UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN INGENIERÍA

(INGENIERÍA AMBIENTAL) – (AGUA)

NANOMATERIALES DE FERRITAS MODIFICADAS CON METALES NOBLES PARA LA DEGRADACIÓN DE AZO CONTAMINANTES

TESIS

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:

MAESTRO EN INGENIERÍA

PRESENTA:

AIDA ARACELY RAMÍREZ ALEJANDRE

TUTOR PRINCIPAL:

DR. PANDIYAN THANGARASU, FACULTAD DE QUÍMICA, UNAM.

COMITÉ TUTOR:

DRA. ORTA LEDESMA MARÍA TERESA, INSTITUTO DE INGENIERÍA, UNAM

DR. DURÁN MORENO ALFONSO, FACULTAD DE QUÍMICA, UNAM

MÉXICO, D.F. MARZO 2018.

JURADO ASIGNADO

PRESIDENTE: Dra. Orta Ledesma María Teresa

SECRETARIO: Dra. Fernández Villagómez Georgina

VOCAL 1 : Dr. Durán Moreno Alfonso

VOCAL 2 : M. en C. García Gómez Rolando Salvador

VOCAL 3 : Dr. Thangarasu Pandiyan

LUGARES DONDE SE REALIZÓ LA TESIS:

Laboratorio 114 y 117, Edificio F, Facultad de Química de la UNAM, Ciudad Universitaria. Ciudad de México, México.

TUTOR DE TESIS

_____

Dr. Pandiyan Thangarasu

AGRADECIMIENTOS

A Dios, por bendecirme todos los días y permitirme realizar uno de mis máximos sueños.

A mi padre, Francisco Ramírez Reyna por ser el mejor padre, biólogo e inspirarme a estudiar esta hermosa profesión.

A mi madre, Adela Alejandre Gómez por ser mi mejor amiga, creer siempre en mí, apoyarme en todas mis aventuras y ser mi ejemplo de vida.

A Eduardo García López por mostrarme que la familia no solo se lleva en la sangre.

A mis hermanos, Jan y Edgar Ramírez Alejandre por enseñarme a luchar por mis sueños sin importar lo complicados que puedan llegar a ser.

A mis familiares y amigos por todo su apoyo, amor y cariño.

Al Dr. Pandiyan Thangarasu por su apoyo y gentileza durante la formación en mis estudios.

Al Dr. Carlos Huerta por todo su tiempo, apoyo, motivación y enseñarme a quejarme menos y trabajar más.

A mi comité tutorial integrado por la Dra. Orta Ledesma María Teresa, el Dr. Alfonso Durán Moreno y el Dr. Pandiyan Thangarasu por sus observaciones en el transcurso de mis estudios para el enriquecimiento de mi trabajo de investigación.

Al equipo técnico de la Unidad de Servicios de Apoyo a la Investigación (USAI) de la Facultad de Química por su contribución en la caracterización de materiales sintetizados.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por la beca otorgada para la realización de los estudios durante los dos años de maestría.

A la Dirección General de Asuntos del Personal Académico (DGAPA IN-209616) por el apoyo económico para la adquisición de reactivos, materiales de equipo y para la realización de este trabajo.

Investigación realizada gracias al Programa de Apoyo a Proyectos de Investigación e Innovación Tecnológica (PAPIIT) de la UNAM (Proyecto IN-209616). Agradezco a la DGAPA-UNAM la beca recibida.

“A mí no me ha salvado ningún príncipe; de mi rescate me he encargado yo sola”

-Elizabeth Gilbert-

“La decisión está en tus manos. Llegarás tan lejos como tú te lo propongas”

-Adela Alejandre Gómez-

ÍNDICE

	Página
Abstract	1
Resumen	2
Capítulo 1. Introducción.	3
Capítulo 2. Marco teórico.	6
2.1 Problemática ambiental.	6
2.2 Distribución del agua.	7
2.3 Contaminación del agua.	8
2.3.1 El agua en la industria.	10
2.3.2 Colorantes tipo azo.	12
2.4 Técnicas de tratamiento de agua residual.	16
2.4.1 Técnicas de tratamiento biológico.	16
2.4.2 Técnicas de tratamiento fisicoquímico.	17
2.5 Procesos de oxidación avanzada (POA).	18
2.5.1 Fotocatálisis homogénea y heterogénea.	20
2.5.2 Fotocatalizadores.	23
2.5.2.1 Óxidos de hierro.	24
2.5.2.2 Ferritas.	24
2.6 Problemática de las nanopartículas.	28
2.7 Justificación del proyecto.	29
Capítulo 3. Objetivos.	31
3.1 Objetivo general.	31
3.1.1 Objetivos específicos.	31
3.2 Hipótesis.	31
Capítulo 4. Metodología.	32
4.1 Síntesis del nanocatalizador $ZnFe_2O_4$.	32
4.2 Modificación del nanocatalizador $ZnFe_2O_4$.	33
4.3 Caracterización de los nanopartículas de Fe_3O_4, $ZnFe_2O_4$ y $ZnFe_2O_4$-Au.	34

4.3.1 Difracción de rayos X (DRX). 34
4.3.2 Espectroscopia infrarroja (FTIR). 35
4.3.3 Dispersión dinámica de luz (DLS). 35
4.3.4 Microscopia electrónica de transmisión (TEM). 36
4.3.4.1 Microscopia electrónica de transmisión de alta resolución (HR-TEM). 36
4.4 Cinética de oxidación del colorante Rojo Congo. 37
4.5 Diseño de experimentos propuesto. 38
4.5.1 Estudio del efecto de las variables estudiadas. 39
4.5.2 Modelo matemático empleado. 40
Capítulo 5. Resultados. 41
5.1 Nanopartículas de $ZnFe_2O_4$. 41
5.2 Propiedades de los catalizadores $ZnFe_2O_4$ y $ZnFe_2O_4$-Au. 41
5.2.1 Difracción de rayos X (XRD). 41
5.2.2 Espectroscopia infrarroja (FTIR). 43
5.2.3 Dispersión dinámica de luz (DLS). 44
5.2.4 Microscopia electrónica de transmisión (TEM). 45
5.2.4.1 Espectroscopia empleando dispersión de energía de rayos X (EDS). 45
5.2.4.2 Microscopia electrónica de transmisión de alta resolución (HR-TEM). 46
5.3 Estudios de fotoactividad. 49
5.4 Cinética de oxidación de Rojo Congo bajo luz visible. 50
Capítulo 6. Conclusiones. 55
Referencias. 57

ÍNDICE DE FIGURAS

	Página
Figura 2.1 Distribución del agua en el planeta Tierra.	7
Figura 2.2 Estructuras químicas de colorantes azoicos; a) Naranja ácido 52 b) Naranja Directo 59.	12
Figura 2.3 Estructura química del colorante Rojo Congo.	13
Figura 2.4 Mecanismo de degradación de Rojo Congo propuesto.	14
Figura 2.5 Principales procesos de tratamiento de aguas residuales a nivel nacional.	16
Figura 2.6 Esquema de las reacciones que se producen a través de la fotocatálisis para producir $^{\bullet}OH$.	21
Figura 2.7 Espectro de energía solar.	22
Figura 2.8 Banda prohibida de fotocatalizadores.	23
Figura 2.9 Espectro de absorción de $CaFe_2O_4$, $ZnFe_2O_4$, $MgFe_2O_4$ y TiO_2.	25
Figura 2.10 Curva de potencial zeta de nanopartículas de $ZnFe_2O_4$ a diferente pH.	27
Figura 4.1 Síntesis de nanocatalizador $ZnFe_2O_4$**;** a) Pesado de material; b) Agitación de solución homogénea de reactivos; c) Calentamiento de autoclave.	32
Figura 4.2 Reactivos para modificación de $ZnFe_2O_4$. a) Ácido cloroáurico; b) Ácido ascórbico.	33
Figura 4.3 Equipo de difracción de rayos X (XRD).	34
Figura 4.4 Equipo de espectrofotometría de FTIR / FIR Spectrum 400 de Perkin-Elmer.	35
Figura 4.5 Equipo analizador de tamaño de partícula Malvern Zetasizer nano ZS90	35
Figura 4.6 Equipo de microscopía electrónica de transmisión (TEM).	36
Figura 4.7 Montaje experimental para la oxidación del colorante Rojo Congo bajo luz visible.	37

Figura 5.1 Proceso de purificación de nanopartículas $ZnFe_2O_4$; a) Sonicación; b) Centrifugado y c) Obtención de material seco. 41

Figura 5.2 Difractogramas de los catalizadores Fe_3O_4 y $ZnFe_2O_4$ en 2Ɵ. 42

Figura 5.3 Patrones de FTIR de Fe_3O_4, $ZnFe_2O_4$ y $ZnFe_2O_4$-Au. 43

Figura 5.4 Análisis de distribución de tamaño empleando la técnica de DLS para nanopartículas. 44

Figura 5.5 Análisis TEM de nanopartículas. a) Fe_3O_4; b) $ZnFe_2O_4$; c) $ZnFe_3O_4$-Au y d) Au. 47

Figura 5.6 Estudios de HR-TEM de $ZnFe_2O_4$-Au: a) nanopartículas de Au con patrón de inserción de FFT e indexación; b) $ZnFe_2O_4$ con un patrón de inserción de FFT e indexación; c) interfaz Au-$ZnFe_2O_4$; d) composición química mediante espectros EDS. 48

Figura 5.7 Estudios de la fotoactividad de los nanomateriales Fe_3O_4, $ZnFe_2O_4$ y $ZnFe_2O_4$-Au a través de espectros de absorción UV-Vis (a) y representación de Tauc para la determinación de la banda prohibida de catalizadores preparados (b). 50

Figura 5.8 Oxidación de colorante Rojo Congo bajo luz visible en presencia de $ZnFe_2O_4$-Au. 51

Figura 5.9 Propuesta de formación de productos a partir de la oxidación de Rojo Congo. 52

Figura 5.10 Remoción de Rojo Congo por $ZnFe_2O_4$ bajo diferentes tratamientos del diseño de experimentos 2^3 factorial. 53

ABSTRACT

The accumulation of organic dyes as pollutants into environment increases day by day due to the industrialization especially dyes industries which requires for the wide range of applications in painting and textiles. Most of dyes are highly conjugated system that causes cancer due to their slow oxidation. In particular, azo dyes are highly toxic, not readily degradable, and the presence of these types of contaminants in water causes serious environmental problems as they are highly resistant to the conventional methods for the degradation. It is imperative to develop clean method to address global concerns on dye based pollutants in order to avoid the environmental deterioration. It is being considered that the development of sustainable nanotechnology improves our society, the environment, and human health, leading to overall sustainability since it addresses the implications of the modern science to health and the environment**.** In the present work, we intend to develop an effective photo catalyst that can mineralize the dye based contaminants through advanced oxidation processes (AOP). For example, the oxidation of Congo Red dye was studied by $ZnFe_2O_4$ and $ZnFe_2O_4$-Au based catalysts. $ZnFe_2O_4$ nanoparticles (NP) were first prepared and then they were doped with Au NP. After their complete characterization by analytical methods, the absorption characteristics were analyzed in the UV-Visible spectra, observing a broad band around 550 nm. It suggests that $ZnFe_2O_4$-Au NP can be used as visible light supported photo-catalyst for employment as photo-catalysts for the oxidation of Congo Red under visible light. A considerable visible light photo-oxidation of Congo Red compound was observed in the presence of $ZnFe_2O_4$-Au NP, where the content of iron oxide facilitates its isolation and recovery from the reaction medium by an external magnet for reuse in the oxidation. The oxidation of Congo Red was monitored spectroscopically, and was found to follow first order kinetics in the substrate, for which a possible mechanism is proposed.

RESUMEN

La acumulación de colorantes orgánicos como contaminantes en el ambiente aumenta día a día debido a la industrialización, especialmente aquellas que requieren una amplia gama de aplicaciones en pintura y textiles. La mayoría de los tintes son sistemas altamente conjugados que permanecen largo tiempo en cuerpos de agua, causando enfermedades debido a su lenta degradación. En particular, los colorantes azoicos que son altamente tóxicos, no son fácilmente degradables, y su presencia en el agua causa serios problemas ambientales ya que son altamente resistentes a los métodos convencionales para la degradación. Es imperativo desarrollar un método limpio para abordar las preocupaciones globales sobre los contaminantes basados en colorantes a fin de evitar el deterioro ambiental. Se considera que el desarrollo de la nanotecnología sostenible mejora la sociedad, el ambiente y la salud humana, lo que lleva a la sostenibilidad general, ya que aborda las implicaciones de la ciencia moderna para la salud y el ambiente. En el presente trabajo se desarrolló un fotocatalizador eficaz que pudiera mineralizar los contaminantes con base en colorantes a través de procesos de oxidación avanzada (POA). Por ejemplo, la oxidación del colorante Rojo Congo fue estudiada con catalizadores basados en nanopartículas (NP) de $ZnFe_2O_4$ y $ZnFe_2O_4$-Au. Las nanopartículas de $ZnFe_2O_4$ fueron preparadas primero y luego se doparon con nanopartículas de Au. Posteriormente de su caracterización completa por métodos analíticos, las características de absorción se analizaron en los espectros UV-Visible, observando una banda ancha alrededor de 550 nm. Se sugiere que las nanopartículas de $ZnFe_2O_4$-Au pueden usarse como fotocatalizador soportado por luz visible para su empleo para la oxidación de colorante Rojo Congo bajo luz visible. Se observó una considerable fotooxidación con luz visible del colorante Rojo Congo en presencia de nanopartículas de $ZnFe_2O_4$-Au, donde el contenido de Fe_2O_4 facilita su aislamiento y recuperación del medio de reacción mediante un imán externo para su reutilización en la oxidación. La oxidación del Rojo Congo se controló espectroscópicamente, y se obtuvo una cinética de primer orden en el sustrato, para lo cual se propuso un posible mecanismo de reacción.

CAPITULO 1
INTRODUCCIÓN

Los efluentes industriales como desechos petroquímicos, textiles y productos farmacéuticos, contienen un gran número de compuestos aromáticos que son tóxicos para los sistemas biológicos y ocasionan problemas ambientales. Los colorantes azo ofrecen una amplia gama de colores, lo que los hace valiosos en la industria textil. Los colorantes orgánicos y sus efluentes se han convertido en algunas de las principales fuentes de contaminación del agua. Estos colorantes orgánicos no se remueven mediante plantas de tratamiento de aguas residuales tradicionales y permanecen en el agua debido a su alta estabilidad a la luz, temperatura, sustancias químicas y ataques microbianos. Una característica muy particular es que son potencialmente cancerígenos y tóxicos debido a que contienen estructuras aromáticas. Este tipo de contaminantes se encuentran en el medio acuático cuando hay un alto volumen de agua implicado en el proceso de teñido. Como consecuencia, se producen y liberan en el ambiente altos volúmenes de aguas residuales que contienen colorantes y auxiliares relacionados, ocasionando graves problemas en él. Los colorantes azoicos derivados de ciertas aminas aromáticas son ampliamente utilizados en textiles, productos alimenticios, cosméticos, productos del hogar y pinturas; sin embargo, algunos de ellos son conocidos por tener propiedades potencialmente tóxicas y genotóxicas (Ferraz *et al.*, 2011). Asimismo, el colorante Rojo Congo, es un colorante aniónico, que es conocido por causar una reacción alérgica, se metaboliza a bencidina, que es un carcinógeno difícil de tratar por métodos convencionales. Es conocido tambien que los tratamientos convencionales de aguas residuales que implican lagunas aerobias o lodos activados son muy tardados en la remoción o degradación biológica de estos tintes. Puesto que la mayoría de los tintes tienen efectos tóxicos y su descomposición natural requiere de un largo tiempo, hay una necesidad urgente de desarrollar métodos eficientes para la degradación y eliminación de estos contaminantes ambientales.

Los tratamientos convencionales basados en microorganismos son eficientes para el tratamiento de aguas residuales que contienen moléculas alifáticas simples. Sin embargo,

estos tratamientos son ineficaces para el tratamiento de moléculas aromáticas que generan toxicidad a dichos microorganismos. Los métodos químicos son adecuados para resolver el problema de contaminantes aromáticos y en éstos se encuentran los procesos de oxidación avanzada (POA) que han surgido como métodos eficaces en la transformación de contaminantes en productos inofensivos (Esplugas *et al.*, 2002).

El electronvoltio (eV) es una unidad de energía que representa la variación de energía cinética que experimenta un electrón al moverse desde un punto de potencial Va hasta un punto de potencial Vb cuando la diferencia Vba = Vb – Va = 1V, es decir, cuando la diferencia de potencial de eléctrico es de 1. En general, los POA producen el radical hidróxido ($^{\bullet}OH$), E = 2.8 V), que tiene un alto potencial de oxidación en comparación con otros oxidantes tradicionales (O_3, 2.07 V;) H_2O_2, 1,78 V; ClO_2, 1.57 V y Cl_2, 1.36 V) (Goncharuk, 2014). Los radicales $^{\bullet}OH$ son capaces de oxidar compuestos orgánicos mediante la generación de especies radicales libres formando radicales peróxido, iniciando una serie de reacciones de degradación que pueden conducir a la mineralización de los contaminantes.La búsqueda de semiconductores adecuados para ser empleados para la disociación del agua en hidrógeno molecular y oxígeno sigue siendo un desafío abierto. Aunque se han establecido varios factores de control de actividades fotocatalíticas, la transferencia de carga entre el semiconductor y el agua es crucial depende de las propiedades electrónicas y estructurales del semiconductor. Las nanopartículas (1-100 nm) metálicas o de óxidos metálicos exhiben propiedades electrónicas, magnéticas y ópticas inusuales debido a los efectos de tamaño cuántico (Alivisatos, 1996) y también el incremento dramático de la relación superficie-volumen (Shaw, 1999). La oxidación fotocatalítica de contaminantes orgánicos mediante TiO_2 ha sido estudiada ampliamente debido a que proporciona alta estabilidad química, no es tóxica, es reutilizable y fácilmente disponible (Akpan y Hameed, 2009, Chen *et al.*, 2010). Sin embargo, la absorción óptica en la región UV es limitada y hay una baja actividad catalítica bajo irradiación de la luz visible ($\lambda > 400$ nm) debido a que el TiO_2 tiene una banda prohibida (bandgap por sus siglas en inglés) ancha para la anatasa (3.2 eV) (Wang *et al.*, 2001) y para rutilo (3.0 eV) (Yin *et al.*, 2010, Perkowski *et al.*, 2006) además de rápida recombinación de pares electrón-hueco foto generados (Akpan y Hameed, 2009) y una baja relación de superficie a volumen que causa un bajo rendimiento.

Por otra lado, los fotocatalizadores basados en óxido de hierro tiene las siguientes ventajas: (i) energía de intervalo de banda prohibida baja 1.9 eV; (ii) fácilmente recuperable del medio con la ayuda de un campo magnético externo, (iii) es respetuoso con el ambiente, (iv) es separable magnéticamente para las propiedades de reutilización; (iv) además, estas ferritas de estructura espinal ofrecen sitios catalíticos adicionales debido a la reticulación cristalina para mejorar la fotodegradación. La espinela $ZnFe_2O_4$ (bandgap = 1.9 eV) no es tóxica y tiene una buena fotoestabilidad. Por lo tanto, la atención en catalizadores de ferritas metálicas como $NiFe_2O_4$, $ZnFe_2O_4$ y $CuFe_2O_4$ es cada vez más interesante como fotocatalizadores que no sean de TiO_2 ó ZnO, sin embargo, el bajo potencial de la banda de valencia (Bv) hace que el $ZnFe_2O_4$ sea inferior en la fotocatálisis, además de una alta tasa de recombinación de sus electrones y huecos fotogenerados. Por lo tanto, es necesario explorar un método de modificación para mejorar efectivamente la eficiencia fotocatalítica de $ZnFe_2O_4$.

La actividad fotocatalítica de cualquier óxido de metal fotosensible ($ZnFe_2O_4$ o Fe_3O_4) en la región visible puede mejorarse mediante el dopado con Au o la mezcla de óxidos metálicos adecuados ya que las propiedades fotocatalíticas están influenciadas por el tamaño del cristal, y estructura cristalina donde el electrón tiende a ser atrapado dentro de los estados de energía cuasi-estables (sitios activos); además, la tasa de recombinación del par electrón-hueco se vuelve baja, lo que aumenta la velocidad de transferencia de electrones a la molécula adsorbida, en consecuencia, aumenta significativamente la eficacia fotocatalítica. Se sabe que las nanopartículas de Fe_3O_4 son eficaces para la separación del catalizador del medio de reacción mediante la aplicación de un campo magnético externo (Liu *et al.*, 2008, Tran *et al.*, 2010). Por lo tanto, el presente trabajo trata sobre la oxidación del colorante Rojo Congo mediante el uso del nanohíbrido $ZnFe_2O_4$-Au, en el que se ha analizado la influencia de Au en la oxidación bajo luz visible, y se ha determinado la velocidad de reacción para la oxidación del sustrato.

CAPITULO 2

MARCO TEÓRICO

2.1 Problemática ambiental

Los problemas causados por la contaminación ambiental, como la destrucción del equilibrio ecológico y el daño a la salud pública, se han convertido gradualmente en factores clave que limitan el crecimiento económico sostenible y el desarrollo social (Lu *et al.*, 2017). El aire se encuentra en diversas moléculas volátiles como los clorofluorocarbonos (CFC), compuestos que afectan la capa de ozono, la cual es importante para proteger el planeta Tierra de los rayos solares y debido a los procesos de la industrialización se generan grandes cantidades de CO_2, el cual ocasiona el efecto invernadero, ocasionando la elevación de la temperatura a nivel global. Debido a esta consecuencia, son generadas inundaciones, sequias dando como resultado un cambio climático. En el caso de la contaminación del suelo, la mayor parte de los contaminantes provenientes de la industria petroquímica y farmacéutica, se acumulan en el suelo, ocasionando alteraciones del pH, flora y microorganismos, afectando así directamente a la agricultura y contaminando los suelos para las futuras plantaciones. Cabe mencionar que la infiltración de los contaminantes puede lixiviar y afectar directamente el subsuelo y los mantos acuíferos que ahí se encuentren. La contaminación del agua se genera por diferentes tipos de industrias como lo es: la industria petroquímica, farmacéutica, papelera y textil, además de las descargas de aguas domésticas. Tradicionalmente, la ciencia ambiental se divide en el estudio de la atmósfera, la hidrósfera, la geósfera y la biósfera. Naturalmente se tiene un equilibrio y es mediante el ciclo de carbono en donde sistemas como la biósfera, la atmósfera e hidrósfera interactúan entre sí. Sin embargo éste proceso es lento para convertir un contaminante en energía, debido a la saturación de contaminante. Por lo que cada contaminante de la industria tiene que ser tratado a través de métodos adecuados para su trasformación.

