

**Universidad Autónoma de Baja California
Facultad de Ingeniería, Arquitectura y Diseño**



Licenciatura en Ingeniería en Nanotecnología

Síntesis y Caracterización de Nanopartículas Magnéticas de Estructuras tipo Espinela por Plasma de Microondas para Degradación de Colorante tipo AZO.

T E S I S

que para cubrir parcialmente los requisitos necesarios para obtener el grado de:

Ingeniero en Nanotecnología

Presenta:

Gerardo Soto Castañeda

Ensenada, Baja California, México.

2021.

Universidad Autónoma de Baja California
Facultad de Ingeniería, Arquitectura y Diseño

Síntesis y Caracterización de Nanopartículas Magnéticas de Estructuras tipo Espinela por Plasma de Microondas para Degradación de Colorante tipo AZO.

T E S I S

que para cubrir parcialmente los requisitos necesarios para obtener el grado de:

Ingeniero en Nanotecnología

Tesis defendida por

Gerardo Soto Castañeda

Y aprobada por el siguiente Comité

Javier A. Lopez M.

Dr. Javier Alonso López Medina
Director

Eunice Vargas Viveros

Dra. Eunice Vargas Viveros
Codirector

Franklin David Muñoz Muñoz

Dr. Franklin David Muñoz Muñoz
Sinodal

Hugo J. Vázquez

Dr. Hugo Jesús Triznado Vázquez
Sinodal

David A. Domínguez V.

Dr. David Alejandro Domínguez
Vargas
Sinodal

Gerardo Soto Castañeda 2021.

Queda prohibido la reproducción parcial o total de esta obra sin el permiso formal y explícito del autor, y director de tesis.

Resumen de la tesis que presenta Gerardo Soto Castañeda como requisito parcial para la obtención del grado de Ingeniero en Nanotecnología.

Síntesis y caracterización de nanopartículas magnéticas de estructuras tipo espinela por plasma de microondas para degradación de colorante tipo AZO.

Resumen aprobado por:

Dr. Javier Alonso López Medina
Director de tesis

Dra. Eunice Vargas Viveros
Codirector de tesis

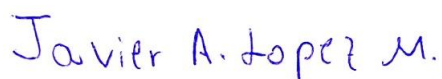
Una de las problemáticas ambientales que enfrentamos en la actualidad es la constante contaminación del agua que se ha generado por los efluentes que la industria manufacturera textil y alimentaria desechan sin procesar. La alta concentración de colorantes que se encuentran en los cuerpos de agua se ha vuelto una amenaza para la salud de los seres humanos y para la vida acuática. Este trabajo se centra en plantear una solución para mitigar la contaminación generada por el sector textil. A su vez, se describe la rápida síntesis de un material multifuncional con un método económico y sencillo que no genera grandes concentraciones de contaminantes, en comparación con otros métodos comunes para la síntesis de materiales equivalentes. La síntesis se basa en nanopartículas magnéticas de carburo de hierro (Fe_3C) recubiertas con una capa de 40 nm de un material fotoactivo como es el óxido de zinc (ZnO). La caracterización del material fotocatalítico se realizó mediante microscopías electrónicas (SEM y TEM), y espectroscopía UV-Vis. La dosis de catalizador en polvo fue de 5 mg en 25 mL de solución de colorante. La sustancia (nanopartículas más la solución del colorante) se expuso durante 120 min en condiciones de irradiación ultravioleta (UV) en un reactor fotoquímico con (16) lámparas de 14 vatios. De las mediciones de absorción, se encontró que alrededor del 80 % de degradación del colorante se logró en un tiempo aproximado de 2 horas. Se concluyó que la combinación de las propiedades magnéticas y fotoactivas hace que este material sea interesante para varias aplicaciones mediante protocolos de separación magnética. También, se demostró que el sistema de síntesis propuesto es viable para la fabricación de un material magnético, que puede servir para la degradación de contaminantes.

Palabras Clave: Contaminación, Ambiente, Nanopartículas, Magnetismo, Colorante, Fotodegradación.

Abstract of thesis presented by Gerardo Soto Castañeda as a partial requirement to obtain the degree of Engineer in Nanotechnology.

Synthesis and characterization of magnetic nanoparticles of spinel-type structures using microwave plasma for degradation of AZO-type dye.

Abstract approved by:



Dr. Javier Alonso López Medina
Director of thesis



Dra. Eunice Vargas Viveros
Co-director of thesis

One of the environmental problems that we currently face is the constant contamination of water that has been generated by the effluents that the textile and food manufacturing industries dispose of unprocessed. The high concentration of dyes found in bodies of water has become a threat to human health and aquatic life. This work focuses on proposing a solution to mitigate the pollution generated by the textile sector. In turn, the rapid synthesis of a multifunctional material is described with an inexpensive and simple method that does not generate large concentrations of contaminants, compared to other common methods for the synthesis of equivalent materials. The synthesis is based on magnetic iron carbide (Fe_3C) nanoparticles coated with a 40 nm layer of a photoactive material such as zinc oxide (ZnO). The characterization of the photocatalytic material was carried out by electron microscopy (SEM and TEM), and UV-Vis spectroscopy. The dose of powdered catalyst was 5 mg in 25 mL of dye solution. The substance (nanoparticles plus the dye solution) was exposed for 120 min under ultraviolet (UV) irradiation conditions in a photochemical reactor with (16) 14-watt lamps. From the absorption measurements, it was found that about 80% degradation of the dye was achieved in about 2 hours. It was concluded that the combination of magnetic and photoactive properties makes this material interesting for various applications through magnetic separation protocols. Also, it was demonstrated that the proposed synthesis system is viable for the manufacture of a magnetic material, which can serve for the degradation of pollutants.

Key Words: Environmental pollution, Nanoparticles, Magnetism, Dye, Photodegradation.

Dedicatoria.

A mis padres Gerardo Soto Herrera y María de Jesús Castañeda Ávila por la confianza que han depositado en mí, por el apoyo que brindaron en muchos aspectos de la vida en los cuales he contado con ellos, por las enseñanzas que me han dado, y por ayudarme en los tropiezos que he tenido. Mi triunfo y mi cariño son suyos. Dios los bendiga.

A mis hermanos(as) Jesús André Soto Castañeda, Diana Itzel Soto Castañeda y Karen Andrea Soto Castañeda por todos los momentos que hemos compartido juntos, por estar presentes en mi vida.

A mis familiares y seres queridos por tener la confianza en mí, por los consejos que me han brindado y por el apoyo que me han proporcionado.

A mis amigos por sus consejos y los momentos compartidos, por su apoyo incondicional y su valiosa ayuda que me han brindado en el transcurso de mi carrera profesional; Sofía Espinoza, Alfredo Espinoza, Mariela Franco, José Elías Ramírez, Daniela Frausto, Cristhian Calixtro, Bibiana Sánchez, Héctor Cortes, Jusseth Torres, Alejandro Salas, Jorge Arreola, y Jessica Ortiz.

A Maureen Scarlett Cruz Aguilar por todos los momentos compartidos, por su valioso apoyo dentro y fuera del laboratorio, por apoyarme en los buenos tiempos, así como en los malos, y por su empatía que me ha mostrado en todo momento.

Pero sobre todo a Dios por brindarme esta maravillosa vida, por permitirme conocer su grandeza y por siempre estar presente en nuestras vidas.

Agradecimientos.

Un agradecimiento a todos mis maestros por compartir sus enseñanzas, sus experiencias y por habernos motivado para seguir adelante.

A mi director de tesis, el Dr. Javier Alonso López Medina quien me ha compartido sus enseñanzas, y quien me tuvo la confianza para llevar a cabo el presente trabajo.

A mi codirector de tesis, la Dra. Eunice Vargas Viveros por su tiempo, dedicación, y enseñanzas que me proporciono a lo largo de mi desarrollo académico.

Al Dr. David Alejandro Domínguez Vargas por todas las enseñanzas que me ha brindado durante el transcurso de mi formación profesional.

Al M.C. Luis Alejandro Arce Saldaña por su tiempo y enseñanzas en los equipos del fotorreactor y espectrofotómetro UV-Vis.

Al Tec. Israel Gradilla Martínez por sus enseñanzas y asistencia en las caracterizaciones en SEM.

Al Tec. Francisco Medina Ruiz por su tiempo y asistencia en las caracterizaciones en TEM.

A Jessica Itzel Ortiz Ríos y Maureen Scarlett Cruz Aguilar por su apoyo en la síntesis de nanopartículas magnéticas por el método de plasma de microondas.

A los miembros del comité, por dedicar su tiempo para leer esta tesis, por sus puntuales comentarios y observaciones realizadas.

A la Universidad Autónoma de Baja California por brindarme las clases, aulas e instalaciones necesarias para mi desarrollo académico.

Al Centro de Nanociencias y Nanotecnología de la Universidad Nacional Autónoma de México (CNyN-UNAM), por permitirme trabajar en los laboratorios durante el transcurso de mi desarrollo académico.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por brindarme la beca otorgada durante la licenciatura, la cual contribuyo a concluir con éxito el presente trabajo.

Trabajo realizado con el apoyo de los proyectos DGAPA-UNAM, PAPIIT (IG-200320, IN-103220, IN-110018, y IN-113219), CONACyT (A1-S-21084, A1-S-21323), y FORDECyT 272894.

Tabla de Contenido.

Dedicatoria.	V
Agradecimientos.	VI
Lista de Figuras.	IX
Lista de Tablas.	XI
Capítulo 1. Introducción.	1
1.1. Antecedentes.	3
1.2. Hipótesis.	4
1.3. Objetivos.	4
Capítulo 2. Justificación.	5
Marco teórico.	5
2.1. Contaminación ambiental.	5
2.2. Contaminación del agua.	6
2.3. Sustancias colorantes.	7
2.4. Colorantes azoicos.	7
2.5. Amaranto como colorante.	9
2.6. Los colorantes industriales en el ambiente.	10
2.7. Métodos de remoción de colorantes.	11
2.8. Aplicación de la nanotecnología en el tratamiento de aguas residuales.	13
Capítulo 3. Fundamentos básicos.	18
Conceptos específicos.	18
3.1. Elementos de transición.	18
3.2. El magnetismo en los metales de transición.	18
3.3. Tipos de materiales magnéticos.	19
3.4. Ferritas cúbicas con estructura tipo espinela MFe_2O_4 .	26
3.5. Magnetismo en ferritas con estructura tipo espinela.	29
3.6. Recubrimiento tipo <i>Core-Shell</i> .	30

Capítulo 4. Metodología experimental.	32
Descripción de los equipos de síntesis.	32
4.1. Plasma de microondas.	32
4.2. Depósito de capa atómica (ALD).	34
Proceso de síntesis.	36
4.3. Síntesis.	36
4.4. Reacción de la síntesis.	37
4.5. Síntesis de nanopartículas magnéticas.	37
4.6. Limpieza de las nanopartículas magnéticas.	38
4.7. Preparación de solución madre (Amaranto).	39
4.8. Cálculo de la constante cinética de la reacción (K).	40
Capítulo 5. Discusión de resultados.	42
5.1. Estudio morfológico y elemental a través de microscopía electrónica de barrido (SEM) y espectrometría de dispersión de energía de rayos X (EDS).	42
5.2. Estudio morfológico por microscopía electrónica de transmisión (TEM).	44
5.3. Espectrofotometría UV-Vis.	48
5.4. Discusión general.	53
Capítulo 6. Conclusiones.	56
Capítulo 7. Trabajo a futuro.	57
Literatura Citada.	58
Anexos.	63
Anexo A. Fundamentos del magnetismo.	63
Anexo B. Proceso global de reacción en la superficie y factores dominantes en procesos fotocatalíticos.	66
Anexo C. Generalidades de los equipos de caracterización.	67

Lista de Figuras.

Figura 1. Estructura química del colorante rojo amaranto.	8
Figura 2. Bandas prohibidas de algunos materiales semiconductores, donde el eje representa el potencial.	15
Figura 3. Mecanismo de fotodegradación de una partícula de un material semiconductor.	16
Figura 4. Esquema del comportamiento de los materiales ferromagnéticos, ferrimagnéticos y antiferromagnéticos.	22
Figura 5. Curva de histéresis (B vs H) para un material magnético.	24
Figura 6. Curvas de magnetización (M vs. H) correspondientes al comportamiento de materiales ferromagnético, paramagnético y superparamagnético.	24
Figura 7. Representaciones de la estructura espinela.	28
Figura 8. Estructuras Core-Shell a) esférica; b) hexagonal; c) con múltiples núcleos; d) esférica - concéntrica; e) con núcleo desplazable con el hueco recubierto por la coraza.	31
Figura 9. Esquema del equipo de plasma de microondas.	33
Figura 10. Equipo de plasma de microondas en funcionamiento.	33
Figura 11. Secuencia de pasos que ocurren en un reactor de ALD empleando dietilcinc.	35
Figura 12. a) Esquema general tridimensional del ALD; b) Esquema general tridimensional del modelo BENEQ TPS 200.	36
Figura 13. Nanopartículas magnéticas siendo atraídas por un campo externo (imán).	39
Figura 14. Esquema del proceso de síntesis.	41
Figura 15. Micrografía SEM de nanopartículas magnéticas con recubrimiento de óxido de zinc (ZnO) a 5 μm	42

Figura 16. Análisis EDS de nanopartículas magnéticas de carburo de hierro.....	43
Figura 17. Imágenes TEM de nanopartículas magnéticas sin recubrimiento de óxido de zinc (ZnO), para examinar la morfología a) 100 nm, b) 50 nm, c) 20 nm y d) 5 nm.	45
Figura 18. Imágenes TEM de nanopartículas con recubrimiento de óxido de zinc (ZnO), empleando el equipo ALD para examinar la morfología a a) 100 nm, b) 50 nm, c) 20 nm, y d) 10 nm.....	46
Figura 19. Histograma del conteo del tamaño de las partículas correspondiente a la Figura 18 inciso a.....	47
Figura 20. Gráfica de histéresis de las nanopartículas magnéticas sintetizadas.....	48
Figura 21. Graficas de degradación de colorante empleando nanopartículas magnéticas; en a) sin recubrimiento de óxido de zinc, y en b) con recubrimiento de una capa de 40 nm de óxido de zinc en un tiempo de 120 min.	49
Figura 22. Gráficas de degradación de colorante en a) la longitud de onda de absorción máxima del amaranto $\lambda \approx 520$ nm para un tiempo de 300 min; en b) grafica correspondiente a la Figura 21b en $\lambda \approx 520$ nm viendo los logaritmos de la absorbancia entre la absorbancia subcero $\ln(A/A_0)$	51
Figura 23. Secuencia de alícuota de la solución bajo prueba correspondiente a la Figura 22.	51
Figura 24. Gráfica de degradación de amaranto empleando una muestra comercial.	52
Figura 25. Esquema de un microscopio electrónico de barrido (SEM).	68
Figura 26. Esquema de un espectrómetro de dispersión de energía de rayos X (EDS).	69
Figura 27. Esquema de un microscopio electrónico de transmisión (TEM).....	70
Figura 28. a) Fotorreactor marca Rayonet modelo RPR-100 Photochemical Reactor; b) esquema general del fotorreactor.	72
Figura 29. Espectrofotómetro Varian Cary® 50 a) Tablet UV-Vis con control central por PC; b) esquema con componentes internos.....	73

Lista de Tablas.

Tabla 1. Colorantes sintéticos que se emplean en la industria alimentaria.	9
Tabla 2. Ventajas y desventajas de los métodos para la eliminación de colorantes tipo azo de las aguas residuales.	12
Tabla 3. Radio iónico para los elementos de transición.	28
Tabla 4. Tamaño de partículas correspondiente a la Figura 18 inciso b.	45

Capítulo 1. Introducción.

La nanotecnología ha venido a revolucionar la forma de solución a los problemas que se encuentran en la actualidad. Uno de los principales problemas es la constante contaminación que se encuentran en los cuerpos de agua debido a los desechos industriales. Esta problemática empezó a tomar importancia por los efectos negativos; efectos nocivos para la salud, daños severos en los ecosistemas, y la limitación e impedimento del recurso. De forma gradual, el agua pasó de ser un recurso considerado casi inagotable a ser un recurso limitado, lo que resultó alarmante debido al cúmulo de circunstancias.

En México se enfrentan diversas problemáticas relacionadas con el agua como: la sobreexplotación de los mantos acuíferos, los problemas de distribución, la contaminación, y las sequías. Este último ocasionado por la falta de lluvias en diversas zonas del país; a nivel regional en el centro y occidente del país se observa el crecimiento de las áreas con sequedad. En el noroeste, en Baja California, destaca el incremento de la sequía severa, en tanto que en Sonora y Chihuahua ha aumentado la sequía moderada (SEMARNAT; CONAGUA, 2018). Esto da indicio de tomar medidas necesarias para preservar el ambiente. Por tanto, se ha buscado nuevas rutas para la eliminación eficiente de los contaminantes que se encuentran en el agua. Uno de los contaminantes más abundantes son los residuos remanentes de los colorantes que la industria textil desecha sin procesar, afectando en gran medida a los ecosistemas acuáticos y a la salud.

Las propuestas para solucionar la problemática de contaminación del agua son mediante el desarrollo de diversas infraestructuras hidráulicas como: plantas potabilizadoras, descarga del agua residuales, desalinizadoras, y presas. Sin embargo, estas propuestas conllevan un gasto muy grande para la construcción de las diferentes infraestructuras. Es por ello, que se proponen soluciones alternativas empleando la nanotecnología en los tratamientos de las aguas residuales, entre las cuales se encuentra: filtración por membrana, adsorción por carbón activado, degradación microbiana, ozonación, y fotocátalisis, entre otros. Lamentablemente cada método tiene sus propios inconvenientes, reactivos difíciles de conseguir, largos periodos de espera, pérdida del material provocando subproductos no deseados. Siendo este último, la más perjudicial.

En el presente trabajo de investigación, se propone emplear uno de los métodos mencionados anteriormente: **Fotocatálisis**. Se ha reportado que la fotocatálisis tiene una respuesta eficiente para el tratamiento de las aguas contaminadas por colorantes (Arce Saldaña L. A., 2018; López, et al., 2021). Para lidiar con los inconvenientes que tiene dicho método, se propone fabricar un material magnético nanoestructurado que pueda ser recuperado de forma eficiente del proceso de la degradación de colorantes. La funcionalidad magnética le da la capacidad de ser recuperado de la solución de una forma más sencilla que los métodos de filtración convencionales.

La ruta de síntesis propuesta en este trabajo de investigación es mediante dos pasos: el primer paso se basa en la síntesis por método físico de nanopartículas magnéticas de carburo de hierro mediante un equipo conocido como plasma de microondas, donde se realizan reacciones en un ambiente controlado. El segundo paso consiste en el recubrimiento de las partículas magnéticas por una capa ultradelgada de un material semiconductor fotoactivo empleando la técnica de depósito de capa atómica, ALD, por sus siglas en inglés.

En los siguientes capítulos se describirá de forma más detallada las técnicas y métodos que se abordaron de forma general en el presente capítulo. A continuación, se describe de forma breve el contenido de cada capítulo:

En el **Capítulo 2. Justificación**, se aborda la problemática ambiental de las aguas residuales contaminadas con colorantes, a su vez, se mencionan algunos métodos para la degradación de colorantes en las aguas destacando las ventajas y desventajas de cada método. El **Capítulo 3. Fundamentos básicos**, menciona los fundamentos básicos del presente trabajo de investigación, principalmente con un enfoque a los materiales magnéticos y sus propiedades con sus respectivas diferencias. El contenido del **Capítulo 4. Metodología experimental**, es bastante importante debido que se describen los métodos y equipos que se emplearon para la síntesis de las nanopartículas magnéticas que se desarrollaron en el presente trabajo. Además, se menciona la preparación de la solución madre del colorante utilizado y el proceso de limpieza de las nanopartículas magnéticas. En el **Capítulo 5. Discusión de resultados**, se presenta la discusión de los resultados obtenidos; y finalmente, se presentan las conclusiones junto con los posibles trabajos a futuro que se pueden realizar a partir del presente estudio.

1.1. Antecedentes.

De acuerdo a la línea de investigación del presente trabajo, se han reportado artículos empleando el método de plasma de microondas para la fabricación de partículas nanoestructuradas de carburo de hierro con propiedades magnéticas. En estos artículos se menciona que las nanopartículas sintetizadas fueron aplicadas para la separación de ADN, empleando precursores de ferroceno y etilenglicol, reportado por Arce Saldaña (Arce Saldaña, et al., 2018). Para la inhibición del crecimiento de *E.Coli* empleando reactivos de ferroceno y polietilenglicol 8000 (PEG 8000) por medio de dos rutas diferentes, reportado por López Medina (López, et al., 2019). En estos trabajos reportados destacan la simplicidad inherente del método de plasma de microondas siendo esta su principal ventaja, y la posibilidad de aplicar este método a la producción industrial.

A su vez, se han reportado nanoestructuras magnéticas a base de ferrita de Cobalto-Zinc para la degradación de tintes azoicos contenidos en efluentes de la industria textil empleando el método de coprecipitación. En este artículo reportan la preparación del material multifuncional en un proceso de tres pasos, siendo la síntesis del polvo magnético, la fusión del polvo magnético dentro de las perlas de óxido de silicio (SiO_2) mediante el proceso Stöber, y por último el paso de encapsulación de las perlas compuestas por óxido de zinc (ZnO). Cabe resaltar que, emplearon el colorante rojo amaranto para la degradación fotocatalítica y los espectros de absorbancia muestran la disminución de la absorción del colorante, este trabajo fue reportado por López Medina (López, et al., 2021).

En la misma línea de investigación se han presentado algunos trabajos de tesis y artículos empleando el método de ALD. De los trabajos más recientes se encuentra el ensamblaje de óxidos complejos por ALD para la síntesis de óxido de vanadio (V_2O_5) amorfo sobre sustrato de silicio. Reportando que el método de ALD es una de las técnicas más utilizadas en la industria de la electrónica para sintetizar películas delgadas de óxidos simples debido al control nanométrico en el espesor de películas, reportado por Aguilar Torres (Aguilar Torres, 2021). También se ha reportado la síntesis de nanotubos de óxido de aluminio (Al_2O_3) con espesores de pared de 2 a 20 nm, empleando la técnica de ALD utilizando nanotubos de carbono de paredes múltiples (MWCNT) como plantillas, los precursores empleados fueron trimetilaluminio (TMA) y agua como precursor y oxidante, respectivamente. Este trabajo fue reportado por Muñoz Muñoz (Muñoz Muñoz, et al., 2015). Las características de las técnicas de plasma de microondas y ALD son bastante importantes para el desarrollo del presente trabajo de investigación.

1.2. Hipótesis.

Es posible sintetizar partículas de un tamaño nanométrico con propiedades magnéticas que tengan un recubrimiento de un material semiconductor, como el caso del óxido de zinc (ZnO); empleando el método de plasma de microondas para la síntesis de las nanopartículas magnéticas y por medio de la técnica de ALD (Atomic Layer Deposition) el depósito de la capa de óxido de zinc. Estas nanopartículas recubiertas cuentan con respuesta magnética y actividad fotocatalítica para la degradación del colorante amaranto.

1.3. Objetivos.

1.3.1. Objetivo general.

- Realizar la síntesis de nanopartículas con propiedades magnéticas recubiertas con una capa de un material fotoactivo, para la evaluación de la degradación del colorante rojo amaranto, a través de fotocatálisis.

1.3.2. Objetivos específicos.

- Controlar el proceso de síntesis de las nanopartículas magnéticas, por medio del equipo de plasma de microondas.
- Realizar la síntesis de nanopartículas con propiedades magnéticas empleando el metal de transición de hierro.
- Sintetizar un recubrimiento de óxido de zinc, a través de la técnica de ALD.
- Caracterizar las nanopartículas magnéticas por medio de SEM, TEM, entre otras.
- Realizar el proceso de fotodegradación, a través de un fotorreactor de lámparas ultravioleta, para evaluar la degradación del colorante amaranto, empleando las nanopartículas sintetizadas.
- Realizar una muestra de nanopartículas magnéticas sin recubrimiento de óxido de zinc para medir la actividad fotocatalítica, y poder realizar una comparación con las pruebas que se realicen con las nanopartículas magnéticas con recubrimiento de óxido de zinc.
- Evaluar la actividad fotocatalítica en la degradación de amaranto de las nanopartículas sintetizadas.

Capítulo 2. Justificación.

Marco teórico.

2.1. Contaminación ambiental.

En los últimos años, el ser humano ha estado trabajando arduamente para remediar problemas ambientales que fueron provocados por las generaciones pasadas. La revolución industrial marcó un punto de inflexión en la explotación de los recursos; las industrias requerían mayores cantidades de materias primas, el aumento de la demanda exigía sistemas más sofisticados para la obtención de los recursos y la tecnología los proporcionaba. Con el paso del tiempo, estas industrias fueron creciendo desmedidamente, provocando la degradación ambiental y la alteración de las condiciones de las aguas para actividades básicas como la agricultura y la ganadería. Los desechos de las industrias causaban la reducción de la calidad de las aguas de los cauces de ríos, invadían las tierras de cultivo y destruían las pequeñas obras de irrigación de los labradores (CONAGUA, 2010).

Se denomina contaminación ambiental a la presencia de cualquier agente físico, químico o biológico en el aire, agua o suelo, o bien, una combinación de varios agentes en lugares, formas y concentraciones tales que sean, o puedan ser, nocivos para la salud, la seguridad o para el bienestar de la población. La contaminación también puede ser perjudicial para la vida vegetal o animal, o que impida el uso normal de las propiedades y lugares de recreación y goce de los mismos. Los agentes contaminantes pueden estar presentes en el aire, suelo o en el agua (Arce Saldaña L. A., 2018).

