

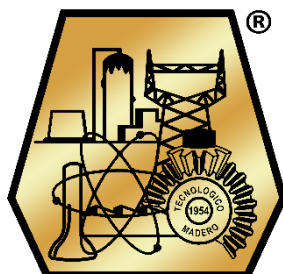


EDUCACIÓN
SECRETARÍA DE EDUCACIÓN PÚBLICA



TECNOLÓGICO
NACIONAL DE MÉXICO®

INSTITUTO TECNOLÓGICO DE CIUDAD MADERO
DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN
DOCTORADO EN CIENCIAS DE LA INGENIERÍA



"POR MI PATRIA Y POR MI BIEN"

TESIS

EVALUACIÓN DE LAS COMBINACIONES DE ÓXIDOS DE Fe-Zn-Ti PARA SU APLICACIÓN
COMO INTERMEDIARIOS EN LA GENERACIÓN DE VECTORES ENERGÉTICOS

Que para obtener el Grado de

Doctorado en Ciencias de la Ingeniería

Presenta

M. en T. A. Lorenzo Antonio Cruz Santiago

D04070789

CVU 298131

Director de Tesis

Dra. Ana Lidia Martínez Salazar

CVU 277554

Co-director de Tesis

Dr. Benjamín Portales Martínez

CVU 173203

Cd. Madero, Tamaulipas

Septiembre 2022

Ciudad Madero, Tamaulipas, **26/agosto/2022**

OFICIO No. : U.119/22
ASUNTO: AUTORIZACIÓN DE
IMPRESIÓN DE TESIS

C. LORENZO ANTONIO CRUZ SANTIAGO
No. DE CONTROL D04070789
P R E S E N T E

Me es grato comunicarle que después de la revisión realizada por el Jurado designado para su Examen de Grado de Doctorado en Ciencias de la Ingeniería, se acordó autorizar la impresión de su tesis titulada:

“EVALUACIÓN DE LAS COMBINACIONES DE ÓXIDOS DE Fe-Zn-Ti PARA SU APLICACIÓN COMO INTERMEDIARIOS EN LA GENERACIÓN DE VECTORES ENERGÉTICOS”

El Jurado está integrado por los siguientes catedráticos:

PRESIDENTE:	DRA.	ANA LIDIA MARTÍNEZ SALAZAR
SECRETARIO:	DR.	BENJAMÍN PORTALES MARTÍNEZ
PRIMER VOCAL:	DR.	PEDRO MARTÍN GARCÍA VITE
SEGUNDO VOCAL:	DRA.	NOHRA VIOLETA GALLARDO RIVAS
TERCER VOCAL:	DR.	RUBÉN SALAS CABRERA
DIRECTOR DE TESIS:	DRA.	ANA LIDIA MARTÍNEZ SALAZAR
CO-DIRECTOR:	DR.	BENJAMÍN PORTALES MARTÍNEZ

Es muy satisfactorio para la División de Estudios de Posgrado e Investigación compartir con usted el logro de esta meta. Espero que continúe con éxito su desarrollo profesional y dedique su experiencia e inteligencia en beneficio de México.

ATENTAMENTE

Excelencia en Educación Tecnológica

"Por mi patria y por mi bien"



MARCO ANTONIO CORONEL GARCÍA
JEFE DE LA DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE
POSGRADO E INVESTIGACIÓN



c.c.p.- Archivo
MACG 'LFCS'



Av. 1° de Mayo y Sor Juana I. de la Cruz S/N Col. Los Mangos C.P. 89440 Cd. Madero, Tam.

Tel. 01 (833) 357 48 20, ext. 3110, e-mail: depi_cdmadero@tecnm.mx

tecnm.mx | cdmadero.tecnm.mx



AGRADECIMIENTOS

Agradezco a cada uno de los siguientes organismos por su colaboración en la realización de este proyecto de investigación:

Al CONACYT por la beca número 298131 otorgada con fines de manutención durante la duración del posgrado.

Al Tecnológico Nacional de México por el apoyo financiero de este trabajo; a través del proyecto de investigación 5760.19-P.

Al Laboratorio Nacional de Conversión y Almacenamiento de Energía (LNCAE) del Instituto Politécnico Nacional por proporcionar acceso a sus instalaciones.