2.2 Distribución de agua

El agua es una parte esencial de todos los sistemas vivos y es el medio a partir del cual evolucionó y existe la vida. En la Figura 2.1 se muestra como el agua cubre aproximadamente el 70% de la superficie de la Tierra, en donde más del 97% del agua se encuentra en los océanos, y la mayor parte del agua dulce restante se encuentra en forma de hielo, distribuido en la atmósfera como nubes y en la superficie de la tierra como océanos, mares, ríos y lagos. En la superficie terrestre solo alrededor del 2.5% es agua dulce, y debido a que la mayor parte de esa agua se almacena como glaciares o aguas subterráneas profundas, solo se puede acceder fácilmente a una pequeña cantidad de ella (Okafor, 2011).

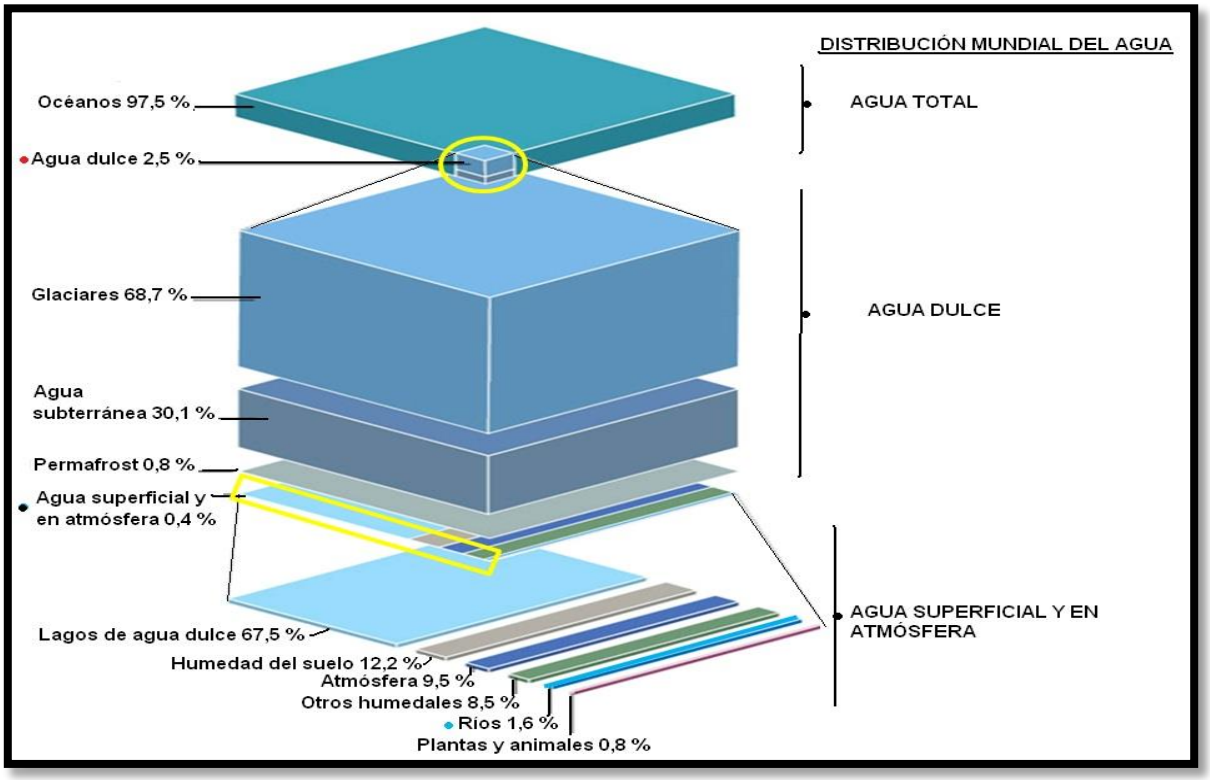

Figura 2.1 Distribución del agua en el planeta Tierra (Manahan, 2006).

Del agua que técnicamente se encuentra disponible para el consumo humano, sólo una pequeña porción se encuentra en lagos, ríos, humedad del suelo y depósitos subterráneos relativamente poco profundos, cuya renovación es producto de la infiltración. Mucha de esta agua teóricamente utilizable se encuentra lejos de las zonas pobladas, lo cual dificulta o

vuelve imposible su utilización efectiva. Se estima que solamente el 0.77% se encuentra como agua dulce accesible al ser humano (CONAGUA, 2016).

En la actualidad varios de los principales problemas que enfrenta la humanidad están relacionados con la cantidad y problemas de calidad del agua. Estos problemas se verán agravados en el futuro, lo que resultará en mayores temperaturas del agua, derretimiento de los glaciares y una intensificación del ciclo del agua con potencialmente más inundaciones y sequías (Schwarzenbach *et al.*, 2010). Con respecto a la salud humana, el impacto más directo y más severo es la falta del saneamiento mejorado y relacionado con él es la falta de agua potable, que actualmente afecta a más de un tercio de las personas en el mundo. Las amenazas adicionales incluyen, por ejemplo, la exposición a patógenos o tóxicos químicos a través de la cadena alimenticia como lo es el resultado de irrigar plantas con agua contaminada. La bioacumulación de sustancias químicas tóxicas por organismos acuáticos o durante la recreación como el nadar en aguas superficiales contaminadas (Schwarzenbach *et al.*, 2010).

2.3 Contaminación del agua

Los contaminantes pueden ser clasificados en dos grandes grupos; orgánicos e inorgánicos. Generalmente los inorgánicos son metales pesados como óxidos metálicos (plomo, mercurio, cadmio, cromo) que pueden encontrarse en cuerpos de agua y suelo. Éste tipo de contaminantes generalmente son tratados por métodos fisicoquímicos. En caso de los tipos orgánicos, se pueden dividir en dos subgrupos; aromáticos y alifáticos. Las moléculas alifáticas son generalmente sencillas. Pueden ser tratados por métodos biológicos. Los contaminantes aromáticos (pesticidas, colorantes azoicos, hidrocarburos; los cuales son más estables) son difíciles de degradar mediante procesos biológicos, debido a la complejidad de su estructura química.

Algunas de las regulaciones con mayor importancia en materia de contaminación del agua en el país, es la NOM-001-SEMARNAT-1996 en donde se establecen los límites máximos permisibles de contaminantes presentes en las descargas de aguas residuales hacia aguas y bienes nacionales dependiendo del cuerpo receptor como lo muestra la Tabla 2.1 y la NOM-002-SEMARNAT-1996 que establece los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales a los sistemas de alcantarillado urbano o municipal.

Desafortunadamente éstas normas no mencionan diversos contaminantes que pueden ser encontrados en cuerpos de agua, provocando que existan grandes cantidades de descargas con diversos compuestos a concentraciones elevadas.

Tabla 2.1 Promedio mensual de los límites máximos permisibles para contaminantes en las descargas de aguas residuales en aguas y bienes nacionales (SEMARNAT, 1996).

Parámetro	**Ríos**			**Embalses naturales y artificiales**		**Aguas costeras**			**Suelo**
	Uso en riego agrícola	Uso público urbano	Protección de vía acuática	Uso en riego agrícola	Uso público urbano	Explotación pesquera, navegación y otros usos	Recreación	Estuarios	Uso en riego agrícola
Temperatura (°C)	N.A	40	40	40	40	40	40	40	N.A
Grasas y aceites (mg/mL)	25	25	25	25	25	25	25	25	25
Sólidos sedimentables (mL/L)	2	2	2	2	2	2	2	2	N.A
Sólidos suspendidos totales(mg/mL)	200	125	60	125	60	200	125	125	N.A
Demanda bioquímica de oxígeno$_5$ (mg/mL)	200	150	60	150	60	200	150	150	N.A
Nitrógeno total	60	60	25	60	25	N.A	N.A	25	N.A
Fosforo total	30	30	10	30	10	N.A	N.A	10	N.A

Con respecto a la salud humana, el impacto más directo y más severo es la falta del saneamiento mejorado y relacionado con él es la falta de agua potable, que actualmente afecta a más de un tercio de las personas en el mundo. Las amenazas adicionales incluyen, por ejemplo, la exposición a patógenos o tóxicos químicos a través de la cadena alimentaria como lo es el resultado de irrigar plantas con agua contaminada y de una bioacumulación de sustancias químicas tóxicas por organismos acuáticos o durante la recreación como el nadar

en aguas superficiales contaminadas (Schwarzenbach *et al.*, 2010). Todos los seres vivos, incluidos los humanos, requieren agua para su supervivencia. Por lo tanto, asegurar que el suministro adecuado de agua esté disponible es esencial para su bienestar. En la actualidad, el agua dulce se está convirtiendo en un bien escaso y se usa de forma insostenible en la mayoría de las regiones del mundo. Mientras la población mundial se triplicó en el siglo XX, las extracciones de agua se sextuplicaron, por lo que aumentó el grado de presión sobre los recursos hídricos. Para el futuro, en el contexto de crecimiento poblacional y cambio climático, se prevé que se incremente dicha presión. El grado de presión de los recursos hídricos se determina al dividir la extracción del recurso entre el agua renovable disponible. Por su baja disponibilidad, los países del Medio Oriente sufren una presión más alta (CONAGUA, 2016).

2.3.1 El agua en la industria

La industria es uno de los principales motores de crecimiento y desarrollo económico. A nivel mundial alrededor del 19% del agua extraída se emplea en la industria (CONAGUA, 2016). De esta cantidad, más de la mitad se utiliza en las centrales termoeléctricas para sus procesos de enfriamiento. Entre los mayores consumidores del agua bajo este rubro, se encuentran las plantas petroleras, las industrias metálicas, papeleras, madereras, el procesadoras de alimentos y las manufactureras. Se estima que la demanda global de agua para la industria manufacturera se incrementará un 400% del 2000 al 2050, centrada en economías emergentes (CONAGUA, 2016). La industria textil es una de las industrias más importantes en las últimas décadas. Más del 60% de la producción mundial de tintes es utilizada en ella (Khadhraoui *et al.*, 2009, Gharbani *et al.*, 2008). Existen más de 10, 000 tintes que han sido ampliamente utilizados en la industria textil, del papel, del caucho, de los plásticos, del cuero, cosmética, farmacéutica y alimenticia, lo que genera un gran volumen de aguas residuales cada año (Hu *et al.*, 2010). 10-25% de los tintes textiles se pierden durante el proceso de teñido y del 2-20% se descargan directamente como efluentes acuosos en diferentes componentes ambientales (Zaharia y Suteu, 2012). Durante el teñido de fibras, cantidades sustanciales de colorantes no son fijados sobre el tejido por lo cual las aguas residuales de la industria textil generalmente contienen aproximadamente de 10-50 mg/L de colorantes en solución. Tales concentraciones son suficientemente altas para inducir una

notable coloración de los cuerpos de agua receptores donde son descargados (Alinsafi *et al.*, 2007).

Sin un tratamiento adecuado, los colorantes de la industria pueden permanecer en el ambiente durante un largo período. Por ejemplo, la vida media del colorante Reactive Blue 19 hidrolizado es de aproximadamente 46 años a un pH = 7 y una temperatura de 25°C (Hao *et al.*, 2000). Desafortunadamente, la mayoría de estos colorantes escapan a los procesos convencionales de tratamiento de aguas residuales y persisten en el ambiente como resultado de su alta estabilidad a la luz, temperatura, agua, detergentes, productos químicos, jabón y otros parámetros como el blanqueador y la transpiración (Couto, 2009, Muthukumar *et al.*, 2004). Los efluentes vertidos en la industria textil son altamente coloreados, tienen baja demanda biológica de oxígeno (DBO) , alta demanda química de oxígeno (DQO) y contienen altas cantidades de sólidos disueltos (Baskaralingam *et al.*, 2006). En diferentes artículos se han mencionado que la mayoría de los casos, la relación entre la DBO y la DQO de las aguas residuales textiles compuestas es de alrededor de 0.25, lo que implica la no biodegradabilidad de la materia orgánica que contiene (Gharbani *et al.*, 2008). Estos tintes altamente tóxicos y mutagénicos, reducen la penetración de la luz y la actividad fotosintética, causando deficiencia de oxígeno en los cuerpos receptores (Przystaś *et al.*, 2012).

Uno de los criterios utilizados para clasificar un tinte como nocivo para los humanos es su capacidad para romper de forma reductiva, y en consecuencia genera aminas aromáticas cuando está en contacto con el sudor, la saliva o los jugos gástricos (Pielesz, 1999, Pielesz *et al.*, 2002) mediante su ingesta o interacción física. Algunas de estas aminas aromáticas son carcinogénicas y pueden acumularse en las cadenas alimentarias, por ejemplo, las bifenilaminas como la bencidina y la 4-bifenilamina, que están presentes en el ambiente y constituyen una amenaza para la salud humana y los ecosistemas en general (Chung *et al.*, 2000). Algunos de los tintes contenidos en las aguas residuales se descomponen en aminas aromáticas cancerígenas en condiciones aerobias, lo que causa serios problemas de salud a humanos y animales.

Debido a la compleja estructura molecular, los colorantes suelen ser muy difíciles de ser biodegradados, lo que los hace difícil de eliminar en el entorno acuático natural (Hu *et al.*, 2010).

A través de la formación, en 1974 de la Asociación Ecológica y Toxicológica de la Industria de Fabricación de Colorantes (ETAD por sus siglas en inglés), se establecieron objetivos para minimizar el daño ambiental, proteger a los usuarios y consumidores y cooperar plenamente con las preocupaciones gubernamentales y públicas sobre el impacto toxicológico de su productos (Robinson *et al.*, 2001). Más del 90% de los 4000 tintes probados en una encuesta ETAD tenían valores de LD_{50} superiores a $2x10^3$ mg/kg. Las tasas más altas de toxicidad se encontraron entre los colorantes básicos y diazo directos (Shore, 1996).

2.3.2 Colorantes tipo azo

De los aproximadamente 10^9 kg de colorantes que se calcula que se fabrican anualmente en todo el mundo, los dos más utilizados en la industria textil son los grupos azo y antraquinona (Forss y Welander, 2011). Los compuestos azo se caracterizan por tener un grupo R-N=N-R (donde R puede ser arilo o alquilo) en su estructura como se muestra en la Figura 2.2. Estos colorantes sintéticos son potencialmente cancerígenos y tóxicos ya que contienen estructuras aromáticas y permanecen en el agua debido a su alta estabilidad contra la luz, temperatura, sustancias químicas y ataques microbianos.

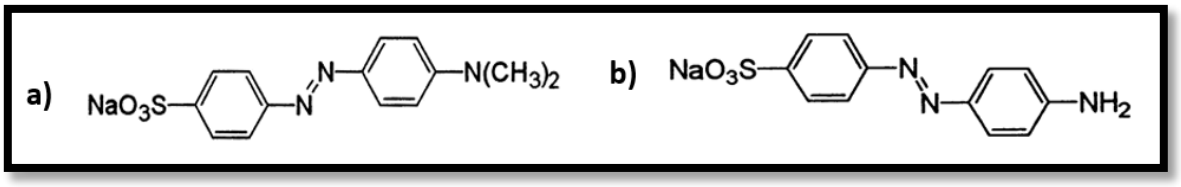

Figura 2.2 Estructuras químicas de colorantes azoicos; **a)** Naranja Ácido 52, **b)** Naranja Directo 59.

Los colorantes azoicos son el grupo más grande de colorantes, que constituyen el 60-70% de todos los colorantes orgánicos producidos en el mundo (Bafana *et al.*, 2011). Los colorantes azoicos muestran buenas propiedades de fijación de la fibra en comparación con

otros tintes sintéticos, mostrando hasta un 85% de fijación (Oliveira *et al.*, 2010). El éxito de los tintes azo se debe a su facilidad y rentabilidad para la síntesis en comparación con los tintes naturales, y también a su gran diversidad estructural, alto coeficiente de extinción molar y propiedades de solidez de media a alta en relación con la luz y humedad (Bafana *et al.*, 2011). El número de grupos azo varía relacionando el color del compuesto. Por tal motivo, en este trabajo se seleccionó como contaminante el colorante Rojo Congo debido a su compleja estructura química que se muestra en la Figura 2.3, alto peso molecular, alta solubilidad en agua y su persistencia en el ambiente. La descarga incontrolada de colorantes azoicos en los cuerpos de agua causa graves problemas ambientales, tales como: la reducción de la absorción de la luz debido a los organismos que habitan en los ambientes acuáticos y la producción de diferentes aminas en condiciones anaerobias (Ventura y Marin, 2013).

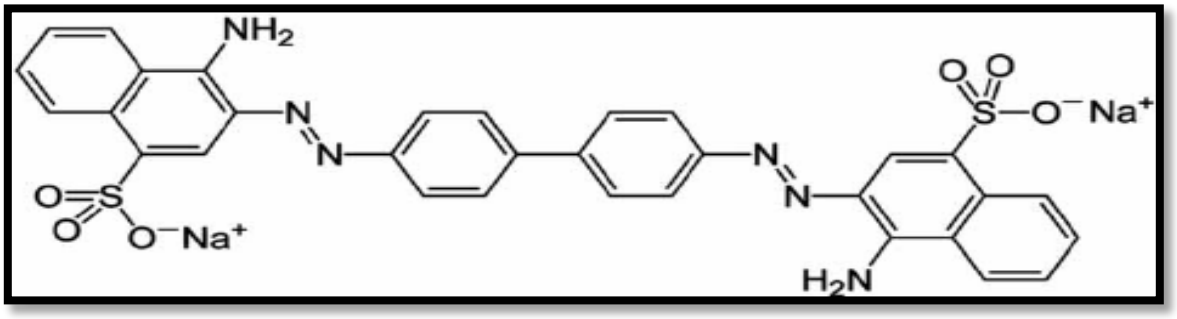

Figura 2.3 Estructura química del colorante Rojo Congo.

Algunos colorantes azoicos, ácidos y directos se clasifican en muy tóxicos o tóxicos para los peces, crustáceos, algas y bacterias, mientras que los colorantes azoicos reactivos son tóxicos en concentraciones elevadas (niveles de concentración efectiva > 100 mg/L) (Ventura y Marin, 2013). La exposición a colorantes azoicos no causa toxicidad aguda, pero con respecto a la biodisponibilidad sistémica, la inhalación y el contacto con la piel por colorantes azoicos es motivo de preocupación, debido a la posible generación de aminas aromáticas cancerígenas (Golka *et al.*, 2004). Después de que un colorante azo es ingerido por vía oral, puede reducirse a aminas aromáticas libres por la microflora intestinal anaeróbica y posiblemente por la azo reductasa de mamífero en la pared intestinal o el hígado (de Aragão *et al.*, 2005). Un estudio realizado se analizaron 18 colorantes azo, encontrándose que 11 colorantes pasaron prácticamente sin cambios a través del sistema de lodos activados,

4 fueron adsorbidos por los lodos activados y solo 3 fueron biodegradados, lo que resultó en la liberación de estas sustancias en los cuerpos de agua (Shaul *et al.*, 1991). El origen sintético y la compleja estructura aromática los hacen más recalcitrantes a la biodegradación (Przystaś *et al.*, 2012). Generalmente están diseñados para resistir la biodegradación en condiciones aerobias. La recalcitrancia de éstos compuestos se atribuye a la presencia de grupos sulfonatos y enlaces azo. Por otro lado, la vulnerabilidad de reducir los enlaces azo por diferentes mecanismos, podría resultar en la generación de aminas aromáticas, que son algo tóxicas y cancerígenas (Chequer *et al.*, 2011). En la Figura 2.4 se observa una propuesta de mecanismo de degradación del colorante Rojo Congo así como algunos de los compuestos intermedios formados (Devi *et al.*, 2009).

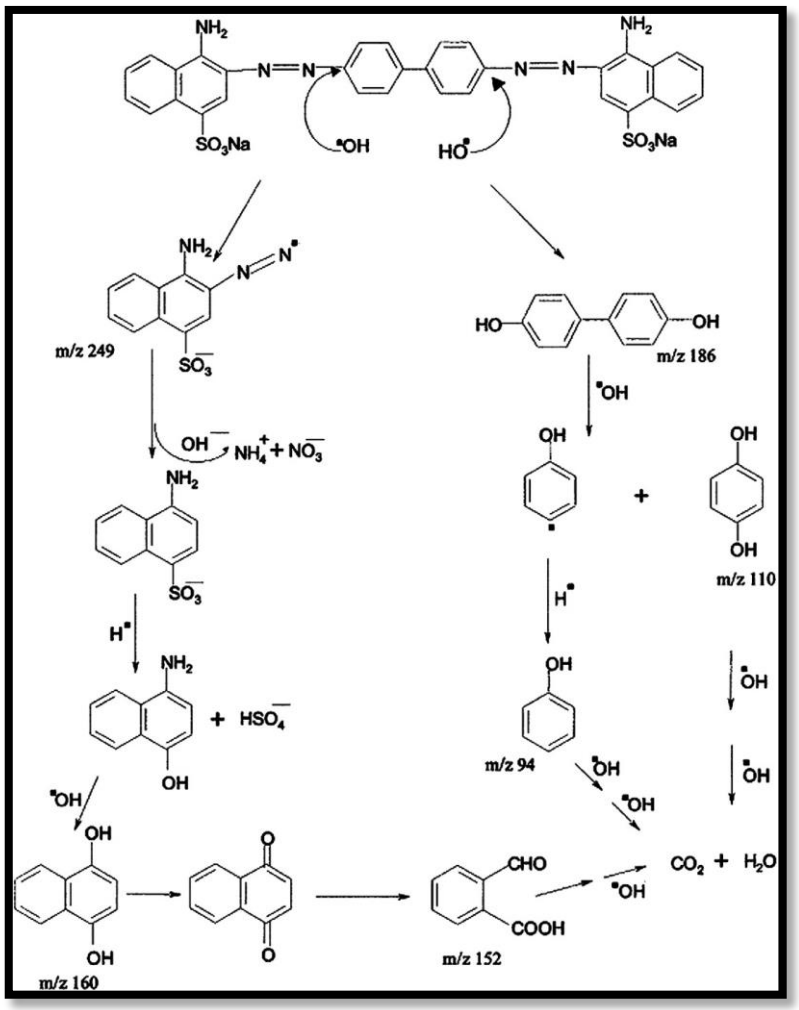

Figura 2.4 Mecanismo de degradación de Rojo Congo propuesto (Devi *et al.*, 2009).