En México, el problema de la contaminación ambiental es cada día más preocupante, el continuo crecimiento de la población humana, así como el desarrollo industrial, agrícola y comercial demandan cada día mayor cantidad de bienes producidos por la industria para que el consumidor pueda adquirir (productos), lo que ha provocado una sobreexplotación de los recursos naturales y la generación de aguas residuales como un subproducto no deseado de los procesos de fabricación. Estas aguas contaminadas son descargadas a los cuerpos superficiales sin ningún tratamiento, provocando una mayor cantidad de factores que afectan el ecosistema; sumándolo con las fugas de las tuberías de conducción y distribución del agua, con el desperdicio, y el manejo inadecuado del agua por los usuarios por su falta de cultura ambiental. Estos son factores de impacto que contribuyen a la escasez del agua en el país.

2.2. Contaminación del agua.

Se asevera que el agua está contaminada cuando contiene compuestos químicos que impiden su uso. Las fuentes de contaminación del agua pueden ser naturales (geoquímicas, como el suelo) o artificiales (antropogénicas, como los desechos industriales). Normalmente, en este medio, las fuentes naturales son muy dispersas y no provocan concentraciones altas, a excepción de algunos lugares muy específicos. Sin embargo, la contaminación antropogénica provoca que se concentren en zonas concretas (principalmente en las ciudades o industrias).

Con el paso del tiempo, los cuerpos de agua se convirtieron en vertederos habituales de residuos debido a la gran capacidad de purificación por parte del ciclo natural del agua, pero esta misma facilidad de regeneración y su aparente abundancia provocó que se vertieran una diversidad muy amplia de residuos, ya sean, pesticidas, desechos químicos, metales pesados, residuos radioactivos, entre algunos otros. Cabe mencionar que los tratamientos de los residuos líquidos puede ser un problema muy complicado por la gran variedad de químicos que pueden encontrarse, además de los altos niveles de concentración en los que se encuentran, tal es el caso de las sustancias colorantes o los tintes orgánicos sintéticos.

Los tintes orgánicos sintéticos son ampliamente utilizados en una serie de industrias, como la textil, impresión de papel, cuero de plástico, alimentos, cosméticos, entre otros. Siendo los colorantes azoicos los que tiene una mayor contribución, abarcando aproximadamente la mitad de estos tintes y, por ende, son los más utilizados en la industria. Se caracterizan por su grupo funcional que está representado por $-N=N-$ en sus estructuras moleculares (Pandey, Singh, & Iyengar, 2006; Simón Cortés, 2015). Estos colorantes se emplean en fibras e hilos ya que cubren de buena forma los defectos causados por la tejedura no uniforme de los procesos de fabricación textil. Sin embargo, los efluentes que contienen colorantes azoicos se vierten en lagos, ríos o aguas subterráneas durante el proceso de teñido, esto provoca daños severos a los ecosistemas y puede ser un peligro para la salud humana (Chen, Wu, Liu, & Gao, 2017).

2.3. Sustancias colorantes.

De forma resumida, los colorantes son compuestos que contienen un grupo de átomos llamados cromóforos, que son responsables de la coloración de la sustancia (absorción de la luz a longitudes de onda en el rango visible), además de contar con auxocromos que es un grupo funcional de átomos con uno o más pares de electrones libres, que al unirse a un cromóforo, alteran tanto la longitud de onda como la intensidad de absorción, permitiendo tener una mejor afinidad por las fibras.

La industria química ha desarrollado una amplia gama de colorantes sintéticos que permiten acceder a una gran diversidad de tonalidades, los dos colorantes más importantes a nivel industrial son los azoicos, y los antraquinónicos, aunque existen otros colorantes como los ftalocianinas, nitrosos, trifenilmetanos, indólicos, xantenos, quinoneimina, y carbonilos. En la actualidad, se utilizan cerca de 10,000 colorantes diferentes en los procesos de tinción, estos son compuestos orgánicos que sirven para dar color a diversos materiales (fibras animales, vegetales o sintéticas). La producción anual es de 700,000 toneladas aproximadamente y se estima que del 10 al 15 % de estos colorantes se pierden en el efluente durante el proceso de teñido de telas, contaminando de esta forma, los cuerpos de agua del país. Cabe señalar, que varios de estos colorantes, sus precursores y algunos de sus productos de reacción son cancerígenos, tienen gran persistencia en el ambiente, no son biodegradables y son altamente resistentes a la acción de agentes químicos (Sánchez, Vazquez, & Torresi, 2010; Sanz Tejedor, 2017; Arce Saldaña L. A., 2018). Por tanto, es importante solucionar la problemática ambiental causada por la contaminación de colorantes.

2.4. Colorantes azoicos.

Los colorantes azoicos son compuestos difíciles de degradar debido a su estructura química que les proporciona una alta estabilidad en condiciones ambientales, comúnmente tienen estructuras derivadas de aminoazobenceno y tienen una gran variedad de grupos funcionales, que pueden ser: *OMe*, *CN*, *NO₂*, *Cl* o *alquilos*. Entre estos colorantes se encuentra el rojo amaranto, cuya estructura química se puede apreciar en la **Figura 1**. Este colorante es uno de los cuantos que suelen emplearse en la industria alimentaria y textil; en la **Tabla 1** se mencionan los colorantes sintéticos más comunes que se utilizan como aditivos alimentarios.

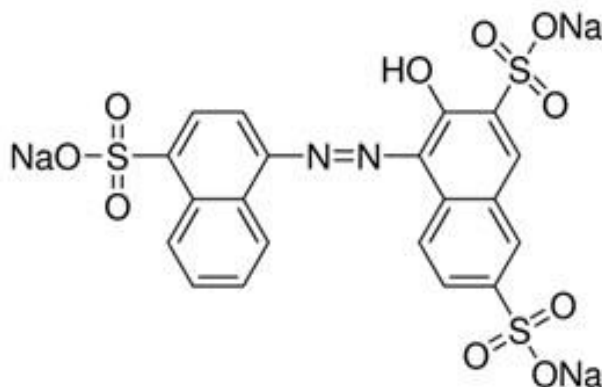


Figura 1. Estructura química del colorante rojo amaranto. (Rojo Amaranto, 2017).

Es común que se empleen estos tintes en el sector alimentario por varias razones, las principales son que funcionan como conservadores, antioxidantes, estabilizantes, gelificantes, potenciadores de sabor, y agentes antiaglomerantes, entre otros. Cabe señalar, que los aditivos alimentarios son sustancias que normalmente no se consumen como alimentos por sí mismas, sino que se añaden intencionalmente a los alimentos para alguno de los fines descritos anteriormente (El Parlamento Europeo Y El Consejo De La Unión Europea, 2008). El problema en este sector surge debido que existen posibles riesgos en la salud por el consumo e ingesta en cantidades elevadas, y pueden presentarse algunos efectos secundarios.

Actualmente, se desconoce con exactitud la toxicidad que pueden tener estos colorantes al ser ingeridos. Aunque la estructura química de estos colorantes, utilizados principalmente para los dulces, ha ido cambiando con el tiempo de manera que no se descomponen en el organismo, sino que son eliminados por completo, a pesar de esto existe todavía un grado de riesgo para la salud. Éste consiste en la aparición de reacciones alérgicas, siendo las personas que sufren de asma o que son sensibles al ácido acetilsalicílico, las que pueden salir más afectadas (Rocío Sánchez, 2013). Cabe señalar que, cuando los colorantes azoicos tienen grupos funcionales $-NO_2$ o $-C \equiv N$ tienden a ser muy estables a la luz, debido a la formación de quelatos internos (complejo por la unión de un metal y un compuesto que contiene dos o más ligandos, originando estructuras cíclicas.).

Tabla 1. Colorantes sintéticos que se emplean en la industria alimentaria.

Colorantes sintéticos azoicos.	
Tartrazina (E102)	Rojo allura AC (E129)
Amarillo anaranjado S (E110)	Negro Brillante BN (E151)
Azorrubina, Carmoisina (E122)	Marrón FK (E154)
Amaranto (E123)	Marrón HT (E155)
Rojo Ponceau 4R (E124)	Litol Rubina BK (E180)
Rojo 2G (E128)	
Colorantes sintéticos no azoicos.	
Amarillo de quinoleína (E104)	Carmín de índigo (E132)
Eritrosina (E127)	Azul brillante FCF (E133)
Azul patentado V (E131)	Verde ácido brillante BS (E142)

Fuentes: (Rocío Sánchez, 2013; Calvo Domper & Morales Gómez, 2017).

Como se ha mencionado anteriormente, existe una gran variedad de colorantes los cuales se pueden clasificar de acuerdo a su estructura química. De todas las clases los colorantes azoicos abarcan más del 50 % de los colorantes, por lo que, son los más importantes para atacar con un proceso adecuado. En el presente trabajo se utilizó el colorante rojo amaranto, como colorante azoico a tratar. Sin embargo, se debe continuar trabajando en esta área investigación para el desarrollo de métodos eficientes para el tratamiento de aguas contaminadas por colorantes, tomando en cuenta la diversidad que existen y sus respectivas clases.

2.5. Amaranto como colorante.

El uso de colorantes sintéticos es recurrente y amplio en la industria, tal es el caso del amaranto, de color rojo al morado o púrpura, se obtiene del naftaleno, un compuesto común del petróleo, conocido como alquitrán blanco. Pertenece al grupo de colorantes azoicos. Es común, confundirlo con la familia de las plantas, conocidas como *Amaranthus C.*, de las que recibe su nombre por la similitud del color, pero el colorante amaranto no se obtiene de ellas ni tampoco de sus derivados. Se puede conocer como E-123, según la lista E adoptada por la Comunidad Económica Europea (CEE) para distinguir los aditivos alimentarios. Para la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC), el rojo amaranto es el trisodio (4E)-3-oxo-4-[(4-sulfonato-1-naftil) hidrozono] naftaleno-2,7-disulfonato, cuya fórmula es $C_{20}H_{11}N_2O_{10}S_3Na_3$ con un peso molecular de 604.47 g/mol, cuya estructura química se encuentra en la **Figura 1**.

Este colorante es utilizado para la tinción de textiles, cueros, papeles y madera; en la industria de los alimentos está restringido por sus efectos tóxicos y carcinogénicos, no obstante, se aplica para dar coloración a jamones, gelatinas, mermeladas, salsas de tomate y productos de pastelería. Por su alta solubilidad en agua, se encuentra en grandes concentraciones en las aguas residuales generadas en sus procesos de producción (Arango Ruiz & Garcés Giraldo, 2009).

2.6. Los colorantes industriales en el ambiente.

En México el sector industrial es el mayor contribuyente a la contaminación ambiental, esto debido al uso de diversas sustancias químicas en los procesos de producción de las fábricas y por la liberación, sin un control adecuado, de sustancias químicas peligrosas que son vertidas en ríos, arroyos, y mares. Las industrias que más contribuyen a la contaminación del agua son la textil y la alimentaria. La industria textil libera al efluente de agua la mayor cantidad de contaminantes no puntuales que son los remanentes de colorantes de los procesos de tinción de las prendas, aunque estos contaminantes son muy diversos y variados de acuerdo con el tipo de fibra, hilo o tela. Incluyendo, los procesos de limpieza y productos, carbonizado, llenado, blanqueado, mercerizado. Esto se ha convertido en un problema grave para muchas comunidades donde este tipo de industrias se han ubicado en forma abundante, y no hay un control para el tratamiento de las aguas residuales que estas producen.

La industria textil es la más grande consumidora de colorantes azoicos. Desde el punto de vista ambiental, los colorantes azoicos son compuestos orgánicos sintéticos difíciles de biodegradar debido a su alta estabilidad a las condiciones ambientales (Kirk-Othmer & Kroschwitz, 1993; Marcano, 2018). Los colorantes, en especial los de origen sintético que se encuentran presentes en las aguas residuales, son responsables de muchos de los efectos nocivos para el ambiente, la flora y la fauna acuática. Entre los efectos más importantes están la disminución del oxígeno disuelto, la eutrofización, la formación de compuestos recalcitrantes y tóxicos para las células, y la actividad fotosintética de los hidrofitos, causando la obstaculización del paso de la luz a los cuerpos de agua junto con su deterioro estético.

Las aguas residuales de la industria textil se caracterizan por una compleja mezcla de contaminantes químicos, una elevada cantidad de sólidos suspendidos y sales disueltas, altos valores de temperatura y pH muy variable. La compleja mezcla de contaminantes presentes en

las aguas de estas industrias dificulta su tratamiento por procesos biológicos o fisicoquímicos convencionales, por lo que se requiere el empleo de tecnologías innovadoras (Montiel Palacios, Vergara Sánchez, & Torres Segundo, 2016).

La contribución económica al país de estos sectores productivos (textil y alimentaria) es insustituible, teniendo la industria textil y de la confección un aporte de 3.2% del PIB (Producto interno bruto) de las industrias manufactureras y ocupando la décima posición entre las actividades económicas manufactureras más importantes en 2019 (INEGI; CANAINTEX, 2020). Por su parte, la industria alimentaria abarcó el 23.3% de las actividades manufactureras en 2014; en el mismo año, la producción mundial de alimentos procesados tuvo un valor de 5,022 miles de millones de dólares (mmd) y se prevé que en el periodo 2014-2020 crezca a una tasa media de crecimiento anual (TMCA) de 4% (INEGI; CANAINTEX, 2020; Secretaría De Economía, 2015). Sin lugar a duda, la aportación económica de estos sectores es esencial, sin embargo, se hace a costa de la liberación de agentes nocivos al ambiente, que en grandes concentraciones pueden ser altamente perjudiciales para la salud. Es importante resolver esta problemática, ya sea por la reducción, teniendo un mejor aprovechamiento del agua, o por la neutralización de los agentes nocivos.

2.7. Métodos de remoción de colorantes.

Los tratamientos físicos, químicos y biológicos desarrollados para la remoción de colorantes de las aguas residuales se pueden efectuar mediante diversos métodos, entre los más conocidos están los tratamientos biológicos como la biosorción, la biodegradación aeróbica y anaeróbica, estos procesos tienen una ineficiencia para decolorar aguas residuales debido a la naturaleza de los colorantes sintéticos y, además, consta de un largo periodo de espera. La eliminación de colorantes del agua residual se puede realizar mediante métodos alternativos, como: precipitación química, adsorción sobre carbón activado, coagulación, fotocátalisis, ozonización, oxidación avanzada de reacción de Fenton, ósmosis inversa, entre algunos otros. En muchos de estos procesos se generan compuestos resultantes de la degradación que son más tóxicos que los colorantes mismos, mientras que otros procesos pueden ser demasiado costosos, lo que impide que las industrias puedan implementar estos métodos para la remoción de colorantes a grandes cantidades, y puede darse el caso, que sean procesos inadecuados. En la **Tabla 2** se desglosa de mejor forma los procesos que pueden llevarse a cabo, constituyendo las ventajas y desventajas de la degradación de colorante de las aguas residuales.

Tabla 2. Ventajas y desventajas de los métodos para la eliminación de colorantes tipo azo de las aguas residuales.

Métodos	Ventajas	Desventajas	Referencias
Reacción de Fenton	• Altos niveles de remoción de colorantes solubles e insolubles en tratamiento de agua.	• Generación de subproductos y lodos. Baja recuperación de catalizador.	(Castro Peña & Durán Herrera, 2013)
Ozonación en medio alcalino	• Reacción rápida y no selectiva. • Se puede obtener el ozono mediante descarga eléctrica en corriente de aire sin dejar olor.	• Existen limitaciones de transferencia. • Tiene un tiempo de vida corto (aprox. 20 min).	(Montiel Palacios, Vergara Sánchez, & Torres Segundo, 2016)
Fotocatálisis heterogénea	• No genera producción de lodos durante el proceso. • Oxidación del material orgánico. • Reducción de olores y no es selectiva.	• Generación de subproductos. • Definir los parámetros del fotorreactor empleado. • No reutilización del catalizador.	(Kumar & Bansal, 2012)
Adsorción por carbón activado	• Excelente remoción de una amplia gama de colorantes. • Se puede obtener los carbones de desechos agrícolas.	• Elevados costos. • Problemas de disposición de residuos.	(E. Ensuncho, R. Robles, & G. Carriazo, 2015)
Degradación por hongos	• Buena remoción entre 60-90%, dependiendo de la estructura del colorante. • Alta capacidad de degradación de sustancias.	• Tiempos demasiado largos de espera de días a semanas.	(Garzon Jimenez, 2009)
Biodegradación aerobia por bacterias	• Catalizan las reacciones en presencia de oxígeno molecular. • Económicamente viable.	• El metabolismo reductivo aerobio requiere de enzimas específicas (azo reductasas aerobias).	(Piña Mondragón, 2007)

Cabe mencionar que, en la práctica, el tratamiento de aguas residuales industriales de los tintes orgánicos comúnmente se separa con adsorbentes o por coagulación. Sin embargo, las leyes ambientales consideran los adsorbentes gastados como un posible desecho peligroso, por lo que requieren un tratamiento adicional. Por tanto, se buscan nuevas rutas para la eliminación de contaminantes en el ambiente siendo la nanotecnología un área prometedora de investigación.

2.8. Aplicación de la nanotecnología en el tratamiento de aguas residuales.

En los últimos años la nanotecnología ha surgido como una interesante alternativa para el diseño de sistemas para el tratamiento de las aguas contaminadas. El pequeño tamaño de las nanopartículas y las características de los nanomateriales hacen que el potencial de la nanotecnología en este campo sea importante.

Actualmente han existido una amplia diversidad de estrategias para paliar la problemática ambiental de la contaminación del agua. Lamentablemente se tiene que mencionar que, cada método o estrategia tiene sus propios inconvenientes, ya sean, elevados costos de fabricación, largos periodos de obtención de un material en específico, reactivos o productos difíciles de conseguir, y subproductos no deseados, que usualmente terminan siendo más peligrosos que los contaminantes iniciales. Por lo anterior, las industrias manufactureras no han podido implementar de forma eficaz un método para controlar la problemática ambiental. Sin mencionar que la demanda de los productos tiende a ser muy elevada, causando que los procesos de fabricación trabajen de forma acelerada. Por lo que, al intentar contrarrestar los efectos nocivos con un proceso amigable con el ambiente, resulta ser difícil, ya que estos no pueden igualar el ritmo de trabajo de una empresa manufacturera.

Los residuos que terminan en los cuerpos de agua por las diversas empresas son difíciles de tratar debido que son resistentes a las altas estabilidades que proporciona las condiciones ambientales. Además, se encuentran en concentraciones elevadas. Para contrarrestar dicha problemática se propone fabricar un material con triple funcionalidad, este material tiene propiedades absorbentes, magnéticas y bactericidas. El material propuesto será utilizado para la degradación de compuestos orgánicos que se encuentran en los cuerpos de agua empleando el método de fotocátalisis heterogénea, evaluándolo en colorantes tipo azoicos, como es el caso del colorante rojo amaranto. Sin embargo, como se muestra en la **Tabla 2**, este método tiene ciertos inconvenientes, siendo la más alarmante la pérdida del catalizador empleado. Es por esta

razón, que es importante que el material empleado tenga una buena respuesta magnética para asegurar la recuperación del catalizador cuando el proceso de fotocátalisis haya finalizado.

2.8.1. Fotocatálisis.

De forma resumida, la catálisis es el proceso con el cual se modifica la velocidad de reacción por medio de una sustancia, llamada catalizador; esta modifica la velocidad con la que una reacción química se aproxima al equilibrio. Cuando el catalizador necesita de fotones como iniciador para realizar su actividad catalítica se le conoce como fotocatalizador. Los materiales fotocatalíticos son capaces de realizar oxidación o reducción de moléculas orgánicas e inorgánicas, si la fuente de fotones es lo suficientemente energética para activar el proceso catalítico (Arce Saldaña L. A., 2018). Cabe mencionar que el catalizador no se considera ni reactivo ni producto en la reacción.

La fotocátalisis es un proceso que se basa en la absorción directa o indirecta de energía proveniente de una fuente de luz; típicamente un material semiconductor con banda prohibida ancha (Fox, 1993; Arce Saldaña L. A., 2018), los cuales producen pares “electrón-hueco” con un extraordinario potencial oxidante, por tanto, son capaces de mineralizar y neutralizar contaminantes orgánicos e inorgánicos. La fotocátalisis en presencia de un semiconductor irradiado ha probado ser muy efectiva en el campo de remediación ambiental. La actividad fotocatalítica para la degradación de residuos de colorantes en el efluente de agua consiste en la destrucción de las sustancias mediante el empleo de radiación solar ultravioleta para formar radicales hidroxilos en los sitios activos del catalizador, los cuales posteriormente tendrán un efecto oxidante sobre los contaminantes químicos del ambiente donde se apliquen (Garcés Giraldo, Mejía Franco, & Santamaría Arango, 2004; Arce Saldaña L. A., 2018).

La fotocátalisis se puede presentar bajo la influencia de luz solar y también con luz artificial. Ésta última tiene la ventaja que puede utilizarse con una sola longitud de onda UV, escogiendo la que excite al semiconductor para que se inicialice el proceso (Lisbona García, 2016). Las propiedades fotocatalíticas de un semiconductor dependen de la posición de los niveles energéticos, de la movilidad, y el tiempo de vida medio de los electrones y huecos fotogenerados, del coeficiente de absorción de luz y de la naturaleza de la interface; en el **Anexo B**. Proceso global de reacción en la superficie y factores dominantes en procesos fotocatalíticos. se describe de forma breve los factores conocidos que influyen en reacciones fotocatalíticas heterogéneas. Además, la fotoactividad depende de los métodos de preparación del catalizador, que nos permiten variar

muchas propiedades fisicoquímicas del semiconductor, controlando la estructura cristalina, el área específica y la distribución de tamaños de partícula (Zanella, 2014).

Con base en lo descrito anteriormente, la fotocatálisis puede ser definida como la aceleración de una fotorreacción mediante un catalizador. En el caso de la fotocatálisis heterogénea, se emplean semiconductores (sólidos generalmente óxidos o calcogenuros en suspensión acuosa o gaseosa). Los materiales semiconductores constituyen una amplia clase de materiales cuya conductividad eléctrica aumenta con respecto a la temperatura, y es significativamente menor que la de los metales; los semiconductores se constituyen de átomos que forman una red tridimensional infinita; el solapamiento de los orbitales atómicos no es simplemente de los primeros vecinos, se extiende por toda la red. Resultando en una configuración de estados deslocalizados muy próximos entre sí, que forman bandas de estados electrónicos permitidos. Cabe mencionar que, entre bandas existen intervalos de energía en los cuales no hay estados electrónicos permitidos; cada uno de estos intervalos es una banda de energía prohibida o banda gap (J. Candal, A. Bilmes, & A. Blesa, 2001). En la **Figura 2** se presentan diferentes bandas prohibidas correspondientes a distintos materiales semiconductores, donde se muestra la energía correspondiente en electronvoltios (eV) para promover un electrón de la banda de valencia a la de conducción (Velasco-Santos, 2016).

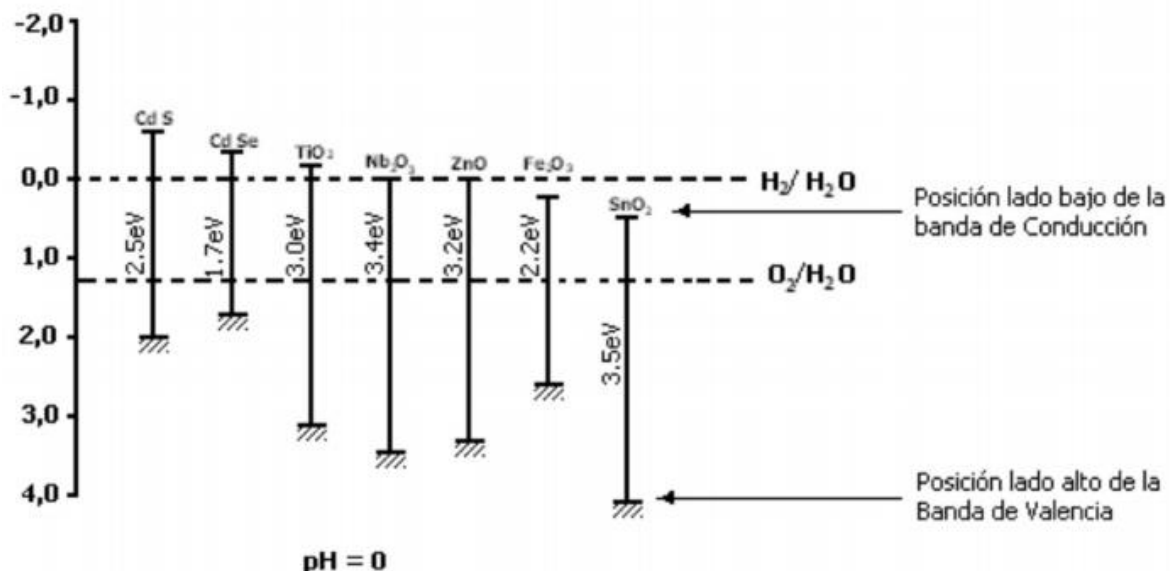


Figura 2. Bandas prohibidas de algunos materiales semiconductores, donde el eje representa el potencial. (Maury Ramírez, 2006).

Existen múltiples materiales semiconductores que pueden hacer la función de un fotosensibilizador, tales como: Al_2O_3 , ZnO , Fe_2O_3 , TiO_2 , WO_3 , CdS , ZnS , $SrTiO_3$, MoS_2 , entre otros. El más usado en aplicaciones fotocatalíticas y el que es frecuentemente reportado como el más activo en experimentos de degradación de compuestos orgánicos es el dióxido de titanio (TiO_2). Sin embargo, en el presente trabajo se realizó un recubrimiento en las partículas magnéticas sintetizadas de óxido de zinc (ZnO) para la degradación de compuestos.

