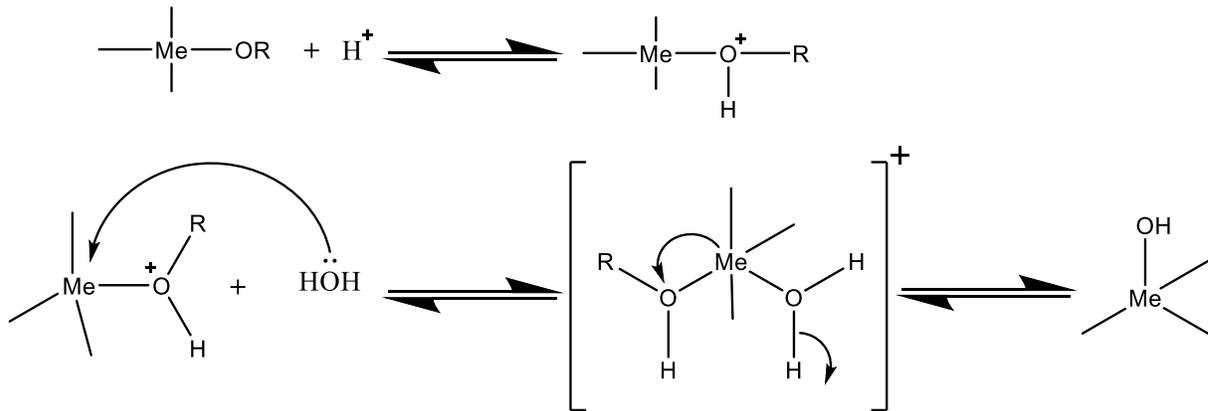


Figura 2.3 Hidrólisis catalizada en medio ácido.

El proceso de medios básicos se genera de la misma forma por grupos electrofílicos con el cambio de la generación de grupos hidroxil fomentando la formación de esta haciendo una solución mucho más básica. En general el proceso de ambos sistemas inicia con el ataque nucleofílico del líquido y los átomos metálicos por medio de las moléculas presentes de oxígeno, posteriormente este transfiere un protón del agua a un grupo -OR del alcóxido liberando un grupo ROH.

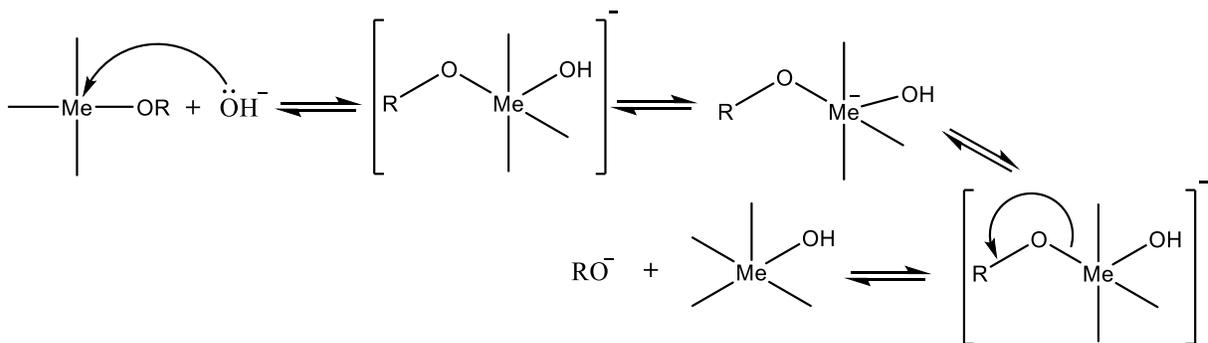


Figura 2.4 Hidrólisis catalizada en medio básico.

Los procesos de olación y oxolación son parte de la condensación una vez terminada la fase de hidrólisis en la que reaccionan entre si los grupos formados produciendo

oligómeros ramificados y polímeros. La olación es una reacción de adición nucleofílica cuando el número de coordinación del átomo metálico no se encuentra completo, el grupo hidroxilo se enlaza con el metal sin la necesidad de una transferencia protónica o la expulsión de un grupo saliente, siendo un mecanismo mucho más rápido que la oxolación.

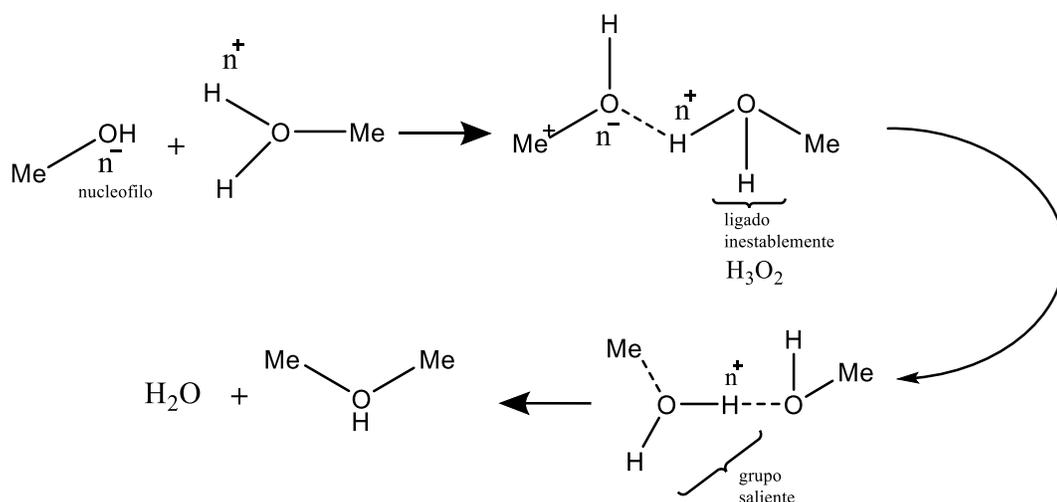


Figura 2.5 Reacción de olación.

La oxolación se da entre grupos hidroxilo y el alcóxido a diferencia del método olación producida solo entre grupos hidroxilo, este mecanismo ocurre por la formación de moléculas de agua con la diferencia que entre grupo hidroxilo y alcóxido se forman 2 moléculas de agua y un grupo hidroxilo reactivo por otro lado cuando esta se lleva a cabo entre grupos hidroxilo se forman solo una molécula de agua.

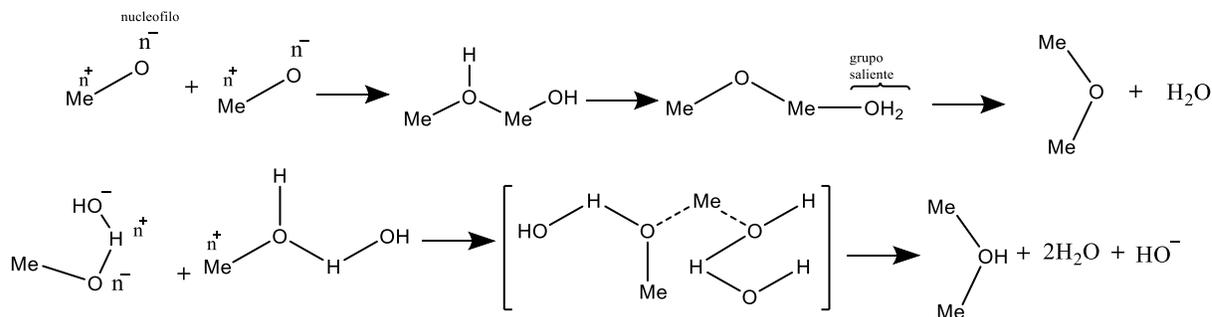


Figura 2.6 Reacción de oxolación.

Una vez formado el gel durante el proceso de secado se produce una desorción física del agua o disolvente usado produciendo una transformación de gel húmedo a seco así como una contracción y endurecimiento del material haciendo que el gel se fragmente dando una elevada porosidad del óxido formado, generalmente se usan procesos como la carbonización con una rampa de calentamientos muy lenta con el fin de lograr que se difunda el agua y disolventes al exterior de forma controlada sin que se afecte la estructura (Bautista Ruiz, Ortiz Otálora, Parada Albarracín, & Vera López, 2008).

Proceso Pechini

Este método consta de la formación de materiales metálicos complejos por medio de ácidos orgánicos polifuncionales, sales o óxidos formando óxidos mixtos. Popularizado por H. Anderson quien usó el método para la fabricación de perovskita por métodos de alta temperatura en la década de los 70's (Dimesso, 2018). El proceso sol-gel las partículas son parte de la estructura del gel, mientras que en este método los cationes metálicos son retenidos por el gel sin ser parte de su estructura reduciendo la facilidad de control de forma, pero el tamaño de partícula en ambos métodos se controla por el proceso de calcinación. Algunos de los ácidos usados son los ácidos cítricos y el ácido etilendiaminatetraacético (EDTA), pero actualmente se prefiere más el uso de EDTA ya que presenta un fácil entrecruzamiento para la formación del gel y una mejora en la gelación gracias a sus 4 grupos carboxilatos (Solarte, Ramírez, Villaquirán R, Tirado Mejía, & Gaona J, 2015). El proceso de formación es similar al proceso sol-gel, en primera instancia los precursores son el EDTA y el catión metálico siendo este en solución acuosa estos reaccionan atrapando por diferencia de cargas en la estructura del ácido sin enlazar sus electrones, posteriormente con la ayuda de sustancias como el etilenglicol inicia el proceso de gelación específicamente por el mecanismo de reacción de estratificación formando un polímero el cual requiere de un proceso de calcinación a 400 °C para degradar el polímero y posteriormente un cambio de temperatura de 500-900 °C con el fin de

oxidar los cationes metálicos formando estructuras cristalinas y obteniendo el óxido metálico, el proceso es difícil de controlar por las variables afectan el producto final pero con este se han logrado formar manganitas de lantano, cromitas de lantano dopadas con estroncio, óxido de zirconio, entre otros (Ochoa, Ortegón, Vargas, & Páez, 2009).

Proceso de descomposición

Este proceso es uno de los más usados donde se busca la pureza de materiales en el cual se usa temperatura y atmosferas controladas para formar óxidos (Novegil Anleo, García, & Barrero, 2003), un ejemplo de este es el proceso de minerales donde se encuentran presentes carbonatos, nitratos, sulfatos, entre otros, que mediante un proceso de calcinación se descomponen en dióxidos dejando solo el óxido metálico (Ortiz Vázquez, 2021), además este proceso es usado junto con otros métodos de síntesis ya que requiere de una descomposición final para la obtención de su óxido metálico (Prada & Cortés, 2010).

Síntesis por spray roasting e hydrothermal

El sistema de spray roasting consta de una cámara de temperatura y un atomizador el cual lanza una solución de sales solubles en solución como puede ser el cloruro de hierro en agua haciendo una solución acuosa de cloruro de hierro la cual es lanzada en gotas diminutas sobre la cámara de calentamiento en la que a una temperatura (la cual depende de las características de la solución) la solución usada se comienza a evaporar formando ácido clorhídrico en estado gaseoso y óxido de hierro en tamaños de partícula de 0.2-0.4 μm de diámetro que se aglomeran en partículas de 100-200 μm de diámetro (Schiemann, Wirtz, Scherer, & Bärhold, 2013). De la misma forma la síntesis hidrotermal se lleva a cabo, pero esta requiere de un factor de temperatura y presión en la solución por lo que se requiere un control del estado supercrítico de los materiales, esta usualmente tiene una presión de 15 MPa con temperaturas de 100-350 °C (Hayashi & Hakuta, 2010), además el uso del proceso hidrotermal se considera para solventes y soluciones acuosas por lo que los materiales se pueden encontrar

suspendidos en una gran cantidad de sustancias, con estos parámetros podemos variar el grado de pureza, y el tamaño de partícula formado, un ejemplo de este proceso son los cristales de óxido de zinc con un peso de 180 a 200 g con condiciones de 350-360 °C y una presión de 20-40 MPa (Yoshimura & Byrappa, 2008) (Tekin, Karagöz, & Bektaş, 2014).

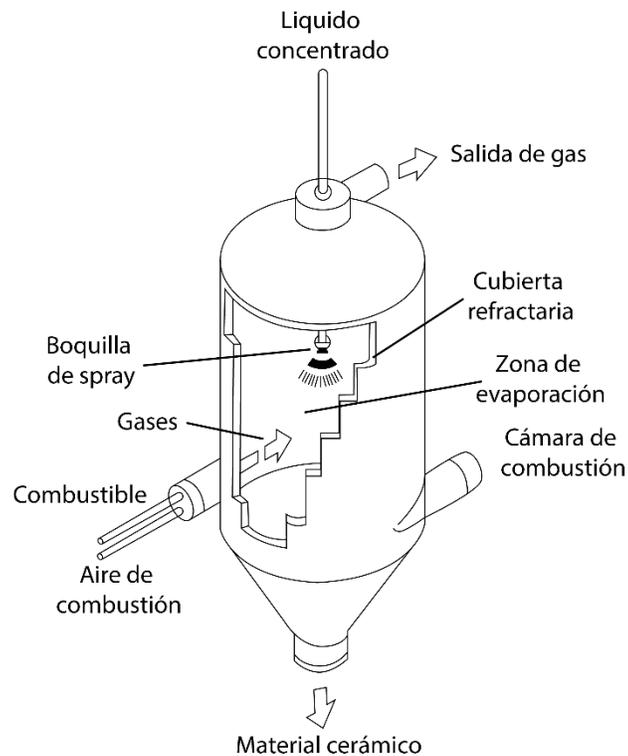


Figura 2.7 Diagrama de sistema hidrotérmico.

Técnica láser y plasma

Esta técnica conjunta láser y plasma, para lo cual se usa una cámara de temperatura, donde los gases son descompuestos con el fin de formar partículas que cuentan con una elevada pureza, la diferencia entre estos métodos radica en que los sistemas con los que se eleva la temperatura de la cámara es diferente entre cada uno; para el caso del plasma puede formar un tamaño de partícula de 10 a 20 nm (Saettone Olschewski, 2010), de la misma forma existen dos tipos de reactores con plasma uno de estos funciona con electrodos con corriente continua los cuales inmersos en el material

estos tienen una elevada eficiencia pero consigo tienen un porcentaje elevado de impurezas debido al desprendimientos de material del electrodo durante la aplicación de corriente (Lasorsa, Pineda Ramos, Versaci, Abete, & Tastaca, 2015), el segundo tipo evita este problema ya que el aumento de la temperatura se lleva a cabo de forma inductiva por medio de ondas radio frecuencia (rf) de forma similar a un horno de microondas provocando un calentamientos constante y controlado sin las impurezas producidas por un electrodo (Sánchez, Escobar, Echavarría, Ossa , & Escobar, 2007).

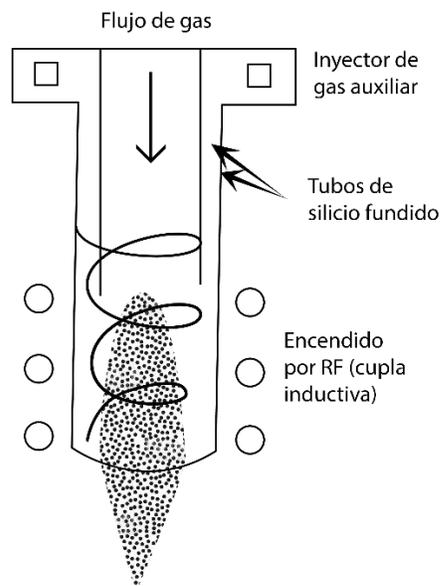


Figura 2.8 Sistema de plasma.

Según (Petillo, Codnia, & Azcárate, 2013) los sistemas laser funcionan por la longitud de onda emitida estos alteran las moléculas internas de un material aumentando la excitación entre sí y con esto su temperatura la cual es efectuada por la potencia y eficiencia dada por los materiales usados para la emisión de la onda electromagnética y la corriente aplicada, existen 3 láseres usados en la industria aquellos con neodimio (Witteman, 1987), rubí y el láser de CO₂ siendo este último el más usado ya que posee una elevada eficiencia energética con un coste bajo en comparación con otros láseres. La clave de su funcionamiento es simple ya que consta de la excitación de átomos por

medio de una longitud de onda las cuales liberan fotones semejantes en una dirección por lo se debe de realizar la liberación de luz durante el funcionamiento del láser para controlar la excitación los átomos se requiere de un medio estable ya sea constante o intermitente con el fin de tener un mejor control sobre el láser en este punto es donde entra el CO₂ mejorando la potencia energética del láser además se puede mezclar con otros gases (metano, silano, entre otros) con el fin de amplificar ciertos atributos. Con esta técnica se puede lograr una pureza elevada junto con un tamaño de partícula de 5 a 200 nm (Bachs, Cuesta, & Carles, 1988).

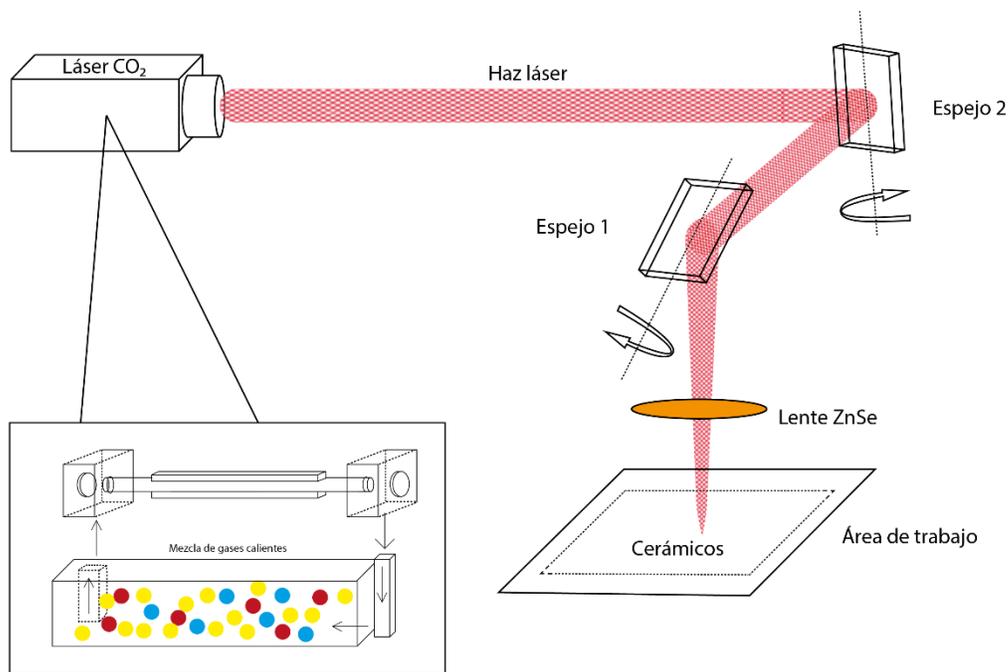


Figura 2.9 Reactor láser.

2.13. Molienda de alta energía

El método de molienda fue desarrollado durante los 60's por John S. Benjamin en los laboratorios de investigación INCO con el cual buscaban la forma en la que combinar propiedades de endurecimiento por dispersión de óxidos y el endurecimiento por precipitación de superaleaciones fase gama de níquel. Desde ese momento aumentó el uso de este método para la obtención de polvos que van de partículas cerámicas,

aleaciones ferrosas y no ferrosas entre muchos otros sistemas (Ruiz Navas, Edil da Costa, Velasco López, & Torralba Castelló, 2000).

El proceso de molienda de alta energía consta del constante impacto de partículas, el material moedor o las paredes del contenedor; con todo esto se forma un proceso de soldadura y fractura constante adhiriendo partículas de los materiales usados hasta lograr un tamaño de partícula deseado (Rojas & Lavernia, 2009). El uso de esta técnica de formación de polvos puede usarse incluso para síntesis gracias al constante choque producen calor dentro del sistema fomentando la unión de los materiales y generando fases secundarias.