El origen sintético y la compleja estructura aromática los hacen más recalcitrantes a la biodegradación (Przystaś *et al.*, 2012). Generalmente están diseñados para resistir la biodegradación en condiciones aerobias. La recalcitrancia de éstos compuestos se atribuye a la presencia de grupos sulfonatos y enlaces azo. Por otro lado, la vulnerabilidad de reducir los enlaces azo por diferentes mecanismos, podría resultar en la generación de aminas aromáticas, que son algo tóxicas y cancerígenas (Chequer *et al.*, 2011). Debido a la toxicidad, mutagenicidad y carcinogenicidad, de estos colorantes, su eliminación de las aguas residuales industriales ha sido un desafío. Se trata de un grupo de productos químicos que son en gran medida resistentes a la biodegradación aeróbica y persisten en los procesos de tratamiento de aguas residuales. La naturaleza de extracción de electrones del enlace azo hace que éstos compuestos sean menos susceptibles a los procesos biológicos oxidativos (Hu *et al.*, 2010). Algunos colorantes azoicos solo muestran actividad mutagénica cuando se reduce el enlace azoico. Las aminas aromáticas formadas pueden ser más o menos cancerígenas o mutagénicas, en relación con el compuesto original, dependiendo de su estructura química (de Aragão *et al.*, 2005).

Los tratamientos convencionales basados con microorganismos son eficientes para el tratamiento de aguas que contienen moléculas alifáticas simples, sin embargo, estos tratamientos a veces no son eficaces o requieren de tiempos prolongados para moléculas aromáticas complejas. En solución a esto, los métodos químicos son adecuados para resolver el problema de contaminantes aromáticos (Tanaka *et al.*, 2000). Para decolorar los efluentes textiles, se utilizan varios métodos incluidos los métodos fisicoquímicos, como la filtración y la coagulación, el carbón activado y la floculación química (Gogate y Pandit, 2004) Estos métodos implican la formación de un lodo concentrado que, a su vez, crea un problema de eliminación secundaria, ya que estos métodos simplemente transfieren la contaminación de una fase a otra, lo que todavía requiere tratamiento secundario (Chequer *et al.*, 2011). Para la minimización de los impactos causados en los recursos hídricos por las industrias, se han implementado procesos de oxidación avanzada (POA) como una alternativa tecnológicamente viable y novedosa para el tratamiento de los efluentes de la industria textil (Alinsafi *et al.*, 2007).

2.4 Técnicas de tratamiento de agua residual

Las aguas residuales textiles tienen un alto contenido de color, alta DBO / DQO y sólidos disueltos totales. Este tipo de descargas son es extremadamente contaminada debido a la presencia de colorantes reactivos (Holkar *et al.*, 2016). Por lo que es necesario un correcto tratamiento en los efluentes. En la Figura 2.5 se muestran los principales procesos de tratamiento de aguas residuales en México (CONAGUA, 2016).

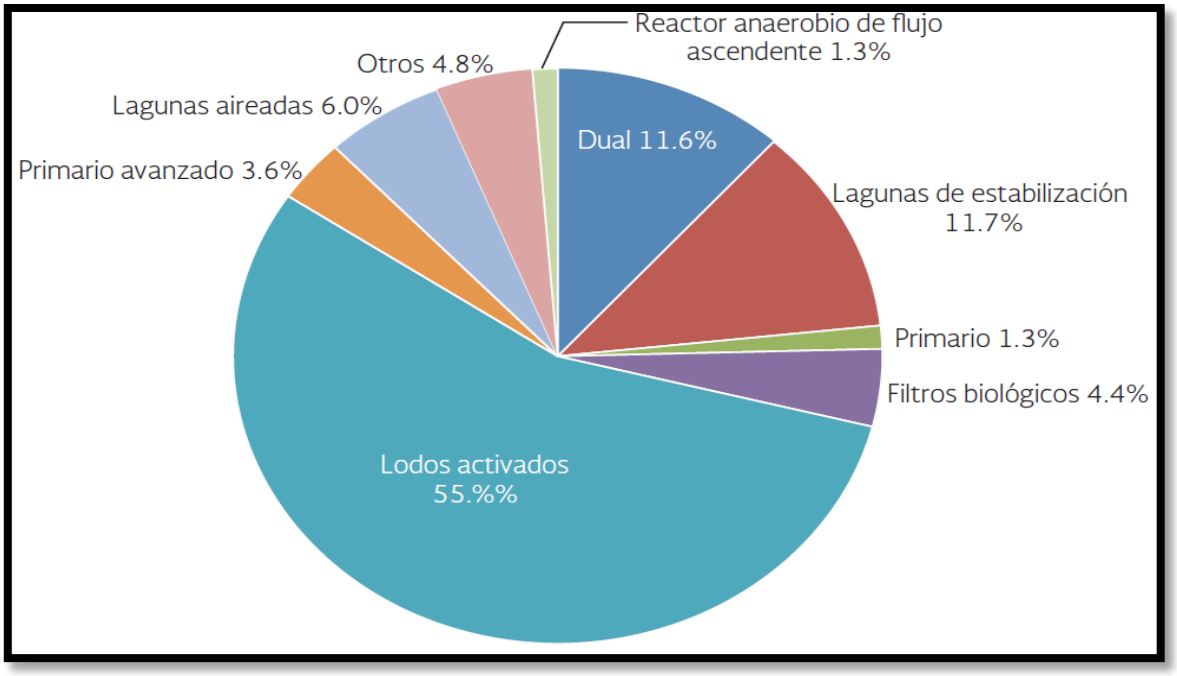

Figura 2.5 Principales procesos de tratamiento de aguas residuales a nivel nacional (CONAGUA, 2016).

2.4.1 Técnicas de tratamiento biológico

Los tratamientos biológicos se consideran reproducción, artificial o no, de los fenómenos de autopurificación existentes en el entorno natural. Existen diferentes tratamientos biológicos, realizados en condiciones aeróbicas o anaeróbicas o combinadas anaeróbicas / aeróbicas. El procesamiento, la calidad, la adaptabilidad de los microorganismos y el tipo de reactor son parámetros decisivos para la eficiencia de eliminación (Pleßow, 2007). La biotransformación de la estructura del tinte puede conducir a la formación de sub productos menos tóxicos o la

mineralización completa (Przystaś *et al.*, 2012). La aplicación de microorganismos para la biodegradación de tintes sintéticos es un método atractivo y sencillo por operación. Sin embargo, los mecanismos biológicos pueden ser complejos. Se ha probado una gran cantidad de especies para decoloración y mineralización de varios tintes. Desafortunadamente, la mayoría de éstos compuestos son químicamente estables y resistentes a ataque microbiológico (Forgacs *et al.*, 2004).

2.4.2 Técnicas de tratamiento fisicoquímico

La reducción de color también se puede lograr mediante procesos fisicoquímicos. Los métodos fisicoquímicos convencionales de eliminación de colorantes incluyen floculación, flotación, oxidación, reducción, ozonización, coagulación, separación de membranas y adsorción. El absorbente más popular es el carbón activado, pero tiene un precio relativamente alto, lo que genera costos operativos y problemas con la regeneración del material. En su mayoría, las tecnologías fisicoquímicas son más rápidas y eficientes que las biológicas. Los depósitos generados durante los procesos de decoloración tampoco resuelven el problema (Przystaś *et al.*, 2012). La imperfección de la eliminación del color con el lodo activado estándar está relacionada con los cambios en la concentración y la composición de los colorantes, su toxicidad y la adaptación de los lodos a tales condiciones inestables (Robinson *et al.*, 2001). Debido a la baja biodegradabilidad, los procesos convencionales de tratamiento biológico de aguas residuales no son eficaces en el tratamiento de los tintes de aguas residuales. Por lo tanto, los tintes de aguas residuales generalmente se tratan con métodos físicos y químicos, como la coagulación y la floculación, la separación de membranas, la adsorción de carbón activado, la eliminación electroquímica y la degradación fotoquímica. Sin embargo, para los países en desarrollo, estos métodos son demasiado caros para ser utilizados ampliamente. El desarrollo de adsorbentes económicos para tratar tintes de aguas residuales ha despertado un gran interés en los últimos años (Hu *et al.*, 2010).

Técnicas como la coagulación química, la oxidación, separación de membrana, tratamiento biológico y flotación han sido empleadas para eliminar los tintes de los efluentes industriales (Maiti *et al.,* 2007). Todos estos procesos tienen algunas ventajas o desventajas sobre el otro método. Por lo tanto, se necesita un enfoque equilibrado para estudiar la valía al elegir un método apropiado que pueda usarse para degradar el tinte en cuestión. Entre estas técnicas se encontran los procesos de oxidación avanzada (Rauf y Ashraf, 2009). Parece ser un campo de estudio prometedor, eficaz para la degradación ambiental de los contaminantes orgánicos solubles de las aguas y los suelos, ya que pueden proporcionar una degradación total. Los diversos procesos de oxidación avanzada (POA) incluyen lo siguiente:

- Fotólisis (UV o VUV).
- Peróxido de hidrógeno (esto incluye el H_2O_2 + UV, Fenton: $H_2O_2 + Fe^{2+} / Fe^{3+}$, reactivos similares a Fenton: $H_2O_2 + Fe^{2+}$ -sólido / Fe^{3+} - sólido y foto- Fenton: $H_2O_2 + Fe^{2+} / Fe^{3+}$ + UV).
- Ozono (esto incluye ozonización, foto-ozonización, ozonización + catálisis y O_3 + H_2O_2 y $O_3 + Fe^{2+} / Fe^{3+}$).
- Fotocatálisis (esto incluye catálisis heterogénea y fotocatálisis y combinaciones de $TiO_2 + CdS^{+}$).

2.5 Procesos de oxidación avanzada (POA)

De los métodos químicos en desarrollo, los POA parecen ser una opción prometedora para el tratamiento de compuestos orgánicos tóxicos y no biodegradables en varios tipos de aguas residuales, incluidas las de color (Chequer *et al.,* 2011). Las aguas de la industria textil son difíciles de tratar con las tecnologías convencionales (Gharbani *et al.,* 2008). Dentro de los POA, la fotocatálisis ha generado gran atención en los últimos años. Existen diferentes fotocatalizadores como el TiO_2 y ZnO, así como catalizadores modificados; sin embargo, estos materiales tienen desventajas como el uso de luz UV; lo que eleva el costo de su aplicación. Existen además catalizadores modificados de CdS y CdSe que representan un problema debido a su toxicidad (Forgacs *et al.*, 2004).

Los POA se consideran efectivos para la mineralización de una gran variedad de compuestos orgánicos. Se han propuesto diversos sistemas que combinan oxidantes fuertes (O_3, H_2O_2), irradiación (UV, UV-Vis y ultrasonido) y catalizadores (iones metálicos o semiconductores) que tienen en común la generación de la especie altamente oxidante radical hidroxilo (HO•) (E° = 2.8 V frente a NHE) (Paterlini y Nogueira, 2005). En la actualidad, ha habido un considerable interés en la utilización de POA para destruir compuestos orgánicos. Los POA se basan en la producción de radicales hidroxilo como agentes oxidantes para mineralizar productos químicos orgánicos. Muchos esfuerzos se han dirigido a la fotodegradación de tintes orgánicos por diferentes sistemas de irradiación UV, como combinaciones con H_2O_2, Fenton o con un fotocatalizador. La aplicación de algunas de estas metodologías lleva a la disminución de la concentración de colorantes en los efluentes (Alinsafi *et al.,* 2007). Estos han surgido como métodos eficaces en la transformación de contaminantes aromáticos en productos inofensivos debido a que los radicales hidroxilo (•OH) son capaces de oxidar compuestos orgánicos mediante la generación de especies radicales libres formando radicales peróxido, iniciando una serie de reacciones de degradación que pueden conducir a la mineralización de los contaminantes.

La degradación fotocatalítica por semiconductores es una nueva, efectiva y rápida técnica para la remoción de contaminantes en el agua. La fotocatálisis heterogénea es un proceso en el que la iluminación de un semiconductor, produce electrones foto excitados (e^-) y huecos de carga positiva (h^+). Esta es una tecnología potencial para la destrucción de contaminantes orgánicos en agua tales como compuestos aromáticos. Más de 140 óxidos metálicos se han probado en la reacción fotoquímica de disociación del agua. Aunque se han establecido varios factores de control de actividades fotocatalíticas, la transferencia de carga entre el semiconductor y el agua, es crucial y depende de las propiedades electrónicas y estructurales del semiconductor que no han sido solucionados totalmente, dando por resultado que el fotocatalizador semiconductor ideal aún debe ser identificado.

Los POA han recibido una atención considerable debido a su potencial para oxidar por completo la mayoría de los compuestos orgánicos presentes en el agua. Los POA pueden servir como método de pretratamiento oxidativo para convertir contaminantes orgánicos no biodegradables o poco biodegradables en contaminantes fácilmente biodegradables (Kusic *et al.,* 2011).

La fotocatálisis con luz solar es un proceso de oxidación avanzada que puede ser utilizado para el tratamiento de aguas residuales con colorantes. Por ello se emplea la luz solar que llega a la superficie terrestre para generar reacciones químicas de óxido reducción que dan lugar a la eliminación de los compuestos orgánicos. Este método ha sido probado a nivel de laboratorio para hidrocarburos, compuestos orgánicos clorados y fosforados contenidos en pesticidas y herbicidas, colorantes y surfactantes. El fin del proceso es la mineralización completa de todo el carbono orgánico, para asegurar que tanto el contaminante como cualquier otro producto intermedio formado durante el proceso fotocatalítico ha sido generado. En algunos casos, la degradación parcial del contaminante puede ser aceptable si el producto final es un producto inócuo (Garcés *et al.*, 2005).

Algunos métodos de oxidación utilizan permanganato de potasio para destruir los contaminantes, pero introducen nuevos contaminantes y requiere mayor tiempo para su degradación. La utilización de cloro provoca la formación de compuestos organoclorados, que pueden resultar más perjudiciales que los compuestos originales. La adsorción con carbón activado, resinas poliméricas y la desorción con aire son económicamente factibles, sin embargo, en cierto modo no terminan del todo con el problema principal de la contaminación al pasar los compuestos contaminantes de una fase a otra. El problema de la destrucción eficiente de contaminantes orgánicos ha llevado al desarrollo de los llamados procesos avanzados de oxidación. Estos permiten en ocasiones destruir completamente los contaminantes orgánicos, .mineralizándolos, al realizarse reacciones hasta convertirlos en CO_2 y H_2O.

2.5.1 Fotocatálisis homogénea y heterogénea

La catálisis se puede dividir ampliamente en dos ramas, homogénea y heterogénea. En un sistema catalítico homogéneo, los sitios catalíticos activos y los reactivos están en la misma fase; este sistema permite una interacción más fácil entre los componentes, lo que a su vez genera una mejor actividad (Polshettiwar *et al.*, 2011).

El proceso de generación de $^{\bullet}OH$ puede ocurrir por dos vías, el primer O_2 presente en el agua se reduce para formar $O_2^{\bullet -}$ que luego reacciona con H^+ para formar $^{\bullet}OOH$, seguido por una

rápida descomposición a •OH. La segunda vía implica la oxidación de OH^- (Casbeer *et al.*, 2012). Al seleccionar un fotocatalizador, la banda prohibida del material determina la longitud de onda de la luz que puede absorberse. Como se puede ver en la Figura 2.6, la diferencia entre la banda de valencia (Bv) y la banda de conducción (Bc) está inversamente relacionada con la longitud de onda de la luz (E = hc / k = 1240 eV nm / k), donde E es la banda prohibida de energía (eV) (Li *et al.*, 2009).

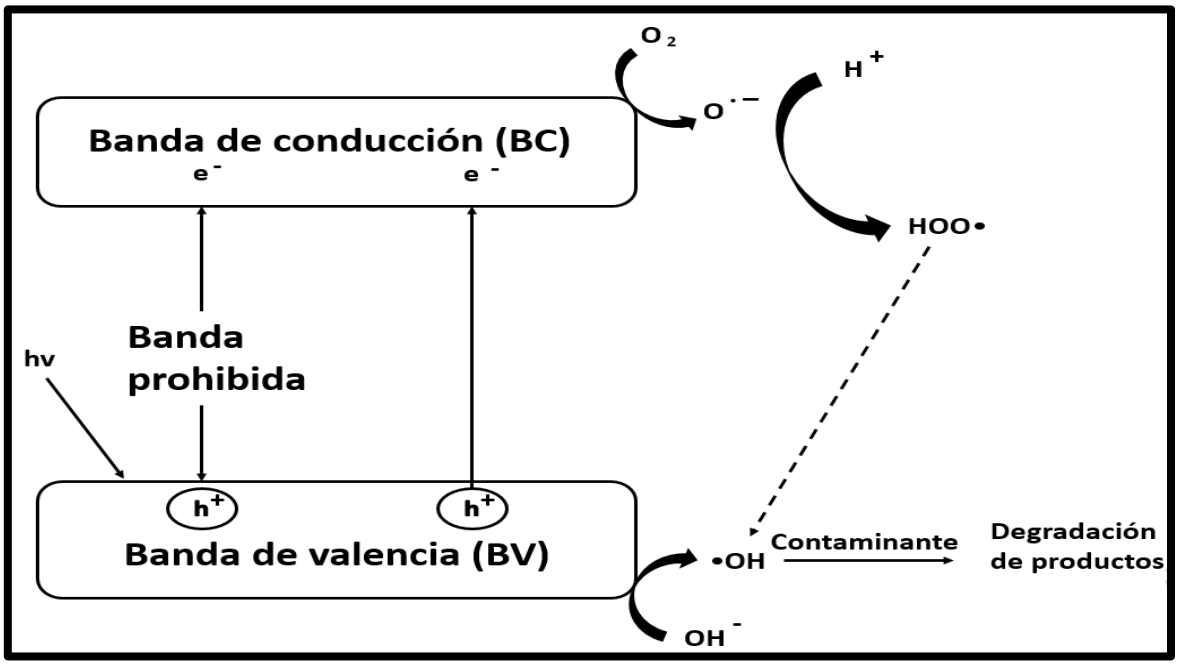

Figura 2.6 Esquema de las reacciones que se producen a través de la fotocatálisis para producir •OH (Casbeer *et al.*, 2012).

La fotocatálisis tiene lugar según el siguiente mecanismo. Cuando un catalizador se expone a radiación de luz, los electrones se promueven desde la banda de valencia (Bv) a la banda de conducción (Bc). Como resultado, se produce un par electrón-hueco (Rauf *et al.*, 2007).

$$\text{Catalizador} + h\nu \rightarrow e^-_{bc} + h^+_{bv} \qquad \textbf{(Ecuación 2.1)}$$

Donde, e^-_{bc} y h^+_{bv} son los electrones en la banda de conducción y el hueco de electrones en la banda de valencia, respectivamente. Ambas entidades pueden migrar a la superficie del catalizador, donde pueden entrar en una reacción redox con otras especies presentes en la

superficie. En la mayoría de los casos h^+_{bv} puede reaccionar fácilmente con H_2O ligada a la superficie para producir radicales $^{\bullet}OH$, mientras que e^-_{bc} puede reaccionar con O_2 para producir un anión radical superóxido de oxígeno (Mahmoodi *et al.*, 2006, Rauf y Ashraf, 2009).

$$H_2O + h^+_{bv} \rightarrow {}^{\bullet}OH + H^+ \qquad \textbf{(Ecuación 2.2)}$$

$$O_2 + e^-_{bc} \rightarrow O_2{}^{\bullet -} \qquad \textbf{(Ecuación 2.3)}$$

En la Figura 2.7 se muestra el espectro de absorbancia para la cantidad de energía solar que llega a la superficie de la Tierra como radiación ultravioleta (UV), visible e infrarroja (IR). Se puede ver que la luz visible representa el 46%, mientras que los rayos UV solo representan el 5% de la energía total del sol, y la porción restante corresponde a la región infrarroja (Casbeer *et al.*, 2012). La aplicación de fotocatálisis de TiO_2 está restringida debido a la escasa eficiencia cuántica y al hecho de que solo puede absorber luz ultravioleta, que es solo el 5% de la luz solar.

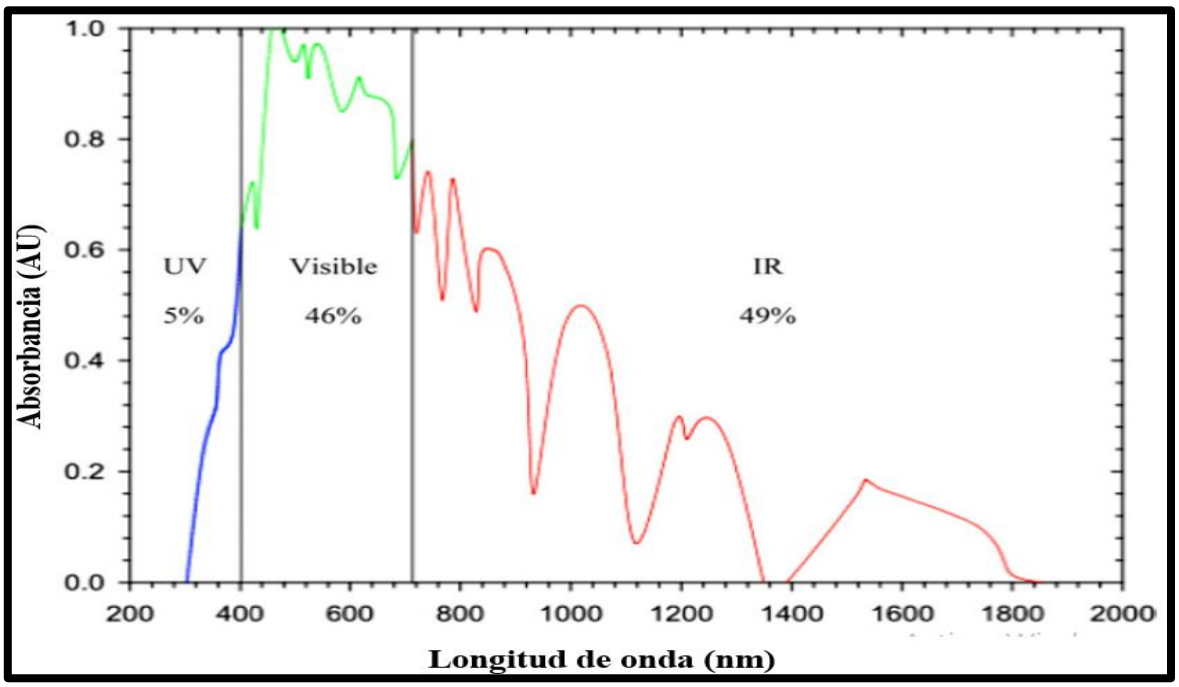

Figura 2.7 Espectro de energía solar (Casbeer *et al.*, 2012).