En el agua, la formación de huecos en la banda de valencia del semiconductor da lugar a un radical hidroxilo unido a la superficie del catalizador. Por otro lado, el electrón fotogenerado en la banda de conducción es normalmente atrapado en oxígeno y por ello, para el estudio de la cinética de la reacción se utiliza un exceso de oxígeno para que la generación de pares electrón-hueco no se vea limitada. El radical hidroxilo generado por fotocátalisis exhibe una reactividad cinéticamente diferente a la observada para un radical hidroxilo completamente libre solvatado en una solución homogénea a granel (Arce Saldaña L. A., 2018).

Esto sugiere que al menos una parte significativa de las conversiones oxidativas netas en agua aireada se producen en la superficie del fotocatalizador, antes de la desorción del hidroxilo en el volumen de la solución. En la **Figura 3** se muestra el mecanismo de fotocátalisis para un material semiconductor.

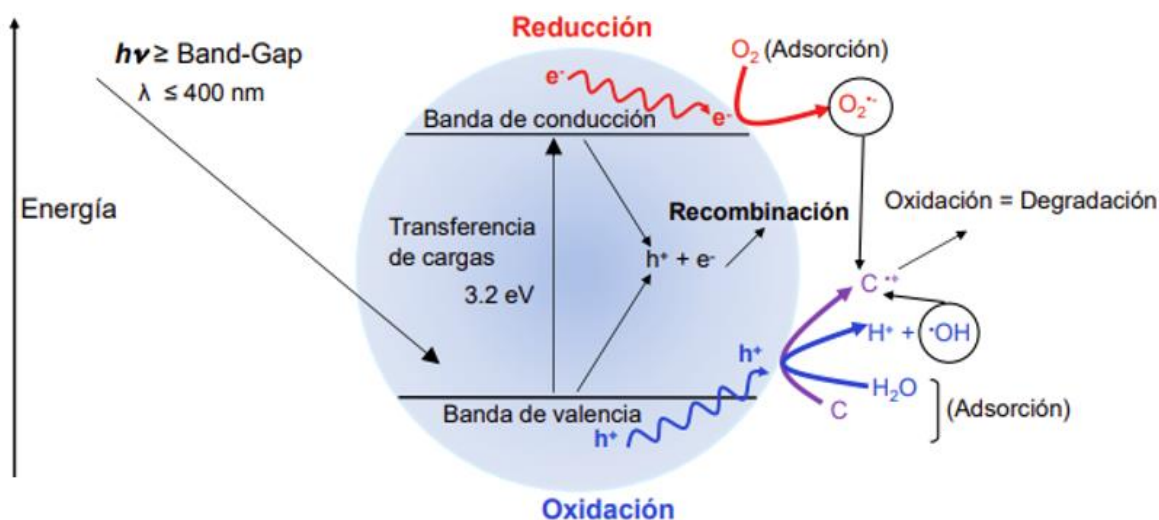


Figura 3. Mecanismo de fotodegradación de una partícula de un material semiconductor.

2.8.2. Nanopartículas magnéticas (NPMs).

Por otra parte, en los últimos años ha existido un mayor interés en la síntesis de materiales con propiedades magnéticas, ya que ofrecen la posibilidad de ser manipuladas externamente mediante el uso de campos magnéticos. Usualmente, son partículas que están en el orden de los nanómetros que contienen un núcleo magnético, como el hierro. Normalmente, el núcleo magnético está recubierto por un segundo material (la superficie) para obtener funcionalidades de superficie específica y tener una mejor estabilidad química. Se han encontrado diferentes aplicaciones para ellos, especialmente en biología y medicina, donde éstas nanoestructuras de núcleo-superficie (*core-shell*) se pueden usar para la purificación de proteínas, la administración de fármacos o la obtención de imágenes médicas (Gao, Gu, & Xu, 2009).

Las nanopartículas magnéticas (NPMs) tienen propiedades físicas y químicas que son atractivas en diferentes áreas de investigaciones como catálisis, biotecnología, biomedicina, electrónica, entre otras. En particular, para lograr partículas adecuadas para aplicaciones biotecnológicas y ambientales, las NPMs necesitan una buena estabilidad química. Por esta razón, son recubiertas con un material inerte, como sílice, para estabilizar y ayudar a mantener sus propiedades originales. A su vez, las propiedades magnéticas y baja toxicidad hacen a las nanopartículas especialmente convenientes para una amplia gama de aplicaciones como mejoramiento de imágenes de resonancia magnética, separación de células y ADN, liberación de medicamentos guiados, hipertermia, remoción de metales pesados, entre otras.

Usualmente los métodos de síntesis de superficies magnéticas se pueden preparar por varios métodos, entre ellos: descomposición térmica, emulsión, deposición química de vapor, pirólisis láser, hidrotermal, co-precipitación acuosa y síntesis por pulverización catódica; siendo co-precipitación acuosa el método más común, ya que ofrece altos rendimientos de producción y un uso reducido de agentes reactivos en solución. Sin embargo, en el presente trabajo se propone emplear un método relativamente nuevo, económico, eficiente y que tiene altas posibilidades de escalar a niveles de producción. Este método se le conoce como plasma de microondas, es adecuado para éste propósito, y para la producción de nanomateriales híbridos multifuncionales. más adelante, se desarrollará con mayor detalle el funcionamiento del equipo, junto con los reactivos empleados.

Capítulo 3. Fundamentos básicos.

En este capítulo se abordan los conceptos básicos y fundamentos que se deben tener en cuenta para el desarrollo del presente trabajo de investigación.

Conceptos específicos.

3.1. Elementos de transición.

Los elementos de transición, también conocidos como metales de transición, son aquellos que se encuentran en el bloque *d* o *f* de la tabla periódica, son los que constituyen a los metales pesados, y tienen en común ciertas propiedades generales como: todos son metales, tienen características similares (metales duros, fuertes, con alto punto de fusión y ebullición, buenos conductores de calor y electricidad), debido a sus capas parcialmente llenas forman al menos algunos compuestos paramagnéticos.

3.2. El magnetismo en los metales de transición.

Las propiedades magnéticas de las sustancias se determinan fundamentalmente por las propiedades eléctricas de las partículas subatómicas, electrones y nucleones. Como los efectos magnéticos debido a los núcleos o nucleones son unas 10^{-3} veces menor a comparación a los efectos del electrón; por lo común, no representan ningún efecto perceptible sobre los fenómenos magnéticos. Por tanto, se concentra la atención en las propiedades del electrón. Los electrones se determinan en dos formas. Primero, cada electrón es, en sí, un imán. Desde un punto de vista, cada electrón se puede considerar como una pequeña esfera negativa que gira alrededor de su eje. Entonces, a partir de consideraciones completamente clásicas, se concluye que el giro de una carga produce un momento magnético. En segundo término, y siempre desde el punto de vista a la mecánica cuántica, el movimiento del electrón en su órbita cerrada alrededor del núcleo, produce asimismo un momento magnético, exactamente como lo hace la corriente eléctrica que recorre un conductor en forma de espiral. Las propiedades magnéticas de cada átomo o ion individual dependen de la combinación de estas dos propiedades, a saber, el momento inherente al espín del electrón y el momento orbital, que resulta del movimiento del electrón alrededor del núcleo. Estas definiciones no deben tomarse de forma literal, porque no caben en el contexto de la mecánica cuántica ni proporcionan una base para realizar predicciones cuantitativas correctas. Sin embargo, desde un punto de vista son de gran utilidad (Cotton & Wilkinson, 2001).

3.3. Tipos de materiales magnéticos.

De acuerdo con el trabajo de Lózar Mena (De Lózar Mena, 2016), los diferentes tipos de magnetismos se originan debido al movimiento de los electrones en el material. Las propiedades magnéticas macroscópicas de los materiales son consecuencia de los momentos magnéticos asociados con electrones individuales. Cada electrón en un átomo tiene momentos magnéticos que se originan de dos fuentes. Una está relacionada con su movimiento orbital alrededor del núcleo, siendo una carga en movimiento. Un electrón se puede considerar como un pequeño circuito cerrado de corriente, generando un campo magnético muy pequeño y teniendo un momento magnético a lo largo de su eje de rotación.

Los tipos de materiales magnetismo incluyen paramagnetismo, diamagnetismo, ferromagnetismo y superparamagnetismo, el ferrimagnetismo y antiferromagnetismo se pueden considerar subclases de ferromagnetismo. Todos los materiales exhiben al menos uno de estos tipos de magnetismo y el comportamiento depende de la respuesta del electrón y los dipolos magnéticos atómicos a la aplicación de un campo magnético externo.

3.3.1. Materiales paramagnéticos.

El paramagnetismo, en presencia de un campo magnético externo tiende a alinearse paralelamente al campo. El campo magnético externo produce un momento que tiende a alinear los dipolos magnéticos en dirección paralela al campo.

Esta es una propiedad de ciertas sustancias de magnetizarse en la dirección y sentido de un campo magnético exterior, en magnitud proporcional a éste. Los materiales paramagnéticos poseen un momento dipolar permanente debido a la cancelación incompleta de los momentos magnéticos orbital o de spin de los electrones. En ausencia de un campo magnético aplicado los momentos dipolares tienen la tendencia de orientarse de forma aleatoria, por tanto, el material no presenta una magnetización neta. Cuando el campo se aplica estos momentos tienden a alinearse por rotación en la dirección del campo aplicado y de esta forma el material adquiere una magnetización neta (López Medina, 2010). En resumen, los materiales paramagnéticos son materiales que tienden a ser atraídos por un imán que generará un campo magnético, pero estos no conservarán de forma permanente la magnetización, una vez que se haya retirado el campo magnético, vuelven a desacomodarse provocando una mutua anulación de los momentos magnéticos individuales de los átomos.

3.3.2. Materiales diamagnéticos.

El diamagnetismo es inducido por un cambio en el movimiento orbital de los electrones debido a un campo magnético aplicado. La magnitud del momento magnético inducido es muy pequeña (muy débil) y es en una dirección opuesta a la del campo magnético (De Lózar Mena, 2016).

En los materiales diamagnéticos el momento magnético intrínseco de los átomos o moléculas es nulo en ausencia de un campo magnético, esto se debe a que en cada órbita de los átomos diamagnéticos se mueven dos electrones, este fenómeno ocurre ya que en un átomo que tiene totalmente llenos los niveles o subniveles electrónicos se producirá una cancelación de los momentos orbitales o de spin de los electrones.

Los materiales diamagnéticos son aquellos en los cuales los momentos magnéticos de todos los electrones de cada átomo se compensan, de modo que cada átomo posee un momento magnético nulo en ausencia de un campo magnético externo (Chamé Fernández, 2013).

3.3.3. Materiales ferromagnéticos y antiferromagnéticos.

En los materiales ferromagnéticos, los iones magnéticos ocupan un tipo de red cristalina, los espines están orientados en paralelo uno con respecto al otro en un único sentido (misma dirección), sin la necesidad de aplicar un campo externo (en ausencia del campo), y a pesar del fenómeno de magnetización espontánea, no presentan magnetización aparente. Sin embargo, si se aplica incluso un leve campo externo produce un momento que será superior al que se da en un material paramagnético. Esto se debe a que existen regiones denominadas dominios magnéticos, los cuales se encuentran espontáneamente magnetizados (López Medina, 2010).

El término de magnetización espontánea (M_R) hace referencia a los momentos magnéticos de los espines que se alinearán incluso en el estado desmagnetizado, formando regiones denominadas dominios magnéticos. Este fenómeno ocurre en los materiales ferromagnéticos, y ferrimagnéticos por debajo del punto crítico de la temperatura de Curie (T_c). El término de temperatura de Curie (T_c), indica que en todos los materiales existe una temperatura por encima de la cual la agitación térmica vence a la energía de intercambio que mantiene a los momentos magnéticos alineados, y el comportamiento pasa a ser paramagnético con cero magnetizaciones espontánea.

Por otra parte, en los materiales anti-ferromagnéticos, los iones magnéticos ocupan dos tipos de red cristalina. En un tipo de red (denominada A) los espines se orientan en un sentido, mientras que en la otra red (denominada B) los espines se orientan hacia el sentido contrario de los de la primera red. Los dipolos están alineados antiparalelamente, y el número de iones en cada red es similar (o están perfectamente balanceados), por lo que su momento magnético total es nulo y no presentará una magnetización espontánea.

3.3.4. Materiales ferrimagnéticos.

Ferrimagnético, es el término para describir el comportamiento magnético de las ferritas, estos materiales son muy parecidos a los antiferromagnéticos, pero tienen sus diferencias (López Medina, 2010). Mientras que en ambas redes cristalinas A y B tienen iones magnéticos en donde sus espines están orientados en sentidos opuestos (como en el caso de los materiales antiferromagnéticos), para los materiales ferrimagnéticos, el número de iones en la red A y B no necesariamente es el mismo, por lo que existe un balance favorable en una de las dos direcciones, produciendo una configuración de espines orientados que puede producir una magnetización. Este comportamiento como se ha mencionado anteriormente, solo se describe por debajo de la temperatura de Curie (T_c), entre más se aumente la temperatura, las configuraciones de los espines tiende a deformarse debido a la agitación térmica, lo cual provoca un descenso de la magnetización espontánea. Una vez que se llega a la temperatura de Curie, la configuración de los espines se vuelve de forma totalmente aleatoria, desapareciendo por completo la magnetización espontánea, y causando que el material se comporte como un material paramagnético. En la **Figura 4**, se ilustra el comportamiento de los materiales ferrimagnéticos, ferromagnéticos y antiferromagnéticos, cabe mencionar, que cualquier material ferromagnético o ferrimagnético por encima de la temperatura de Curie tendrá un comportamiento paramagnético.

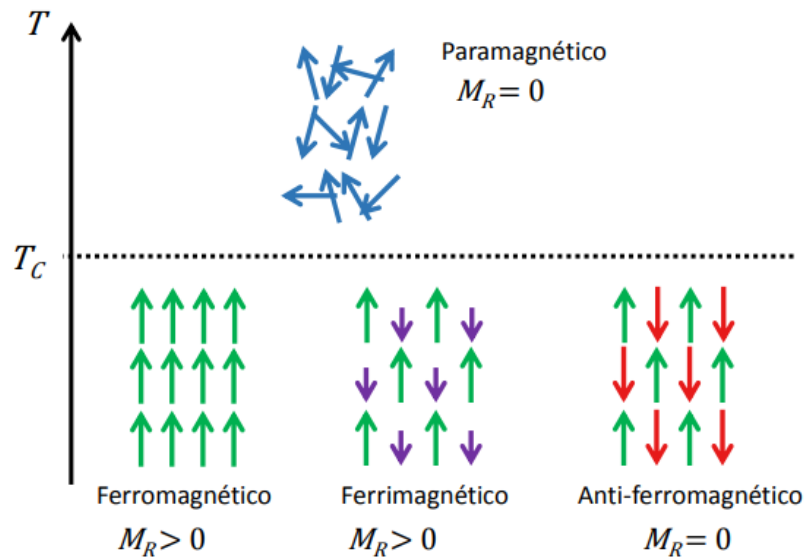


Figura 4. Esquema del comportamiento de los materiales ferromagnéticos, ferrimagnéticos y antiferromagnéticos. (Stefani, 2020).

3.3.5. Materiales superparamagnéticos.

Las propiedades superparamagnéticas están directamente ligadas con el tamaño de las nanopartículas magnéticas. Solamente partículas con un diámetro menor de 30 nm son consideradas como superparamagnéticas. Un sistema superparamagnético presenta un momento dipolar en cada una de sus partículas que debe poder rotar libremente en la unidad de tiempo. A su vez, el superparamagnetismo ocurre por debajo de la temperatura de Curie (T_C), en donde la energía térmica es suficiente para cambiar la dirección de la magnetización de estas partículas monodominio, las fluctuaciones resultantes en la dirección de la magnetización causan que el campo magnético se promedie a cero. De este modo, el material se comporta de manera similar a un paramagneto, sólo que, en vez de ser cada átomo individual independientemente influenciado por el campo magnético externo, aquí es el momento magnético de la partícula monodominio el que tiende a alinearse con el campo aplicado (Chamé Fernández, 2013; López Medina, 2010).

Por lo expuesto anteriormente, es por ello que existe un interés en el estudio de las propiedades de los materiales magnéticos, debido que abre una amplia gama de potenciales aplicaciones en diversos campos, por esta razón al obtener nanopartículas magnéticas o nanoestructuras

magnéticas por un método eficiente y de bajo costo con ahorros abismales de tiempos resulta prometedor. Algunas de las aplicaciones que se pueden emplear con nanoestructuras magnéticas son las siguientes:

- Para transporte de fármacos terapéuticos o de radioisótopos.
- Para el catabolismo de tumores vía hipertermia.
- Como separadores magnéticos.
- Como agentes de contraste en aplicaciones de resonancia magnética.

3.3.6. Curva histéresis.

Para entender esta sección se deben comprender definiciones básicas del magnetismo, algunos conceptos se pueden encontrar en el **Anexos**.

Anexo A. Fundamentos del magnetismo.

De acuerdo con el trabajo de López Medina (López Medina, 2010), el comportamiento que describe el cambio en la magnetización M o la inducción magnética B del material con respecto al campo aplicado H , se le conoce como **ciclo de histéresis**, si la intensidad de campo magnético aplicado a un material se aumenta hasta alcanzar un valor de saturación, y luego se hace disminuir se puede observar que la trayectoria de regreso no es la misma, en efecto B o M disminuye, pero lentamente. Entonces cuando H llega a cero, habrá un remanente de campo magnético en el material, se habla entonces de una densidad de flujo residual o magnetización remanente. Para reducir B o M a cero se debe aplicar un campo negativo, la intensidad de campo magnético necesaria para que esto ocurra se llama fuerza coercitiva o campo coercitivo. Al disminuir H todavía más en la dirección negativa, la densidad de flujo magnético se vuelve negativa, siendo la magnetización fácil al inicio y difícil al aproximarse a la saturación. Si se vuelve a disminuir la intensidad de campo magnético a cero, queda una magnetización residual negativa, para reducir la densidad de flujo es necesario aplicar una fuerza coercitiva, pero esta vez en la dirección opuesta. Este fenómeno se observa en la **Figura 5**. La histéresis tiene su origen en la estructura atómica de un material ferromagnético. Estos materiales poseen pequeñas regiones llamadas dominios magnéticos en los que el campo magnético de todos los átomos se encuentra alineado.

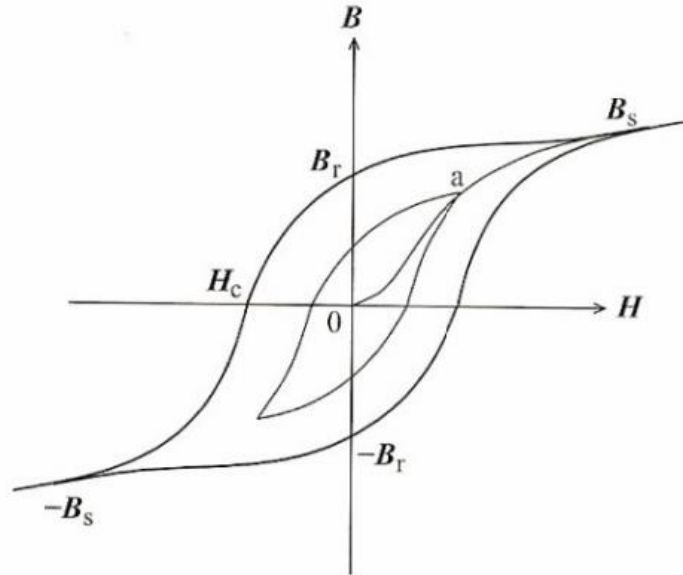


Figura 5. Curva de histéresis (B vs H) para un material magnético. (López Medina, 2010).

Dicho fenómeno de curvas de magnetización cambia su comportamiento dependiendo del tipo de material magnético (paramagnetismo, diamagnetismo, ferromagnetismo y superparamagnetismo), como se puede observar en la **Figura 6**; en ésta gráfica se aprecia que la curva característica de un material superparamagnético es en forma sigmoidea (S pronunciada) y la ausencia de histéresis en las curvas de magnetización frente al campo aplicado, altos valores de magnetización y campos a la saturación menores que en el caso del régimen paramagnético.

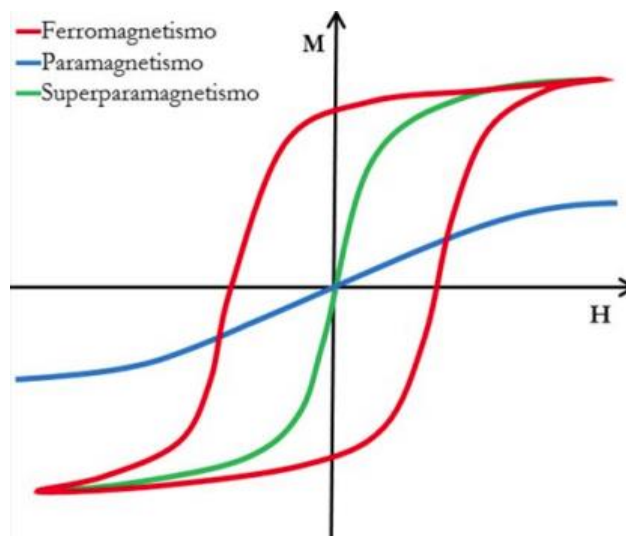


Figura 6. Curvas de magnetización (M vs. H) correspondientes al comportamiento de materiales ferromagnético, paramagnético y superparamagnético. (Virumbrales del Olmo, 2018).

3.3.7. Separación magnética.

Los separadores magnéticos pueden ser empleados para: a) la eliminación o separación de fragmentos metálicos, y; b) procesos de concentración y purificación magnética, esta es una propiedad que puede ser aprovechada dependiendo de las propiedades de los materiales. Tal como se mencionó anteriormente, los materiales pueden ser paramagnéticos, diamagnéticos, superparamagnéticos, ferrimagnéticos, ferromagnéticos y antiferromagnéticos. Estos separadores se pueden clasificar en: a) separadores por vía húmedo, y; b) separadores por vía seca.

Aunque se puede emplear estas dos formas para realizar el proceso de separación magnética, este principio se basa en que las partículas magnéticas en la presencia de un campo externo, no solamente serán atraídas a las líneas de fuerza del campo, sino que también migrarán a las regiones que tengan una mayor densidad de flujo. Por lo que, estas partículas se concentrarán en estas regiones (Carrera Vele & Estrella Córdova, 2018)

La selectividad de la separación magnética se encuentra determinada por el balance de las fuerzas que interactúan sobre cada una de las partículas a separar. Se puede determinar las siguientes fuerzas:

- Fuerza magnética.
- Fuerza de gravedad.
- Fuerza centrífuga.
- Fuerzas hidrodinámicas.
- Fuerzas intermoleculares.

Este principio de separación de elementos se está utilizando en el área del tratamiento de residuos peligrosos (derrames de plantas químicas, metales pesados, residuos nucleares, entre algunos otros). El concepto es que las partículas magnéticas son recubiertas con un emulsionante químicamente afín con el residuo que se desea depurar. Una vez finalizada la reacción se remueven con la aplicación de un campo magnético externo a las nanoestructuras magnéticas junto al residuo peligroso y se los traslada hasta un destino final. Este método ha demostrado ser altamente eficiente, principalmente para la seguridad humana y la conservación del ambiente (López Medina, 2010).

3.3.8. Nanoestructuras magnéticas.

El desarrollo de nanoestructuras magnéticas funcionales es uno de los temas de investigación atractivos en ciencia básica y aplicada en nanotecnología, particularmente por sus potenciales aplicaciones en campos como la fotónica, la optoelectrónica, la catálisis, la biotecnología, el almacenamiento de datos, entre otras aplicaciones. En este trabajo de investigación se combinan las propiedades de materiales óxidos en forma de nanopartículas magnéticas (núcleo magnético) encapsuladas a través de una plantilla de carácter removible, a la cual se le puede colocar en su superficie capas ultra finas de materiales dieléctricos o semiconductores tipo *core-shell*, de tal manera que, este tipo de materiales presentan propiedades físicas y químicas mejoradas con respecto a los materiales formados por un solo elemento. Las propiedades magnéticas de distintos materiales permiten ser aprovechadas para su manipulación externa, autoensamblaje, transporte y separación. Como resultado de estas características importantes, la aplicación de campos magnéticos ha tomado relevancia en actividades industriales tan diversas como el tratamiento de agua, la administración de fármacos y la imagen por resonancia magnética, entre otras. Es así como las ferritas tipo espinela MFe_2O_4 , donde M puede ser un elemento de transición (un catión de Co, Ni, Fe, Mn o Zn con diferente estequiometría) son excelentes candidatas para múltiples aplicaciones como materiales funcionales, debido a su alta estabilidad química, comportamiento magnético (superparamagnetismo), biocompatibilidad y su capacidad para absorber o emitir radiación en un amplio rango del espectro electromagnético (UV-Vis-NIR) (Lu, Salabas, & Schüth, 2007).

3.4. Ferritas cubicas con estructura tipo espinela MFe_2O_4 .

Las ferritas con estructura tipo espinela presentan un gran interés en el estudio de sus propiedades; son uno de los materiales magnéticos más ampliamente estudiados, además, dentro de la nanociencia, este tipo de materiales ha dado lugar a numerosos estudios, debido a la transición de la micro-escala a la nano-escala, en donde se presenta un importante cambio en las propiedades físicas y químicas del material. Su fascinante comportamiento magnético que presentan cuando se encuentran en la escala nanométrica, hace de estos materiales un potente candidato para aplicaciones en áreas multidisciplinarias, tales como: adsorbentes y catalizadores, tratamiento y descontaminación de aguas, almacenamiento de alta densidad, tecnología de ferrofluidos, y en aplicaciones biomédicas tales como: liberación controlada de fármacos, hipertermia, y en agentes de contraste en resonancia magnética. Es importante señalar que es

necesario optimizar los métodos de preparación, para conseguir un control óptimo sobre sus propiedades funcionales (Virumbrales del Olmo, 2018).