El proceso consta de 5 etapas que se producen durante la molienda, en primera instancia se encuentra la deformación o fractura de la partícula esto debido a la ductilidad o fragilidad del material y al aplastamiento con el material moedor, posteriormente el continuo aplastamiento o fractura producirá laminas que se solapan entre si formando materiales multicapa hasta llegar a un punto en el que ya no se pueden fracturar ni aplastar por lo que es el tamaño mínimo del material y por consecuente comienza el endurecimiento de la partícula este punto es conocido como formación de partículas equiaxiales, el material comienza a aumentar el tamaño de partícula por 2 efectos; el primero es conocido como soldadura desordenada donde ocurre un proceso similar al de forja en el cual el rozamiento y choque reinician el proceso de soldadura, el segundo es el efecto de aglomeración, donde las partículas se comienza a juntar sin sufrir un proceso de soldadura hasta que no choque alguno de los materiales de molienda contra esta; hasta un determinado momento el polvo continua por estas etapas afinando su estructura y composición deseada (Campos Vaquero, 2011).

Existen un conjunto de variables las cuales requieren conocerse con el fin de identificar los problemas que se puedan presentar en él y cómo se puede obtener el polvo deseado. A continuación, se muestra una lista de los parámetros a controlar (Paneque Quevedo, 2019):

2.13.1. Tipo de material de molienda

Los principales materiales de molienda en el proceso de alta energía son bolas metálicas usualmente de carácter ferroso, estas requieren de ciertos objetivos el principal va de la mano con el contenedor ya que este debe de tener una mayor dureza que las bolas, pero al mismo tiempo no ser frágil para soportar los impactos, con esto es posible evitar la contaminación del polvo. Otro aspecto importante del material de molienda es la dureza, ya que el desprendimiento puede generar contaminantes por ello una forma determinar si habrá o no una molienda exitosa parte de la naturaleza de la materia prima usada para la molienda y si esta es dúctil, dura o frágil. Los parámetros usados para una molienda efectiva en potencia respecto al molino parten de la cantidad de bolas y materia suministradas al contenedor estas proporciones van 20:1 a 10:1 dependiendo del tipo de molino usado.

2.13.2. Temperatura

Esta requiere de una revisión constante ya que la constante fricción de los polvos, así como las colisiones del material de molienda, tienden a liberar la energía cinética en forma exotérmica alterando el sistema cerrado; a pesar de ser un factor considerable este no tendrá efectos significativos ya que la temperatura usualmente no supera los 200 °C por lo que se encontrará por debajo de la temperatura de recristalización. Para materiales sensibles a estos cambios pueden sumarse sistemas de refrigeración de forma externa al contenedor o interna siendo esta última conocida como molienda en húmedo que no sólo sirve para una mejor conminución, si no, para evitar el sobrecalentamiento de los polvos disminuyendo los problemas de recristalización.

2.13.3. Intensidad de colisión

Esto depende de las características de los polvos y de las etapas que surgen dentro del contenedor durante la conminución, entre estos factores se encuentra la frecuencia media de colisión y la frecuencia de impacto, los cuales ayudan a saber la efectividad del proceso de molienda debido a la probabilidad de choque entre las partículas y la facilidad con la que estas se aplastan o fracturan. Un aumento en estas propiedades nos dará un mayor valor en la frecuencia de impactos y de colisión media

logrando un tamaño de partícula menor y en el caso de ser una mezcla de precursores una muestra muy homogénea.

2.13.4. Equipos de molienda de alta energía

Existen una gran cantidad de molinos de alta energía en los que siempre se busca la mayor eficiencia de molienda, cada uno de estos tiene diferentes atributos que nos ayudaran a decantarnos por alguna opción del mercado. El funcionamiento de los equipos es muy similar entre sí, ya que usualmente tienen un contenedor en el que se gira o vibra hasta lograr que el material colisione con entre sí siendo molido hasta un tamaño de grano determinado.

Molino vibratorio

El equipo tiene principalmente cabida en laboratorios gracias a sus grandes beneficios de molienda siendo uno de los equipos más eficientes para la reducción de tamaño de partículas. El funcionamiento de este equipo parte de la alta vibración lograda comúnmente por una posición del eje de rotación en diagonal lo que forma una elipse en el giro del cilindro aumentando la capacidad de fractura de las bolas gracias a que estas rompen constantemente entre sí por la aleatoriedad del movimiento interno de las bolas gracias a la fuerza centrífuga y gravedad, así como la alta frecuencia de rotación del cilindro.

Molino horizontal

El equipo parte del movimiento del contenedor cilíndrico el cual se encuentra de forma horizontal y por medio de la rotación el material junto con las bolas cae en forma de cascada contra el mismo material y las paredes de contenedor provocando la fractura de las partículas. Este equipo es uno de los más usados en procesos industriales como extracción minera, un apartado interesante del equipo es el uso de bordes y relieves puestos de forma específica con el fin de alterar la cascada del material aumentando su eficiencia. Al punto donde se inicia la caída del material se le conoce como altura crítica y tiene relación con 4 variables: I) la velocidad de giro, II) la capacidad de carga del contenedor, III) las dimensiones del equipo y IV) la forma de

los rompedores o placas puestas en la superficie interna del contenedor (Herrera, Grueso, Jaramillo, De Sánchez, & Sánchez, 2005).

Molino centrífugo (planetario)

El concepto de funcionamiento de este equipo parte de un sistema planetario en el cual, como su nombre lo dice, se supone que el contenedor sea la tierra esta gira sobre su propio eje y al mismo tiempo de rotando de forma contraria sobre un eje con el fin de que el ciclo de las bolas y el material estén en constante movimiento entre las paredes del contenedor, de tal forma que pueden lograrse tamaños de hasta 0.1 μm (Fritsch, 2022).

Molino de palas

Este equipo también es conocido como molino atricionador este contiene un eje principal que atraviesa el contenedor por lo tanto el contenedor se mantiene completamente estático durante su funcionamiento siendo el eje el que con ayuda de unas palas mueven tanto el material de molienda como la materia prima esto proporciona ventajas tales como que los polvos sean fracturados por efectos del rozamiento de las palas, así como las bolas requiriendo una menor cantidad de bolas o material de molienda. Además de esto el equipo tiene la capacidad de obtener tamaños de partículas muy finas, aunque de la misma forma que otros equipos que con ejes principales tiene la desventaja de molienda con materiales muy dúctiles como el plomo los cuales retienen las propelas entre las paredes atrofiando el equipo.

Capítulo 3. Desarrollo experimental

En este apartado se describe el desarrollo experimental que se llevará a cabo para alcanzar cada uno de los objetivos planteados en la presente tesis, y que se engloba en el objetivo general. Adicionalmente se presentan los materiales, instrumentos y ensayos empleados para el desarrollo experimental de este trabajo y que permiten reproducirlos.

3.1. Diseño experimental

En este apartado se presenta una descripción general de las etapas que se llevaron para la elaboración de esta tesis, las cuales fueron:

Etapas I. Obtención y optimización de la síntesis de ferritas de níquel.

Etapas II. Obtención y caracterización de ferritas de níquel dopadas con zinc.

Etapas III. Evaluación de la capacidad de degradación de los materiales sintetizados.

3.1.1. Etapa I Obtención y optimización de la síntesis de ferritas de níquel

Como primera instancia se determina el método de síntesis de las ferritas, eligiendo la molienda de alta energía, con el objetivo de realizar una activación mecánica de la mezcla de los polvos con el fin de disminuir la temperatura de tratamiento térmico para obtener la fase deseada, asegurar la homogeneidad de los polvos y evitar la aglomeración de las partículas, lo cual afectaría los resultados finales. Para el método de síntesis mediante molienda de alta energía asistida con tratamiento térmico se requieren precursores óxidos, y la aplicación de altas temperaturas para la formación del material deseado. Para ello, se calculó el peso de cada uno de los reactivos para obtener 5 g de ferrita de níquel, posteriormente se introdujeron a un molino de bolas de alta energía durante 5 h, se recuperaron los polvos y se determinaron las condiciones de formación de la ferrita de níquel a con un tratamiento térmico a diferentes temperaturas de 600-1000 °C con un paso de 100 °C por muestra de 1 g

cada una por medio de un horno tubular, dichas temperaturas fueron aplicadas por 3 h. Finalmente las muestras fueron analizadas mediante difracción de rayos X para conocer las fases presentes y determinar el porcentaje de las fases presentes, mediante el refinamiento de los difractogramas.

3.1.2. Etapa II. Obtención y caracterización de ferritas de níquel dopadas con zinc

A partir de las condiciones de síntesis de la ferrita de níquel, se calculó la estequiometría para un dopaje con zinc (x) desde $x=0$ hasta $x=0.5$ del nuevo compuesto, con el fin de determinar el peso de cada uno de los precursores. Los óxidos de partida o precursores se pesaron según lo calculado con un error de ± 0.0003 g. Posteriormente, cada una de estas muestras se vertieron en viales junto con bolas de acero en una relación 10:1 y se introdujeron al molino de alta energía, posterior a lo cual se recuperaron los polvos y se realizó el tratamiento térmico con los mismos parámetros de la ferrita de níquel.

Para la caracterización de las ferritas, y particularmente asegurar las fases cristalinas obtenidas del proceso de síntesis, se optó por el uso de la difracción de rayos X con el fin de corroborar la correcta formación de la fase sin que tenga otras fases significativas presentes, en el caso del magnetómetro de muestra vibrante fue usado para la valorar el tipo de magnetismo que tiene nuestro material interponiendo nuestros objetivos iniciales, la espectroscopia se realizó con el fin de obtener el valor de la energía de activación de la banda prohibida del material.

3.1.3. Etapa III. Evaluación de la capacidad de degradación de los materiales sintetizados

Para llevar a cabo esta etapa se establecieron los parámetros base para la evaluación de la muestra en un conjunto de N etapas con las que se evaluó la capacidad fotocatalítica del material para oxidar un colorante orgánico conocido como azul de

metileno o cloruro de metiltionina durante 5 h bajo luces de xenón y una fuente constante de oxígeno evaluando con un espectrómetro de ultravioleta y visible.

3.2. Materiales y reactivos

En la ec. 3.1 se muestra la reacción teórica para la formación de ferrita de níquel la cual se encuentra balanceada para lograr una formación completa, evitando que exista un reactivo en exceso junto con los pesajes reales de cada precursor. De la misma forma se incluye en la ec. 3.2, la reacción balanceada para la obtención de la ferrita de níquel dopada con zinc, siendo los valores de x los que representa los moles de zinc en la ferrita, los cuales se estudiaron desde 0 hasta 0.5, junto con los pesajes respectivos para cada una de las ferritas de níquel dopadas con zinc; Además de esto, se incluye la marca comercial de precursores usados para la elaboración de las diferentes ferritas sintetizadas.



Tabla 3.1 Peso calculado para 5g de ferrita de níquel.

x	Peso (g)	Peso (g)	Peso (g)	Peso g
Dopaje Zinc	ZnO	Fe ₂ O ₃	NiO	NiFe ₂ O ₄
NiFe ₂ O ₄	0	3.4065	1.5934	5

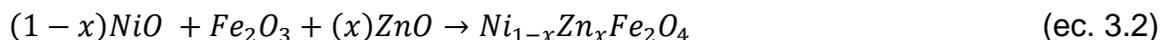


Tabla 3.2 Pesos calculados para 5g de ferritas de níquel dopadas con zinc de 0 a 0.5.

x	Peso (g)	Peso (g)	Peso (g)	Peso g
Dopaje Zinc	ZnO	Fe ₂ O ₃	NiO	Ni _{1-x} Zn _x Fe ₂ O ₄
NiFe ₂ O ₄	0	3.4065	1.5934	5
Ni _{0.9} Zn _{0.1} Fe ₂ O ₄	0.1731	3.3968	1.4299	5
Ni _{0.8} Zn _{0.2} Fe ₂ O ₄	0.3452	3.3872	1.2674	5

$Ni_{0.7}Zn_{0.3}Fe_2O_4$	0.5164	3.3776	1.1059	5
$Ni_{0.6}Zn_{0.4}Fe_2O_4$	0.6866	3.3681	0.9452	5
$Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O_4$	0.8559	3.3586	0.7854	5

Para la fabricación de las ferritas fueron usados los siguientes precursores:

- Óxido de hierro, 99.999% de pureza, Aldrich
- Óxido de níquel, 99.8% de pureza, Aldrich
- Óxido de zinc, 99.99% de pureza, Sigma-Aldrich

3.3. Instrumentos

En el este apartado se presentan los diferentes instrumentos usados en las 3 fases de la obtención y caracterización de las ferritas, junto con los equipos usados para su análisis, cada uno de los equipos e instrumentos se incluyen con una descripción breve la marca, modelo, y características más significativas para el desarrollo de este trabajo de tesis

- Balanza analítica

La balanza analítica usada para el pesaje de las muestras fue una US SOLID modelo USS-DBS24 la cual cuenta con una capacidad de 10 mg hasta 320 g un margen de error de ± 0.2 mg y una lectura mínima de 0.1 mg esta tiene un tiempo de estabilización de 3-5 segundos.



Figura 3.1 foto de la balanza analítica.

- Molino de alta energía

El molino usado para la molienda de alta energía y homogeneización de los polvos es de la marca SPEX modelo 8000D dual mixer/mil, con la capacidad de usar 2 viales simultáneamente, para incrementar la capacidad de producción. Este equipo permite usar viales de materiales como alúmina, acero, tungsteno y metacrilato, entre otros. Cuenta con un motor de 1/3 Hp con un movimiento de 2¼ pulg. de ida y vuelta, 1 pulg. de lado a lado, una velocidad de vuelta de 1060 ciclos de ida y vuelta por minuto con un tiempo operable de 3 h por media de descanso. Para las muestras se puso una relación en peso de bolas respecto a la mezcla de polvos de 10:1, siendo el polvo molido 5 gramos, la molienda se realizó por 3 horas.



Figura 3.2 Molino de alta energía SPEX 8000D.

- Horno tubular

El tratamiento térmico se hizo con un horno eléctrico de mufla tubular modelo F21100 de la marca Barnstead Thermolyne el cual contiene un tubo de alúmina de 2 pulgadas de diámetro exterior y el controlador de este equipo es electrónico permitiendo tener una rampa calentamiento, este horno alcanza una temperatura máxima de 1200 °C y una mínima de 100 °C. Los polvos obtenidos del molino de alta energía se sometieron a 3 horas de calentamiento a una temperatura de 1000 °C y para el caso de las ferritas de níquel de 600-1000 °C ambos con una rampa de calentamiento de 10 °C por minuto.



Figura 3.3 Horno tubular F21100.

- Difractómetro de rayos X

El difractómetro que se usó fue un Inel modelo Equinox 2000. El cual tiene un tubo de rayos X de cobalto con una longitud de onda de 1.7890 \AA , tiene la capacidad de detección simultánea de 2θ de $0-110^\circ$, su detector es curvo con un monocromador de germanio, cuenta con una resolución de 0.095 FWHM . El barrido se realizó bajo un paso de ángulo 0.0315008 con un amperaje de $20 \mu\text{A}$ y un voltaje de 30 kV el estudio se realizó por un tiempo de 15 min por muestra.



Figura 3.4 Difractómetro Inel Equinox 2000.

- Magnetómetro de muestra vibrante

El magnetómetro usado fue un Microsense modelo EV7 este cuenta con un campo máximo aplicable de 1.8 T con un rango de señal de $1 \mu\text{Am}^2/\text{kg}$ -1000 Am^2/kg . Las muestras se midieron empleando un campo aplicado de 0 A/m hasta $\pm 1432.394\text{kA/m}$. El proceso por muestra duró aproximadamente 60 minutos, sin contar la preparación de la muestra que se encapsuló en pequeños recipientes y una varilla de vidrio que sujeta la muestra, tal como indique el equipo.



Figura 3.5 Magnetómetro de muestra vibrante EV7.

- Espectrofotómetro de reflectancia difusa

El equipo usado para el análisis de la banda prohibida de las ferritas fue un Perkin-Elmer modelo Lambda 35 el cual se equipó con una esfera integrada, con un rango de longitud de onda de 190-1100 nm, una precisión fotométrica de ± 0.001 A, una velocidad de escaneo de 7.5 a 2880 nm/min. Las muestras en polvo se analizaron con una luz por un tiempo determinado haciendo un escáner de longitud de onda.



Figura 3.6 Espectrofotómetro de reflectancia difusa Perkin-Elmer Lambda 35.

- Espectrofotómetro UV-VIS

El equipo usado para medir la degradación del colorante en el agua con ferrita fue un espectrofotómetro UV 752P el cual cuenta con un rango de longitud de onda de 190-1100 nm, un espectro de banda de 4 nm un margen de error de ± 0.2 nm, una lámpara de tungsteno, capaz de usar celdas de polímero, vidrio y sílice. Las muestras se analizaron de 300-800 nm por muestra en un tiempo aproximadamente de 3 min.



Figura 3.7 Espectrofotómetro UV-visible 752P.

- Centrifugadora

La centrifugadora usada fue de la marca Hermle Laboratechnik Z326, cuenta con una velocidad máxima de 18000 rpm y un mínimo de 200 rpm con capacidad de hasta 8 tubos de centrifugado simultaneo con un temporizador electrónico. Las muestras fueron centrifugadas durante 5 min en cada toma de muestra del reactor en la evaluación fotocatalítica, lo cual se realizó cada 15 minutos, a una velocidad de 9000 rpm.



Figura 3.8 Centrifugadora Hermle Laboratechnik Z326.

- Baño ultrasónico

Se usó un limpiador ultrasónico de la marca Branson 3510 DTH con la capacidad de 1.5 galones un temporizador digital de un máximo de 99 minutos con una frecuencia de 40 kHz capaz de aplicar temperatura de 99 °C y un margen de error de ± 4 °C cuenta con una válvula inferior para desaguar el equipo y una rejilla para tener un segundo nivel de apoyo de las muestras puestas a menor profundidad. Las ferritas se sonicaron por 20 minutos sin aplicar temperatura con el fin de disminuir la aglomeración de partículas.



Figura 3.9 Sonicador Branson 3510 DTH.

- Agitador mecánico

El equipo usado para mezclar, mantener en suspensión y garantizar la interacción entre el polvo y el colorante en la solución acuosa fue un caframo IKA RW20 Digital el cual consta de una velocidad de 60 a 2000 rpm con un torque nominal de 1.5 Nm. Para este se añadió una propela de polipropileno con el fin de mezclar el contenido del reactor fotocatalítico.



Figura 3.10 Caframo para agitación mecánica IKA RW20 Digital.

3.4. Ensayos de fotocatalisis

Para el análisis de fotocatalisis fue necesario diseñar un ambiente controlado en el cual medir las propiedades fotocatalíticas del material sin alterar la toma de muestras posteriores por lo que se desarrolló un cámara oscura con el fin de que la luz ambiental y luz indirecta no activara dicho catalizador junto con ello se agregaron lámparas de xenón 2 en los laterales y 2 en la parte superior de la cámara con el fin de mantener constante la intensidad y tiempo de luz, además de esto para que el material fotocatalítico este distribuido homogéneamente en el agua con colorante se agregó un motor con propela en la parte superior a 800 rpm para que tenga la mejor eficiencia posible del fotocatalizador. Para promover la formación de una versión oxidada del colorante se agregó una manguera con inyección de oxígeno constante a 0.5 L por minuto, para la contención del líquido se eligió un contenedor de una capacidad de 600 ml y que a su vez contiene un sistema de recirculación con el que se puede mantener la temperatura del contenedor y que esto no afecte los resultados de las pruebas. Además, se agregó una manguera para tomar la muestra sin que entre luz en la cámara oscura junto con un sensor de temperatura para un control de nuestro experimento.