Las direcciones en desarrollo de la fotocatálisis buscan catalizadores con mayor rendimiento catalítico, expandiendo el rango de fotocatalizadores que responden a la luz. Para resolver estos problemas, se han propuesto métodos, incluyendo deposición de metales nobles, semiconductores acoplados, modificación de iones, para mejorar la eficiencia de la fotocatálisis y optimizar sus configuraciones de bandas de energía para aplicaciones específicas (Jiang *et al.*, 2012).

2.5.2 Fotocatalizadores

Al seleccionar un fotocatalizador, el espacio de banda prohibida del material determina la longitud de onda de la luz que puede absorberse. En la Figura 2.8 se muestras algunos ejemplos de espacios de banda de diferentes fotocatalizadores.

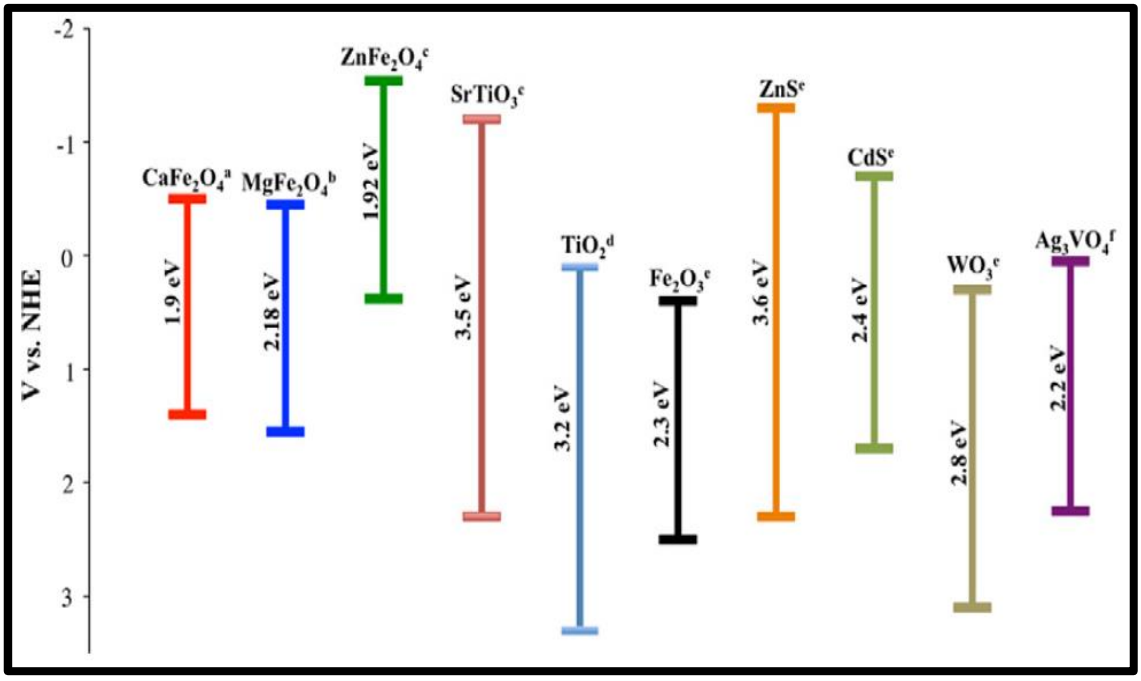

Figura 2.8 Banda prohibida de fotocatalizadores (Casbeer *et al.*, 2012).

De estos fotocatalizadores se puede observar que algunos, tales como TiO_2, ZnS y $SrTiO_3$, son efectivos bajo irradiación UV debido a sus amplias brechas de banda prohibida, mientras que aquellos como $CaFe_2O_4$, $MgFe_2O$, $ZnFe_2O_4$ (Boumaza *et al.*, 2010), CdS y WO_3 pueden utilizar efectivamente la luz visible debido a brechas de banda más pequeñas. Es importante

utilizar semiconductores de banda prohibida estrecha en lugar de aquellos con una banda ancha para utilizar la energía visible (Casbeer *et al.*, 2012).

2.5.2.1 Óxidos de hierro

Las ferritas son compuestos químicos obtenidos en forma de polvo o cuerpos cerámicos con propiedades magnéticas formadas por óxidos de hierro como su componente principal, Fe_2O_3 y FeO, que pueden ser parcialmente modificados por otros óxidos de metales de transición (Mohallem *et al.*, 2012). Entre los óxidos y ferritas de hierro, la magnetita (Fe_3O_4) y la maghemita (γ-Fe_2O_3) son de particular interés. La magnetita es una ferrita inversa de espinela. Los iones de oxígeno forman una red cúbica cerrada con los iones de hierro localizados en dos intersticios diferentes entre ellos, los sitios tetraédricos (A) y los sitios octaédricos (B) (Kharisov *et al.*, 2014).

Las ferritas pueden clasificarse según su estructura cristalina: hexagonal ($MFe_{12}O_{19}$), granate ($M_3Fe_5O_{12}$) y espinela (MFe_2O_4), donde M representa uno o más metales de transición bivalentes que pueden ser Mn, Fe, Co, Ni, Cu y Zn. Las ferritas de metal de transición, dopadas y no dopadas, son candidatos atractivos en una amplia gama de aplicaciones, incluida la catálisis (Kharisov *et al.*, 2014). El uso de nanopartículas separables magnéticamente también se ha extendido a una serie de desafíos ambientales (incluida la fotodegradación o adsorción de contaminantes y la biocatálisis) debido a sus excelentes propiedades de separación y su capacidad de funcionalizarse de muchas maneras diferentes. Además, el uso de óxidos de hierro magnéticos tiene la ventaja adicional de tener una baja toxicidad y biocompatibilidad (Mahmoudi *et al.*, 2009).

2.5.2.2 Ferritas

Las ferritas son compuestos químicos obtenidos en forma de polvo o cuerpos cerámicos con propiedades ferrimagneticas formadas por óxidos de hierro como su componente principal, Fe_2O_3 y FeO, que pueden ser parcialmente modificados por otros óxidos de metales de transición (Mohallem *et al.*, 2012). Las ferritas se pueden clasificar según su estructura

cristalina: hexagonal ($MeFe_{12}O_19$), granate ($Me_3Fe_5O_{12}$) y espinela ($MeFe_2O_4$), donde Me representa uno o más metales de transición divalentes (Mn, Fe, Co, Ni, Cu y Zn) (Mohallem *et al.*, 2012). En la Figura 2.9 se muestran los espectros de absorción de diferentes tipos de ferritas existentes.

Las nanopartículas metálicas o de óxidos metálicos de 1-100 nm exhiben propiedades electrónicas, magnéticas y ópticas inusuales debido a los efectos de tamaño cuántico y al incremento dramático de la relación superficie-volumen. Varios semiconductores (por ejemplo, TiO_2, Fe_2O_3, CdS, ZnS y ZnO), pueden actuar como fotocatalizadores y se han aplicado a una variedad de problemas de interés ambiental en relación con la purificación del agua (Kharisov *et al.*, 2014).

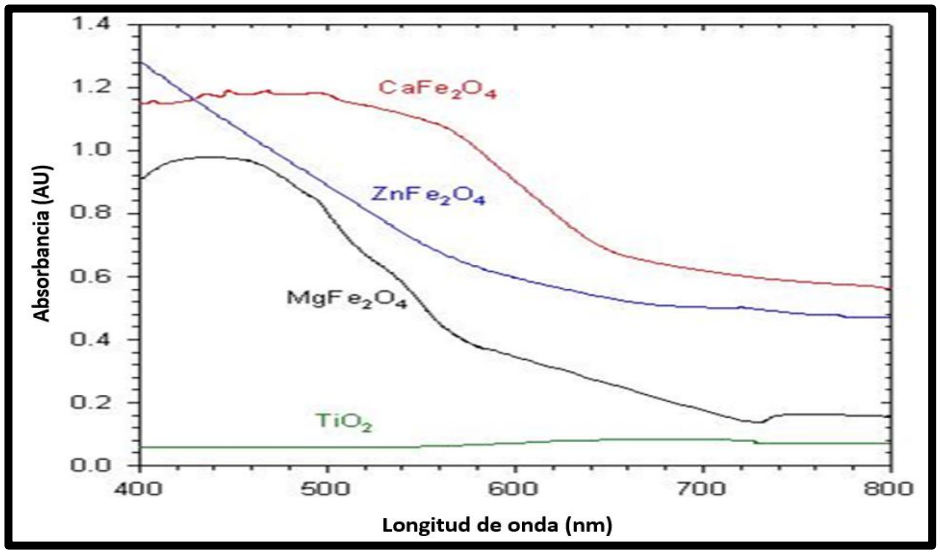

Figura 2.9 Espectro de absorción de $CaFe_2O_4$,(Liu *et al.*, 2009) $ZnFe_2O_4$,(Valenzuela *et al.*, 2002) $MgFe_2O_4$,(Dom *et al.*, 2011) y TiO_2 (Subramanian *et al.*, 2004).

Las ferritas modificadas y sin modificar son atractivas en una amplia gama de aplicaciones, incluyendo la catálisis, aplicación de producción de hidrógeno sustentable y dispositivos electrónicos y magnéticos, entre el tamaño cristalino, microestructura, magnética y propiedades fotocatalíticas (Tang y Lo, 2013).Los complejos de ferrita, M-Fe_2O_4, en los que Fe_2O_3 se combina con un óxido metálico (M), ofrecen una alternativa atractiva ya que han demostrado ser eficaces en la región de luz visible. Lo que hace más favorables su uso como fotocatalizadores (Tang y Lo, 2013).

En las últimas décadas, diversos problemas ambientales han sido mitigados debido al auge en nanotecnologías y nanomateriales en desarrollo. Las nanopartículas han sido ampliamente utilizadas en aplicaciones ambientales en las que han mostrado un desempeño prometedor en la eliminación de contaminantes o en la mitigación de toxicidad. Las ferritas ofrecen la ventaja de tener una banda prohibida capaz de absorber la luz visible, así como la estructura de cristal de espinela, que mejora la eficiencia debido a los sitios catalíticos adicionales disponibles en virtud de la red cristalina (Casbeer *et al.*, 2012). La Tabla 2.2 muestra la brecha de banda energías de algunas de estas ferritas de uso común. Se puede ver que cada una de las ferritas tiene una banda prohibida de aproximadamente 2 eV o menos haciéndolas efectivas bajo irradiación de luz visible. También es importante tener en cuenta que estas ferritas también tienen espacios de banda que son más pequeños que otros catalizadores de luz visible comúnmente utilizados. La ferrita de zinc (bandgap 1.9 eV) tiene aplicación potencial en la conversión de la luz solar (Cheng *et al.*, 2004).

Tabla No. 2.2 Energías de banda prohibida (eV vs. NHE) de ferritas seleccionadas**.**

Ferrita	**Band Gap (eV)**
$CuFe_2O_4$	1.32
$CaFe_2O_4$	1.90
$ZnFe_2O_4$	1.92
$MgFe_2O_4$	2.18
$NiFe_2O_4$	2.19

El fotocatalizador semiconductor de ferrita de zinc se ha aplicado ampliamente para degradar los contaminantes orgánicos para la eliminación de desechos peligrosos, el agua subterránea contaminada y el control de contaminantes tóxicos del aire (Jadhav *et al.*, 2011). Especies, como $OH^{\bullet}$, $HO^{\bullet}_2$, $O_2^{\bullet -}$ y huecos, pueden oxidar colorante Rojo Congo hasta cierto punto. La reacción fotocatalítica puede expresarse de la siguiente manera (Li *et al.*, 2011):

$$ZnFe_2O_4 + hv \rightarrow ZnFe_2O_4\ (e^-_{Cb} + h^+_{Bv}) \rightarrow ZnFe_2O_4 + \text{energía} \qquad \textbf{(Ecuación 2.4)}$$

$$ZnFe_2O_4\ (h^+_{Bv}) + H_2O \rightarrow H^+ + OH^{\bullet} \qquad \textbf{(Ecuación 2.5)}$$

$$ZnFe_2O_4\ (h^+_{Bv}) + OH^- \rightarrow OH^{\bullet} \qquad \textbf{(Ecuación 2.6)}$$

$ZnFe_2O_4\ (e^-_{Bc}) + O_2 \rightarrow O_2^{\bullet -}$ (**Ecuación 2.7**)

$O_2^{\bullet -} + H^+ \rightarrow HO^{\bullet}_2$ (**Ecuación 2.8**)

$2e^-_{Bc} + HO^{\bullet}_2 + H^+ \rightarrow OH^{\bullet} + OH^-$ (**Ecuación 2.9**)

$OH^{\bullet}, HO^{\bullet}_2, O_2^{\bullet -}, h^+_{bv}$ + Rojo Congo → Degradación de productos (**Ecuación 2.10**)

El potencial Zeta indica la carga global de las partículas, y se calcula a partir de la movilidad electroforética. La Figura 2.10 muestra el efecto del pH sobre el potencial zeta de las nanopartículas de ferrita de zinc. El punto de carga cero (PCC) describe el valor de pH definido en el cual la densidad de carga eléctrica en una superficie particular es cero. Se encontró que el punto del valor de carga cero de la ferrita de zinc es de 9.3. Por lo tanto, la carga superficial de la ferrita de zinc es positiva a valores de pH inferiores a PCC, neutros a PCC y negativos a valores de pH superiores. Según lo indicado por el PCC de ferrita de zinc, la carga superficial neta a pH 7 es positiva, lo que es beneficioso para adsorber los ribonucleótidos cargados negativamente (Iqubal *et al.*, 2015).

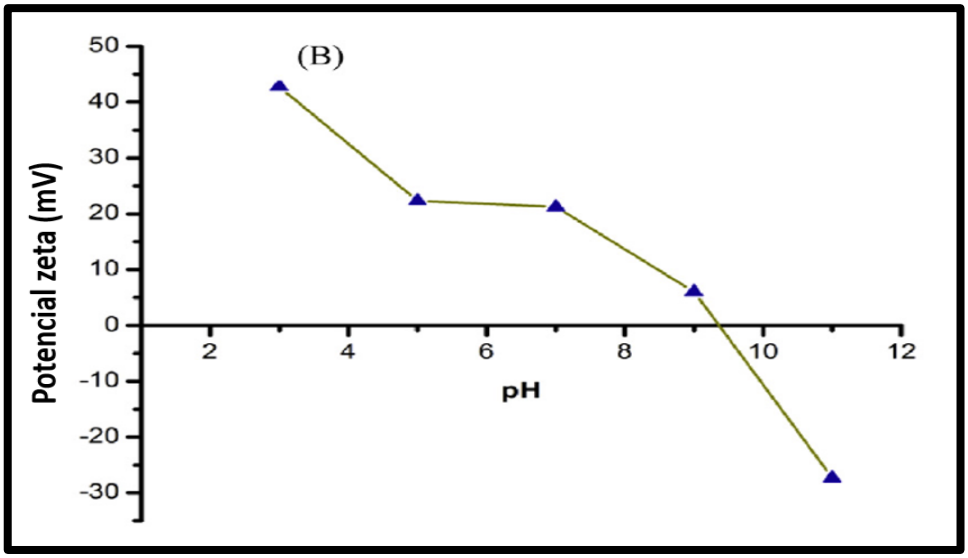

Figura 2.10 Curva de potencial zeta de nanopartículas de $ZnFe_2O_4$ a diferente pH (Iqubal *et al.*, 2015).

Generalmente, el proceso de fotocatálisis es más eficiente en medio ácido ($3.0 \leq pH \leq 5.0$). El pH afecta las propiedades superficiales del catalizador y a la forma química del compuesto a degradar, y ello se manifiesta en alteraciones de la velocidad de degradación y en la tendencia a la floculación del catalizador (Blanco *et al.*, 2017).

La recuperación y reutilización del catalizador son las dos características más importantes para diversos procesos catalíticos, y la mayoría de los sistemas heterogéneos requieren una etapa de filtración o centrifugación y / o un tratamiento tedioso de la mezcla de reacción final para recuperar el catalizador. Sin embargo, los catalizadores soportados magnéticamente se pueden recuperar con un imán externo debido al carácter paramagnético del soporte que da como resultado una notable recuperación del catalizador sin la necesidad de un paso de filtración (Polshettiwar *et al.*, 2011).

2.6 Problemática de las nanopartículas

Los especialistas coinciden en que la vía más fácil de penetración de las nanoestructuras es la respiratoria. Por un lado, debido a que las nanopartículas menores a 10 micrómetros de diámetro pueden ser inhaladas y por el otro lado, debido a que mientras más pequeñas sean las nanopartículas, con mayor facilidad entran a los pulmones (Hoet *et al.*, 2004). Aquellas nanopartículas de menos de 100 nm pueden entrar inclusive a la región alveolar donde se realizan los intercambios de gases a tan sólo 0.5 micrones del torrente sanguíneo. Dadas sus dimensiones, muchas de éstas no son expulsadas sino que se quedan en los tejidos donde el sistema inmunológico procura eliminarlas. Dependiendo de las características fisicoquímicas de las nanopartículas, el proceso de eliminación puede ser afectado (Hoet *et al.*, 2004). En términos de salud, la toxicidad de las partículas (nano/ultrafinas/finas) se refleja en impactos de malfuncionamiento en el sistema cardiovascular (i.e. arritmia, coagulación) y en posibles afectaciones al sistema nervioso autonómico (Hoet *et al.*, 2004). Se menciona que hay una traslocación de las partículas, en un grado u otro, desde los pulmones hacia el sistema de circulación (i.e. a través del propio proceso de fagocitosis o endocitosis) (Delgado Ramos, 2007).

2.7 Justificación del proyecto

Los efluentes industriales como desechos petroquímicos, textiles y productos farmacéuticos, contienen un gran número de compuestos aromáticos que debido a su estructura química son tóxicos para los sistemas biológicos y causan graves problemas ambientales. Dentro de estos contaminantes se encuentran los colorantes azo, los cuales ofrecen una amplia gama de colores, mayor solidez e intensidad que otras alternativas, lo que hace valioso su uso en la industria. Los colorantes orgánicos que son potencialmente cancerígenos y tóxicos, se han convertido en algunas de las principales fuentes de contaminación del agua, al escapar de las plantas de tratamiento de aguas residuales convencionales. Los colorantes azoicos derivados de ciertas aminas aromáticas son ampliamente utilizados en textiles, productos alimenticios, cosméticos, productos del hogar, pinturas y tintas; sin embargo, algunos de ellos son conocidos por tener propiedades potencialmente tóxicas y genotóxicas. Por ejemplo, el colorante Rojo Congo (CR) (sodio 3,3´-(1E, 1´ E) - bifenil-4,4´- diylbis (diaceno-2,1-diyl) bis (4-aminonaftaleno-1-sulfonato) es uno de los colorantes diazo secundarios más frecuentemente utilizados. La bencidina es un metabolito tóxico del Rojo Congo, que causa cáncer de la vejiga en los seres humanos (Maiti *et al.*, 2007). Los efluentes coloreados por Rojo Congo tienen una baja demanda biológica de oxígeno (DBO), una alta demanda química de oxígeno (DQO) y altas concentraciones de sólidos disueltos (Sakkas *et al.*, 2010). por lo que se requiere de un tratamiento en el que se logre la completa mineralización del contaminante.

El fotocatalizador basado en óxido de hierro está limitado en la literatura, aunque tiene ventajas: (i) energía de intervalo de banda prohibida baja 1.9 eV; (ii) fácilmente separable / recuperable del medio con la ayuda de campo magnético externo, (iii) es respetuoso con el ambiente, (iv) es separable magnéticamente para las propiedades de reutilización; (iv) además, las ferritas de estructura espinal ofrecen sitios catalíticos adicionales debido a la reticulación cristalina para mejorar la fotodegradación. Por lo tanto, la atención sobre los catalizadores de ferritas metálicas tales como $NiFe_2O_4$, $ZnFe_2O_4$ y $CuFe_2O_4$ es de interés creciente como fotocatalizadores que no sean TiO_2 o no ZnO, sin embargo, el bajo potencial de la Bv hace que $ZnFe_2O_4$ sea inferior en la fotocatálisis. Por lo que es necesario explorar

un método de modificación para mejorar efectivamente la eficiencia fotocatalítica de $ZnFe_2O_4$. Sin embargo, la actividad fotocatalítica de cualquier óxido de metal fotosensible (Zn-Fe_2O_4 o Fe_2O_4) en la región visible puede mejorarse mediante el dopado de Au ya que los electrones tienden a atraparse dentro de los estados de energía cuasi-estables (sitios activos); además, la tasa de recombinación del par electrón-hueco se vuelve baja, lo que aumenta la tasa de transferencia de electrones a la molécula adsorbida, por lo tanto, se espera que aumente la eficacia fotocatalítica. Además, el dopaje de nanopartículas de Au en nanopartículas de Zn-Fe_2O_4 para la oxidación de contaminantes orgánicos como el colorante Rojo Congo bajo luz visible no se informa en la literatura. Se sabe que las nanopartículas de Fe_3O_4 son eficaces para la separación del catalizador del medio de reacción mediante la aplicación de un campo magnético externo (Liu *et al.*, 2008, Tran *et al.*, 2010). Por lo tanto, el presente trabajo trata sobre la oxidación de Rojo Congo por el nanohíbrido Zn-Fe_2O_4-Au, y ha analizado la influencia de Au en la oxidación bajo luz visible, y se ha determinado la ley de velocidad para la oxidación del sustrato.