Evaluación de las combinaciones de óxidos de Fe-Zn-Ti para su aplicación como intermediarios en la generación de vectores energéticos

Resumen

En este trabajo de investigación, se sintetizaron fotocatalizadores de óxidos de Fe-Zn-Ti para la producción de radicales hidroxilo ($\bullet\text{OH}$) bajo la luz solar. La capacidad fotocatalítica del óxido de titanio se extendió hacia el intervalo de la luz visible al combinarlo con óxidos derivados de hierro y zinc. Los sistemas se prepararon a través del método sol-gel y se caracterizaron por TGA, FTIR-ATR, XRD, Raman, XPS, UV-Vis y la cuantificación de $\bullet\text{OH}$ se realizó con base en la reacción de hidroxilación de tereftalato disódico. Mediante estudios por TGA se detectaron dos temperaturas clave de calcinación de 400 y 800 °C. Los sistemas con hierro tratados a 400 °C muestran el mejor equilibrio entre la producción de $\bullet\text{OH}$ y el menor efecto de degradación atribuido a los potenciales de bandas escalonadas de las fases $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, ZnO y anatasa, detectadas por XRD, lo que los convierte en una buena opción para procesos de oxidación parcial. Por otro lado, los sistemas tratados a 800 °C tienen una baja producción de $\bullet\text{OH}$ debido a que algunas fases, con banda prohibida estrecha, promueven una rápida recombinación de portadores de carga.

Evaluation of Fe-Zn-Ti oxide combinations for their application as intermediaries in energy vectors generation

Abstract

In this research, we focused on a photocatalyst for hydroxyl radicals ($\bullet\text{OH}$) production in sunlight and proposed to extend TiO_2 photocatalytic capacity to a visible range by combining it with oxides derived from metals such as iron and zinc. The systems were synthesized through the sol-gel method and were characterized by TGA, FTIR-ATR, XRD, Raman, XPS, UV-Vis, and $\bullet\text{OH}$ quantification was carried out by disodium terephthalate hydroxylation reaction. Two key annealing temperatures of 400 and 800 °C, were detected by TGA studies. The iron-systems treated at 400 °C show the best balance between $\bullet\text{OH}$ production and less degradation effect attributed to staggering bands potentials of $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, ZnO, and anatase phases detected by XRD, making them a good option for partial oxidation. On the other hand, the 800 °C treated systems have the worst $\bullet\text{OH}$ production due to some phases with narrow bandgap promoting a fast charge carriers recombination.

Índice General

1	Introducción	13
1.1	Planteamiento del problema.....	15
1.2	Objetivos.....	16
1.3	Justificación del estudio.....	17
1.4	Organización de la tesis.....	17
2	Marco Teórico	18
2.1	Antecedentes.....	18
2.1.1	Fotocatalizadores de Fe-Zn.....	18
2.1.2	Fotocatalizadores de Fe-Ti.....	20
2.1.3	Fotocatalizadores de Zn-Ti.....	22
2.2	Procesos de Oxidación Avanzada (AOP).....	24
2.2.1	Fotocatálisis heterogénea.....	24
2.2.2	Radicales hidroxilo.....	26
3	Metodología experimental	27
3.1	Precusores.....	27
3.2	Síntesis de materiales.....	27
3.3	Caracterización de muestras.....	28
3.4	Cuantificación de radicales hidroxilo.....	29
3.5	Prueba de azul de metileno.....	29
3.6	Descripción de técnicas.....	29
3.6.1	Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier.....	29

3.6.2	Espectroscopia Raman.....	30
3.6.3	Espectroscopia de Reflectancia Difusa por UV-Vis.....	31
3.6.4	Difracción de rayos-X	32
3.6.5	Análisis termogravimétrico	33
3.6.6	Espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X.....	34
3.6.7	Espectroscopia de fluorescencia.....	35
4	Análisis y Resultados.....	37
4.1	Análisis Termogravimétrico (TGA)	37
4.2	Espectroscopia FT-IR	39
4.3	Difracción de rayos-X.....	39
4.4	Espectroscopia Raman.....	44
4.5	Propiedades texturales	46
4.6	Propiedades magnéticas	46
4.7	Análisis XPS	47
4.8	Espectroscopia de Reflectancia Difusa por UV-Vis.....	51
4.9	Cuantificación y reactividad de radicales hidroxilo (\bullet OH).....	53
5	Conclusiones y Recomendaciones	62
	Referencias	64
	ANEXOS	78

Índice Tablas

Tabla 1. Datos resumidos del ajuste de perfil de los patrones XRD de los sistemas ternarios.	43
Tabla 2. Datos resumidos del ajuste de perfil de los patrones XRD de los sistemas binarios.	43
Tabla 3. Parámetros de ajuste espectral para Ti2p, O1s, Fe2p y Zn2p.....	49
Tabla 4. Valores de banda prohibida para los sistemas binarios y ternarios.	52

Índice Tablas (Anexos)

