

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO



Área Académica de Ciencia de la Tierra y Materiales

Instituto de Ciencias Básicas e Ingeniería

Licenciatura en Ingeniería de Materiales

TESIS

“Efecto del Co^{2+} y Ca^{2+} en las propiedades fotocatalíticas de LaFeO_3 ”

Para obtener el título de Ingeniera de Materiales

P R E S E N T A

Melissa Claudio López

Directores:

Dra. Ana María Bolarín Miró
Dr. Félix Sánchez De Jesús

Mineral de la Reforma, Hgo., diciembre 2024



Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo
Instituto de Ciencias Básicas e Ingeniería
School of Engineering and Basic Sciences

Mineral de la Reforma, Hgo., a 27 de noviembre de 2024

Número de control: ICBI-D/2359/2024
Asunto: Autorización de impresión.

MTRA. OJUKY DEL ROCÍO ISLAS MALDONADO
DIRECTORA DE ADMINISTRACIÓN ESCOLAR DE LA UA EH

Con fundamento en lo dispuesto en el Título Tercero, Capítulo I, Artículo 18 Fracción IV; Título Quinto, Capítulo II, Capítulo V, Artículo 51 Fracción IX del Estatuto General de nuestra Institución, por este medio le comunico que el Jurado asignado a la Egresada de la Licenciatura en Ingeniería de Materiales **Melissa Claudio López**, quien presenta el trabajo de titulación "Efecto del Co^{2+} y Ca^{2+} en las propiedades fotocatalíticas de LaFeO_3 ", 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: Dr. Félix Sánchez de Jesús
Secretario: Dra. Claudia Alicia Cortés Escobedo
Vocal: Dra. Ana María Bolarín Miró
Suplente: Ing. Lucía Idalia Olivares Lugo

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

Atentamente
"Amor, Orden y Progreso"

Mtro. Gabriel Vergara Rodríguez
Director del ICBI



GVR/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. 40001
direccion_icbi@uaeh.edu.mx,
vergarar@uaeh.edu.mx



uaeh.edu.mx

Agradecimientos

Quiero agradecer de todo corazón a todas las personas que, de una forma u otra, han hecho posible la realización de esta tesis. A mis padres, Alejandro Martínez Reséndiz y Paula López Viveros, por su amor incondicional, su apoyo emocional y por creer en mí en todo momento. Ustedes han sido los más importantes en este camino, siempre brindándome el ánimo y la fuerza necesarios para seguir adelante, incluso en los momentos más difíciles. No hay palabras suficientes para expresar lo agradecida que estoy por todos los sacrificios que han hecho para que yo pudiera alcanzar este logro.

Agradezco a mis directores de tesis, la Dra. Ana María Bolarín Miró y el Dr. Félix Sánchez De Jesús, por su orientación, paciencia y apoyo continuo durante este proceso.

Agradezco a la Dra. Idalia Olivares Lugo, por su apoyo constante y su paciencia han sido esenciales para el desarrollo de este trabajo. Gracias por estar siempre dispuesta a ayudarme y por compartir tu experiencia y conocimientos conmigo.

También quiero agradecer a todos mis compañeros del laboratorio, Doña Yaneli, Don Alejandro, Don Fidel, Dr. Luis, Ximena y Julio. A todos ustedes, gracias por su generosidad, su compañerismo y por hacer que cada día en el laboratorio fuera una oportunidad de aprendizaje y crecimiento personal.

Se agradece al Consejo Nacional de Humanidades, Ciencias y Tecnologías (CONAHCyT) de México por el apoyo financiero otorgado para el desarrollo de esta tesis bajo el proyecto CF-2023-G-76.

Índice

Capítulo 1. Introducción.....	10
1.1. Antecedentes	15
1.2. Justificación	20
1.3. Hipótesis	22
1.4. Objetivos	23
1.4.1. Objetivo General	23
1.4.2. Objetivos Específicos	23
Capítulo 2. Marco Teórico	24
2.1 Problemática asociada con los efluentes acuosos	24
2.1.1. Contaminantes emergentes	25
2.1.2. Colorantes	26
2.2. Métodos de remoción de contaminantes en aguas	27
2.2.1. Tratamiento primario o físico	27
2.2.2. Tratamiento secundario o biológico.....	27
2.2.3. Tratamiento terciario o químico	27
2.3. Procesos avanzados de oxidación (POA): fotocatalizadores.....	28
2.3.1. Descripción	29
2.3.2. Fotocatálisis heterogénea	30
2.3.3. Mecanismos de fotocatálisis	31
2.3.4. Fotocatalizadores convencionales	33
2.3.5. Limitaciones de los fotocatalizadores convencionales	34
2.4. Fotocatalizadores	34
2.4.1. Estructura cristalina.....	35

2.4.2. Estructura de Bandas y Propiedades Fotocatalíticas de los Semiconductores	35
2.5. Materiales semiconductores	36
2.5.1. Banda de energía prohibida (E_g)	36
2.5.2. Bordes de banda de energía.....	37
2.6. Ferritas: clasificación y propiedades	39
2.7. Magnetismo	40
2.8. Ferritas tipo perovskita.....	42
2.9. Métodos de síntesis de cerámicos.....	42
2.9.1. Síntesis química	43
2.9.2. Síntesis física	43
2.9.3. Molienda de alta energía	43
Capítulo 3. Desarrollo experimental	44
3.1. Diseño experimental	44
3.1.1. Etapa I Síntesis de ferrita de lantano co-dopada	45
3.1.2. Etapa II. Caracterización	45
3.1.3. Etapa III. Evaluación de la capacidad de degradación de los materiales sintetizados	45
3.1.4. Etapa IV. Evaluación de reciclabilidad para promover la eficiencia.	46
3.2. Materiales y reactivos	46
3.3. Instrumentos	46
3.3.1. Instrumentos para la síntesis	47
3.3.2. Instrumentos para caracterización	48
3.3.3. Sistema experimental para las pruebas fotocatalíticas	51
3.4. Ensayos de fotocatálisis	54
3.4.1. Ensayos preliminares.....	54

3.4.2. Ensayos de fotocatálisis.....	54
3.5. Cálculos estequiométricos para la síntesis de LaFeO_3	56
Capítulo 4. Resultados	58
4.1. Etapa 1	59
4.1.1. Estructura Cristalina	59
4.2. Etapa 2.	64
4.2.1. Determinación de E_g	64
4.2.2. Espectroscopia Ultravioleta-Visible Uv-Vis.....	64
4.2.3. Espectroscopía por reflectancia difusa (DRS).....	66
4.3. Ciclos de histéresis	69
4.3.1. Recuperación mediante comportamiento magnético	71
4.4. Etapa 3.	73
4.4.1. Degradación fotocatalítica.....	73
4.5. Etapa 4.	84
4.5.1. Análisis de la efectividad del fotocatalizador en la remoción de contaminante un real.	Error! Bookmark not defined.
4.5.2. Condiciones experimentales.	Error! Bookmark not defined.
4.5.3. Medición de la absorbancia.....	Error! Bookmark not defined.
4.5.4. Capacidad de reciclaje del fotocatalizador para promover su eficiencia ..	84
4.5.5. Condiciones experimentales	84
4.5.6. Medición de la absorbancia.....	85
4.5.7. Pruebas de reciclabilidad	85
Conclusiones.....	93
Capítulo 5. Referencias	Error! Bookmark not defined.

Índice de figuras

Figura 1. Mecanismo de fotocátalisis a) fotón excita un electrón de la VB a la CB, activando la formación de pares de electrón-hueco, b) Se dopa para reducir recombinación y aumentar la actividad catalítica, c) el material es recuperado magnéticamente.....	22
Figura 2. Estructura química de un grupo cromóforo y un grupo auxocromo (Gabriela, 2020).....	26
Figura 3. Esquema gráfico del proceso de fotocátalisis de un semiconductor.	32
Figura 4. Red tridimensional infinita.	35
Figura 5. Representación de bandas de energía de un material.....	37
Figura 6. Estructura de bandas y distribución de electrones a 0K para un semiconductor (J. Candal, A. Bilmes , & A. Blesa, Semiconductores con actividad fotocatalítica., 2001).....	38
Figura 7. Origen de los dipolos magnéticos: a) El spin del electrón es la fuente del magnetismo de los materiales, depende del número cuántico m_s b) electrones girando en sentido contrario creando un campo magnético alrededor del átomo..	41
Figura 8. Diagrama de flujo del proceso experimental.	44
Figura 9. Molino de alta energía marca SPEX modelo 8000 D.	47
Figura 10. Horno tubular F21100.	48
Figura 11. Difractómetro Inel Equinox 2000.	49
Figura 12. Magnetómetro de muestra vibrante EV7.....	50
Figura 13. Espectrofotómetro de reflectancia difusa Perkin-Elmer Lambda 35.....	51
Figura 14. Sistema experimental para la determinación de la capacidad fotocatalítica.	51
Figura 15. Cámara con reactor para el análisis de la capacidad fotocatalítica.....	52
Figura 16. Espectrofotómetro UV-visible marca 752P.....	53
Figura 17. Esquema experimental para el ensayo de degradación fotocatalítica.....	55
Figura 18. Polvos precursores que fueron ocupados ocupados para la síntesis de la $\text{La}_{x-1}\text{Ca}_x\text{Fe}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_3$ variando x desde 0 hasta 0.5 mol.....	59
Figura 19. Polvos molidos y tratados térmicamente a 800°C durante 2 h, a diferentes composiciones: (a) $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Fe}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_3$ y (b) $\text{LaFe}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_3$, ejemplo de los dos colores que se pueden obtener durante la síntesis de LaFeO_3	60

Figura 20. Difractogramas (DRX) polvos de LaFeO_3 , modificados mediante co-dopaje con Ca^{2+} y Co^{2+} , variando el nivel de dopaje de Ca^{2+} desde 0 hasta 0.5 mol y manteniendo 0.1 mol de Co^{2+} ($\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Fe}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_3$) mediante molienda de alta energía durante 5 h asistida con tratamiento térmico a temperaturas de 800 °C durante 2 h.	62
Figura 21. Ampliación de los difractogramas (DRX) mostrados en el rango 31.5° a 33.5°	63
Figura 22. Ejemplo del cálculo del band gap mediante el grafico Tauc Plot.	66
Figura 23. Espectros por reflectancia difusa (DRS), para la determinación del Band Gap para las muestras variando el nivel de dopaje de Ca^{2+} desde 0 hasta 0.5 mol y manteniendo 0.1 mol de Co^{2+} ($\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Fe}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_3$).....	68
Figura 24. Ciclo de histéresis magnético de los polvos de ferritas de lantano co-dopadas con diferentes proporciones de calcio y cobalto ($\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Fe}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_3$), Ca^{2+} desde 0 hasta 0.5 mol y manteniendo 0.1 mol de Co^{2+}	70
Figura 25. Recuperación del material con un imán comercial para su extracción y reutilización en la misma aplicación.	72
Figura 26. Espectros de absorción UV de las curvas de absorbancia de azul de metileno empleando LaFeO_3 como fotocatalizador, a lo largo de un periodo de 180 minutos.	75
Figura 27. Espectros de absorción UV de las curvas de absorbancia de azul de metileno empleando $\text{LaFe}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_3$ como fotocatalizador, a lo largo de un periodo de 180 minutos.....	75
Figura 28. Espectros de absorción UV de las curvas de absorbancia de azul de metileno empleando $\text{La}_{0.95}\text{Ca}_{0.05}\text{Fe}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_3$ como fotocatalizador, a lo largo de un periodo de 180 minutos.....	76
Figura 29. Espectros de absorción UV de las curvas de absorbancia de azul de metileno empleando $\text{La}_{0.90}\text{Ca}_{0.10}\text{Fe}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_3$ como fotocatalizador, a lo largo de un periodo de 180 minutos.....	77
Figura 30. Espectros de absorción UV de las curvas de absorbancia de azul de metileno empleando $\text{La}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}\text{Fe}_{0.9}\text{Co}_{0.10}\text{O}_3$ como fotocatalizador, a lo largo de un periodo de 180 minutos.....	78

Figura 31. Espectros de absorción UV de las curvas de absorbancia de azul de metileno empleando $\text{La}_{0.80}\text{Ca}_{0.20}\text{Fe}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_3$ como fotocatalizador, a lo largo de un periodo de 180 minutos.....	79
Figura 32. Espectros de absorción UV de las curvas de absorbancia de azul de metileno empleando $\text{La}_{0.75}\text{Ca}_{0.25}\text{Fe}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_3$ como fotocatalizador, a lo largo de un periodo de 180 minutos.....	80
Figura 33. Espectros de absorción UV de las curvas de absorbancia de azul de metileno empleando $\text{La}_{0.70}\text{Ca}_{0.30}\text{Fe}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_3$ como fotocatalizador, a lo largo de un periodo de 180 minutos.....	81
Figura 34. Porcentaje de degradación del azul de metileno en un periodo de 180 minutos, en presencia de las distintas ferritas de lantano sintetizadas.....	83
Figura 35. Porcentaje de degradación del complejo B en un periodo de 180 minutos, en presencia de ferrita de lantano sintetizada.....	Error! Bookmark not defined.
Figura 36. Espectros de absorción UV de las curvas de absorbancia del azul de metileno utilizando $\text{La}_{0.75}\text{Ca}_{0.25}\text{Fe}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_3$ como fotocatalizador, a lo largo de un periodo de 180 minutos, evaluando la capacidad de reciclabilidad para mejorar su eficiencia.	87
Figura 37. Espectros de absorción UV de las curvas de absorbancia del azul de metileno utilizando $\text{La}_{0.75}\text{Ca}_{0.25}\text{Fe}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_3$ como fotocatalizador, a lo largo de un periodo de 180 minutos, evaluando la capacidad de reciclabilidad para mejorar su eficiencia.	88
Figura 38. Espectros de absorción UV de las curvas de absorbancia del azul de metileno utilizando $\text{La}_{0.75}\text{Ca}_{0.25}\text{Fe}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_3$ como fotocatalizador, a lo largo de un periodo de 180 minutos, evaluando la capacidad de reciclabilidad para mejorar su eficiencia.	89
Figura 39. Espectros de absorción UV de las curvas de absorbancia del azul de metileno utilizando $\text{La}_{0.75}\text{Ca}_{0.25}\text{Fe}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_3$ como fotocatalizador, a lo largo de un periodo de 180 minutos, evaluando la capacidad de reciclabilidad para mejorar su eficiencia.	90

Índice de Tablas

Tabla 1. Ejempló de grupos cromóforos y grupos auxóchromos.....	26
Tabla 2. Clasificación de los POA. (Pérez, 2019).....	28
Tabla 3. Ventajas y desventajas de los POAs (Geegee, 2019) (Aguirre cedillo , 2019)	30
Tabla 4. Clasificación de las ferritas según sus propiedades magnéticas.....	39
Tabla 5. Clasificación de las ferritas por su estructura cristalina.	40
Tabla 6. Reactivos empleados para el desarrollo experimental.	46
Tabla 7. Condiciones experimentales para la optimización de las condiciones de trabajo.	54
Tabla 8. Pesos de los precursores calculados con base en la estequiometría.	57
Tabla 9. Valor de la energía de band gap.	69
Tabla 10. Valores de la Mr, Ms y Hc de las muestras analizadas.	71
Tabla 11. Valores de absorbancia de la LaFeO ₃ pura y dopada.	74
Tabla 12. Valores del porcentaje de degradación	83
Tabla 13. Condiciones experimentales para evaluar la eficiencia del fotocatalizador...	84
Tabla 14. Condiciones experimentales para evaluar la eficiencia del fotocatalizador...	85
Tabla 15. Valores de absorbancia del azul de metileno durante un periodo de 180 minutos.....	85
Tabla 16. Valores del porcentaje de degradación del azul de metileno durante un periodo de 180 minutos.....	86

Capítulo 1. Introducción

El agua es esencial para la vida en nuestro planeta y se encuentra en todos los aspectos de la existencia humana, animal y vegetal. Sin embargo, la contaminación del agua se ha convertido en un problema serio debido a la interacción entre el medio ambiente y las actividades humanas. Los principales causantes de la contaminación del agua son ocasionados por actividades antropogénicas, como por el sector industrial y agrícola. Los residuos generados por estas actividades, cargados de compuestos orgánicos e inorgánicos, representan una gran amenaza para los ecosistemas y para la salud humana (Armijo *et al.*, 2019).

Las aguas residuales, un subproducto inevitable de nuestras actividades diarias, están aumentando constantemente debido al crecimiento demográfico. Estas aguas se tratan en plantas especializadas que eliminan contaminantes mediante procesos físicos, químicos y biológicos. No obstante, estas plantas no logran eliminar por completo los contaminantes orgánicos refractarios, como los colorantes, pesticidas, fenoles y fármacos. Por ello en los últimos años, ha surgido la necesidad de investigar nuevas tecnologías más eficientes para la eliminación de contaminantes emergentes de diversas aguas residuales, y se ha considerado la implementación de procesos de oxidación avanzada (López *et al.*, 2019).

Los contaminantes emergentes (CE) son sustancias que han sido detectadas con mayor frecuencia en el agua en los últimos años, y están vinculadas con impactos ambiental, ecológico y de salud (CONAGUA, 2015)

Los contaminantes emergentes (CE), son sustancias no convencionales que se encuentran en baja concentraciones, lo que dificulta su detección y medición. Estas sustancias están siendo objeto de un creciente número de estudios, y se han identificado al menos 1,036 compuestos que se han clasificado en diferentes grupos para facilitar su manejo. Entre estos grupos se incluyen fármacos, los pesticidas, los productos de cuidado personal, las hormonas, los plastificantes, los retardantes de fuego, los protectores solares, los filtros UV, los tensoactivos y los colorantes (Peña *et al.*, 2024).

Los colorantes son compuestos orgánicos aromáticos que adquieren su coloración principalmente debido a su capacidad para absorber luz dentro del espectro visible (400–700 nm). Con el crecimiento acelerado de diversas industrias a nivel mundial, se producen aproximadamente 70 millones de toneladas de tintes sintéticos, de las cuales más de 10,000 toneladas se utilizan en el sector textil. Actualmente, existen más de 100,000 tipos de colorantes en el mercado, muchos de los cuales contribuyen a la contaminación ambiental (Al-Tohamy *et al.*, 2022)

Los procesos de oxidación avanzada (POA) son métodos fisicoquímicos que pueden provocar cambios significativos en la estructura química y la eliminación de contaminantes emergentes. Se caracterizan por generar radical hidroxilo ($\text{OH}^\bullet$) en cantidad suficientes para tener efecto en la mineralización de contaminantes. La generación de radicales se lleva a cabo utilizando oxígeno, peróxido de hidrógeno y catalizadores. Los radicales se puede generar mediante fotoquímica u otras formas de energía y poseen una alta capacidad de oxidación de la materia orgánica, lo que permite la eliminación completa de los contaminantes. Gracias a su alta reactividad, estos procesos pueden eliminar tanto compuestos orgánicos como inorgánicos (Torres-Pinto *et al.*, 2018).

La fotocatalisis utilizando semiconductores es un proceso de oxidación avanzada que ha despertado interés en la investigación debido a su capacidad para aprovechar la energía solar como fuente de fotones. Esta técnica se considera innovadora y prometedora, ya que se producirá un material fotocatalizador económico, sencillo, versátil y rápido. Esto aumenta la viabilidad del proceso y la eficiencia de producción, lo que la hace adecuada para aplicaciones comerciales (Centeno-Bordones *et al.*, 2022).

La fotocatalisis implica la introducción de un material semiconductor en una solución acuosa y su exposición a la luz. Durante este proceso, la luz genera pares electrón/hueco en las partículas del semiconductor. Cuando un fotón con suficiente energía incide sobre el semiconductor, un electrón salta de la banda de valencia a la banda de conducción, creando un hueco en la banda de valencia. Tanto los electrones en la banda de conducción como los huecos en la banda de valencia pueden moverse a través de la red

del semiconductor. Estas especies pueden romper enlaces químicos, lo que facilita la eliminación de diversos contaminantes (Escobar-Alarcón *et al.*, 2021).

El azul de metileno (AM), un colorante catiónico utilizado extensamente en la industria para teñir materiales como algodón, madera y seda, pertenece a una clase de colorantes conocidos por su potencial toxicidad y carcinogenicidad. Si no se trata adecuadamente, las aguas residuales que contienen estos colorantes sintéticos podrían causar graves daños ambientales y representar riesgos para la salud humana (Lavado *et al.*, 2020). En el ámbito de la investigación en fotocátalisis, el azul de metileno es un colorante aromático heterocíclico ampliamente utilizado. Durante el proceso de fotólisis, el AM absorbe energía de la luz, lo que conduce a la descomposición de sus moléculas. Este fenómeno ocurre específicamente cuando el colorante absorbe luz en el rango del espectro visible, con una longitud de onda de aproximadamente 664 nm, lo que provoca la excitación de un electrón a un nivel de energía superior dentro de la molécula (Olivares-Lugo *et al.*, 2023)

Los materiales tipo perovskita han generado un gran interés debido a su capacidad para acomodar elementos con diferentes radios iónicos, lo que les proporciona una notable estabilidad. Estos materiales, que tienen la fórmula general ABX_3 , donde A es un catión de tierras raras, B es un ion de metal de transición y X es un ion no metálico (comúnmente oxígeno), presentan una estructura que se suele describir como una disposición de octaedros BO_6 rodeados por iones de oxígeno. Esta configuración permite ajustes estructurales mediante distorsiones, logradas a través de métodos de síntesis y dopaje en las distintas posiciones de la perovskita. Gracias a estas características, las perovskitas son una opción viable para realizar procesos de fotocátalisis activados por luz visible (Ramírez *et al.*, 2021).

En los últimos años, las perovskitas han adquirido una importancia notable debido a su versatilidad y al considerable potencial que tienen para el desarrollo de nuevas tecnologías, particularmente por su rendimiento en fotocátalisis. Esta relevancia se debe a su estructura cristalina, la cual confiere propiedades físicas y químicas destacadas, como propiedades ópticas, magnetismo, conductividad eléctrica, piezoelectricidad y actividad catalítica (Ramírez Martín *et al.*, 2020). La distorsión de la estructura de los

compuestos de perovskita influye de manera significativa en su comportamiento fotocatalítico. Una manera de inducir esta distorsión es mediante el dopaje de las perovskitas, lo cual modifica la estructura cristalina y, en consecuencia, distorsiona los valores de la banda prohibida y el rendimiento fotocatalítico (Rosales-González *et al.*, 2020).

Se han investigado varios fotocatalizadores de alta eficiencia para procesos de fotocatálisis, incluyendo Al_2O_3 , ZnO , Fe_2O_3 y TiO_2 . Actualmente, el fotocatalizador más utilizado es el TiO_2 , preferido ampliamente en aplicaciones fotocatalíticas debido a su alta actividad en la descomposición oxidativa de numerosos compuestos orgánicos. Sin embargo, presenta la desventaja de tener una banda de energía prohibida de 3-3.2 eV, lo que significa que solo puede ser excitado por radiación ultravioleta (UV). Dado que solo una pequeña fracción de la radiación solar es UV (aproximadamente el 5 %), el uso de TiO_2 en procesos fotocatalíticos requiere lámparas UV especiales, lo que aumenta los costos y limita su aplicación. Además, la recuperación del fotocatalizador tras su uso puede ser complicada, ya que a menudo se encuentra en un soporte, se filtra o se descarta junto con el efluente, lo que reduce la eficiencia del proceso (Sánchez-Albores *et al.*, 2017).

Las ferritas tipo LaFeO_3 se presentan como una opción prometedora para la fotocatálisis debido a su alta eficacia catalítica, duradera estabilidad en soluciones acuosas, amplia disponibilidad y bajo costo. Con una banda de energía prohibida de aproximadamente 2.10 eV, estas ferritas son activas bajo luz visible, lo que las convierte en una alternativa viable y económica como fotocatalizadores. Este material, objeto de estudio en este trabajo, exhibe propiedades antiferromagnéticas, lo que significa que no puede recuperarse mediante métodos magnéticos. No obstante, para superar esta limitación, se implementará un proceso de dopaje.

Se están realizando esfuerzos para mejorar la eficiencia de los fotocatalizadores. Una estrategia consiste en reemplazar el lantano (La^{+3}) con calcio (Ca^{+2}) con el fin de aumentar la separación entre cargas, lo que reduce la tasa de recombinación de electrones y huecos. Además, se busca reducir la energía de la banda prohibida para ampliar la absorción de luz hacia la región visible del espectro solar. Otro enfoque implica

sustituir el hierro (Fe^{3+}) por cobalto (Co^{2+}), lo que altera el orden magnético de antiferromagnético a ferromagnético, facilitando así su recuperación de manera más sencilla.

En este trabajo se analiza el efecto del co-dopaje con Ca^{2+} y Co^{2+} sobre la estructura cristalina y las propiedades fotocatalíticas de LaFeO_3 ($\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Fe}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_3$, variando el nivel de dopaje de Ca^{2+} desde 0 hasta 0.5 mol y manteniendo 0.1 mol de Co^{2+}) sintetizada mediante molienda de alta energía asistida con tratamiento térmico hasta $800\text{ }^\circ\text{C}$ durante 5h, para abordar la descomposición del azul de metileno (AM), con el objetivo de analizar su eficiencia fotocatalítica, además de investigar su comportamiento magnético para evaluar su capacidad para ser recuperado de un modo sencillo y evaluar la capacidad de reciclabilidad para promover su eficiencia.

1.1. Antecedentes

La fotocatalisis tiene sus raíces en investigaciones que remota a más de 80 años atrás, cuando se observaron los efectos de una pintura que contenía Titania, así como el oscurecimiento de óxidos metálicos cuando estaban expuestos a compuestos orgánicos a la luz del sol. En las últimas dos décadas, ha surgido como un área de investigación muy activa debido que es una vía química verde, ayudando a la remediación del agua y aire (Fujishima *et al.*, 2008).

El concepto de fotocatalizador surge de la unión de dos términos “foto”, que se refiere a un fotón, y “catalizador”, que es una sustancia que modifica la velocidad de una reacción en su presencia. Los fotocatalizadores son sustancias que alteran la velocidad de una reacción química cuando son expuestas a la luz. Este proceso se conoce como fotocatalisis, para llevarse a cabo requiere la utilización de luz y un semiconductor (Ameta *et al.*, 2018)

Las estructuras de perovskita ofrecen ventajas considerables en comparación con otros óxidos binarios. Por un lado, pueden proporcionar potenciales de borde de banda favorable que facilitan una variedad de reacciones fotoinducidas, ya que muchas perovskitas tienen energías de banda de conducción catódica (CB) adecuadas para la evolución del hidrógeno. Además, la presencia de cationes en los sitios A y B de la red brinda una mayor flexibilidad para diseñar y ajustar la estructura de la banda, así como otras propiedades fotofísicas. También se ha observado en algunos estudios la posibilidad de aprovechar efectos como la ferroelectricidad o la piezoelectricidad junto con el efecto fotocatalítico para mejorar la actividad fotocatalítica (Kanhare *et al.*, 2014).