CAPITULO 3

OBJETIVOS

3.1 Objetivo general

Evaluar los nanomateriales de ferritas modificadas con metales nobles para la degradación de azo contaminantes utilizando agua sintética a diferentes concentraciones.

3.1.1 Objetivos específicos

• Realizar las investigaciones sobre nanocatalizadores en medios electrónicos considerando los últimos diez años.

• Sintetizar las nanopartículas de Fe_3O_4, $ZnFe_2O_4$ y $ZnFe_2O_4$-Au para la fotooxidación de compuestos tipo azo aplicando luz visible.

• Caracterizar el material sintetizado y modificado en cuanto a tamaño, estructura y composición elemental mediantes métodos analíticos.

• Determinar la foto actividad del material sintetizado y modificado empleando luz visible.

• Proponer un diseño de experimento de tipo 2^k factorial tomando en cuenta variables de respuesta como pH, concentraciones de colorante Rojo Congo y catalizador $ZnFe_2O_4$-Au para conocer las condiciones óptimas en las que el colorante pueda ser oxidado.

• Investigar la eficiencia del catalizador $ZnFe_2O_4$-Au sobre el colorante Rojo Congo a través de las cinéticas de degradación estudiadas previamente utilizando agua sintética.

3.2 Hipótesis

Si se sintetizan nanopartículas de $ZnFe_2O_4$ modificadas con Au, se tendrá un fotocatalizador con bandas de valencia que permitirán utilizar luz visible para degradar compuestos azo presentes en soluciones sintéticas que simulan aguas residuales.

CAPITULO 4

METODOLOGÍA

4.1 Síntesis del nanocatalizador $ZnFe_2O_4$

Para la síntesis de $ZnFe_2O_4$ se pesaron 0.25 g, (1.87 mmol) de $ZnCl_2 \cdot 4H_2O$ y 1.0 g, (3.75 mmol) de $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ (Figura 4.1 a) y disolvieron en 60 mL de etilenglicol para formar una solución homogénea mediante agitación, seguido de la adición de 5.4 g de acetato de sodio y de 1.5 g de polietilenglicol. La mezcla se agitó vigorosamente durante 60 minutos (Figura 4.1 b) y posteriormente se selló en un autoclave de acero inoxidable revestido de teflón de 80 mL de capacidad. Para finalizar el proceso, el autoclave fue colocado dentro de un mufla para elevar su temperatura a 200°C (Figura 4.1 c) y se mantuvo así durante 22 horas (Shen *et al.*, 2015).

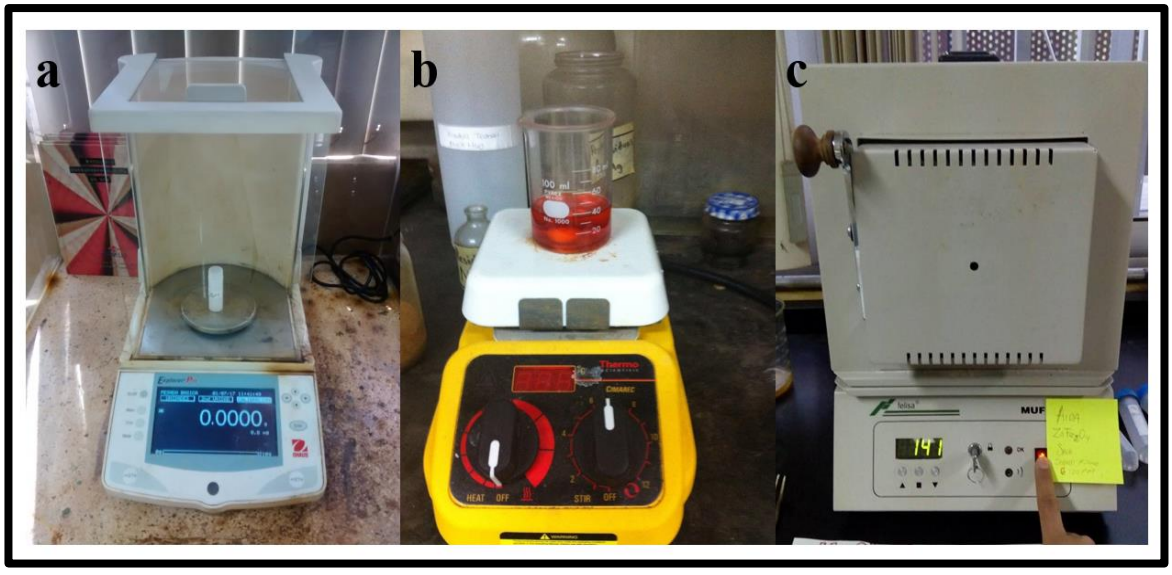

Figura 4.1 Síntesis de nanocatalizador $ZnFe_2O_4$**;** a) Pesado de material; b) Agitación de solución homogénea de reactivos; c) Calentamiento de autoclave.

4.2 Modificación del nanocatalizador $ZnFe_2O_4$

La deposición de nanopartículas de oro sobre la superficie del catalizador preparado ($ZnFe_2O_4$) fue realizado para incrementar la actividad, fotocatalítica del material. Se realizaron modificaciones de acuerdo a un método previamente reportado (Huerta, 2015). En esta modificación 48 mg de $ZnFe_2O_4$ fueron suspendidos en 20 mL de agua destilada en un matraz erlenmeyer. Con ayuda de un agitador magnético y una parrilla de calentamiento se realizó la mezcla del material para posteriormente elevar su temperatura a 60°C e incorporar 400 μL de àcido cloroáurico 10 mm (Figura 4.2 a). Después de 10 minutos de agitación, se adicionaron 400 μL de ácido ascórbico 100 mm (Figura 4.2 b). La reacción se mezcló durante 20 minutos para la efectiva reducción del oro. Posteriormente se confirmó la presencia de nanopartículas de oro y su actividad bajo luz visible mediante técnicas analíticas.

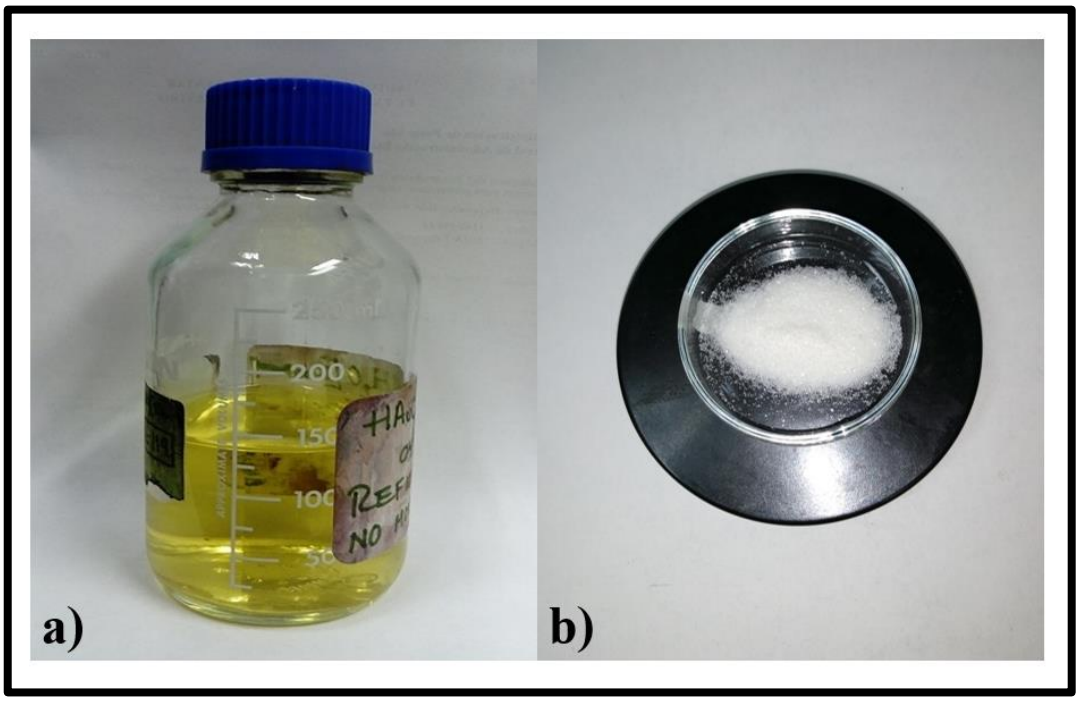

Figura 4.2 Reactivos para modificación de $ZnFe_2O_4$. a) Ácido cloroáurico; b) Ácido ascórbico.

4.3 Caracterización de los nanopartículas de Fe_3O_4, $ZnFe_2O_4$ y $ZnFe_2O_4$-Au

4.3.1 Difracción de rayos X (XRD)

La difracción de Rayos X (XRD por sus siglas en inglés) es un método de alta tecnología, no destructivo, para el análisis de una amplia gama de materiales: metales, minerales, polímeros, catalizadores, plásticos, productos farmacéuticos, recubrimientos de capa fina, cerámicas y semiconductores. El uso fundamental de un equipo de difracción de rayos X (Figura 4.3) es la identificación cualitativa de la composición mineralógica de una muestra cristalina. Las fases cristalinas de las nanopartículas de Fe_3O_4 y $ZnFe_2O_4$ se analizaron mediante un difractómetro de rayos X modelo D8 Advance Davinivi (radiación Cu Kα, λ=0.154 nm).

Figura 4.3 Equipo de difracción de rayos X (XRD)

4.3.2 Espectroscopia infrarroja (FTIR)

Se utiliza para determinar los grupos funcionales de materiales orgánicos y determinadas estructuras de muestras sólidas, liquidas semisólido, muestras opacas, polvos, geles, líquidos puros, pastas, polímeros, fibras, película, gases y disoluciones mediante un equipo de transmisión espectroscópica de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR por sus siglas en inglés) (Figura 4.4). Los grupos funcionales absorben a frecuencias características de la radiación infrarroja y por tanto esto ayuda a dilucidar e identificar un compuesto.

Figura 4.4 Equipo de espectrofotometría de FTIR / FIR Spectrum 400 de Perkin-Elmer.

4.3.3 Dispersión dinámica de luz (DLS)

Para conocer la distribución del tamaño de los materiales sintetizados se realizó un análisis con muestras de catalizador suspendidas en etanol caracterizadas en un analizador de dispersión dinámica de luz (DLS por sus siglas en inglés) Malvern Zetasizer nano ZS90 a 300 K (Figura 4.5) gracias al apoyo del Centro de Ciencias Aplicadas y Desarrollo Tecnológico (CCADET) de la UNAM.

Figura 4.5 Equipo analizador de tamaño de partícula Malvern Zetasizer nano ZS90.

4.3.4 Microscopia electrónica de transmisión (TEM)

Para conocer el tamaño exacto del material mediante imágenes de alta resolución fue utilizado un microscopio electrónico de transmisión (TEM por sus siglas en inglés) JEOL-JEM 2010 (Figura 4.6) equipado con un cañón iónico LaB6 (aceleración de 40 kV) acoplado a un espectrómetro empleando dispersión de energía rayos X (EDS por sus siglas en inglés)), Oxford ISIS con una resolución de 61.0 eV; todas las mediciones EDS se llevaron a cabo utilizando el método cuantitativo Cliff-Lorimer Ratio Thin Section y con Silicon (serie K) como estándar. La composición elemental de los catalizadores estudiados se determinó mediante EDS midiendo 15 puntos a lo largo de la cuadrícula de observación TEM.

Figura 4.6 Equipo de microscopia electrónica de transmisión (TEM).

4.3.4.1 Microscopia electrónica de transmisión (HR-TEM)

Se realizaron estudios de alta resolución (HR-TEM por sus siglas en inglés) en partículas híbridas de $ZnFe_2O_4$-Au con la finalidad de comprender la interacción y posterior actividad fotocatalítica derivada de la interacción entre el óxido de Au y el óxido de metal.

4.4 Cinética de oxidación del colorante Rojo Congo

La oxidación del colorante Rojo Congo se estudió en presencia del material $ZnFe_2O_4$-Au bajo luz visible. La figura 4.7 muestra el montaje experimental en el que la solución del colorante (0.05 y 0.1 mM) fue agregado a una mezcla de agua destilada y alcohol en un reactor casero. Una vez obtenida una mezcla homogénea, se agregaron nanopartículas de $ZnFe_2O_4$-Au (0.5 y 1.0 mg / mL) para finalmente colocarlo bajo radiación visible utilizando una lámpara de halógeno (350 nm a 700 nm) (Girotti *et al.*, 2009, Girotti *et al.*, 2011).

Figura 4.7 Montaje experimental para la oxidación del colorante Rojo Congo bajo luz visible.

La concentración de Rojo Congo se determinó midiendo la intensidad de la absorbancia mediante un espectrofotómetro UV/Vis (SEC 2000 Spectra System) (Amin *et al.*, 2012, Dolatto *et al.*, 2012) y la eficiencia de oxidación se determinó de acuerdo con la ecuación 4.1.

$$C_{\%} = 100 - (\frac{C_t\, x100}{C_0}) \qquad \textbf{(Ecuación 4.1)}$$

Donde:

C_t = Concentración total de Rojo Congo; C_0 = Concentración inicial de Rojo Congo.

4.5 Diseño de experimentos propuesto

La aplicación de un fotocatalizador depende en gran medida de su eficiencia y la capacidad de remoción de contaminantes. Dentro del presente estudio se muestra la aplicación de un fotocatalizador de luz visible para la eliminación de un colorante, por lo que al momento de optimizar el proceso desarrollado, se busca obtener como resultado final, la disminución en la concentración de la molécula estudiada. A fin de conocer las condiciones óptimas de reacción para la fotocatálisis bajo luz visible del Rojo Congo por ferrita de zinc modificada con nanopartículas de Au ($ZnFe_2O_4$-Au), se estudiaron los efectos que diferentes parámetros pueden tener en la remoción de este colorante. Para tal efecto se aplicó un diseño de experimentos de tipo 2^k factorial, ya que esta aproximación estadística permite conocer el efecto específico de cada uno de los parámetros estudiados así como la optimización de procesos por medio de la minimización del número de experimentos y repeticiones realizadas.

Los diseños factoriales se caracterizan por ser estudios estadísticos prácticos y simples para el análisis de un resultado influenciado por múltiples condiciones del sistema. Debido a que los tratamientos de aguas buscan la máxima degradación con la mayor flexibilidad de condiciones, es de crucial importancia conocer el comportamiento del catalizador en diferentes ambientes. Algunas de las principales ventajas de los diseños factoriales son:

- Mayor eficiencia en comparación con estudios de un factor a la vez
- Capacidad de dilucidar interacciones a fin de evitar conclusiones engañosas
- Obtención de información para posterior escalamiento de sistemas

El diseño experimental 2^3 planteado para este trabajo utilizó tres diferentes variables a estudiar (k=3) cada una con dos diferentes niveles. A fin de analizar cada una de las posibles interferencias agonistas y antagonistas de los factores estudiados, se hicieron diversas combinaciones para las tres variables estudiadas (A, B y C) en dos diferentes niveles; alto (+) y bajo (-) como se muestra en la Tabla 4.2. Cabe mencionar que para cada uno de los experimentos propuestos se llevó a cabo la degradación del sustrato en un sistema acuoso.

Tabla 4.2 Parámetros de trabajo para un diseño de experimentos 2^3 factorial.

Factor	Variable	Nivel alto (+)	Nivel bajo (-)
A	pH	2.5	3.5
B	Concentración del catalizador (mg/mL)	0.5	1.0
C	Concentración de Rojo Congo (mmol/mL)	0.05	0.1

Cada una de las diferentes combinaciones posibles entre estos factores se estudian de manera sistemática tomando como referencia una matriz de diseño conocida también como arreglo de Yates (Tabla 4.3) (Montgomery y Runger, 2010).

Tabla 4.3 Matriz de diseño de arreglo de Yates para la degradación de Rojo Congo por catalizador de $ZnFe_2O_4$/Au.

Factor	**1**	**A**	**B**	**C**	**AB**	**AC**	**BC**	**ABC**
		pH	**Catalizador**	**Colorante**				
Unidades			**mg/mL**	**mmol/mL**				
1	+	2.5	0.5	0.1	-	-	-	-
a	+	3.5	0.5	0.1	+	-	-	+
b	+	2.5	1.0	0.1	-	+	-	+
ab	+	2.5	1.0	0.1	+	+	-	-
c	+	3.5	1.0	0.05	-	-	+	+
ac	+	3.5	0.5	0.05	+	-	+	-
cb	+	2.5	0.5	0.05	-	+	+	-
abc	+	3.5	1.0	0.05	+	+	+	+

Para cada uno de los experimentos propuestos se llevó a cabo la degradación del sustrato en un sistema acuoso.

4.5.1 Estudio del efecto de las variables estudiadas

El efecto individual de los factores estudiados fue determinado a través de los cambios en la concentración del contaminante utilizando un análisis de varianza (ANOVA) de un grupo de pruebas a escala laboratorio. A partir de este estudio estadístico es posible conocer cada una de las modificaciones al sistema que interviene en la degradación del contaminante.

Los efectos y contrastes de cada uno de las combinaciones planteadas fueron calculadas de acuerdo a las ecuaciones 4.2 y 4.3:

Contraste de Factor A (A_c)= [a+ab+ac+abc-1-b-c-bc] (**Ecuación 4.2**)

Efecto del Factor A (A_f)= [1/(4n)] [A_c] (**Ecuación 4.3**)

Con los datos obtenidos se pudo obtener un modelo matemático dado por los efectos de cada una de las diferentes combinaciones. Para realizar estos estudios estadísticos se recurrió al software Wólfram Matemática 10.1 con el que se dedujo una ecuación de comportamiento de sistema dada por la ecuación 4.4:

$$y= \beta_0 + \beta_{1x1} + \beta_{123x123} + \beta_{3x3} + \beta_{2x2} + \beta_{13x13} + \beta_{12x12} + \beta_{23x23}$$ (**Ecuación 4.4**)

4.5.2 Modelo matemático empleado

El modelo matemático obtenido a partir del presente diseño de experimentos permitió conocer los efectos de cada uno de los factores estudiados y las interacciones existentes entre ellos con la finalidad de conocer el comportamiento del sistema en condiciones de operación diferentes a las planteadas en el proceso optimizado. El modelo matemático obtenido está dado por la relación (Ecuación 4.5):

$$\hat{y}=34.323 + 56.874x_2 + 12.971x_3 + 4.187x_{23} + 2.034x_{13} - 1.013x_{12} - 2.940x_1 - 3.187x_{123}$$

(**Ecuación 4.5**)

Por medio de este modelo fue posible observar todas las interacciones positivas (agonistas) y negativas (antagonistas) entre los diferentes factores estudiados.

CAPÍTULO 5

RESULTADOS Y DISCUSION

5.1 Nanopartículas de $ZnFe_2O_4$

Al finalizar el proceso hidrotermal, se dejó enfriar el material a temperatura ambiente. Como resultado de la síntesis se obtuvieron productos de color negro, los cuales fueron lavados con etanol, sonicados, centrifugados y secados a 60°C durante 6 horas como se muestra en la Figura 5.1, hasta obtener el producto seco para su respectivo guardado y etiquetado.

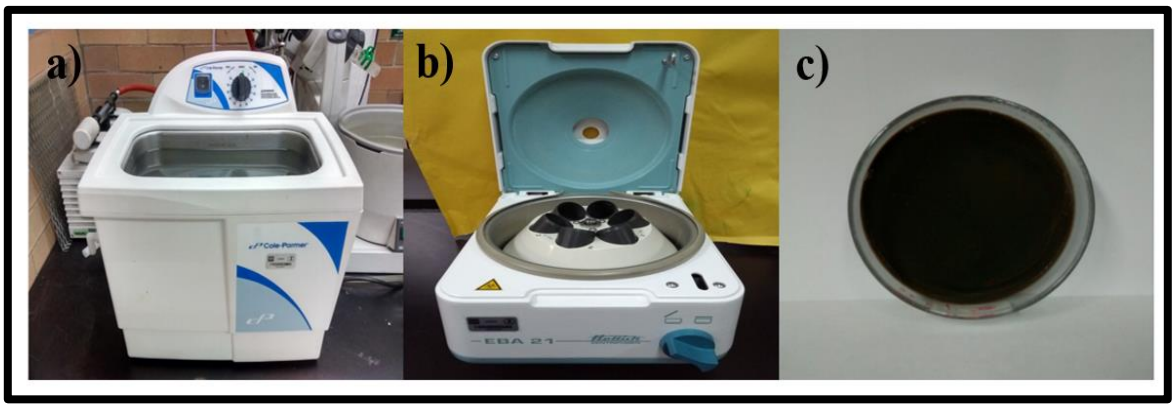

Figura 5.1 Proceso de purificación de nanopartículas $ZnFe_2O_4$; a) Sonicación; b) Centrifugado y c) Obtención de material seco.

5.2 Propiedades de los fotocatalizadores $ZnFe_2O_4$ y $ZnFe_2O_4$-Au

5.2.1 Difracción de rayos X (XRD)

Los resultados obtenidos de la caracterización de las nanopartículas de Fe_3O_4 y $ZnFe_2O_4$ se muestras en la Figura 5.2 donde los resultados coinciden con los patrones estándar para las

ferritas de zinc espinela cúbica (JCPDS 89-1010) mientras que el material de Fe_3O_4 está en buena conformidad con (JCPDS 19-0629). Todos los picos de difracción fueron identificados en ambos materiales así como para las nanopartículas modificadas con Au y fueron indexadas para [111], [220], [222], [311], [400], [422], [511] y [400] planos cristalográficos. Se observó una ampliación de los picos debido a la falta de periodicidad en la muestra. A través de la ecuación de Scherrer, se determinó el tamaño de grano promedio de los materiales mostrando un tamaño promedio de 12.38 nm para Fe_3O_4 y 13,62 nm para $ZnFe_2O_4$. Debido a que se obtuvieron patrones de difracción claros para todos los materiales probados, las impurezas pudieron descartarse, lo que confirma la factibilidad del método de síntesis para la preparación de ferritas de Fe y Zn.