Anexo-Tabla 1. Ajuste de perfil del patrón XRD del sistema FZT400.	84
Anexo-Tabla 2. Ajuste de perfil del patrón XRD del sistema FZT800.	84
Anexo-Tabla 3. Ajuste de perfil del patrón XRD del sistema FZ400.	85
Anexo-Tabla 4. Ajuste de perfil del patrón XRD del sistema FZ800.	85
Anexo-Tabla 5. Ajuste de perfil del patrón XRD del sistema FT400.	86
Anexo-Tabla 6. Ajuste de perfil del patrón XRD del sistema FT800.	86
Anexo-Tabla 7. Ajuste de perfil del patrón XRD del sistema ZT400.....	87
Anexo-Tabla 8. Ajuste de perfil del patrón XRD del sistema ZT800.....	87

Índice de Figuras

Figura 1. Representación de tamaño de partícula, tamaño de cristalito y zona de heterounión.	15
Figura 2. Mecanismo básico de un proceso fotocatalítico solar heterogéneo.	25
Figura 3. Diagrama de energía que muestra la absorción de luz y los procesos involucrados en la emisión de luz como fluorescencia.	36
Figura 4. Curvas TGA y DTG del xerogel de la muestra FZT.	38
Figura 5. Espectros FT-IR del xerogel y de las muestras FZT400 y FZT800.	40
Figura 6. Identificación de fases a partir del ajuste de perfil de los análisis por XRD de las muestras FZT400 (a) y FZT800 (b).	42
Figura 7. Caracterización Raman de las muestras FZT400 (a) y FZT800 (b).	45
Figura 8. Adsorción de nitrógeno de las muestras FZT400 (a) y FZT800 (b).	46
Figura 9. Gráficas ZFC-FC e histéresis magnética de las muestras FZT400 (a, b) y FZT800 (c, d).	47
Figura 10. Espectros XPS de Ti 2p, O 1s, Fe 2p y Zn 2p para FZT400 (a–d) y FZT800 (e–h).	50
Figura 11. Espectros de reflectancia difusa por UV-Vis y gráficas de Kubelka-Munk para las muestras FZT400 (a, b) y FZT800 (c, d).	51
Figura 12. Espectros de fluorescencia para sistemas ternarios en condiciones de oscuridad.	53
Figura 13. Rendimiento de adsorción para sistemas ternarios en condiciones de oscuridad: arriba, espectros UV-Vis; abajo, %NaTA detectado en diferentes tiempos.	54
Figura 14. Formación de OHTA por hidroxilación de NaTA con •OH.	54
Figura 15. •OH generados para todas las muestras: arriba, espectros de fluorescencia; abajo, % de conversión de NaTA a OHTA.	55
Figura 16. Representación del mecanismo de transferencia de electrones en cascada entre α -Fe ₂ O ₃ y TiO ₂ /ZnO.	56
Figura 17. Espectro de la radiación solar simulada del equipo Newport brand Oriel® Sol-UVTM.	57

Figura 18. Sistemas FZT400 y FZT800 en condiciones de tiempo y temperatura ascendentes sin irradiación solar simulada: izquierda, espectros UV-Vis; derecha, %NaTA detectado.	58
Figura 19. Espectros de fluorescencia para la detección de OHTA de los sistemas FZT400 y FZT800 en condiciones de tiempo y temperatura ascendentes sin irradiación solar simulada.	59
Figura 20. Degradación de NaTA y MB después de 120 min de irradiación solar simulada: arriba, espectros UV-Vis; abajo, % de degradación.....	60

Índice de Figuras (Anexos)

Anexo-Figura 1. Patrón XRD de la fase Anatasa de TiO ₂	79
Anexo-Figura 2. Curvas TGA y DTG de ácido cítrico (a), cloruro férrico (b) y nitrato de zinc (c).	80
Anexo-Figura 3. Identificación de fases a partir del ajuste de perfil de los patrones XRD para las muestras FZ400 (a), FZ800 (b), FT400 (c), FT800 (d), ZT400 (e) y ZT800 (f).....	81
Anexo-Figura 4. Caracterización Raman de las muestras FZ400 (a), FZ800 (b), FT400 (c), FT800 (d), ZT400 (e) y ZT800 (f).....	82
Anexo-Figura 5. Gráficos de Kubelka-Munk para las muestras FZ400 (a), FZ800 (b), FT400 (c), FT800 (d), ZT400 (e) y ZT800 (f).	83