Los fotocatalizadores de perovskita han sido muy estudiados por ser materiales prometedores, debido a que pueden ser activos ante luz visible. Los fotocatalizadores de perovskitas por luz visible son esencial, eficaz para direcciones futuras (Shi *et al.*, 2012). Dentro del grupo de los fotocatalizadores con estructuras cristalinas tipo perovskitas destaca el TiO_2 , las cuales han sido estudiadas durante mucho tiempo para aplicaciones fotocatalíticas. En 1921, el químico alemán Richard Renz, de la Universidad de Lugano (Suiza), descubrió que la Titania (TiO_2) se podía reducir parcialmente cuando se

iluminaba con luz solar en presencia de un compuesto orgánico como el glicerol. El Óxido de Titanio, que es material blanco, pasaba a un color oscuro, como gris, azul o incluso negro. Renz también observó fenómenos similares con otros óxidos metálicos, como el óxido de cerio (CeO_2), el óxido de niobio (Nb_2O_5) y el óxido de tantalio (Ta_2O_5) (Renz, 1921).

En 1938, los químicos ingleses Goodeve y Kitchener, de la Universidad de Londres, llevaron a cabo un estudio sobre la descomposición fotocatalítica de un tinte sobre polvo de titanio en aire. Este estudio fue uno de los primeros en investigar en profundidad los mecanismos de la fotocatalisis (Goodeve *et al.*, 1938). Utilizaron un tinte llamado azul de metileno para sus experimentos. Este tinte es un compuesto orgánico que es soluble en agua. Cuando se expone a la radiación solar, el azul de metileno se descompone en agua y dióxido de carbono. La perovskita posee una energía de banda prohibida (E_g) que excede los 3.0 eV, pero a pesar de ser una desventaja, tiene notable propiedades fotocatalíticas bajo la radiación ultravioleta (UV). Para mejorar su eficiencia fotocatalítica bajo radiación visible, se emplea comúnmente el dopaje, con el fin de modificar sus propiedades óptica (Maeda, 2011).

SrTiO_3 es un perovskita simple cúbica y una energía de banda prohibida (E_g) de 3.25 eV (Bentham *et al.*, 2001). Ha sido objeto de amplia investigación con el propósito de desarrollar catalizadores que sean activos bajo la radiación de radiación visibles. Se ha observado que al dopar del sitio Ti con Mn, Ru, Rh, estos dopantes facilitan la absorción de luz visible (Chen *et al.*, 2012).

El CaTiO_3 , un mineral perovskita ampliamente encontrado, presenta una banda prohibida de 3.6 eV. Se llevó a cabo un proceso de dopaje con Cu en el CaTiO_3 , y este dopaje mostró resultados excelentes en ensayos de degradación, llevados a cabo específicamente bajo la luz visible (Zhang *et al.*, 2010).

El BiFeO_3 , un compuesto ferroeléctrico, exhibe una banda prohibida de 2.3 eV y ha sido destacado por su eficacia como fotocatalizador en la región de luz visible según investigaciones previas (Gao *et al.*, 2007). Las características ferroeléctricas del BiFeO_3 se han reconocido por su capacidad para mejorar la separación de huecos de electrones, lo que contribuye a una mayor eficacia fotocatalítica. En diversos estudios, se ha

observado que el dopaje del BiFeO₃ con elementos como Y, Mg y Al resulta en un aumento significativo de su actividad fotocatalítica (Madhu *et al.*, 2010).

LaFeO₃ tiene una estructura cristalina que consiste en una red tridimensional de octaedros de oxígeno que rodean a los iones Fe³⁺, formando unidades FeO₆. Esta estructura se clasifica como una perovskita distorsionada del tipo ABO₃, donde los iones La³⁺ ocupan la posición A y los iones Fe³⁺ se sitúan en la posición B. Esta disposición cristalina proporciona la oportunidad de modificar tanto las propiedades electrónicas como magnéticas mediante síntesis y dopaje en diferentes sitios de la estructura (Rosales-González *et al.*, 2020). A pesar de que LaFeO₃ puro exhibe características fotocatalíticas sólidas, estas pueden mejorarse induciendo el orden ferromagnético mediante el dopaje con varios cationes. En este contexto, se han realizado investigaciones prometedoras.

El efecto del dopaje de Mn en LaFeO₃ (LaFe_{0.9}Mn_{0.1}O₃) fue investigado utilizando el método de combustión a partir de una solución de ácido esteárico. La evaluación se centró en su capacidad fotocatalítica para degradar el colorante naranja de metilo bajo la irradiación solar. Los resultados experimentales revelaron que la presencia de Mn aumentó la actividad catalítica en comparación con LaFeO₃ sin dopar. Esto se atribuyó a la mayor cantidad de vacancias de oxígeno y una mayor absorción de luz visible, junto con propiedades magnéticas mejoradas debido a la interacción de intercambio dual. Este catalizador exhibe propiedades magnéticas y una notable actividad bajo luz visible, lo que lo hace adecuado para aplicaciones en procesos de separación magnética (Wei *et al.*, 2012).

Se investigó el efecto de la sustitución de Mg en el sitio del Fe en LaFeO₃ sobre sus propiedades estructurales y ópticas a temperatura ambiente, utilizando el método de sol-gel para la síntesis. Se observó que a medida que aumentaba la cantidad de Mg sustituido, la banda de energía prohibida óptica disminuía. Además, se notó una mejora significativa en la capacidad de absorción, atribuible a la incorporación de iones de Mg en la estructura de la red cristalina (Triyono *et al.*, 2020).

Se investigó el impacto de la adición de zinc en el sitio de hierro de la LaFeO_3 , obtenida a través de la técnica de sol-gel autoignición, lo que resultó en un aumento de su constante dieléctrica y una reducción en la energía del intervalo prohibido (Bhat *et al.*, 2013).

Se examinó cómo la sustitución aliovalente afecta la estructura de LaFeO_3 dopada con Ca^{2+} , preparada mediante un método de combustión simple. La introducción de Ca^{2+} en LaFeO_3 provocó una modificación en la estructura de la banda, disminuyendo el ancho de la banda prohibida del material. Además, se observaron resultados superiores en la descomposición fotocatalítica del tinte índigo carmín bajo la luz visible (Srinatha *et al.*, 2024).

LaFeO_3 dopada con cobalto ha sido empleada para la degradación catalítica foto-Fenton, impulsada por la luz visible, con el propósito de eliminar contaminantes orgánicos. La síntesis de LaFeO_3 se llevó a cabo mediante el método de combustión sencillo. La adición de $\text{LaCo}_{0.01}\text{Fe}_{0.9}\text{O}_3$ ha mejorado de manera significativa la eficiencia fotocatalítica de LaFeO_3 , elevándola del 67.75% al 93.85% en la eliminación del colorante azul de metileno (AM) durante un periodo de 180 minutos bajo irradiación de luz visible. Este material no solo ha demostrado eficacia en la degradación del AM, sino que también ha exhibido un desempeño notable en la degradación de otros contaminantes, como la tetraciclina (TC) y el naranja de metileno (MO), con eficiencias del 93.81% y 69.67%, respectivamente (James *et al.*, 2024).

La síntesis de LaFeO_3 se ha llevado a cabo mediante varios métodos, como la combustión simple, la sonoquímica, el sol-gel, la microondas y la reacción en estado sólido, entre otros. Sin embargo, estos métodos presentan ciertas limitaciones, ya que requieren equipos más especializados y costosos, así como un control meticuloso del proceso. En contraste, la mecanosíntesis ofrece numerosas ventajas sobre los métodos mencionados anteriormente. Se trata de un método más simple, eficiente y económico que permite la síntesis de una amplia gama de materiales en forma de polvo, con la obtención de fases de alta temperatura (Olivares-Lugo *et al.*, 2021).

La ferrita de lantano ha mostrado una destacada eficacia como fotocatalizador cuando expuesta a la radiación en el rango visible del espectro electromagnético (Kanhare *et al.*, 2014).

Como se ha expuesto en secciones anteriores, hay numerosos métodos para sintetizar LaFeO_3 , pero muchos de ellos requieren reactivos costosos, equipos experimentales sofisticados y largos tiempos de procesamiento. Por esta razón, esta tesis propone la utilización de molienda de alta energía asistida con tratamiento térmico a baja temperatura, un método simple, versátil y económico. Algunos estudios han demostrado que la presencia de Fe_2O_3 , una impureza común en procesos de molienda de alta energía con acero como medio de molienda, y la generación de defectos, favorecen la actividad catalítica, sugiriendo que este método puede producir LaFeO_3 con buenas propiedades fotocatalíticas.

Adicionalmente, LaFeO_3 es un compuesto estequiométrico con una composición fija, lo que implica que cualquier desviación de su composición conducirá a la formación de óxidos precursores como La_2O_3 y Fe_2O_3 . Por lo tanto, la molienda de alta energía en un recipiente cerrado con control de atmósfera es un método efectivo para su síntesis, permitiendo un control preciso de los componentes.

1.2. Justificación

Los colorantes y otros compuestos orgánicos químicamente similares son contaminantes de gran impacto ambiental en los cuerpos de agua, debido a que la contaminan, dejando de ser útil para los seres vivos. Estos contaminantes son difíciles de degradar y pueden causar daños a los ecosistemas acuáticos, inhibir en la fotosíntesis de las plantas y dificultar la descomposición de los contaminantes. El colorante azul de metileno es un contaminante orgánico tóxico que se ha utilizado desde el siglo XIX en el área de medicina, en el área textil, en los laboratorios clínicos y es difícil de degradar con métodos comunes. Es estable térmicamente, bajo la radiación solar y no es biodegradable. Por ello, se desarrollaron numerosos métodos de remediación, destacando los más efectivos, denominados Procesos de Oxidación Avanzada (POA) para tratar este tipo de contaminantes, y particularmente la fotocatálisis heterogénea (Olivares-Lugo *et al.*, 2021). Estos métodos se basan en el uso de semiconductores que se activan con radiación y generan en medio acuoso radicales que destruyen los enlaces de los colorantes, eliminándolo completamente.

En la actualidad, la Titania o Dióxido de Titanio (TiO_2) se utiliza ampliamente como fotocatalizador en la eliminación de colorantes y materiales orgánicos presentes en aguas residuales, debido a su destacada actividad fotocatalítica y estabilidad química. No obstante, este material tiene una banda de energía prohibida en el rango de 3 a 3.2 eV, lo que implica que su rendimiento óptimo se logra con radiación ultravioleta (UV). Dado que solo el 5 % de la radiación solar es UV, el TiO_2 requiere el uso de lámparas UV especiales, aumentando los costos y limitando su aplicabilidad. Además, su alta banda de energía propicia procesos frecuentes de recombinación, donde los pares electrón-hueco vuelven a su estado inicial, reduciendo la eficacia de la fotocatálisis y disminuyendo la eficiencia en la degradación de compuestos contaminantes en efluentes acuosos. Además, la recuperación del fotocatalizador es complicada, ya que suele emplearse en un soporte, filtrarse o incluso descartarse con el efluente, lo que, aunque inerte e inofensivo, resulta en una baja eficiencia del proceso.

Con base en lo anteriormente comentado, en este trabajo de tesis se pretende sintetizar y evaluar las ferritas del tipo LaFeO_3 debido a su eficiente actividad catalítica, su

estabilidad duradera en soluciones acuosas, su amplia disponibilidad y su accesible costo. La viabilidad de utilizar LaFeO_3 , con una banda prohibida de aproximadamente 2,10 eV, se examinó como una opción prometedora para la fotocatálisis bajo la irradiación de luz visible. El co-dopaje con Ca^{2+} y Co^{2+} podría reducir la recombinación, aumentar la actividad catalítica y recuperar el material magnéticamente. Agregar metales de transición mediante dopaje demostró que es un método efectivo para potenciar las propiedades del fotocatalizador (Peng *et al.*, 2015).

1.3. Hipótesis

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. La propuesta es emplear como fotocatalizador la ferrita de lantano LaFeO_3 , ya que su organización atómica ofrece la posibilidad de realizar modificaciones en su estructura electrónica y magnética, mediante métodos de síntesis.

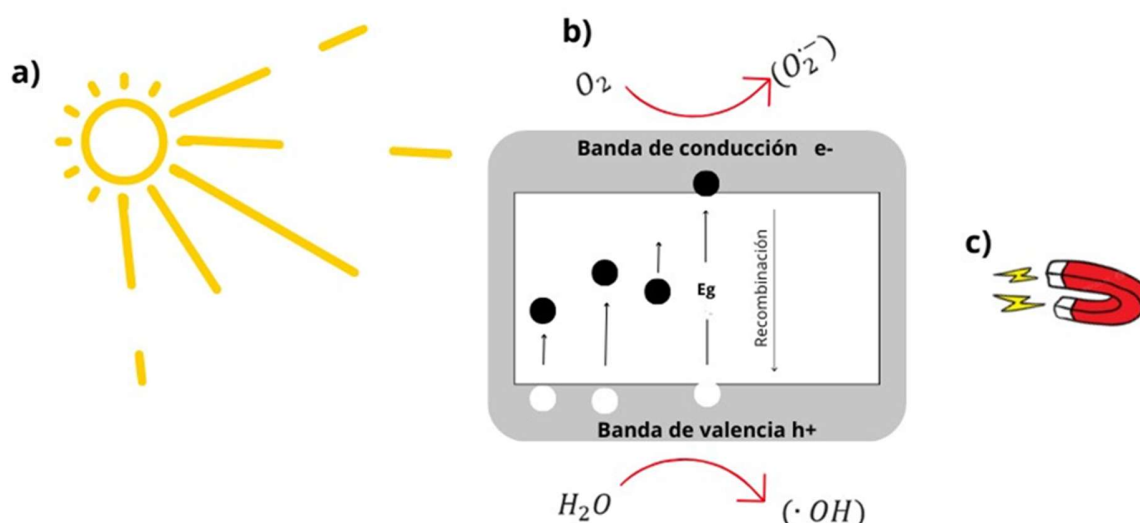


Figura 1. Mecanismo de fotocatalisis. a) fotón excita un electrón de la VB a la CB, activando la formación de pares de electrón-hueco, b) Se dopa para reducir recombinación y aumentar la actividad catalítica, c) el material es recuperado magnéticamente.

1.4. Objetivos

1.4.1. Objetivo General

Modular las propiedades fotocatalíticas de ferritas del tipo LaFeO_3 co-dopadas con Ca^{2+} y Co^{2+} variando el nivel de dopaje de Ca^{2+} desde 0 hasta 0.5 mol y manteniendo 0.1 mol de Co^{2+} , 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 LaFeO_3 , modificados mediante co-dopaje con Ca^{2+} y Co^{2+} mediante molienda de alta energía durante 5 h asistida con tratamiento térmico a temperaturas de 800 °C durante 2 h, para obtención de soluciones sólidas.
- Determinar el comportamiento magnético, mediante magnetometría de muestra vibrante, para evaluar su capacidad para ser recuperado de un modo sencillo.
- Evaluar su comportamiento óptico mediante reflectancia difusa para optimizar su desempeño en aplicaciones fotocatalíticas.
- Caracterizar la capacidad fotocatalítica mediante pruebas de eficiencia de remoción del colorante azul de metileno como agente contaminante, modificando el tiempo y el % de colorante.
- Evaluar la capacidad de reciclabilidad para promover su eficiencia, mediante la determinación de su capacidad de remoción después de ser usado.

Capítulo 2. Marco Teórico

2.1 Problemática asociada con los efluentes acuosos

Todos los sectores de nuestra sociedad generan residuos: actividades humanas, industriales o domésticas han alterado las propiedades del agua que entran por la red cloacas. Los residuos contienen contaminantes que son materiales desechados, materiales de proceso o productos químicos.

Las aguas residuales industriales pueden contener una gran cantidad de sustancias químicas, tanto orgánicas como inorgánicas, que pueden ser perjudiciales para el medio ambiente. Entre estas sustancias se encuentran los fenoles, que son comunes en una variedad de industrias, como la fotográfica, la fabricación de pinturas, los explosivos, el caucho, los productos farmacéuticos y agrícolas, los textiles, las curtidoras, las papeleras y los procesos petroquímicos (Vacca-J *et al.*, 2012). Entre todos los desechos industriales, se considera que los vertidos de las curtidurías son los más contaminantes.

Existen dos sistemas de curtido: el curtido vegetal, que no contiene cromo, y el curtido al cromo. No obstante, debido a la elevada carga contaminante y a la baja tratabilidad, no se puede afirmar que el curtido vegetal convencional sea más respetuoso con el medio ambiente que el curtido al cromo. Actualmente el 90% de la producción mundial de cuero, se lleva a cabo mediante procesos de curtido al cromo (Niyas-Ahamed *et al.*, 2014).

Los fluentes provenientes de algunas industrias textiles presentan también altos niveles de contaminación, como lo son las aguas residuales coloreadas que son consecuencia de industrias de fabricación de tintes como utilizados en el proceso de teñidos y acabado en la industria textil. La elevada carga contaminante se debe al lavado del material que se va a teñir (Pearce *et al.*, 2003).

Incluso en concentraciones bajas, estos compuestos pueden actuar como una fuente significativa de contaminación. Esto se debe a que provocan problemas como la reducción de la claridad del agua, lo cual conduce a una disminución en la actividad fotosintética, proceso en el cual las plantas algas y algunas bacterias utilizan la luz solar

para convertir el dióxido de carbono y el agua en glucosa y oxígeno, lo cual afecta negativamente en el equilibrio del ecosistema acuático (Bedolla-Guzman *et al.*, 2015).

La problemática asociada con los fluentes acuosos ha traído consecuencias negativas para el medio ambiente y la salud algunos de los problemas más destacados son:

Impacto en la salud humana: Si los efluentes contaminados entran en contacto con fuentes de agua potable, pueden representar riesgos directos para la salud humana. La OMS calcula que 2.000 millones de personas beben agua contaminada por sustancias tóxicas o patógenos, exponiéndose a contraer enfermedades.

Escasez de agua potable: La descarga de desechos directamente en fuentes de agua dulce, como ríos o lagos, pueden comprometer la calidad del agua potable. La ONU reconoce que aún hay billones de individuos en todo el planeta que carecen de acceso a servicios de agua potable y saneamiento, especialmente en áreas rurales.

La contaminación de la cadena alimentaria: La extracción de recursos acuáticos en áreas contaminadas, junto con el uso de aguas residuales en la cría de animales y la agricultura, puede transferir sustancias tóxicas a los alimentos, comprometiendo nuestra salud cuando los consumimos (mundial, 2023).

2.1.1. Contaminantes emergentes

Son sustancias químicas que se encuentran en el agua elemento esencial para la vida en la tierra. La concentración de CE (contaminantes emergentes) es baja, sin embargo, la prolongada exposición de estos contaminantes pone en riesgo al medio ambiente y salud humana. Esto se debe por diversas actividades humanas, se ha observado un aumento en la detección de compuestos como fármacos activos, productos de cuidado personal, sustancias que alteran el sistema endocrino, edulcorantes artificiales, entre otros, en el entorno acuático. Estos compuestos son clasificados como contaminantes emergentes.

Los CE son extremadamente duraderos en los cuerpos de agua y no se eliminan de manera sencilla mediante los procedimientos convencionales de tratamiento de agua o aguas residuales. Los tratamientos biológicos a veces no logran abordar eficazmente

muchos de estos contaminantes, ya que su estructura compleja y toxicidad los hace resistentes a la actividad microbiana (Paridaa *et al.*, 2021).

2.1.2. Colorantes

Los colorantes son compuestos orgánicos con propiedades de fluorescencia o de color intenso que le otorgan color a un sustrato, sin ser afectados por factores como la luz, temperatura y jabón. Las moléculas de los colorantes están formadas por tres grupos funcionales: el cromóforo, que es el responsable de la absorción de la luz y da el color a la molécula; los auxocromos, que aumentan la intensidad del color y la afinidad por la fibra; y los solubilizadores, que dan a la molécula la capacidad de disolverse en diversos solventes (Garzon Jimenez, 2009). En la Tabla I se presentan ejemplos de grupos cromóforos y auxóchromos.

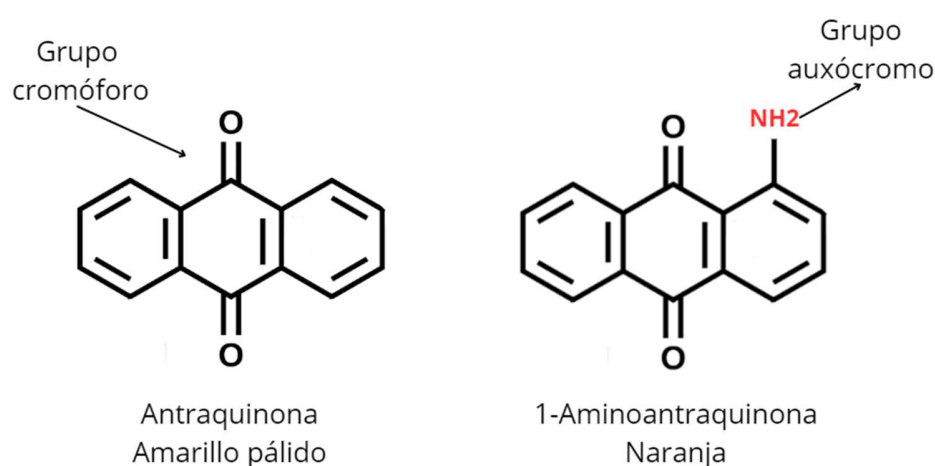


Figura 2. Estructura química de un grupo cromóforo y un grupo auxocromo (Gabriela, 2020).

Tabla 1. Ejemplo de grupos cromóforos y grupos auxóchromos.

Cromóforos	N=O (nitroso), O-N=O (nitro), C=S (tiocarbonilo), C=O (carbonilo), N=N (Azo), N=N-O (azoxi), C=N (ciano), C=N (imino), C=C (etinilo).
Auxóchromos	OH (hidroxi), NHMe (metilamino), NMe2 (dimetilamino), OR (alcoxi), Cl, Br, I (halógenos)

Fuente: (Gabriela, 2020)

2.2. Métodos de remoción de contaminantes en aguas

La remoción de contaminantes es un conjunto de procesos y técnicas utilizadas para eliminar o reducir la presencia de sustancias no deseadas que pueda ser dañina para la salud humana, los ecosistemas o el medio ambiente.

Generalmente se dividen en cuatro fases: pretratamiento inicial, tratamiento primario, tratamiento secundario y tratamiento terciario.

2.2.1. Tratamiento primario o físico

Se realiza la separación de todos los elementos flotantes y los sólidos sedimentables del agua mediante el empleo de sistemas de cribado, filtración o precipitación. Se puede introducir compuestos químicos en esta fase, tales como agentes coagulantes y floculantes, con el propósito de optimizar la sedimentación de las partículas sólidas y facilitar la eliminación del fósforo.

2.2.2. Tratamiento secundario o biológico

En el tratamiento secundario, predominantemente de naturaleza biológica, se recurre a menudo a la colaboración de bacterias y microorganismos para descomponer y eliminar la sustancia orgánica y los distintos nutrientes presentes en el agua. En este entorno, diversas cepas bacterianas que residen en el tanque o reactor se nutren de la materia orgánica y los nutrientes del agua, extrayéndolos y llevándolos al interior de sus organismos.

2.2.3. Tratamiento terciario o químico

En este tratamiento se utiliza para sustraer todos los contaminantes que no han podido ser eliminados en los tratamientos anteriores, por lo general estos son tratamiento más costoso, este tratamiento está destinado a erradicar un contaminante específico, y esto variará según la naturaleza del agua que se esté tratando. Este tratamiento se lleva a cabo con el fin de elevar la calidad del agua y garantizar su conformidad con los estándares establecidos (GoAigua, 2022).

Los principales tratamientos químicos son:

- ✓ Procesos de oxidación clásicos
- ✓ Procesos electroquímicos
- ✓ Procesos de oxidación avanzada (POAs), que se está empleando en esta tesis

2.3. Procesos avanzados de oxidación (POA): fotocatalizadores

Las tecnologías innovadoras son una herramienta clave para lograr un manejo sostenible de los residuos.

Según el mecanismo de generación de los radicales hidroxilos ($\text{OH}^\bullet$) y la utilización de agentes reactivos adicionales, los procesos de oxidación avanzada (POA) se pueden clasificar en dos grupos. En la tabla 2 se presentan algunos ejemplos de los dos métodos.

Tabla 2. Clasificación de los POA (Pérez, 2019).

Procesos no fotoquímicos	Procesos fotoquímicos
Ozonización en medio alcalino (O_3/OH^-)	Oxidación en agua sub y supercrítica
Ozonización con peróxido de hidrógeno ($\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$)	Procesos fotoquímicos
Procesos fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$)	Fotólisis del agua en el ultravioleta de vacío (UVV)
Oxidación electroquímica	UV/peróxido de hidrógeno
Radiólisis y tratamiento con haces de electrones	UV/ O_3
Plasma no térmico	Fotocatálisis heterogénea

Los procesos de oxidación avanzada (POA) son muy eficaces para preparar el agua para un tratamiento biológico o para mejorar la calidad del agua antes de su descarga.

2.3.1. Descripción

Las tecnologías de oxidación avanzada son una solución prometedora para los problemas de contaminación del agua y del aire. Las tecnologías de oxidación avanzada son eficaces para tratar aguas residuales urbanas e industriales, así como aguas subterráneas con problemas de contaminación o degradación. También se utilizan para mejorar la calidad del agua potable. Los procesos de POA abarcan una amplia gama de métodos, incluyendo aquellos que utilizan ozono, luz ultravioleta, o una combinación de ambos, ozono con peróxido de hidrógeno y la fotocatálisis heterogénea, en la que se emplea un óxido semiconductor como el dióxido de titanio en combinación con radiación UV y oxígeno (Pila, 2003).

Los procesos de oxidación avanzada son una herramienta eficaz para el tratamiento y la purificación de aguas, tanto en pequeñas como en medianas plantas de tratamiento. Se pueden utilizar solos o en combinación con otros métodos, también para tratar contaminantes en aire y suelos. Además, pueden utilizarse para desinfectar o eliminar bacterias y virus.

Los procesos de oxidación avanzada se basan en reacciones fisicoquímicas que son capaces de degradar los contaminantes de forma completa, modificando su estructura molecular. El concepto de procesos de oxidación avanzada fue introducido por Glaze y colaboradores. Los definieron como procesos que generan y utilizan especies reactivas, principalmente el radical hidroxilo. Este radical se puede generar mediante fotoquímica, o por otras formas de energía, y es muy eficaz para oxidar materia orgánica (Anel, 2010).