Las ferritas con estructuras tipo espinela son óxidos metálicos que se representan por la fórmula química (AB_2O_4), donde A representa los cationes divalentes localizados en huecos tetraédricos (A^{2+}), mientras que B corresponde a los cationes trivalentes en los huecos octaédricos (B^{3+}) en un empaquetamiento cúbico compacto de oxígenos, en el cual 32 iones de oxígeno con 1/2 de los huecos octaédricos y 1/8 de los huecos tetraédricos ocupados. Estos aniones se encuentran empaquetados en una celda cúbica centrada en las caras (fcc), dejando dos clases de espacios entre los aniones: sitios coordinados tetraédricos (A), rodeados por 4 oxígenos y sitios coordinados octaédricos (B), rodeados por 6 átomos de oxígeno como se muestra en la **Figura 7**. En total, hay 64 sitios tetraédricos y 32 sitios octaédricos en la celda unidad, de los cuales 8 sitios tetraédricos y 16 sitios octaédricos están ocupados, resultando una estructura que es eléctricamente neutra. La localización de iones tanto en los sitios A como en los sitios B depende fundamentalmente de los iones y tamaño de la red, también se ha observado que depende de la temperatura y la preferencia orbital para una coordinación específica. Cabe mencionar que los iones divalentes son más grandes que los iones trivalentes, tal como se observa en la **Tabla 3**, esto se debe a que el núcleo del ion trivalente produce una mayor atracción electrostática, por tanto, su orbital electrónico se contrae. Por otro lado, los sitios octaédricos son más grandes que los sitios tetraédricos, así los iones divalentes están localizados en los sitios octaédricos mientras que los iones trivalentes están en los sitios tetraédricos (López Medina, 2010).

Los compuestos con estructura tipo espinela, al poseer iones de metales de transición, tienen una gran cantidad de aplicaciones tecnológicas debido a sus propiedades estructurales, eléctricas y magnéticas. Las propiedades físicas tales como la estructura cristalina, la conducción electrónica y el magnetismo están influenciadas por los cationes presentes en dos diferentes sitios intersticiales. Las espinelas de ferrita también pueden contener mezclas de dos iones metálicos divalentes, tal que la relación de los cationes A y B en la fórmula (AB_2O_4) puede ser modificada (espinelas mixtas) (Montoya Carvajal, Chavarriaga Miranda, Villada Gil, Muñoz García, & Restrepo Baena, 2015).

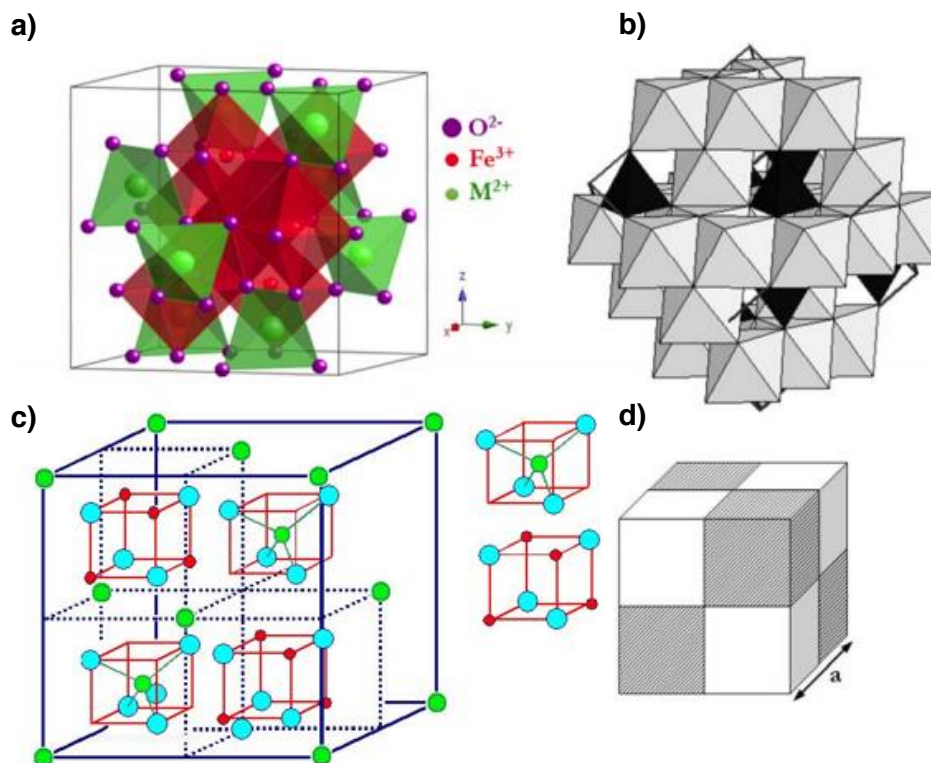


Figura 7. Representaciones de la estructura espinela. a) Celda unidad, b) Cadenas de octaedros unidas por tetraedros, c) Estructura cúbica espinel normal y d) Celda unidad dividida en octantes. (López Medina, 2010; Virumbrales del Olmo, 2018).

Existen dos estructuras tipo espinela, la espinela normal y la espinela inversa. En el caso de la estructura de la espinela normal, los iones divalentes están todos ubicados en los sitios A, tetraédricos, y los iones trivalentes ocupando los sitios B, octaédricos. La mayoría de estas ferritas presentan comportamiento paramagnético. Para el caso de la estructura de la espinela inversa, los iones divalentes ocupan sólo los sitios B, mientras que los iones trivalentes están localizados tanto en los sitios A como en los sitios B en igual proporción, un ejemplo de esta, son las ferritas de Hierro, de Cobalto y de Níquel todos ellos son ferrimagnéticos (López Medina, 2010).

Tabla 3. Radio iónico para los elementos de transición.

Ion	Fe^{2+}	Fe^{3+}	Co^{2+}	Zn^{2+}	Ni^{2+}	Mn^{3+}
Radio iónico (Å)	0.83	0.67	0.82	0.74	0.78	0.70

Fuente: (López Medina, 2010).

3.5. Magnetismo en ferritas con estructura tipo espinela.

Las ferritas cúbicas tienen la fórmula general MFe_2O_4 donde M es un ion divalente ($M = Fe, Co, Ni, Mn, Zn$ o cualquier tierra rara). Para variar las características de una ferrita, se sustituye parcial o totalmente los iones Fe^{2+} por otros cationes $Me^{2+}, Ni^{2+}, Co^{2+}, Mn^{2+}$ o Cu^{2+} , con momento magnético diferente. Cuando una fracción de cationes no magnéticos como el Zn^{2+} o Mg^{2+} , entran en la estructura; estos iones presentan una tendencia a ocupar los sitios A , huecos tetraédricos de la espinela normal, forzando así a los cationes Fe^{3+} a salir de sus huecos tetraédricos desplazándolos hacia los sitios B , huecos octaédricos, donde tendrán que invertir sus alineaciones de spin, dando como resultado una contribución del momento magnético neto, por lo que, esta acción debería de aumentar la magnetización del material. Sin embargo, la contribución de la estructura $ZnFe_2O_4$ tiene interacciones magnéticas muy débiles, debido a que los iones Zn^{2+} no magnéticos están ocupando una gran cantidad de posiciones tetraédricas, mientras que los iones Fe^{3+} están en las posiciones octaédricas, por lo que, las únicas interacciones magnéticas que pueden tener lugar es entre cationes que se encuentran ocupando las posiciones octaédricas, interacciones $B - B$. Como es de esperar, a temperatura ambiente la estructura $ZnFe_2O$ presenta un comportamiento paramagnético. En el caso de una espinela con una estructura parcialmente invertida, como es el caso de $NiFe_2O_4$, donde los cationes Ni^{2+} están ocupando los sitios B , y los cationes Fe^{3+} están ocupando igualmente las posiciones A y B , debido a la mayor importancia de interacciones $A - B$, sobre las $A - A$ y las $B - B$, donde los espines se alinean de una forma paralela, permite que este compuesto sea ferromagnético a temperatura ambiente. Pero, cuando se les sustituye una pequeña fracción de cationes Ni^{2+} por Zn^{2+} , en la espinela $NiFe_2O_4$. El Zn^{2+} tiende a posicionarse con mayor frecuencia en los sitios tetraédricos, cuando esto ocurre, unos cuantos iones Fe^{3+} se desplazan a los sitios octaédricos, y por tanto, estos invierten sus alineaciones de spin, dando lugar a una interacción aún mayor $A - B$, como resultado se obtendrá un incremento del momento magnético neto, por lo que la ferrita de $Ni - ZnFe_2O_4$ es un material que tiene mayor contribución magnética que simplemente $NiFe_2O_4$. Cabe señalar que usualmente la contribución de los momentos magnéticos de los cationes Fe^{3+} es casi nula, a excepción cuando se incorporan cationes que provocan al catión Fe^{3+} a ocupar huecos octaédricos de la estructura (López Medina, 2010; Nebot Díaz, 2001).

3.6. Recubrimiento tipo *Core-Shell*.

Un recubrimiento es una capa de material que varía desde fracciones de unos cuantos nanómetros (monocapa) hasta varios micrómetros de espesor. Existen varios métodos para el recubrimiento de un material; ya sea un método físico, como: evaporación térmica, epitaxia de haces moleculares, depósito por láser pulsado, entre algunas otras. Por un método químico, como: deposición química en fase de vapor, epitaxia en fase vapor, electrodeposición, deposición de capa atómica, entre otras. O bien, por un método físico-químico, como: sputtering, procesos térmicos de formación, procesos de plasma, entre otras (Nieto, Fernandez, Duran, & Moure, 1994).

Las estructuras tipo *core-shell* son aquellas que están formadas por un núcleo que se emplea como soporte de otro material que lo recubre. El núcleo puede estar formado por la agregación de múltiples partículas y el recubrimiento por diferentes capas superpuestas, así como presentar diferentes formas. Observe la **Figura 8**, donde se muestran los diferentes estructuras *core-shell*. Comúnmente estos materiales se sintetizan en dos pasos, en primer lugar, el núcleo y sobre él la estructura que lo envuelve. La elección del recubrimiento del material está relacionada con la aplicación y su uso final, aunque habitualmente se emplean núcleos con gran afinidad con el recubrimiento para que funcione como soporte (Beltrán Flores, 2015).

En el presente trabajo, se llevó a cabo un depósito de una capa de 40 nm de óxido de zinc (ZnO) sobre la superficie de las nanopartículas magnéticas sintetizadas. Para el recubrimiento de este segundo material se utilizó el método químico, deposición de capa atómica (ALD) por sus siglas en inglés. En la sección 4.2, se mencionará con mayor detalle el funcionamiento del equipo.

El óxido de zinc (ZnO) es un material semiconductor del grupo II-VI, es un material de gran separación con varias propiedades interesantes, por ejemplo, alta transparencia, propiedades eléctricas sintonizables, conductividad y piezoeléctrico. Muchos semiconductores pertenecientes al grupo II-VI cristalizan tanto en la estructura cúbica de blenda de zinc como wurtzita hexagonal. Las estructuras cristalinas que presenta el ZnO son:

- Hexagonal tipo wurtzita.
- Cúbica tipo blenda de zinc.
- Cúbica tipo sal de roca.

Siendo la estructura más estable en condiciones ambientales la hexagonal tipo wurtzita, esto se debe a que la estructura cubica tipo blenda de zinc se puede estabilizar solo mediante crecimiento en sustratos cúbicos, y la estructura cubica tipo sal de roca se obtiene a presiones relativamente altas (Ü. Özgür, 2005). Las películas delgadas de óxido de zinc se han utilizado en diversas aplicaciones; en transistores, celdas solares, y sensores.

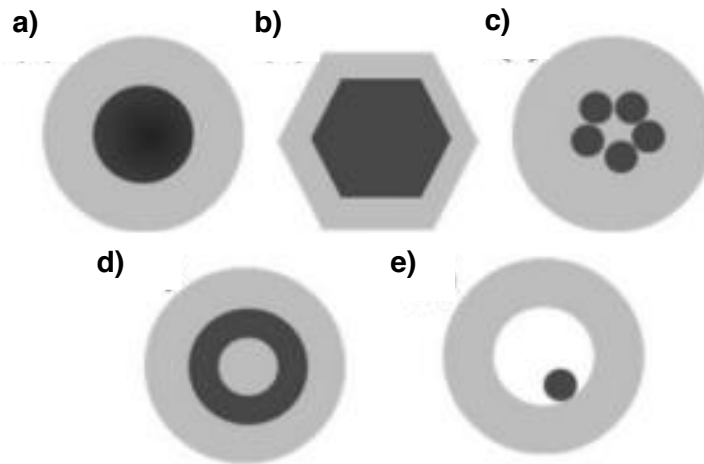


Figura 8. Estructuras *Core-Shell* a) esférica; b) hexagonal; c) con múltiples núcleos; d) esférica - concéntrica; e) con núcleo desplazable con el hueco recubierto por la coraza. (Beltrán Flores, 2015).

Capítulo 4. Metodología experimental.

Descripción de los equipos de síntesis.

4.1. Plasma de microondas.

Para la obtención de nanopartículas magnéticas se empleó el equipo de plasma de microondas fabricado en el laboratorio “Homemade”, este equipo consta de un horno de microondas, dos bombas de vacío (mecánica y turbomolecular), un medidor de presión (vacuómetro), un visualizador de vacío, un sistema de zeolitas, y un ventilador de enfriamiento de aire forzado. En la **Figura 9** se observa el esquema del equipo de plasma de microondas con sus respectivos componentes. La presión que se puede obtener empleando las bombas de vacío es de aproximadamente 500 a 50 mTorr. La base del equipo es un horno de microondas convencional (Daewoo, potencia de salida de 1000 vatios) que se modificó con un orificio de 25,4 mm en la pared del techo para adaptar un tubo de cuarzo (tubo de reacción) en el interior del horno. Las dimensiones del tubo de reacción son: 300 mm de largo, 25 mm de diámetro exterior y 1,5 mm de espesor de pared. El sistema de tubería que emplea este equipo es de acero inoxidable tipo 304, el cual se sitúa conectado a las bombas de vacío para permitir que el tubo de cuarzo este sometido a bajas presiones. Cabe mencionar que el sistema de tubería de presión al vacío consta de dos válvulas que permiten la entrada y salida de vacío en el tubo de reacción, ver **Figura 10**.

Este equipo es completamente seguro a pesar de las modificaciones que se le hicieron al horno de microondas, cuenta con un acople de aproximadamente 2 pulgadas tipo chimenea de metal con conexión a tierra en la parte superior del equipo para proteger al usuario de fugas de radiación. Al mismo tiempo se aprovecha el acople para mantener el tubo de reacción en una posición centrada en el interior del equipo, esto garantiza que las ondas electromagnéticas producidas por el microondas estén constantemente en contacto con los reactivos que se encuentran en el tubo de reacción.

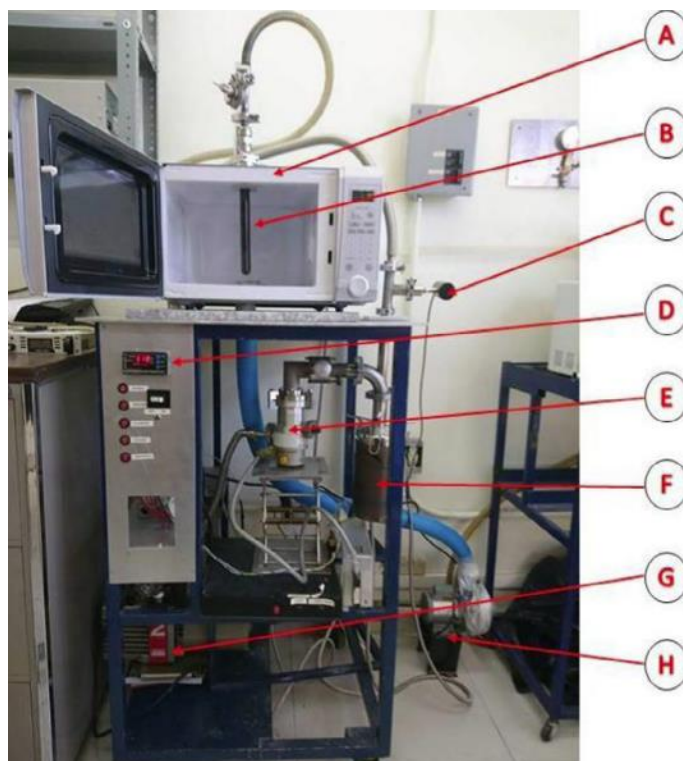


Figura 9. Esquema del equipo de plasma de microondas. a) horno de microondas; b) tubo de reacción; c) vacuómetro; d) visualización de vacío; e) bomba turbomolecular; f) trampa de zeolitas; g) bomba mecánica; h) ventilador de enfriamiento de aire forzado. (Arce Saldaña, y otros, 2018).

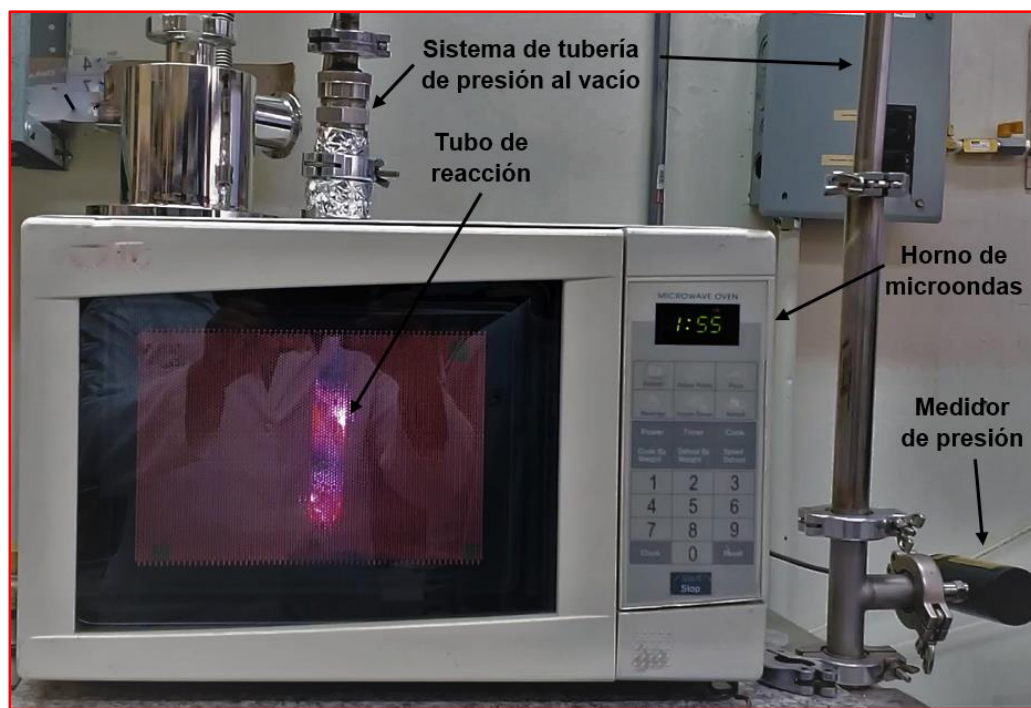


Figura 10. Equipo de plasma de microondas en funcionamiento.

El método de síntesis de plasma de microondas, es adecuado para nuestro propósito, y para la producción de nanomateriales híbridos multifuncionales, como se mencionó en la sección de **Antecedentes**; los materiales magnéticos sintetizados por este método pueden aplicarse para la degradación de colorantes, la inhibición de bacterias como *E. Coli* y para la separación de ADN. Además, la síntesis es relativamente rápida por lo que existe la posibilidad de escalar el método a nivel de producción. La disociación térmica de las moléculas las convierte en especies gaseosas que, después de la condensación, pueden convertirse en nanomateriales. A su vez, es un método económico, y sencillo de utilizar a comparación de otros métodos para la obtención de nanomateriales magnéticos. El tiempo de operación para llevar a cabo una síntesis es de escasos minutos. De esta forma, pueden realizarse varias síntesis en el transcurso de un día. Esto nos da un indicio que puede ser un método con prometedoras posibilidades de ser escalado a nivel de producción, y los nanomateriales obtenidos tienen múltiples aplicaciones.

4.2. Depósito de capa atómica (ALD).

El depósito de capa atómica ("*Atomic Layer Deposition*", ALD) es una técnica de recubrimiento de materiales que permite controlar el crecimiento de películas delgadas a nivel atómico (de grosor nanométrico). Este método de depósito se basa en la obtención secuencial de estados estables y autocontrolados en la superficie de un sustrato. Ofrece un control preciso, a nivel atómico, del espesor y composición del material depositado. Esta técnica es una variante del método CVD ("Deposito químico en fase vapor", por sus siglas en inglés) y utiliza reactivos secuenciados en condiciones termodinámicas en las que ocurre una saturación de la superficie entre cada reactante y la superficie. Cada reacción que se lleva a cabo, adiciona una capa sobre la superficie de crecimiento, y al terminar cada ciclo configura el arreglo cristalino (dependiendo del sustrato utilizado, la temperatura y la exposición de los reactantes). La principal ventaja de esta técnica, en comparación con otras técnicas de depósito como: Depósito químico en fase vapor (CVD) o Erosión iónica reactiva (Sputtering), ALD ofrece un control más preciso, además, los recubrimientos se adaptan conformalmente a la superficie de estructuras tridimensionales complejas y con elevada relación de aspecto (Knez & Vila Juárez, 2016; Martínez G., A. Flores, & Pérez Tijerina, 2010).

El depósito de capa atómica es, sin lugar a duda, una técnica extraordinaria para producir películas delgadas con espesor controlado a escala atómica. Es una técnica que utiliza como mínimo dos reactivos químicos llamados precursores. La técnica ALD es un proceso inherentemente discreto en el tiempo, donde el espesor del recubrimiento se puede controlar en

función del número de ciclos. El proceso cíclico consiste en cuatro pasos, estos pasos permiten obtener un recubrimiento de una o varias capas atómicas de un material en particular, dependiendo de los precursores utilizados. En la **Figura 11** se aprecia la secuencia de pasos que ocurren en el ALD empleando los precursores de dietilcinc y agua.

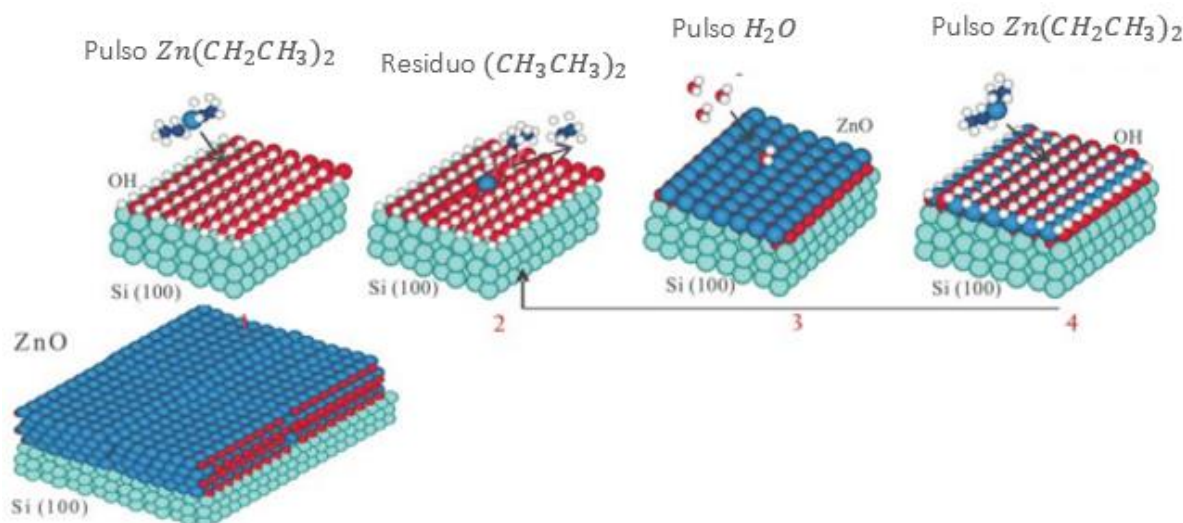


Figura 11. Secuencia de pasos que ocurren en un reactor de ALD empleando dietilcinc. (Martínez G., A. Flores, & Pérez Tijerina, 2010).

Para la formación de la primera monocapa del material a sintetizar, en un sistema aislado, se expone la superficie del sustrato al precursor (DEZ). Después del proceso de quimisorción entre el metal del precursor y el sustrato, se procedió a purgar el precursor que no alcanzó a adsorberse en la superficie. Subsiguiente, se liberó un pulso de un precursor oxidante (reactante); comúnmente agua (H_2O), este propicia la formación de una monocapa de óxido en el sustrato. Finalmente, se realizó una segunda purga del precursor oxidante que no alcanzó a reaccionar. De esta forma, se completa un ciclo ALD, y podrá repetirse nuevamente, hasta formar una capa con un espesor específico. En la **Figura 12** se aprecia un esquema con los componentes internos de un equipo de ALD; que está constituido por los precursores y cada uno tiene una línea con una válvula rápida de control, esto nos da indicio que, cuando se introducen los reactivos y precursores, se realiza de forma separada, evitando cualquier reacción en fase gaseosa. Todas las reacciones químicas están restringidas para tener lugar en la superficie a medida que la cámara del reactor se purga con gas inerte entre pulsos de reactivo alternos.