Nomenclatura

ATR	Reflexión Total Atenuada (Siglas en inglés)
XRD	Difracción de rayos-X (Siglas en inglés)
XPS	Espectroscopia de Fotoelectrones emitidos por rayos X (Siglas en inglés)
TGA	Análisis Termogravimétrico (Siglas en inglés)
DTG	Análisis Termogravimétrico Diferencial (Siglas en inglés)
DRS	Espectroscopia de Reflectancia Difusa (Siglas en inglés)
FT-IR	Espectrometría Infrarroja por Transformada de Fourier (Siglas en inglés)
NIR	Infrarrojo cercano (Siglas en inglés)
MIR	Infrarrojo medio (Siglas en inglés)
FIR	Infrarrojo lejano (Siglas en inglés)
FWHM	Anchura a Media Altura (Siglas en inglés)
IUPAC	Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (Siglas en inglés)
BET	Análisis de adsorción física Brunauer-Emmett-Teller (En honor a los autores que diseñaron el método)
ZFC	Enfriamiento en ausencia de campo magnético (Siglas en inglés)
FC	Enfriamiento con presencia de campo magnético (Siglas en inglés)
ROS	Especies Reactivas de Oxígeno (Siglas en inglés)
AOP	Procesos de Oxidación Avanzada (Siglas en inglés)
% p/p	Porcentaje en peso
VB	Banda de valencia (Siglas en inglés)
CB	Banda de conducción (Siglas en inglés)
NBT	Nitro-azul de tetrazolio (Siglas en inglés)
CVD	Deposición Química de Vapor (Siglas en inglés)
FTO	Óxido de estaño dopado con flúor (Siglas en inglés)

Introducción

El reemplazo gradual de las fuentes de energía convencionales, como el petróleo, el carbón y el gas natural, por energías renovables es una necesidad que debe ser priorizada por todos los países a nivel mundial. En este ámbito, la luz solar es una alternativa abundante y gratuita en el campo de las energías renovables que puede aprovecharse para generar vectores energéticos, como combustibles verdes, que pueden ser producidos por múltiples vías (fotocatálisis, fotosíntesis artificial, biocombustibles, etc.) [1]. Así, los procesos de oxidación parcial han llamado la atención por su capacidad de obtener combustibles con una mayor densidad, es decir, de gas a líquido.

Dentro de los mecanismos de reacción conocidos, algunos implican interacciones con especies reactivas de oxígeno (ROS), siendo los radicales hidroxilo ($\bullet\text{OH}$) las principales especies en los procesos de oxidación [2], debido a que es una de las ROS más reactivas en medio acuoso. La composición química de los radicales hidroxilo con un electrón desapareado les permite reaccionar con otras moléculas a través de cuatro vías: adición de radicales, extracción de hidrógeno, transferencia de electrones y/o combinación de radicales [3, 4]. Los radicales hidroxilo ($\bullet\text{OH}$) son radicales libres no selectivos con tiempos de vida muy cortos ($\approx 10^{-9}$ s) creados naturalmente como consecuencia de la fotólisis indirecta que también pueden ser producidos artificialmente en procesos de oxidación avanzada (AOP) [5], estos procesos son realizados a temperatura ambiente y presión atmosférica y están basados en la generación in situ del agente oxidante [6]. Los AOP se aplican en áreas como fotocatalisis, procesos Fenton y tipo-Fenton, ozonización, ultrasonido, microondas, procesos electroquímicos, entre otros [7]. Una de las áreas que ha demostrado ser uno de los métodos más efectivos para la generación de ROS es la fotocatalisis porque solo requiere la interacción de un material semiconductor con la luz solar o luz artificial [8]. Cuando un material semiconductor se irradia con una fuente de luz ($h\nu$), un electrón (e^-) de la banda de valencia (BV) se excita y viaja a la banda de conducción (BC) dejando un hueco fotogenerado (h^+) permitiendo que ocurran los procesos de reducción y oxidación, respectivamente. Si este proceso tiene lugar en un medio acuoso, las moléculas de agua reaccionan con el h^+ para formar $\bullet\text{OH}$ a través de un mecanismo de reacción complejo [9–11].

Los semiconductores más utilizados en los procesos de fotocatalisis son el dióxido de titanio (TiO_2) y el óxido de zinc (ZnO) debido a su excelente actividad fotocatalítica, baja toxicidad, estabilidad química-térmica y bajos costes de producción industrial [12]. Las estructuras electrónicas de estos óxidos mantienen propiedades similares relacionadas con su banda prohibida directa y amplia de alrededor de 3.2 eV, lo que significa que solo se puede utilizar la región espectral del UV cercano ($\lambda < 385$ nm) para su fotoactivación, la cual corresponde aproximadamente al 10% del espectro solar [13–17]. Así, algunas investigaciones han optado por combinar TiO_2 o ZnO con otros óxidos metálicos (de banda prohibida estrecha) con el fin de expandir su funcionalidad hacia la luz visible [18, 19], y dentro de la gran variedad, la hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) resulta ser un semiconductor naturalmente abundante con una banda prohibida de alrededor de 2.1 eV, posicionándose como un material prometedor para aplicaciones bajo luz solar [20, 21], sin embargo, la desventaja de la hematita como óxido individual es que experimenta altas tasas de recombinación de los pares electrón-hueco. Para afrontar este inconveniente, el acoplamiento de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ con TiO_2 o ZnO produce un emparejamiento de bandas en la zona de heterounión de las partículas (ver **Figura 1**) con el fin de promover la migración y separación de pares electrón-hueco dando como resultado una disminución en las tasas de recombinación [22–24]. Tal estrategia también ha mostrado un alto rendimiento fotocatalítico, pero aún no se ha explorado el efecto del sistema ternario ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, TiO_2 y ZnO) en la separación de los portadores de carga [25]. Algunas investigaciones sobre sistemas binarios reportan combinaciones con las siguientes fases: $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ [22, 26–28], $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$ [29–31], $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$ [32–35] y ZnO/TiO_2 [36–42], las cuales se enfocan principalmente en la degradación de moléculas orgánicas.