Tabla 3. Ventajas y desventajas de los POAs (Geegee, 2019) (Aguirre Cedillo, 2019)

Ventajas	✓ Potencial para la mineralización completa de los contaminantes orgánicos y la oxidación de los compuestos inorgánicos hasta compuestos inocuos, como dióxido de carbono y cloruros y nitratos. ✓ Capacidad para oxidar la mayoría de los compuestos orgánicos, lo que hace que sea una buena opción para evitar la formación de subproductos tóxicos. ✓ Degradación de los reactivos oxidantes en productos no tóxicos. ✓ Los procesos de oxidación avanzada suelen mineralizar completamente los contaminantes. Sin embargo, las tecnologías convencionales, que no utilizan especies oxidantes tan potentes, no pueden mineralizar completamente la materia orgánica. ✓ Son una buena opción para el tratamiento de contaminantes refractarios que son resistentes a otros métodos, como el biológico. ✓ Los procesos de oxidación avanzada pueden tratar contaminantes de baja concentración.
Desventajas	✓ POA es tratamiento costoso por el uso de reactivos y el consumo de energía ✓ La utilización de luz no artificial es un costo energético.

2.3.2. Fotocatálisis heterogénea

La fotocatálisis es un tipo de proceso de oxidación avanzada que utiliza la luz para generar radicales hidroxilos, los cuales son agentes oxidantes muy potentes que pueden descomponer una amplia variedad de contaminantes.

La fotocatálisis es la aceleración o el comienzo de una reacción química mediante la acción de radiación visible, ultravioleta o infrarroja en presencia de un catalizador que absorbe la luz y participa en la transformación química de los compuestos. El fotocatalizador debe mantenerse intacto, no debe alterarse químicamente, aunque participe en una reacción química. El proceso fotocatalítico se basa en la fotoexcitación de un semiconductor de banda ancha, que provoca reacciones en la interfaz entre el semiconductor y la solución, sin que el semiconductor sufra cambios químicos. La

excitación del semiconductor puede ocurrir por dos mecanismos (Doménech *et al.*, 2001):

Por excitación directa del semiconductor

Por excitación inicial de moléculas

2.3.3. Mecanismos de fotocatalisis

La reacción de fotocatalisis se inicia cuando un fotón con energía suficiente excita un electrón de la banda de valencia de un semiconductor a la banda de conducción. Esto deja un hueco en la banda de valencia y un electrón en la banda de conducción, formando un par electrón-hueco que se mueven por el sólido y pueden recombinarse. Estos pares electrón-hueco pueden reaccionar con grupos superficiales o moléculas absorbidas en la superficie del semiconductor, actuando como agentes reductores u oxidantes (Ibrahim-Gaya *et al.*, 2008).

La eficiencia de la fotocatalisis depende en las reacciones que ocurren en la superficie de un semiconductor, la cantidad de luz UV que se puede convertir en energía química, la facilidad con la que el contaminante puede ser descompuesto por los radicales hidroxilos, la velocidad de reacción y la cantidad de radicales hidroxilos que se pueden generar (Aguirre-Cedillo, 2019).

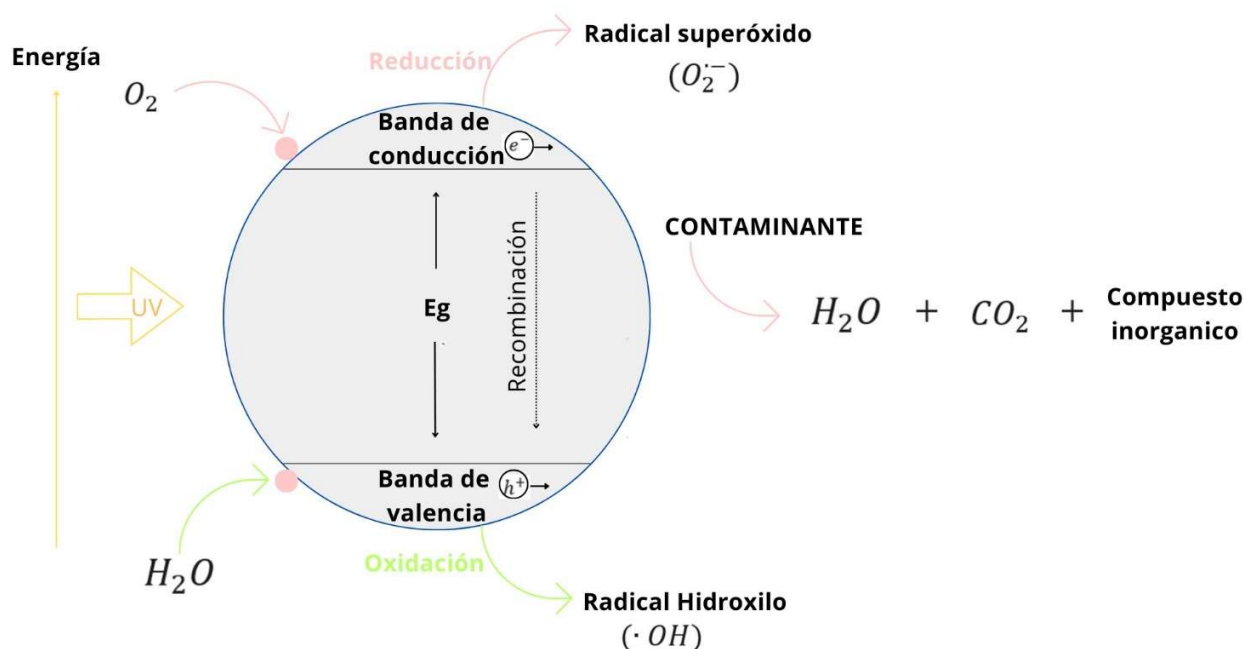


Figura 3. Esquema gráfico del proceso de fotocatalisis de un semiconductor.

Los semiconductores están caracterizados por su banda prohibida (E_g , también conocida band gap), que es la diferencia de energía entre la banda de valencia (BV) y la banda de conducción (BC).

Cuando un semiconductor (fotocatalizador) es expuesto a luz de longitud de onda con una energía igual o mayor que su banda prohibida, los electrones de la banda de valencia (BV) absorben la energía de los fotones y se excitan a la banda de conducción (BC). Esto crea un par electrón-hueco, produciendo un electrón en la BC y un hueco positivo en la BV (Escobar Alarcón *et al.*, 2021).

2.3.4. Fotocatalizadores convencionales

Un catalizador es una sustancia que acelera o retarda una reacción química sin ser consumida en el proceso y modifica sobre todo la energía de activación de una reacción química. Los catalizadores sólidos más comunes son los que están hechos de metales, óxidos o haluros de elementos metálicos y semimetálicos, como el boro, el aluminio y el silicio (Britannica, 2022).

Los catalizadores homogéneos son más selectivos, mientras que los catalizadores heterogéneos son más estables y fáciles de separar y reutilizar. Por ello, se estima que el 80 % de los catalizadores utilizados en la industria son heterogéneos (Freixa *et al.*, 2018).

Las características deseadas para un sistema fotocatalítico son la banda prohibida E_g deseada, alta área superficial, la estabilidad y la reutilización (Pelizzetti *et al.*, 2006). Los óxidos metálicos, tales como los óxidos de vanadio (V_2O_5), cromo (Cr_2O_3), titanio (TiO_2), zinc (ZnO), estaño (SnO_2) y cerio (CeO_2), tienen estas características o propiedades y participan en los procesos fotocatalíticos primarios: la absorción de luz que permite la formación de portadores de carga, que son los electrones y huecos. Los electrones se mueven hacia la superficie del fotocatalizador, donde pueden reducir los compuestos adsorbidos. Los huecos se mueven hacia la superficie del fotocatalizador, donde pueden oxidar los compuestos adsorbidos. Así, la actividad fotocatalítica del óxido metálico se basa en dos mecanismos: la generación de radicales hidroxilos (OH) y la generación de radicales superóxidos (O^{2-}) (Mansoor-Khan *et al.*, 2015).

Hay una gran variedad de materiales con propiedades adecuadas para ser utilizados como catalizadores en reacciones fotosensibilizadas. Algunos ejemplos incluyen óxido de titanio (TiO_2), óxido de zinc (ZnO), sulfuro de cadmio (CdS), óxidos de hierro (Fe_2O_3), óxido de tungsteno (WO_3), sulfuro de zinc (ZnS), dióxido de estaño (SnO_2) y óxido de cerio (CeO_2), muchos de estos materiales no son costosos y sobre todo han demostrado su eficiencia en la degradación de diferentes contaminantes, reduciendo su peligrosidad mediante mineralización, es decir, transformándolos en CO_2 o agua (Sun *et al.*, 2012).

2.3.5. Limitaciones de los fotocatalizadores convencionales

- ✓ Las limitaciones que presenta los fotocatalizadores convencionales es que son materiales inorgánicos que son difíciles de recuperar una vez que han sido utilizados.
- ✓ Necesitan un soporte como una tela, plástico o papel, para estabilidad y durabilidad, la presencia de este soporte puede reducir la eficiencia del fotocatalizador.
- ✓ No son activos en luz visible, sólo son activos en la luz ultravioleta por lo tanto hay que disminuir su E_g .
- ✓ Pueden sufrir fenómenos de recombinación de electrones y huecos, reduce la eficiencia de del fotocatalizador.
- ✓ Los fotocatalizadores convencionales tienen un ciclo de uso corto. Esto puede ser por la exposición a la luz, calor y los contaminantes.

2.4. Fotocatalizadores

Los fotocatalizadores son materiales semiconductores que aceleran la velocidad de una reacción química al exponerse a la luz, absorción de radiación ultravioleta (longitud de onda de 100 - 400 nm), luz visible (400 - 750 nm) o radiación infrarroja (750 – 2500 nm) (Ameta *et al.*, 2018).

La aparición de los fotocatalizadores ha impulsado una investigación exhaustiva sobre el potencial de los materiales fotosensibles para purificar el agua contaminada. Los fotocatalizadores pueden generar radicales oxidantes, como los radicales hidroxilo y superóxido, que se son radicales eliminadores que se forman a partir del agua cuando entran en contacto con el fotocatalizador. El proceso de oxidación avanzada (POA) es adecuado para la transformación de una amplia gama de compuestos orgánicos o contaminantes (Naidu-Subramaniam *et al.*, 2019).

2.4.1. Estructura cristalina

Los materiales semiconductores importantes para la fotocatalisis son sólidos generalmente compuestos de oxígeno o azufre, los átomos forman una red tridimensional infinita. Cuando los orbitales atómicos de diferentes átomos se superponen, forman estados electrónicos que se extienden por toda la red. Estos estados forman bandas de energía permitidas, que pueden ser ocupadas por electrones (J. Candal *et al.*, 2001).

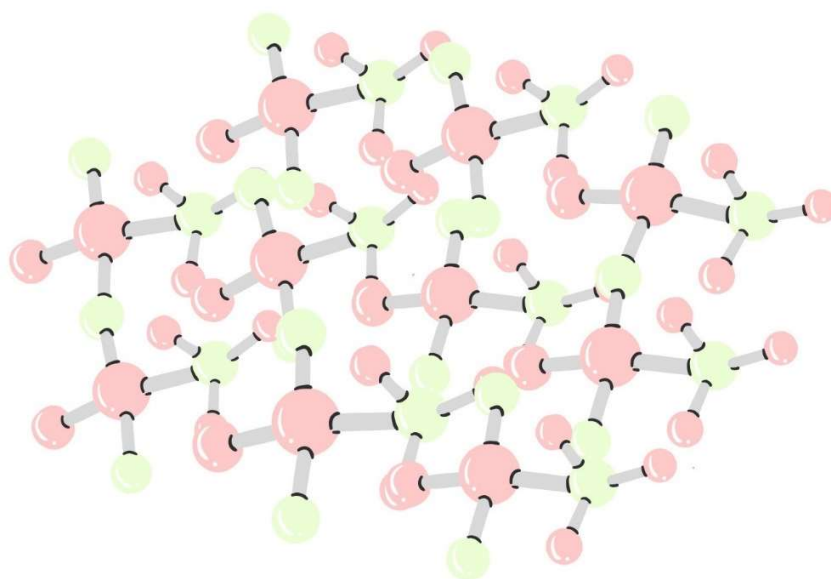


Figura 4. Red tridimensional infinita.

2.4.2. Estructura de Bandas y Propiedades Fotocatalíticas de los Semiconductores

Los semiconductores fotocatalíticos más importantes son óxidos metálicos. En estos materiales, los átomos forman una red tridimensional, en la que los orbitales atómicos se solapan más allá de los primeros vecinos. Esto crea una configuración de estados deslocalizados que están muy cerca entre sí, formando bandas de estados electrónicos permitidos.

En la estructura de bandas de un semiconductor, existen intervalos de energía en los que no pueden existir electrones. Estos intervalos se denominan bandas prohibidas o gaps.

Las bandas de valencia y conducción son las que determinan las propiedades de los semiconductores. Estas bandas se forman cuando los orbitales atómicos de los electrones de la banda de valencia se solapan, y según el grado de su ocupación, contienen los niveles ocupados más altos y los niveles desocupados más bajos (J. Candal *et al.*, 2001).

2.5. Materiales semiconductores

Los semiconductores elementales se encuentran en el grupo 14 de la tabla periódica. Los semiconductores compuestos se forman al combinar elementos de los grupos 2 y 6 de la tabla periódica (por ejemplo, CdS, CdSe, CdTe, HgCdTe, etc). También se pueden formar al combinar elementos de los grupos 13 y 15 de la tabla periódica (por ejemplo, GaN, GaAs, AlAs, AlP, InP, etc).

Un semiconductor intrínseco es aquel cuyas propiedades no se ven afectadas por la presencia de impurezas. Los semiconductores extrínsecos (tipo n o p) son los preferidos para dispositivos, ya que sus propiedades son estables a temperatura y se pueden controlar mediante la implantación de iones o la difusión de impurezas, también conocidas como dopantes (R. Askeland *et al.*, 2017).

2.5.1. Banda de energía prohibida (E_g)

La banda prohibida de un semiconductor es la energía mínima que debe absorber un electrón para pasar de un estado ligado a un estado libre. Los semiconductores tienen dos bandas de energía importantes: la banda de valencia (BV), que es el nivel de energía más bajo, y la banda de conducción (BC), que es el nivel de energía más alto. Los electrones de la banda de valencia están ligados a los átomos del semiconductor, mientras que los electrones de la banda de conducción son libres para moverse. La banda prohibida (E_g) es la diferencia de energía entre la banda de valencia y la banda de conducción (Honsberg *et al.*, 2020).

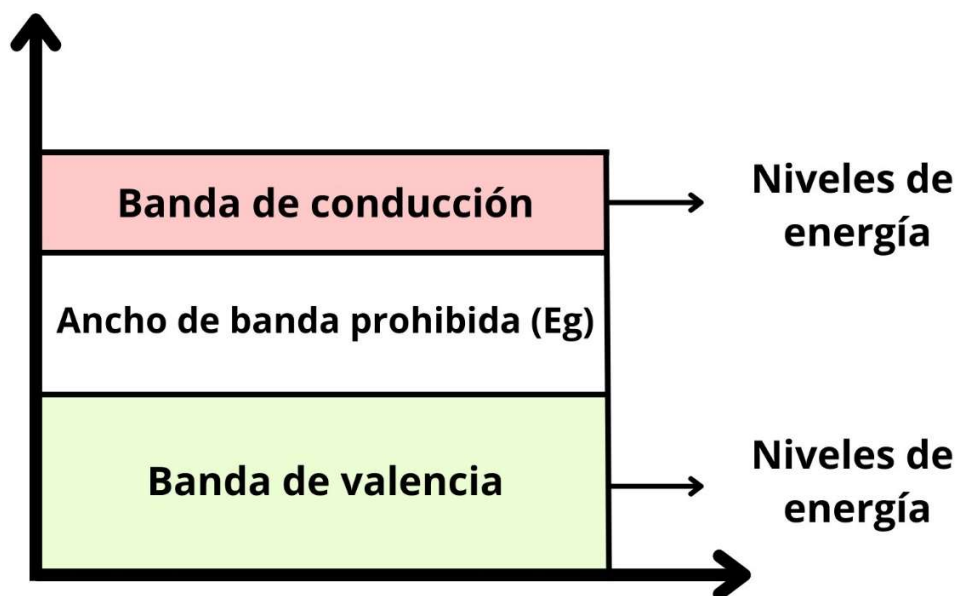


Figura 5. Representación de bandas de energía de un material.

2.5.2. Bordes de banda de energía.

Los bordes de banda de energía de un semiconductor son la banda de valencia (BV), de energía mínima, y la banda de conducción (BC), de energía máxima que pueden tener los electrones en ese material. Las bandas electrónicas se originan cuando los niveles de energía de los electrones de valencia se superponen, y su ocupación determina los niveles más altos ocupados y los más bajos desocupado.

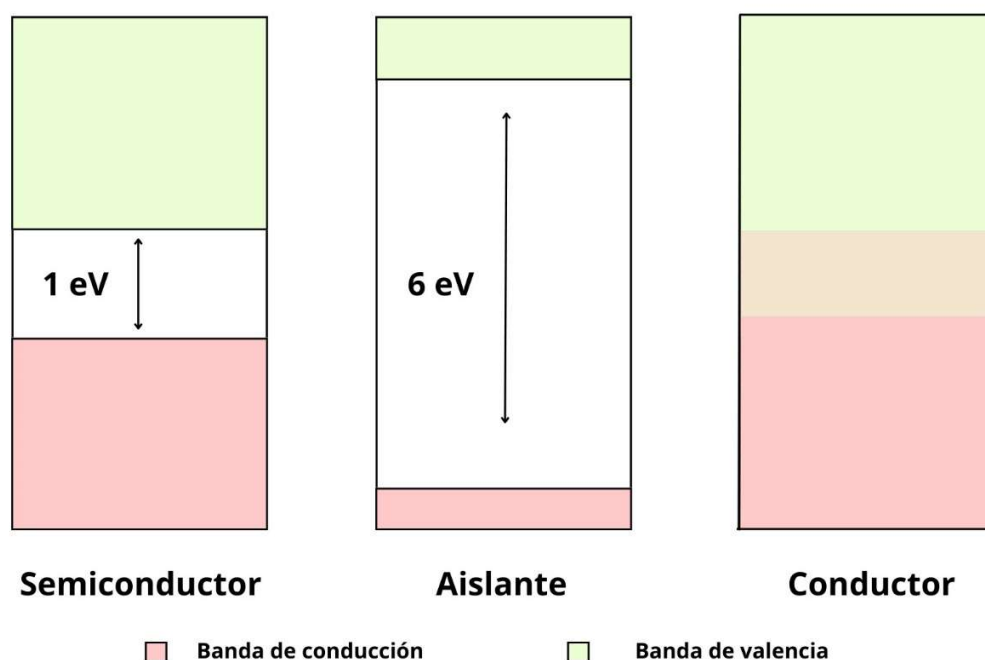


Figura 6. Estructura de bandas y distribución de electrones a 0K para un semiconductor (J. Candal *et al.*, 2001).

La distancia entre un semiconductor y un aislante radica en la magnitud de la brecha de energía prohibida (E_g). En los semiconductores, E_g es lo suficientemente pequeño como para permitir la excitación de electrones de la banda de valencia a la banda de conducción mediante la absorción de fotones de energía mayor que E_g (fotoexcitación). Este proceso genera electrones en la banda de conducción y huecos en la banda de valencia. Estas características son fundamentales para las fotocatalisis heterogéneas.

El potencial de reducción de los huecos en la banda de valencia de los semiconductores de banda prohibida ancha es suficientemente favorable desde el punto de vista termodinámico para la oxidación de cualquier molécula orgánica. Simultáneamente, el potencial REDOX del electrón elevado a la banda de conducción también es adecuado desde el punto de vista termodinámico para reducir oxígeno u otros oxidantes moderados. Esta característica forma la base del fenómeno de la fotocatalisis. En la superficie del semiconductor, esta reacción se divide en dos semireacciones: la oxidación del compuesto orgánico por los huecos y la reducción del oxidante por los electrones (Jaime Acuña, 2010).

2.6. Ferritas: clasificación y propiedades

Las ferritas son materiales cerámicos que han sido investigadas y aplicadas durante los últimos 50 años, están compuestas de óxidos de hierro porque tiene una gran proporción de Fe^{3+} con notables propiedades magnéticas esto depende de su composición química y estructura cristalina. Según su comportamiento magnético, las ferritas se dividen en dos grandes grupos: suaves y duras. Las ferritas suaves se magnetizan y desmagnetizan fácilmente cuando se les aplica o retira un campo magnético externo, mientras que las ferritas duras conservan su magnetismo incluso después de retirar el campo magnético externo. Las ferritas presentan una importante ventaja económica debido a su bajo costo de las materias primas y su sencillo proceso de fabricación (Palomino Reséndiz, 2018).

La clasificación de estos materiales se basa en dos criterios: sus propiedades magnéticas y su estructura cristalina. La tabla 4 muestra la clasificación de las ferritas según sus propiedades magnéticas, y la tabla 5 muestra la clasificación de las ferritas según su estructura cristalina (Contreras Garza, 2017).

Tabla 4. Clasificación de las ferritas según sus propiedades magnéticas.

Tipo de ferrita	Estructura cristalina	Valor de imantación	Aplicaciones
Suaves	Cubica	Bajo	❖ Convertidores de potencia ❖ Supresor de interferencias
Duras	Hexagonal	Alto	❖ Auriculares ❖ Altavoces ❖ Núcleo de motores ❖ Registros magnéticos ❖ Audiovisual

Tabla 5. Clasificación de las ferritas por su estructura cristalina.

Tipo de ferrita	Estructura general	Compuesto principal	Aplicaciones
Espinela	AB_2O_4	$X - Fe_2O_3$	❖ Pigmento magnético ❖ Soporte audiovisual ❖ Transformadores de baja frecuencia
Granate	$M_5Fe_5O_{16}$	$Gd_3 - Fe_5O_{12}$	❖ Burbujas magnéticas
Ortoferritas	$XFeO_3$	$CaTiO_3$	❖ Componentes miniaturizados
Hexaferritas	$MFe_{12}O_{19}$	$SrFe_{12}O_{19}$ $BaFe_{12}O_{19}$ $PbFe_{12}O_{19}$	❖ Imanes permanentes ❖ Registros magnéticos

2.7. Magnetismo

El magnetismo es una propiedad física de ciertos materiales que les permite generar un campo magnético. Este campo magnético puede ejercer fuerzas de atracción o repulsión sobre otros materiales, independientemente de que estos posean o no propiedades magnéticas (Guanajuato, 2022).

El comportamiento magnético de los materiales se debe a la estructura de los átomos. El movimiento orbital del electrón alrededor del núcleo y el espín del electrón alrededor de su propio eje causa momentos magnéticos separados. El movimiento orbital y espín contribuye al comportamiento magnético de los materiales (R. Askeland *et al.*, 2017).

Todos los materiales exhiben al menos un tipo de magnetismo, y su comportamiento está determinado por la reacción de los dipolos magnéticos atómicos y electrónicos ante la influencia de un campo magnético externo. A continuación, se describen los tipos de magnetismo (D. Callister *et al.*, 2016).

Diamagnetismo: En estos casos, se observa una magnetización extremadamente débil que se opone al campo magnético aplicado. Como resultado, estos materiales son repelidos por los imanes, aunque de manera muy leve.

Paramagnetismo: En los materiales paramagnéticos, los momentos magnéticos están orientados perpendicularmente al campo magnético externo debido a los espines desapareados. Como resultado, el material experimenta una atracción proporcional a la intensidad del campo magnético y parece aumentar su peso.

Ferromagnetismo: Se refiere a materiales metálicos que mantienen un momento magnético permanente incluso sin un campo magnético externo y muestran una magnetización permanente considerable. Estas propiedades son típicas de los metales de transición. Además, el ferromagnetismo permite la recuperación de los materiales sintetizados, lo que implica su capacidad para ser recuperados o reutilizados en aplicaciones específicas.

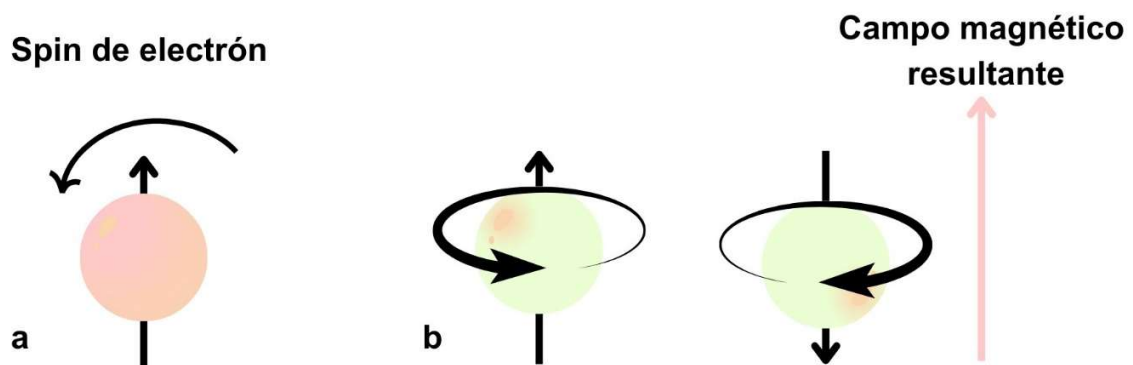


Figura 7. Origen de los dipolos magnéticos: a) El spin del electrón es la fuente del magnetismo de los materiales, depende del número cuántico m_s b) electrones girando en sentido contrario creando un campo magnético alrededor del átomo.

2.8. Ferritas tipo perovskita

La ferrita tipo perovskita tiene forma general ABX_3 donde A y B son cationes metálicos y X es un ion no metálico. Poseen una propiedad única, debido a que presentan propiedades magnetoeléctricas, es decir, estos materiales presentan un comportamiento ferromagnético y ferroeléctrico simultáneamente. La denominación perovskita se debe al mineral $CaTiO_3$ (perovskita) descubierto en 1839 por Gustav Rose y nombrado así en honor a Lev Alexevich von Perovsk (Ramírez-Martín *et al.*, 2020).

Las perovskitas son minerales con estructuras cristalinas cúbicas y psedocúbicas, que pueden presentar una amplia gama de propiedades físicas y químicas. Se clasifican en aislantes, semiconductores, conductores, ferroeléctricos y ferromagnéticos. La modificación de la estructura cristalina puede dar lugar a nuevas propiedades eléctricas y magnéticas.

La estructura tipo perovskita presenta ciertas limitaciones relacionadas con los iones que la componen. Para establecer la estabilidad estructural, descrito por la ecuación del factor de tolerancia de Goldschmidt, donde RA, RB y RO son los radios atómicos de los átomos A, B y oxígeno respectivamente. El valor se debe encontrar entre 0.75 y 1 para que la estructura sea estable (Palomino Reséndiz, 2018).

$$t = \frac{Ra+Rb}{\sqrt{2(Rb+)}} \text{ Ecuación 1}$$

Existe una gran variedad de tipos de estructuras de perovskitas: cobaltitas, manganitas, ferroeléctricos, organometálicos, cupratos y super conductividad.