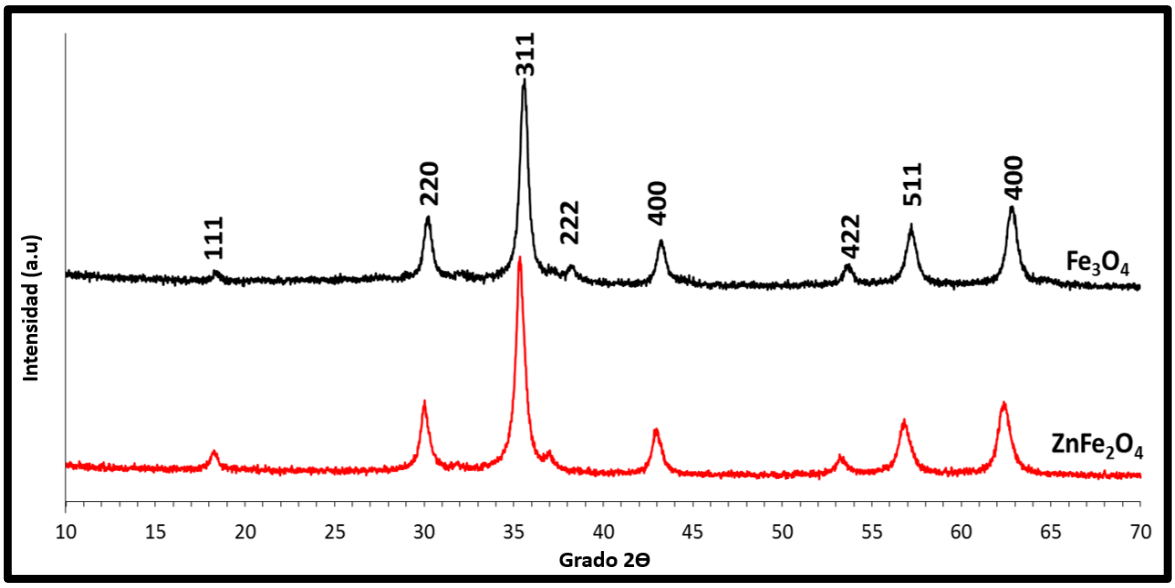

Figura 5.2 Difractogramas de los catalizadores Fe_3O_4 y $ZnFe_2O_4$ en 2Θ.

5.2.2 Espectroscopia infrarroja (FTIR)

Los espectros inferidos de los materiales preparados se registraron de 400 a 4000 cm-1 y los resultados se muestran en la Figura 5.3 El pico característico correspondiente a los enlaces metálicos de oxígeno es claramente visible en la región infrarroja lejana (Tong *et al.*, 2013). La señal de Fe-O se detectó alrededor de 533 cm-1 para todos los materiales (Deraz y Alarifi, 2012) mientras que los enlaces de Zn-O se observaron a 477 cm-1 para las ferritas de zinc (Tong *et al.*, 2015). Se observaron señales adicionales a 904 y 1654 cm-1 que pueden corresponder a tramos C-H de etilenglicol usados como tensoactivo y O-H de agua adsorbida físicamente durante el análisis, respectivamente, debido al área de superficie grande de los materiales estudiados.

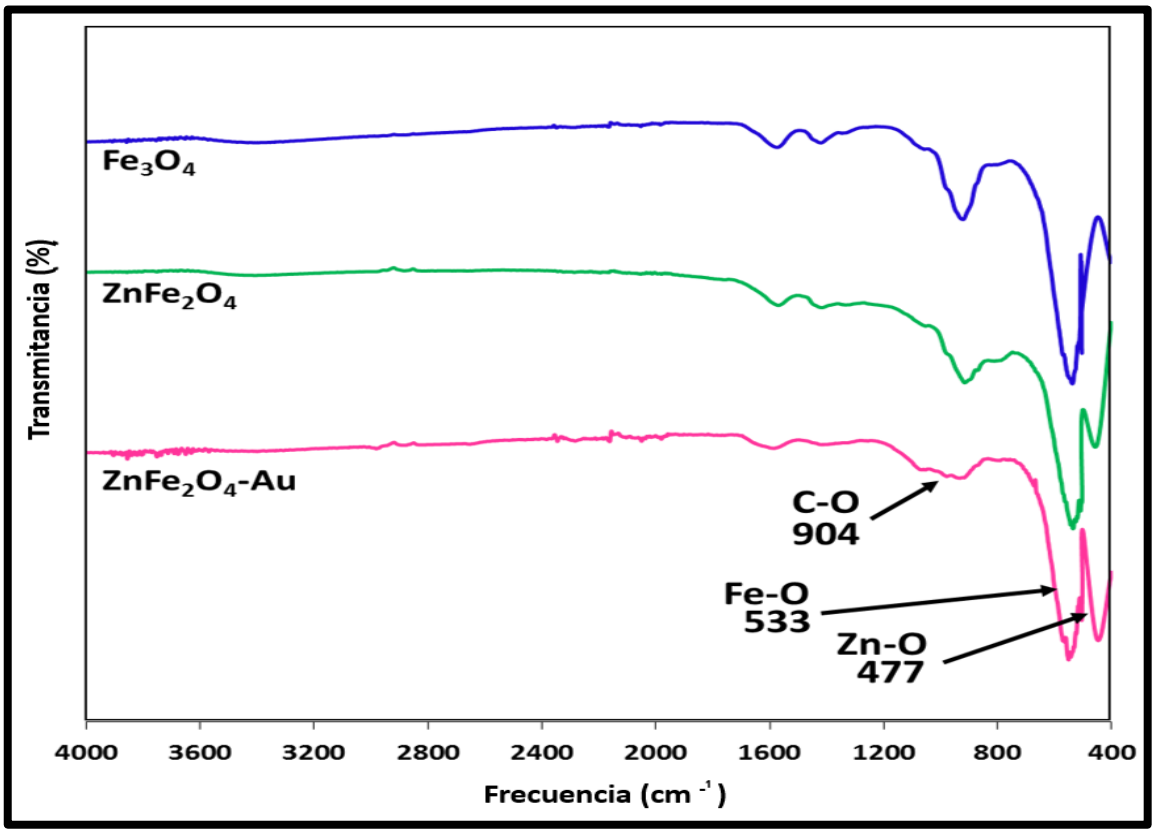

Figura 5.3 Patrones de FTIR de Fe_3O_4, $ZnFe_2O_4$ y $ZnFe_2O_4$-Au.

5.2.3 Dispersión dinámica de luz (DLS)

El tamaño de partícula de los materiales preparados se estudió mediante análisis de dispersión dinámica de luz en donde se encontró que las nanopartículas de Fe_3O_4 obtenidas tenían una distribución de tamaño alrededor de 178,43 nm (89%) mientras que las partículas de $ZnFe_2O_4$ desnudas tenían un pico a 50,748 nm (75%); por otra parte; el híbrido $ZnFe_2O_4$-Au se encontró como aglomerados de nanopartículas de Au y ferrita con un pico a 164.182 nm (57%). En la Figura 5.4 se puede observar que los tamaños de partícula obtenidos fueron mayores que los observados en los análisis debido a la agregación durante la preparación de la muestra, ya que el agua se usó como dispersante (Gao *et al.*, 2010). Sin embargo, la distribución del tamaño estrecho da una buena idea de la fiabilidad del método de síntesis.

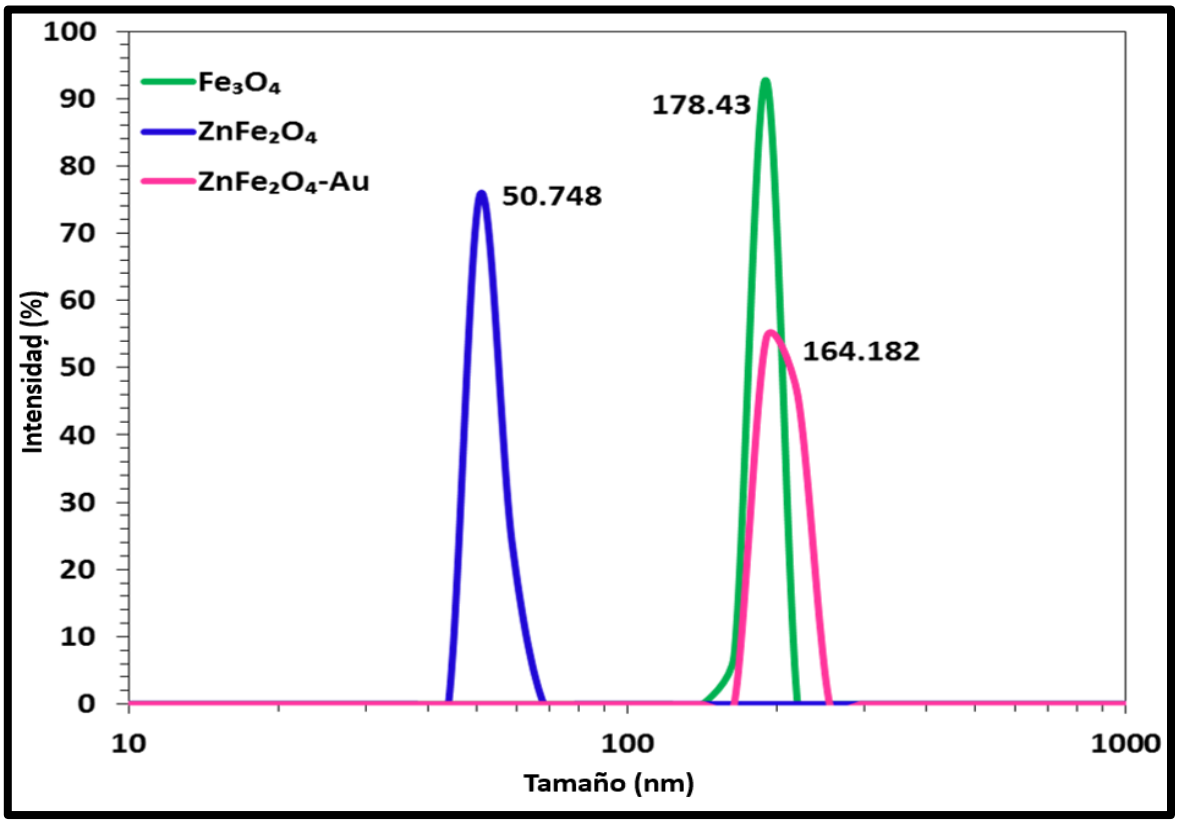

Figura 5.4 Análisis de distribución de tamaño empleando la técnica de DLS para nanopartículas.

5.2.4 Microscopia electrónica de transmisión (TEM)

La morfología y el tamaño de las muestras se estudiaron mediante un microscopio electrónico de transmisión (TEM) En las muestras analizadas se encontraron nanopartículas esféricas dispersas con un tamaño promedio de alrededor de 120 nm en el caso de Fe_3O_4 (Figura 5.5 a); mientras que para las partículas de ferrita de zinc, se obtuvieron partículas semiesféricas irregulares con diámetro alrededor de 60-80 nm (Figura 5.5 b). En todos los casos, las partículas se encuentran compuestas de granos pequeños con un diámetro inferior a 20 nm, lo cual está en buen acuerdo con los tamaños de granos XRD calculados. Para las nanopartículas de $ZnFe_2O_4$-Au híbridas, las nanopartículas de Au redondas se distribuyeron uniformemente sobre la superficie del óxido; el tamaño de las partículas de Au se encontró en tamaños de 10 a 15 nm (Figura 5.5 c). Para comprender el efecto de la ferrita en la nucleación y crecimiento de Au, se prepararon nanopartículas de Au libres usando un proceso de reducción en donde se observó que aunque las partículas de óxido actúan como centros de nucleación, su presencia evita el sobrecrecimiento mientras que en $HAuCl_4$, la misma cantidad de reductor cedido a nanopartículas más grandes con formas irregulares (Figura 5.5 d).

5.2.4.1 Espectroscopia empleando dispersión de energía de rayos X (EDS)

Todas las muestras muestran porcentajes de Fe y O cercanos al valor teórico esperado para la magnetita (O = 27.64% Elem., 57.15%; átomo Fe = 72.36%; Elem 42.85% átomo) (*CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 2003, Xu, 2007) y ferrita de zinc (O=26.54 % Elem., 57.15% átomo; Fe=14.32% Elem., 28.57% átomo; Zn=27.12% Elem., 14.28% átomo.)(Evdou *et al.*, 2016, Xu *et al.*, 2016). En la Tabla 5.1 se muestran los resultados obtenidos de la caracterización de diferentes materiales mediante EDS.

Tabla 5.1 Análisis de composición química EDS para nanopartículas de ferrita de hierro y zinc

Elemento	**Fe_3O_4**		**$ZnFe_2O_4$**		**$ZnFe_2O_4$-Au**	
	Peso %	Atómico%	Peso %	Atómico%	Peso %	Atómico%
O K	27.32	56.47	25.32	54.50	24.26	53.96
Si K	0.72	0.97	0.99	2.32	0.28	0.19
Fe K	71.96	42.57	48.54	29.94	51.60	32.89
Zn K	--	--	25.15	13.25	23.75	12.93
Au L	--	--	--	--	0.11	0.02
Total	100.00	99.99	100.00	100.00	100.00	99.99

La ausencia de compuestos orgánicos confirma la conversión efectiva de las sales de Fe y Zn en sus sales respectivas mediante dos reacciones que implican la formación de un aducto orgánico que contiene iones acetato (Ecuación 5.1) seguido de la liberación de carbono como CO_2 y gases CO (Ecuación 5.2) en tratamiento hidrotérmico.

$$Zn^{2+} + 2Fe^{2+} + 3C_2O_4^{2-} + 6H_2O \rightarrow ZnFe_2(C_2O_4)_3 \cdot 6H_2O \quad \textbf{(Ecuación 5.1)}$$

$$ZnFe_2(C_2O_4)_3 \cdot 6H_2O \rightarrow ZnFe_2O_4 + 2CO_2 + 4CO + 6H_2O \quad \textbf{(Ecuación 5.2)}$$

5.2.4.2 Microscopia electrónica de transmisión de alta resolución (HR-TEM)

Se observó que las nanopartículas de Au presentaban una alta cristalinidad en toda su superficie (Figura 5.6 a) y en formas redondas de menos de 20 nm de ancho. Los patrones de Transformación de Fourier revelaron una estructura cúbica fcc dispuesta a lo largo de 111 planos con un espaciamiento reticular d = 2,36 Å en tres ejes (Matassa *et al.*, 2016, Stoeva *et al.*, 2003). El material de $ZnFe_2O_4$ también mostró una naturaleza cristalina donde fue posible identificar sus planos principales con un retículo distante d1 = 5.0 Å (111) y d2 =

4.2 (020) (Guo *et al.*, 2013). Estos valores confirman la presencia de $ZnFe_2O_4$ espinela con alta cristalinidad que podría potenciar la actividad fotocatalítica en comparación con las ferritas amorfas debido a un mayor rendimiento cuántico (Yuan *et al.*, 2014, Tong *et al.*, 2013). La interacción entre las partículas de óxido y Au se analizaron más a fondo en donde fue posible observar que las nanopartículas de Au se encontraron en las proximidades de los planos (020) de la ferrita de zinc. Es interesante observar que en la mayoría de los casos, la interfaz de ferrita de zinc cede a la nucleación de Au con la cara preferencial (111), lo que sugiere un crecimiento epitaxial dirigido (Figura 5.6 c).

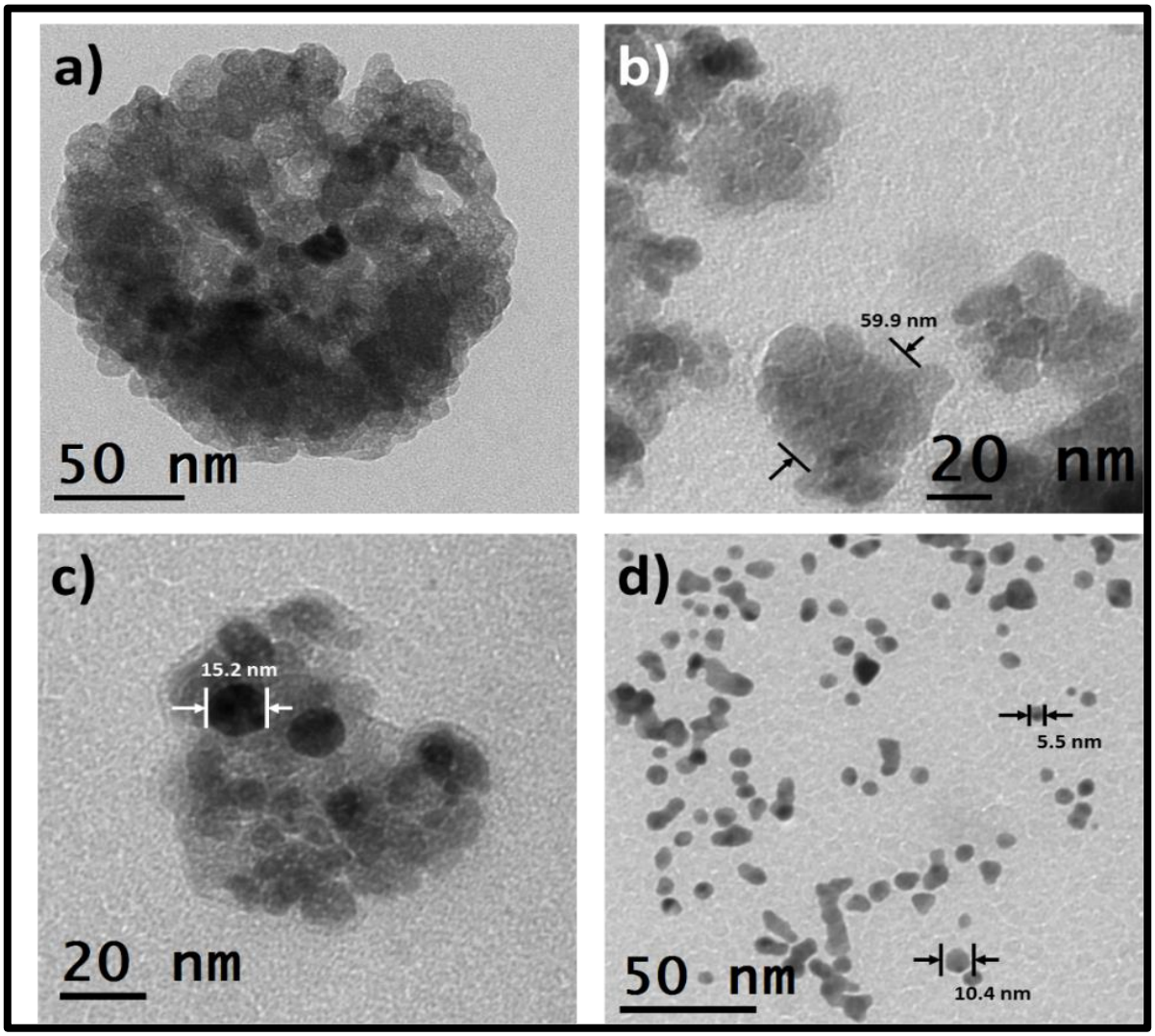

Figura 5.5 Análisis TEM de nanopartículas. a) Fe_3O_4; b) $ZnFe_2O_4$; c) $ZnFe_3O_4$-Au y d) Au.

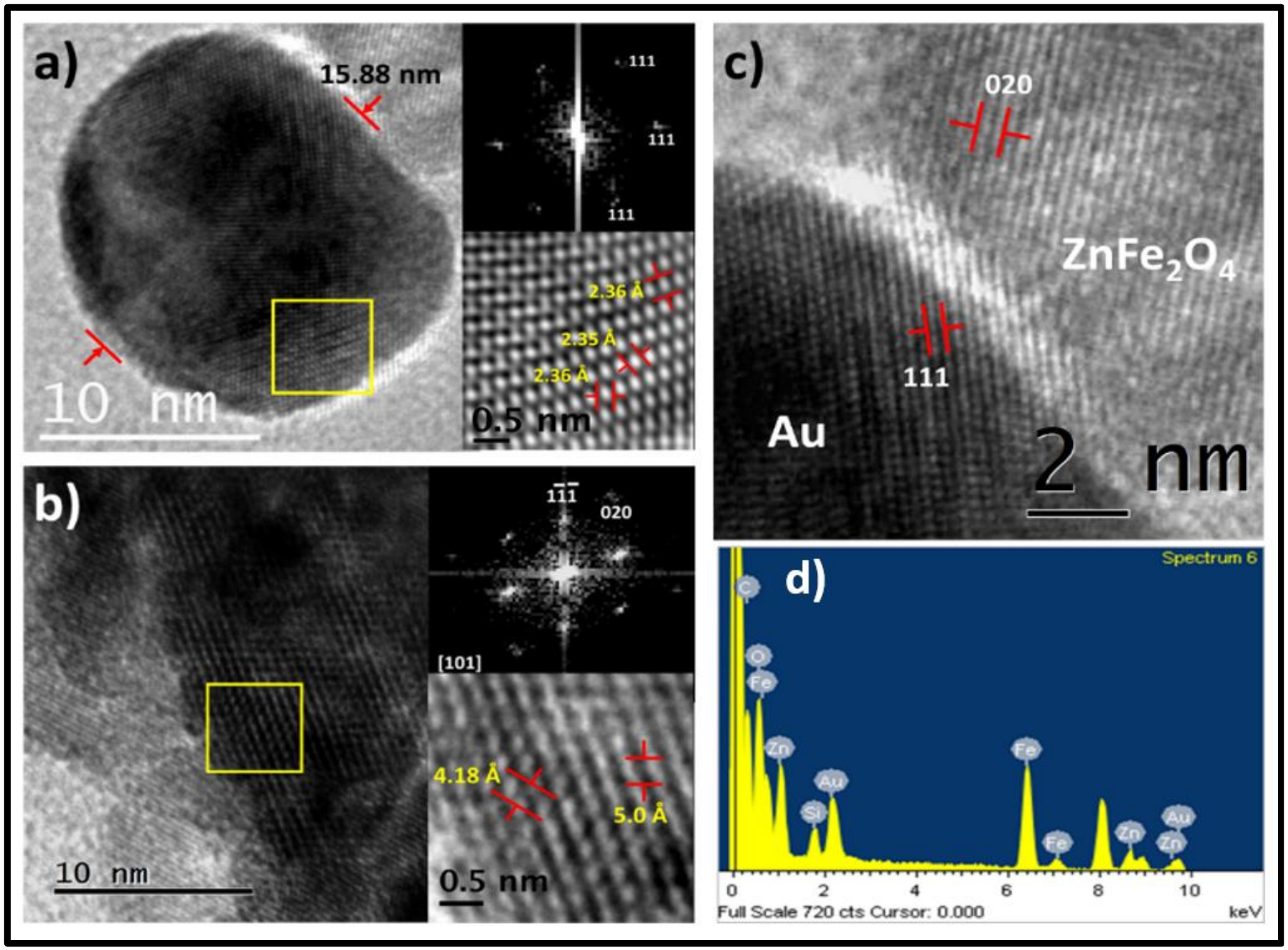

Figura 5.6 Estudios de HR-TEM de $ZnFe_2O_4$-Au: a) nanopartículas de Au con patrón de inserción de FFT e indexación; b) $ZnFe_2O_4$ con un patrón de inserción de FFT e indexación; c) interfaz Au-$ZnFe_2O_4$; d) composición química mediante espectros EDS.