A pesar de que la fotocatalisis es una alternativa que se ha aplicado principalmente para degradar moléculas recalcitrantes tóxicas y no biodegradables, el objetivo principal de esta investigación es el desarrollo de fotocatalizadores activados por la luz solar que puedan aplicarse en rutas químicas no convencionales que requieran procesos de oxidación parcial como la transformación de metano a metanol, la conversión del dióxido de carbono hacia productos de valor agregado y la producción de hidrógeno a través de la división de la molécula de agua. La propuesta aquí planteada es extender la capacidad fotocatalítica del dióxido de titanio y del óxido de zinc al rango visible combinándolos con óxidos de hierro a

través del método sol-gel. En esta ruta de síntesis, el tratamiento térmico es la parte final del procedimiento y es la que define la naturaleza de la estructura cristalina y el tipo de fase de los materiales provocando una alteración de la energía de banda prohibida [43], por ende, el mejor catalizador será aquel que tenga una alta producción de $\bullet\text{OH}$ con una baja degradación de las moléculas orgánicas de interés.

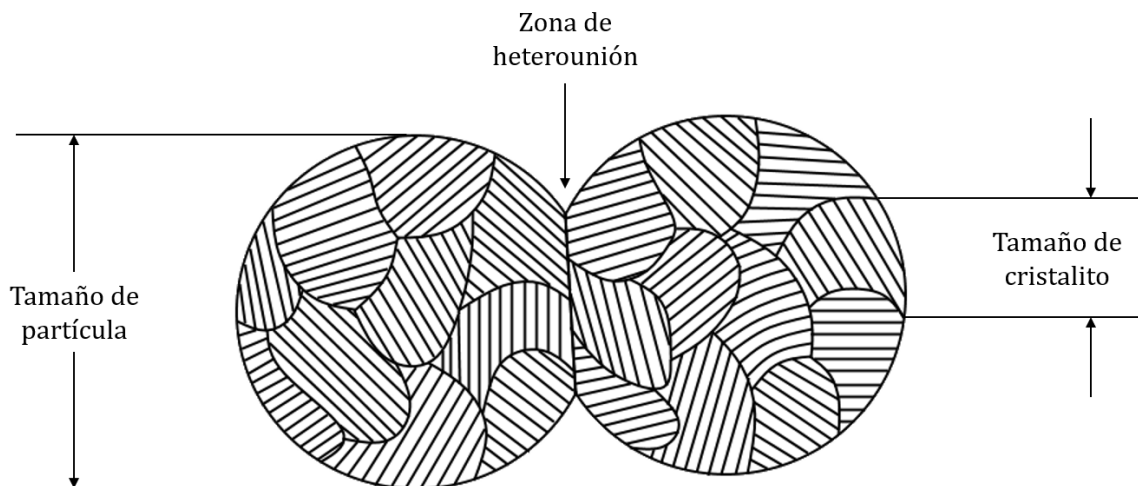


Figura 1. Representación de tamaño de partícula, tamaño de cristalito y zona de heterounión.

1.1 Planteamiento del problema

En los últimos años, la economía mundial ha crecido exponencialmente ocasionando, a la par, una rápida urbanización e industrialización que ha provocado la liberación de enormes volúmenes de residuos contaminantes que generan diversos efectos adversos sobre la salud humana y la calidad del medio ambiente. Así, derivado del cambio climático se ha observado que el aumento en la temperatura global promedio trajo consigo la destrucción de ecosistemas, desastres naturales, pérdida de la biodiversidad, e incluso enfermedades epidémicas que pueden extenderse a nivel mundial. Aunado a esto, se suman la explosión demográfica y el agotamiento de recursos naturales no renovables. Por lo tanto, se vuelve necesaria la incorporación de nuevas tecnologías que hagan uso de las energías renovables, como la radiación solar, para su aplicación en la remoción y/o disminución de contaminantes

a través de procesos catalíticos que promuevan reacciones químicas para su transformación en sustancias no-tóxicas.