2.9. Métodos de síntesis de cerámicos

La síntesis de materiales cerámicos es el proceso de fabricación de un polvo cerámico que implica la combinación de elementos químicos en una reacción química o se lleva a cabo mediante triturado, moliendo, separación de impurezas, mezclado de diferentes polvos (R. Askeland *et al.*, 2017).

2.9.1. Síntesis química

Es el proceso de fabricación de materiales cerámicos a partir de reacciones químicas. Los métodos de síntesis químicas más comunes son: sol-gel, hidrotermal, microondas y reacción en estado sólido. Sin embargo, estos métodos son costosos y necesitan un gran control (Olivare-Lugo *et al.*, 2021), sin embargo, son muy interesantes por las propiedades que producen sobre los polvos sintetizados, tales como la morfología, distribución de tamaños y microporosidad, entre otras.

2.9.2. Síntesis física

Es el proceso de fabricación de materiales cerámicos sin la participación de reacciones químicas. La síntesis física incluye el proceso de sedimentación, el molino de bolas con velocidad del rotor, el molino de bolas de alta energía, el molino de ollas y trituración (U. Inglés *et al.*, 2023). Estos métodos son económicos, más sencillos y eficientes.

2.9.3. Molienda de alta energía

La molienda de polvos es un proceso de fragmentación de partículas que se produce al suministrar energía mecánica a través de un medio de molienda (bolas). El tipo de molino utilizado y los parámetros de operación del molino determinan los modos de acción (corte, atrición, compresión, impactos por cuerpos de molienda, etc.) que se producen durante el procesamiento.

Los polvos y el medio de molienda se mezclan en un contenedor, normalmente fabricado del mismo material que las bolas. Durante el procesamiento, las bolas chocan entre sí y contra las paredes del contenedor, rompiendo y reduciendo el tamaño de las partículas de polvo.

La molienda es un proceso de transferencia de energía del medio de molienda al polvo a procesar. La energía cinética de los impactos es el parámetro de mayor importancia en la fragmentación de partículas, ya que es la que determina la fuerza con la que las partículas se rompen entre sí (Higareda Rodríguez, 2011).

Los equipos comúnmente utilizados para la molienda de alta energía son: molino vibratorio, molino planetario, molino atricionador y molino simoloyer.

Capítulo 3. Desarrollo experimental

En este apartado se describe el desarrollo experimental que se llevó 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, mismas que quedan descritas en el diagrama de flujo mostrado en la Figura 8.

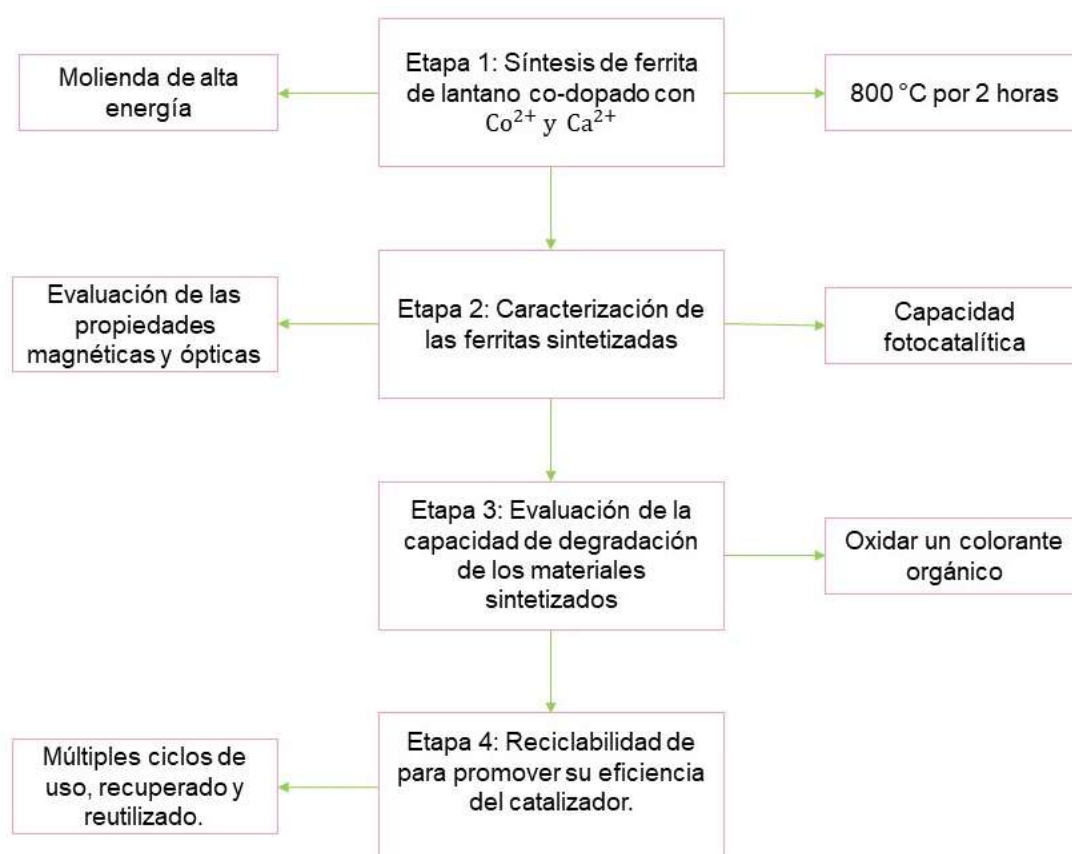


Figura 8. Diagrama de flujo del proceso experimental.

Tal como se aprecia en la Figura 8, el desarrollo experimental de esta tesis se organizó en cuatro etapas,

Etapla I. Síntesis de ferrita de lantano co-dopada.

Etapla II. Caracterización magnética y óptica de las ferritas sintetizadas.

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

Etapla IV. Evaluación de reciclabilidad para promover la eficiencia.

Cada una de estas etapas se describe a continuación:

3.1.1. Etapa I Síntesis de ferrita de lantano co-dopada

En la primera etapa se enfoca en sintetizar polvos de LaFeO_3 , mediante molienda de alta energía durante 5 h asistida con tratamiento térmico a temperaturas de 800 °C durante 2 h modificadas, mediante co-dopaje con Ca^{2+} y Co^{2+} variando el nivel de dopaje de Ca^{2+} desde 0 hasta 0.3 mol, con incrementos de 0.05 mol y manteniendo 0.1 mol de Co^{2+} , para obtención de soluciones sólidas y se realizara para confirmar la completa síntesis del material deseado una caracterización de la estructura cristalina. Esta caracterización se realizará mediante difracción de rayos X (DRX).

3.1.2. Etapa II. Caracterización

La segunda etapa tiene como objetivo realizar la caracterización de las ferritas sintetizadas, como evaluar las propiedades ópticas, mediante reflectancia difusa. Esta técnica permite determinar el rango de longitudes de onda de la luz que un material absorbe, así como estimar el valor de la banda prohibida E_g . También se caracterizarán las propiedades magnéticas, mediante magnetometría de muestra vibrante. Esta técnica permite medir la magnetización del material para evaluar su capacidad para ser recuperado de un modo sencillo y finalmente, se realizará la caracterización para evaluar su capacidad fotocatalítica mediante la remoción de colorante azul de metileno como agente contaminante, modificando el tiempo y la concentración del colorante.

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

En la tercera etapa de la tesis, se realizará una evaluación de aquel material sintetizado que presente mejor capacidad de degradación, 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 3 h bajo luces de xenón y una fuente constante de oxígeno evaluando con un espectrómetro de ultravioleta y visible.

3.1.4. Etapa IV. Evaluación de reciclabilidad para promover la eficiencia.

En la cuarta etapa se realizará una evaluación de la capacidad de reciclabilidad del fotocatalizador implica probar su eficiencia en la remoción de contaminantes en múltiples ciclos de uso, recuperando y reutilizando el material después de cada ciclo. Esto es de suma importancia para determinar la viabilidad y la sostenibilidad del fotocatalizador.

3.2. Materiales y reactivos

Las sustancias químicas utilizadas para la síntesis de polvos de la LaFeO_3 , mediante co-dopaje con Ca^{2+} y Co^{2+} .

Tabla 6. Reactivos empleados para el desarrollo experimental.

Reactivos	Características
Óxido de lantano (La_2O_3)	Marca Sigma-Aldrich y pureza 99.8 %
Óxido de calcio (CaO)	Marca Sigma-Aldrich y pureza 99.9 %
Óxido de hierro (Fe_2O_3)	Marca Sigma-Aldrich y pureza 99.9 %
Óxido de cobalto (CoO)	Marca Sigma-Aldrich y pureza 99.7 %

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.

3.3.1. Instrumentos para la síntesis

En el proceso de síntesis de la LaFeO_3 se utilizó el proceso de molienda de alta energía, asistido con tratamiento térmico. Una vez determinada la cantidad adecuada de reactivos mediante cálculos estequiométricos, los óxidos de lantano, calcio, hierro y cobalto se introdujeron a los viales de molienda junto con las bolas correspondientes. Estos viales se someten a la acción de la molienda, donde la energía mecánica generada por el giro de las bolas impacta repetidamente sobre las partículas de material, rompiéndolas y reduciendo su tamaño. El proceso de síntesis por molienda de alta energía es sencillo y económico.

Molino de alta energía

Un molino de alta energía es una herramienta utilizada en la investigación y la industria para la molienda de materiales en bulto. Emplea una alta cantidad de energía mecánica que se aplica a través de bolas de molienda que vibran o giran a alta velocidad dentro de un vial, que contienen la muestra. Este tipo de molino se utiliza principalmente para la síntesis de materiales avanzados (International, 2024) .



Figura 9. Molino de alta energía marca SPEX modelo 8000 D.

Horno tubular

Después de la molienda, las partículas deben someterse a un tratamiento térmico. El tratamiento térmico de partículas en horno tubular es una técnica versátil y eficiente para

mejorar las propiedades físicas y químicas de las partículas. Se realizó durante 800 °C por 2 horas.

El horno tubular de laboratorio es un dispositivo de calentamiento que ofrece un control preciso y una distribución uniforme de la temperatura. Está diseñado para contener un crisol donde se colocan las muestras a calentar. Los elementos calefactores rodean el tubo de trabajo para garantizar una distribución óptima del calor (Gero, 2024).



Figura 10. Horno tubular F21100.

3.3.2. Instrumentos para caracterización

Los instrumentos de caracterización son herramientas importantes utilizadas para evaluar y medir diversas propiedades físicas, químicas y estructurales de los materiales. Estos instrumentos nos permiten obtener información detallada sobre las características de la LaFeO_3 co-dopada con Ca^{2+} y Co^{2+} , como su estructura cristalina, su comportamiento óptico y magnético.

Difractómetro de rayos X

Los rayos X son una forma de radiación electromagnética con una longitud de onda similar a la distancia entre los átomos en un cristal. Cuando los rayos X inciden sobre un cristal, se difractan por los átomos, lo que produce un patrón de interferencias.

La información derivada de los difractogramas proporciona la capacidad de identificar el sistema cristalino del compuesto y calcular los parámetros de celda, que representan la unidad más básica de organización en un cristal. Mediante el análisis de las intensidades de las reflexiones, se puede determinar la disposición de los átomos dentro de la celda, lo que se conoce como análisis estructural. Además, la forma y la intensidad de los picos de difracción permiten estimar el tamaño de los cristales (Aparicio ceja et al., 2021).



Figura 11. Difractómetro Inel Equinox 2000.

Magnetómetro de muestra vibrante

La caracterización magnética de los materiales sintetizados, se llevaron a cabo con un magnetómetro de muestra vibrante, marca Microsense modelo EV7, mismo que se presenta en la Figura 11. Este equipo permitió obtener los ciclos de histéresis magnética y, a partir de estos, cuantificar las propiedades magnéticas de los materiales sintetizados (catalizadores), tales como la magnetización, la susceptibilidad magnética y el campo coercitivo. Esta información es útil para comprender si se puede separar fácilmente del producto de reacción mediante un campo magnético, para que pueda ser utilizado varias

veces, tal como se estableció como una de las hipótesis planteadas en la propuesta esta tesis.



Figura 12. Magnetómetro de muestra vibrante EV7.

Espectrofotómetro de reflectancia difusa

La espectroscopía de reflectancia difusa es un método óptico valioso para caracterizar sólidos y muestras de polvo fino en la actualidad. Su eficiencia y rapidez en la obtención de espectros de materiales cerámicos lo convierten en una herramienta altamente útil. La reflectancia difusa se produce cuando la radiación electromagnética interactúa con la materia dentro del rango de longitudes de onda de 190 nm a 800 nm. Se puede describir la reflectancia difusa como la proporción de la radiación incidente que la muestra refleja en todas las direcciones (Gómez Cerero, 2013). El valor de banda de energía prohibida (E_g) puede ser estimada mediante el espectro de reflectancia difusa.



Figura 13. Espectrofotómetro de reflectancia difusa Perkin-Elmer Lambda 35.

3.3.3. Sistema experimental para las pruebas fotocatalíticas

Para conocer el comportamiento fotocatalítico de los materiales sintetizados, y poder demostrar la hipótesis planteada, los materiales sintetizados se sometieron a ensayos en los que se evaluó la capacidad de remediación de aguas contaminada con azul de metileno, el cual se empleó como material de referencia a eliminar, debido a que es un colorante muy analizado en este contexto, y permitirá trasladar la experiencia a contaminantes reales. El proceso experimental se llevó a cabo con el arreglo mostrado en la Figura 14.

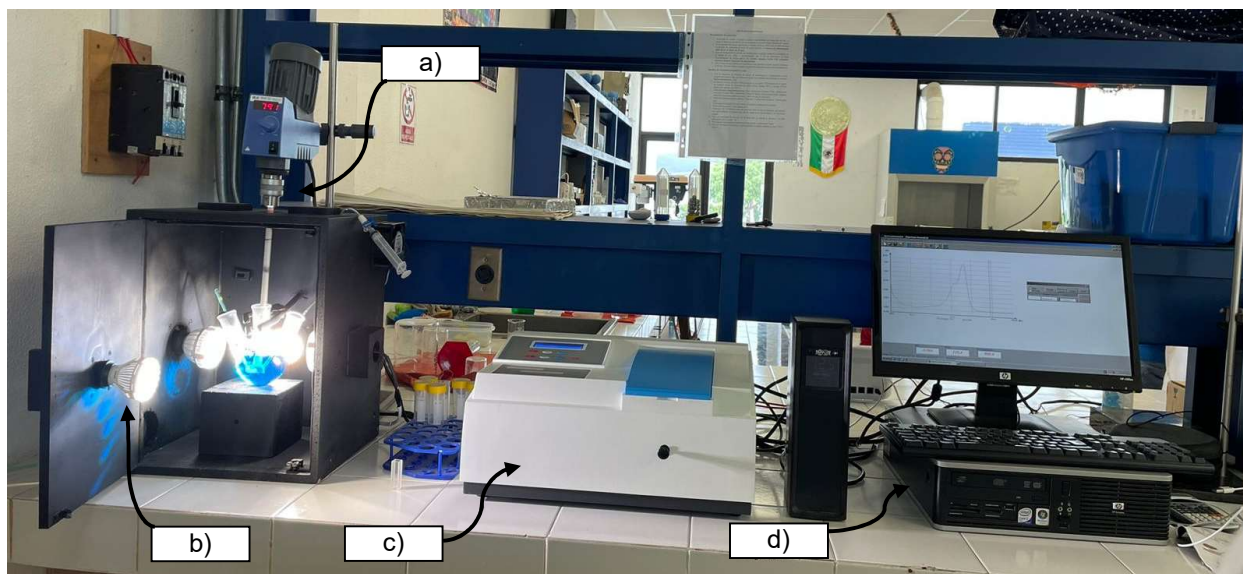


Figura 14. Sistema experimental para la determinación de la capacidad fotocatalítica.

Tal como es posible observar, para llevar a cabo los ensayos fotocatalíticos es necesarios disponer de: (a) reactor de fotocátalisis con control de velocidad de agitación y en cámara oscura, (b) fuente de radiación, (c) espectrómetro de UV-Vis y (d) sistema de adquisición de datos.

Cada uno de los equipos indicados del sistema experimental serán descrito a detalle en los siguientes párrafos:

Cámara de análisis de capacidad fotocatalítica

La cámara de análisis es un dispositivo diseñado para evaluar la eficacia del material fotocatalítico en descomposición de un compuesto orgánico (azul de metileno) mediante el proceso fotocatalítico. Esta cámara está equipada con dos lámparas LED de radiación visible para simular la radiación solar para activar el proceso fotocatalítico en el material en estudio. Además, cuenta con un sistema de control de temperatura y un sistema de oxígeno para recrear condicione ambientales durante la prueba. La cámara también incluye un dispositivo que permite obtener muestra cada 30 min para hacer el análisis de cambio de concentración del contaminante (azul de metileno) y evaluar la eficiencia del proceso fotocatalítico.

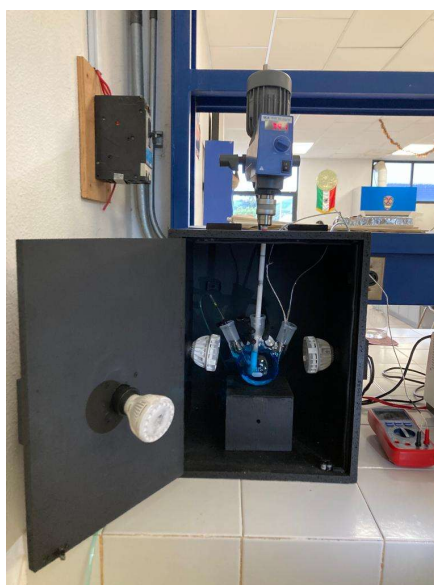


Figura 15. Cámara con reactor para el análisis de la capacidad fotocatalítica.

Espectrofotómetro UV-VIS

La absorbancia es la base de la espectrofotometría, una técnica analítica que utiliza la luz para medir la concentración de una sustancia en una muestra. La degradación de azul de metileno se monitorea midiendo la absorbancia de la solución a una longitud de onda específica que es proporcional a la concentración de la sustancia que absorbe la luz a esa longitud de onda.



Figura 16. Espectrofotómetro UV-visible marca 752P.

3.4. Ensayos de fotocátalisis

3.4.1. Ensayos preliminares.

Se realizaron pruebas experimentales para establecer las condiciones óptimas para obtener buenos resultados en el proceso de fotocátalisis. Durante estas pruebas se exploraron diversos parámetros, como la concentración de catalizador y la concentración de azul de metileno. El objetivo principal fue determinar cómo estas condiciones influyen en la eficacia del proceso fotocatalítico para descomponer el compuesto orgánico. Con las diferentes condiciones experimentales, se buscó optimizar los parámetros para optimizar los parámetros para maximizar la eficiencia de la fotocátalisis y alcanzar los mejores resultados. En la Tabla VII se detallan las condiciones que se exploraron con el fin de alcanzar la óptima configuración experimental.

Tabla 7. Condiciones experimentales para la optimización de las condiciones de trabajo.

Primera condición	Segunda condición	Tercera condición
10 ppm	5 ppm	5 ppm
96 ml de agua destilada	98 ml de agua destilada	49 ml de agua destilada
4 ml de azul de metileno	2 ml de azul de metileno	1 ml de azul de metileno
0.1 g de fotocatalizador	0.1 g de fotocatalizador	0.05 g de fotocatalizador

3.4.2. Ensayos de fotocátalisis.

Se optó por la tercera condición, la cual demostró ser efectiva para el trabajo, y permitió obtener resultados satisfactorios. A continuación, se describe el proceso experimental en detalle:

El método de fotocátalisis con luz visible para degradar el colorante azul de metileno implica varias etapas cruciales. Inicialmente, se prepara una solución del azul de metileno con una concentración específica de 250 ppm. Posteriormente, se prepara una solución de 5 ppm en 50 ml de agua destilada, 1 ml de azul de metileno y 0.05 g de fotocatalizador. Una vez que el fotocatalizador está presente, se expone la solución a la luz visible. Durante este proceso de iluminación, la degradación del azul de metileno se

monitorea de cerca mediante la medición de la absorbancia de la solución, específicamente en una longitud de onda característica del azul de metileno.

La eficacia de la fotocatalisis en este proceso está influenciada por varios factores, como la concentración inicial del azul de metileno en la solución, la interacción de la luz visible con el fotocatalizador y la duración del tiempo de irradiación. Estos aspectos son críticos para determinar la eficiencia y la velocidad del proceso de degradación del azul de metileno.

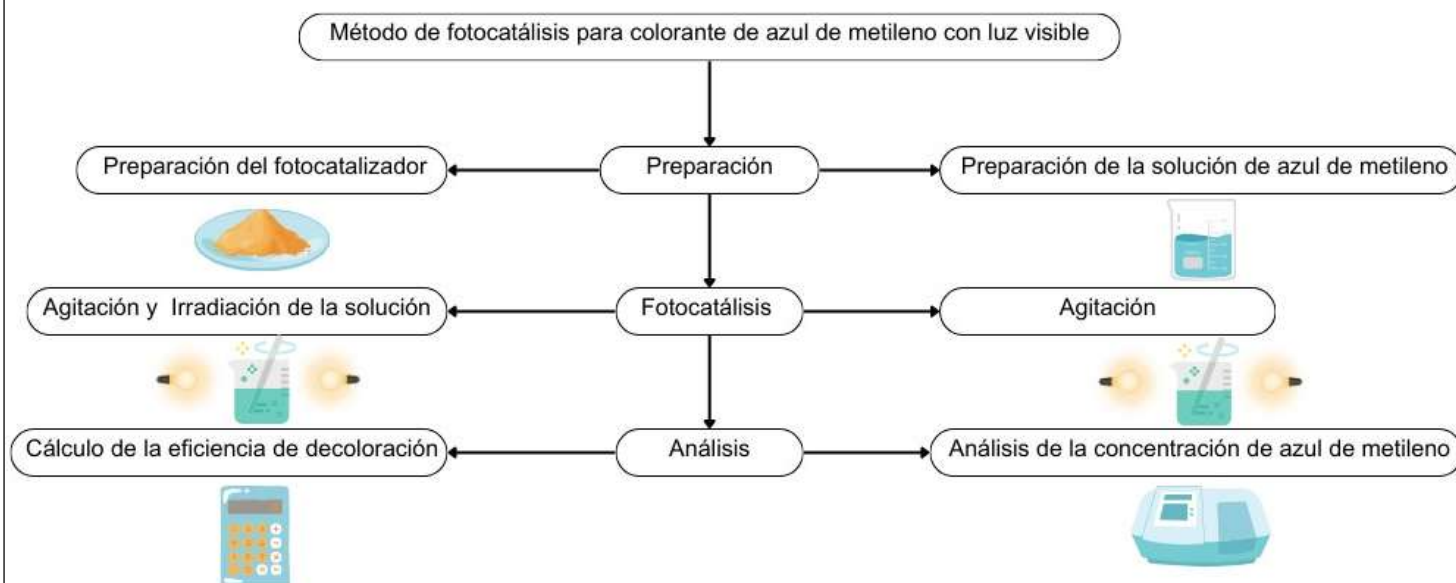


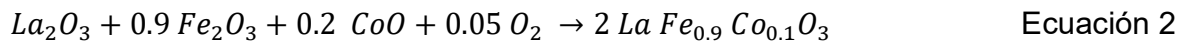
Figura 17. Esquema experimental para el ensayo de degradación fotocatalítica.

3.5. Cálculos estequiométricos para la síntesis de LaFeO_3

Los cálculos estequiométricos se utilizan para determinar las cantidades de reactivos y productos que se necesitan o se producen en una reacción química.

$$X = 0$$

Ecuación química de la reacción, balanceada:



Peso molecular de cada reactivo:

$$\text{La}_2\text{O}_3 = 325.81 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$$

$$\text{Fe}_2\text{O}_3 = 159.69 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$$

$$\text{CoO} = 74.9326 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$$

$$\text{O}_2 = 32 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$$

Se calcula la masa molar de la ferrita de lantano cobalto. Se calcula sumando las masas atómicas de los átomos que componen la sustancia.

$$pm \text{LFCO} = (1)(138.9054) + (0.9)(55.845) + (0.1)(58.9331) + (3)(16) = 243.0592 \text{ g/mol}$$

Se calcula la cantidad de La, Fe, Co y O que hay en 5 gramos de ferrita de lantano cobalto para nuestra mezcla.

$$5 \text{ gr } \text{LFCO} = \left(\frac{1 \text{ mol LFCO}}{243.0592 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} \right) \left(\frac{1 \text{ mol La}}{2 \text{ mol LFCO}} \right) \left(\frac{325.81 \frac{\text{g}}{\text{mol}}}{1 \text{ mol La}} \right) = 3.3512 \text{ g} \quad \text{Ecuación 3}$$

$$5 \text{ gr } \text{LFCO} = \left(\frac{1 \text{ mol LFCO}}{243.0592 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} \right) \left(\frac{0.9 \text{ mol Fe}}{2 \text{ mol LFCO}} \right) \left(\frac{159.69 \frac{\text{g}}{\text{mol}}}{1 \text{ mol Fe}} \right) = 1.4783 \text{ g} \quad \text{Ecuación 4}$$

$$5 \text{ gr } \text{LFCO} = \left(\frac{1 \text{ mol LFCO}}{243.0592 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} \right) \left(\frac{0.2 \text{ mol}}{2 \text{ mol LFCO}} \right) \left(\frac{74.933 \frac{\text{g}}{\text{mol}}}{1 \text{ mol Co}} \right) = 0.1541 \quad \text{Ecuación 5}$$

$$5 \text{ gr } \text{LFCO} = \left(\frac{1 \text{ mol LFCO}}{243.0592 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} \right) \left(\frac{0.05 \text{ mol}}{2 \text{ mol LFCO}} \right) \left(\frac{32 \frac{\text{g}}{\text{mol}}}{1 \text{ mol O}} \right) = 0.0165 \quad \text{Ecuación 6}$$

Estos son los gramos que se ocuparán en la mezcla:

$$\text{La}_2\text{O}_3 = 3.3512 \text{ g}$$

$$\text{Fe}_2\text{O}_3 = 1.4783 \text{ g}$$

$$\text{CoO} = 0.1541 \text{ g}$$

Tabla 8. Pesos de los precursores calculados con base en la estequiometría.

Composición molar (x, mol) $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Fe}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_3$	La_2O_3 (g)	CaO(g)	Fe_2O_3 (g)	CoO (g)	O_2 (g)
LaFeO₃	3.3554	0	1.6446	0	0
0	3.3512	0	1.4783	0.1541	0.0165
0.05	3.2497	0.0589	1.5089	0.1573	0.0252
0.10	3.1439	0.1202	1.5409	0.1607	0.0343
0.15	3.0335	0.1843	1.5743	0.1642	0.0438
0.20	2.9182	0.2511	1.6091	0.1678	0.0537
0.25	2.7978	0.3210	1.6455	0.1716	0.0641
0.30	2.6717	0.3942	1.6836	0.1756	0.0750

Capítulo 4. Resultados

Este capítulo está enfocado a la presentación y a la discusión de los resultados obtenidos en el desarrollo experimental. Los resultados se presentan de forma clara y concisa, utilizando tablas, gráficos y otros recursos visuales para facilitar su comprensión. La discusión de los resultados se realiza en relación con los objetivos de la investigación, y las hipótesis planteadas.