5.3 Estudios de fotoactividad

Una de las principales características con respecto a la preparación de fotocatalizadores y su posterior aplicación es su comportamiento fotoquímico, ya que es deseable desarrollar materiales con un área de superficie elevada y la capacidad de absorber la luz visible. Con la finalidad de estudiar la actividad fotocatalítica de los materiales preparados, se suspendió cierta cantidad de producto en MeOH y se midió su absorbancia de 200 a 700 nm usando espectroscopía de reflectancia difusa (DRS). En la Figura 5.7 a) se muestra como todos los óxidos de hierro mostraron absorción de luz en la región UV debido a la transición de los materiales de Fe_2O_4. Para Fe_3O_4, se pudo observar una banda de absorción en la región UV con un máximo de 354 °. Por otro lado, el $ZnFe_2O_4$, mostró una absorción continua de 200 a 400 nm. En este caso, también se observó un pico en la región visible alrededor de 480 nm. Como es sabido, $ZnFe_2O_4$ muestra absorción de luz en la zona de interfaz visible (λ = 350-450 nm); por otro lado, la longitud de onda de absorción en $ZnFe_2O_4$-Au fue extensor hasta 550 nm, que se debe a la Resonancia de Plasmón de Superficie de electrones en nanopartículas de Au; con estos estudios se confirmó que la adición de nanopartículas

de Au en la superficie de ferrita de zinc produjo una absorción mejorada en la región visible que podría contribuir a una mayor actividad fotocatalítica. El enfoque de la trama de Tauc se usó para determinar la banda prohibida de los materiales y, por lo tanto, la actividad fotocatalítica usando la relación dada. La extrapolación del valor $(\alpha\ hv)^{1/2}$ a lo largo del eje X en su región lineal dio lugar a una banda prohibida indirecta que resultó ser de 3.99 eV para Fe_3O_4, mientras que para $ZnFe_2O_4$ el valor observado fue de 3.77 eV. Estos valores están de acuerdo con los valores informados previamente (Sutka *et al.*, 2013, Kumawat *et al.*, 2015). Sin embargo, en el caso de los materiales de $ZnFe_2O_4$-Au, se observó una reducción del intervalo de banda prohibida; este comportamiento se puede atribuir a las nanopartículas de Au presentes que actúan como eliminadores de electrones que aumentan la vida media de los excitones inducidos por fotones (Ayati *et al.*, 2014). Una de las tácticas más prometedoras para aumentar la vida útil del par e^-/ h^+ en fotocatalizadores fue la deposición de nanopartículas de metales nobles como Au, ya que los niveles de Fermi de estos metales tienen menor energía en comparación con la banda de conducción (Bc) de los

semiconductores más comunes. (Koirala *et al.*, 2015); por lo tanto, se crea una barrera Schottky en la interfaz que iguala los niveles de Fermi de ambos materiales (Bera *et al.*, 2016). Esta modificación permitirá la transferencia de electrones excitados de semiconductores B_C a nanopartículas metálicas mientras que h^+ permanecen en catalizadores B_V.

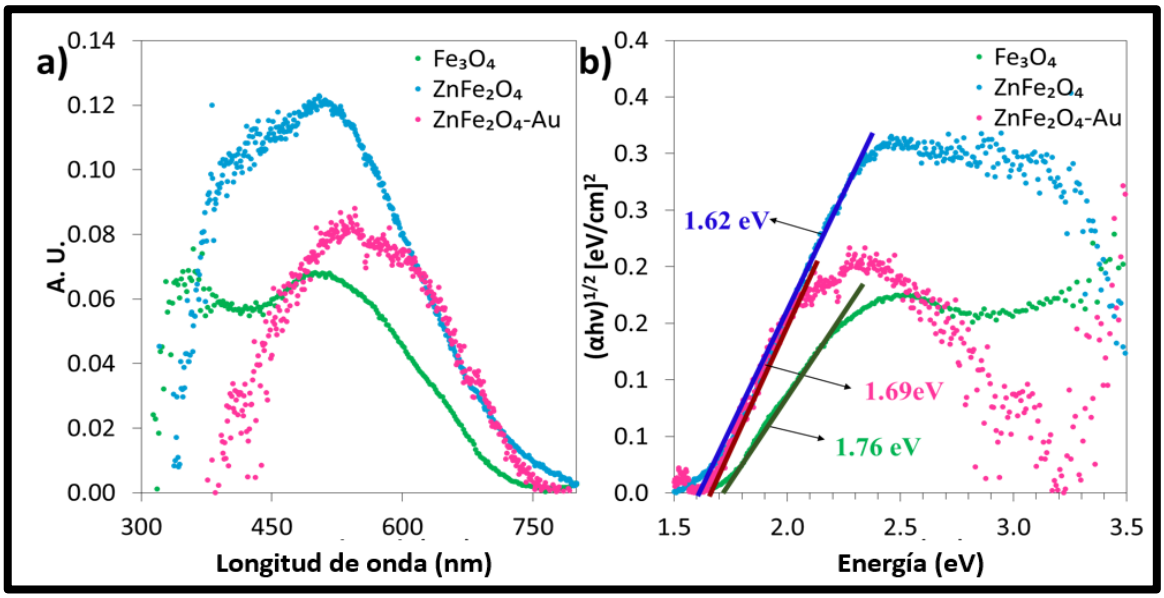

Figura 5.7 Estudios de la fotoactividad de los nanomateriales Fe_3O_4, $ZnFe_2O_4$ y $ZnFe_2O_4$-Au a través de espectros de absorción UV-Vis (a) y representación de Tauc para la determinación de la banda prohibida de catalizadores preparados (b).

La fotoactividad de los materiales se probó bajo en luz visible para la oxidación del compuesto Rojo Congo de la siguiente manera:

Rojo Congo $\xrightarrow{\text{Luz visible / } ZnFe_2O_4}$ Eficiencia de oxidación

5.4 Cinética de oxidación de Rojo Congo bajo luz visible

La cinética de oxidación del Rojo Congo (0.5 y 0.1 mM) se estudió en etanol / agua (25:75) a diferentes pH (2.5 y 3.5) en presencia de $ZnFe_2O_4$-Au bajo luz visible. Se monitorizaron

los cambios de absorbancia correspondientes a Rojo Congo (500 nm). La variación de la concentración de sustrato, -Ln [Rojo Congo] contra el tiempo. Se obtuvo una línea recta, lo que sugiere que la reacción es de pseudo primer orden. En la Figura 5.8 se muestra como la pendiente, es decir, la constante de velocidad de reacción (k), es directamente proporcional a la concentración de colorante Rojo Congo; por lo tanto, la interacción de ˙OH en la oxidación del colorante sigue un mecanismo Langmuir-Household (Tobaldi *et al.*, 2013).

$$-kt = l\ln\left(\frac{C}{C_0}\right) \qquad \textbf{(Ecuación 5.3)}$$

Donde:

k = Constante de velocidad de reacción

t = Tiempo (min)

ln = Logaritmo de la concentración de colroante Rojo Congo

C y Co = concentraciones de sustrato de Rojo Congo en un tiempo establecido y un tiempo inicial respectivamente.

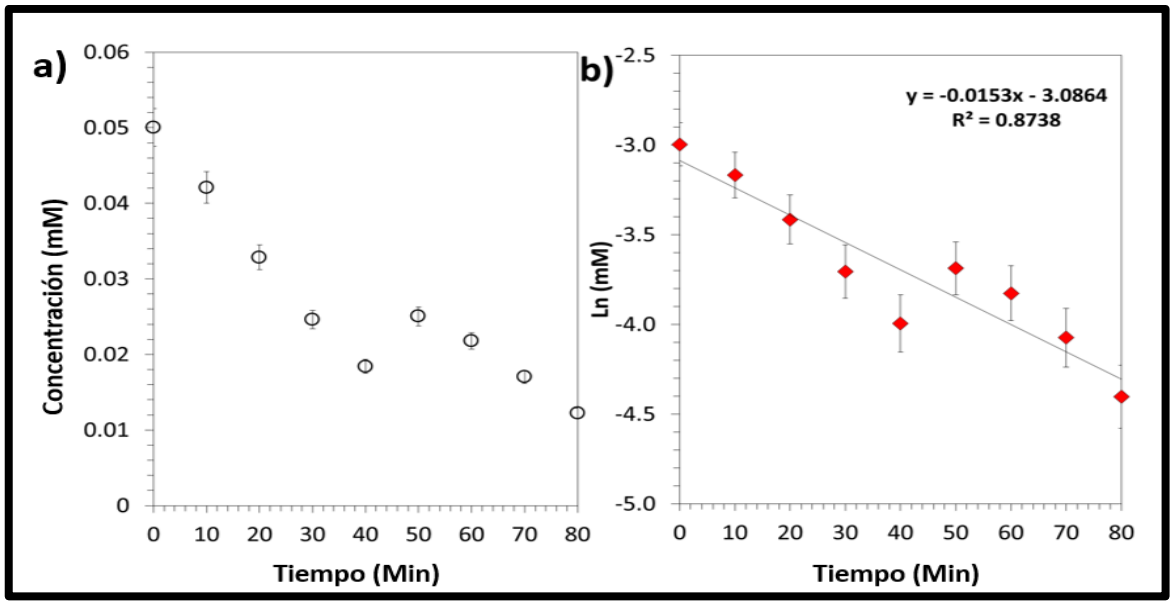

Figura 5.8 Oxidación de colorante Rojo Congo bajo luz visible en presencia de $ZnFe_2O_4$-Au.

En la Tabla 5.2 se observan las velocidades de reacción de los diferentes catalizadores para la oxidación del colorante en donde las concentraciones de Rojo Congo fueron de 1.0 mM, catalizador 1.0 mg/mL y a un pH = 2.5 en un medio de disolución (MeOH:H_2O= 25:75).

Tabla 5.2 Velocidad de reacción para la oxidación de Rojo Congo bajo luz visible.

Catalizador	k (mmol*L ^{1*}min^{-1})
Fe_3O_4 NP	0.061±0.004
$ZnFe_2O_4$ NP	0.057±0.006
$ZnFe_2O_4$-Au NP	0.294±0.003

La tasa de degradación del Rojo Congo bajo luz visible se logró cuando se utilizó $ZnFe_2O_4$-Au como catalizador, lo que demuestra que las nanopartículas de Au depositadas en la superficie de $ZnFe_2O_4$ pueden inyectar electrones eficazmente en la banda de conducción para formar estados adicionales que han sido creados por los materiales dopados, lo que conduce a la formación de una hetero-unión, los radicales •OH se forman eficientemente desde la superficie de los catalizadores, y la vida media del excitón (e^- / $h^{+)}$ aumentó. Como resultado, se observó un aumento de la velocidad de reacción (Choi *et al.*, 1994). Una propuesta de degradación del colorante Rojo Congo se muestra en la Figura 5.9.

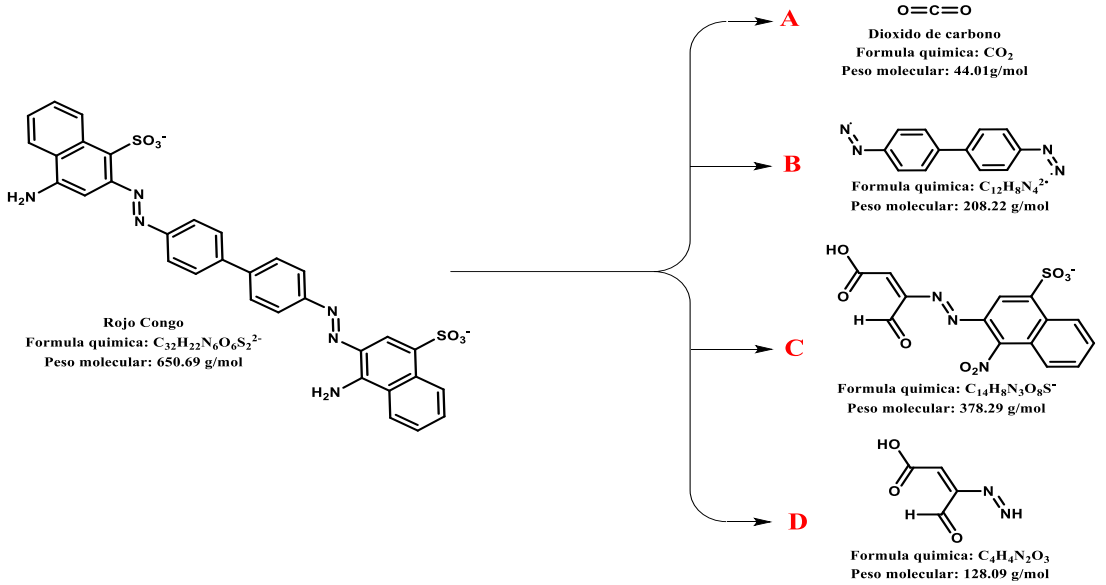

Figura 5.9 Propuesta de formación de productos a partir de la oxidación de Rojo Congo.

Los resultados obtenidos de la degradación (porcentaje de remoción) de Rojo Congo están dados por el promedio de tres experimentos y el valor reportado corresponde al promedio obtenido. En la Figura 5.10 se muestras los gráficos con porcentajes de remoción de los diferentes tipos de tratamiento utilizados.

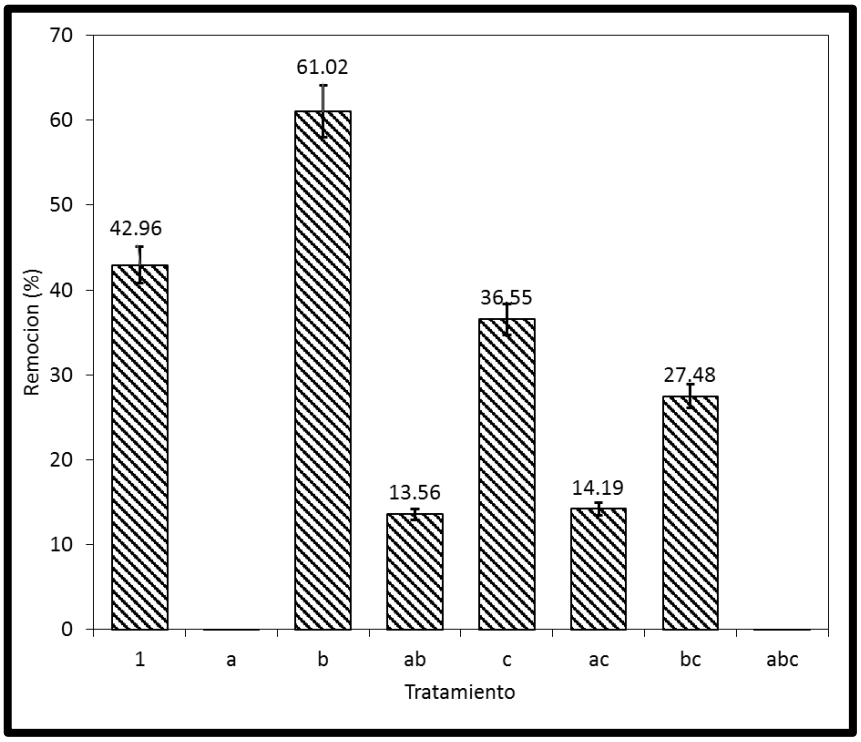

Figura 5.10 Remoción de Rojo Congo por $ZnFe_2O_4$ -Au bajo diferentes tratamientos del diseño de experimentos 2^3 factorial.

Tabla 5.3 Efectos y contrastes de cada uno de los tratamientos estudiados en la degradación de Rojo Congo por $ZnFe_2O_4$/Au

Variable	Efecto	Contraste
a	-4.03	-8.07
b	50.60	101
ab	11.11	22.2
c	29.94	59.9
ac	11.63	23.3
bc	22.51	45
abc	-0.13	-0.27

El efecto individual de los factores estudiados fue determinado a través de los cambios en la concentración del contaminante utilizando un análisis de varianza (ANOVA) de un grupo de pruebas a escala laboratorio mostrado en la Tabla 5.4.

Tabla 5.4 Análisis de varianza (ANOVA) para la oxidación de Rojo Congo en presencia de $ZnFe_2O_4$/Au y luz visible.

Tratamiento	G. L.	Efecto	Suma de cuadrados	Media de cuadrados	Relación F	Valor P
a	1	-4.03	20.1	19.74	2.01	0.50
b	1	50.6	3174.8	3111.35	317.48	0.00
ab	1	11.11	153.1	149.99	15.31	0.07
c	1	29.94	1111.5	1089.31	111.15	0.01
ac	1	11.63	167.7	164.36	16.77	0.06
bc	1	22.51	628.3	615.74	62.83	0.02
abc	1	-0.13	0.0	0.02	0.00	0.19
Error	8		83.21			

Se puede observar que dentro de los tratamientos utilizados, el tratamiento “b“ fue el que obtuvo un mayor porcentaje de remoción del colorante. Como resultado se obtuvo que las condiciones óptimas para la degradación, son las mostradas en la Tabla 5.5.

Tabla 5.5 Condiciones optimizadas para la degradación de Rojo Congo por catalizador $ZnFe_2O_4$/Au bajo luz visible.

Tratamiento	pH	Catalizador (mg/L)	Colorante (mmol/L)
B	2.5	1.0	0.07

CAPÍTULO 6

CONCLUSIONES

De acuerdo a los objetivos y en base a los resultados se acepta la hipótesis planteada; si se sintetizan nanopartículas de $ZnFe_2O_4$ modificada con Au, se tendrá un fotocatalizador con bandas de valencia que permitirán utilizar luz visible para degradar compuestos azo presentes en soluciones sintéticas que simulan aguas residuales.

Con respecto a la revisión de artículos realizado, se encontró que los fotocatalizadores basados en óxido de hierro se encuentran limitados y aunque existen diferentes tipos de materiales utilizados en procesos de oxidación avanzada, la mayoría de las investigaciones hacen uso de lámparas ultravioleta y mayor cantidad de reactivos, para la degradación de contaminantes por lo que es de suma importancia encontrar un material económico y fácil de crear.

Posteriormente se sintetizaron nanopartículas de Fe_3O_4 y $ZnF_{e2}O_4$ mediante métodos hidrotérmicos. Éstas últimas fueron modificadas con nanopartículas de Au.

Los materiales sintetizados y modificados fueron caracterizados detalladamente mediante métodos analíticos, y se obtuvo que material coincide con los patrones estándar mediante un difractograma; el tamaño de las nanopartículas tuvo un aproximado de 120 nm para Fe_3O_4; de 60 nm para $ZnFe_2O_4$ y 80 nm para $ZnFe_2O_4$- Au y se compró que su composición química fuese la correcta mediante un análisis EDS en el que se muestra la presencia de Fe, O, Zn y Au.

Así mismo, se determinó la fotoactividad del material $ZnFe_2O_4$-Au mediante espectros de reflectancia difusa, observando una banda visible de aproximadamente 550 nm debido al efecto de resonancia de plasma superficial. Esto muestra que las nanopartículas de $ZnFe_2O_4$-Au pueden absorber luz visible para la excitación del electrón de banda de valencia (Bv) a la banda de conducción (Bc). Esta excitación de luz visible generó un orificio positivo en Bv y un electrón en Bc, que son esenciales para la formación de radicales a fin de degradar la contaminación.

Los experimentos del diseño estadístico 2^k factorial se llevaron a cabo considerando tres variables de respuesta; pH, concentración de colorante Rojo Congo y concentración de catalizador $ZnFe_2O_4$-Au. La cinética de oxidación del colorante Rojo Congo siguió una cinética de primer orden.

Para finalizar, la condición optimizada fue la de mayor cantidad de catalizador modificado con Au y la menor concentración de colorante Rojo Congo con un pH ácido para obtener una degradación de 60%. Las nanopartículas de $ZnFe_2O_4$-Au se emplearon para la degradación del colorante Rojo Congo bajo luz visible midiendo la concentración del colorante mediante el uso de un UV-Vis, mostrando que el fotocatalizador logra oxidar eficientemente.

REFERENCIAS

Akpan, U. G. and B. H. Hameed (2009). "Parameters affecting the photocatalytic degradation of dyes using TiO_2-based photocatalysts: A review." *Journal of Hazardous Materials*. 170(2-3): 520-529.

Alinsafi, A., F. Evenou, E. M. Abdulkarim, M. N. Pons, O. Zahraa, A. Benhammou, A. Yaacoubi and A. Nejmeddine (2007). "Treatment of textile industry wastewater by supported photocatalysis." *Dyes and Pigments*. 74(2): 439-445.

Alivisatos, A. P. (1996). "Semiconductor clusters, nanocrystals, and quantum dots." *Science*. 271(5251): 933-937.

Amin, M. N., A. I. Mustafa, M. I. Khalil, M. Rahman and I. Nahid (2012). "Adsorption of phenol onto rice straw biowaste for water purification." *Clean Technologies and Environmental Policy*. 14(5): 837-844.

Ayati, A., A. Ahmadpour, F. F. Bamoharram, B. Tanhaei, M. Mänttäri and M. Sillanpää (2014). "A review on catalytic applications of Au/TiO_2 nanoparticles in the removal of water pollutant." *Chemosphere*. 107(0): 163-174.

Bafana, A., S. S. Devi and T. Chakrabarti (2011). "Azo dyes: past, present and the future." *Environmental Reviews*. 19(NA): 350-371.