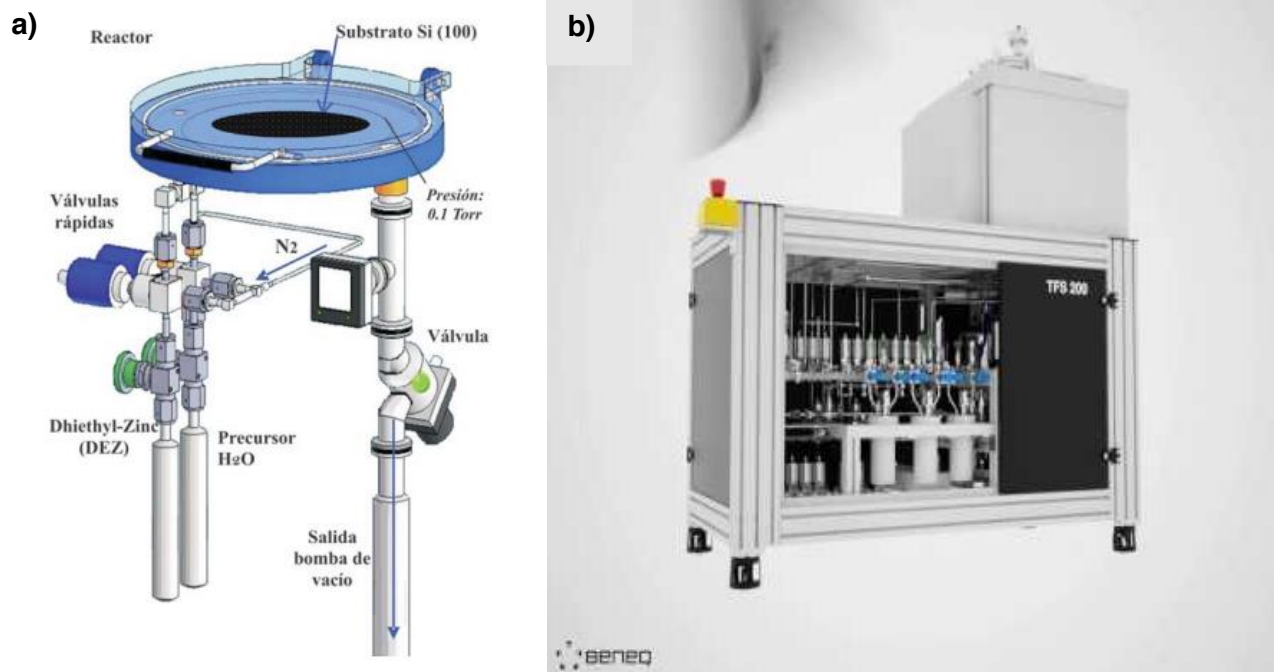


Figura 12. a) Esquema general tridimensional del ALD; b) Esquema general tridimensional del modelo BENEQ TPS 200. (Martínez G., A. Flores, & Pérez Tijerina, 2010).

Proceso de síntesis.

La obtención de las nanopartículas magnéticas recubiertas con óxido de zinc se realiza en dos etapas: la primera consiste en la obtención de las nanopartículas magnéticas de hierro y la segunda en recubrirlas con óxido de zinc (ZnO). La síntesis de nanopartículas magnéticas se llevó a cabo mediante el equipo de Plasma de microondas (sección 4.1); y el recubrimiento de ZnO mediante la técnica de Depósito de capa atómica (ALD) (sección 4.2). La preparación del colorante amaranto se detalla en la sección 4.7.

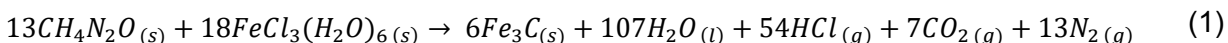
4.3. Síntesis.

Los reactivos químicos empleados para la síntesis de nanopartículas magnéticas se enlistan a continuación:

- Urea (CH_4N_2O , $\geq 99.5\%$ Sigma – Aldrich).
- Cloruro de hierro hexahidratado ($FeCl_3 \cdot 6H_2O$, 98% Sigma – Aldrich).
- Dietilcinc ($C_4H_{10}Zn$, 95% Strem Chemicals).
- Agua desionizada.

4.4. Reacción de la síntesis.

Las reacciones que se llevaron a cabo durante la síntesis partiendo de dos distintos reactivos de urea y cloruro de hierro (III) hexahidratado, se describen a continuación:



La reacción de la ecuación (1) se consideró para tener un control en la cantidad de reactivos empleados de acuerdo a la cantidad de producto deseado.

4.5. Síntesis de nanopartículas magnéticas.

Las síntesis realizada para la obtención de las nanopartículas magnéticas se llevó a cabo mediante el equipo conocido como plasma de microondas, durante la experimentación las variables que se mantuvieron constantes son: la presión y la temperatura base; se denota que a pesar que la temperatura inicial (T_i) del proceso es la temperatura ambiente, esta no es la temperatura con la que el sistema se mantiene durante el proceso de síntesis, los hornos de microondas cuando comienzan a calentar alcanzan una temperatura máxima en unos pocos segundos manteniéndola constante durante el tiempo establecido. El tiempo empleado para todas las síntesis que se presentan a continuación fue de 5 min y la temperatura base menor de 100 °C. Las variables que fueron modificadas durante el proceso de síntesis fueron los reactivos empleados, a excepción de la urea. A continuación, se describe la preparación que se utilizó para la obtención de las nanopartículas magnéticas.

- Para sintetizar 500 mg de carburo de hierro, se pesó 167 mg y 750 mg de los reactivos de urea y cloruro de hierro (III) hexahidratado respectivamente. Posteriormente, los reactivos se colocaron en un tubo de cuarzo previamente limpio.
- Se colocó el tubo de cuarzo en el acople del equipo de plasma de microondas, se verificó que este embonado adecuadamente y se cierran las válvulas del equipo.
- Se encendieron las bombas de vacío del equipo, en el siguiente orden: bomba mecánica hasta llegar a un rango de 500 mTorr o menor. Una vez que el sistema tenga la presión mencionada, se procede a abrir lentamente la válvula que conecta el tubo de cuarzo con el sistema de las bombas de vacío. Esto se realizó para que poco a poco la presión del tubo de cuarzo sea la misma que la del sistema. Evitando una diferencia de presión en el equipo.

- Una vez abierta la válvula, se esperó aproximadamente 5 o 10 min a que la presión se estabilice.
- Cuando la presión llegó a un rango de 300 mTorr. Se procedió a encender la bomba turbomolecular, y se esperó a tener un rango de presión de 30 mTorr o inferior.
- Cuando la presión se estabilizó, se procedió a encender el horno de microondas en un tiempo aproximado de 5 min. Este paso corresponde como se observa en la **Figura 10**.
- Cuando el equipo terminó con la síntesis, se esperó 10 min para que el tubo de cuarzo se enfriara. Es importante respetar este paso para prevenir que se oxiden las nanopartículas.
- Una vez enfriado el tubo de cuarzo, se cerró la válvula que une el sistema de bombas con el tubo, y se apagó la bomba turbomolecular. Después de un tiempo, se apagó la bomba mecánica y finalmente se ventó el tubo de cuarzo.
- Ya que se ventó el tubo de cuarzo, se podrá retirar del equipo y se procede a recuperar el producto del tubo.
- Finalmente, se recuperó el material obtenido y se procedió a pesar la muestra en una balanza analítica de laboratorio. Se verificó que la cantidad fuera 500 mg, de acuerdo al cálculo realizado en la ecuación (1). Posteriormente, la muestra se guardó y se limpió el material utilizado.

4.6. Limpieza de las nanopartículas magnéticas.

Al emplear reactivos con compuestos de cloro, específicamente cloruros metálicos, existe posibilidad de obtener productos de la misma especie química, ya sea en estado gaseoso o incluso en algunas zonas superficiales de las nanopartículas magnéticas. El propósito de este trabajo de investigación es contribuir a mitigar los daños causados por la contaminación en cuerpos de agua, pero es contraproducente si en la solución final se tiene un residuo no deseado, como es el caso de iones de cloro en las nanopartículas magnéticas. Es por ello, que se realizó el siguiente post-tratamiento para quitar la mayor cantidad de iones de cloro que se pueden encontrar en la superficie de las nanopartículas magnéticas:

- Se colocó en un vaso de precipitado las nanopartículas magnéticas obtenidas en la síntesis de plasma por microondas, y se agregó agua desionizada.
- La muestra se sonicó durante 30 min y se dejó reposar en presencia de un campo magnético, en este caso, un imán de neodimio por un lapso de 24 horas.

- Una vez cumplido el tiempo de reposo, se observó que las nanopartículas magnéticas fueron atraídas por el campo magnético, como se observa en **Figura 13** y finalmente, se extrajo la fase acuosa dejando las nanopartículas magnéticas.

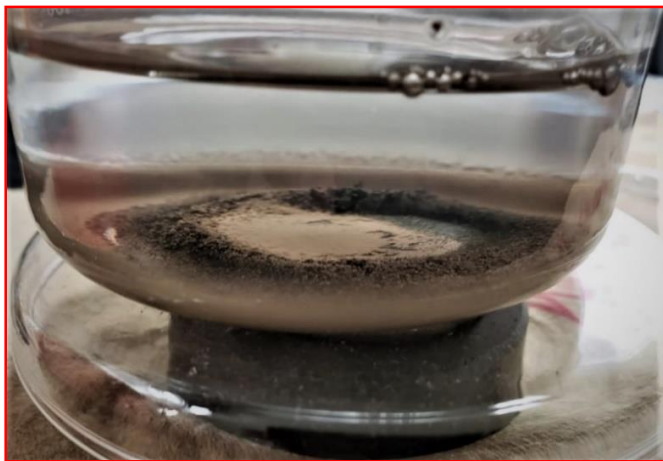


Figura 13. Nanopartículas magnéticas siendo atraídas por un campo externo (imán).

4.7. Preparación de solución madre (Amaranto).

Para la preparación de la solución madre del colorante amaranto se realizaron los siguientes pasos:

- Se realizó el cálculo para preparar 250 mL de una solución a 1000 ppm de colorante.
- Se pesó la cantidad de colorante calculado de acuerdo.
- Se vertió una pequeña cantidad de agua en el matraz de aforar y se agregó el colorante.
- Se colocó una cantidad mayor de agua y la solución se sometió a un baño ultrasónico por 15 min.
- Se aforó y se colocó nuevamente la solución en el baño ultrasónico por 5 min.
- Finalmente, el contenido se vertió dentro de un recipiente hermético color ámbar y se guardó en un lugar oscuro hasta que el experimento de degradación de colorante vaya a comenzar.

4.8. Cálculo de la constante cinética de la reacción (K).

Para determinar la constante de la cinética de la reacción catalítica K, se debe tomar en cuenta las etapas de la reacción entre un sistema reactivo y el catalizador sólido, en él **Error! Reference source not found.** Se debe considerar que cada etapa puede ser factor limitante de la reacción y afectar la constante. Las unidades del valor de la constante cinética de reacción son $1/t$ para el caso de reacciones de primer orden.

En general, la velocidad de una reacción varía con el tiempo. La concentración de los reactivos al inicio de la reacción es elevada, pero a medida que la reacción progresa, dicha concentración disminuye y con ella la velocidad del proceso; mientras que, la concentración de los productos aumenta. La velocidad es directamente proporcional a la concentración del reactante.

$$\gamma = -\frac{[Reactivos]}{t} = \frac{[Productos]}{t}$$

$$\gamma = K[A]$$

Orden de reacción.

$$-\frac{dC_A}{dt} = K[C_A]^n$$

Si el orden de la reacción planteada es $n=1$ entonces:

$$-\frac{dC_A}{dt} = K[C_A]$$

$$-\frac{dC_A}{C_A} = Kdt$$

Integrando:

$$-\ln \left[\frac{C_A}{C_{A0}} \right] = Kt$$

Despejando:

$$\ln C_A = \ln C_{A0} - Kt \quad (2)$$

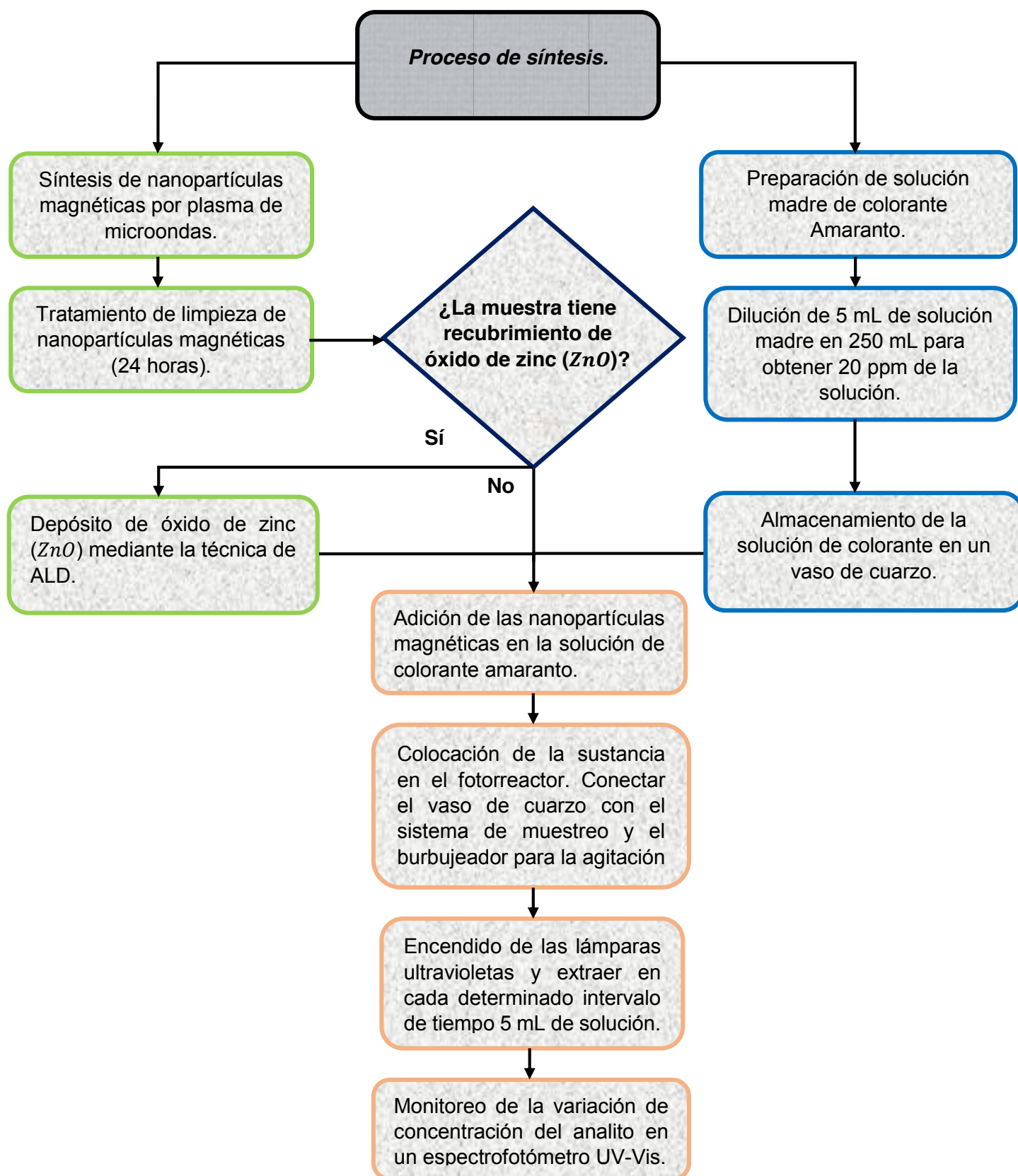


Figura 14. Esquema del proceso de síntesis.

Capítulo 5. Discusión de resultados.

En este capítulo se presentan los resultados del material fabricado, así como la actividad fotocatalítica. Se compara el comportamiento de la muestra cuando se le crece una capa de un material fotoactivo como el óxido de zinc (ZnO). La descripción general de los equipos de caracterización se pueden consultar en el **Anexo C**. Generalidades de los equipos

5.1. Estudio morfológico y elemental a través de microscopía electrónica de barrido (SEM) y espectrometría de dispersión de energía de rayos X (EDS).

La muestra fabricada por el método de plasma de microondas consiste de un polvo fino color marrón. En la **Figura 15** se muestra la micrografía de la muestra de nanopartículas magnéticas con recubrimiento de óxido de zinc mediante la técnica de ALD obtenida por la técnica de caracterización SEM con su respectivo espectro EDS, que se puede apreciar en la **Figura 16**. Se puede observar en la micrografía un material granulado, donde cada gránulo se encuentra adherido uno con otros formando estructuras con morfología aproximadamente esférica. Sin embargo, no se puede definir totalmente la morfología de la muestra por la resolución de la micrografía proporcionada, es por ello que se decidió emplear una técnica con mayor resolución. Esta técnica es conocida como microscopía electrónica de transmisión, TEM, por sus siglas en inglés. El principio de TEM radica en que los electrones traspasan la muestra estudiada y estos son utilizados para la formación de la imagen, mientras que en SEM, los electrones son principalmente reflejados en la superficie. Por tanto, al intentar estudiar las nanopartículas mediante la técnica de SEM resulta ser complejo, debido que las nanopartículas no se podrán observar de forma aisladas.

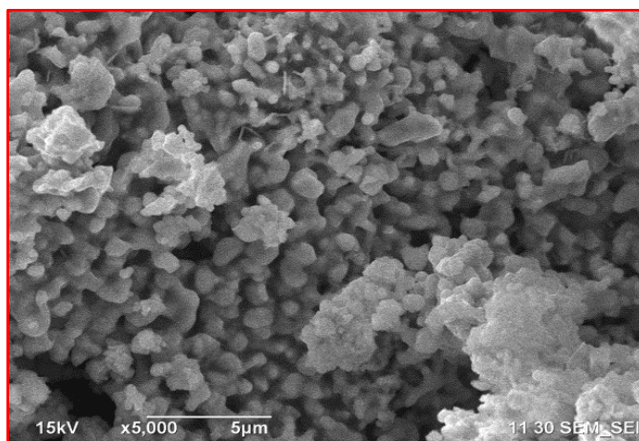


Figura 15. Micrografía SEM de nanopartículas magnéticas con recubrimiento de óxido de zinc (ZnO) a $5\ \mu m$.

Por otro lado, el espectro EDS nos proporciona información sobre la composición química de la muestra. Cabe resaltar, que existen otras técnicas que proporcionan la información de la composición química de una muestra, como la espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X, XPS, por sus siglas en inglés. Sin embargo, se decidió trabajar empelando el espectro EDS debido que esta técnica no requiere que la muestra sea destruida para analizarla, como es el caso de XPS debido que es una técnica superficial. En la **Figura 16** se muestra el análisis EDS donde se aprecia picos asociados a los siguientes elementos: oxígeno, hierro, zinc, y cloro. El cloro presente es un elemento no deseado, y se origina debido que el reactivo empleado para obtener las partículas magnéticas fue cloruro de hierro hexahidratado ($FeCl_3 \cdot 6H_2O$). Sin embargo, dicha señal es poco notoria. Esto da indicio que el post-tratamiento de limpieza de las nanopartículas magnéticas (sección 4.6), tiene resultados favorables, ya que en el caso de no realizar dicho tratamiento es muy probable que la señal correspondiente al cloro sea muy notoria y perjudicial para la aplicación en la degradación de colorante tipo azo.

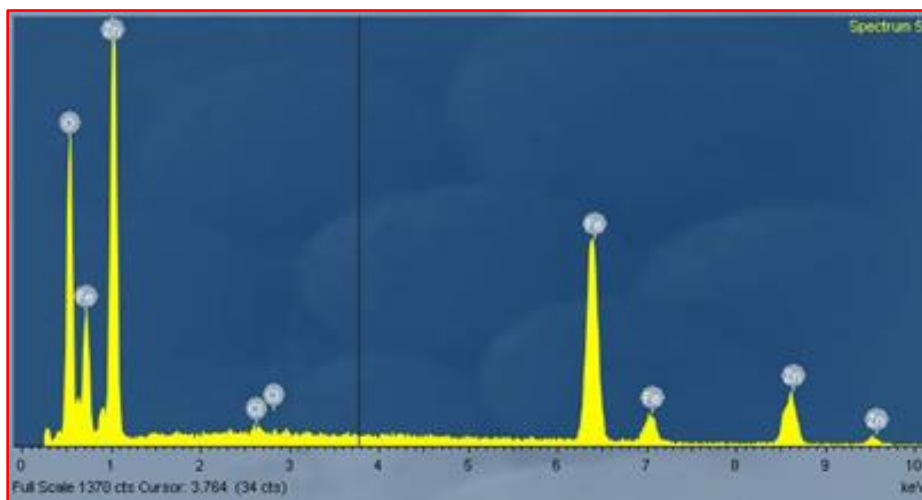


Figura 16. Análisis EDS de nanopartículas magnéticas de carburo de hierro.

5.2. Estudio morfológico por microscopía electrónica de transmisión (TEM).

En la caracterización por TEM se logró confirmar que las nanopartículas magnéticas presentan menor tendencia a la aglomeración cuando tiene un recubrimiento de un material semiconductor como el óxido de zinc (ZnO), además que la morfología de las partículas tiende a ser esférica.

En la **Figura 17**, se puede observar la presencia de una fase amorfa de las partículas magnéticas cuando estas no tienen un recubrimiento de un material semiconductor. Esto se debe a la tendencia a la aglomeración de las partículas; provocando que dicha muestra tenga una mala degradación de colorante, debido que no existe una buena difusión de los reactivos en la superficie activa del catalizador. Por tanto, al tener un recubrimiento de un material semiconductor, las nanopartículas magnéticas poseen actividad fotocatalítica y se espera que su respuesta magnética sea significativamente mejor.

En la **Figura 18**, se observa una sección de las superficies de las muestras con diferentes escalas de referencia (a) la referencia es de 100 nm, y se evidencia la presencia de partículas semiesféricas, de acuerdo al histograma que se presenta en la **Figura 19** se tienen partículas con un tamaño (diámetro) entre 2 a 30 nm con un mayor número de partículas en el rango de 10 a 15 nm, de acuerdo al programa de procesamiento de imagen digital ImageJ®, mientras que en la imagen (b) se observa un área de la superficie de la muestra, con una referencia de 50 nm, donde se aprecia de mejor forma la morfología semiesférica de las nanopartículas; las tres partículas que se observan tienen un tamaño aproximado de 20 nm como se muestra en la

Tabla 4. Por otro lado, en (c) con referencia de 20 nm se puede estimar que las nanopartícula tienen un diámetro de 13.79 nm y una altura de 19.14 nm; por último, en (d) se visualiza la morfología esférica de la nanopartícula magnética, esta imagen corresponde a una de las partículas que se aprecia en la **Figura 18** en el inciso a, con un tamaño de partícula aproximado de 15 nm.

Cabe resaltar que, a comparación de la **Figura 17** existe una diferencia morfológica muy notoria debido a que se espera que mejore significativamente la estabilidad química de las nanopartículas cuando tienen un recubrimiento de un material semiconductor como es el caso del óxido de zinc. Sin embargo, no se realizaron los estudios correspondientes para evaluar la estabilidad química. Pero se puede decir, que la ruta de síntesis propuesta resulta ser favorable

para la obtención de las partículas magnéticas, siendo un método económico y relativamente amigable con el ambiente.

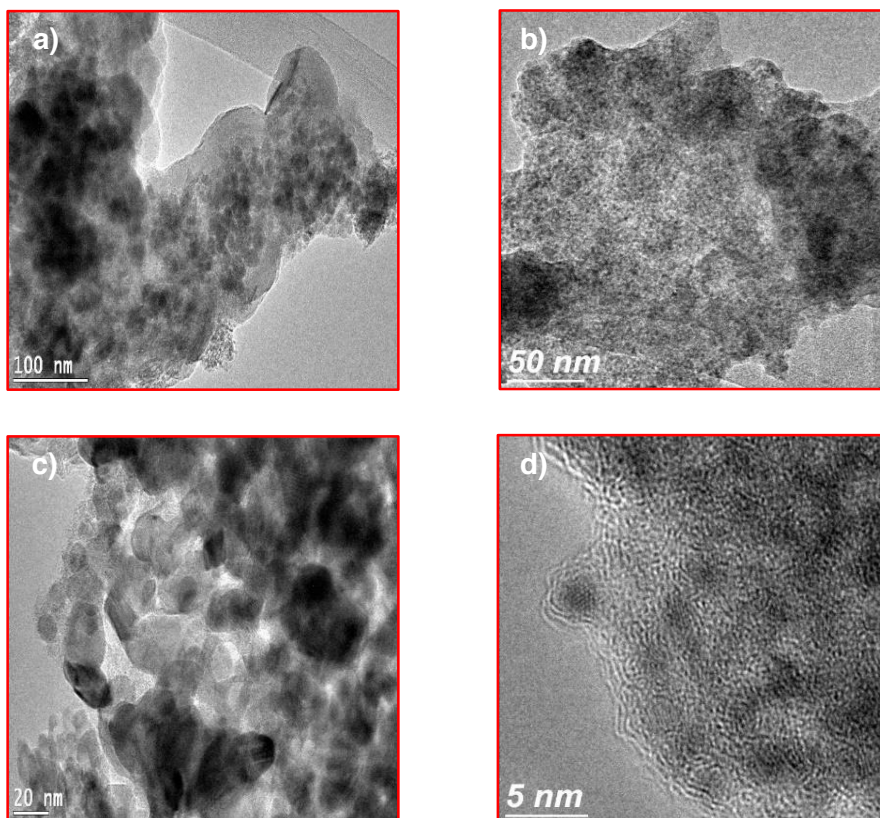


Figura 17. Imágenes TEM de nanopartículas magnéticas sin recubrimiento de óxido de zinc (ZnO), para examinar la morfología a) 100 nm, b) 50 nm, c) 20 nm y d) 5 nm.