Este capítulo está dividido por las siguientes partes:

Etapas 1: En esta sección se presentan los resultados de la caracterización de los polvos sintetizados, para asegurar la formación de las fases deseadas, lo cual se llevará a cabo mediante el análisis la estructura cristalina de las muestras sintetizadas. La caracterización se realizó mediante difracción de rayos X (DRX).

Etapas 2: Determinación del comportamiento magnético y de banda de energía prohibida, con la finalidad de establecer si los materiales se podrán recuperar mediante un campo magnético externo y a su vez, si la banda de energía prohibida corresponde al rango de luz visible, que ambos son parte de las hipótesis planteadas en este trabajo de investigación.

Etapas 3: Capacidad de remoción del colorante, lo cual responde a la capacidad fotocatalítica de los materiales sintetizados, empleando el colorante (azul de metileno) como agente contaminante a nivel laboratorio. ***Etapas 4:*** Análisis de la efectividad del fotocatalizador en la remoción de contaminante real, particularmente se realizará una prueba con complejo B, capacidad para ser reusado con diferentes ciclos, para lo cual se seleccionará un fotocatalizador y se estudiará en profundidad.

Se describen a continuación, de manera detallada y analítica los resultados obtenidos en cada una de las etapas de este trabajo de tesis.

4.1. Etapa 1

En esta sección se interpretarán y analizarán los resultados del proceso de síntesis mediante la inspección macroscópica y posterior análisis mediante difracción de rayos X de los polvos sintetizados mediante molienda de alta energía y posterior tratamiento térmico, ocupando una concentración diferente de Ca^{2+} y Co^{2+} , la cual varió Ca^{2+} desde 0 hasta 0.3 mol y manteniendo 0.1 mol de Co^{2+} .

4.1.1. Estructura Cristalina

En la Figura 18 se presenta macrofotos de los óxidos de partida, donde se puede observar las características de color típicas de cada uno de los reactivos, donde los óxidos de hierro y cobalto son de color negro, mientras que los óxidos de lantano y calcio son blanquecinos.

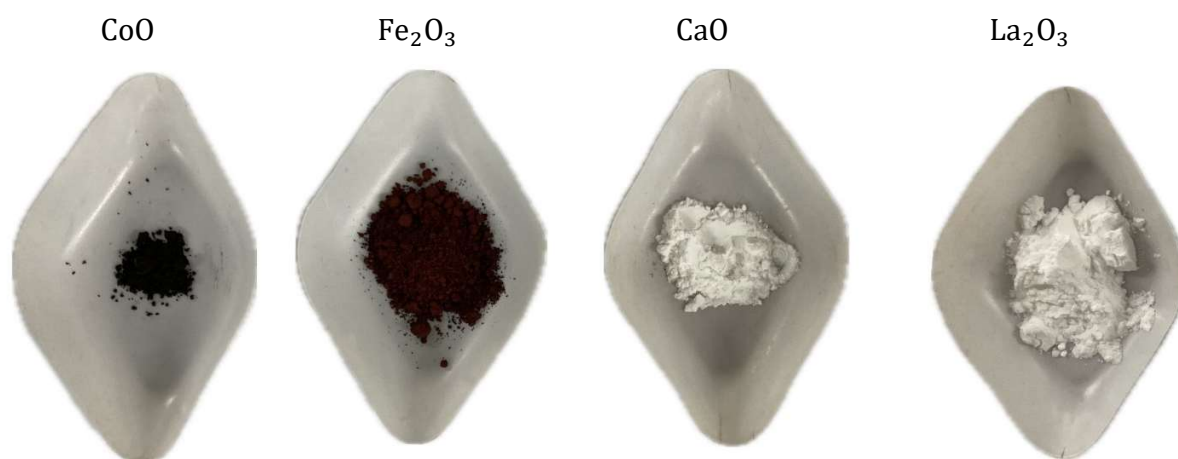


Figura 18. Polvos precursores que fueron ocupados para la síntesis de la $\text{La}_{x-1}\text{Ca}_x\text{Fe}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_3$ variando x desde 0 hasta 0.3 mol.

En la figura 19 se muestran macrofotos de los polvos molidos de las composiciones sometidas a tratamientos térmicos a 800 °C durante 2 horas, se puede observar que hay cambio de color en los polvos, esto se atribuye a la concentración de los precursores en las mezclas de diferentes composiciones. En la figura 18, se aprecian diferencias de colores entre los polvos molidos y los polvos tratados térmicamente, mostrados en la figura 19, esto es una evidencia del cambio de estructura cristalina y seguramente de los procesos de difusión entre los polvos durante el proceso de tratamiento térmico

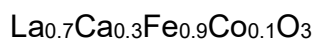


Figura 19. Polvos molidos y tratados térmicamente a 800°C durante 2 h, a diferentes composiciones: (a) $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Fe}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_3$ y (b) $\text{LaFe}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_3$, ejemplo de los dos colores que se pueden obtener durante la síntesis de LaFeO_3 .

Para confirmar que los cambios de color son consecuencia de la formación de soluciones sólidas, específicamente la ferrita de lantano co-dopada con calcio y cobalto, la estructura de estos materiales se caracterizó utilizando un difractómetro de rayos X Inel Equinox 2000 con radiación de $\text{CoK}\alpha$. (longitud de onda $\lambda = 1,7890 \text{ \AA}$). La figura 20 muestra los patrones de los polvos de ferrita de lantano obtenidos del tratamiento térmico de la LaFeO_3 co-dopada con diferentes concentraciones de Ca^{2+} desde 0 hasta 0.5 mol y manteniendo 0.1 mol de Co^{2+} , para confirmar la estructura cristalina del material sinterizado. Estos picos se compararon con el patrón de difracción proporcionado por el software Match, que asignó un número específico a la estructura cristalina (COD 96-156-1807). Se identificó una estructura ortorrómbica y un grupo espacial *Pnma*. Además, se encontró que el parámetro que corresponde a la estructura cristalina es de 5.5464 Ångstroms (Å). Aunque la cantidad de dopaje varíe, todas las muestras presentan solo una fase, la LaFeO_3 , sin ninguna fase secundaria, lo que indica que es relativamente la estructura de LaFeO_3 .

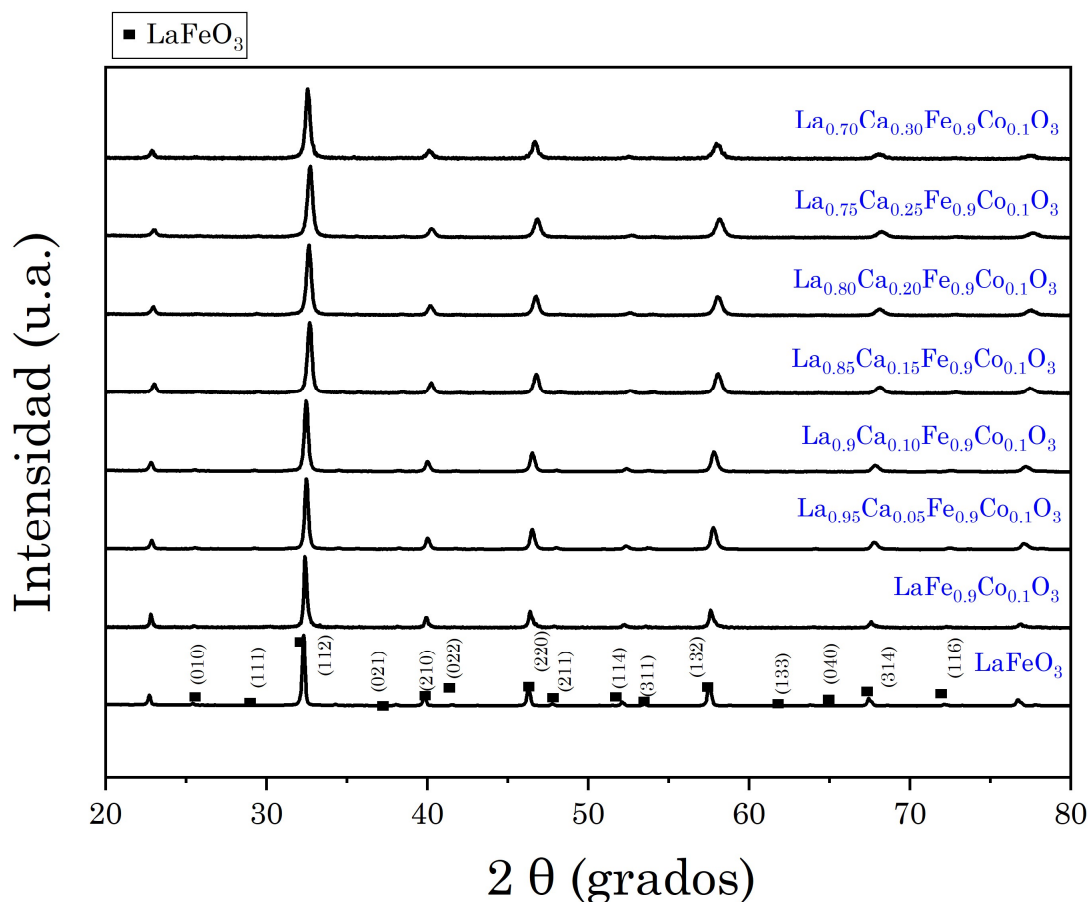


Figura 20. Difractogramas (DRX) polvos de LaFeO_3 , modificados mediante co-dopaje con Ca^{2+} y Co^{2+} , variando el nivel de dopaje de Ca^{2+} desde 0 hasta 0.5 mol y manteniendo 0.1 mol de Co^{2+} ($\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Fe}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_3$) mediante molienda de alta energía durante 5 h asistida con tratamiento térmico a temperaturas de 800 °C durante 2 h.

Adicionalmente es posible observar en la Figura 21, que el pico principal de los difractogramas, ubicado en 33 grados, se desplaza a ángulos mayores, lo que indica que la celda cristalina se contrae. Esta contracción se debe a que La^{3+} tiene un radio mayor que el ion de Ca^{2+} , al igual que el radio de Fe^{3+} es mayor que el del ion Co^{2+} . Para ver este efecto con mayor detalle, se presenta en la figura 21 una ampliación de los difractogramas en el rango de 31.5° a 33.5° grados.

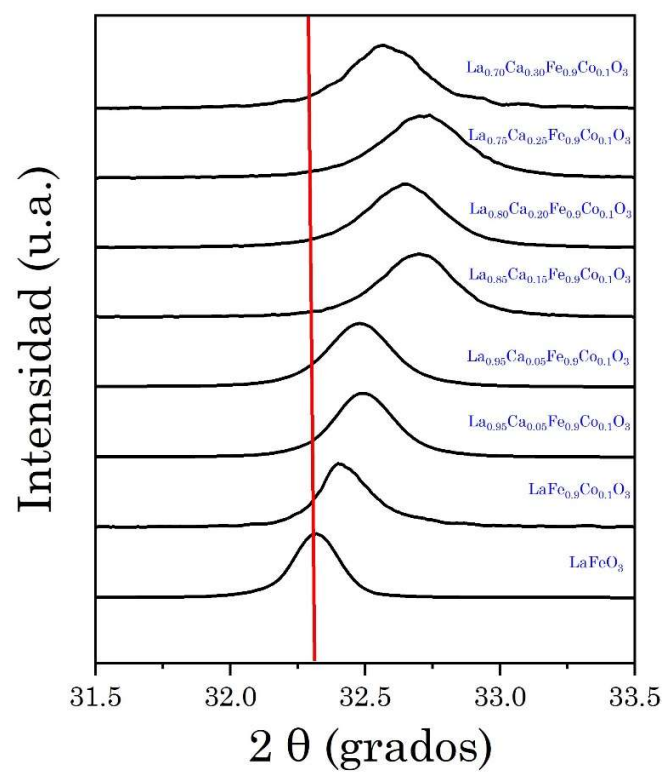


Figura 21. Ampliación de los difractogramas (DRX) mostrados en el rango 31.5° a 33.5°

4.2. Etapa 2.

4.2.1. Determinación de E_g

La LaFeO_3 tiene una banda prohibida aproximadamente de 2.10 eV, se examinó como una opción prometedora para la fotocatálisis bajo la irradiación de luz visible. El tamaño de la banda prohibida es importante para determinar la capacidad de absorber luz visible y, por lo tanto, su utilidad como fotocatalizador. La banda prohibida es la energía mínima requerida para excitar un electrón desde el estado de energía más bajo (banda de valencia) al estado de energía más alto (banda de conducción). Se desea que la banda prohibida esté en el rango de energía visible (aproximadamente 380-780 nanómetros) para que pueda absorber la energía de la luz visible. Si la banda es demasiado grande, solo el catalizador absorberá luz ultravioleta, lo que limita su eficiencia. Por otro lado, si la banda prohibida es un poco más pequeña puede absorber luz visible.

Se emplearon dos métodos, Tauc Plot y Kubelka-Munk, para determinar el valor del band gap. A continuación, se detallará cómo se utilizaron ambos métodos para obtener los resultados de la determinación de E_g .

4.2.2. Espectroscopia Ultravioleta-Visible Uv-Vis

La espectroscopia ultravioleta-visible (UV-vis) es una técnica de caracterización que permite realizar mediciones ópticas, incluyendo la absorbancia, la reflectancia y la transmitancia. En esta técnica, se utiliza luz monocromática en un rango de longitudes de onda de 200 a 1000 nm, la cual se dirige hacia una muestra. Esta luz interacciona con la muestra, generando transiciones entre sus orbitales atómicos y/o moleculares, la dependencia de la longitud de onda de la radiación incidente se refiere al fenómeno conocido como la relación entre la energía de una partícula (o en este caso, un fotón de luz) y su frecuencia o longitud de onda. Esta relación está descrita por la ecuación de Planck (Solano Mazo, 2016). El procedimiento implica exponer la muestra a luz de distintas longitudes de onda y luego medir su respuesta óptica para obtener detalles acerca de su composición y estructura molecular.

Uno de los parámetros más importantes que puede calcular esta caracterización es la banda prohibida o Band Gap para un semiconductor. La "energía de la banda prohibida"

(band gap en inglés) es una propiedad crucial en la fotocátalisis. Se refiere a la energía necesaria para que un electrón se excite lo suficiente para pasar de la banda de valencia a la banda de conducción en un material semiconductor.

El método Tuac Plot se utilizó para determinar el ancho de banda prohibida de un material. Este método se basa en el espectro de absorbancia de la muestra, que se correlaciona con el coeficiente de absorción y la energía del fotón, teniendo en cuenta la diferencia entre la energía del fotón y el ancho de banda prohibida del material.

$$(\alpha \cdot h\nu)^\gamma = A (h\nu - E_g) \quad \text{Ecuación 7}$$

donde:

α = coeficiente de absorción

h = constante de Planck

ν = frecuencia de fotón

A = constante de proporcionalidad

E_g = Energía de la banda prohibida

γ = naturaleza de la transición electrónica

El método de Tauc implica trazar un gráfico de $(\alpha \cdot h\nu)^{1/\gamma}$ en función de la energía del fotón $h\nu$ y luego extrapolar hacia el eje x el segmento lineal del espectro. La intersección de esta extrapolación con el eje x proporciona una estimación del band gap del material, como se ilustra en la figura 22 que se presenta a continuación como ejemplo.

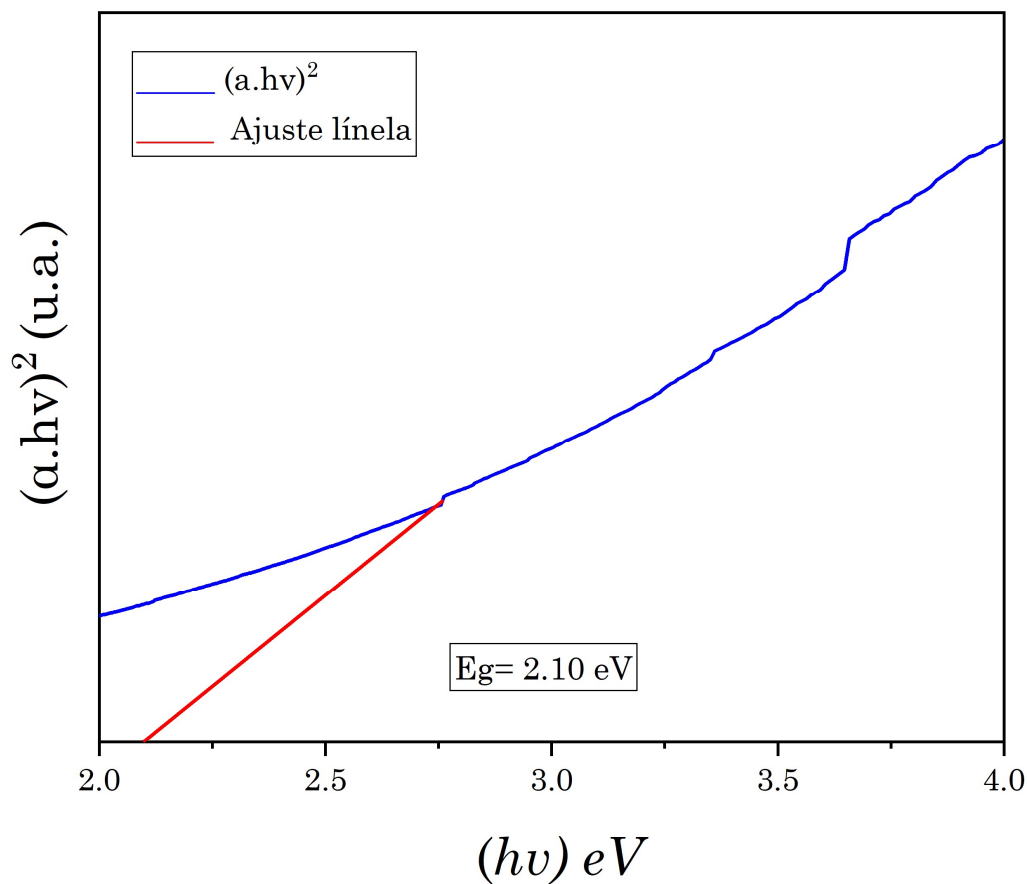


Figura 22. Ejemplo del cálculo del band gap mediante el grafico Tauc Plot.

4.2.3. Espectroscopía por reflectancia difusa (DRS)

Método propuesto por Kubelka Munk, utiliza el espectro de reflectancia difusa, que se refiere a la porción de la radiación entrante que la muestra refleja en todas las direcciones (Gómez Cerero, (Tesis), 2013).

La técnica de espectroscopia de reflectancia difusa brinda la capacidad de medir con precisión el flujo de luz reflejada en diferentes longitudes de onda por una muestra de manera difusa. Este espectro resultante proporciona datos valiosos sobre las propiedades físicas y químicas de la muestra, permitiendo entender mejor su composición y estructura (Gonzalez Mota , 2008)

Para calcular el band gap de la muestra, se empleó el método de Kubelka Munk, que implica sustituir el coeficiente de absorción en la ecuación de Davis-Mott por la siguiente expresión:

$$(ahv)^{\gamma} = A (hv - Eg)$$

$$F(R_{\infty})hv)^{\gamma} = A (hv - Eg)$$

$F(R_{\infty})$ se llama la función de Kubelka Munk que es la relación entre el coeficiente de absorción (K) y el coeficiente de dispersión (s) en m^{-1} definida por la siguiente expresión:

$$F(R_{\infty}) = \frac{k}{s} \frac{(1 - R_{\infty})^2}{2R_{\infty}}$$

Donde R_{∞} es el % de reflectancia obtenido en los datos de DRS. El subíndice ∞ denota su grosor suficiente de la capa de la muestra que es lo suficientemente gruesa como para ocultar completamente el soporte. Entonces, la relación de Davis-Mott para espectros de reflectancia difusa queda de la siguiente manera:

$$F(R) = \frac{(1 - R)^2}{2R}$$

Primero, en el proceso de análisis de datos de Reflectancia Difusa Especular (DRS), se calcula el valor de R, que representa la reflectancia de los datos recopilados. Luego, se determinan el coeficiente de absorción molar (K) y el factor de dispersión (S) a partir de estos datos. Estos valores son esenciales para aplicar la función de Kubelka-Munk. Después, se puede calcular la energía ($h\nu$) donde ν es la frecuencia, y h es la constante de Planck. Los valores del band gap se derivaron trazando la función ajustada de Kubelka-Munk en relación con la energía de la luz absorbida (en eV), realizándose una extrapolación hacia el eje x utilizando el segmento lineal del espectro. Los espectros resultantes de la determinación del band gap se presentan en la figura 23.

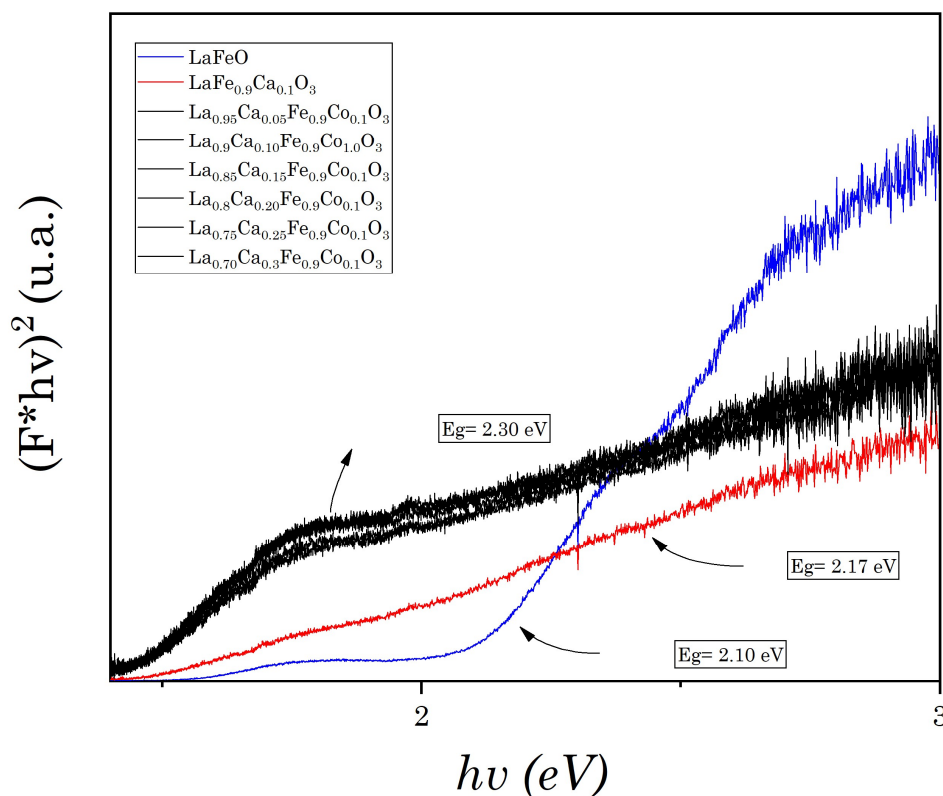


Figura 23. Espectros por reflectancia difusa (DRS), para la determinación del Band Gap para las muestras variando el nivel de dopaje de Ca^{2+} desde 0 hasta 0.5 mol y manteniendo 0.1 mol de Co^{2+} ($\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Fe}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_3$).

La luz visible se extiende desde aproximadamente 380 a 780 nanómetros en longitud de onda, lo que corresponde a un rango de energía de alrededor de 1,8 a 3,1 (eV) (Introduction to Inorganic Chemistry, 2024). A continuación, se presenta una tabla de los valores de la energía de band gap, E_g (eV) de las diferentes muestras analizadas.

La tabla que se menciona proporciona los valores de la energía de la banda prohibida (E_g) para diferentes muestras analizadas. Estos valores son esenciales para comprender cómo los materiales responden a la luz visible y cómo pueden utilizarse en procesos de fotocatalisis, ya que una energía de banda prohibida que se encuentre dentro del rango de la luz visible indica que el material puede absorber esta luz y potencialmente participar en reacciones catalíticas.

Tabla 9. Valor de la energía de band gap.

Composición molar (x, mol) $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Fe}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_3$	Energía de band gap, E_g (eV)
LaFeO₃	2.10
0	2.17
0.05	2.30
0.10	2.30
0.15	2.30
0.20	2.30
0.25	2.30
0.30	2.30

4.3. Ciclos de histéresis

La caracterización de las propiedades de las muestras se llevó a cabo utilizando un magnetómetro de muestra vibrante EV7. En la figura 23 se muestran los ciclos de histéresis correspondientes a la LaFeO₃ dopada con Ca²⁺ y Co²⁺, variando el nivel de dopaje de Ca²⁺ desde 0 hasta 0.5 mol y manteniendo 0.1 mol de Co²⁺, sustituyendo el hierro (Fe³⁺) por cobalto (Co²⁺), para alterar el orden magnético de antiferromagnético a ferromagnético, facilitando así su recuperación de manera más sencilla. La LaFeO₃ pura, sin dopar, exhibe un comportamiento antiferromagnético debido a la disposición espacial de los iones magnéticos, donde los espines están orientados en la misma dirección, pero con sentidos opuestos, lo que resulta en una cancelación mutua y, por lo tanto, en una naturaleza antiferromagnética del material. Al introducir cobalto sustituyendo a los iones de hierro (Fe³⁺) se modifica la orientación y la magnitud de los momentos magnéticos, las curvas de histéresis magnética de las perovskitas dopadas muestran un comportamiento ferromagnético débil. Esto se refleja en valores de desmagnetización específica de 0.5 y 1 emu/g para las muestras respectivas. Esto significa que todos los momentos magnéticos (spines) de sus electrones están en el mismo sentido.