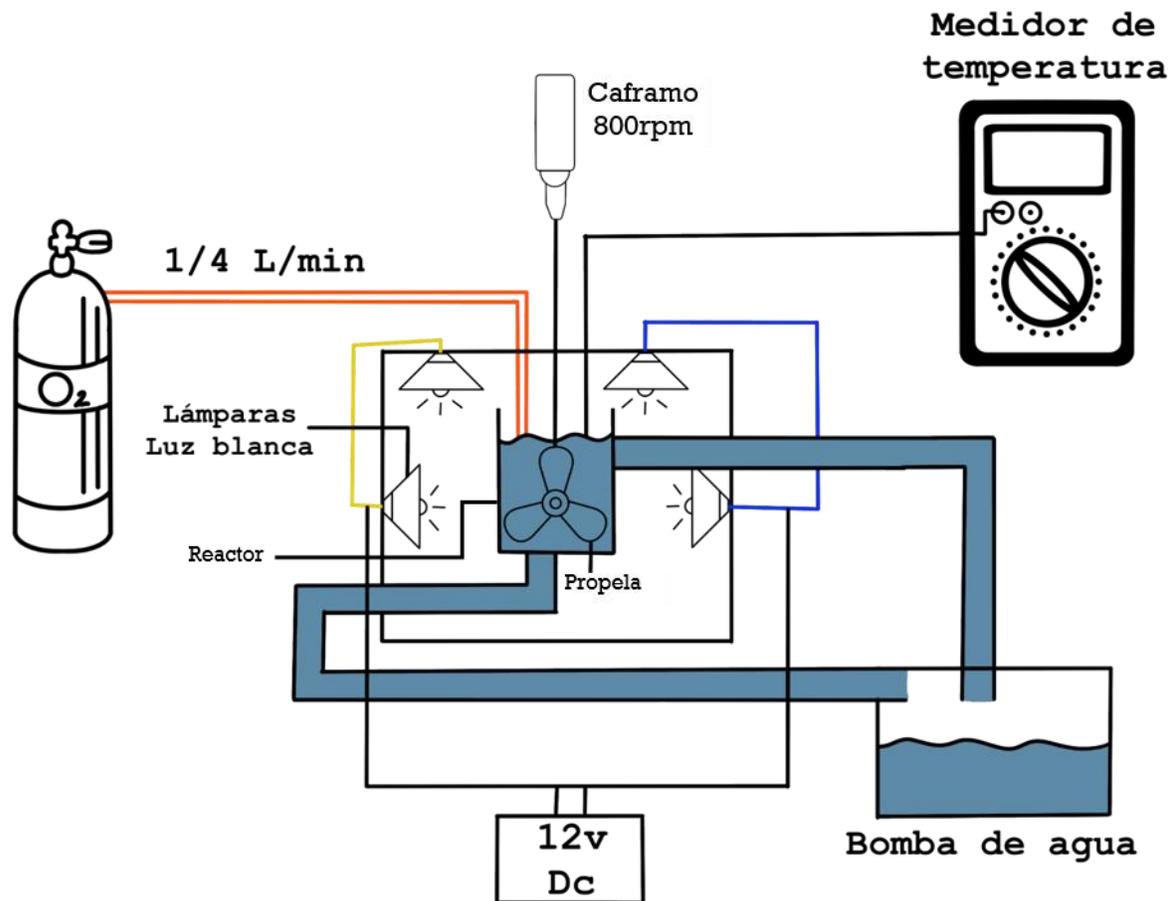


Figura 3.11 Esquema experimental para el ensayo de degradación fotocatalítica.

Las condiciones de análisis se establecieron mediante ensayos preliminares, concluyendo que la cantidad de óptima de fotocatalizador empleado en cada ensayo fue de 0.025 g, el cual fue dispersado en 100 ml de agua destilada. Posteriormente la mezcla se introduce en un baño ultrasónico, para desaglomerar las partículas, lo cual se llevó a cabo durante 20 min. Para la preparación de colorante (azul de metileno), se empleó un matraz preparando una solución madre con una concentración de 200 ppm de azul de metileno de la cual se tomaron la cantidad de mililitros necesarios para cada experimento llevado a cabo. Para llevar a cabo el ensayo de degradación, la

solución con las partículas del fotoctalizador junto con la solución de colorante, se introducen en un reactor, y se toma la primera alícuota de 5 ml aproximadamente, junto con un blanco que será agua destilada estos serán centrifugados por 5 min a 9000 rpm y puestos en celdas de vidrio para ser analizadas en el espectrofotómetro UV-VIS a partir de este momento se espera a que reposen las muestras por 20 minutos y se toma una nueva alícuota en ese momento se prende el sistema de recirculación de agua, las luces de xenón, el motor con la propela, el oxígeno y termómetro digital, posteriormente se tomarán muestras cada 15 minutos fueron analizadas con el espectrofotómetro hasta completar 5 horas.

Capítulo 4. Resultados y discusión

En este capítulo se presentan, analizan y discuten los resultados obtenidos de la implementación y desarrollo del diseño experimental mostrado en el capítulo 3 de esta tesis. El capítulo está dividido en tres etapas, la primera se enfoca en la síntesis de las ferritas de níquel dopadas, la segunda parte en la caracterización de las propiedades de los materiales sintetizados y la tercera, se enfoca en la determinación de la eficiencia de degradación de los materiales sintetizados. A continuación, se describen en detalle cada una de las etapas en las que ha sido dividida la tesis.

4.1. Etapa I. Optimización de la síntesis de ferritas de níquel

El proceso experimental inició con la determinación de las condiciones óptimas para la síntesis de la ferrita de níquel, para ello, se mezclaron y molieron relaciones estequiométricas de óxidos precursores para obtener la ferrita de níquel, tal como se describió en el capítulo 3 de esta tesis. Una macrofoto donde se aprecian los polvos molidos se muestra en la Figura 4.1.a y b.

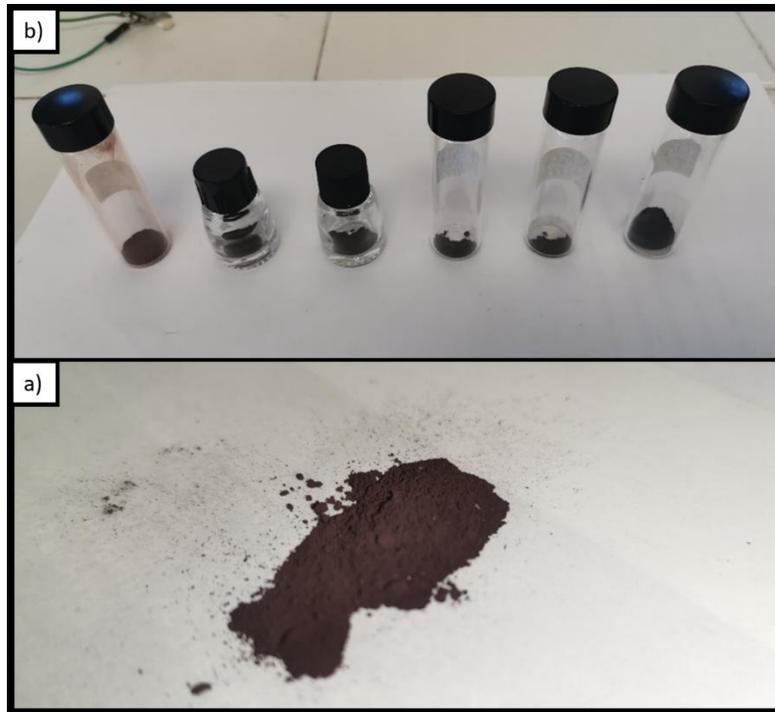


Figura 4.1 a) Polvos tratados térmicamente a partir de mezclas de óxidos para obtener NiFe_2O_4 . b) Macrofotos de los polvos molidos.

Para confirmar la síntesis de la ferrita de níquel con estructura espinela, se realizó un análisis mediante difracción de RX de los polvos molidos y tratados térmicamente a temperaturas desde $500\text{ }^\circ\text{C}$ hasta $800\text{ }^\circ\text{C}$ y así determinar la estructura cristalina de los polvos sintetizados y poder asegurar la síntesis de la fase deseada, en el caso de análisis, la ferrita de níquel. Se muestran en la Figura 4.2 los difractogramas de los polvos sintetizados en función de la temperatura.

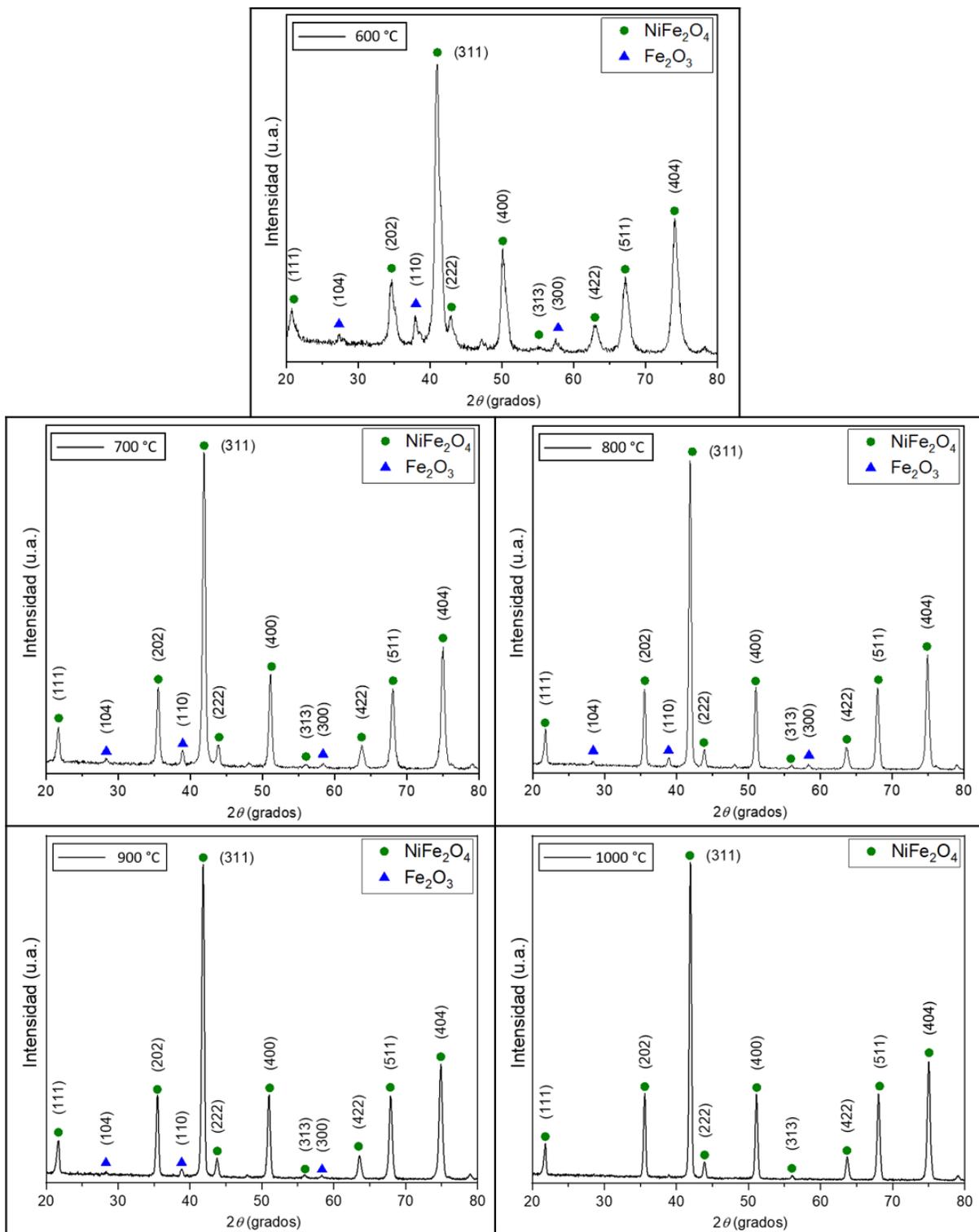


Figura 4.2 Difractogramas de RX de los polvos molidos y tratados térmicamente a diferentes temperaturas a partir de mezclas de óxidos para obtener NiFe_2O_4 : a) 600 °C, b) 700 °C, c) 800 °C, d) 900 °C, e) 1000 °C.

Tal como se observa en la Figura 4.2, en todos los difractogramas se puede distinguir la presencia de la fase principal y objeto de estudio, la ferrita de níquel con fórmula NiFe_2O_4 . Adicionalmente se distinguen los picos de una segunda fase, la cual se identificó con ayuda de patrones de difracción como el compuesto de hematita con la fórmula Fe_2O_3 , particularmente en las muestras a temperatura de $600\text{ }^\circ\text{C}$ con picos de muy poca intensidad en comparación con los más visibles de la fase predominante. Se aprecia que conforme aumenta la temperatura, los picos correspondientes a la fase de hematita disminuyen su intensidad, de tal forma que a partir de los $900\text{ }^\circ\text{C}$ son poco perceptibles, demostrando que la fase de hematita reaccionó en su totalidad para la formación de la ferrita de níquel. Por otro lado, la fase predominante en todas las muestras es la NiFe_2O_4 , la cual a partir de una temperatura de $600\text{ }^\circ\text{C}$ se forma, lo cual se observa porque se distinguen los picos representativos de dicha estructura, con una intensidad elevada pero la anchura de pueden ocultar picos de menor intensidad a partir de la muestra de $700\text{ }^\circ\text{C}$ se nota como la anchura de los picos disminuye mostrando que no existen picos secundarios mostrando la fase completamente definida de NiFe_2O_4 . La intensidad relativa de los picos que se presentan en los difractogramas es una medida cualitativa de la proporción de las fases, motivo por el cual, la intensidad de los picos que correspondientes a la ferrita de níquel incrementan con la temperatura, indicando cualitativamente que al incrementar la temperatura incrementa el porcentaje de síntesis de la ferrita de níquel, concluyendo que a $1000\text{ }^\circ\text{C}$ es la única fase presente, logrando el objetivo de la síntesis. Respecto a la anchura de los picos de difracción, es un parámetro que se relacionan con el tamaño de cristalito, el cual incrementa con la temperatura de tratamiento, lo cual se observa ya que los picos disminuyen su anchura con el tratamiento térmico.

Para cuantificar los análisis realizados en los difractogramas, se realizó un refinamiento mediante el método Rietveld, cuyos resultados se muestran en la Figura 4.3 y la Tabla 4.1, el cual permitió confirmar y cuantificar los porcentajes de cada una de las fases presentes, para cada condición de tratamiento térmico.

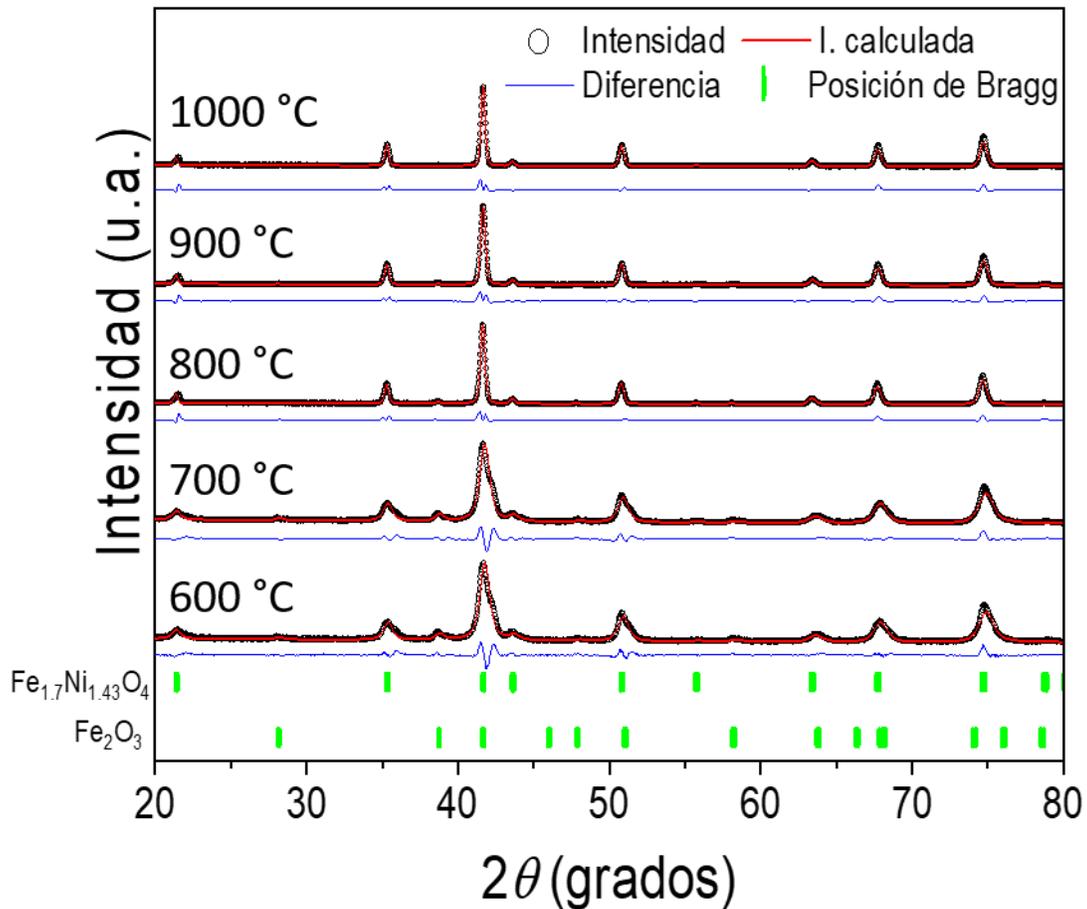


Figura 4.3 Refinamiento mediante Rietveld de los difractogramas de los polvos molidos y tratados térmicamente a diferentes temperaturas, a partir de mezclas de óxidos para obtención de ferrita de níquel.

Tal como se puede observar en la Figuras 4.3, en todas las muestras se confirma la presencia de los picos característicos de NiFe_2O_4 ($Fd-3m$, COD 96-591-0065). Los parámetros de red, cuantificación de fases y el tamaño de cristal (D) obtenidos del refinamiento Rietveld, se presentan en la Tabla 4.1. Adicionalmente, se observa en los difractogramas mostrados en la figura 4.2, que para las muestras tratadas a temperaturas inferiores a 1000 °C la presencia de picos característicos de la fase Fe_2O_3 ($R-3c$, COD 96-210-1168) lo cual se atribuye a una reacción incompleta, debido a que la energía aportada por el tratamiento térmico no es suficiente para llevar a cabo la completa reacción entre los precursores. Cuando se incrementa la temperatura de tratamiento, se observa una disminución en la intensidad del pico principal de Fe_2O_3 ,

ubicado en $\sim 38.04^\circ$ en 2θ , coincidiendo con una disminución en la cuantificación de esta fase en el refinamiento, lo cual indica que cuanto más energía es proporcionada el precursor completa su reacción obteniendo NiFe_2O_4 sin la presencia de fases secundarias cuando se trata térmicamente a 1000°C . En la tabla 4.1, se observa un incremento en los parámetros de red y en el tamaño de cristalito de la NiFe_2O_4 cuando se incrementa la temperatura de tratamiento térmico, lo cual es lógico especialmente cuando se hace referencia al tamaño de cristalito, pues se tratan de procesos difusivos activados térmicamente. Los parámetros de red calculados coinciden con los reportados en la literatura para la NiFe_2O_4 obtenida por distintos métodos de síntesis (Majid, y otros, 2021). Las ferritas tipo espinela tienen una fórmula general MFe_2O_4 donde M representa un catión metálico divalente (Cu^{2+} , Ni^{2+} o Mg^{2+}). Se pueden determinar tres tipos de estructura tipo espinela, las cuales dependen de la posición que ocupe el catión divalente M; (i) espinela normal: donde todos los cationes de M se ubican en posiciones tetraédricas, (ii) espinela inversa: donde todos los cationes de M se ubican en posiciones octaédricas y (iii) espinela mixta, donde M ocupa parcialmente tanto posiciones tetraédricas como octaédricas (Granone, Dillert, Heitjans, & Bahnemann, 2019). Se ha demostrado que las propiedades magnéticas, eléctricas, ópticas y catalíticas están fuertemente influenciadas por la distribución catiónica (Pottker, Ono, Cobos, & Hernando, 2018). La distribución catiónica depende de factores como la preferencia de los cationes por una determinada coordinación, proceso de síntesis y tratamiento térmico (Vara Prasad, Ramesh, & Srinivas, 2018). En el caso de la NiFe_2O_4 , los cationes de Ni^{2+} tienen preferencia para ocupar sitios tetraédricos, produciendo una espinela inversa. Sin embargo, como se ha mencionado anteriormente, las condiciones y método de síntesis pueden influenciar la distribución de estos cationes. Por lo cual la fase identificada $\text{Fe}_{1.7}\text{Ni}_{1.43}\text{O}_4$ indica que en los materiales sintetizados y tratados térmicamente a distintas temperaturas el Ni^{2+} se encuentra distribuido en ambos sitios (tetraédricos y octaédricos) obteniendo una espinela mixta. De igual manera se puede atribuir la distribución catiónica a la presencia de Fe_2O_3 sin reaccionar, por lo cual al formarse la NiFe_2O_4 se tiene una deficiencia de cationes de Fe^{3+} originando que el Ni^{2+} pueda distribuirse en ambos

sitios. Adicionalmente, la distribución catiónica modifica los parámetros de red en estos materiales, ya que el radio iónico del catión depende en gran medida de la coordinación con la que se encuentre trabajando (Shannon, 1976). El crecimiento del tamaño de cristalito calculado para las muestras de NiFe₂O₄ es consecuencia a que cuando se incrementa la temperatura esta promueve el crecimiento de cristal, así como el grado de cristalinidad, debido a la mayor cantidad de energía aportada promoviendo la difusión de los cationes (Pottker, Ono, Cobos, & Hernando, 2018).