Tabla 4. Tamaño de partículas correspondiente a la Figura 18 inciso b.

Partículas	1	2	3
Diámetro de partícula [nm]	19.63	21	18.26

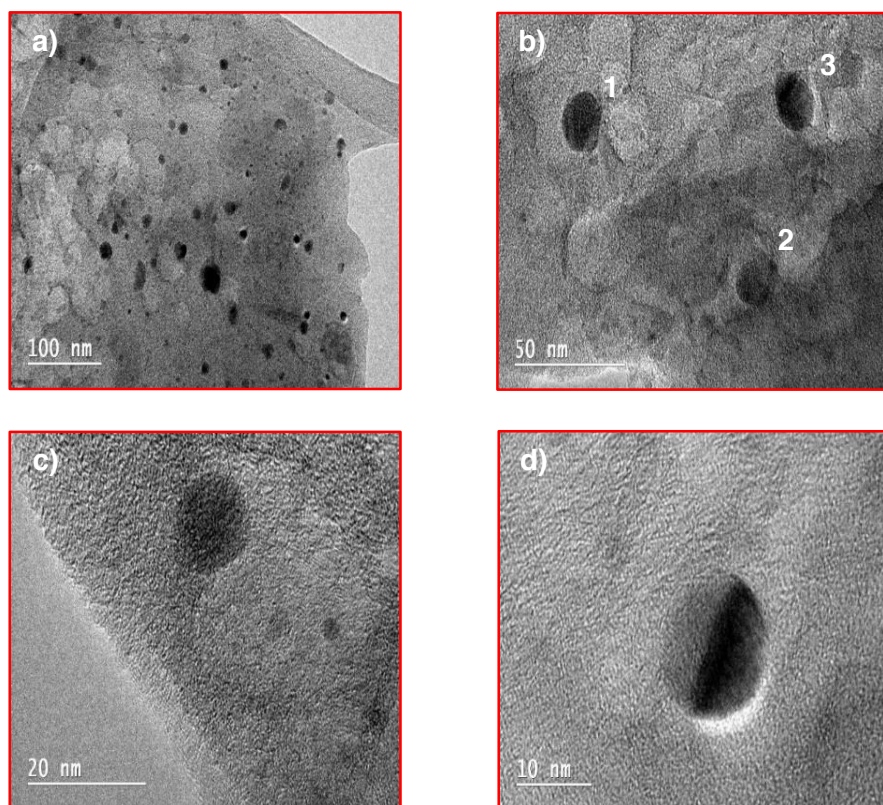


Figura 18. Imágenes TEM de nanopartículas con recubrimiento de óxido de zinc (ZnO), empleando el equipo ALD para examinar la morfología a a) 100 nm, b) 50 nm, c) 20 nm, y d) 10 nm.

En la **Figura 19** se muestra un histograma del tamaño de partículas de acuerdo a la **Figura 18** en el inciso a, en donde se ilustra una imagen TEM a 100 nm. Debido a que en dicha imagen se observa una diversidad notoria en el tamaño de las partículas, se realizó un conteo de las nanopartículas magnéticas. Como se aprecia en el histograma se obtuvo una mayor cantidad de partículas de un tamaño entre 10 a 15 nm dando un promedio de 12 nm. Los resultados fueron estimados por medio del programa informático empleado OriginPro 2016®, con ayuda del programa de procesamiento de imagen digital ImageJ®. Es un resultado interesante tener partículas con un diámetro menores de 30 nm, lo cual indica que la técnica de plasma de microondas es bastante prometedora. Cabe señalar que el equipo empleado fue fabricado en el laboratorio “*homemade*” y el tiempo de síntesis para la obtención de las nanopartículas magnéticas es de unos cuantos minutos. Como ya se demostró, el material magnético al tener un recubrimiento de una capa de un material semiconductor funciona como fotocatalizador para la aplicación en la degradación de colorantes con una eficiencia relativamente buena y con la posibilidad de recuperar el fotocatalizador debido a las propiedades magnéticas de las partículas,

solucionando de esta forma uno de los problemas más grandes en el uso de la técnica de fotocátalisis heterogénea; la recuperación del material activo una vez que esté se encuentre en solución acuosa. Es por ello que las nanopartículas deben tener una buena respuesta magnética. Al recuperar el material activo se garantiza que no se deja residuos una vez finalizado el proceso empleado, y de esta forma no representa una problemática ambiental. Sin embargo, las partículas sintetizadas tienen un rango considerable de tamaño, debido que tienen un tamaño entre 2 hasta 30 nm, y al no tener una morfología controlada, puede que las partículas sintetizadas no se estén aprovechando de la mejor forma para la reacción en estudio.

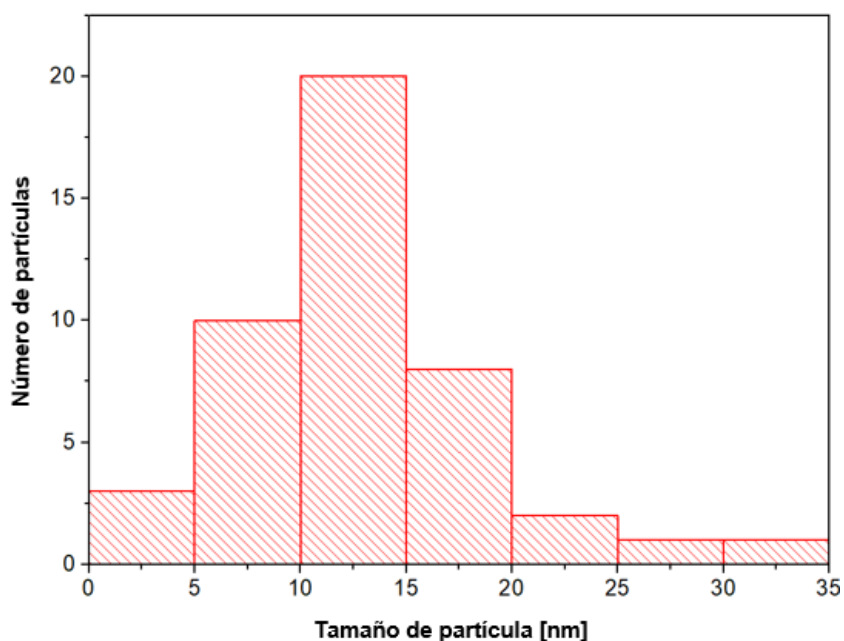


Figura 19. Histograma del conteo del tamaño de las partículas correspondiente a la Figura 18 inciso a.

En consecuencia, se realizó un estudio de magnetización, cuyos resultados se muestran en la **Figura 20**, con el fin de examinar y asegurar el comportamiento magnético de dichas partículas. En la **Figura 20** se muestra una curva de magnetización (M vs H) a temperatura ambiente, correspondiente a las nanopartículas magnéticas de carburo de hierro (Fe_3C). Como se observa la magnetización presenta un comportamiento superparamagnético, de acuerdo a las gráficas de la sección 3.3.6. La saturación se observó en 60 emu. La respuesta superparamagnética está relacionada con el hecho de que, para el caso de las nanopartículas, los momentos magnéticos fluctúan libremente en respuesta a una competencia con la energía térmica presente, dando como resultado una respuesta de este tipo. Además, el campo coercitivo es bajo entre -20,000 a 20,000 Oersted (Oe), lo que indica que el material puede ser considerado como un material

magnético blando. La unidad de oersted representa la intensidad del campo magnético en el sistema cegesimal.

El método de obtención de las nanopartículas magnéticas es bastante eficiente, para ser un equipo relativamente novedoso, se logró realizar la degradación del colorante rojo amaranto. A pesar de las dificultades que se presentaron durante el proceso de degradación, se obtuvieron resultados prometedores. El equipo de síntesis al ser fabricado en el laboratorio “*homemade*”, es un método relativamente barato a comparación de otros métodos. Además, que la síntesis es relativamente rápida, por lo que esto presenta una ventaja importante, ya que existe una posibilidad de producir cantidades considerables de material para tratar de contrarrestar la velocidad de contaminación por parte de las industrias. Cabe mencionar que es primordial encontrar la forma de controlar la morfología de las partículas sintetizadas. Las nanopartículas de carburo de hierro (Fe_3C) obtenidas en esta investigación no presentaron una morfología tipo espinela. Sin embargo, es una estructura típica *core-shell*, en donde se encuentra un núcleo recubierto por un material adicional. Y dichas partículas tienen una actividad fotocatalítica para la degradación de colorantes.

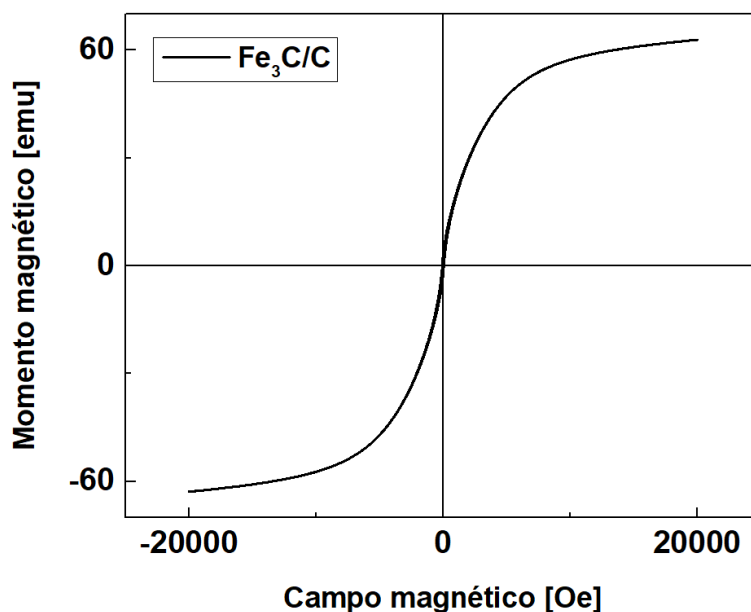


Figura 20. Gráfica de histéresis de las nanopartículas magnéticas sintetizadas.

5.3. Espectrofotometría UV-Vis.

En la **Figura 21** se muestran las curvas de degradación del colorante amaranto, al lado de la gráfica se encuentra el tiempo que estuvo expuesto el colorante con las nanopartículas magnéticas en el fotorreactor de lámparas ultravioletas; en a) la gráfica corresponde a la degradación de colorante llevada a cabo con nanopartículas sin recubrimiento de óxido de zinc, como podemos notar, no se presenta un cambio significativo en el lapso de 120 min; mientras que en b) la gráfica corresponde a la degradación con nanopartículas recubiertas con una capa de óxido de zinc. Como se puede observar, existe una disminución en el porcentaje de absorbancia respecto al tiempo, el colorante amaranto E-123 presenta su longitud de onda de absorción máxima $\lambda_{\text{máx}}$ en aproximadamente 520 nm.

Para el cálculo de eficiencia de degradación del colorante se empleó la ecuación 3, utilizando la siguiente relación: donde C_0 es la concentración inicial del colorante y C_f la concentración final.

$$\% \text{ degradación} = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100 = \frac{A_0 - A_t}{A_0} \times 100 \quad (3)$$

Donde A_0 corresponde a la absorbancia inicial de la mezcla del colorante con las nanopartículas magnéticas y A_t a la absorbancia en el tiempo t , respectivamente; ambos valores están relacionados con la concentración inicial, C_0 , así como la concentración C_t en el tiempo t .

En dicha prueba de degradación y de acuerdo al cálculo de la ecuación 3, se alcanzó a degradar cerca de un 80 % del colorante en un tiempo de 120 min, en el sistema de fotorreactor se colocó un burbujeador para mantener en constante movimiento la solución con las nanopartículas magnéticas. Sin embargo, es posible que exista un paso limitante en la reacción en el proceso de difusión debido que la solución no esté siendo agitada de la forma homogénea. Por lo que, al cambiar el sistema de agitación del proceso por otro más efectivo se obtendría como resultado una degradación de colorante relativamente equivalente a las obtenidas en un menor tiempo. Por ende, en un tiempo similar se tendría una eficiencia mayor del 90 %.

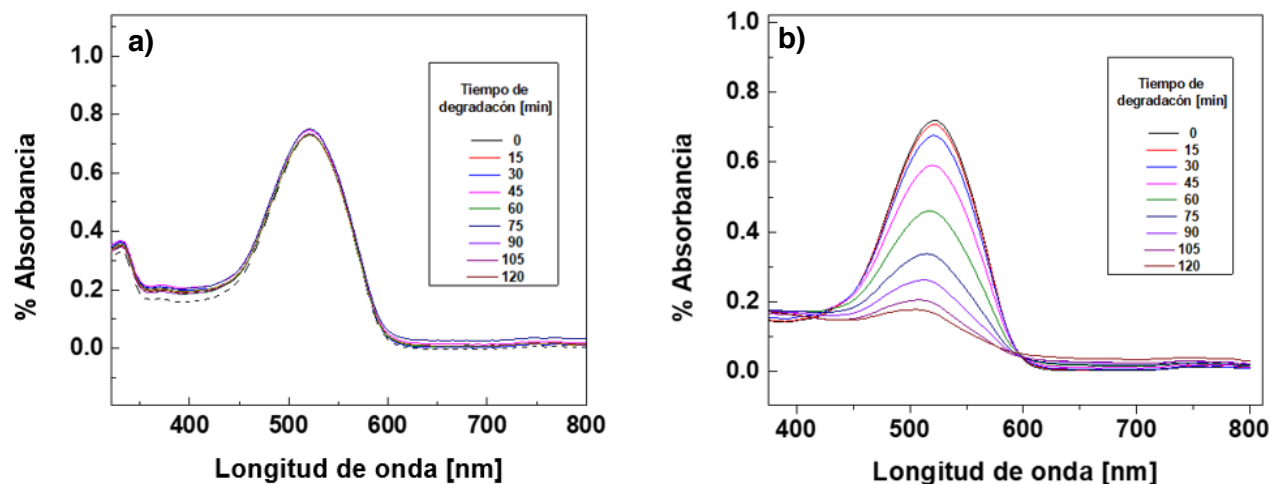


Figura 21. Graficas de degradación de colorante empleando nanopartículas magnéticas; en a) sin recubrimiento de óxido de zinc, y en b) con recubrimiento de una capa de 40 nm de óxido de zinc en un tiempo de 120 min.

En la **Figura 22**, se muestra en a) la degradación del colorante rojo amaranto en la longitud de onda de absorción máxima $\lambda_{\text{máx}}$ correspondiente a 520 nm en un tiempo de 300 min, la eficiencia de degradación es de aproximadamente 95 %. Sin embargo, es un tiempo bastante prolongado, para escalar el proceso a nivel industrial. En ese sentido, para escalar un proceso de degradación de colorante se debe considerar los siguientes puntos: 1) que no exista la presencia de un único colorante en una solución (cuerpo de agua); 2) en una industria el tiempo es primordial, por lo que los tiempos de degradación son muy prolongados es muy complicado darle frente al proceso de producción, ya que este estará en constante producción y, por ende, generará residuo. Sin embargo, se demostró que el proceso de degradación de colorante tiene una alta eficiencia y es posible extrapolar para la degradación de diferentes tipos de colorantes.

Cabe resaltar que en este trabajo se evaluó la capacidad del material para degradar el colorante E-123 rojo amaranto, con efectos prácticos y con resultados preliminares que abren la posibilidad de realizar trabajos futuros con la mejora de la respuesta del material ante este colorante, y su evaluación ante otra grama de sustancias. En la **Figura 22** inciso b, se observan los valores de la absorbancia máxima obtenidos con respecto al tiempo. En dicha gráfica se aprecia la disminución notoria de absorción del colorante. Sin embargo, en los primeros 40 min se observa que cierta disminución se lleva a cabo de forma lenta, esto garantiza la existencia de una ineficiencia en el proceso de difusión durante la reacción. Para mejorar dicho proceso, se recomienda modificar el sistema de agitación cuando se encuentra en el fotorreactor de lámparas ultravioleta. En este caso, se empleó un burbujeador como agitador, por lo que, si se emplea

además un agitador físico podría solucionar dicha problemática; tomando en cuenta que no se puede utilizar un agitador magnético debido que sólo atraería a las nanopartículas sintetizadas provocando una aglomeración sobre el agitador y se impediría que se degrade la solución con el colorante.

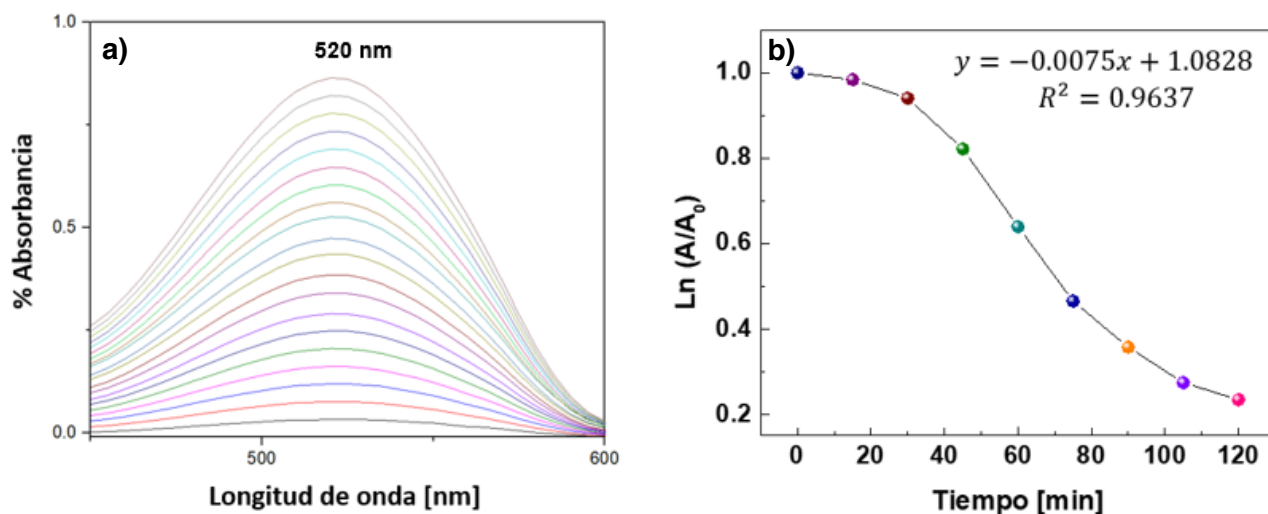


Figura 22. Gráficas de degradación de colorante en a) la longitud de onda de absorción máxima del amaranto $\lambda \approx 520$ nm para un tiempo de 300 min; en b) grafica correspondiente a la Figura 21b en $\lambda \approx 520$ nm viendo los logaritmos de la absorbancia entre la absorbancia subcero $\ln(A/A_0)$.

En la **Figura 23** se muestra una secuencia de alícuotas de la solución del colorante amaranto, correspondiente a la degradación del colorante que se muestra en la **Figura 22** inciso b, como se aprecia en la solución la tonalidad pasa de un color rosa a un color rosa claro, la degradación del colorante es notoria. Sin embargo, el tiempo de 120 min no es suficiente para tener una degradación en donde el líquido tenga una mayor transparencia, esto se debe principalmente al problema de difusión cuando el experimento está llevándose a cabo.



Figura 23. Secuencia de alícuota de la solución bajo prueba correspondiente a la Figura 22 inciso b.

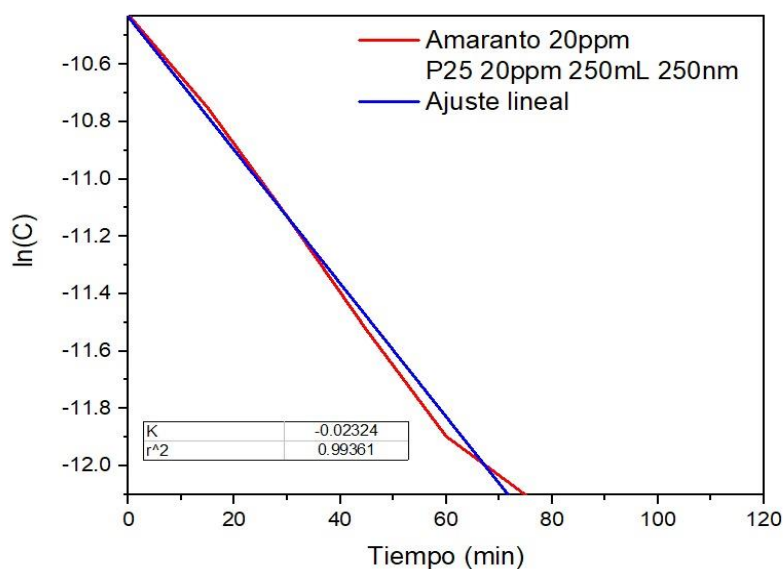


Figura 24. Gráfica de degradación de amaranto empleando una muestra comercial.

La pendiente de las curvas de degradación se calculó con regresión lineal, los parámetros de la degradación del colorante rojo amaranto es la que se le colocó 20 ppm de catalizador en 250 mL sin dejar reposar antes de iniciar la radiación y fue irradiado con una longitud de onda de 250 nm; bajo estas condiciones se obtuvo una $K = 0.0075 \text{ min}^{-1}$. En comparación con la degradación obtenida empleando el polvo comercial Degussa P25, la cual se observa en la **Figura 24**, la constante cinética de reacción obtenida empleando nuestras partículas es muy pequeña. Cabe resaltar que la degradación del polvo comercial P25 se encontraba bajo las mismas condiciones que se usaron para medir nuestra muestra, a excepción que se empleó un agitador físico

adicional durante el proceso de degradación, es por ello que finalizó en un tiempo menor de 80 min. Se puede decir que la constante obtenida del P25 $K = 0.02324 \text{ min}^{-1}$ tiene una velocidad mayor debido que durante la reacción no presenta ningún problema de difusión. En pocas palabras, el polvo comercial Degussa P25 es tres veces más efectivo comparado con nuestras muestras, con una constante de conversión de 0.02324 min^{-1} . Sin embargo, se debe considerar que el polvo Degussa P25, en el proceso de preparación perjudica al ambiente, ya que es un polvo peligroso toxico para los organismos acuáticos, con efectos nocivos duraderos. Por lo mencionado anteriormente, se puede decir que la síntesis para la obtención del polvo comercial no es amigable con el ambiente, en comparación con el método desarrollado en el presente trabajo. Por tanto, el material sintetizado en este trabajo resulta viable para aplicar en cuestiones ambientales, ya que su síntesis no produce contaminantes peligrosos, o bien, se producen a una escala menor, resultando ser más amigable con el ambiente.

5.4. Discusión general.

En este trabajo se aborda la problemática ambiental de la contaminación del agua por parte de la industria textil, cosmética y alimenticia en México. Estas industrias generan grandes volúmenes de agua residual con una elevada concentración de colorantes azoicos. Estos colorantes, disueltos en aguas residuales representan un serio problema de contaminación; generan un daño severo a los ecosistemas acuáticos y aumenta el riesgo de epidemias, enfermedades autoinmunes o incluso propicia la aparición de enfermedades desconocidas. Por lo anterior, es necesario mitigar la contaminación y reducir sus efectos sobre la naturaleza. La solución que se propone es mediante el uso de la fotocatalisis para la degradación del colorante; para fines prácticos se empleó el colorante rojo amaranto E-123. Sin embargo, es posible extrapolar para la degradación de otro tipo de colorante azoico. La técnica de fotocatalisis ha mostrado resultados promisorios, en los que el contaminante se degrada y mineraliza en muchos efluentes líquidos.

La actividad fotocatalítica para la degradación de residuos de colorantes en el efluente de agua consiste en la absorción directa o indirecta de fotones de la fuente de luz o UV por un sólido fotocatalizador, el cual generará una transferencia de portadores de carga a las respectivas bandas prohibidas del material. Posteriormente, la transferencia de portadores de carga pasará a moléculas de agua solvatadas en la superficie del fotocatalizador y finalmente se formará radicales hidroxilos ($OH\cdot$) y aniones superóxidos ($O_2\cdot^-$) en los sitios activos del catalizador, los cuales posteriormente tendrán un efecto sobre los contaminantes químicos del ambiente donde

se apliquen. En el presente trabajo se emplea el óxido de zinc (ZnO), debido a su disponibilidad y bajo costo, el ZnO es un candidato prometedor para la degradación masiva de tintes bajo luz ultravioleta (UV) y visible. Además, el rendimiento fotocatalítico es relativamente alto a comparación de otros materiales semiconductores (Sharma, 2016).

Actualmente, el uso de la fotocatálisis heterogénea se considera un método alternativo de limpieza ambiental centrado en el control de la contaminación mediante la purificación del aire y el agua, superficies autolimpiables y reducción de CO_2 . Sin embargo, uno de los principales problemas del uso de fotocatalizadores es la recuperación del material activo una vez que está en solución acuosa. Esto podría hacerse rápidamente mediante métodos de separación magnética si las partículas poseen propiedades magnéticas. Durante muchos años, la separación magnética se ha utilizado en la industria minera para la separación de minerales. Sin embargo, con el advenimiento de la nanotecnología, los protocolos de este método se han implementado para muchos procesos más finos, como la separación de biomoléculas, la terapia génica y la administración, purificación de proteínas y preparación de muestras con fines de diagnóstico. El método de separación magnética requiere un campo magnético externo para impulsar la separación de la entidad objetivo de una muestra mixta para facilitar los pasos de extracción posteriores. Por lo anterior, es necesario emplear un material fotoactivo anclado a nanopartículas magnéticas, para recuperar el fotocatalizador una vez que se haya finalizado el proceso de degradación de colorante. De esta manera, no se deja ningún residuo que puede ser perjudicial para la salud humana o el ecosistema acuático.