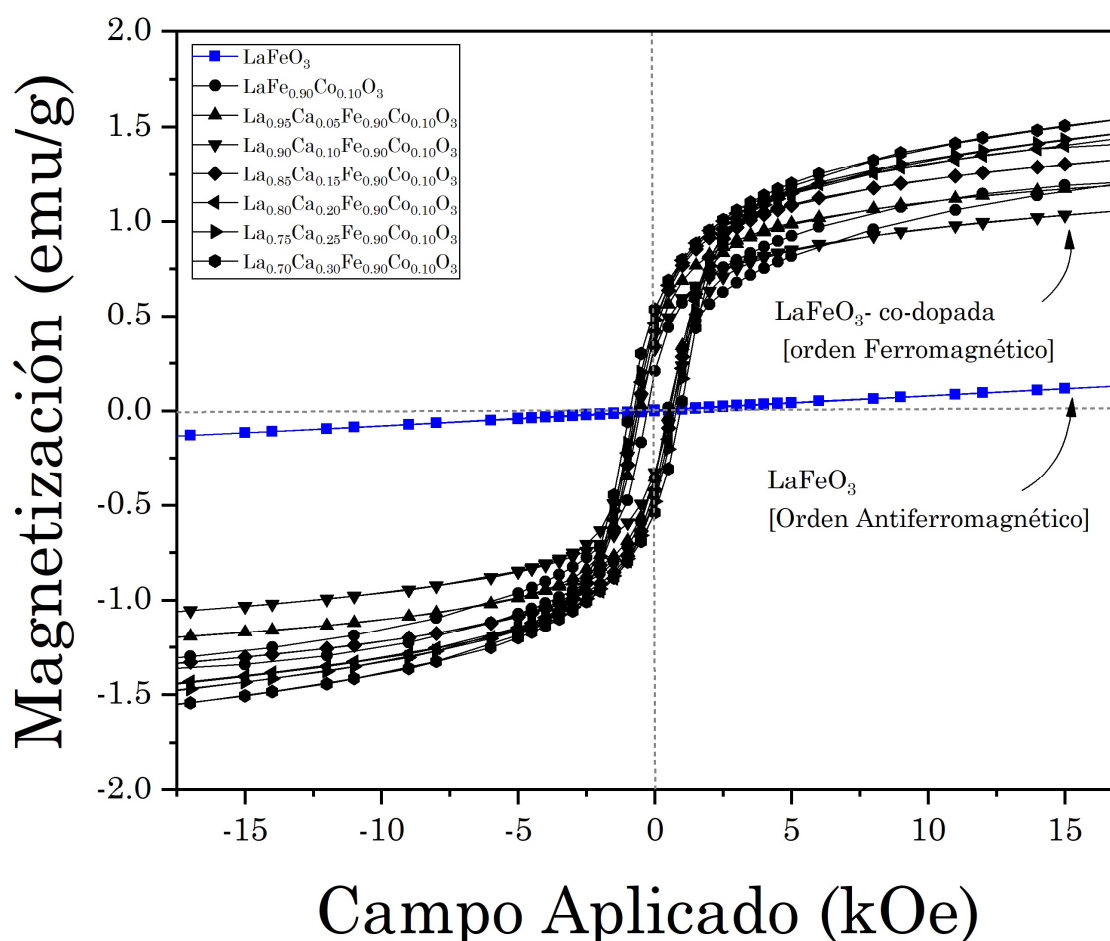


Figura 24. Ciclo de histéresis magnético de los polvos de ferritas de lantano co-dopadas con diferentes proporciones de calcio y cobalto ($\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Fe}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_3$), Ca^{2+} desde 0 hasta 0.5 mol y manteniendo 0.1 mol de Co^{2+}

En la tabla X se presentan los resultados de alguna de las propiedades importantes, como la de la magnetización saturada (M_s) a 18 kOe, que representa la máxima magnetización alcanzada por un material ferromagnético bajo la influencia de un campo magnético externo. También se incluyen los valores de la magnetización remanente (M_r), que es la magnetización que permanece en el material después de retirar el campo magnético aplicado. La susceptibilidad indica la sensibilidad del material al campo magnético y confirma su naturaleza ferromagnética. Por último, la coercitividad (H_c) que se refiere a la intensidad del campo magnético externo necesaria para reducir la magnetización del material a cero después de haber alcanzado la saturación, mostrando la capacidad del material para resistir campos magnéticos opuestos sin perder sus propiedades. Parámetros que permiten conocer el comportamiento magnético y de

acuerdo a lo observado, confirma la posibilidad de recuperar el material dopado mediante un campo magnético externo.

Tabla 10. Valores de la M_r , M_s y H_c de las muestras analizadas.

Ca²⁺ contenido (x, mol)	Co²⁺ contenido (x, mol)	M_s en 18 kOe (emu/g)	H_c (kOe)	M_r (emu/g)
LaFeO₃	0	0.1377	-	-
0	0.1	0.2169	474.236206	0.02353
0.05	0.1	1.202	542.635659	0.3507
0.10	0.1	1.067	606.475148	0.326
0.15	0.1	1.342	620.155039	0.4183
0.20	0.1	1.459	695.394437	0.4617
0.25	0.1	1.484	770.633835	0.4817
0.30	0.1	1.56	927.952576	0.5375

4.3.1. Recuperación mediante comportamiento magnético

Finalmente, en la figura 25 se muestra el procedimiento de recuperación del fotocatalizador. Este proceso se llevó con la ayuda de un imán, el cual, al interactuar con las partículas, provoca que se adhieren a la cara del recipiente, formando una aglomeración de la recuperación y, por ende, de reciclaje como un factor crucial para mejorar la eficiencia de un fotocatalizador. Esto impulsó el dopaje con cobalto para inducir ferromagnetismo. La Figura 25 muestra visualmente, a través de una macrofotografía, el comportamiento magnético evidenciado en el ciclo de histéresis magnética presentado en la Figura 24. Esto se hizo para evaluar la facilidad de recuperación del material y su posterior reutilización en la misma aplicación de degradación del contaminante, o simplemente para su reciclaje en otras aplicaciones.

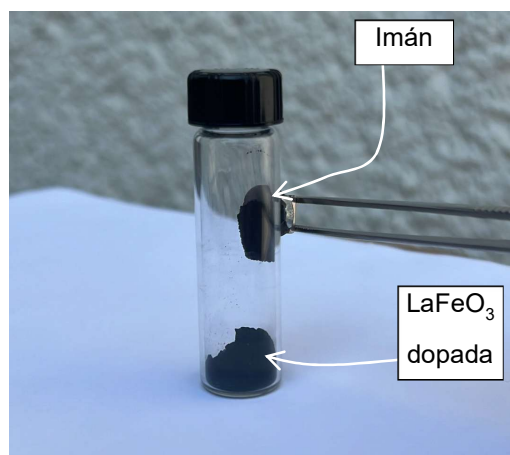


Figura 25. Recuperación del material con un imán comercial para su extracción y reutilización en la misma aplicación.

4.4. Etapa 3.

4.4.1. Degradación fotocatalítica

La comparación de los espectros ayuda a comprender como se degrada el azul de metileno con diferentes co-dopajes con diferentes concentraciones. Como evidencia de la actividad fotocatalítica en las figuras 25 a la 32, se presentan los espectros de absorbancia de la luz en función de la longitud de onda del azul de metileno (AM) como agente contaminante, evidenciando una degradación gradual del azul de metileno durante un periodo de 180 minutos. Se emplearon diferentes concentraciones del fotocatalizador a utilizar la LaFeO_3 fue dopada con Ca^{2+} y Co^{2+} , variando el nivel de dopaje de Ca^{2+} desde 0 hasta 0.5 mol y mientras se mantuvo constante en 0.1 mol la concentración de Co^{2+} . Los gráficos muestran el cambio en la intensidad del pico de absorbancia, característico del azul de metileno ubicado a 664 nm, en función del tiempo. En las gráficas de absorbancia, se aprecia una disminución en la intensidad de estas bandas disminuye con el aumento del tiempo de exposición, lo que evidencia la diferente degradación del contaminante de la solución en función del fotocatalizador empleado. La variación refleja el proceso fotocatalítico ocurrido al emplear distintos fotocatalizadores, los cuales fueron expuestos a luz visible durante un periodo de 180 minutos, tomando muestra cada 30 minutos para medir la absorbancia de la solución, en las condiciones experimentales seleccionadas.

La eficacia de la fotocatálisis en este proceso está influenciada por varios factores, como la concentración inicial del azul de metileno en la solución, la interacción de la luz visible con el fotocatalizador y la duración del tiempo de irradiación. Estos aspectos son críticos para determinar la eficiencia y la velocidad del proceso de degradación del azul de metileno.

A continuación, se presenta una tabla donde están todos los resultados de la absorbancia en los 664 nm de la longitud de onda específica en un tiempo de 180 minutos.

Tabla 11. Valores de absorbancia de la LaFeO_3 pura y dopada.

Tiempo (min)	Absorbancia (664 nm) LaFeO_3	Absorbancia (664 nm) $X=0$	Absorbancia (664 nm) $X=0.05$	Absorbancia (664 nm) $X=0.10$	Absorbancia (664 nm) $X=0.15$	Absorbancia (664 nm) $X=0.20$	Absorbancia (664 nm) $X=0.25$	Absorbancia (664 nm) $X=0.30$
0	0.73705	0.84824	0.8284	0.81224	0.8175	0.55079	0.57624	0.63895
30	0.55625	0.77861	0.64488	0.69814	0.53056	0.37369	0.51039	0.55586
60	0.53682	0.62371	0.51771	0.5815	0.46486	0.32902	0.34369	0.40334
90	0.46006	0.59067	0.47125	0.46046	0.43333	0.30459	0.32337	0.35379
120	0.41437	0.40314	0.4086	0.42107	0.40057	0.27156	0.28624	0.28346
150	0.39256	0.35321	0.38175	0.33544	0.34314	0.20415	0.23452	0.28175
180	0.36102	0.34254	0.36998	0.23227	0.31419	0.18711	0.20002	0.27451

A continuación, se presentan los espectros de absorbancia de azul de metileno en presencia de los fotocatalizadores de ferrita de lantano pura y variando el nivel de dopaje de Ca^{2+} desde 0 hasta 0.5 mol y mientras se mantuvo constante en 0.1 mol la concentración de Co^{2+} .

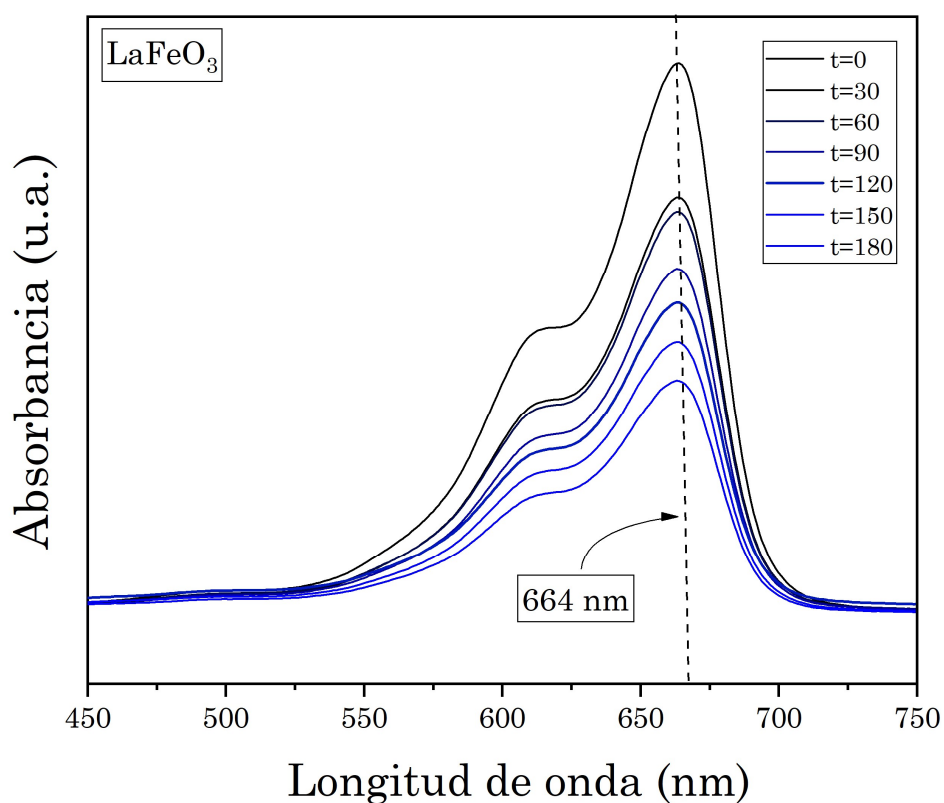


Figura 26. Espectros de absorción UV de las curvas de absorbancia de azul de metileno empleando LaFeO_3 como fotocatalizador, a lo largo de un periodo de 180 minutos.

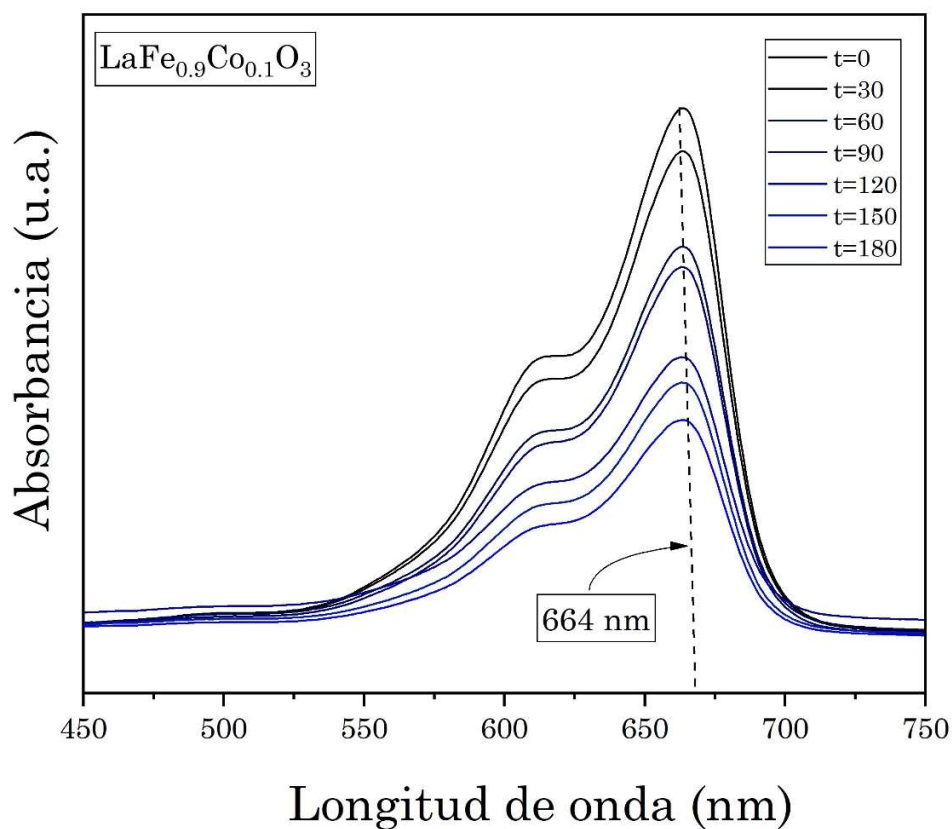


Figura 27. Espectros de absorción UV de las curvas de absorbancia de azul de metileno empleando $\text{LaFe}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_3$ como fotocatalizador, a lo largo de un periodo de 180 minutos.

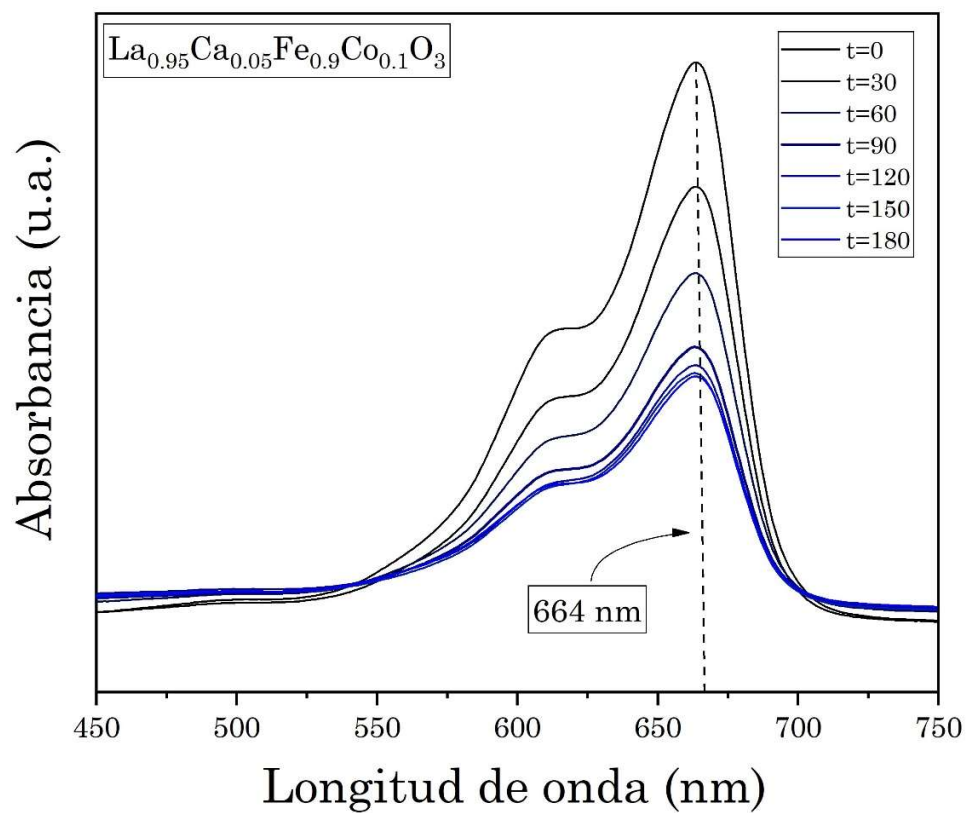


Figura 28. Espectros de absorción UV de las curvas de absorbancia de azul de metileno empleando $\text{La}_{0.95}\text{Ca}_{0.05}\text{Fe}_{0.90}\text{Co}_{0.1}\text{O}_3$ como fotocatalizador, a lo largo de un periodo de 180 minutos.

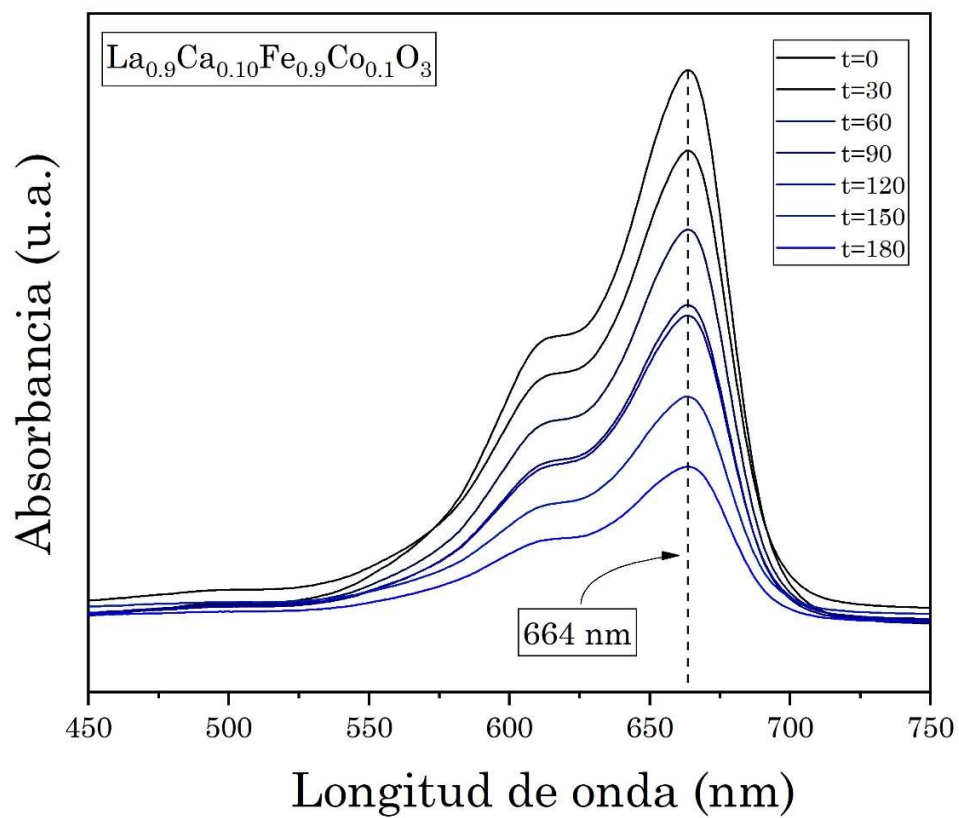


Figura 29. Espectros de absorción UV de las curvas de absorbancia de azul de metileno empleando $\text{La}_{0.9}\text{Ca}_{0.10}\text{Fe}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_3$ como fotocatalizador, a lo largo de un periodo de 180 minutos.

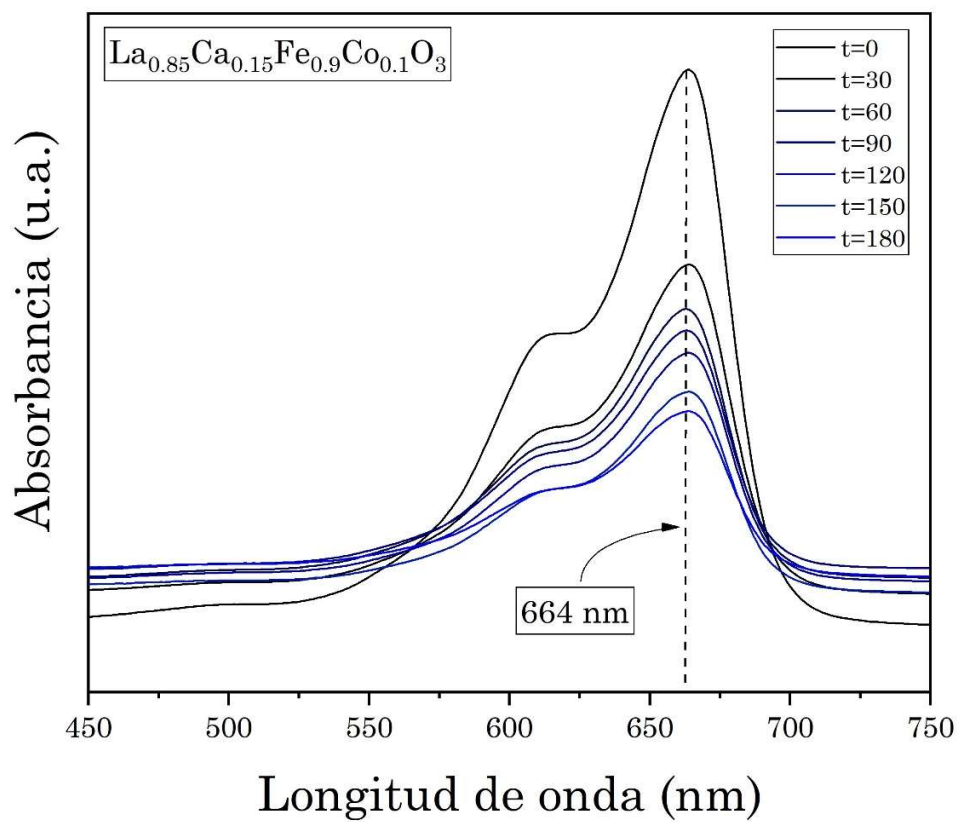


Figura 30. Espectros de absorción UV de las curvas de absorbancia de azul de metileno empleando $\text{La}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}\text{Fe}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_3$ como fotocatalizador, a lo largo de un periodo de 180 minutos.

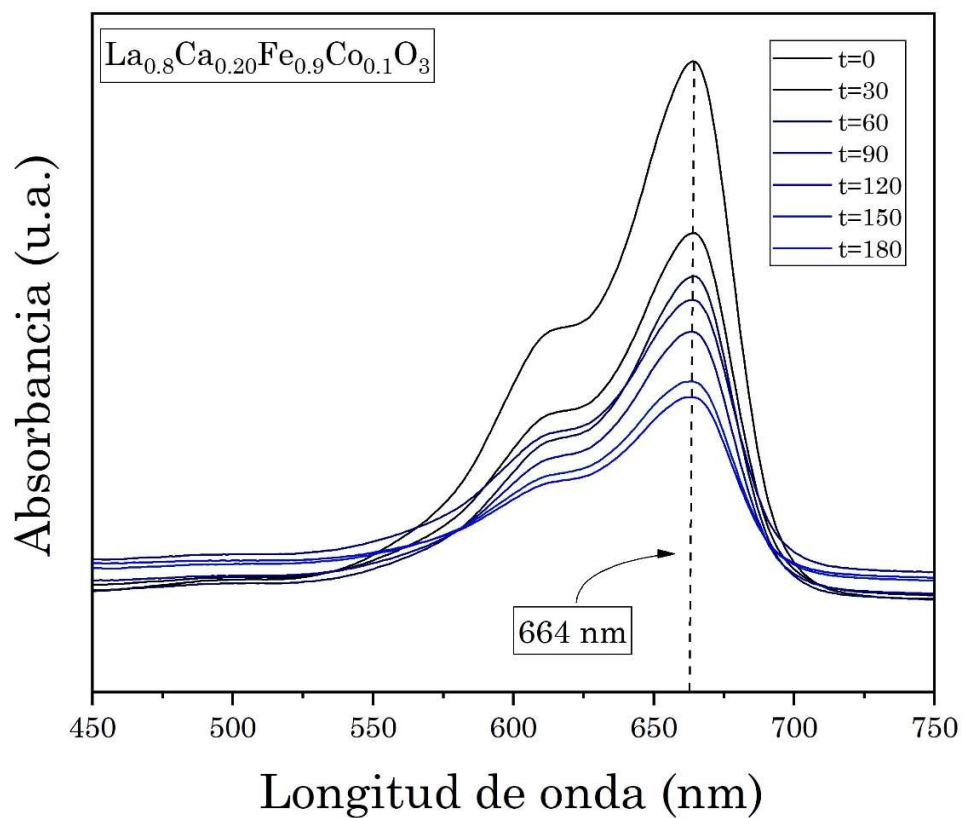


Figura 31. Espectros de absorción UV de las curvas de absorbancia de azul de metileno empleando $\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.20}\text{Fe}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_3$ como fotocatalizador, a lo largo de un periodo de 180 minutos.