1.2 Objetivos

Evaluar la capacidad fotocatalítica de los sistemas combinados de Fe-Zn-Ti bajo irradiación solar simulada mediante el balance de masa entre la producción de radicales hidroxilo y un proceso de baja degradación.

Objetivos específicos

- Diseñar y sintetizar catalizadores de las combinaciones de óxidos de Fe-Zn-Ti a través del método sol-gel.
- Analizar las propiedades químicas, estructurales y ópticas de los sistemas propuestos.
- Realizar la cuantificación de radicales hidroxilo mediante la hidroxilación de una molécula sonda (tereftalato de disodio, $C_8H_4O_4Na_2$).
- Efectuar pruebas de degradación de la molécula sonda y de una molécula estándar (azul de metileno, $C_{16}H_{18}N_3ClS$).
- Seleccionar y clasificar aquellos sistemas que sean adecuados para procesos de oxidación parcial y para degradación de moléculas orgánicas.

1.3 Justificación del estudio

Una de las alternativas que han resultado eficientes para la generación de vectores energéticos, así como para el desarrollo de tecnologías capaces de eliminar contaminantes ambientales peligrosos y recalcitrantes son los procesos de oxidación avanzada (AOP). Estos procesos tienen en común la producción de radicales hidroxilo para favorecer reacciones de oxidación. Dentro de los AOP, la fotocatalisis heterogénea es una opción adecuada para este tipo de aplicaciones debido a que se emplean materiales semiconductores bajo irradiación ultravioleta y/o visible con el fin de generar radicales hidroxilo en medio acuoso. En este contexto, se ha demostrado que los óxidos semiconductores a base de titanio y zinc son materiales idóneos para aplicaciones fotocatalíticas mediante irradiación ultravioleta en los campos de la remediación ambiental y la producción de productos químicos de valor agregado. Y con base en investigaciones recientes, la combinación de óxidos de hierro con titanio y zinc permite extender el margen de uso del espectro electromagnético hacia el visible, haciendo posible el aprovechamiento de la irradiación solar en este tipo de tecnologías.

1.4 Organización de la tesis

El presente trabajo está organizado en cinco capítulos explicados a modo general como sigue: en primera instancia se plantean los conceptos e investigaciones sobre las cuales se respalda el objetivo general, posteriormente se detalla la metodología experimental empleada, así como los métodos de caracterización, más adelante se describen y discuten los resultados obtenidos, para finalmente generar una serie de conclusiones y recomendaciones que servirán para proyectos futuros.

Marco Teórico

2.1 Antecedentes

2.1.1 *Fotocatalizadores de Fe-Zn*

Las combinaciones de Fe-Zn han sido estudiadas como fotocatalizadores para la degradación de una gran variedad de moléculas orgánicas, y en este sentido, podemos comenzar con el análisis de la investigación realizada por Mohamed e Ismail [44] sobre la síntesis de heteroestructuras mesoporosas de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$ para la fotorreducción de iones Hg(II) en solución acuosa. La síntesis de los materiales fue realizada mediante la ruta sol-gel utilizando nitratos de Fe(III) y Zn como precursores. Se realizaron mezclas físicas de 1%, 2%, 3%, y 4% p/p de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$, de las cuales la muestra al 3 %p/p mostró una notable mejora en el proceso de fotorreducción bajo luz visible ($\lambda > 420$) con una eficiencia de $\sim 100\%$ en 50 min. Dicho valor porcentual fue comparado con los obtenidos por materiales convencionales y resultó aproximadamente de 24 y 14 veces mayor que ZnO y TiO_2 , respectivamente. La constante cinética de la muestra al 3% p/p fue de 65 veces mejor en comparación a ZnO y de 36 veces en comparación a TiO_2 . La separación mejorada de portadores de carga se atribuyó a un efecto sinérgico de la heterounión entre $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ y ZnO.

Por otra parte, Al Haiqi y col. [45] prepararon combinaciones de ZnO/Fe₂O₃ a través del método sol-gel utilizando nitratos de Fe(III) y Zn como precursores. El material compuesto se empleó en la degradación de fenol mediante radiación solar, y se reportó una remoción del 92.7% después de 180 minutos de irradiación. Este resultado se logró a partir de una carga de fotocatalizador de 3 mg/L y pH = 3 sobre una concentración inicial de fenol del 0.5 mg/L. En esta investigación se hace énfasis en que para la obtención de la combinación ZnO/Fe₂O₃ es necesaria una temperatura de calcinación del xerogel de alrededor de 400 °C.