Tabla 4.1 Cuantificación de fases (%), parámetros de red y tamaño de cristal (D) de los polvos de NiFe₂O₄ tratadas térmicamente a distintas temperaturas por 2 h.

T (°C)	Fase, (% peso)	Parámetros de red (Å)			D (nm)
		a	B	c	
600	NiFe ₂ O ₄ , 88.173 Fe ₂ O ₃ , 11.826± 0.842	8.323± 0.001	b=a	c=a	21.1377± 0.2973
		5.009± 0.003	b=a	13.744± 0.011	23.2429± 1.2212
700	NiFe ₂ O ₄ , 91.555 Fe ₂ O ₃ , 12.046± 1.027	8.325± 0.001	b=a	c=a	21.0701± 0.2132
		5.006± 0.004	b=a	13.745± 0.012	28.2695± 6.2065
800	NiFe ₂ O ₄ , 96.451 Fe ₂ O ₃ , 3.548± 0.194	8.347± 0.001	b=a	c=a	91.8289± 1.2974
		5.0437± 0.001	b=a	13.747± 0.005	67.3182± 7.5805
900	NiFe ₂ O ₄ , 97.956 Fe ₂ O ₃ , 2.043±0.130	8.3426± 0.001	b=a	c=a	97.8537± 2.3556
		5.0429± 0.001	b=a	13.7441± 0.007	86.3946± 6.7114
1000	NiFe ₂ O ₄ , 100	8.3427± 0.001	b=a	c=a	151.7765± 5.0681

Los resultados obtenidos mediante DRX confirman la síntesis exitosa de ferrita de níquel pura, sin la presencia de óxidos precursores ni fases secundarias, mediante

molienda de alta energía durante 5 h y un posterior tratamiento térmico a 1000 °C durante 2 h.

Con la finalidad de confirmar los resultados obtenidos mediante DRX, que es sabido que tienen un límite de detección alrededor del 6 % en peso, se analizó el comportamiento magnético de los polvos sintetizados, técnica que es muy sensible a la presencia de materiales con comportamiento ferromagnético. Se presenta en la Figura 4.4 los ciclos de histéresis magnéticos de los polvos sintetizados.

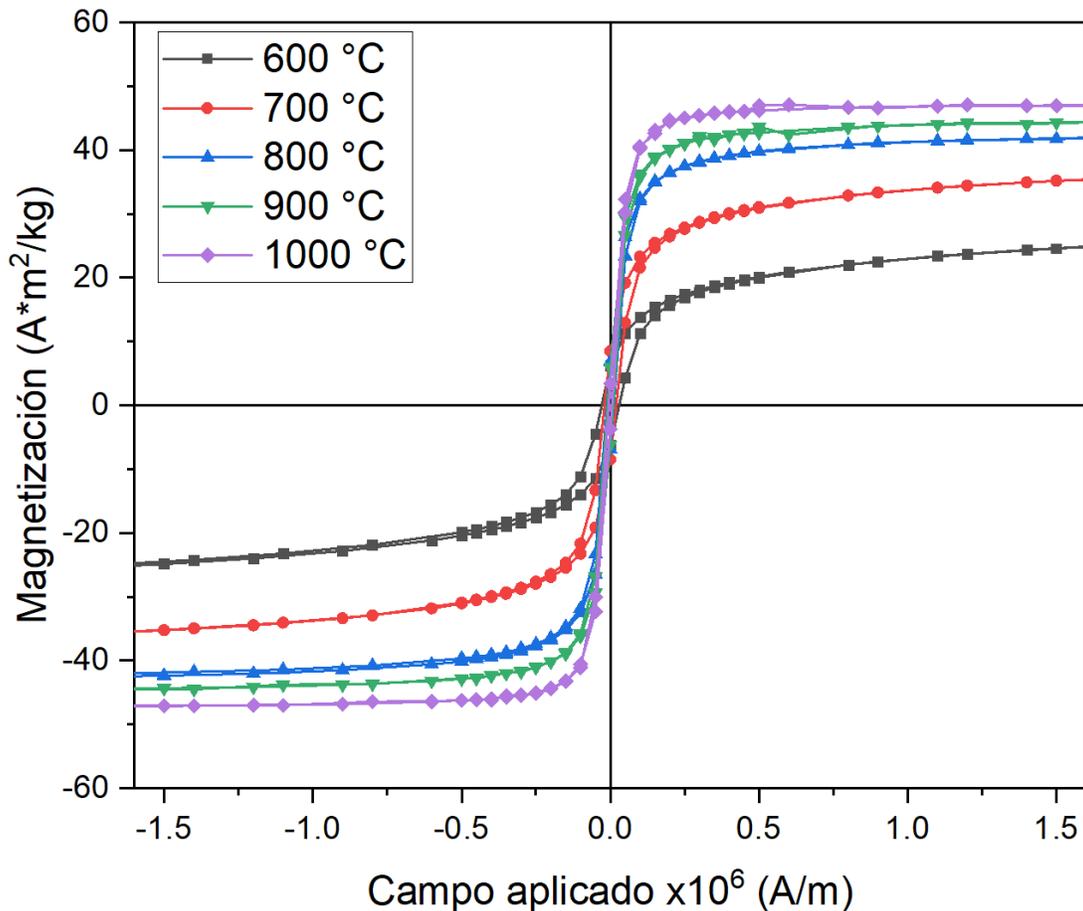


Figura 4.4 Ciclos de histéresis magnética de los polvos molidos y tratados térmicamente a diferentes temperaturas, a partir de mezclas de óxidos para obtener NiFe₂O₄.

En la figura 4.4 visualmente se aprecia como el comportamiento ferromagnético típico de las ferritas cúbicas se hace presente en todas las muestras, observando un material ferromagnético blando, caracterizado por una baja coercitividad y baja remanencia

magnética lo cual se asocia a la mezcla de las fases presentes, hematita, óxido de níquel y ferrita de níquel. La saturación magnética mostrada en las figuras podemos ver la fases de hematita, ferrita y óxido de níquel interaccionan entre si anulando momentos magnéticos provocando una disminución de la saturación magnética en la muestra a 600 °C a medida que la temperatura aumenta, y la fase de hematita reacciona con el óxido de níquel para formar la ferrita de níquel, la saturación magnética comienza aumentar justificando la estructura equilibrada con un dominios magnéticos más definidos aumentando la saturación mostrada en la tabla 4.2 a 1000 °C. Para todos los casos, los resultados muestran que a baja temperatura el comportamiento magnético es de una mezcla de óxidos, el cual se modifica al incrementar la temperatura, debido a la formación de la ferrita de níquel sin fases secundarias, la cual muestra su comportamiento típico de ferrita ferromagnética suave, con una magnetización de saturación alrededor de 47 A·m² /kg.

Tabla 4.2 Magnetización de saturación (Ms), magnetización de remanente (Mr) y campo coercitivo (Hc) de las muestras de NiFe₂O₄ tratadas térmicamente a distintas temperaturas por 2 h.

Temperatura de tratamiento (°C)	M _s (A·m ² /kg)	M _r (A·m ² /kg)	H _c x10 ³ (A/m)
600	27.57	6.27	22.95
700	38.85	8.5	15.34
800	42.60	6.85	8.69
900	44.46	6.15	7.11
1000	47.14	3.69	15.80

Finalmente, para completar la caracterización, y específicamente para asegurar que los materiales se activan con radiación emitida por el sol, se determinó mediante espectroscopia de reflectancia difusa el valor de energía de banda prohibida.

En la figura 4.5 se muestran espectros de la longitud de onda versus la reflectancia, a diferentes escalas, observando la figura 4.5.a se aprecia que existe un cambio de pendientes, lo cual es debido a las interacciones de los electrones a determinada

longitud de onda. Los espectros pueden ser analizados mediante la cálculos de las ecuaciones de Kubelka-Munk y Kubelka-Munk modificada, para poder determinar los valores de energía de la banda prohibida, muy importante para aplicaciones fotocatalíticas, tal como se ha justificado a lo largo de esta tesis. Ambas ecuaciones parten de la relación que existe la reflectancia con la longitud de onda y la velocidad de la luz, de acuerdo a las expresiones:

$$FKM = \alpha = \frac{(1-R_{00})}{2R_{00}} \quad (\text{ec. 3.3})$$

$$(\alpha h\nu) = k(h\nu - E_g)^{n/2} \quad (\text{ec. 3.4})$$

Adicionalmente es posible observar en la figura 4.5 que los cambios de pendiente de las curvas de reflectancia se encuentran entre los 700 y 800 nm, mostrando que se encuentran del rango de luz visible, específicamente se encuentran entre los tonos de luz roja, además de esto, las reacciones de la radiación en la longitud de onda mayor a 740 nm que, a pesar de encontrarse fuera del espectro de luz visible, éste tiene interacciones con la radiación ultravioleta, propias del sol, mostrando que la ferrita de níquel sintetizada tiene la capacidad de interactuar como un material semiconductor frente a las longitudes de onda emitidas por el sol, o luz artificial como focos de xenón.

En la figura 4.6 se determinó, a partir de la función de Kubelka-Munk la E_g . En esta misma figura, donde se amplía la zona de interés, se observa claramente el cambio de pendiente de diferentes materiales sinterizados a diferentes temperaturas; A primera instancia, un cambio de pendiente muy elevado demostraría una interacción de los electrones sobre la banda de valencia y la banda de conducción, aunque no se tiene la certeza de saber el valor de electronvoltios necesarios para la banda prohibida podemos asegurar de que existe un material semiconductor. En la figura 4.7 se presenta la función Kubelka-Munk modificada (FKMM) la cual a partir de la pendiente positiva formada, se trazan líneas y se mostrará de forma gráfica los eV necesarios para la transferencia de electrones de la banda de valencia y conducción, lo que se conoce como energía de la banda prohibida o Band-gap (E_g), el óxido de zinc presenta capacidades fotocatalíticas debido a que la banda prohibida es menor a 4.1 eV,

sabiendo que entre mayor sea este valor entrará dentro de un rango longitud de onda específico. Las interacciones que tiene el níquel y zinc en la ferrita aseguran que esta tenga propiedades fotocatalíticas la temperatura es un parte aguas en la incorporación de estos metales en la ferrita, induciendo propiedades ferromagnéticas y fotocatalíticas. En la figura 4.7 se muestra como la ferritas sinterizadas a menor temperatura tienen un valor menor de la FKMM a diferencia de la sinterizada a 1000 °C (1273 K), atribuido a la mezcla de fases presente a esta temperatura. De la misma forma se plantea que los precursores usados no reaccionaron por debajo de la temperatura de 1000 °C interaccionan con la ferrita formada, provocando una mayor energía (eV) para el salto de los electrones entre las bandas de valencia y conducción. En la tabla 4.3 se presentan los valores calculados de manera gráfica a partir de la figura 4.8 donde se muestran líneas sobre la pendiente indicando los valores de banda de energía prohibida sobre la grafica, determinados a partir de las pendientes de la FKMM, reiterando que el valor menor de banda prohibida se encuentra en la ferrita pura, sin fases secundarias, conforme las fases secundarias aumentan la interferencias entre la incidencias de las diferentes longitudes de onde del material provocando un aumento de la banda prohibida.

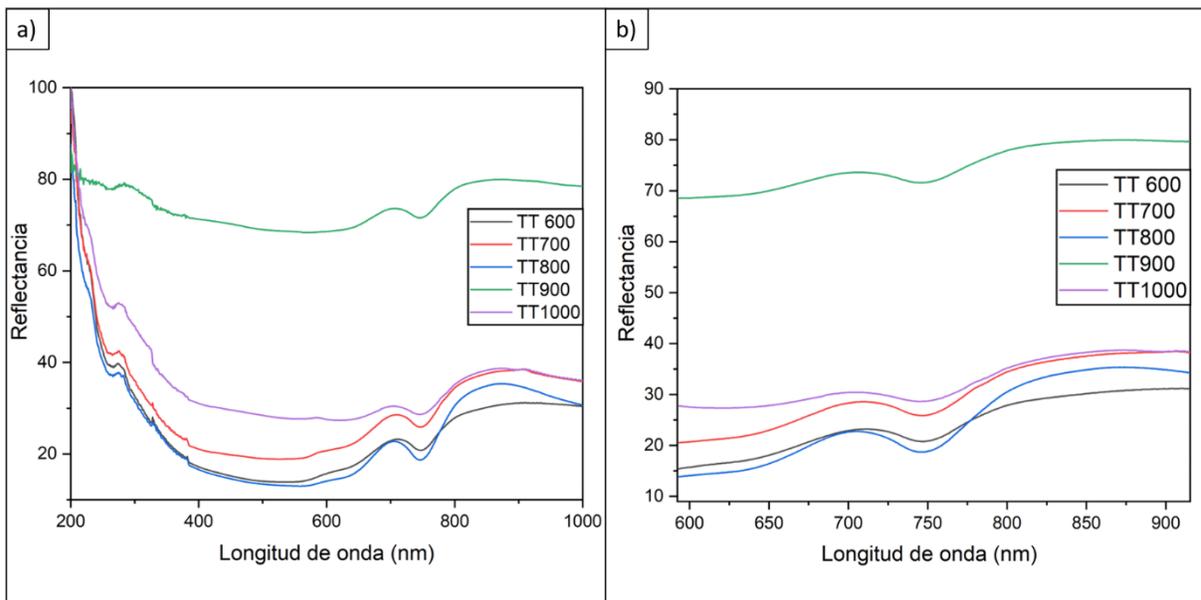


Figura 4.5 a) Espectro de reflectancia difusa (reflectancia versus longitud de onda) de los polvos molidos y tratados térmicamente a diferentes temperaturas, a partir de

mezclas de óxidos para obtener NiFe_2O_4 . b) Espectro de reflectancia difusa magnificado en la longitud de onda de 600-900 nm (reflectancia versus longitud de onda) de los polvos molidos y tratados térmicamente a diferentes temperaturas, a partir de mezclas de óxidos para obtener NiFe_2O_4 .

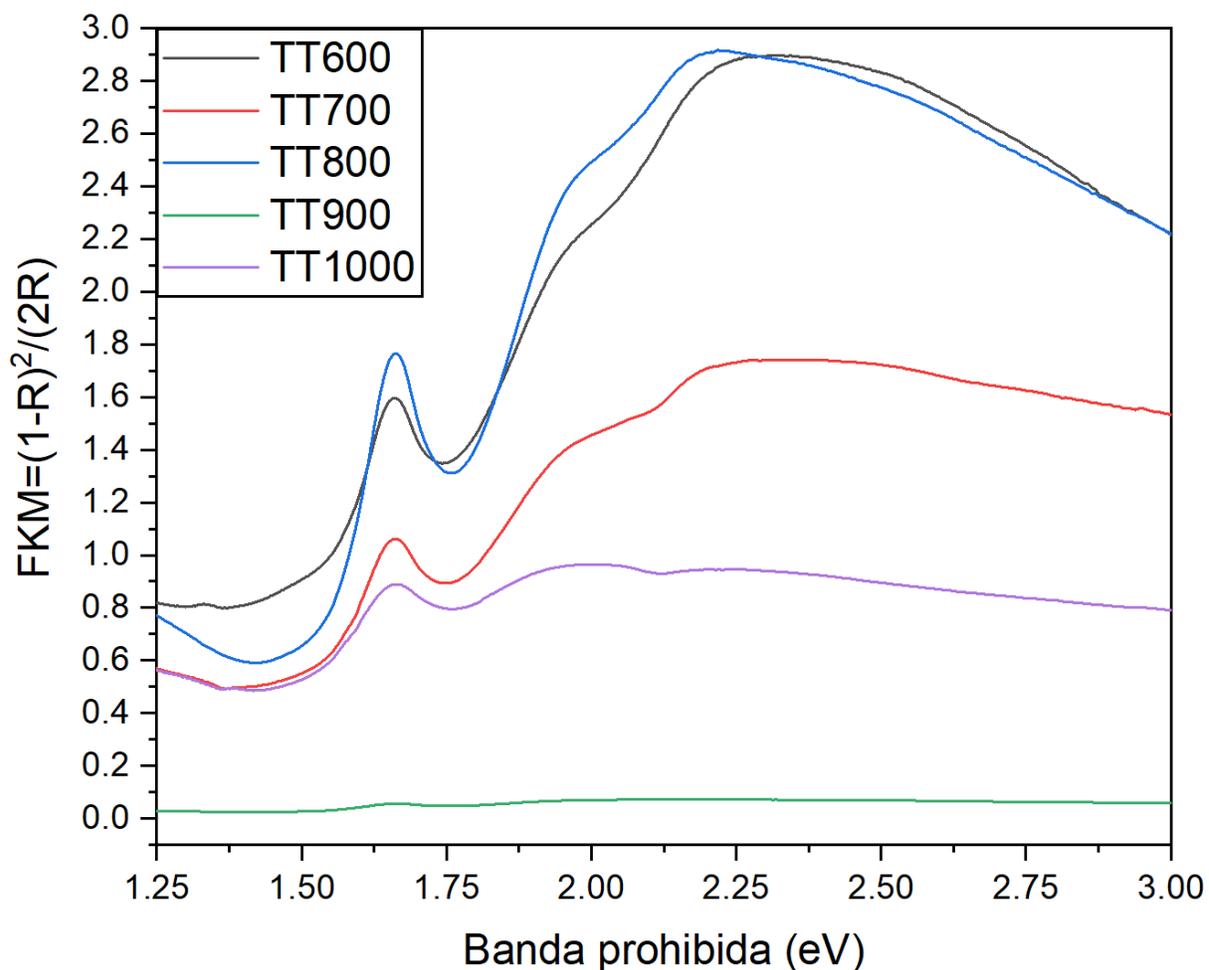


Figura 4.6 Función de Kubelka-Munk de los polvos molidos y tratados térmicamente a diferentes temperaturas, a partir de mezclas de óxidos para obtener NiFe_2O_4 .