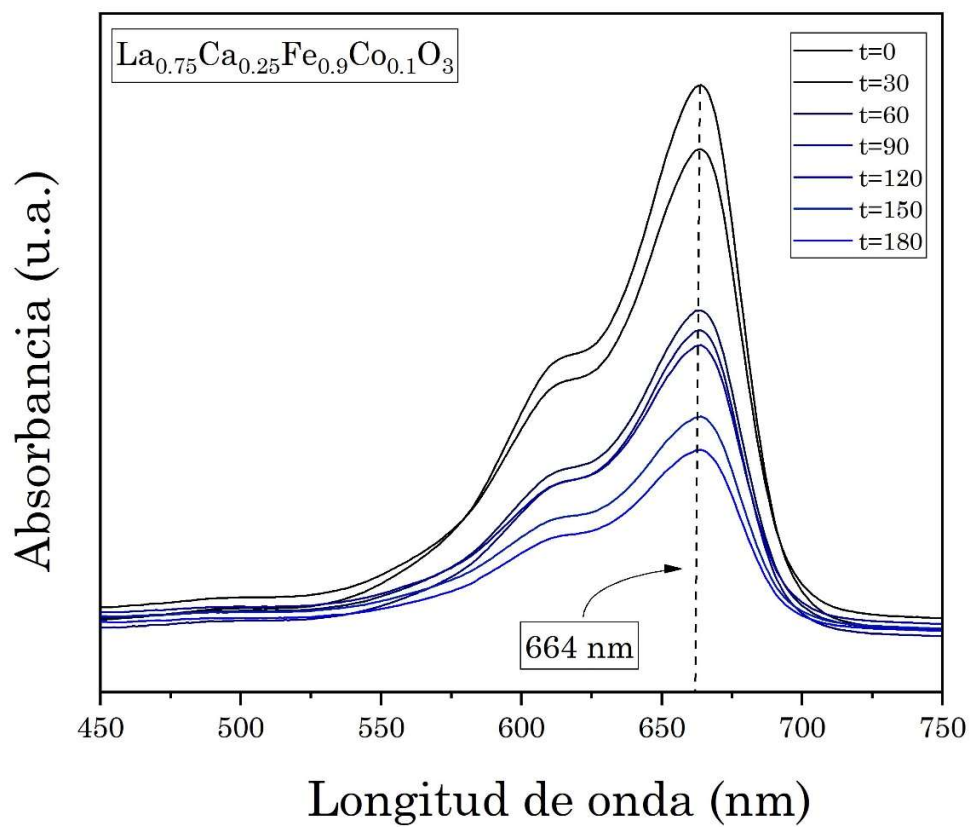


Figura 32. Espectros de absorción UV de las curvas de absorbancia de azul de metileno empleando $\text{La}_{0.75}\text{Ca}_{0.25}\text{Fe}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_3$ como fotocatalizador, a lo largo de un periodo de 180 minutos.

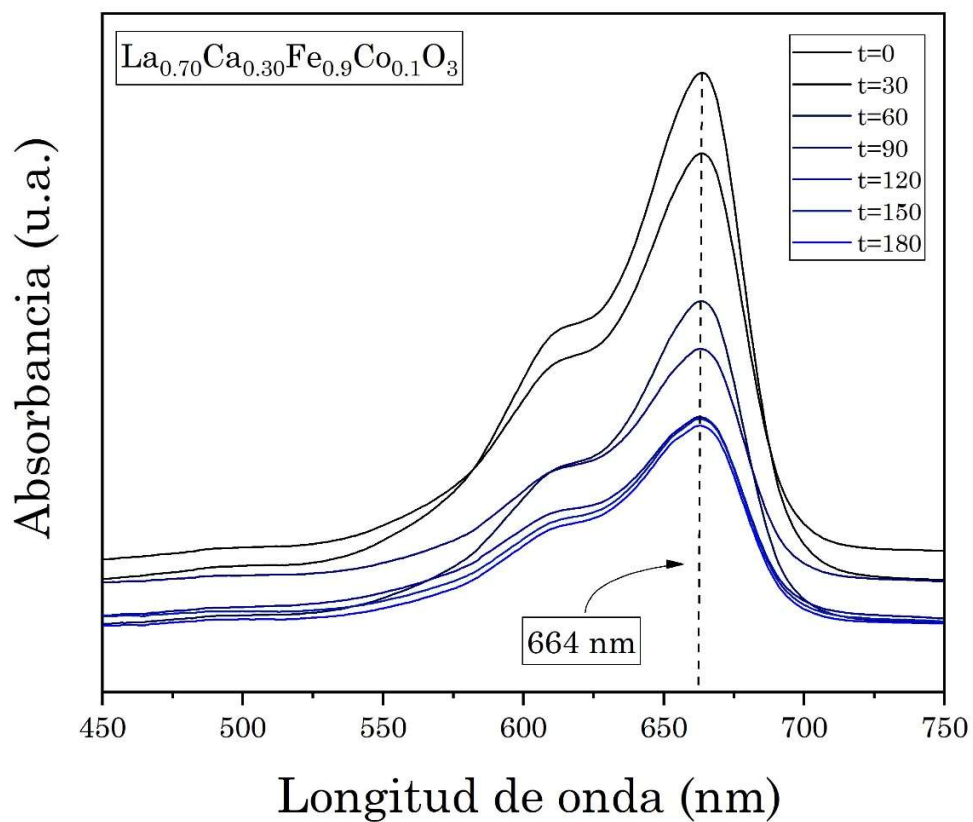


Figura 33. Espectros de absorción UV de las curvas de absorbancia de azul de metileno empleando $\text{La}_{0.70}\text{Ca}_{0.30}\text{Fe}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_3$ como fotocatalizador, a lo largo de un periodo de 180 minutos.

A partir de los datos obtenidos en estas curvas y su relación con la concentración, se determinaron los porcentajes de eficiencia de eliminación o remediación (% RE), se evaluaron mediante la ecuación (8) a partir de los valores de absorbancia presentadas en la figura 33.

$$D (\%) = \frac{(C_o - C)}{C_o} \times 100 \quad \text{Ecuación 8}$$

donde C_o es la absorbancia inicial de la solución a la absorbancia en el tiempo t . Como se observa en la figura 33 y tabla XII, se muestra un máximo de degradación de cada polvo dopado en un tiempo de 180 min esto se ve representado como un cambio en el color de la solución de un color azul intenso a uno claro, indicando la degradación del colorante durante el proceso de fotocátalisis.

En la figura 33 se muestra el porcentaje de remediación o eliminación (degradación) del azul de metileno, en un máximo de eliminación del 71% después de 180 minutos de exposición. Tal como aprecia en la Figura 33, los valores porcentuales representados en el gráfico muestran la reducción de la concentración del contaminante, lo que indica el nivel de degradación que se ha producido en las condiciones experimentales establecidas.

Además, se puede concluir que la sustitución de las posiciones de La^{3+} y Fe^{3+} por iones de Ca^{2+} y Co^{2+} , respectivamente, mejora el proceso de eliminación. Esto se debe a la disminución de la energía de la banda prohibida y a la reducción de la recombinación de los pares electrón-hueco, los cuales son responsables de la degradación del contaminante, en este caso, el azul de metileno.

Además, los resultados han revelado que la incorporación de iones de calcio (Ca^{2+}) incrementa la eficacia del sistema de degradación, elevando la capacidad de degradación significativamente del 51% inicial a un 71%.

A continuación, se presenta una tabla donde están todos los resultados de la absorbancia en los 664 nm de la longitud de onda específica en un tiempo de 180 minutos.

Tabla 12. Valores del porcentaje de degradación

Tiempo (min)	% de degradación (664 nm) LaFeO ₃	% de degradación (664 nm) X=0	% de degradación (664 nm) X=0.05	% de degradación (664 nm) X=0.10	% de degradación (664 nm) X=0.15	% de degradación (664 nm) X=0.20	% de degradación (664 nm) X=0.25	% de degradación (664 nm) X=0.30
0	0	0	0	0	0	0	0	0
30	24.53053	8.20909	22.15372	14.04764	35.09897	32.81995	11.42653	13.00434
60	27.16644	26.4706	37.50492	28.40862	43.13631	40.85038	40.35555	36.87483
90	37.58108	30.36536	43.11249	43.31056	46.99308	45.24177	43.88308	44.62992
120	43.7804	52.474	50.67552	48.16009	51.0008	51.17924	50.32556	55.63677
150	46.73855	58.36028	53.91732	58.70214	58.02492	63.29814	59.30206	55.90377
180	51.01832	59.61806	55.33741	71.40375	61.56671	66.36261	65.2883	57.03672

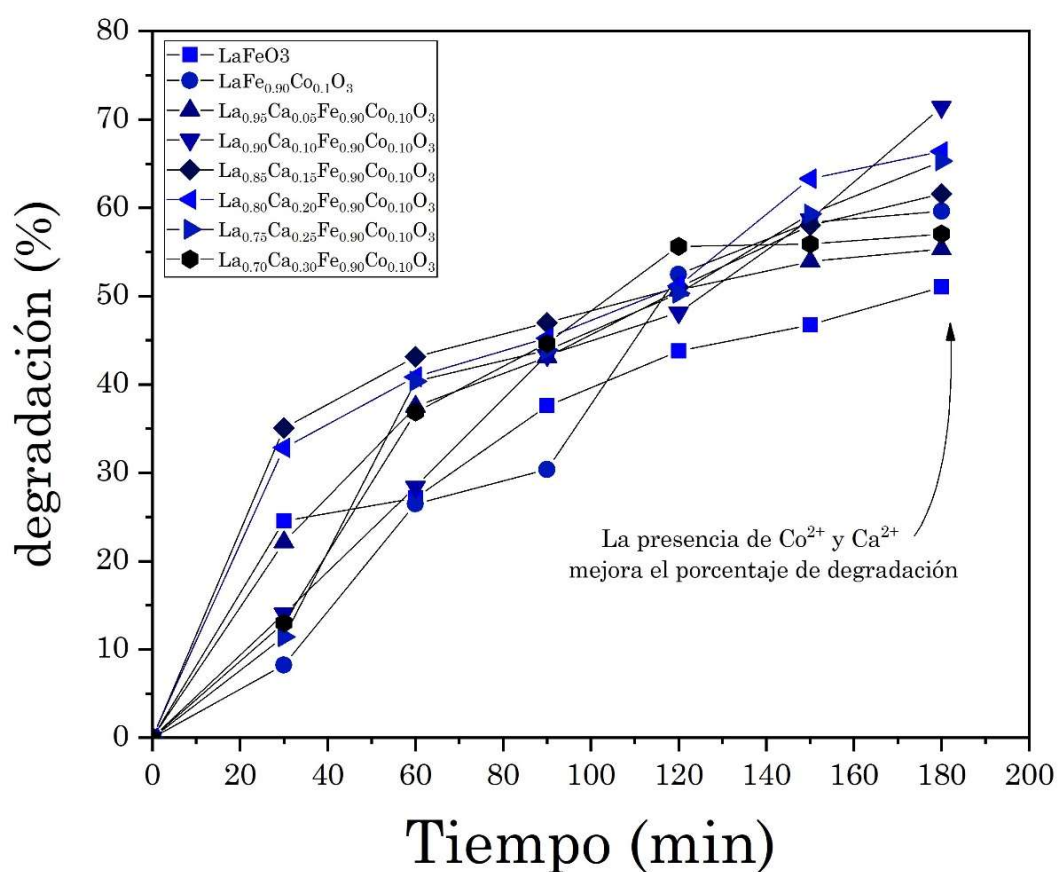


Figura 34. Porcentaje de degradación del azul de metileno en un periodo de 180 minutos, en presencia de las distintas ferritas de lantano sintetizadas.

4.5. Etapa 4.

4.5.1. Capacidad de reciclaje del fotocatalizador para promover su eficiencia de la LaFeO_3 .

Para esta prueba de eficiencia del fotocatalizador, se reutilizaron dos muestras de polvo previamente empleadas en un ensayo de fotocatálisis. A cada muestra se le realizaron dos pruebas de eficiencia para evaluar su capacidad de degradación del contaminante orgánico, azul de metileno.

Estas pruebas de eficiencia al fotocatalizador fueron realizadas para evaluar la durabilidad del fotocatalizador a través de múltiples ciclos de uso y su capacidad para mantener la eficiencia a lo largo del tiempo. Estas pruebas son esenciales para desarrollar fotocatalizadores eficientes y sostenibles que puedan ser utilizados en la eliminación de contaminantes orgánicos de manera efectiva.

Para evaluar la capacidad de reciclaje del fotocatalizador, se utilizaron los polvos de $\text{La}_{0.75}\text{Ca}_{0.25}\text{Fe}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_3$, que demostraron el mejor desempeño en la degradación del azul de metileno.

4.5.2. Condiciones experimentales

Para las muestras a analizar, se realizaron dos ensayos bajo diferentes condiciones para evaluar la eficiencia y la degradación del colorante.

Primera muestra: polvos de $\text{La}_{0.75}\text{Ca}_{0.25}\text{Fe}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_3$, recuperados de los ensayos previos.

Tabla 13. Condiciones experimentales para evaluar la eficiencia del fotocatalizador.

Primera condición	Segunda condición
5 ppm	5 ppm
38.22 ml de agua destilada	11.76 ml de agua destilada
0.78 ml de azul de metileno	0.24 ml de azul de metileno
0.0390 g de fotocatalizador	0.0120 g de fotocatalizador

Segunda muestra: polvos de $\text{La}_{0.75}\text{Ca}_{0.25}\text{Fe}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_3$, recuperados de los ensayos previos.

Tabla 14. Condiciones experimentales para evaluar la eficiencia del fotocatalizador.

Primera condición	Segunda condición
5 ppm	5 ppm
41.16 ml de agua destilada	24.5 ml de agua destilada
0.84 ml de azul de metileno	0.5 ml de azul de metileno
0.0420 g de fotocatalizador	0.025 g de fotocatalizador

4.5.3. Medición de la absorbancia

El proceso de fotocatálisis con luz visible para degradar el colorante azul de metileno implica varios pasos. En primer lugar, se prepara una solución de azul de metileno con una concentración específica de 250 ppm. Luego, se ajusta la concentración de la solución a 5 ppm según las condiciones requeridas. Una vez que el fotocatalizador se encuentra presente en la solución, esta se expone a la luz visible durante un período de 180 minutos. Durante esta exposición, se monitorea la degradación del azul de metileno midiendo la absorbancia de la solución, especialmente en la longitud de onda característica del azul de metileno (664 nm).

4.5.4. Pruebas de reciclabilidad

Durante las pruebas de reciclaje, se registraron los niveles de absorbancia y el porcentaje de degradación del contaminante durante un lapso de 180 minutos.

Tabla 15. Valores de absorbancia del azul de metileno durante un periodo de 180 minutos.

	Primera muestra		Segunda muestra	
Tiempo (min)	1. ^a condición	2. ^a condición	1. ^a condición	2. ^a condición
0	0.404468	1.193572	0.567947	0.385494
180	0.119888	0.124649	0.275437	0.082134

Los porcentajes de eficiencia de eliminación (% RE) se calcularon a partir de los datos de estas curvas de absorbancia, considerando la relación con la concentración del contaminante.

Tabla 16. Valores del porcentaje de degradación del azul de metileno durante un periodo de 180 minutos.

Tiempo (min)	Primera muestra		Segunda muestra	
	1.^a condición	2.^a condición	1.^a condición	2.^a condición
180	70.3590889 %	89.5566417 %	51.50304518 %	78.69383181 %

Los resultados de la absorbancia permiten calcular la eficiencia del fotocatalizador de la $\text{La}_{0.75}\text{Ca}_{0.25}\text{Fe}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_3$.

Las figuras 35, 36, 37 y 38 muestran los espectros de absorbancia de luz en relación con la longitud de onda del Azul de Metileno (AM), un contaminante. Estas representaciones visualizan la disminución en la intensidad del pico de absorbancia, ubicado en 664 nm, a medida que transcurre el tiempo hasta los 180 minutos de estudio. Esta reducción en la intensidad del pico indica la degradación del colorante en la solución, influenciada por el fotocatalizador utilizado.

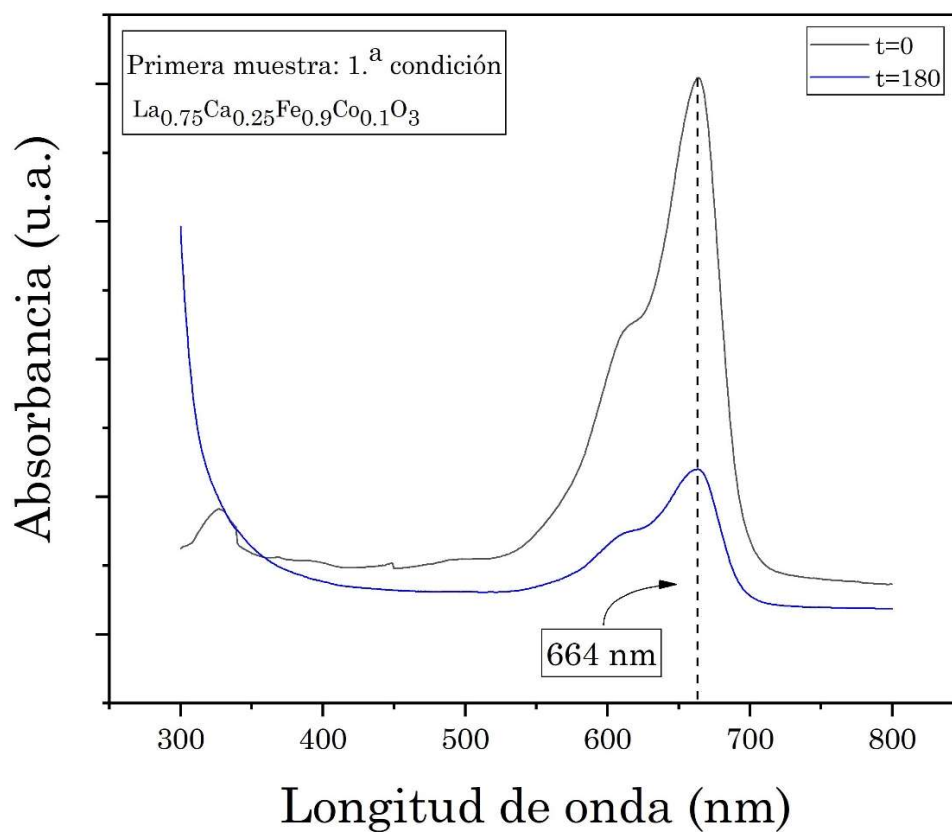


Figura 35. Espectros de absorción UV de las curvas de absorbancia del azul de metileno utilizando $\text{La}_{0.75}\text{Ca}_{0.25}\text{Fe}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_3$ como fotocatalizador, a lo largo de un periodo de 180 minutos, evaluando la capacidad de reciclabilidad para mejorar su eficiencia.

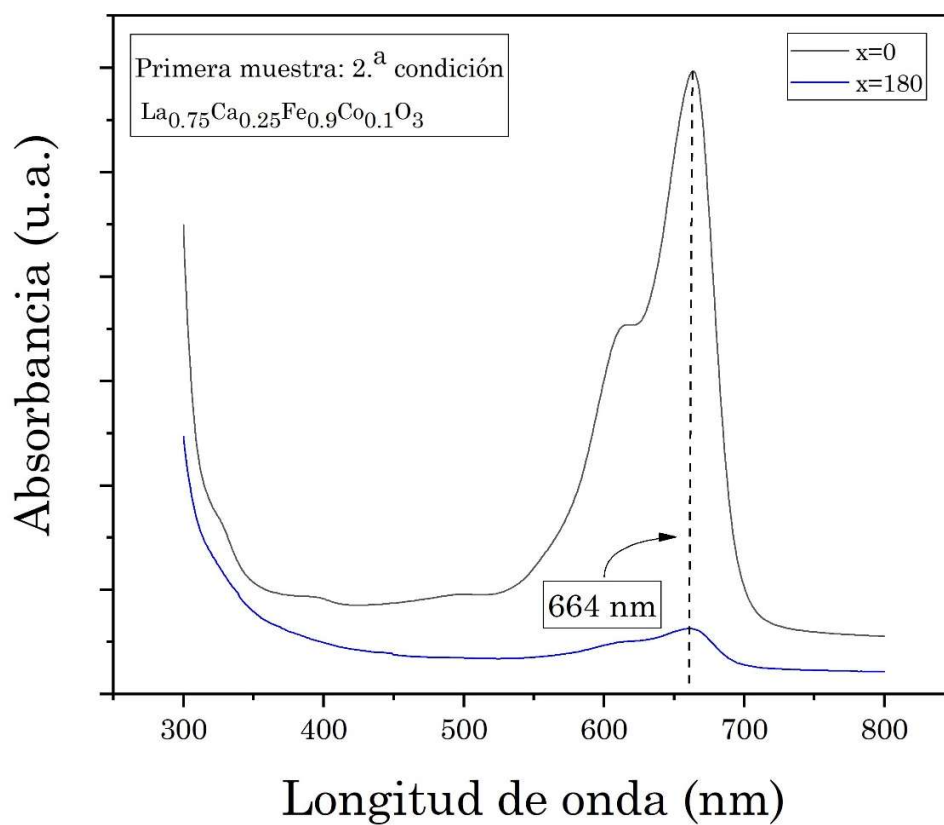


Figura 36. Espectros de absorción UV de las curvas de absorbancia del azul de metileno utilizando $\text{La}_{0.75}\text{Ca}_{0.25}\text{Fe}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_3$ como fotocatalizador, a lo largo de un periodo de 180 minutos, evaluando la capacidad de reciclabilidad para mejorar su eficiencia.

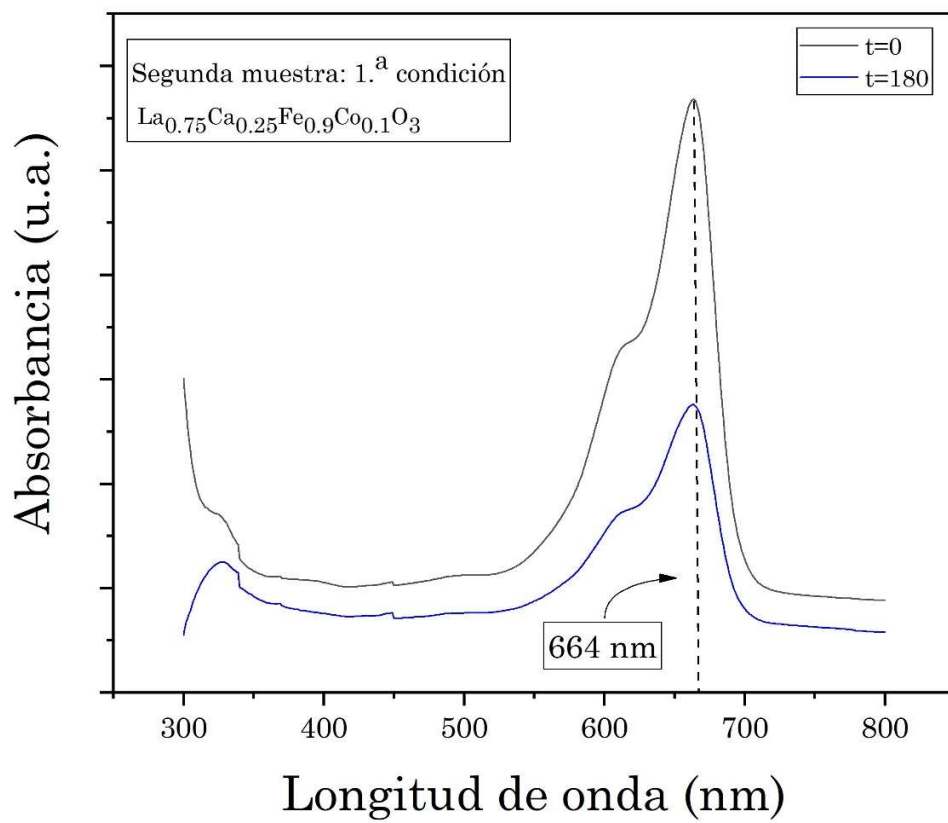


Figura 37. Espectros de absorción UV de las curvas de absorbancia del azul de metileno utilizando $\text{La}_{0.75}\text{Ca}_{0.25}\text{Fe}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_3$ como fotocatalizador, a lo largo de un periodo de 180 minutos, evaluando la capacidad de reciclabilidad para mejorar su eficiencia.

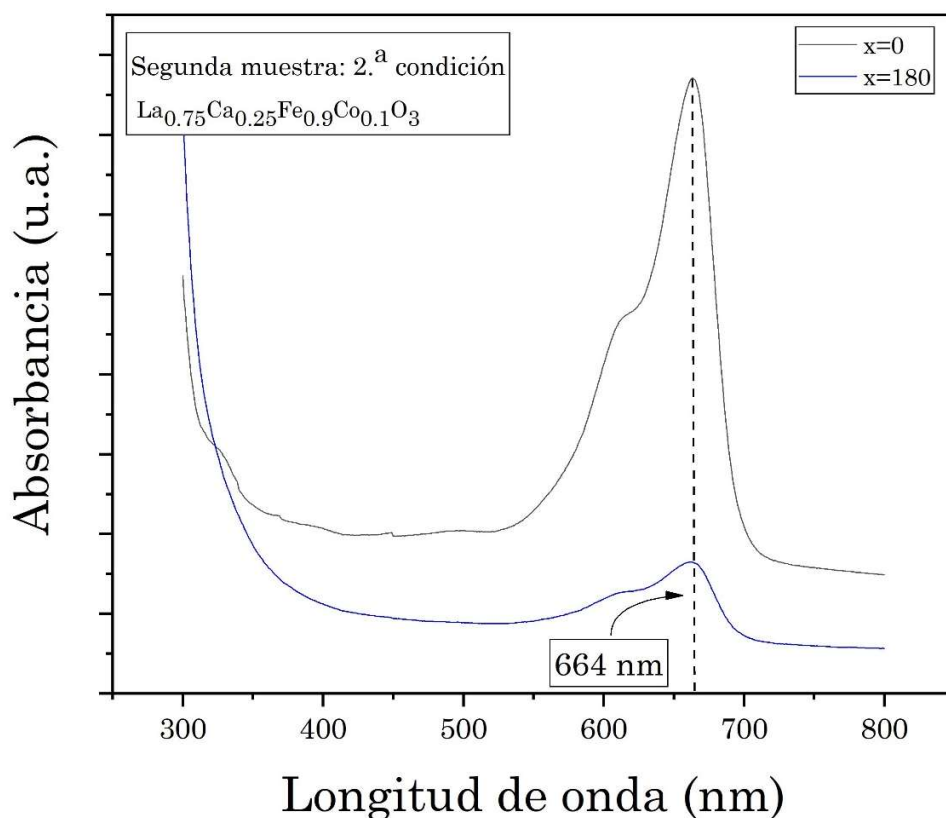


Figura 38. Espectros de absorción UV de las curvas de absorbancia del azul de metileno utilizando $\text{La}_{0.75}\text{Ca}_{0.25}\text{Fe}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_3$ como fotocatalizador, a lo largo de un periodo de 180 minutos, evaluando la capacidad de reciclabilidad para mejorar su eficiencia.

En la primera muestra, la primera condición muestra una degradación del 70%, mientras que la segunda condición muestra una degradación del 89% después de 180 minutos de exposición. En la segunda muestra, la primera condición presenta una degradación del 51%, y la segunda condición muestra una degradación del 78% después del mismo período de tiempo. Este cambio se observa a simple vista como un cambio en el color de la solución, pasando de un azul intenso a uno más claro, lo que indica la degradación del colorante durante el proceso de fotocatálisis. Además, se concluye que la introducción de iones de Ca^{2+} y Co^{2+} en posiciones de La^{3+} y Fe^{3+} respectivamente, favorece el proceso de eliminación. Esto se atribuye a la disminución de la energía de la banda prohibida y a la reducción del proceso de recombinación del par electrón-hueco, lo que contribuye a la degradación del contaminante, en este caso, el azul de metileno.