En el mismo sentido, Dhiman y col. [29] se enfocaron en la degradación del antibiótico sulfametoxazol por activación con luz visible ($\lambda > 420$) de la combinación ZnO/Fe₂O₃. Los óxidos de cada metal fueron sintetizados de forma individual mediante la ruta sol-gel con nitratos de Fe(II) y Zn como precursores para posteriormente realizar mezclas físicas de ZnO y Fe₂O₃ en relaciones peso de 80:20, 70:30, y 60:40, respectivamente, las cuales fueron combinadas con ácido cítrico y calcinadas a 500 °C. El material con 30% p/p de Fe₂O₃ mostró una degradación de sulfametoxazol del 95.2% infiriendo que la producción de •OH fue la responsable de dicho porcentaje de remoción. La detección de •OH fue realizada mediante alcohol isopropílico que actúa como captador de radicales transformándose en subproductos (aldehídos y/o cetonas).

Faouzi y col. [46] también sintetizaron fotocatalizadores de ZnO/Fe₂O₃ mediante la absorción de FeCl₃ sobre ZnO comercial seguido de un tratamiento térmico a 100 °C por 12 horas. Los materiales fueron utilizados en la degradación de ácido salicílico en solución (10 mg/L) bajo irradiación UV ($\lambda \approx 365$ nm). La formación de •OH fue monitoreada a través de su reacción con tereftalato disódico, cuyo producto (ácido 2-hidroxitereftálico) puede detectarse por espectroscopia de fluorescencia. Para dar seguimiento a la producción de radicales superóxido (•O₂⁻) se utilizó su capacidad para reducir el cloruro de nitro-azul de tetrazolio (NBT) hacia derivados de formazan. Ambas pruebas para la detección de ROS arrojaron resultados cualitativos positivos. Con respecto a la capacidad de remoción de la molécula problema, se determinó que después de una hora de actividad fotocatalítica los porcentajes de degradación para los materiales de ZnO y ZnO/Fe₂O₃ fueron del 64% y 42%, respectivamente.

2.1.2 *Fotocatalizadores de Fe-Ti*

Los sistemas binarios de óxidos de hierro-titanio han sido utilizados en procesos de oxidación de varios tipos de moléculas. Kim y col. [47] prepararon óxido de hierro sobre dos tipos de dióxido de titanio comercial (P25 y R996) para la oxidación de óxido de nitrógeno II (NO) bajo irradiación UV ($\lambda \approx 365$ nm) o luz visible ($\lambda \approx 460$ nm). Los sistemas fueron sintetizados utilizando el método de deposición química de vapor (CVD) seguido de dos horas de tratamiento térmico a 750 °C para Fe-P25 y 375 °C para Fe-R996, en ambiente oxidante (aire). Por espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS) se identificó la señal de Fe 2p_{3/2} en el intervalo de 708 a 715 eV correspondiente a una mezcla de óxidos de hierro (Fe(II), Fe(III), α -Fe₂O₃, γ -Fe₂O₃, o Fe₃O₄) sobre la superficie de los materiales. La actividad fotocatalítica de las muestras (P25, Fe-P25, R996, y Fe-R996) en condiciones secas y húmedas fue comparada en términos de la remoción de NO, así como de la evolución de NO₂ y NO₃⁻. Bajo irradiación UV todos los materiales exhibieron actividad fotocatalítica para la oxidación de NO en el siguiente orden P25 > Fe-P25 > Fe-R996 > R996, esto sin importar las condiciones de humedad. Por otro lado, bajo irradiación con luz visible, los materiales modificados con hierro mostraron un incremento en su actividad fotocatalítica independientemente de la variación de las condiciones de humedad (0 a 50%), y aunque el sistema Fe-R996 presento mayor actividad fotocatalítica en comparación al sistema R996 en términos de eliminación de NO bajo radiación UV o luz visible, la actividad del sistema Fe-R996 fue aún menor que los fotocatalizadores basados en P25 en las condiciones respectivas. De modo similar, Hernández-Coronado y col. [26] prepararon catalizadores de α -Fe₂O₃-TiO₂ para la degradación fotocatalítica del antibiótico cefuroxima (CFX) a través de un proceso Fenton utilizando radiación solar simulada y diferentes concentraciones de H₂O₂. Estos materiales se prepararon por la vía sol-gel facilitando la incorporación de α -Fe₂O₃ sobre TiO₂. El sistema binario de Fe-Ti, en comparación a los óxidos individuales, mostró un incremento en el área superficial con una respectiva disminución en la energía de banda prohibida dando como resultado una degradación de CFX más eficiente. Las pruebas fotocatalíticas fueron satisfactorias a valores de pH = 3, 1.0 % peso de catalizador, y 5.3 mmol/L de H₂O₂, logrando una degradación completa de CFX y una mineralización del 73%. Se demostró la estabilidad del sistema α -Fe₂O₃-TiO₂ durante cinco ciclos consecutivos en la degradación de CFX.