Baskaralingam, P., M. Pulikesi, D. Elango, V. Ramamurthi and S. Sivanesan (2006). "Adsorption of acid dye onto organobentonite." *Journal of Hazardous Materials*. 128(2): 138-144.

Bera, S., J. E. Lee, S. B. Rawal and W. I. Lee (2016). "Size-dependent plasmonic effects of Au and $Au@SiO_2$ nanoparticles in photocatalytic CO_2 conversion reaction of Pt/TiO_2." *Applied Catalysis B: Environmental*. 199: 55-63.

Blanco, J., S. Malato, C. Estrada, E. Bandala, S. Gelover and T. Leal (2017). *Purificación de aguas por fotocatálisis heterogénea: estado del arte*.

Boumaza, S., A. Boudjemaa, A. Bouguelia, R. Bouarab and M. Trari (2010). "Visible light induced hydrogen evolution on new hetero-system $ZnFe2O_4/SrTiO_3$." *Applied Energy*. 87(7): 2230-2236.

Casbeer, E., V. K. Sharma and X.-Z. Li (2012). "Synthesis and photocatalytic activity of ferrites under visible light: A review." *Separation and Purification Technology*. 87(Supplement C): 1-14.

CONAGUA (2016). "Estadísticas del agua en México." Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales:275.

Couto, S. R. (2009). "Dye removal by immobilised fungi." *Biotechnology advances*. 27(3): 227-235.

Lide, D. R. (2003). "CRC Handbook of Chemistry and Physics. CRC Press Inc. 4-132.

Chen, C. C., W. H. Ma and J. C. Zhao (2010). "Semiconductor-mediated photodegradation of pollutants under visible-light irradiation." *Chemical Society Reviews*. 39(11): 4206-4219.

Cheng, P., W. Li, T. Zhou, Y. Jin and M. Gu (2004). "Physical and photocatalytic properties of zinc ferrite doped titania under visible light irradiation." *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 168(1): 97-101.

Chequer, F. M. D., D. J. Dorta and D. P. de Oliveira (2011). Azo dyes and their metabolites: does the discharge of the azo dye into water bodies represent human and ecological risks? *Advances in treating textile effluent*, InTech.

Choi, W. Y., A. Termin and M. R. Hoffmann (1994). "The role of metal-ion dopants in quantum-sized tio2 - correlation between photoreactivity and charge-carrier recombination dynamics." *Journal of Physical Chemistry*. 98(51): 13669-13679.

Chung, K.-T., T. J. Hughes and L. D. Claxton (2000). "Comparison of the mutagenic specificity induced by four nitro-group-containing aromatic amines in Salmonella typhimurium his genes." *Mutation Research/Genetic Toxicology and Environmental Mutagenesis*. 465(1): 165-171.

De Aragão Umbuzeiro, G., H. Freeman, S. H. Warren, F. Kummrow and L. D. Claxton (2005). "Mutagenicity evaluation of the commercial product CI Disperse Blue 291 using different protocols of the Salmonella assay." *Food and Chemical Toxicology*. 43(1): 49-56.

Delgado Ramos, G. C. (2007). "Incertidumbres de la nanotecnología: riesgos ambientales y salud." *Ingeniería de Recursos Naturales y del Ambiente.*(6): 47-61.

Deraz, N. M. and A. Alarifi (2012). "Synthesis and Physicochemical Properties of Nanomagnetic Zinc Ferrite System." *International Journal of Electrochemical Science*. 7: 3798-3808.

Devi, L., S. Kumar and K. Reddy (2009). Photo fenton like process $Fe^{3+}/(NH_4)_2S_2O_8$/UV for the degradation of Di azo dye Congo Red using low iron concentration. *Open Chemistry*. 7: 468.

Dolatto, R. G., I. Messerschmidt, B. F. Pereira, C. A. P. Silveira and G. Abate (2012). "Determination of Phenol and o-Cresol in Soil Extracts by Flow Injection Analysis with Spectrophotometric Detection." *Journal of the Brazilian Chemical Society*. 23(5): 970-976.

Dom, R., R. Subasri, K. Radha and P. H. Borse (2011). "Synthesis of solar active nanocrystalline ferrite, MFe_2O_4 (M: Ca, Zn, Mg) photocatalyst by microwave irradiation." *Solid State Communications*. 151(6): 470-473.

Esplugas, S., J. Gimenez, S. Contreras, E. Pascual and M. Rodriguez (2002). "Comparison of different advanced oxidation processes for phenol degradation." *Water Research*. 36(4): 1034-1042.

Evdou, A., V. Zaspalis and L. Nalbandian (2016). "Ferrites as redox catalysts for chemical looping processes." *Fuel*. 165: 367-378.

Ferraz, E. R. A., G. A. Umbuzeiro, G. de-Almeida, A. Caloto-Oliveira, F. M. D. Chequer, M. V. B. Zanoni, D. J. Dorta and D. P. Oliveira (2011). "Differential Toxicity of Disperse Red 1 and Disperse Red 13 in the Ames Test, HepG2 Cytotoxicity Assay, and Daphnia Acute Toxicity Test." *Environmental Toxicology*. 26(5): 489-497.

Forgacs, E., T. Cserháti and G. Oros (2004). "Removal of synthetic dyes from wastewaters: a review." *Environment International*. 30(7): 953-971.

Forss, J. and U. Welander (2011). "Biodegradation of azo and anthraquinone dyes in continuous systems." *International Biodeterioration and Biodegradation*. 65(1): 227-237.

Gao, G., H. Heo, J. Lee and D. Lee (2010). "An acidic pH-triggered polymeric micelle for dual-modality MR and optical imaging." *Journal of Materials Chemistry*. 20(26): 5454-5461.

Garcés Giraldo, L. F., M. L. Hernández Ángel, G. A. Peñuela Mesa, A. Rodríguez Restrepo and J. A. Salazar Palacio (2005). "Degradación de aguas residuales de la industria textil por medio de fotocatálisis." *Revista Lasallista de Investigación*. 2(1): 15-18.

Gharbani, P., S. M. Tabatabaii and A. Mehrizad (2008). "Removal of Congo Red from textile wastewater by ozonation." *International Journal of Environmental Science and Technology*. 5(4): 495-500.

Girotti, R., A. Romerosa, S. Mañas, M. Serrano-Ruiz and R. Perutz (2011). "Photo-aquation of cis-$[RuCl_2(mPTA)_4](CF_3SO_3)_4$ in water (mPTA= N-methyl-1, 3, 5-triaza-7-phosphaadamantane)." *Dalton Transactions*. 40(4): 828-836.

Girotti, R., A. Romerosa, S. Mañas, M. Serrano-Ruiz and R. N. Perutz (2009). "Visible-Light Photoisomerization and Photoaquation of trans-[Ru(1,3,5-triaza-7-phosphaadamantane)$_4Cl_2$] in Organic Solvent and Water." *Inorganic Chemistry*. 48(8): 3692-3698.

Gogate, P. R. and A. B. Pandit (2004). "A review of imperative technologies for wastewater treatment I: oxidation technologies at ambient conditions." *Advances in Environmental Research*. 8(3): 501-551.

Golka, K., S. Kopps and Z. W. Myslak (2004). "Carcinogenicity of azo colorants: influence of solubility and bioavailability." *Toxicology Letters*. 151(1): 203-210.

Goncharuk, V. V. (2014). Role of Water in Human Life. *Drinking Water: Physics, Chemistry and Biology*. Cham, Springer International Publishing: 1-16.

Guo, X., H. Zhu, M. Si, C. Jiang, D. Xue and Q. Li (2013). "Tuning the composition of Zn-Fe-O nanotube arrays: from zinc ferrite $ZnFe_2O_4$ to hematite α-Fe_2O_3." *CrystEngComm*. 15(41): 8306-8313.

Hao, O. J., H. Kim and P.-C. Chiang (2000). "Decolorization of Wastewater." *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*. 30(4): 449-505.

Hoet, P. H. M., I. Brüske-Hohlfeld and O. V. Salata (2004). "Nanoparticles – known and unknown health risks." *Journal of Nanobiotechnology*. 2: 12-12.

Holkar, C. R., A. J. Jadhav, D. V. Pinjari, N. M. Mahamuni and A. B. Pandit (2016). "A critical review on textile wastewater treatments: Possible approaches." *Journal of Environmental Management*. 182(Supplement C): 351-366.

Hu, Z., H. Chen, F. Ji and S. Yuan (2010). "Removal of Congo Red from aqueous solution by cattail root." *Journal of Hazardous Materials*. 173(1): 292-297.

Huerta, A. C. A. (2015). "Aplicación de nanomateriales de TiO_2 modificado con magnetita y dopado con Au o Ag para la oxidación fotoquímica de contaminantes aromáticos." Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México. Doctorado: 220.

Iqubal, M. A., R. Sharma and Kamaluddin (2015). "Studies on interaction of ribonucleotides with zinc ferrite nanoparticles using spectroscopic and microscopic techniques." *Karbala International Journal of Modern Science*. 1(1): 49-59.

Jadhav, S., P. Hankare, R. Patil and R. Sasikala (2011). "Effect of sintering on photocatalytic degradation of methyl orange using zinc ferrite." *Materials letters*. 65(2): 371-373.

Jiang, L., Y. Wang and C. Feng (2012). "Application of Photocatalytic Technology in Environmental Safety." *Procedia Engineering*. 45(Supplement C): 993-997.

Khadhraoui, M., H. Trabelsi, M. Ksibi, S. Bouguerra and B. Elleuch (2009). "Discoloration and detoxicification of a Congo Red dye solution by means of ozone treatment for a possible water reuse." *Journal of Hazardous Materials*. 161(2): 974-981.

Kharisov, B., H. V. Rasika Dias and O. Kharissova (2014). "Mini-review: Ferrite nanoparticles in the catalysis." *Arabian Journal of Chemistry*.

Koirala, A. R., S. Docao, S. B. Lee and K. B. Yoon (2015). "Fate of methanol under one-pot artificial photosynthesis condition with metal-loaded TiO_2 as photocatalysts." *Catalysis Today*. 243: 235-250.

Kumawat, L. K., N. Mergu, A. K. Singh and V. K. Gupta (2015). "A novel optical sensor for copper ions based on phthalocyanine tetrasulfonic acid." *Sensors and Actuators B-Chemical*. 212: 389-394.

Kusic, H., D. Juretic, N. Koprivanac, V. Marin and A. L. Božić (2011). "Photooxidation processes for an azo dye in aqueous media: Modeling of degradation kinetic and ecological parameters evaluation." *Journal of Hazardous Materials*. 185(2): 1558-1568.

Li, S., Y.- H. Lin, B.- P. Zhang, C.- W. Nan and Y. Wang (2009). "Photocatalytic and magnetic behaviors observed in nanostructured $BiFeO_3$ particles. " *Applied Physics*. 105 (5).

Li, X., Y. Hou, Q. Zhao and L. Wang (2011). "A general, one-step and template-free synthesis of sphere-like zinc ferrite nanostructures with enhanced photocatalytic activity for dye degradation." *Journal of Colloid and Interface Science*. 358(1): 102-108.

Liu, W., W. Zhong and Y. W. Du (2008). "Magnetic Nanoparticles with Core/Shell Structures." *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*. 8(6): 2781-2792.

Liu, Z., Z.-G. Zhao and M. Miyauchi (2009). "Efficient Visible Light Active $CaFe_2O_4/WO_3$ Based Composite Photocatalysts: Effect of Interfacial Modification." *The Journal of Physical Chemistry C*. 113(39): 17132-17137.

Lu, Z. N., H. Chen, Y. Hao, J. Wang, X. Song and T. M. Mok (2017). "The dynamic relationship between environmental pollution, economic development and public health: Evidence from China." *Journal of Cleaner Production*. 166(Supplement C): 134-147.

Mahmoodi, N. M., M. Arami, N. Y. Limaee and N. S. Tabrizi (2006). "Kinetics of heterogeneous photocatalytic degradation of reactive dyes in an immobilized TiO_2 photocatalytic reactor." *Journal of Colloid and Interface Science*. 295(1): 159-164.

Mahmoudi, M., A. Simchi and M. Imani (2009). "Cytotoxicity of Uncoated and Polyvinyl Alcohol Coated Superparamagnetic Iron Oxide Nanoparticles." *The Journal of Physical Chemistry C*. 113(22): 9573-9580.

Maiti, S., S. Purakayastha and B. Ghosh (2007). "Production of low-cost carbon adsorbents from agricultural wastes and their impact on dye adsorption." *Chemical Engineering Communications*. 195(4): 386-403.

Manahan, S. E. (2006). "Introducción a la química ambiental ", Reverté.

Matassa, R., S. Orlanducci, G. Reina, M. C. Cassani, D. Passeri, M. L. Terranova and M. Rossi (2016). "Structural and morphological peculiarities of hybrid Au/nanodiamond engineered nanostructures." *Natureresearch*.6.

Mohallem, N., J. Batista Silva, G. Nascimento and V. L Guimarães (2012). "Study of Multifunctional Nanocomposites Formed by Cobalt Ferrite Dispersed in a Silica Matrix Prepared by Sol-Gel Process."

Montgomery, D. C. and G. C. Runger (2010). "Applied statistics and probability for engineers," *John Wiley and Sons*.

Muthukumar, M., D. Sargunamani, N. Selvakumar and J. Venkata Rao (2004). "Optimisation of ozone treatment for colour and COD removal of acid dye effluent using central composite design experiment." *Dyes and Pigments*. 63(2): 127-134.

Okafor, N. (2011). Nature, Properties, and Distribution of Water. *Environmental Microbiology of Aquatic and Waste Systems*. Dordrecht, Springer Netherlands: 3-13.

Oliveira, G. A. R., E. R. A. Ferraz, F. M. D. Chequer, M. D. Grando, J. P. F. Angeli, M. S. Tsuboy, J. C. Marcarini, M. S. Mantovani, M. E. Osugi, T. M. Lizier, M. V. B. Zanoni and D. P. Oliveira (2010). "Chlorination treatment of aqueous samples reduces, but does not eliminate, the mutagenic effect of the azo dyes Disperse Red 1, Disperse Red 13 and Disperse Orange 1." *Mutation Research/Genetic Toxicology and Environmental Mutagenesis* 703(2): 200-208.

Paterlini, W. C. and R. F. P. Nogueira (2005). "Multivariate analysis of photo-Fenton degradation of the herbicides tebuthiuron, diuron and 2,4-D." *Chemosphere*. 58(8): 1107-1116.

Perkowski, J., S. Bzdon, A. Bulska and W. K. Jozwiak (2006). "Decomposition of detergents present in car-wash sewage by titania photo-assisted oxidation." *Pol. J. Environ. Stud.*. 15(3): 457-465.

Pielesz, A. (1999). "The process of the reduction of azo dyes used in dyeing textiles on the basis of infrared spectroscopy analysis." *Journal of Molecular Structure*. 511-512: 337-344.

Pielesz, A., I. Baranowska, A. Rybak and A. Włochowicz (2002). "Detection and Determination of Aromatic Amines as Products of Reductive Splitting from Selected Azo Dyes." *Ecotoxicology and Environmental Safety*. 53(1): 42-47.

Pleßow, A. (2007). "Organic pollutants in the water cycle properties, occurrence, analysis and environmental relevance of polar compounds Herausgeber: Thorsten Reemtsma und Martin Jekel." *Umweltwissenschaften und Schadstoff-Forschung*. 19(2): 135-135.

Polshettiwar, V., R. Luque, A. Fihri, H. Zhu, M. Bouhrara and J.-M. Basset (2011). "Magnetically Recoverable Nanocatalysts." *Chemical Reviews*. 111(5): 3036-3075.

Przystaś, W., E. Zabłocka-Godlewska and E. Grabińska-Sota (2012). "Biological Removal of Azo and Triphenylmethane Dyes and Toxicity of Process By-Products." *Water, Air and Soil Pollution*. 223(4): 1581-1592.

Rauf, M., S. Bukallah, A. Hamadi, A. Sulaiman and F. Hammadi (2007). "The effect of operational parameters on the photoinduced decoloration of dyes using a hybrid catalyst V_2O_5/TiO_2." *Chemical Engineering Journal*. 129(1-3): 167-172.

Rauf, M. A. and S. S. Ashraf (2009). "Fundamental principles and application of heterogeneous photocatalytic degradation of dyes in solution." *Chemical Engineering Journal*. 151(1): 10-18.

Robinson, T., G. McMullan, R. Marchant and P. Nigam (2001). "Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative." *Bioresource Technology*. 77(3): 247-255.

Sakkas, V. A., M. A. Islam, C. Stalikas and T. A. Albanis (2010). "Photocatalytic degradation using design of experiments: A review and example of the Congo Red degradation." *Journal of Hazardous Materials*. 175(1): 33-44.

Schwarzenbach, R. P., T. Egli, T. B. Hofstetter, U. v. Gunten and B. Wehrli (2010). "Global Water Pollution and Human Health." *Annual Review of Environment and Resources*. 35(1): 109-136.

SEMARNAT (1996). "NOM-001." Limites maximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales en aguas y bienes nacionales.

Shaul, G. M., T. J. Holdsworth, C. R. Dempsey and K. A. Dostal (1991). "Fate of water soluble azo dyes in the activated sludge process." *Chemosphere*. 22(1): 107-119.

Shaw, D. J. and B. Costello (1993). "Introduction to colloid and surface chemistry (4th edition): Butterworth-Heinemann, Oxford, 1991, ISBN 0 7506 1182 0, 306 pp, £14.95." *Tribology International*. 26(3): 222.

Shen, Y., L. Wang, Y. Wu, X. Li, Q. Zhao, Y. Hou and W. Teng (2015). "Facile solvothermal synthesis of MnFe2O4 hollow nanospheres and their photocatalytic degradation of benzene investigated by in situ FTIR." *Catalysis Communications*. 68(Supplement C): 11-14.

Shore, J. (1996). "Advances in direct dyes." *Indian Journal of Fibre and Textile Research*. 21(1): 1-29.

Stoeva, S. I., B. L. V. Prasad, S. Uma, P. K. Stoimenov, V. Zaikovski, C. M. Sorensen and K. J. Klabunde (2003). "Face-Centered Cubic and Hexagonal Closed-Packed Nanocrystal Superlattices of Gold Nanoparticles Prepared by Different Methods." *The Journal of Physical Chemistry B*. 107(30): 7441-7448.

Subramanian, V., E. E. Wolf and P. V. Kamat (2004). "Catalysis with TiO_2/Gold Nanocomposites. Effect of Metal Particle Size on the Fermi Level Equilibration." *Journal of the American Chemical Society*. 126(15): 4943-4950.

Sutka, A., J. Zavickis, G. Mezinskis, D. Jakovlevs and J. Barloti (2013). "Ethanol monitoring by ZnFe2O4 thin film obtained by spray pyrolysis." *Sensors and Actuators B: Chemical*. 176: 330-334.

Tanaka, K., K. Padermpole and T. Hisanaga (2000). "Photocatalytic degradation of commercial azo dyes." *Water Research*. 34(1): 327-333.

Tang, S. C. N. and I. M. C. Lo (2013). "Magnetic nanoparticles: Essential factors for sustainable environmental applications." *Water Research*. 47(8): 2613-2632.

Tobaldi, D. M., A. S. Skapin, R. C. Pullar, M. P. Seabra and J. A. Labrincha (2013). "Titanium dioxide modified with transition metals and rare earth elements: Phase composition, optical properties, and photocatalytic activity." *Ceramics International*. 39(3): 2619-2629.

Tong, G., F. Du, W. Wu, R. Wu, F. Liu and Y. Liang (2013). "Enhanced reactive oxygen species (ROS) yields and antibacterial activity of spongy ZnO/$ZnFe_2O_4$ hybrid micro-hexahedra selectively synthesized through a versatile glucose-engineered co-precipitation/annealing process." *Journal of Materials Chemistry B*. 1(20): 2647-2657.

Tong, G., Y. Liu, T. Wu, Y. Ye and C. Tong (2015). "High-quality elliptical iron glycolate nanosheets: selective synthesis and chemical conversion into Fe_xO_y nanorings, porous nanosheets, and nanochains with enhanced visible-light photocatalytic activity." *Nanoscale*. 7 (39): 16493-16503.

Tran, H. V., L. D. Tran and T. N. Nguyen (2010). "Preparation of chitosan/magnetite composite beads and their application for removal of Pb(II) and Ni(II) from aqueous solution." *Materials Science and Engineering: C*. 30(2): 304-310.

Valenzuela, M. A., P. Bosch, J. Jiménez-Becerrill, O. Quiroz and A. I. Páez (2002). "Preparation, characterization and photocatalytic activity of ZnO, Fe_2O_3 and $ZnFe_2O_4$." *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 148(1): 177-182.

Ventura-Camargo, B. and M. Marin-Morales (2013). "Azo Dyes: Characterization and Toxicity – A Review." *Textiles and Light Industrial Science and Technology*. *2*(3).

Wang, Z. W., S. K. Saxena, V. Pischedda, H. P. Liermann and C. S. Zha (2001). "X-ray diffraction study on pressure-induced phase transformations in nanocrystalline anatase/rutile (TiO_2)." *J. Phys.-Condes. Matter*. 13(36): 8317-8323.

Xu, J., Yang, H., Fu, H., Du, K., Sui,Y., Chen, J., Zeng, Y., Li, M., Zou; G. (2007). "Preparation and magnetic properties of magnetite nanoparticles by sol–gel method." *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 309(2): 307-311.

Xu, Y., D. Sun, H. Hao, D. Gao and Y. Sun (2016). "Non-stoichiometric Co(II), Ni(II), Zn(II)-ferrite nanospheres: size controllable synthesis, excellent gas-sensing and magnetic properties." *RSC Advances*. 6(101): 98994-99002.

Yin, W. J., S. Y. Chen, J. H. Yang, X. G. Gong, Y. F. Yan and S. H. Wei (2010). "Effective band gap narrowing of anatase TiO_2 by strain along a soft crystal direction." *Appl. Phys. Lett.* 96(22).

Yuan, C., H. B. Wu, Y. Xie and X. W. Lou (2014). "Mixed Transition-Metal Oxides: Design, Synthesis, and Energy-Related Applications." *Angewandte Chemie International Edition*. 53(6): 1488-1504.

Zaharia, C. and D. Suteu (2012). "Textile Organic Dyes - Characteristics, Polluting Effects and Separation/Elimination Procedures from Industrial Effluents - A Critical Overview. "

.