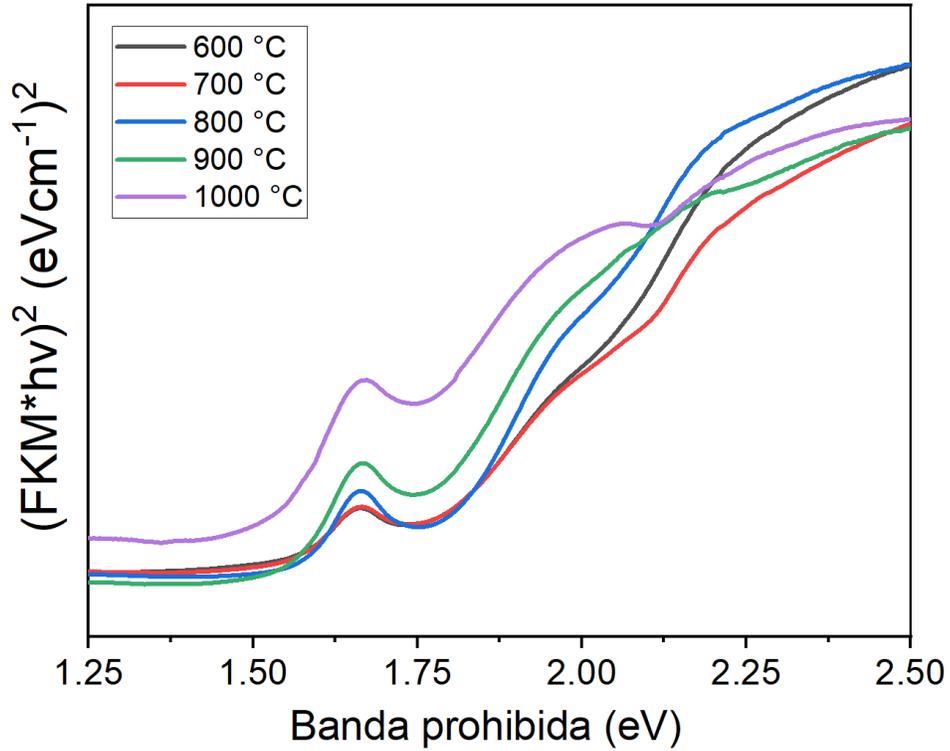


Figura 4.7 Determinación de energía de banda prohibida (E_g) a partir de la función de Kubelka-Munk modificada de los polvos molidos y tratados térmicamente a diferentes temperaturas, a partir de mezclas de óxidos para obtener NiFe_2O_4 .

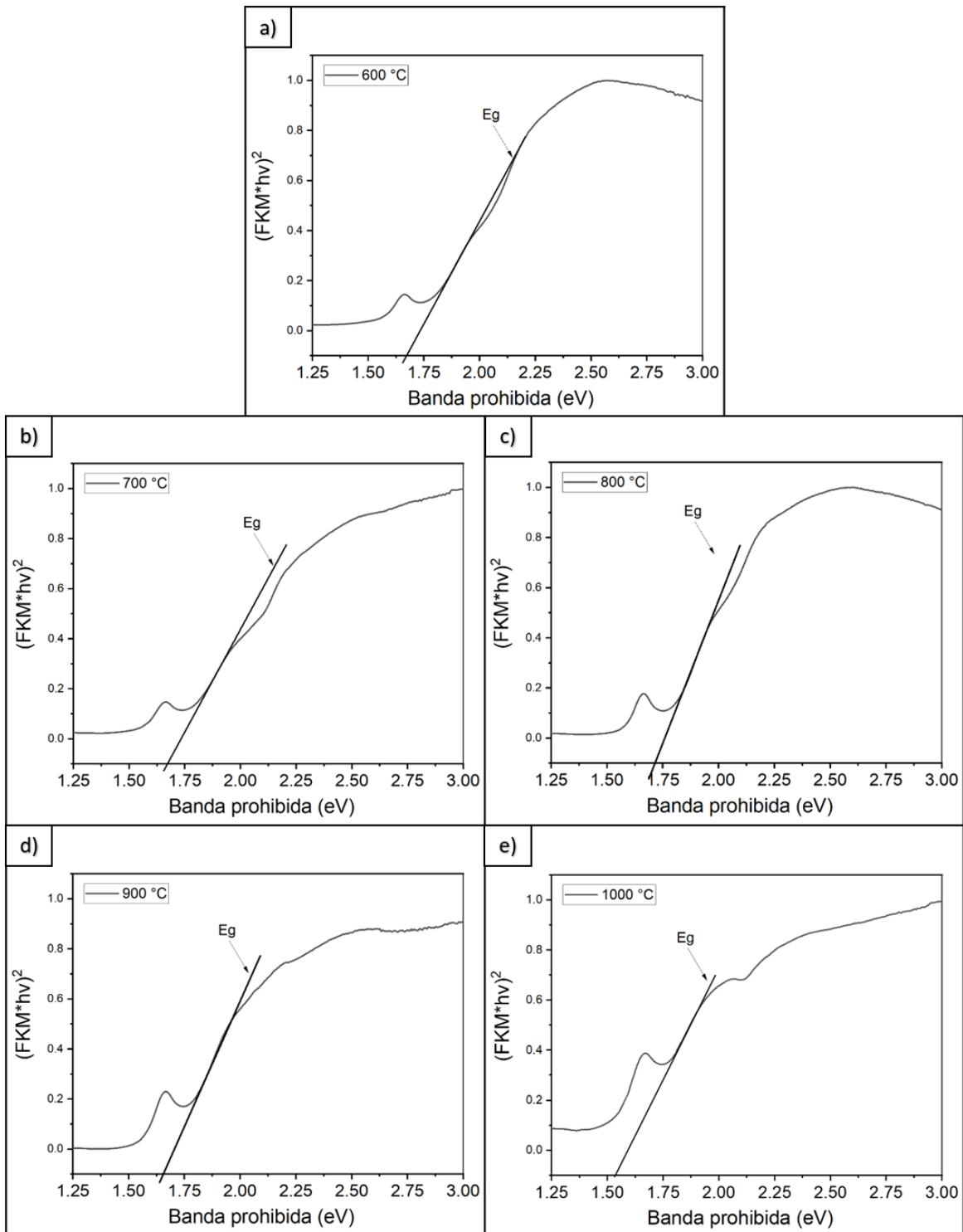


Figura 4.8 Determinación de energía de banda prohibida (E_g) por método gráfico a partir de la función de Kubelka-Munk modificada de los polvos molidos y tratados térmicamente a diferentes temperaturas, a partir de mezclas de óxidos para obtener NiFe_2O_4 .

Tabla 4.3 Valores de energía de banda prohibida (E_g) en función de la temperatura de tratamiento térmico.

Temperatura de tratamiento (°C)	Banda prohibida(eV)
600	1.67
700	1.67
800	1.71
900	1.65
1000	1.53

A partir de todos los resultados tabulados en la tabla 4.3 podemos afirmar la formación de la ferrita de níquel mostrando un valor de la banda prohibida menor conforme la temperatura aumenta asegurándonos que el material contiene capacidades fotocatalíticas, principalmente atribuidas a las interacciones de electrones con libres formados de la aplicación de una longitud de onda en específico rango encontrado en el límite de la luz visible y ultravioleta.

4.2. Etapa II. Obtención y caracterización de ferritas de níquel dopadas con zinc.

Una vez establecidas las condiciones óptimas para la síntesis de la ferrita de níquel sin dopar (NiFe_2O_4), las cuales fueron molienda de alta energía durante 5 h y posterior tratamiento térmico a 1000 °C (1273 K) durante 2 h, se aplicaron estas mismas condiciones para la síntesis de las ferritas dopadas con Zn^{2+} . Se muestran en la figura 4.9 una macrofoto de los polvos sintetizados, donde se observa un color rojizo oscuro típico de las ferritas de níquel.

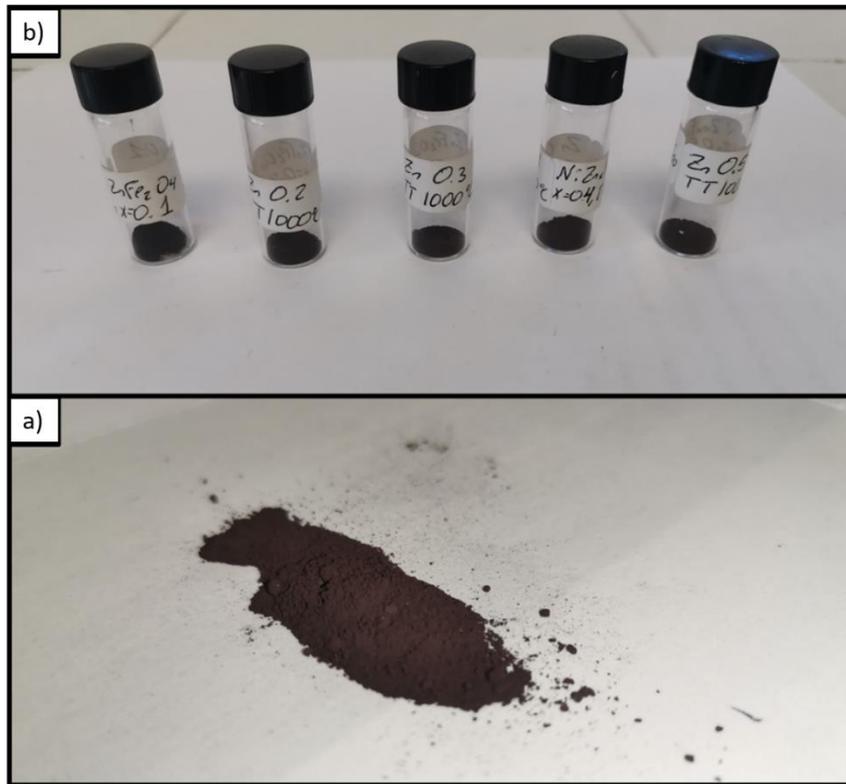


Figura 4.9 Macrofotos de polvos molidos y tratados térmicamente sintetizados a partir de mezclas molidas de óxidos precursores, tratadas térmicamente, para obtener $Ni_{1-x}Zn_xFe_2O_4$, ($0 \leq x \leq 0.5$, $\Delta x=0.1$).

Para confirmar la síntesis de las ferritas objeto de estudio, se analizaron los polvos sintetizados mediante difracción de RX, se muestran en la Figura 4.10 los difractogramas de RX obtenidos de los polvos molidos obtenidos de la mezcla de óxidos precursores para obtener ferrita con la siguiente fórmula general, $Ni_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ con x desde 0 hasta 0.5 mol, a través de los cuales es posible conocer la estructura cristalina de los polvos obtenidos. Tal como se observa en los difractogramas, los picos de difracción característicos de la ferrita de níquel sin dopaje no se ven alterados y se observan para todas las composiciones, confirman la formación de la ferrita con estructura espinela, pero conforme se aumenta el dopaje de zinc se puede ver como algunos de estos picos disminuyen de intensidad y se desplaza ligeramente respecto a su posición inicial, atribuido a la sustitución en la estructura de cationes de níquel por cationes de zinc. Este fenómeno se observa de una manera más obvia en el pico principal con mayor intensidad, particularmente el que corresponde al plano con el

índice de Miller (3 1 3) esto es debido a la naturaleza del zinc si se aumentara aún más el dopaje de la estructura se podría observar cómo algunos de estos picos se desplazarían, afirmando la presencia de zinc en la celda unitaria y picos característicos de níquel cambiando el ángulo de difracción. Las reglas de Hume-Rothery mencionan que para que un elemento pueda sustituir a otro en una estructura cristalina estos deben de tener radios similares y una valencia igual esto se cumple perfectamente con los cationes de níquel y zinc tiene valencia 2+ de la misma forma el radio atómico del níquel es de 1.24 Å y 1.38 Å para el zinc valores muy cercanos que aseguran la sustitución en la estructura cristalina ocupando 1/8 de las posiciones tetraédricas mostrado en la figura 4.11. Los difractogramas sólo presentan cambios inapreciables entre sí, lo que apunta a la alteración de la estructura cristalina por efectos como la sustitución del níquel ya que conserva su estructura principal que es la ferrita de níquel.

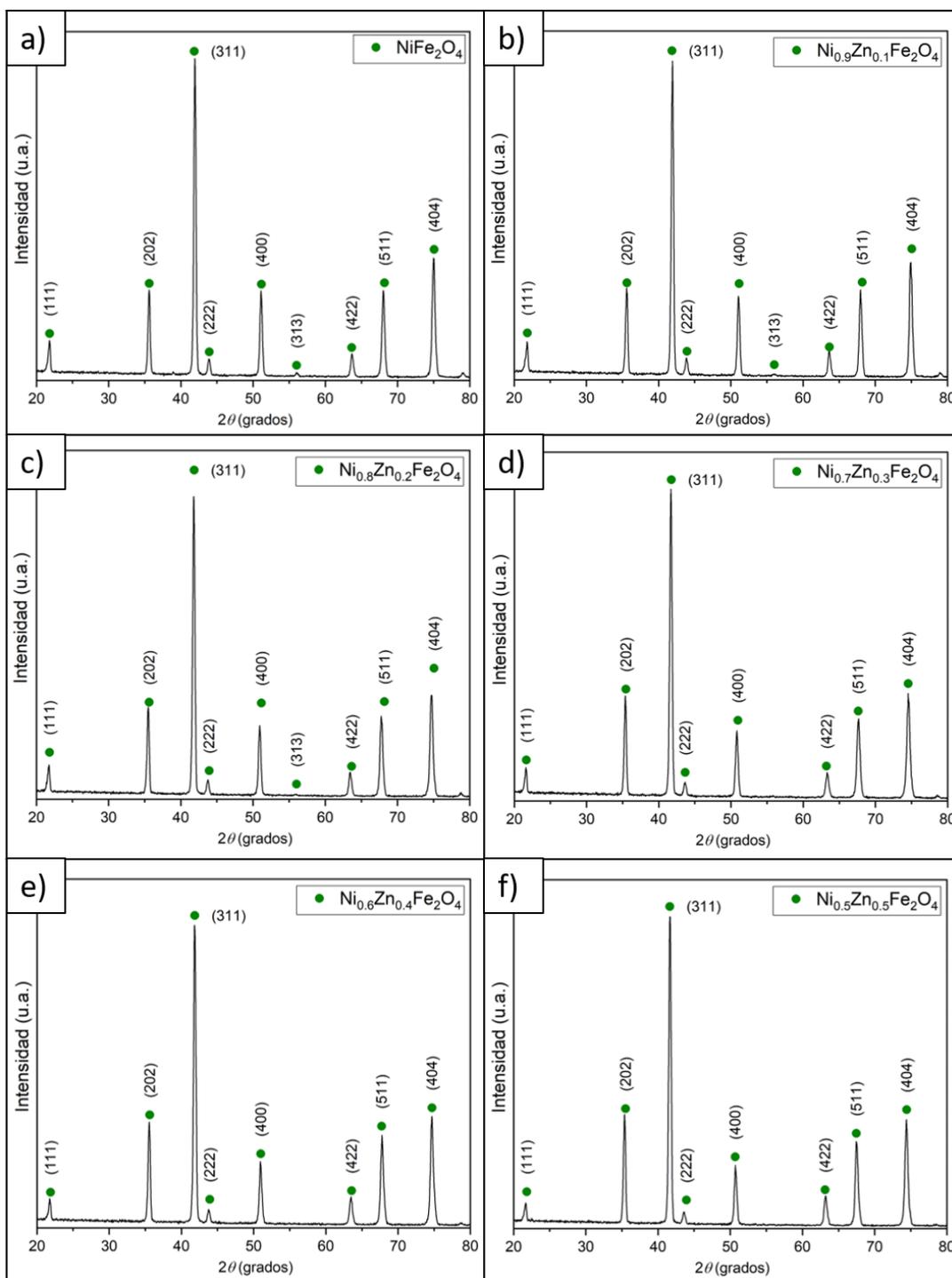


Figura 4.10 Difractogramas de polvos molidos y tratados térmicamente sintetizados a partir de mezclas molidas de óxidos precursores, tratadas térmicamente, para obtener $\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$, ($0 \leq x \leq 0.5$, $\Delta x = 0.1$).

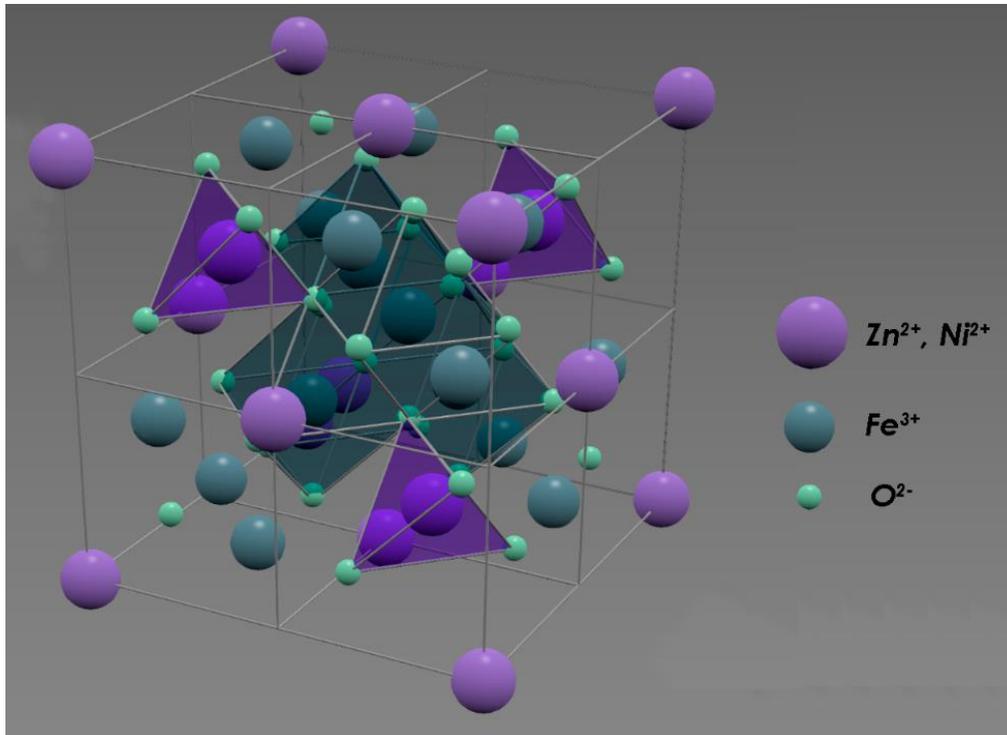


Figura 4.11 Efecto de la presencia de Zn²⁺ sobre la estructura cristalina.

Una vez confirmada la síntesis de los materiales, y con el fin de caracterizar el comportamiento magnético de los polvos sintetizados, se determinaron los ciclos de histéresis magnética de cada uno de ellos, los resultados se muestran en la figura 4.12.

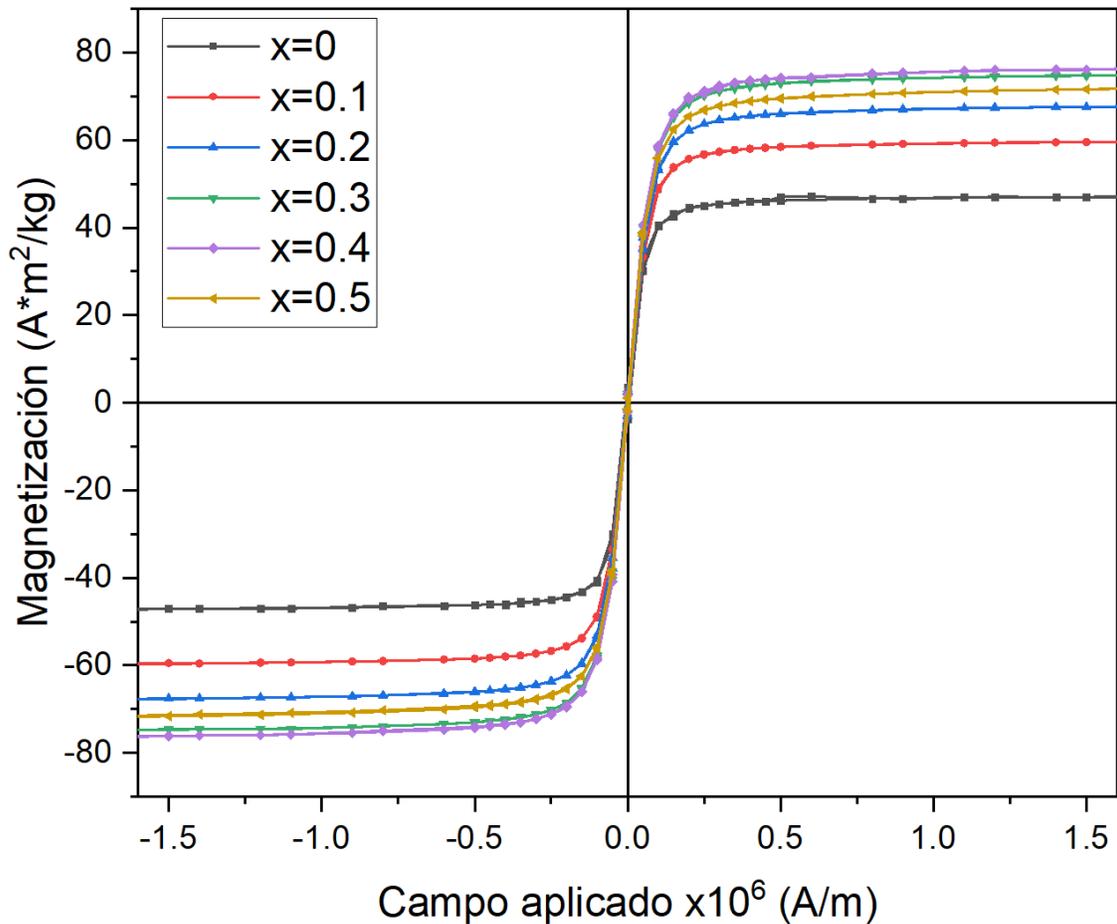


Figura 4.12 Ciclos de histéresis magnética de polvos molidos y tratados térmicamente sintetizados a partir de mezclas molidas de óxidos precursores, tratadas térmicamente, para obtener $\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$, ($0 \leq x \leq 0.5$, $\Delta x=0.1$).