Por tanto, se prepararon nanopartículas magnéticas de carburo de hierro (Fe_3C) mediante una técnica novedosa y económica denominada **plasma de microondas**, las cuales posteriormente fueron recubiertas con una capa de 40 nm mediante la técnica de depósito de capa atómica (ALD). El objetivo es fabricar un material híbrido multifuncional: absorbente, magnético y antibacteriano, el cual podrá servir para reducir la producción de residuos contaminantes. Como se muestra en los resultados mediante las técnicas de caracterización empleadas, el método fue exitoso para la fabricación de un material nanoestructurado con propiedades magnéticas que puede emplearse para la degradación de colorantes azoicos equiparable al polvo comercial Degussa P25.

Algunos aspectos importantes que resaltar son: 1) se confirma una vez más que el método de síntesis es factible para producir nanopartículas magnéticas, en este caso, partículas de carburo de hierro (Fe_3C). La peculiaridad de este sistema de síntesis, aparte que es relativamente económico, es que la reacción que da lugar a las nanopartículas es llevada a cabo en un tubo

de reacción que está siendo sometido a una presión de vacío medio con los reactivos colocados en su interior, estos estarán disociándose térmicamente convirtiendo las moléculas orgánicas en especies gaseosas que, después de la condensación, pueden convertirse en nanomateriales. Lo anterior se hace mediante un horno de microondas con unas modificaciones para colocar un tubo de reacción dentro del horno. 2) el tiempo que se requiere para la síntesis es relativamente corto. Haciendo un estimado de tiempo, se puede terminar una síntesis en un tiempo aproximado de 25 min dependiendo del funcionamiento de las bombas de vacío.

De los resultados presentados en el **Capítulo 5. Discusión de resultados**, se puede concluir que la síntesis ha sido exitosa para preparar nanopartículas magnéticas. En el estudio morfológico de la microscopia electrónica de barrido SEM, se observa una distribución de tamaño uniforme y en la espectrometría de dispersión de energía de rayos X, EDS, los picos asociados corresponden a los elementos empleados durante la síntesis, tomando en cuenta que los picos de los elementos no deseados, en este caso el cloro se encuentra en una mínima cantidad. Por otro lado, en el estudio morfológico por microscopia electrónica de transmisión TEM, se observa que las nanopartículas presentes tienen una morfología semiesférica y los tratamientos térmicos de las muestras no alteran la morfología de estas, conservan su forma y tamaño. En las imágenes presentadas por TEM se observa una diferencia bastante notoria respecto a la morfología de las partículas cuando tienen un recubrimiento de un material semiconductor. A su vez, al realizar un estudio estadístico histograma para conocer la frecuencia que predomina en el tamaño de las partículas se observó que las nanopartículas tienen tamaños entre 12 a 15 nm aproximadamente. Sin embargo, como se aprecia existe una diversidad de los tamaños de las partículas que va desde partículas de 2 nm hasta 30 nm. En el estudio de magnetización para examinar el comportamiento magnético de las nanopartículas se muestra una gráfica de histéresis (M vs H) en donde se destaca que la saturación obtenida se encontró alrededor 60 emu, teniendo a su vez, un campo coercitivo bajo entre el rango de -20,000 a 20,000 Oe correspondiente a una respuesta superparamagnética, la cual está relacionada en gran parte con el tamaño de las partículas.

Por otro lado, la constante de reacción obtenida con la síntesis propuesta en este trabajo fue de $K = 0.0075 \text{ min}^{-1}$, en comparación con el polvo Degussa P25 que obtuvo una $K = 0.02324 \text{ min}^{-1}$, empleando parámetros de degradación de colorante rojo amaranto similares con una radiación de longitud de onda de 250 nm. Sin embargo, se debe considerar que el proceso de obtención del polvo Degussa P25 es perjudicial para el ambiente, es un polvo peligroso tóxico para los organismos acuáticos, con efectos nocivos duraderos. Por lo mencionado anteriormente,

se puede decir que la síntesis para la obtención del polvo comercial no es amigable con el ambiente, en comparación con el método desarrollado en el presente trabajo. Por tanto, el material sintetizado en este trabajo resulta viable para aplicar en cuestiones ambientales ya que su síntesis no produce contaminantes peligrosos, o bien, a una escala baja que no es peligroso para el ambiente. Cabe mencionar que, el catalizador empleado se puede recuperar debido a las propiedades magnéticas de las nanopartículas y tienen una alta posibilidad de ser reutilizadas. Por tanto, el catalizador promete una actividad catalítica relativamente buena, y el método de síntesis empleado para las nanopartículas magnéticas es bastante interesante con una alta posibilidad de ser escalado.

Capítulo 6. Conclusiones.

A continuación, se presentan las conclusiones obtenidas en el presente trabajo:

- Se demostró que la ruta propuesta de síntesis para las nanopartículas magnéticas dan como resultado partículas con una respuesta magnética y pueden ser empleadas para el proceso de degradación de colorante a través del método de fotocátalisis, si se encuentran recubiertas por un material semiconductor como el óxido de zinc (ZnO).
- El método de plasma de microondas, de forma general, es un proceso rápido y efectivo. Sin embargo, sólo se ha dado un paso, se plantea la posibilidad de realizar modificaciones al equipo y se propone escalar a nivel de producción dicho método para facilitar la síntesis de nanopartículas magnéticas.
- Se demostró que el material multifuncional sintetizado por el método de plasma de microondas teniendo una capa de un material semiconductor como el óxido de zinc presenta una buena actividad fotocatalítica para la degradación de colorantes.
- Las caracterizaciones de SEM y TEM mostraron que las partículas cuando tienen un recubrimiento de un material semiconductor tienen una menor tendencia a la aglomeración de las partículas semiesféricas.
- La muestra sintetizada resultó ser eficiente para la degradación del colorante azoico amaranto teniendo cerca del 80% de eficiencia en un periodo de 120 min con una constante de reacción promedio de 0.0075 min^{-1} .
- El material multifuncional es adecuado para aplicaciones fotocatalíticas que involucran procesos de separación magnética con bajo costo y siendo una alternativa ecológica viable.

Capítulo 7. Trabajo a futuro.

A continuación, se presentan los posibles trabajos a futuro:

- Comenzando con el equipo de plasma de microondas, se debe realizar un estudio para mejorar la morfología obtenida de las nanopartículas magnéticas; esto nos podría abrir la posibilidad de tener superficies funcionales específicas. Lo cual puede servir para abarcar y explotar de mejor forma las propiedades de dichas partículas. Permitiendo la posibilidad de tener más aplicaciones y que sean ejecutadas de forma eficiente.
- Examinar la posibilidad de sintetizar otros tipos de materiales (no simplemente materiales metálicos) empleando el método de plasma de microondas.
- En cuestión de la degradación de colorantes, se debe realizar un estudio para la degradación de otros tipos de colorantes.
- Durante el desarrollo del presente trabajo se realizaron síntesis con diferentes metales de transición, específicamente: Cobalto, Níquel, Manganeso y Zinc. Sin embargo, no se logró concluir con las degradaciones del colorante amaranto planeadas con las nanopartículas de dichos metales de transición debido a la contingencia sanitaria que se presentó a nivel mundial. Por lo que, se planea concluir con dichas degradaciones. Cabe señalar que, algunas nanopartículas con los metales mencionados tuvieron una mejor respuesta magnética y son estas las que se espera que tengan una estructura espinela debido a lo explicado en la sección 3.4.
- Por último, realizar un estudio de degradación de contaminantes en otros medios, no simplemente en el medio acuoso.

Literatura Citada.

- Agilent Technologies. (s.f.). *Varian Cary 50 UV-Vis Spectrophotometer*. Obtenido de VARIAN: <https://www.agilent.com/cs/library/specifications/Public/si-0821.pdf>
- Aguilar Torres, J. M. (2021). *Ensamblaje de óxidos complejos por ALD: Estudio sobre el vanadato de bismuto*. Obtenido de CICESE: <http://cicese.repositorioinstitucional.mx/jspui/handle/1007/3553>
- Arango Ruiz, A., & Garcés Giraldo, L. F. (2009). *Remoción de colorante azoico amaranto de soluciones acuosas mediante electrocoagulación*. Obtenido de Revista Lasallista de Investigación: <http://www.scielo.org.co/pdf/rlsi/v6n2/v6n2a05.pdf>
- Arce Saldaña, L. A. (2018). *Síntesis de dióxido de titanio nanoestructurado para la degradación de azul de metileno*. Obtenido de CICESE repositorio: <https://cicese.repositorioinstitucional.mx/jspui/handle/1007/2249>
- Arce Saldaña, L. A., Espinoza Mosso, E., Castro Rodríguez, B., Portillo López, A., Muñoz Muñoz, F., Domínguez, D., . . . & Soto, G. (2018). *Plasma synthesis of carbon powder with embedded Fe₃C nanoparticles for magnetic separation of biomolecules*. Obtenido de EIServier: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0921883118300359>
- Beltrán Flores, E. (2015). *Materiales porosos cristalinos soportados por nanopartículas magnéticas: Estructuras core-shell*. Obtenido de Matmol: <https://riull.ull.es/xmlui/handle/915/1184>
- Calvo Domper, M., & Morales Gómez, P. (2017). *Colorantes Alimentarios*. Obtenido de Trabajo de fin de grado, Facultad de Farmacia Universidad Complutense: <http://147.96.70.122/Web/TFG/TFG/Memoria/MARTA%20CALVO%20DOMPER.pdf>
- Carrera Vele, E. S., & Estrella Córdova, A. J. (2018). *Diseño y construcción de un separador magnético para minerales*. Obtenido de Universidad del Azuay: <http://dspace.uazuay.edu.ec/bitstream/datos/7672/1/13501.pdf>
- Castro Peña, L., & Durán Herrera, J. E. (2013). *Degradación y decoloración de agua contaminada con colorantes textiles mediante procesos de oxidación avanzada*. Obtenido de dialnet: <https://dialnet.unirioja.es/descarga/articulo/4835431.pdf>
- Chamé Fernández, K. (2013). *Síntesis y Caracterización de Nanopartículas Magnéticas*. Obtenido de Repositorio Institucional: <https://cio.repositorioinstitucional.mx/jspui/bitstream/1002/559/1/15611.pdf>
- Chen, X., Wu, Z., Liu, D., & Gao, Z. (2017). *Preparation of ZnO photocatalyst for the efficient and rapid photocatalytic degradation of azo dyes*. Obtenido de Nanoscale Research Letters: <https://nanoscalereslett.springeropen.com/articles/10.1186/s11671-017-1904-4>
- CONAGUA. (2010). *El agua en México: cauces y encauces*. Obtenido de Conagua: <http://www.conagua.gob.mx/CONAGUA07/Contenido/Documentos/elaguaenmexico-caucesyencauces.pdf>

- Cotton, F. A., & Wilkinson, G. (2001). *Química Inorgánica Avanzada*. México: Limusa Noriega Editores.
- De Lózar Mena, P. (2016). *Mejora de la Coercitividad y Remanencia Magnética de las Aleaciones de Hierro y Níquel*. Obtenido de Departamento de Ingeniería y Ciencia de los Materiales y del Transporte. Universidad de Sevilla: <http://bibing.us.es/proyectos/abreproy/90968/fichero/TFG+Pablo+de+Lozar+Mena.pdf>
- E. Ensuncho, A., R. Robles, J., & G. Carriazo, J. (2015). *Adsorción del colorante amarillo anaranjado en solución acuosa utilizado carbones activados obtenidos a partir de desechos agrícolas*. Obtenido de Scielo: <http://www.scielo.org.pe/pdf/rsqp/v81n2/a06v81n2.pdf>
- El Parlamento Europeo Y El Consejo De La Unión Europea. (2008). *Reglamento (CE) No. 1333/2008 Del Parlamento Europeo y Del Consejo*. Obtenido de Diario Oficial de la Unión Europea: <https://www.boe.es/doue/2008/354/L00016-00033.pdf>
- Fox, M. A. (1993). *Heterogeneous Phoyocatalysis*. Obtenido de Chemical Reviews : <https://doi.org/10.1021/cr00017a016>
- Gao, J., Gu, H., & Xu, B. (2009). *Multifunctional Magnetic Nanoparticles: Design, Synthesis, and Biomedical Applications*. Obtenido de ACSpublications: <https://pubs.acs.org/doi/full/10.1021/ar9000026>
- Garcés Giraldo, L. F., Mejía Franco, E. A., & Santamaría Arango, J. J. (2004). *La fotocatalisis como alternativa para el tratamiento de aguas residuales*. Obtenido de Revista Lasallista de Investigación: <https://www.redalyc.org/pdf/695/69511013.pdf>
- Garzon Jimenez, R. C. (2009). *Cinética de degradación de colorantes textiles de diferentes clases químicas por hongos y bacterias inmovilizados sobre fibra de Agave tequilana Webber var. Azul*. Obtenido de Pontificia Universidad Javeriana: <https://repository.javeriana.edu.co/bitstream/handle/10554/8222/tesis217.pdf?sequence=1>
- González Jiménez, E., Monsalvo Montiel, I., Morales Becerril, I., & Vidal Romero, G. (2012). *Momento Dipolar*. Obtenido de Universidad Nacional Autónoma de México: http://depa.fquim.unam.mx/amyd/archivero/Momentodipolar_19586.pdf
- INEGI; CANAINTEX. (2020). *Conociendo la industria textil y de la confección*. Obtenido de Instituto Nacional de Estadística y Geografía: <https://www.inegi.org.mx/contenidos/saladeprensa/boletines/2020/OtrTemEcon/Indtiatextil2020.pdf>
- Ipohorski, M., & B. Bozzano, P. (2013). *Microscopía electrónica de barrido en la caracterización de materiales*. Obtenido de Ciencia e investigación - Tomo 63 No. 3: <http://aargentnapciencias.org/wp-content/uploads/2018/01/RevistasCel/tomo63-3/5-MICROSCOPIA-ELECTRONICA-DE-BARRIDO-EN-LA-CARACTERIZACION-DE-MATERIALES-cei63-3-2013-5.pdf>
- J. Candal, R., A. Bilmes, S., & A. Blesa, M. (2001). *Semiconductores con Actividad Fotocatalítica*. Obtenido de Red CYTED VIII-G: <https://www.psa.es/en/projects/solwater/files/CYTED01/10cap04.pdf>

- Kerszulis, J. A. (2012). *Varian Cary 50 UV-Vis Spectrophotometer*. Obtenido de Agilent: <https://docplayer.net/54209097-Cary-uv-vis-nir-5000.html>
- Kirk-Othmer, & Kroschwitz, J. I. (1993). Azo dyes, *Encyclopedia of Chemical Technology*. En Kirk-Othmer, *Azo dyes, Encyclopedia of Chemical Technology* (págs. 74-82;753-773; 857-863). John Wiley and Sons.
- Knez, M., & Vila Juárez, M. (2016). *Recubrimiento avanzados a escala nanométrica, donde otras técnicas no llegan*. Obtenido de Cicnetwork: <http://cicnetwork.es/entornocic/recubrimientos-avanzados-a-escala-nanometrica-donde-otras-tecnicas-no-llegan/?print=print>
- Kumar, J., & Bansal, A. (2012). *Photodegradation of amaranth in aqueous solution catalyzed by immobilized nanoparticles of titanium dioxide*. Obtenido de SpringerLink: <https://link.springer.com/article/10.1007/s13762-012-0064-4>
- Lisbona García, L. E. (2016). *Materiales fotocatalíticos y sus aplicaciones en construcción*. Obtenido de UPC: https://upcommons.upc.edu/bitstream/handle/2117/84141/Mem%C3%B2ria_LisbonaLucia%20Espiga.pdf
- López Medina, J. A. (2010). *Síntesis y Caracterización de Nanofluidos de Ferritas de Co(1-x)ZnxFe2O4*. Obtenido de Biblioteca digital: <https://bibliotecadigital.univalle.edu.co/bitstream/handle/10893/7996/CB-0449542.pdf?sequence=1&isAllowed=y>
- López, J., Aguilar-Torres, J., Arce-Seldaña, L., Portillo-López, A., González-Martínez, S., Betancourt, J.S., Gómez, M.E., Vargas-Viveros, E., Domínguez, D., Tiznado, H., Soto, G. (2019). *Ag nanoparticles embedded in a magnetic composite for magnetic separation applications*. Obtenido de EIServier: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925838819304633>
- López, J., Ortíz, A., Muñoz-Muñoz, F., Dominguez, D., Díaz de León, J., Elizalde Galindo, T., Hogan, T., Gómez, S., Tiznado, H., Soto Herrera, G. (2021). *Magnetic nanostructured based on cobalt-zinc Ferrites designed for photocatalytic dye degradation*. Obtenido de ElSevier: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0022369720327700>
- Lu, A. H., Salabas, E., & Schüth. (2007). *Magnetic Nanoparticles: Syntehsis, Protection, Functionalization, and Application*. Obtenido de Wiley: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/anie.200602866>
- Marcano, D. (2018). *Introducción a la Química de los Colorantes*. Venezuela: Academia de Ciencias Físicas, Matemáticas y Naturales.
- Martínez G., E., A. Flores, J., & Pérez Tijerina, E. (2010). *Depósito de películas ultradelgadas de óxido de zinc (ZnO) por ALD*. Obtenido de Ciencia UANL / Vol. XIII, No. 3: <https://core.ac.uk/download/pdf/76585733.pdf>
- Martinez Orellana, A. (2010). *Microanálisis por dispersión de energía de rayos-X (XEDS)*. Obtenido de SCAI. Universidad de Málaga: <https://www.uma.es/sme/nueva/Documentos/EDXS.pdf>

- Montiel Palacios, E., Vergara Sánchez, J., & Torres Segundo, C. (2016). *Degradación de colorantes en aguas residuales mediante oxidación*. Obtenido de Ciencia y tecnología UAEM: <http://riaa.uaem.mx/xmlui/bitstream/handle/20.500.12055/834/490-2945-1-PB.pdf?sequence=1&isAllowed=y>
- Montoya Carvajal, J. F., Chavarriaga Miranda, E. A., Villada Gil, S., Muñoz García, A. M., & Restrepo Baena, O. J. (2015). *Síntesis y caracterización de la Espinela FeCr2O4*. Obtenido de Producción + Limpia: <http://repository.lasallista.edu.co:8080/ojs/index.php/pl/article/view/775>
- Muñoz Guerra, S. (1991). *Microscopía electronica de transmisión y difracción de electrones de polimeros*. Obtenido de ETSIIB: <https://publicacions.iec.cat/repository/pdf/00000121/00000072.pdf>
- Muñoz Muñoz, F., Soto, G., Domínguez, D., Romo Herrera, J., Bedolla Valdez, Z. I., Alonso Nuñez, G., . . . Tiznado, H. (2015). *The control of thickness on aluminum oxide nanotubes by Atomic Layer Deposition using carbon nanotubes as removable templates*. Obtenido de El Servier: <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2015.09.015>
- Nebot Díaz, I. (2001). *Estudio y caracterización de compuestos tipo espinela MAI2O4, mediante rutas de síntesis no convencionales. Aplicación a la Industria Cerámica*. Obtenido de Escuela Superior de Tecnología y Ciencias Experimentales.: <https://www.tdx.cat/bitstream/handle/10803/10551/nebot2.pdf?sequence=1&isAllowed=y>
- Nieto, E., Fernandez, J., Duran, P., & Moure, C. (1994). *Películas delgadas: fabricación y aplicaciones*. Obtenido de Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio: <http://boletines.secv.es/upload/199433245.pdf>
- Pandey, A., Singh, P., & Iyengar, L. (2006). *Bacterial Decolorization and Degradation of Azo Dyes*. Obtenido de ResearchGate: https://www.researchgate.net/publication/223751618_Bacterial_Decolorization_and_Degradation_of_Azo_Dyes
- Piña Mondragón, S. (2007). *Decoloración biológica del colorante azul directo 2 en un filtro anaerobio/aerobio*. Obtenido de Instituto de Ingeniería UNAM: <http://www.ptolomeo.unam.mx:8080/xmlui/bitstream/handle/132.248.52.100/1732/pi%C3%B1aMondragon.pdf?sequence=1>
- Rocío Sánchez, J. (2013). *La química del color en los alimentos*. Obtenido de QuímicaViva: <https://www.redalyc.org/pdf/863/86329278005.pdf>
- Sánchez, N., Vazquez, M., & Torresi, R. (2010). *Degradación y adsorción del colorante AZO RR239 en solución acuosa, por partículas de hierro "zero-valente" a nanoescala, inmovilizadas sobre aserrín*. Obtenido de Scielo: <http://www.scielo.org.co/pdf/rfiua/n55/n55a02.pdf>
- Sanz Tejedor, A. (2017). *La industria de los colorantes y pigmentos*. Obtenido de Química orgánica industrial: <https://www.eii.uva.es/organica/qoi/tema-11.php>
- Secretaría De Economía. (2015). *Alimentos Procesados*. Obtenido de ProMéxico: https://www.gob.mx/cms/uploads/attachment/file/75326/04112015_DS_Alimentos_P.pdf

- SEMARNAT; CONAGUA. (2018). *Estadísticas del Agua en México, edición 2018*. Obtenido de Conagua: http://sina.conagua.gob.mx/publicaciones/EAM_2018.pdf
- Sharma, N. J. (2016). *Study on photocatalyst Zinc Oxide annealed at different temperatures for photodegradation of Eosin Y dye*. Obtenido de ELSEVIER: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S092583881633328X?via%3Dihub>
- Simón Cortés, R. (2015). *Caracterización de una nueva levadura con capacidad de degradar colorantes*. Obtenido de Máster en Biotecnología Avanzada: <https://core.ac.uk/download/pdf/61915937.pdf>
- Sorrivas de Lozano, V., Yañez, M. J., & Morales, A. (2014). *Principios y práctica de la microscopía electrónica*. Obtenido de Bahía Blanca: <https://bahiablanca.conicet.gov.ar/biblioteca/principios-practica-microscopia-electronica.pdf>
- The Southem New England Ultraviolet Co. (2017). *RPR-100 Photochemical Reactor*. Obtenido de Rayonet: <https://rayonet.org/reactors.php?part=RPR-100>
- Tiznado, H., Domínguez, D., de la Cruz, W., Machorro, R., Curiel, M., & Soto, G. (2012). *TiO₂ and Al₂O₃ ultra-thin nanolaminates growth by ALD; instrument automation and films characterization*. Obtenido de Scielo: <http://www.scielo.org.mx/pdf/rmf/v58n6/v58n6a9.pdf>
- Ü. Özgür, Y. I. (2005). *A comprehensive review of ZnO materials and devices*. Obtenido de Researchgate: https://www.researchgate.net/publication/234922421_A_Comprehensive_Review_of_Zn_O_Materials_and_Devices
- Velasco-Santos, C. (2016). *Nanocatálisis y nanofotocatálisis*. Obtenido de Virtualpro: <https://www.virtualpro.co/editoriales/20160301-ed.pdf>
- Virumbrales del Olmo, M. (2018). *Nanopartículas de ferrita estabilizadas o encapsuladas en matrices: síntesis y comportamiento magnético*. Obtenido de Eprints: <https://eprints.ucm.es/49057/1/T40149.pdf>
- Zanella, R. (2014). *Aplicación de los nanomateriales en catálisis*. Obtenido de Mundonano: <http://www.mundonano.unam.mx/ojs/index.php/nano/article/download/49711/44715/>

Anexos.

Anexo A. Fundamentos del magnetismo.

Campo magnético (H).

Un campo magnético, H , es una descripción matemática de la influencia magnética de las corrientes eléctricas y de los materiales magnéticos. Es una zona en el espacio donde una carga eléctrica puntual que transita soporta los efectos de una fuerza perpendicular a su desplazamiento. El campo magnético en un punto se representa con un vector B conocido como densidad de flujo magnético o inducción magnética el cual puede visualizarse mediante líneas de inducción (Carrera Vele & Estrella Córdova, 2018). La relación entre B y H es una propiedad de los materiales, en algunos materiales (y en el espacio vacío) B es una función lineal de H . La relación entre B y H está dada por:

$$B = \mu_0(H + M) \quad (4)$$

Donde M es la magnetización del medio y μ_0 es la permeabilidad del espacio libre. La magnetización está definida como el momento magnético por unidad de volumen, de acuerdo a:

$$M = \frac{m}{V} \quad (5)$$

Donde M es una propiedad del material, y depende de los momentos magnéticos individuales de los iones constituyentes, átomo o moléculas y sobre cómo estos momentos dipolares interactúan entre sí.

Inducción magnética (B).

La inducción magnética, B , también conocida como la densidad de flujo ϕ , dentro del medio, así como en un material, $B = \phi/A$, por analogía con $H = \phi/A$ en el espacio libre. En general, la densidad de flujo en el interior de un material es diferente que en el exterior. El flujo magnético total ϕ que atraviesa una superficie de área conociendo la densidad de flujo viene dado por:

$$\phi = \int_S B \cdot dA \quad (6)$$

De hecho, los materiales magnéticos pueden ser clasificados basados en la diferencia entre su flujo interno y externo. Si el flujo magnético ϕ interior es mucho menor que el flujo magnético exterior entonces el material es conocido como diamagnético; estos materiales tienden a excluir el campo magnético de su interior, su momento dipolar es cero. Si el flujo magnético interior es ligeramente mayor que el flujo exterior entonces el material puede ser paramagnético o antiferromagnético; en materiales paramagnéticos y antiferromagnéticos, los átomos o iones constituyentes tienen momento magnético dipolar. En materiales paramagnéticos, su momento dipolar es aleatoriamente orientado, mientras que, en los materiales antiferromagnéticos, su momento dipolar es ordenado antiparalelamente uno respecto al otro. Finalmente, si el flujo magnético interior es mucho mayor que el flujo exterior entonces el material es ferromagnético o ferrimagnético. En materiales ferromagnéticos, los momentos dipolares magnéticos de los átomos tienden a alinearse en la misma dirección, mientras que, los materiales ferrimagnéticos, los momentos dipolares se alinean similar al caso de los materiales antiferromagnéticos (antiparalelamente) con la excepción que algunos de los momentos dipolares son más grandes que los otros, así el material tiene un momento magnético total neto. La diferencia de los tipos de materiales magnéticos se detalla de mejor forma en la sección 3.3.