4.5.5. Análisis de la efectividad del fotocatalizador en la remoción de contaminante un real.

Los contaminantes emergentes son una mezcla de sustancias diversas que provienen de muchas fuentes, como residuos de productos de limpieza y de higiene personal, medicamentos y drogas de uso común en hogares y hospitales. También incluyen desechos químicos de industrias, y contaminación proveniente de la agricultura y la ganadería (Reinosa *et al.*, 2017).

Entre los contaminantes más consumidos en el mundo están los fármacos. Los fármacos llegan al medio ambiente de varias formas: a través de las excreciones de personas y animales, desechos de fábricas, residuos de las plantas de tratamiento de aguas, y los residuos de hospitales y veterinarias (Pérez Álvarez, 2017).

Para esta etapa de importancia crucial se utilizó la ayuda de un fármaco, en este caso fue la vitamina de Complejo B (B1, B6, B12).

4.5.6. Condiciones experimentales.

Las condiciones experimentales utilizadas fueron las mismas que se usaron en la degradación del azul de metileno a una concentración de 5 ppm.

5 ppm
47.5 ml de agua destilada
2.5 ml de complejo B
0.05 g de fotocatalizador

4.5.7. Medición de la absorbancia

El proceso de fotocatálisis con luz visible implica varios pasos. Primero, se prepara una solución de vitamina complejo B con una concentración de 100 ppm y luego se diluye a 5 ppm, que es la concentración requerida. Con el fotocatalizador en la solución, se expone a luz visible durante 180 minutos. Durante este tiempo, se monitorea la solución para observar cómo se degrada la vitamina, midiendo la absorbancia a una longitud de onda específica de 245 nm.

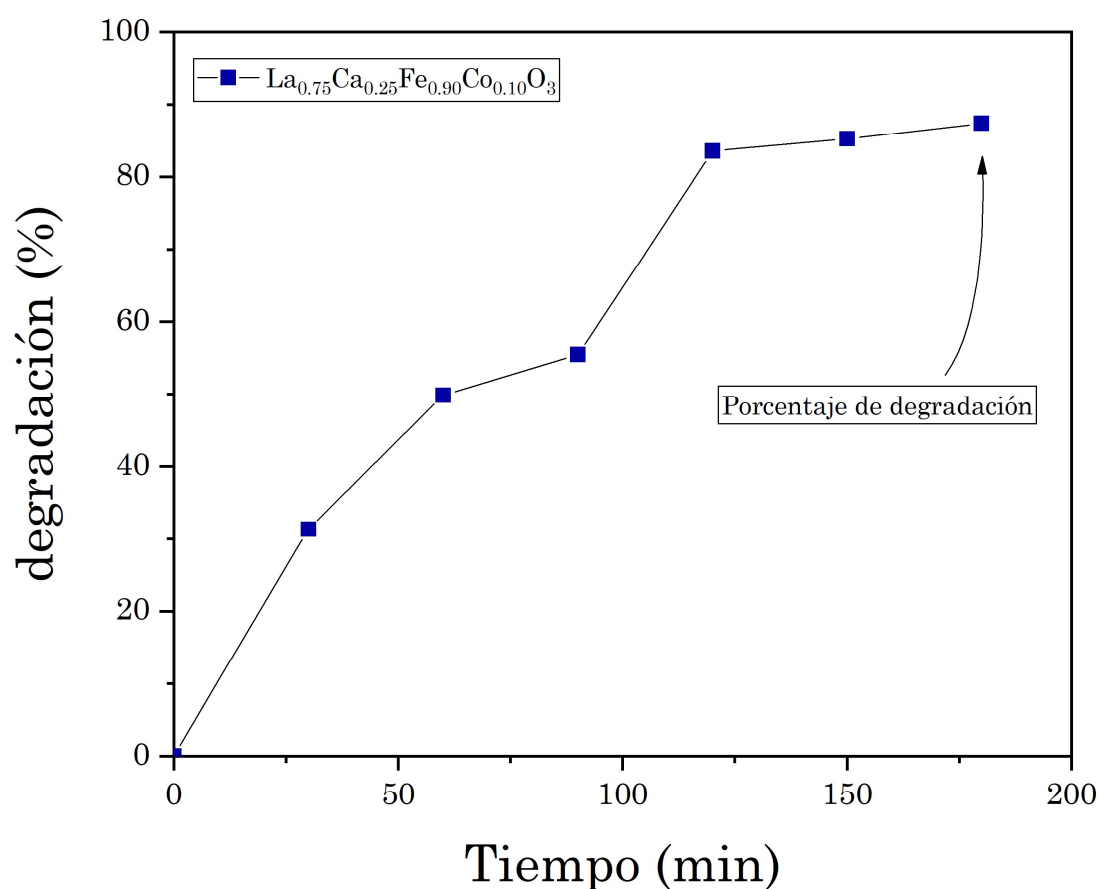


Figura 39. Porcentaje de degradación del complejo B en un periodo de 180 minutos, en presencia de ferrita de lantano sintetizada.

Después de 180 minutos de exposición, se logró una degradación del 93%. A diferencia del azul de metileno, que cambia de un azul intenso a uno claro cuando se degrada, la degradación de las vitaminas B no se ve a simple vista. Sin embargo, se puede medir a través de la absorbancia, lo que confirma que el fármaco se está degradando durante la fotocátalisis. Además, se puede decir que el material $\text{La}_{0.75}\text{Ca}_{0.25}\text{Fe}_{0.90}\text{Co}_{0.1}\text{O}_3$ ayuda a que el proceso de fotocátalisis sea más eficiente.

Conclusiones

La ferrita de lantano se sintetizó exitosamente mediante diferentes niveles de dopaje con cobalto y el calcio en, lo que dio como resultado la formación de $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Fe}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_3$, donde la cantidad de Ca^{2+} osciló desde 0 hasta 0.3 mol, mientras que se mantuvo una cantidad constante de 0.1 mol de Co^{2+} durante todo el proceso. Este proceso de síntesis implicó una molienda de alta energía durante 5 horas, que se complementó con una etapa de tratamiento térmico a una temperatura de 800 °C durante 2 horas, lo que finalmente condujo a la producción de soluciones sólidas homogéneas. Los resultados de la difracción de rayos X validaron la formación de una solución sólida que presentaba una estructura ortorrómbica distorsionada, inducida por la sustitución de Lantano (La^{3+}) con Calcio (Ca^{2+}), con el objetivo de disminuir la tasa de recombinación de los pares de huecos de electrones y reducir la energía del intervalo de banda para mejorar la absorción de la luz dentro del rango visible del espectro solar. Al mismo tiempo, sustituir el (Co^{2+}) por (Fe^{3+}) en sitios específicos, para provocar la aparición de un ordenamiento ferromagnético en las muestras.

Por otra parte la LaFeO_3 , posee un intervalo de banda de aproximadamente 2.10 eV, es un gran candidato viable para la fotocátalisis cuando se expone a la luz visible. Para explorar este aspecto más a fondo, se sustituyó el Ca^{2+} por La^{3+} , lo que dio como resultado un intervalo de banda más amplio de 2.30 eV, lo que confirmó su viabilidad para su utilización en procedimientos fotocatalíticos con luz visible. Este valor de energía de la banda prohibida indica que el material es capaz de absorber luz visible y, por lo tanto, puede participar eficazmente en reacciones catalíticas.

Las mediciones de las propiedades magnéticas de la LaFeO_3 mostraron una notable transformación de un comportamiento antiferromagnético a ferromagnético debido al dopaje, que se logra mediante la sustitución de Fe^{3+} por Co^{2+} . Esta modificación en la estructura magnética no solo destaca el impacto significativo del dopaje en las propiedades fundamentales del material, sino que también abre nuevas posibilidades para su aplicación práctica. El cambio a un comportamiento ferromagnético fue estratégicamente buscado para facilitar la recuperación del material, haciéndolo más adecuado para su reutilización en procesos de degradación de contaminantes. También

mejora su versatilidad y sostenibilidad, haciendo del material una opción más viable y eficiente para diversas aplicaciones tecnológicas y ambientales.

Las ferritas de lantano, dopadas o no, han demostrado un nivel satisfactorio de eficiencia de degradación, superando el 65% en un período de 180 minutos, por lo que son una opción prometedora para aplicaciones de fotocatálisis. Lo anterior se atribuye a que la energía de la banda prohibida es del orden de 2.3 eV, lo cual permite trabajar en un rango de luz visible, haciéndolo un material económico y sencillo de utilizar.

Adicionalmente, los resultados han demostrado que la introducción de iones de calcio (Ca^{2+}) mejora la capacidad de degradación del sistema, lo que lleva a un aumento significativo de la capacidad de degradación desde un nivel inicial del 51% hasta un nivel superior del 65%.

El análisis de la efectividad del fotocatalizador en la eliminación de un contaminante real ha mostrado resultados muy satisfactorios, alcanzando más del 90% de degradación en 180 minutos. Esto refuerza una vez más que la ferrita de lantano es una opción muy prometedora para aplicaciones en fotocatálisis.

La evaluación de la capacidad de reciclaje del fotocatalizador demuestra su impacto en la eficiencia del proceso de degradación. Después de su uso, se observó que el fotocatalizador conserva una notable capacidad de remoción de contaminantes. Esta capacidad de reciclaje resalta su potencial para ser reutilizado en múltiples ciclos sin una pérdida significativa de eficacia. En conclusión, la capacidad de reciclabilidad del fotocatalizador no solo promueve su eficiencia, sino que también sugiere su viabilidad como una solución sostenible y efectiva para la eliminación de contaminantes orgánicos, como el azul de metileno.

Capítulo 5. Referencias

- Aparicio Ceja, M., & Carbajal Arizaga, G. (2021). Utilidad de la difracción de rayos X en las nanociencias. SCIELO, 3 (2).
- Freixa, Z., & Aranburu Leiva, A. (2018). Los catalizadores mueven miles de millones, pero también pueden ayudar al medioambiente. campusa.
- Fujishima, A., Zhang, X., & A. Tryk, D. (2008). TiO₂ photocatalysis and related surface phenomena. ELSEVIER, 515-582.
doi:<https://doi.org/10.1016/j.surfrep.2008.10.001>
- Solano Mazo, C. (2016). Caracterización óptica y estructural de películas delgadas de TiO_x con impurezas de Zn y V. (Tesis). Universidad del Norte, Barranquilla, Colombia.
- Aguirre Cedillo, F. (2019). Estudio de fotocatalizadores nanoestructurados [SrAl₂O₄:LnX y TiO₂] para la posible eliminación de Cr⁶⁺ en efluentes de tenería. (Tesis). Interinstitucional En Ciencia Y Tecnología, León, Guanajuato.
- Al-Tohamy, R., Ali, S., Li, F., M. Okashs, K., A.-G. Mahmud, Y., Elsamahy, D., Sun, J. (2022). Una revisión crítica sobre el tratamiento de aguas residuales que contienen colorantes: preocupaciones ecotoxicológicas y de salud de los tintes textiles y posibles enfoques de remediación para la seguridad ambiental. ELSEVIER, 231. doi:<https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2021.113160>
- Alvarez Rosado, S. (2021). Determinación de los niveles de contaminación del azul de metileno en sistemas acuosos y su impacto ambiental. Facultad de ciencias químicas y de la salud, Machala.
- Ameta, R., S. Solanki, M., Benjamin, S., & C. Ameta, S. (2018). Capítulo 6 - Fotocatálisis. En Advanced Oxidation Processes for Waste Water Treatment (págs. 135-175). doi:<https://doi.org/10.1016/B978-0-12-810499-6.00006-1>

- Anel, P. M. (2010). Preparacion y caracterizacion de polvos nanoestructurados de TiO_2 -Ir y TiO_2 -Rh por sol-gel y su evolucion fotocatalítica. (Tesis). Politécnico Nacional, Querétaro.
- Armijo Miranda, R., Basegio Castellani, N., Cofrade Romero, B., & Ramos Carreño, T. (2019). Contaminantes Químicos del Agua: Contaminación Antropogénica.
- Bedolla Guzman, A., & Peralta Hernandez, J. (2015). Esto se debe a que provocan problemas como la reducción de la claridad del agua lo cual conduce a una disminución en la actividad fotosintética proceso en el cual las plantas algas y algunas bacterias utilizan la luz solar para convertir el dióxido de car. Jóvenes en la ciencia.
- Bentham, K., Elsässer, C., & French, R. (2001). Bulk electronic structure of SrTiO_3 : Experiment and theory. *Applied Physics*, 90. doi:<https://doi.org/10.1063/1.1415766>
- Bhat, I., Husain, S., Khan, W., & Patil, S. (2013). Effect of Zn doping on structural, magnetic and dielectric properties of LaFeO_3 synthesized through sol-gel auto-combustion process. *ELSEVIER*, 4506-4512. doi:10.1016/j.materresbull.2013.07.028
- Britannica. (30 de Octubre de 2022). Obtenido de Enciclopedia Britannica: <https://www.britannica.com/science/chemical-compound>
- Centeno Bordones, G. (2022). Fotocatálisis: Tecnología sustentable para tratar materia orgánica natural (NOM) y desinfección del agua potable. *Revista Electrónica de Ciencias del Agro y Ma*, 4 (7). doi:10.35381/a.g.v4i7.1870
- Chen, H.-C., Huang, C.-W., S. Wu, J., & Shiang-Tai, L. (2012). Theoretical Investigation of the Metal-Doped SrTiO_3 Photocatalysts for Water Splitting. ACS publications. doi:<https://doi.org/10.1021/jp300910e>
- CONAGUA. (2015). Manual de Agua Potable, Alcantarillado y Saneamiento. México.
- Contreras Garza, I. (2017). Estudio de las propiedades magnéticas de ferritas de estroncio. (tesis). Facultad de metalurgia, Monclova, Coahuila.

- D. Callister , W., & G. Rethwisch, D. (2016). Ciencia e Ingenieria de los materiales. Reverté.
- Doménech, X., F. Jardim, W., & I. Litter , M. (2001). Procesos avanzados de oxidación para la eliminación de contaminantes. En Capítulo de libro Eliminación de Contaminantes por Fotocatálisis Heterogénea.
- Escobar Alarcón, L., & Solís Casados, D. (2021). Development of TiO₂-based photocatalysts in thin film form for the degradation of organic molecules in aqueous solution. SCIELO.
- Gabriela, S. L. (2020). Degradación de agua residual textil mediante un sistema combinado de fotocatálisis-microbiológico. (Tesis). Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, Puebla.
- Gao, F., Chen, X., Yin, K., Dong, S., Ren, Z., Yuan, F., Liu, J.-M. (2007). Visible-Light Photocatalytic Properties of Weak Magnetic BiFeO₃ Nanoparticles. Advanced materials, 2889-2892. doi:10.1002/adma.200602377
- Garzon Jimenez, R. (2009). Cinética de degradación de colorantes textiles de diferentes clases químicas por hongos y bacterias. (Tesis). Pontificia Universidad Javeriana Facultad de Ciencias, Bogotá.
- Geegee, A. D. (2019). Diseño de un sistema fotocatalítico para la eliminación de colorantes usando óxidos mixtos. (Tesis). Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, Puebla.
- Gero, C. (2024). Carbolite Gero. Obtenido de <https://www.carbolite-gero.es/es/productos/hornos-tubulares/>
- GoAigua. (3 de agosto de 2022). Obtenido de <https://www.idrica.com/es/blog/plantas-de-tratamiento-de-aguas-residuales-etapas/>
- Gómez Cerero, N. (2013). (Tesis). Síntesis, caracterización y análisis de propiedades fotocatalíticas de compuestos basados en CeO₂/TiO₂. Universidad Autónoma de Madrid.

- Gonzalez Mota, M. (2008). Fotodegradación de productos plásticos elaborados con polietileno lineal de baja densidad. Red de repositorios latinoamericanos.
- Goodeve, C., & Kitchener, J. (1938). Photosensitisation by titanium dioxide. 570-579.
- Guanajuato, u. d. (30 de Marzo de 2022). NODO universitario. Obtenido de <https://blogs.ugto.mx/rea/clase-digital-1-magnetismo/>
- Higareda Rodríguez , C. (2011). Estudio del efecto de la molienda de ultra alta energía en la producción a escala de polvos de magnesio y hidruración. (Tesis). Politécnico Nacional.
- Honsberg, C., & Bowden, S. (2020). PVEducation. Obtenido de <https://www.pveducation.org/es/fotovoltaica/dispositivos-semiconductores/banda-prohibida>.
- Ibrahim Gaya, U., & Halim Abdullah, A. (2008). Heterogeneous photocatalytic degradation of organic contaminants over titanium dioxide: A review of fundamentals, progress and problems. ELSEVIER, 1-12.
- Internacional, M. (2024). Mextrade Internacional. Obtenido de <https://www.mextradeint.com/portfolio-item/molinos-spex-sampleprep/>
- Introduction to Inorganic Chemistry. (2024). En P. s. university. Libre Texts . Obtenido de [https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Inorganic_Chemistry/Book%3A_Introduction_to_Inorganic_Chemistry_\(Wikibook\)/10%3A_Electronic_Properties_of_Materials_-_Superconductors_and_Semiconductors/10.05%3A_Semiconductors-_Band_Gaps_Colors_Conductivity_and_Dop](https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Inorganic_Chemistry/Book%3A_Introduction_to_Inorganic_Chemistry_(Wikibook)/10%3A_Electronic_Properties_of_Materials_-_Superconductors_and_Semiconductors/10.05%3A_Semiconductors-_Band_Gaps_Colors_Conductivity_and_Dop)
- J. Candal, R., A. Bilmes, S., & A. Blesa, M. (2001). Capítulo: Semiconductores con actividad fotocatalítica. Buenos Aires.
- Jaime Acuña, O. (2010). Obtención y caracterización de nanopartículas semiconductoras y/o catiónicas en zeolitas sintéticas tipo mor para aplicaciones fotocatalíticas. Centro De Investigación Científica y de Educación Superior de Ensenada, Ensenada, Baja California.

- James, A., D Rodney, J., Manojbabu, A., Umamaheshwar Joshi, S., Rao, L., Bhat, B., & Udayashankar, N. (2024). Cobalt-doped LaFeO₃ for photo-Fenton degradation of organic pollutants and visible-light-assisted water splitting. *Materials Science: Materials in Electronics*. doi:<http://dx.doi.org/10.1007/s10854-024-11965-2>
- Kanhere, P., & Chen, Z. (2014). A review on visible light active perovskite-based photocatalysts. *Molecules*. doi:<https://doi.org/10.3390/molecules191219995>
- Lavado, C., Sun-Kou, M., & Castro Arroyo, T. (2020). Biosorción del colorante azul de metileno usando los cladodios de la tuna (*Opuntia ficus indica*). *Revista de la Sociedad Química*, 231-245. doi:10.37761/rsqp.v86i3.297
- Lopez, M., Castellanos-Onorio, O., Lango-Reynoso, F., & Castañeda-Chávez, M. (2019). Evaluacion del metodo fenton para el tratamiento de aguas industriales. Veracruz.
- Madhu, C., Bellakki, M., & Manivannan, V. (2010). Synthesis and characterization of cation-doped BiFeO₃ materials for photocatalytic applications. *NIScPR Online Periodicals Repository*, 17, 131-139.
- Maeda, K. (2011). Photocatalytic water splitting using semiconductor particles: History and recent developments. *ELSEVIER*, 12, 237-268. doi:<https://doi.org/10.1016/j.jphotochemrev.2011.07.001>
- Mansoor Khan, M., Farooq Adil, S., & Al-Mayouf, A. (2015). Metal oxides as photocatalysts. *Saudi Chemical Society*, 462-464.
- Mundial, b. (2023). La contaminación del agua: cómo no poner en peligro nuestra fuente de vida. Iberdrola.
- Naidu Subramaniam, M., & F. Ismail, A. (2019). Development of nanomaterial-based photocatalytic membrane for organic pollutants removal. *scienceDirect*.
- Niyas Ahamed, M., & Mohammed Kashif, P. (2014). Safety disposal of tannery effluent sludge: challenges to researchers-a review. *Pharma sciences and research (IJPSR)*.

- Olivares Lugo, L., Bolarín Miró , A., Martínez Luévanos , A., Ramírez Cardona, M., & Sánchez De Jesús, F. (2021). Multiferroicidad en LaFeO_3 sintetizada mediante molienda de alta energía. 20-24.
- Olivares Lugo, L., Rosales González , O., Sánchez de Jesús , F., Martínez Luevanos, A., & Bolarín Miró, A. (2023). Degradación de azul de metileno por fotólisis: efecto de variables del proceso. *Tópicos de Investigación en Ciencias de la Tierra y Materiales*.
- Olivares-Lugo , L., Rosales-González, O., Sánchez-De Jesús , F., Martínez-Luévanos, A., & Bolarín Miró, A. (2023). Degradación de azul de metileno por fotólisis: efecto de variables del proceso. *Tópicos de investigación en ciencias de la Tierra y Materiales*, 10 (10).
- Palomino Resendiz, R. (2018). Nanopartículas de ferritas obtenidas mediante sonoquímica asistida con tratamiento térmico. (Tesis). Ciencias Básicas e Ingeniería, Mineral de la Reforma, Hgo.
- Paridaa, K., Saidulu, D., Majumder , A., Srivastava, A., Guptac, B., & Kumar Gupta, A. (2021). Los enfoques de tratamiento biológico a veces no logran abordar eficazmente muchos de estos contaminantes, ya que su estructura compleja y toxicidad los hace resistentes a la actividad microbiana. ELSEVIER.
- Pearce, C., Lloyd, J., & Guthrie, J. (2003). The removal of colour from textile wastewater using whole. ELSEVIER, 179-196.
- Pelizzetti, E., & Minero, C. (2006). Metal Oxides as Photocatalysts for Environmental Detoxification. 297-337.
- Peng, Q., Shan, B., Wen, Y., & Chen, R. (2015). Enhanced charge transport of LaFeO_3 via transition metal (Mn, Co, Cu) doping for visible light photoelectrochemical water oxidation. *Hydrogen Energy*, 15423-15431.
- Peña, C., Rodríguez, E., Sanchez, F., & Rodriguez, M. (2024). Plugin CE una herramienta computacional para la determinación de contaminantes emergentes

por sectores productivos: caso de estudio para la ciudad de Bogotá-Colombia. Tecnología y Ciencias del Agua, 289-348. doi:10.24850/j-tyca-2024-03-07

Pérez Alvarez, J. (2017). Fármacos como contaminantes emergentes caracterización, cuantificación y eliminación en plantas de tratamiento de aguas residuales. (Tesis de doctorado). Universidad de Oviedo, España.

Pérez, M. G. (2019). Síntesis de fotocatalizadores soportados de óxido de tungsteno por el método sol-gel y su aplicación en la degradación de colorantes. (Tesis). Politécnico nacional, Querétaro.

Pila, R. Y. (2003). Degradación fotocatalítica del fenol. (Tesis). Universidad Rey Juan Carlos.

R. Askeland, D., P. Fulay, P., & J. Wright, W. (2017). Ciencia e ingeniería de materiales (sexta edición ed.).

Ramírez Martín , C., Figueredo Amaya, D., Mesa Chaparro, J., & Rios Rojas, A. (2020). Propiedades físicas de estructuras tipo perovskita: Síntesis y aplicaciones. Aibi, 307-314.

Ramirez, C., Figueredo Amaya, D., Mesa Chaparro, J., & Rios Rojas, A. (2021). Propiedades físicas de estructuras tipo perovskita: Síntesis y aplicaciones. Revista de Investigación Administración E Ingeniería, 307-314. doi:10.15649/2346030X.2474

Reinoso Carrasco, J., Serrano Delgado, C., & Orellana Cobos, D. (2017). Contaminantes emergentes y su impacto en la salud. Facultad de Ciencias Médicas, Universidad de Cuenca., 35(2).

Renz, C. (1921). Lichtreaktionen der Oxyde des Titans, Cers und der Erdsäuren. Acta 4, (págs. 961-968).

Rosales-González, O., Sánchez-De Jesús, F., Camacho González, M., Cortés-Escobedo, C., & Bolarín-Miró, A. (2020). Synthesis of magnetically removable photocatalyst based on bismuth doped YFeO_3 . Centro de Investigación e

- Sánchez Albores, R., Pérez Sariñana, B., & Calderón Benavides, H. (2017). Síntesis de BiVO₄/Al₂O₃ y evaluación de la actividad fotocatalítica en la degradación de azul de metileno. *Revista del Desarrollo Tecnológico*, 1 (1), 1-10.
- Shi, J., & Guo, L. (2012). ABO₃-based photocatalysts for water splitting. *ScienceDirect*, 22, 592-615. doi:<https://doi.org/10.1016/j.pnsc.2012.12.002>
- Srinatha, N., Satynarayana Reddy, S., Al-Dossari, M., Gurushantha, K., Abd EL-Gawaad, N., Manjunatha, S., Madhu, A. (2024). Effect of aliovalent substitution in the band structure engineered Ca²⁺-doped LaFeO₃ nanoparticles for visible light-induced photocatalytic studies. *ELSEVIER*, 50, 1836-1848. doi:<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2023.10.283>
- Sun, C., Li, H., & Chen, L. (2012). Nanostructured ceria-based materials: synthesis, properties, and applications. *Energy Environmental science*.
- Torres Pinto, A., S. Ribeiro, R., M T Silva, A., & Bengoa, C. (2018). Manual Técnico sobre Procesos de Oxidación Avanzada aplicados al Tratamiento de Aguas Residuales Industriales. Programa Iberoamericano de Ciencia y Tecnología para el Desarrollo.
- Triyono, D., Hanifah, U., & Laysandra, H. (2020). Structural and optical properties of Mg-substituted LaFeO₃ nanoparticles prepared by a sol-gel method. *ELSEVIER*, 16. doi:<https://doi.org/10.1016/j.rinp.2020.102995>
- U. Inglés , P., P. Inglés, A., R. Filipini, R., & S.da Silva, S. (2023). Papel emergente de la nanotecnología en la agricultura de precisión. *ELSEVIER*, 71-91. doi:<https://doi.org/10.1016/B978-0-323-99446-0.00007-6>
- Vacca J., V., Colina, G., Rincon, N., Díaz, A., Behling , E., Marín, J., Fernández, N. (2012). Adsorption for the removal of phenolic compounds from the effluent of a biologic reactor. *Técnica de la Facultad de Ingeniería Universidad del Zulia*.

- Wei, Z.-X., Wang, Y., Liu, J.-P., Xiao, C.-M., Zeng, W., & Ye, S.-B. (2012). Synthesis, magnetization, and photocatalytic activity of LaFeO_3 and $\text{LaFe}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$. Springer Link, 48, 1117-1126. doi:10.1007/s10853-012-6845-9
- Zhang, H., Chen, G., Li, Y., & Teng, Y. (2010). Electronic structure and photocatalytic properties of copper-doped CaTiO_3 . Hydrogen Energy, 33, 2713-2716. doi:https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2009.04.050