Tabla 4.4 Magnetización de saturación (M_s), magnetización de remanente (M_r) y campo coercitivo (H_c) de las muestras de $\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$, ($0 \leq x \leq 0.5$, $\Delta x=0.1$).

Contenido de Zn	M_s ($\text{A} \cdot \text{m}^2/\text{kg}$)	M_r ($\text{A} \cdot \text{m}^2/\text{kg}$)	$H_c \times 10^3$ (A/m)
0	47.14	3.69	5.60
0.1	59.58	2.95	4.26
0.2	67.74	2.94	4.04
0.3	74.80	2.41	3.16
0.4	76.33	2.17	2.82
0.5	71.88	1.41	1.98

Tal como se observa en la figura 4.12, todos los polvos muestran comportamiento ferromagnético suave, debido a que tienen un bajo campo coercitivo. Adicionalmente es posible observar que todos los materiales presentan una saturación magnética que oscila entre valores de 47.14-76.33 A m²/kg lo que es usual en ferritas del tipo espinela mostrados en la tabla 4.4, de tal forma que bajo un campo magnético tiene la facilidad de atraerse por un imán. Adicionalmente, los valores de remanencia indican que al retirar el campo magnético este dejará de verse atraída por el imán dando la capacidad de liberar el material. En la figura 4.12 se puede apreciar como al dopar la ferrita de níquel con zinc, la saturación magnética del material comienza a aumentar hasta el valor de muestra 0.4, pero, a partir de la muestra 0.5 mol de Zn, baja la magnetización de saturación, debido a la interacción del zinc, ya que es un átomo diamagnético, ya que no posee electrones desapareados, lo que hace disminuir la saturación magnética conforme el porcentaje del dopante aumenta por encima de 0.4. Los resultados magnéticos aseguran que todos los polvos sintetizados se podrán recuperar magnéticamente mediante la aplicación de un campo externo, que era uno de los objetivos de esta tesis, sintetizar fotocatalizadores recuperables magnéticamente.

Con el fin de garantizar el comportamiento semiconductor de los materiales sintetizados bajo radiación solar y así lograr uno de los objetivos más importantes de esta tesis, se determinó el valor de energía de banda prohibida mediante espectroscopia de reflectancia difusa. Se presentan en la figura 4.13 las curvas de reflectancia obtenida. Los polvos analizados muestran que la longitud de onda donde se modifican las pendientes se encuentra dentro del rango de los 700 a 800 nm mostrando que las ferritas de níquel dopadas con zinc se encuentran dentro del espectro de luz visible en tonalidades rojas, a partir de los 740 nm se muestra las interacciones de luz ultravioleta lo que implica que el sol como fuente de energía tiene la capacidad de interactuar en ese rango donde las pendientes del espectro cambian. En la figura 4.12.b se hace una magnificación de los espectros mostrando de forma

más clara el cambio de pendiente representando una interacción de los electrones bajo una determinada longitud de onda. La figura 4.14 se nos muestra parte del proceso de determinación de la banda prohibida que parte de la función Kubelka-Munk donde se ve una pendiente más clara esto debido a la interacción de la luz en energía en eV que interactúa con la banda de conducción y promoviendo los electrones a la banda de valencia los cambios más importantes se muestran en la figura 4.14 donde vemos de forma gráfica las pendientes de cada una de las ferritas de níquel dopadas con zinc el proceso de sustitución afecta ligeramente conforme el dopante aumenta aumentando la energía (eV) determinada para la banda prohibida la influencia zinc en la muestra no representa un impacto significativo como se muestra en la tabla 4.5 se nota como el valor mayor de banda prohibida se encuentra en la muestra dopada con 0.3 de zinc con un valor de 1.64 eV pero este disminuye demostrando que el aumento de dopaje no es un determinante para el aumento de la banda prohibida.

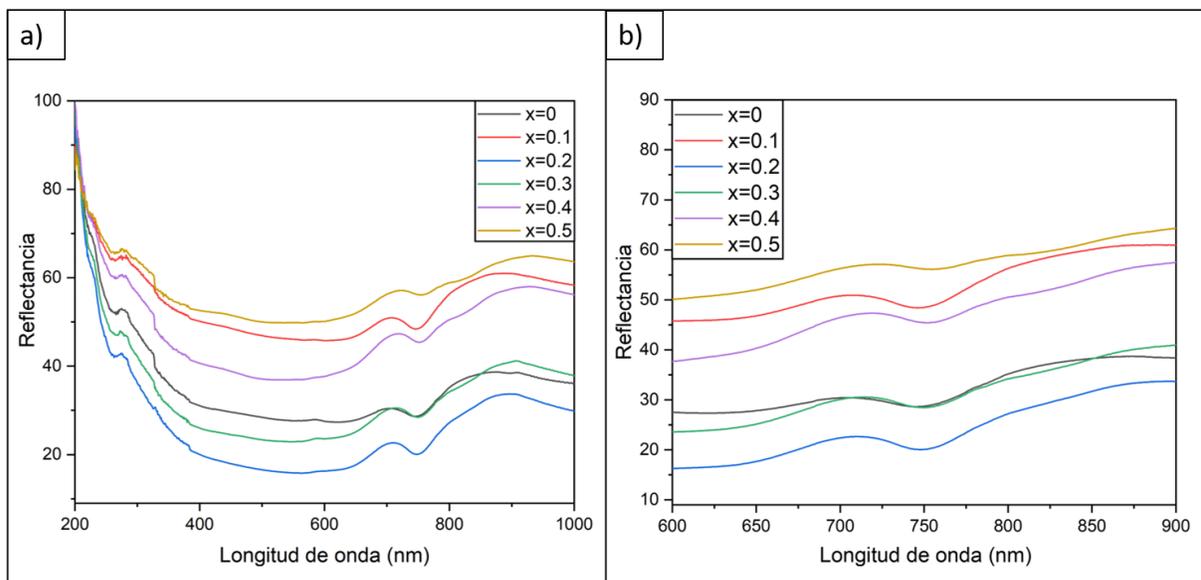


Figura 4.13 a) Espectro de reflectancia difusa (reflectancia versus longitud de onda) de $\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$, ($0 \leq x \leq 0.5$, $\Delta x=0.1$). b) Espectro de reflectancia difusa magnificado en la longitud de onda de 600-900 nm (reflectancia versus longitud de onda) de $\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$, ($0 \leq x \leq 0.5$, $\Delta x=0.1$).

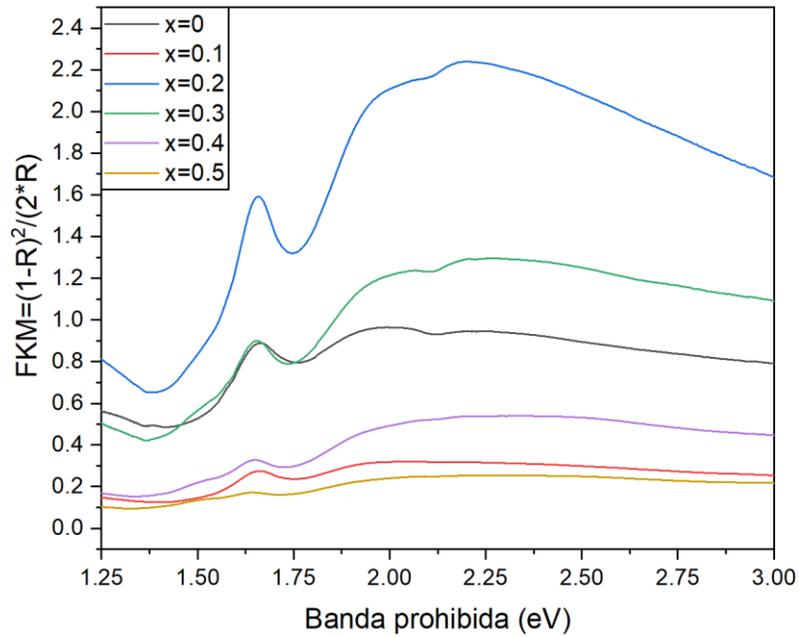


Figura 4.14 Función de Kubelka-Munk de los polvos molidos y tratados térmicamente a diferentes temperaturas, a partir de mezclas de óxidos para obtener NiFe_2O_4 .

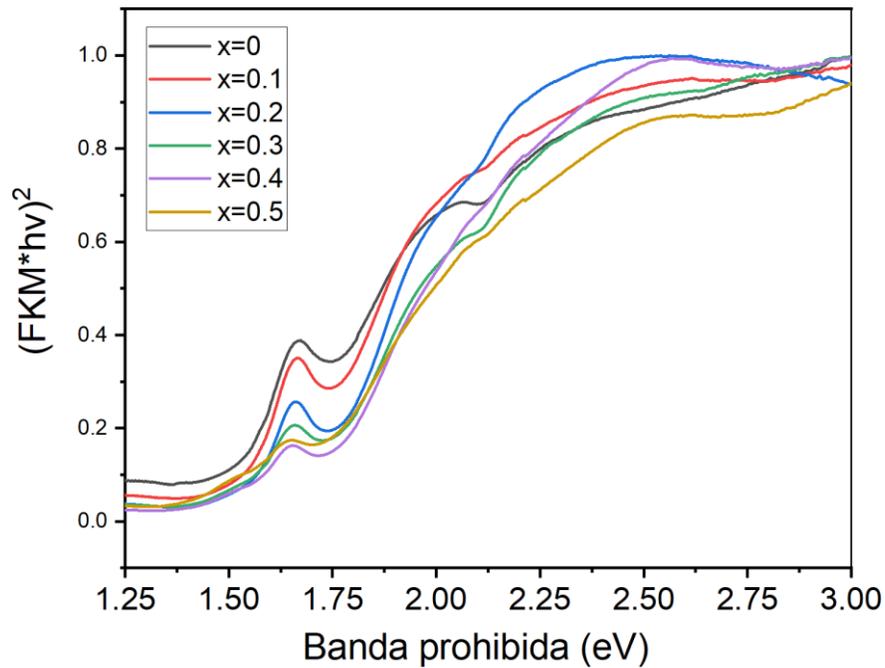


Figura 4.15 Determinación de energía de banda prohibida (E_g) a partir de la función de Kubelka-Munk modificada de los polvos molidos y tratados térmicamente a diferentes temperaturas, a partir de mezclas de óxidos para obtener NiFe_2O_4 .

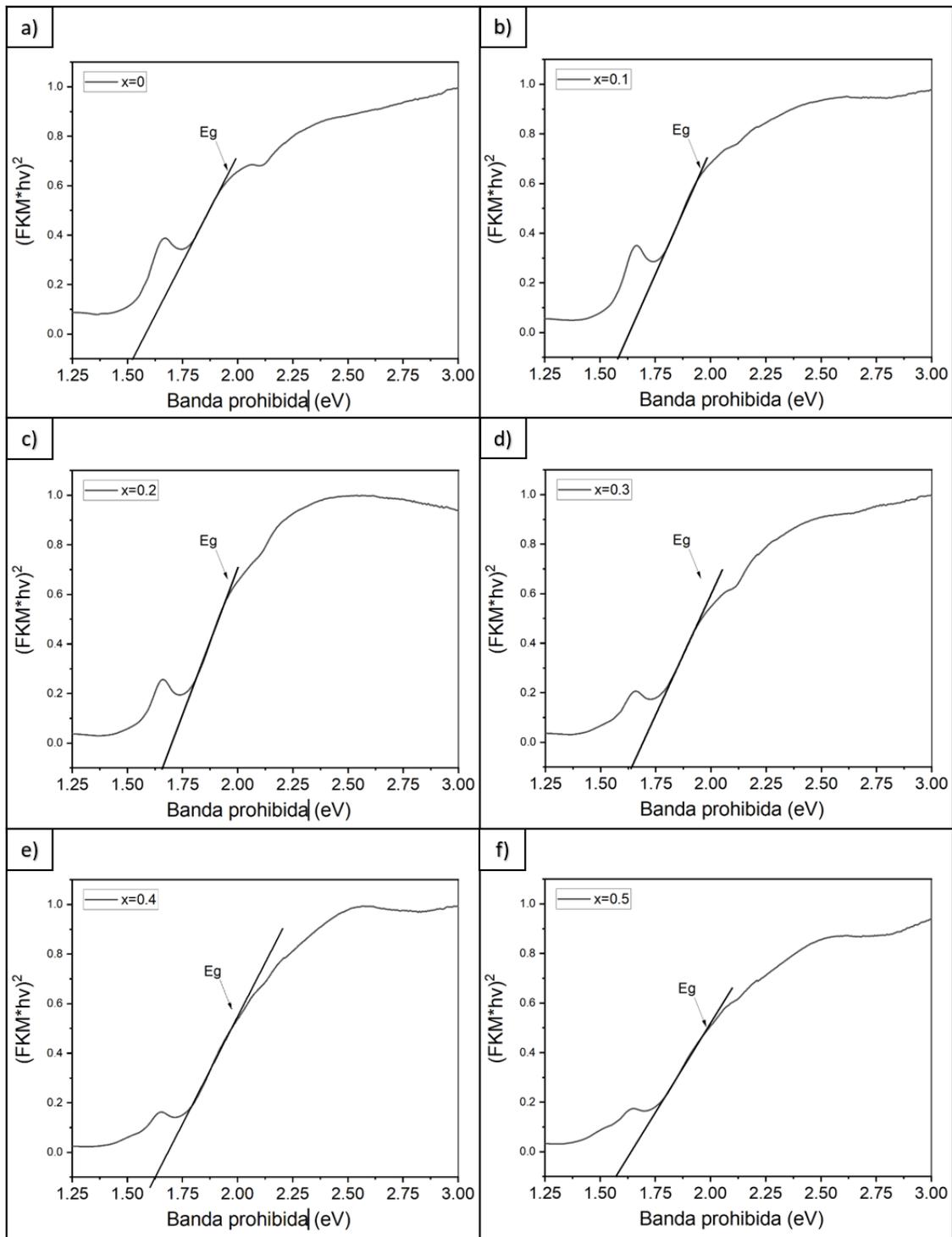


Figura 4.16 Determinación de energía de banda prohibida (E_g) por el método gráfico a partir de la función de Kubelka-Munk modificada de los polvos molidos y tratados térmicamente a diferentes temperaturas, a partir de mezclas de óxidos para obtener $NiFe_2O_4$.

Tabla 4.5 Valores de energía de banda prohibida (E_g) en función del nivel de dopaje de Zn^{2+}

Contenido de Zn^{2+} (x=)	Banda prohibida(eV)
0	1.52
0.1	1.58
0.2	1.66
0.3	1.64
0.4	1.62
0.5	1.57

En la figura 4.14 vemos el inicio de la representación de la FKM mostrando un rango de energía en la que interacciona la longitud de onda con el material provocando el salto de la banda de valencia a la banda de conducción pero el resultado de trazar las pendientes con esta función preliminar son valores poco precisos por ello en la figura 4.15 se muestra la FKMM que muestra los valores más cercanos a los reales indicando que la muestra presenta un comportamiento semiconductor, por ello de forma gráfica en la figura 4.16 se determinaron los diferentes valores de la banda de energía prohibida trazando una línea respecto al cambio de pendiente más significativo obteniendo los valores de la tabla 4.5.

4.3. Evaluación de la capacidad de degradación de los materiales sintetizados

Con base en los resultados analizados y discutidos en los apartados anteriores, se puede confirmar que los materiales sintetizados, tanto la ferrita de níquel, $NiFe_2O_4$, sintetizada a varias temperaturas, así como las ferritas de níquel dopadas, $Ni_{1-x}Zn_xFe_2O_4$, ($0 \leq x \leq 0.5$, $\Delta x=0.1$), son materiales magnéticos y semiconductores, activos al ser irradiados con radiación solar, motivo por el cual, se espera que sean buenos fotocatalizadores. Para comprobarlo, se llevaron a cabo experimentos de

degradación de azul de metileno en soluciones acuosas, preparadas tal como se explica en el capítulo 3 de esta tesis. Este apartado se ha dividido en dos partes, la primera enfocada en el estudio de la capacidad de degradación de los polvos que permitieron obtener las condiciones óptimas de síntesis, y que consisten en mezclas de óxidos precursores para obtener NiFe_2O_4 sin dopantes, y la segunda parte, enfocada en el efecto del dopaje con Zn^{2+} .

4.3.1. Capacidad de degradación de mezclas de óxidos para obtener NiFe_2O_4 tratados térmicamente a diferente temperatura.

El análisis de degradación fotocatalítica de colorantes sintéticos se llevó a cabo con un espectrofotómetro UV-VIS y una solución de agua destilada y azul de metileno como agente contaminante (colorante) a 5 ppm, durante un periodo de 5 horas, los resultados de absorción de cada ferrita se muestran en el conjunto de figuras 4.17, en las que se puede observar como el azul de metileno con una longitud de onda de 600 a 700 nm, pero específicamente la cresta de la encontramos en la longitud de onda 664 nm, tiene un patrón el cual se degrada con el paso del tiempo mostrando como las curvas que se encuentran dentro ese rango comienzan a alisarse. Las muestras con menor degradación al final del proceso fue la muestra a 600 °C, lo cual se atribuye a la presencia de una mezcla de fases, que disminuyen los procesos de recombinación entre el par electrón-hueco debido a un fenómeno de heterounión, que genera niveles intermedios dentro de la banda de energía prohibida que limitan la recombinación. Por otro lado, la ferrita sintetizada a 1000 °C (1273 K) muestra valores de degradación más elevados, indicando que la ferrita de níquel no tuvo una mayor degradación como se esperaría. Otro dato importante que se puede ver de estas gráficas es que la muestra tratada térmicamente a 1000 °C muestra una mayor distancia entre una línea y la subsecuente implicando una velocidad no determinada mayor que en muestras como la sintetizada a 900 °C donde específicamente entre los 280 y 300 minutos tenemos una gran cercanía entre las curvas, lo que plantea una velocidad de reacción fotocatalítica reducida dando la posibilidad que la reacción ya está en su etapa final de degradación, y por ende, exista un cambio de la velocidad de degradación comparada con otros periodos de tiempo.

En la figura 4.18 se muestran la degradación de cada muestra durante un periodo de tiempo. Inicialmente se puede ver como el polvo tratado térmicamente a 1000 °C muestra una degradación menor al paso del tiempo, mientras las demás ferritas muestran un comportamiento similar entre sí, siendo el orden de las muestras con mayor degradación la muestra a 600 °C seguida de 800 °C, 900 °C y 700 °C respectivamente, por otro lado, la figura 4.19 muestra que la velocidad de reacción con respecto al tiempo y realizando un ajuste de línea de tendencia se puede observar como la muestra sintetizada 600 °C tiene una velocidad de reacción más elevada, esto se muestra visualmente por el valor de pendiente mayor que los otros, mientras que la muestra de ferrita pura elaborada a 1000 °C tiene una velocidad de reacción menor a todos los demás. Estos resultados se pueden justificar a la disminución de la recombinación o a las interacciones del tamaño de partícula dado que un menor tamaño de partícula y aglomeraciones pueden disminuir dicha velocidad de degradación, las fases secundarias presentes también pueden alterar el proceso de degradación dadas por la reacción de estas fases con los electrones liberados durante el proceso fotocatalítico del semiconductor.