Momento dipolar.

Los átomos y las moléculas están formadas por unidades con carga eléctrica, protones (con carga positiva), y electrones (con carga negativa), los cuales pueden ser estudiados a través de la mecánica cuántica. Un caso muy particular es el momento dipolar $\vec{\mu}$, que surge de la existencia de dos partículas cargadas, $+q$ y $-q$, localizadas en dos puntos distintos del espacio, y que se definen matemáticamente como el producto de la carga (por convención, negativa) por la distancia r que las separa. Dicho producto es una magnitud dirigida (una cantidad vectorial) que se suele representar con una flecha con origen en la carga negativa. (González Jiménez, Monsalvo Montiel, Morales Becerril, & Vidal Romero, 2012). Y se puede describir con la siguiente ecuación:

$$\vec{\mu} = qr \quad (7)$$

Susceptibilidad y permeabilidad.

Las propiedades de un material están definidas no sólo por la magnetización, o la inducción magnética, sino por la forma de cómo estas cantidades varían con el campo aplicado. La razón entre la magnetización y el campo aplicado se conoce como susceptibilidad, χ , la susceptibilidad indica como es la respuesta de un material cuando se le aplica un campo magnético externo. Y es dada por la siguiente ecuación:

$$\chi = \frac{M}{H} \quad (8)$$

La razón entre la inducción magnética B y el campo aplicado H , se conoce como permeabilidad magnética, dada por la siguiente ecuación:

$$\mu = \frac{B}{H} \quad (9)$$

La permeabilidad magnética indica que tan permeable es un material en presencia de un campo magnético. Un material el cual concentra una gran cantidad de densidad de flujo en su interior tiene una alta permeabilidad. La relación entre la permeabilidad y la susceptibilidad viene dada por:

$$\mu = \mu_0(1 + \chi) \quad (10)$$

Las gráficas de M o B contra H son llamadas curvas de magnetización o curvas de histéresis, y su comportamiento depende de cada tipo de material.

Anexo B. Proceso global de reacción en la superficie y factores dominantes en procesos fotocatalíticos.

Para que una reacción entre el sistema reactivo y el catalizador sólido tenga lugar es necesario que se den las siguientes etapas:

1. Difusión de las moléculas de reactivos hasta la superficie activa del sólido.
2. Adsorción de al menos una de las especies reactivas sobre la superficie.
3. Reacción superficial.
4. Desorción de los productos de la superficie.
5. Difusión de los productos desde la superficie del sólido.

Por otro lado, los factores conocidos que influyen en reacciones fotocatalíticas heterogéneas son las siguientes:

- **Energía de la banda prohibida:** La energía de la banda prohibida es uno de los principales factores en los procesos de la fotocatalisis, ya que dicta el umbral de energía de la luz para activar el proceso.
- **Formación del par electrón-hueco:** Implica la formación de pares electrón-hueco iniciada por la excitación de la banda prohibida de la partícula semiconductora.
- **Tamaño de las partículas:** Se puede decir que al reducir el tamaño de las partículas hasta unos cuantos nanómetros puede aumentar la actividad del fotocatalizador.
- **Área superficial:** Entre mayor sea su valor aumenta el número de sitios activos y con ello aumenta la actividad catalítica.
- **pH del medio:** Durante la formación del par electrón-hueco es importante evita la recombinación de estos. Con el pH se ayuda a mejorar la actividad catalítica, por lo tanto, es importante tener receptores para el electrón que se genera en la banda de conducción.
- **Oxígeno disuelto:** La presencia de oxígeno en la reacción ayuda, de igual manera, a recibir el electrón generado, por lo tanto, un burbujeo de oxígeno durante la reacción es recomendado para aumentar la actividad catalítica.
- **Longitud de onda de radiación:** Dependiendo del material utilizado la longitud de onda se absorberá a unos cuantos nanómetros, de preferencia que pueda absorber en el rango de 400 nm que corresponde al espectro ultravioleta.

Anexo C. Generalidades de los equipos de caracterización. Microscopio electrónico de barrido (SEM).

Para sobrepasar el límite de resolución de un microscopio óptico es necesario emplear microscopios electrónicos, estos equipos utilizan un haz de electrones en lugar de un haz de luz, esto permite observar una imagen ampliada de la superficie de algún objeto que se desea examinar. Por la década de 1920, se descubrió que el comportamiento de los electrones frente a campos eléctricos y magnéticos era similar al de la luz visible en espejo y lentes. Precisamente, un haz de electrones acelerados por un alto potencial eléctrico constituye la fuente de radiación de un microscopio electrónico de barrido (SEM por Scanning Electron Microscope) (Ipohorski & B. Bozzano, 2013).

Mediante el uso de este equipo se pueden estudiar y examinar los aspectos morfológicos de zonas microscópicas de los distintos materiales con los que se están trabajando, la principal cualidad del SEM es su alta resolución (la resolución es el parámetro que define la calidad de todo microscopio), y se puede definir como la dimensión inferior que puede detectarse o también como la mínima distancia entre dos puntos adyacentes a partir de la cual el instrumento proporciona una imagen definida de ambos puntos. La resolución que alcanza el equipo de SEM es de aproximadamente un nanómetro (~ 1 nm) y puede variar hasta unos cuantos cientos de micrómetros.

Las imágenes de un microscopio electrónico se obtienen mediante la detección, procesamiento y visualización de las señales resultantes de las interacciones entre un haz de electrones de alta energía con la materia. Estas interacciones pueden proporcionar información sobre composición, cristalografía, estructura y topografía. Estos equipos constan de un cañón electrónico, siendo este el primer componente que se encuentra en la columna del microscopio, dicha columna se encuentra en vacío (del orden de 10^{-5} mm de Hg), y se genera un haz de electrones de alta energía (de aproximadamente 5 a 30 kilovoltios). Este haz es colimado por una serie de lentes electrónicos (lente condensador y lente objetivo) y es focalizado sobre la superficie de la muestra. A su vez, el equipo tiene una serie de detectores, entre los que se pueden mencionar: el detector de electrones secundario para obtener imágenes de alta resolución SEI (Secondary Electrons Image), un detector de electrones retrodispersado que permite la obtención de imágenes de composición y topografía de la superficie BEI (Backscattered Electron Image), y un detector de energía dispersiva EDS (Energy Dispersive Spectrometer). Finalmente, la información que captó el detector es interpretado por un programa, y podemos visualizar la imagen que obtenemos de

la superficie de la muestra (Ipohorski & B. Bozzano, 2013). En la **Figura 25** se muestra un esquema de dicho microscopio.

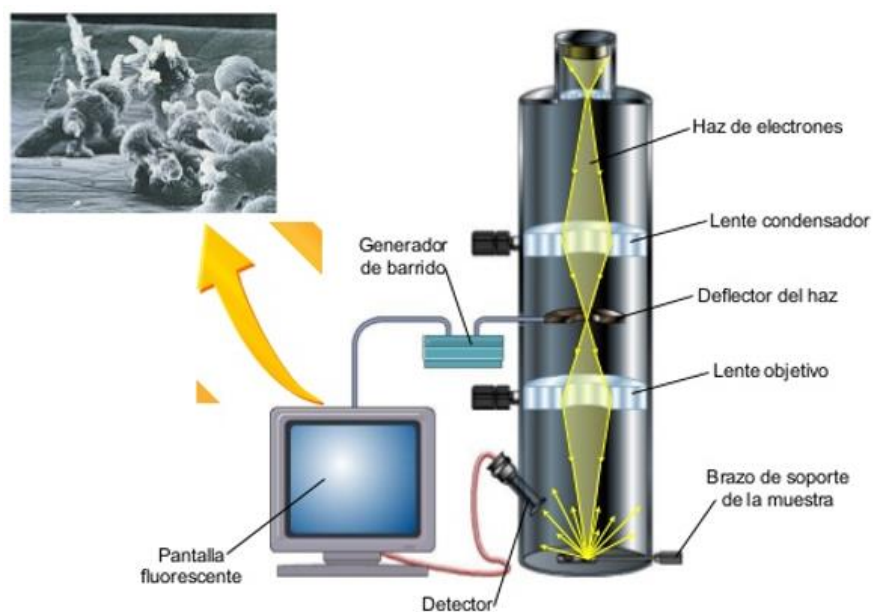


Figura 25. Esquema de un microscopio electrónico de barrido (SEM). (Microscopios, 2013).

Espectroscopía de rayos X por dispersión de energía (EDS).

En el microscopio electrónico de barrido (SEM) se utilizan muestras relativamente gruesas (en comparación con el TEM), por lo que normalmente el haz de electrones va a transformar toda su energía en el interior de la muestra en un volumen de interacción que, va a depender del tamaño, la aceleración del haz electrónico y de la composición atómica de la muestra. Un sistema EDS acoplado a un microscopio electrónico proporciona información complementaria de gran importancia, pero como cualquier otra técnica existen ciertas limitaciones (principalmente a nivel de cuantificación). El principio del análisis EDS, es un suceso que puede ocurrir dependiendo del comportamiento del electrón. De forma detallada, cuando un electrón con una determinada velocidad choca contra un objeto (muestra), pueden ocurrir varios sucesos, cada uno va a generar una determinada respuesta. Pero el suceso a la cual se asemeja este análisis es el siguiente: cuando el electrón visitante intima con alguno de los electrones locales de los orbitales internos y acabe expulsándolo del átomo, este electrón expulsado se denomina electrón secundario (el que lo ha expulsado es primario). El electrón primario continúa su camino, pero con una ligera desviación y debilitado por el esfuerzo. Mientras tanto, en unos pocos

picosegundos después de que el electrón secundario ha dejado una vacante en el átomo (lo ha ionizado), otro de los electrones locales de algún orbital externo se encarga de ocupar el lugar del expulsado (más cerca del núcleo). Ahora bien, esta reestructuración de plantilla deja al átomo con un excedente de energía, que, para volver al equilibrio, el átomo emite un fotón de rayos X, este proceso sucede varias veces generando pulsos de carga. Estos pulsos posteriormente serán detectado y convertido en voltaje, la señal se amplifica a través de un transistor (FET), se aísla de otros pulsos, se vuelve a amplificar y se identifica electrónicamente como proveniente de un rayo X con una energía específica. La señal digitalizada se almacena en un canal asignado a esa energía en el analizador multicanal. El espectrómetro realiza dos funciones, la primera es detectar los rayos X, y la segunda, los separar (dispersa) en un espectro según su energía. Ver **Figura 26**, donde se ilustra un esquema del análisis EDS (Martínez Orellana, 2010).

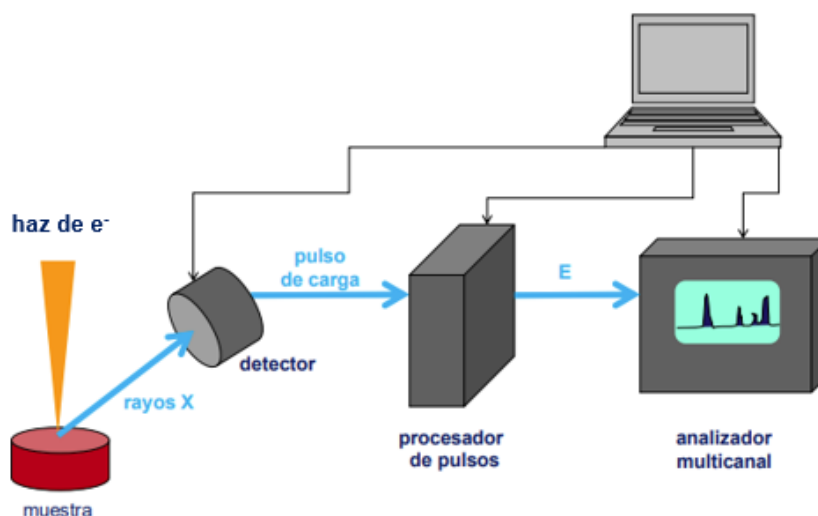


Figura 26. Esquema de un espectrómetro de dispersión de energía de rayos X (EDS). (Servicios técnicos de investigación, 2012).

La espectroscopía de rayos X de energía dispersiva (EDS) fue detectada para energías de rayos X entre 0 y 10 KeV, mediante un detector Kevex SuperDry II acoplado en el microscopio electrónico de barrido (SEM).

Microscopio electrónico de transmisión (TEM).

La interacción de los electrones con la materia es un fenómeno complejo de múltiples efectos, los cuales son controlados mediante las técnicas apropiadas y así, aprovechados para conocer la estructura interna de los materiales. La técnica de microscopía electrónica de transmisión se

ocupa de la información contenida en aquellos electrones que traspasan una muestra sólida sobre la que se ha hecho incidir un haz de electrones coherente y a gran velocidad. La heterogénea distribución de densidad electrónica presente en la muestra provoca en la radiación transmitida la formación de imágenes de interferencia, que adecuadamente interpretadas, revelan sus características morfológicas y estructurales (Muñoz Guerra, 1991).

Los microscopios electrónicos de transmisión consisten de un cañón de electrones (fuente emisora del haz de electrones), un acelerador lineal, un sistema de lentes (conformado por lentes denominadas por su función cómo: condensador, objetivo, intermedias, y proyectoras), un portamuestras, una apertura objetiva para restringir los electrones a ciertos ángulos específicos, un sistema de proyectores de lente múltiple, una banda de abertura de área seleccionada para elegir de dónde proviene la información de difracción, y finalmente, un detector de electrones bidimensional; observe la **Figura 27** en donde se muestra un esquema detallado de TEM. Cabe resaltar que este microscopio necesita un ambiente controlado de ultra alto vacío ($\sim 1 \times 10^{-10}$ torr) y puede llegar a tener resoluciones de aproximadamente 0.5 nm; debido al fenómeno de difracción inherente a toda interacción onda-materia, la resolución que se consigue en el análisis microscópico viene limitada por la longitud de onda de la radiación empleada (Sorrivas de Lozano, Yañez, & Morales, 2014).

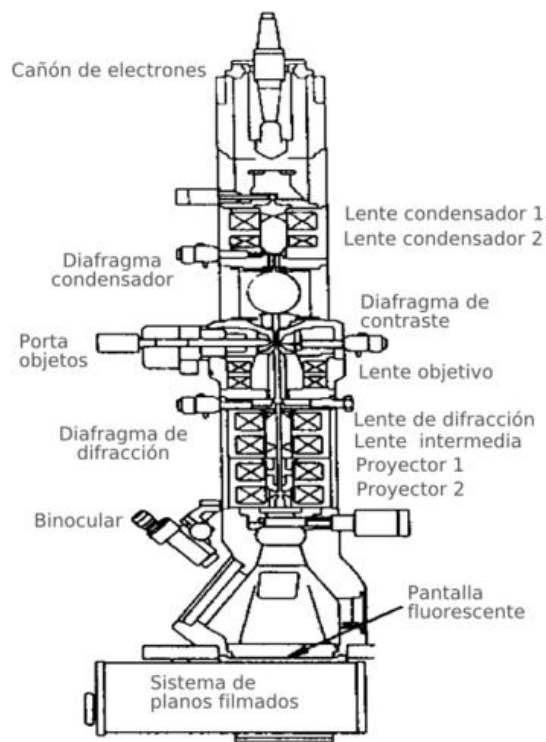


Figura 27. Esquema de un microscopio electrónico de transmisión (TEM). (Ruiz Estrada, 2014).

Espectrofotometría UV-Vis

La espectrofotometría UV-Vis es una técnica analítica que permite determinar la concentración de un compuesto en solución. Se basa en la cantidad de radiación electromagnética (en el rango de longitudes de onda del ultravioleta y visible) que puede absorber o transmitir una muestra en función de la cantidad de sustancia presente. Para hacer este tipo de medidas se emplea un espectrofotómetro, en el que se puede seleccionar la longitud de onda de la luz que pasa por una solución y medir la cantidad de luz absorbida por la misma.

La región UV se define como el rango de longitudes de onda en un espectro entre 200 a 800 nm. Es una región de energía muy alta. Los compuestos con dobles enlaces aislados, triples enlaces, enlaces peptídicos, sistemas aromáticos, grupos carbonilos y otros heteroátomos tienen su máxima absorbancia en la región de UV, por lo que ésta es muy importante para la determinación cualitativa y cuantitativa de compuestos orgánicos. Existen diversos factores que alteran la carga de las moléculas provocando desplazamientos de los espectros UV, tales son los casos como pH, concentración de sal y el disolvente.

El espectro de absorción de luz ultravioleta-visible (UV-Vis) del polvo sólido se midió en un espectrofotómetro Varian Cary® 50 UV-Vis con el fin de investigar la actividad fotocatalítica del polvo sólido sintetizado.

Fotorreactor y Espectrofotómetro UV-Vis.

La caracterización fotocatalítica del colorante Amaranto se llevó a cabo en el fotorreactor Rayonet modelo RPR-100 Photochemical Reactor, este modelo está equipado con 2 barras de soporte incorporados que aceptan barras de laboratorio estándar de ½ pulgada. Las características son las siguientes: es un reactor compacto de 16 pulgadas de alto, 12 pulgadas ancho, el barril del reactor tiene un diámetro de 10 pulgadas y 15 pulgadas de profundidad, esto permite colocar un vaso de cuarzo donde se encontrará la solución del colorante, el volumen mínimo debe ser de 50 mL. Y se conecta a un burbujeador para mantener la solución en agitación constante evitando de esta forma que las nanopartículas magnéticas que se encontrarán en el vaso de cuarzo se aglomeren. Las lámparas ultravioleta, el tomacorriente interno para conectar cualquier accesorio de hasta 200 vatios, y los ventiladores se controlan mediante interruptores en el panel de control. El reactor se suministra con (16) lámparas de luz ultravioleta de 14 vatios y se opera en 110-277

V, ciclo 50/60. Observe la **Figura 28**, donde se aprecia el modelo empleado del fotorreactor y esquema general con los componentes del equipo en una perspectiva “top-down”.

De forma resumida, el montaje de un experimento de este tipo consta de preparar las soluciones, y una vez colocadas en el interior del reactor se conectan a un sistema de muestreo. Posteriormente, se encienden las lámparas de luz ultravioleta y en cada determinado intervalo de tiempo (15 min en nuestro caso) se toma una muestra (alícuota) para medir la variación de la concentración del analito que se está monitoreando para determinar su constante cinética de reacción y el porcentaje de degradación del colorante.

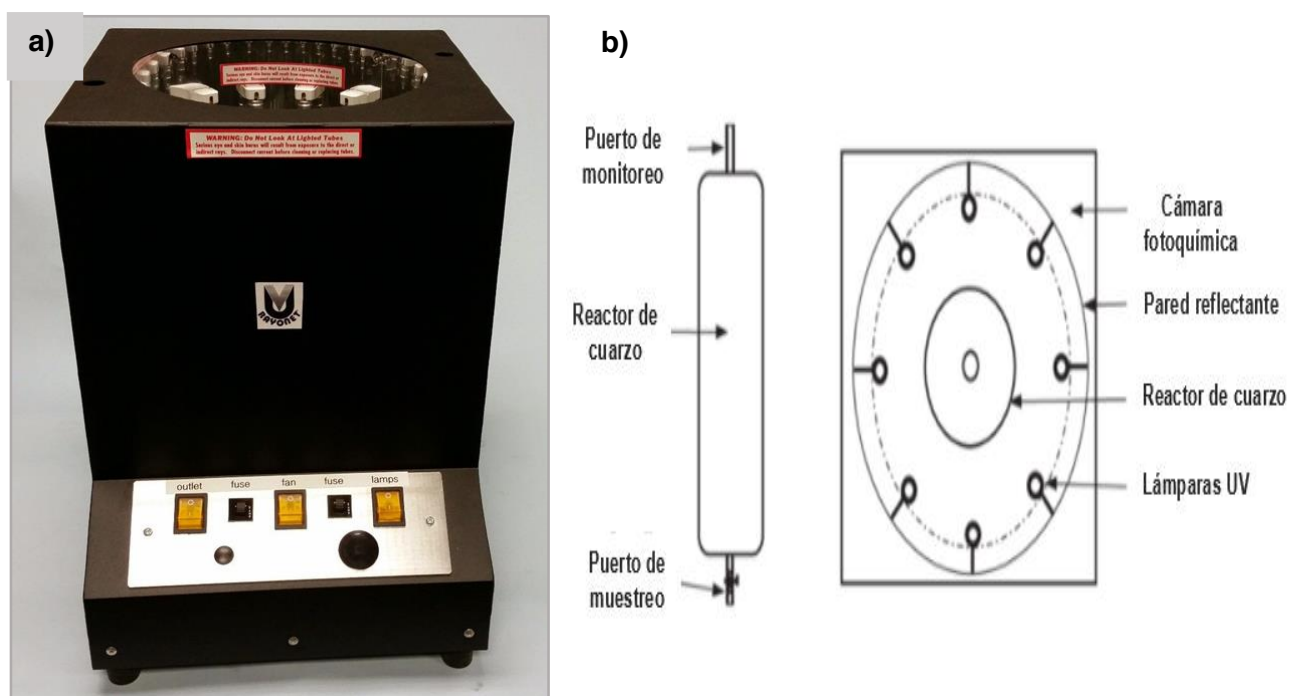


Figura 28. a) Fotorreactor marca Rayonet modelo RPR-100 Photochemical Reactor; b) esquema general del fotorreactor. (The Southern New England Ultraviolet Co., 2017).

Por otro lado, la espectrofotometría de absorción UV-Vis se encarga de medir la atenuación de un haz de luz después de su paso a través de una muestra. Esta técnica es comúnmente utilizada para la detección de grupos funcionales, detección de impurezas, análisis cualitativo y cuantitativo de analitos, medicamentos con grupos cromóforos entre otras aplicaciones. El espectrofotómetro Varian Cary® 50 Tablet UV-Vis. En la **Figura 29** se observa un monocromador Czerny-Turner de doble haz, tiene un rango de longitud de onda de 190-1100 nm con ancho de

banda espectral fijo de aproximadamente 1.5 nm con una fuente única de lámpara de pulso de xenón (Xe) de espectro completo. Cuenta con detectores de diodo dual de silicio (Si), puede tener velocidades de exploración de hasta 24,000 nm/min y no le afecta la iluminación de la habitación (Agilent Technologies). En la **Figura 29** inciso b, se observa el esquema con los componentes internos principales del espectrofotómetro, se aprecia como el haz de luz blanca que sale de la fuente de luz se descompone en luces monocromáticas, una vez que pasa por un arreglo óptico, el resultado es un haz de luz infrarrojo. La relación entre valores de la magnitud fotométrica relativa de dos haces se compara por el detector. Por lo que al colocar una muestra en el instrumento esta medirá la luz reflejada en un ángulo fijo de la muestra.

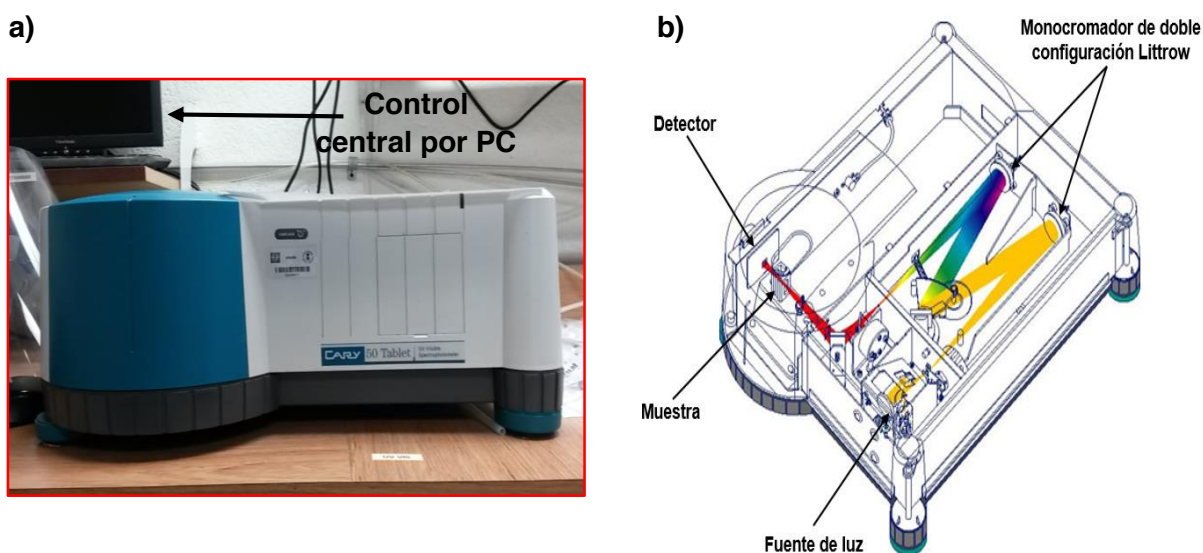


Figura 29. Espectrofotómetro Varian Cary® 50 a) Tablet UV-Vis con control central por PC; b) esquema con componentes internos. (Kerszulis, 2012).