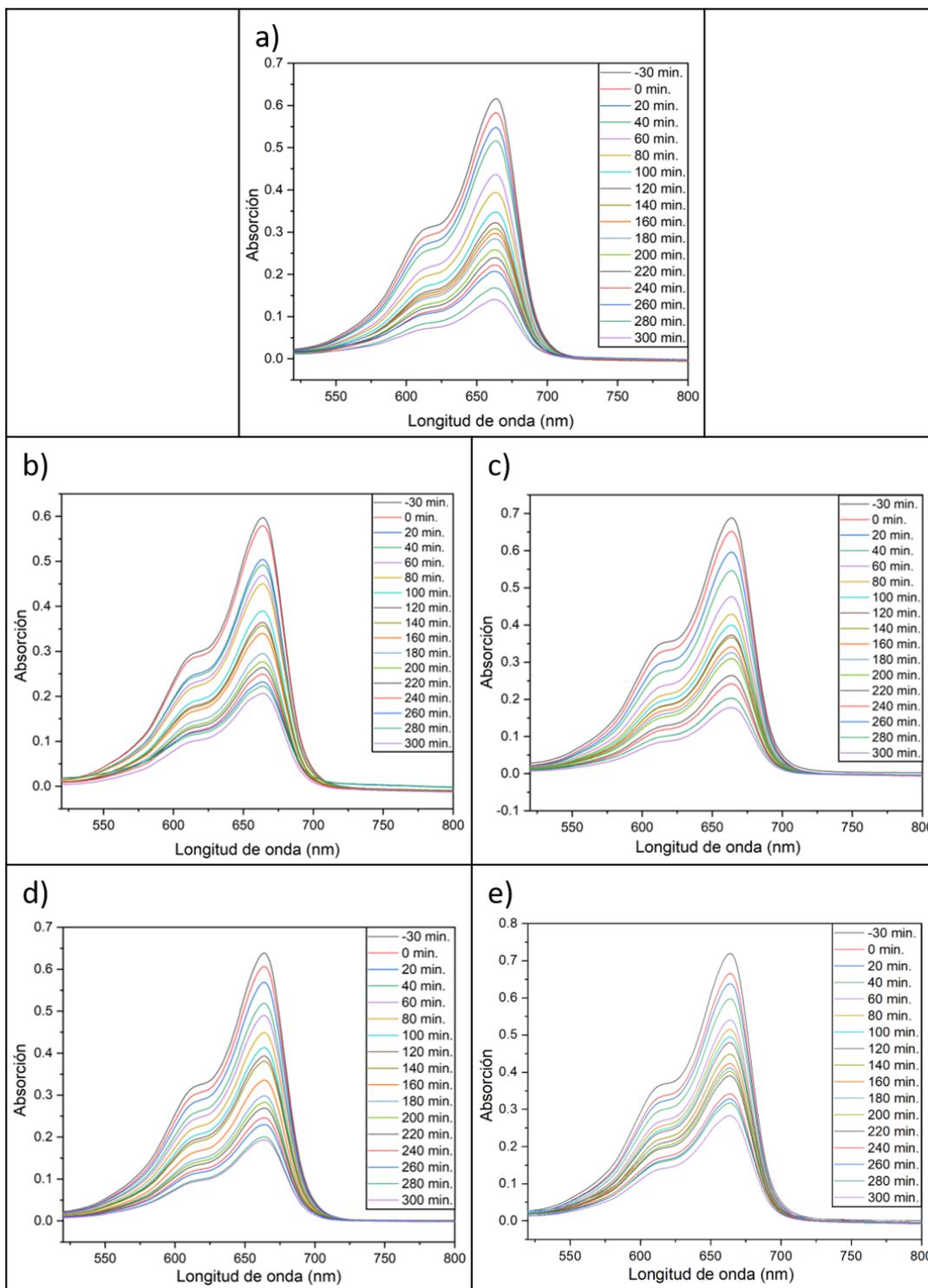


Figura 4.17 Espectros de UV-vis de mezclas de óxidos para obtener NiFe₂O₄ tratados térmicamente a diferentes temperaturas: (a) 600 °C, (b) 700 °C, (c) 800 °C, (d) 900 °C y (e) 1000 °C.

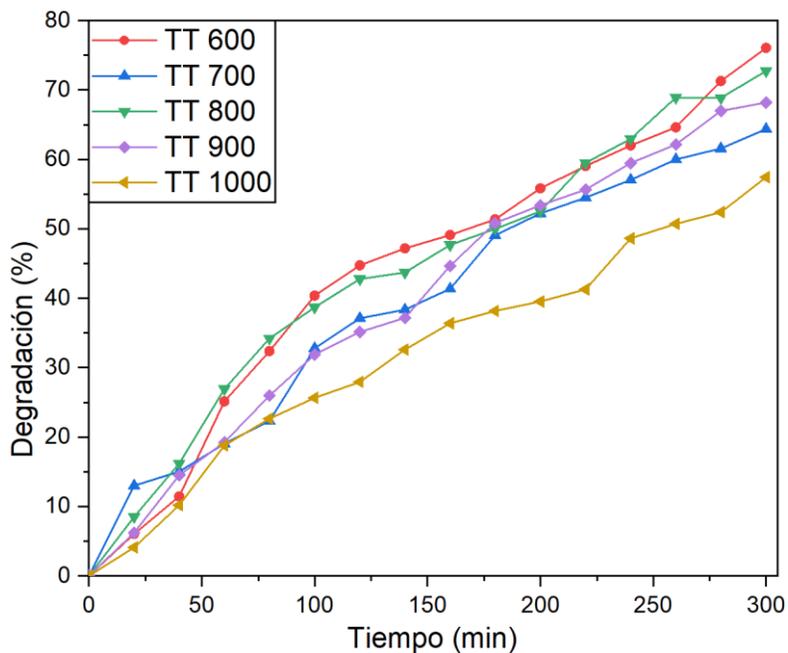


Figura 4.18 Porcentaje de degradación de mezclas de óxidos para obtener NiFe_2O_4 tratados térmicamente a diferentes temperaturas.

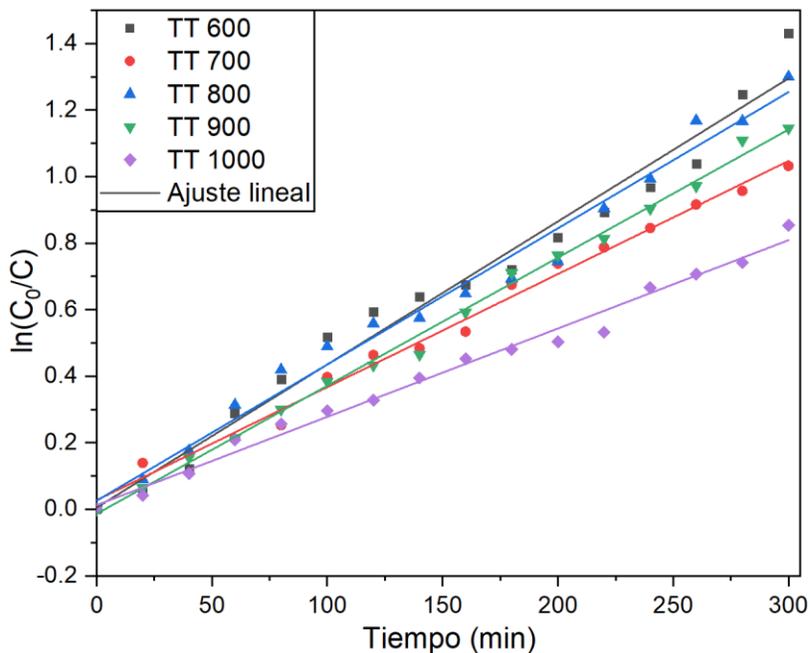


Figura 4.19 Velocidad de degradación de mezclas de óxidos para obtener NiFe_2O_4 tratados térmicamente a diferentes temperaturas.

Tabla 4.6 Valores de eficiencia de degradación ED, la constante de reacción k y ajuste de bondad de las líneas de tendencia de mezclas de óxidos para la obtención de NiFe₂O₄ tratados térmicamente a diferentes temperaturas.

MUESTRA	ED%	x10 ² K	BONDAD DE AJUSTE
600	76.0647973	0.0043	0.97494
700	64.3632161	0.0034	0.99196
800	72.7232287	0.00409	0.98278
900	68.186988	0.00385	0.99559
1000	57.4232723	0.00265	0.98649

La tabla 4.6 nos muestra como el aumento de la temperatura en la muestra provoca una eficiencia de degradación menor esto puede atribuirse a la interacción de las fases secundarias esto debido a la presencia de óxidos metálicos en las muestras que pueden tener una menor banda de energía prohibida mejorando la capacidad de degradar por completo el material podemos notar que la constante k tiene valores que varían entre 0.0026 – 0.0043 las cuales tiene una relación con la eficiencia de degradación de tal forma que puede ser relacionada con la efectividad que tiene el material para degradar sustancias orgánicas.

4.3.2. Capacidad de degradación de polvos de NiFe₂O₄ dopados con diferentes proporciones de Zn²⁺

El conjunto de muestras se analizó con un espectrofotómetro UV-VIS a partir de soluciones de azul de metileno y agua destilada a 5 ppm, los resultados de cada espectro se muestran en la figura 4.20 siendo el rango más importante donde se encuentra el azul de metileno, específicamente en la longitud de onda 664 nm que es donde se encuentra la cresta más alta de las curvas de cada periodo de tiempo. Se puede ver que no se presentan aspectos notorios entre la distancia de las curvas consecuentes, lo que garantiza una velocidad de reacción con una tendencia constante. Además, se muestra como en la figura 4.20.e se tiene una absorción similar a la que se muestra en la figura 4.17. Posteriormente con la gráfica mostrada en la figura 4.21 se aprecia como el porcentaje de degradación destaca sobre las demás

ferritas de níquel dopadas, mientras las demás pelean el puesto secundario de degradación encontrándose en el minuto 300 muy cerca una de otra siendo el orden de mayor degradación la muestra de 0.4 seguida de 0.3, 0.2, 0.1, 0.5 mol y por último la ferrita de níquel sin dopar. Los valores se encuentran con una tendencia ascendente durante todo el periodo de tiempo salvo la muestra 0.5 en el minuto 140, esto pudo deberse a la limpieza de la celda con la que se analizaron las muestras y no un proceso de reducción del azul de metileno o de contaminantes dispersos en la muestra por un mal centrifugado de la muestra ya que en la figura 4.18 se ve como la otra muestra de níquel sin dopar se mostró con una tendencia ascendente congruente con las otras muestras.

Por último la figura 4.22 muestra las pendientes de las velocidades de degradación dadas por líneas de tendencia o un ajuste lineal de los valores, demostrando que la eficiencia de la muestra 0.4 mol es mayor incluso que la muestra sin dopar y con un tratamiento térmico de 600 °C, mientras que las ferritas dopadas 0.1, 0.2 y 0.3 mol tienen valores cercanos de pendientes entre si esto pudo deberse a las interacciones de partículas dispersas o tamaños de partículas y coagulaciones del polvo que a pesar de ser tratadas con ultrasonido durante 20 minutos estos se aglomeraron disminuyendo la superficie fotocatalítica. La muestra dopada con $Zn=0.4$ muestra un claro punto de inflexión siendo la muestra con un valor de 78.66% de eficiencia de degradación y comparada con la muestra $Zn=0.5$ nos da un punto a tomar en cuenta como el límite que puede alcanzar la ferrita para un obtener el mayor grado de degradación del material.

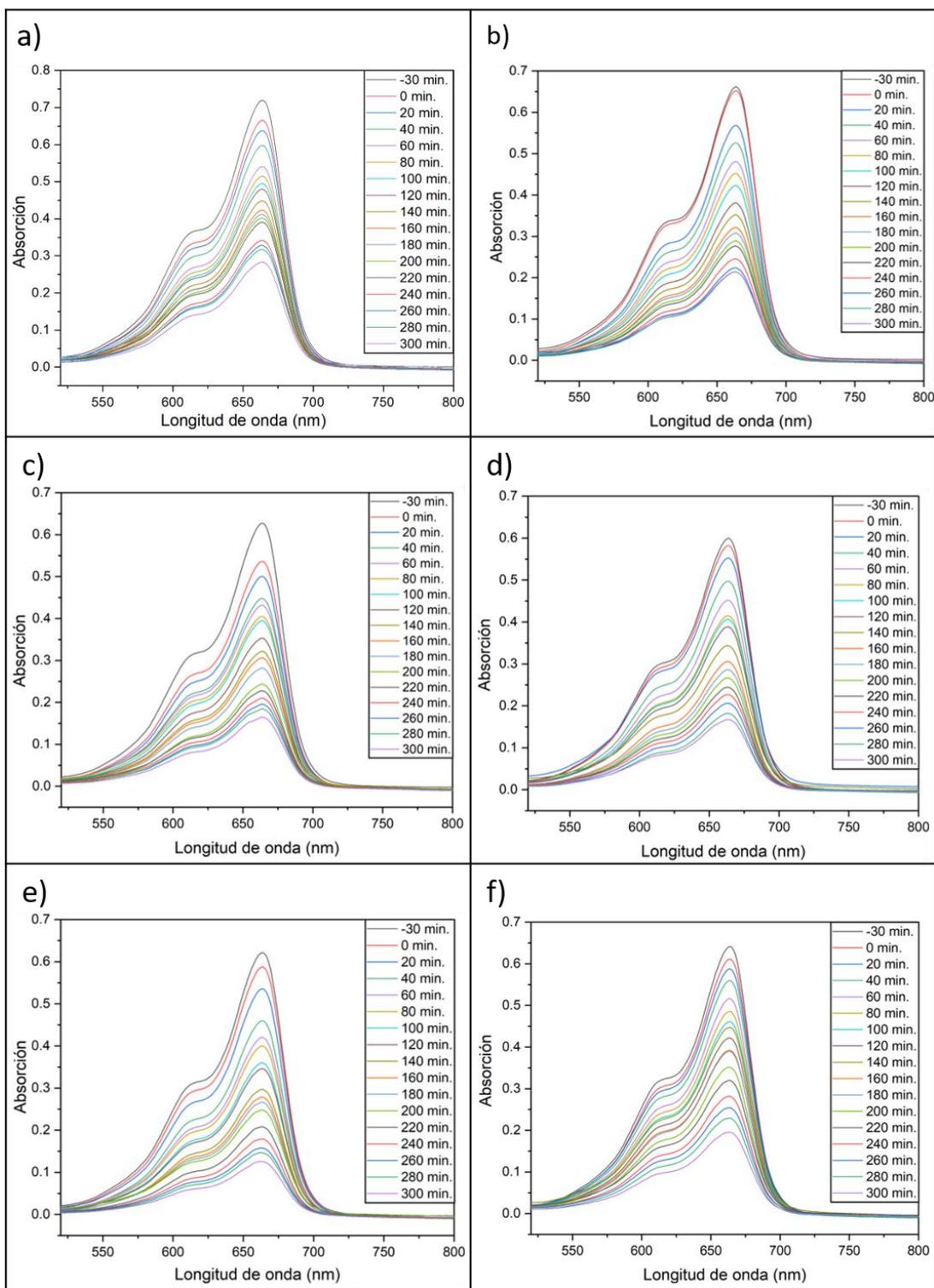


Figura 4.20 Espectros de UV-vis de mezclas de óxidos para obtener $\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ con diferentes niveles de dopaje (x): (a) $x=0$, (b) $x=0.1$, (c) $x=0.2$, (d) $x=0.3$, (e) $x=0.4$ y (f) $x=0.5$.

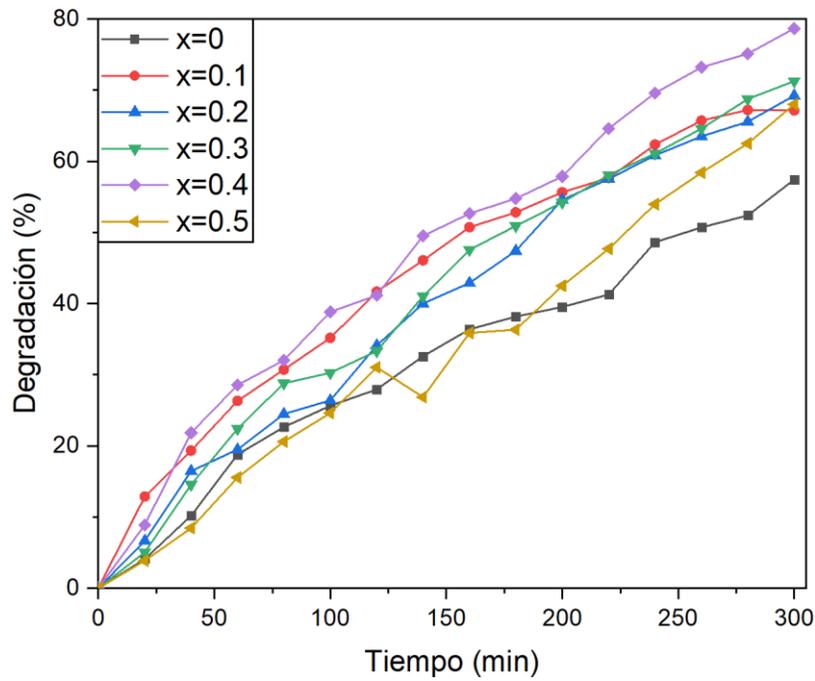


Figura 4.21 Porcentaje de degradación de mezclas de óxidos para obtener $Ni_{1-x}Zn_xFe_2O_4$, ($0 \leq x \leq 0.5$, $\Delta x=0.1$).

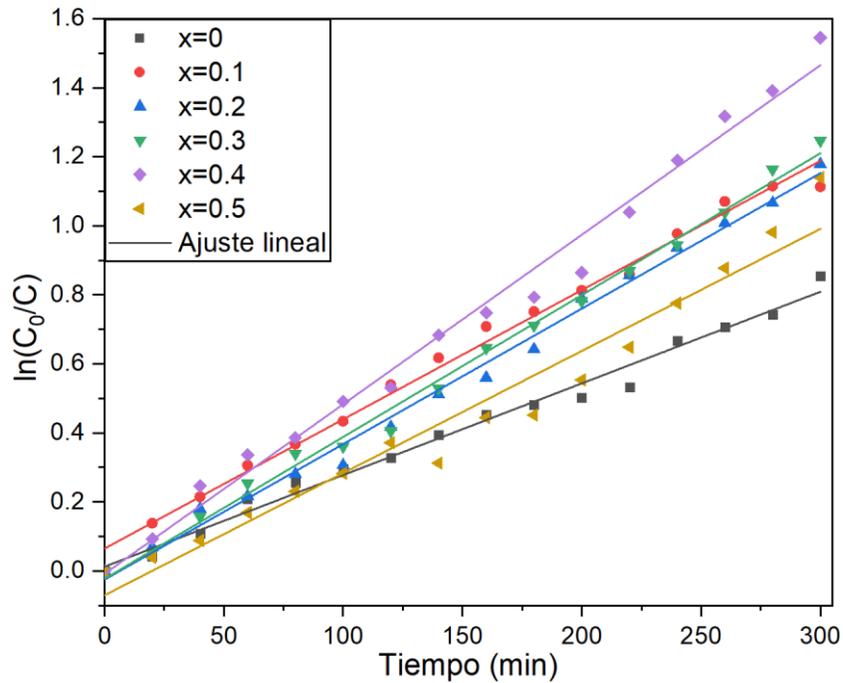


Figura 4.22 Velocidad de degradación de mezclas de óxidos para obtener $Ni_{1-x}Zn_xFe_2O_4$, ($0 \leq x \leq 0.5$, $\Delta x=0.1$).

La tabla 4.7 muestra la tabulación de la efectividad de la degradación donde se ve como la influencia del dopante comienza con una mejora de la degradación y con una constante k mayor nos muestran que la tendencia de aumento de ambos es proporcional debido a la relación que existen entre ambos valores. El punto máximo donde se encuentra el mayor porcentaje de ED es en la ferrita de níquel dopada con zinc 0.4 mol y a partir de este punto no solo disminuyen sus propiedades magnéticas si no que de igual forma se reduce la capacidad de oxidación del tinte orgánico.

Tabla 4.7 Valores de eficiencia de degradación ED, la constante de reacción k y ajuste de bondad de las líneas de tendencia de $Ni_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ con diferentes niveles de dopaje.

MUESTRA	ED%	$\times 10^2$ K	BONDAD DE AJUSTE
0	57.42	0.265	0.98
0.1	67.15	0.374	0.99
0.2	69.22	0.393	0.99
0.3	71.25	0.411	0.99
0.4	78.66	0.491	0.98
0.5	68.01	0.354	0.95

Capitulo 5. Conclusiones

Se sintetizó exitosamente ferrita de níquel mediante molienda de alta energía y posterior tratamiento a la temperatura de 1000 °C, obteniendo una ferrita con estructura cristalina cúbica espinela, sin la presencia de fases secundarias u óxidos precursores, lo cual se determinó cualitativamente mediante difracción de RX y cuantitativamente mediante refinamiento Rietveld.

Se analizó el efecto de la temperatura sobre el proceso de síntesis de la ferrita de níquel, describiendo la estructura cristalina, fases presentes y propiedades magnéticas de las mezclas formadas a temperaturas inferiores a 1000 °C, debido a que se formaron mezclas de fases.

El refinamiento Rietveld de los difractogramas de RX permitió confirmar la sustitución de cationes de Ni^{2+} de la ferrita de níquel por cationes de Zn^{2+} , lo cual se pudo concluir por la modificación de las distancias entre los átomos durante la formación de la ferrita de níquel ejemplo de esto es el parámetro de red de (a) en la muestra tratada térmicamente a 700 °C con 8.347 Å mientras que el resto de muestras oscilaron entre 8.323-8.327 Å,

Todas las ferritas fabricadas muestran una susceptibilidad magnética al aplicarse un campo magnético y contiene la capacidad de un material semiconductor determinado por procesos cuantitativos, los materiales presentan capacidades fotocatalíticas debido a un bajo valor de la banda prohibida y a la presencia de átomos de níquel y zinc que presentan una capacidad de reducción y oxidación en la estructura espinela bajo la acción de una longitud de onda dentro del campo de luz visible.

La concentración de zinc en la ferrita de níquel aumento la degradación de los tintes orgánicos gracias al menor valor de la banda prohibida y su capacidad de oxidación, pero llego a la máxima degradación posible de la ferrita de níquel dopada con zinc cuando llego al valor de 0.4 mol, cabe destacar que la muestra con Zn 0.4 mol supero la eficiencia de degradación de la muestra de ferrita de níquel tratada térmicamente a 600 °C en 2.6%. Con esto podemos determinar las aptitudes de estos materiales para

la limpieza de colorantes orgánicos sistemas acuosos la muestra con mejor rendimiento en la degradación fotocatalítica y susceptibilidad magnética fue la ferrita de níquel dopada con 0.4 de zinc, aunque requiere de 1.62 eV la cual es superior por 0.1 eV a la ferrita con menor banda prohibida esto se verá reflejado en la luz visible y radiación usadas para que la ferrita comience su oxidación avanzada.

Referencias

- Adán Delgado, C. (2008). *Fotocatalizadores nanoestructurados de TiO₂ y Fe-TiO₂ para la degradación de compuestos aromáticos en medio acuoso empleando luz solar*. Madrid: Universidad Autónoma de Madrid.
- Askeland, D. R., Fulay, P. P., & Wright, W. J. (2017). *Ciencia e ingeniería de materiales* (7 ed.). Ciudad de México: Cengage Learning.
- Bachs, L., Cuesta, J., & Carles, N. (1988). *Aplicaciones industriales del láser*. Barcelona: Marcombo.
- Bautista Ruiz, J. H., Ortiz Otálora, C. A., Parada Albarracín, B. C., & Vera López, E. (2008). El proceso sol-gel. *Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia*, 25-38.
- Bautista, F., Cejudo Ruiz, R., Aguilar Reyes, B., & Gogichaishvili, A. (2014). El potencial del magnetismo en la clasificación de suelos: una revisión. *Boletín de la Sociedad Geológica Mexicana*, 66(2), 365-376.
- Bernal Martínez, L. A., Solís Morelos, C., Linares Hernández, I., Barrera Díaz, C., & Colín Cruz, A. (2011). Tratamiento de agua residual municipal por un sistema fisicoquímico y oxidación química en flujo continuo. *Avances en Ciencias e Ingeniería*, 2, 69-81.
- Berrones, M. d., & Lascano, L. (2009). Síntesis de nanopartículas de hematita por el método de precipitación controlada. *Revista Politécnica*, 30(1), 91-99.
- Campos Vaquero, B. (2011). *Síntesis y caracterización de los sistemas Eu₂O₃ y Gd₂O₃ por molienda mecánica*. Leganés: Universidad Carlos III de Madrid.
- CBR Ingeniería. (2020). *Proceso de remoción de contaminantes*. Obtenido de <https://blog.cbr-ingenieria.com.mx/proceso-de-remocion-de-contaminantes#:~:text=Entre%20los%20principales%20tratamientos%20de,q>

u%C3%ADmica%2C%20precipitaci%C3%B3n%20qu%C3%ADmica%20y%20volatilizaci%C3%B3n.

- Cegarra Luzón, S. (2015). *Electrodiálisis reversible para la obtención de agua regenerada a partir de efluentes industriales depurados*. Cartagena: Universidad Politécnica de Cartagena.
- Cervantes-Carrillo, F., Pérez, J., & Gómez, J. (2000). Avances en la Eliminación Biológica del Nitrógeno de las Aguas. *Revista Latinoamericana de Microbiología*, 73-82.
- Coey, J. D. (2001). Magnetism in future. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 226, 2107-2112.
- Condorchem Envitech. (2022). *Tratamiento de aguas residuales industriales*. Obtenido de Condorchem Envitech: <https://condorchem.com/es/tratamiento-de-aguas-residuales-industriales/>
- Cortijo Herrera, D. (2013). Desalcalinización del agua mediante. *Ingeniería Industrial*, 221-238.
- Dimesso, L. (2018). Pechini Processes: An Alternate Approach of the Sol–Gel Method, Preparation, Properties, and Applications. En L. Klein, M. Aparicio, & A. Jitianu, *Handbook of sol-gel science and technology: processing, characterization and applications* (págs. 1067-1088). Berlin: Springer.
- Doménech, X., Jardim, W. F., & Litter, M. I. (2001). Procesos avanzados de oxidación para la eliminación de contaminantes. *Eliminación de contaminantes por fotocatalisis heterogénea*, 3-26.
- Doufour, J., Negro, C., Latorre, R., López Mateos, F., & Formoso, A. (1995). Procesos de obtención de ferritas hexagonales tipo M. *Revista de metalurgia*, 31, 111-119.
- Espejo Piña, Á. P. (2011). *Caracterización angular de arreglos de nanohilos magnéticos*. Santiago de Chile: Universidad de Santiago de Chile.

- Fritsch. (2022). *Molinos planetarios – fritsch.de*. Obtenido de Fritsch.es: <https://www.fritsch.es/preparacion-de-muestras/molienda/molinos-planetarios/>
- García Jimeno, S. (2013). *Nanopartículas magnéticas para aplicaciones biomédicas*. Barcelona: Universidad de Barcelona.
- Gilpavas, E., Arbeláez Castaño, P. E., Medina Arroyave, J. D., & Gómez Atehortua, C. M. (2018). Tratamiento de aguas residuales de la industria textil mediante coagulación química acoplada a procesos Fenton intensificados con ultrasonido de baja frecuencia. *Revista internacional de contaminación ambiental*, 34(1), 157-167.
- Granone, L. I., Dillert, R., Heitjans, P., & Bahnemann, D. W. (2019). Effect of the Degree of Inversion on the Electrical Conductivity of Spinel ZnFe₂O₄. *ChemistrySelect* 4, 39-1232. doi:10.1002/slct.201804062
- Grupo Vento. (2018 de 05 de 2009). *Efluentes industriales*. Obtenido de Grupo Vento: <https://evaporadoresindustriales.grupovento.com/efluentes-industriales-definicion/>
- Gutiérrez, A. R., Vázquez, R. A., Coreño, O., Coreño, J., Castruita, G., Moggio, I., & Arias. (2010). Síntesis y mecanosíntesis de fenilendivinilenbisquinolinas para la optoelectrónica. *Superficies y vacío*, 23, 73-79.
- Hashimoto, K., Irie, H., & Fujishima, A. (2005). TiO₂ photocatalysis: a historical overview and future prospects. *Japanese journal of applied physics*, 44(12), 8269-8285.
- Hayashi, H., & Hakuta, Y. (2010). Hydrothermal Synthesis of Metal Oxide Nanoparticles in Supercritical Water. *Materials*, 3(7), 3794-3817. Obtenido de <https://doi.org/10.3390/ma3073794>
- Hernández Vitola, K., Montenegro Bula, R., & Barrera Vargas, M. (2013). Estudio preliminar de LaFeO₃ tipo perovskita para ser utilizada como soporte de

- partículas metálicas de oro. *Revista de Investigaciones - Universidad del Quindío*, 24, 30-36.
- Hernández, J. G., Robles, J. P., Ruiz, F., & Martí. (2000). Vidrios SiO₂ nanocompuestos preparados por sol-gel. *Superficies y vacío*(11), 1-16.
- Herrera, D. F., Grueso, J. M., Jaramillo, H. E., De Sánchez, N. A., & Sánchez, H. (2005). El proceso de diseño de un molino vibro-planetario para la producción de materiales compuestos. *El Hombre y la Máquina*(24), 144-157.
- Lasorsa, C., Pineda Ramos, P., Versaci, R., Abete, S., & Tastaca, E. (2015). Recubrimientos de última generación producidos por plasma. *VIII Congreso Argentino de Ingeniería Industrial COINI*, 1-11. Obtenido de http://www.edutecne.utn.edu.ar/coini_2015/trabajos/E001_COINI2015.pdf
- Lenntech. (2020). *Phosphorous removal from wastewater*. Obtenido de Lenntech: <https://www.lenntech.es/eliminacion-del-fosforo#:~:text=La%20eliminaci%C3%B3n%20del%20f%C3%B3sforo%20de,consecuente%20eliminaci%C3%B3n%20de%20estos%20s%C3%B3lidos.&text=La%20precipitaci%C3%B3n%20qu%C3%ADmica%20se%20usa,de%20agua%20residual%20y%20coagula>
- León Torrecillas, C. (2015). Tratamiento sostenible de aguas industriales mediante electrólisis. *Tecnoagua*, 11, 84-86.
- Majid, F., Rauf, J., Ata, S., Bibi, I., Malik, A., Ibrahim, S. M., & Ali, A. (2021). Synthesis and Characterization of NiFe₂O₄ Ferrite: Sol-Gel and Hydrothermal Synthesis Routes Effect on Magnetic, Structural and Dielectric Characteristics. *Materials Chemistry and Physics*, 258. doi:10.1002/anie.201201200
- Martinello Savi, B., Rodrigues, L., & Bernardin, A. M. (2012). Síntesis de nanopartículas de ZnO por el proceso SOL-GEL. *Qualicer*, 12, 1-9.

- Mata Zamora, M. E., Valera, O. B., & Montiel, H. (2012). Determinación de la permeabilidad inicial en ferritas suaves con el método modificado del anillo de Rowland. *Superficies y vacío*, 25, 122-127.
- Meneses Barroso, Y. M., Patiño Mantilla, P. A., & Betancur, J. F. (2019). Remoción de cromo en aguas residuales industriales mediante el uso de biomasa de *Spirulina* sp, sedimentación primaria y precipitación química. *Revista de Investigación Agraria y Ambiental*, 10, 141-152.
- Mera Benavides, D. A., & Mera Benavides, A. C. (2011). Tratamiento fotocatalítico de aguas residuales generadas en laboratorios con presencia del indicador verde de bromocresol*. *Revista Lasallista de Investigación*, 8(1), 26-41.
- Miguez, D. (2016). Tecnologías de control de floraciones de cianobacterias y algas nocivas en cuerpos de agua, con énfasis en el uso de irradiación por ultrasonido. *Innotec*, 12, 54-61.
- Moreno Benavides, J. A. (2012). *Diseño de Planta de Tratamiento de Agua de Ósmosis Inversa para Empresa Dober Osmotech de Colombia LTDA*. Santiago de Cali: Universidad Autónoma de Occidente.
- Novegil Anleo, F. J., García, K. E., & Barrero, C. (2003). Transformaciones térmicas de algunos óxidos de hierro. *Revista colombiana de física*, 35(2), 279-282.
- Ochoa, Y., Ortegón, Y., Vargas, M., & Páez, E. J. (2009). síntesis de TiO₂, fase anatasa, por el método pechini. *Revista latinoamericana de metalurgia y materiales*, 1(3), 931-937.
- Oetjen, G. W., & Haseley, P. (2004). Freeze-drying. *John Wiley & Sons*, 1023-1034.
- Ohtani, B. (2014). Revisiting the fundamental physical chemistry in heterogeneous photocatalysis: its thermodynamics and kinetics. *Physical chemistry chemical physics*, 16(5), 1788-1797.
- Ojeda Egea, M. F. (2010). *Determinación de la banda prohibida del germanio*. Granada: Innovación y Experiencias Educativas.

- Ortiz Vázquez, S. B. (2021). *Síntesis química de nanomateriales de óxidos metálicos por descomposición térmica de complejos de coordinación*. Puebla: Universidad de Américas Puebla.
- Palomino Resendiz, R. L. (2018). *Nanopartículas de las ferritas obtenidas mediante sonoquímica asistida con tratamiento térmico y su caracterización magnética*. Hidalgo: Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo.
- Paneque Quevedo, A. A. (2019). Mecanoquímica: Una visión general más allá de la Química Inorgánica. *Revista Cubana de Química*, 31}, 71-86.
- Peña Rodríguez, V. A. (1998). Mecano síntesis. *Revista de Investigación de Física*, 01-25.
- Petillo, D., Codnia, J., & Azcárate, M. L. (2013). Construcción de un laser de CO₂ TEA. *ANALES AFA*, 8(1), 34-36.
- Pottker, W. E., Ono, R., Cobos, M. A., & Hernando, A. (2018). Influence of Order-Disorder Effects on the Magnetic and Optical Properties of NiFe₂O₄ Nanoparticles. *Materials Science and Engineering: B* 261, 97-17290. doi:10.1016/j.ceramint.2018.06.190
- Prada, A., & Cortés, C. E. (2010). La descomposición térmica de la cascarilla de arroz: una alternativa de aprovechamiento integral. *Orinoquia*, 14, 155-170.
- Richerson, D. W., & Lee, W. E. (2018). *Modern ceramic engineering properties, processing, and use in design*. Florida: CRC Press.
- Rodríguez Páez, J. E. (2001). Síntesis de polvos cerámicos por el método de precipitación. *Cerámica y Vidrio*, 40(3), 173-184.
- Rodríguez Pozueta, M. A. (2014). *Materiales y Circuitos Magnéticos*. Cantabria : Universidad de Cantabria.
- Rodríguez Vidal, F. J. (2003). *Procesos de potabilización del agua e influencia del tratamiento de ozonización*. Madrid: Ediciones Díaz de Santos.

- Rodríguez, J., Candal, R., Solís, J., Blesa, M., & Estrada, W. (2005). El fotocatalizador: síntesis, propiedades y limitaciones. *Solar Safe Water*, 9, 135-152.
- Rojas, P. A., & Lavernia, E. J. (2009). Estudio comparativo de los efectos impuestos por los procesos de molienda criogénica y molienda de alta energía sobre el titanio. *Síntesis Tecnológica*, 4(1), 11-19.
- Ruiz Navas, E. M., Edil da Costa, C., Velasco López, F., & Torralba Castelló, J. M. (2000). Aleación mecánica: Método de obtención de polvos metálicos y de materiales compuestos. *Revista de metalurgia*, 36(4), 279-286.
- Saettone Olschewski, E. (2010). Aplicaciones de la física de plasmas en la industria. *Ingeniería Industrial*(10), 195-210.
- Salas, G. (2013). Tratamiento por oxidación avanzada (reacción Fenton) de aguas residuales de la industria textil. *Revista Peruana de Química e Ingeniería Química*, 30-38.
- Sánchez, H. D., Escobar, W., Echavarría, E., Ossa, C., & Escobar, D. (2007). Fusión por plasma. *Scientia et Technica*, 1(36), 873-876.
- Schiemann, M., Wirtz, S., Scherer, V., & Bärhold, F. (2013). Spray roasting of iron chloride FeCl₂: Numerical modelling of industrial scale reactors. *Powder technology*, 245, 70-79.
- Shannon, R. D. (1976). Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides. *Acta Crystallographica A* 32, 67-751. doi:10.1023/A:1018927109487
- Solarte, N. J., Ramírez, A. E., Villaquirán R, C. F., Tirado Mejía, L., & Gaona J, S. (2015). Síntesis de polvos cerámicos de hexaferrita de estroncio por los métodos pechini y combustión. *Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales*, 35(2), 276-284.
- Sosa Rosas, B. O., Arteaga Varela, M., Sánchez Castillo, A., Reyes Valderrama, M. I., Camacho González, M. A., & Rodríguez Lugo, V. (2021). Estudio teórico de

- las propiedades estructurales, electrónicas y ópticas de la ferrita de gadolinio en fase cúbica. *Tópicos de Investigación en Ciencias de la Tierra y Materiales*, 8, 30-36.
- Sudant, G., Baudrin, E., & Dunn, B. (2004). Synthesis and electrochemical properties of vanadium oxide aerogels prepared by a freeze-drying process. *Journal of The Electrochemical Society*, 151(5), A666.
- Tekin, K., Karagöz, S., & Bektaş, S. (2014). A review of hydrothermal biomass processing. *Renewable and sustainable Energy reviews*, 40, 673-687.
- Torres, P., Camilo, C., Magally, G., Gutiérrez, H. M., Barbara, L. E., Escobar, J. C., & Delgado, L. G. (2008). Reducción de pentaclorofenol en el agua cruda del río Cauca mediante adsorción con carbón activado en procesos de potabilización. *Revista Ingeniería e Investigación*, 92-95.
- Travizano, M., Romano, S., & Kamienkowski, J. (2002). *Determinación de la banda prohibida (banda gap) en Si* (Vol. 5). Buenos Aires: Universidad de Buenos Aires.
- Universidad de Vigo. (11 de 10 de 2011). *Magnetismo*. Obtenido de Curso multimedia de electromagnetismo: http://quintans.webs.uvigo.es/recursos/Web_electromagnetismo/magnetismo_materiales.htm
- Vara Prasad, B. B., Ramesh, K. V., & Srinivas, A. (2018). Structural and Magnetic Properties of Nanocrystalline Nickel Ferrite (NiFe₂O₄) Synthesized in Sol-Gel and Combustion Routes. *Solid State Sciences* 86, 86-97. doi:10.1016/j.solidstatesciences.2018.10.008
- Vera Serna, P., Bolarin Miró, A. M., Sánchez De Jesus, F., & Martínez Luévanos, A. (2011). Mecanosíntesis y caracterización de ferrita de manganeso. *Superficies y Vacío*, 24(2), 34-38.
- Witteman, W. J. (1987). *The CO₂ laser*. Berlin: Springer.

Yoshimura, M., & Byrappa, K. (2008). Hydrothermal processing of materials: past, present and future. *Journal of Materials Science*, 43(7), 2085-2103.