Análogamente, Wannapop y col. [27] fabricaron películas delgadas con nanorodillos de TiO_2 y $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ sobre vidrio recubierto de óxido de estaño dopado con flúor (FTO) para la degradación de rodamina B ($\text{C}_{28}\text{H}_{31}\text{ClN}_2\text{O}_3$) $10 \mu\text{M}$ bajo irradiación UV ($\lambda \approx 365 \text{ nm}$). La síntesis de catalizadores se realizó mediante el método hidrotermal utilizando $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$ y TiCl_4 como precursores. Por difracción de rayos X (XRD) y microscopia electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM) se identificaron los planos cristalográficos característicos para las fases de rutilo y hematita, y por medio de UV-Vis se determinaron los valores de banda prohibida para TiO_2 (rutilo) de 3.13 eV y para $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ de 2.5 eV. Derivado de los experimentos de fotodegradación, el catalizador de TiO_2 logro alcanzar un 30% de remoción de rodamina B, mientras que los materiales con diferentes cantidades molares de hierro, $0.05\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$, $0.10\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$, $0.25\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ y $0.50\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$, obtuvieron los siguientes valores de remoción: 60, 63, 55 y 50%, respectivamente. Adicionalmente, llevaron a cabo una fotodegradación cíclica con la película de $0.10\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ para analizar su estabilidad fotoquímica, y después de tres ciclos, el rendimiento de la película exhibió una ligera caída atribuida a la pérdida de óxido de hierro superficial.

Por otro lado, Khasawneh y col. [22] utilizaron catalizadores de $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ para la degradación de acetaminofén bajo irradiación solar simulada. Estos materiales fueron preparados mediante la ruta sol-gel utilizando los siguientes precursores: isopropóxido de titanio (IV) en solución etanólica (en relación molar 1:5) y cloruro férrico en solución acuosa (al 5 % peso). El tiempo de envejecimiento fue de 48 horas, seguido de un secado a $100 \text{ }^\circ\text{C}$ por 12 horas, para después aplicar un tratamiento térmico a $500 \text{ }^\circ\text{C}$ por 2 horas. A través de XRD se identificó la presencia de anatasa como fase predominante seguida de aproximadamente un 19% de fase rutilo, no lograron visualizarse picos correspondientes a la fase de óxido de hierro lo que supone una incorporación sustitucional de Fe^{3+} sobre la matriz de TiO_2 . Las energías de banda prohibida se determinaron a partir de estudios por reflectancia difusa en UV-Vis y la función de Kubelka–Munk, obteniéndose un valor de 3.18 eV para TiO_2 y 1.6 eV para $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$. En cuanto a los estudios de degradación, se obtuvo una respuesta eficiente del 95.85% después de 3 horas de irradiación con una carga de 1.25 g/L de catalizador y una concentración inicial de acetaminofén de 30 mg/L a un pH de 11.

2.1.3 *Fotocatalizadores de Zn-Ti*

El uso de óxidos de zinc y titanio, como compuestos aislados en aplicaciones fotocatalíticas, han sido ampliamente estudiados debido a que tienen valores de banda prohibida muy similares en el rango de 3 a 3.2 eV, propiciando una separación eficiente de pares electrón-hueco bajo irradiación UV. Enculescu y col. [36] fabricaron nanotubos de ZnO y TiO₂ mediante un proceso de deposición utilizando nanofibras de polimetilmetacrilato como plantillas. Los materiales fueron depositados sobre sustratos de Si/SiO₂ y después se requirieron tratamientos térmicos por 12 horas, en aire, de 500 y 600 °C para ZnO y TiO₂, respectivamente. Por microscopia electrónica de barrido de emisión de campo (MEBEC) se reportó que los nanotubos de ZnO tenían un espesor de pared de ≈50 nm, mientras que los nanotubos de TiO₂ tenían un espesor de pared de ≈35 nm. También, por XRD se identificaron las fases de wurtzita (ZnO) y anatasa (TiO₂), las cuales por reflectancia difusa a través de las funciones de Kubelka-Munk revelaron los siguientes valores de banda prohibida: 3.05 eV para ZnO y 3.16 eV para TiO₂. Las propiedades fotocatalíticas de los nanotubos de ZnO y TiO₂ se evaluaron mediante el seguimiento de la degradación de rodamina B bajo irradiación con luz solar simulada por 10 horas. Se emplearon 0.5 mg de nanotubos de ZnO o TiO₂ (depositados en sustratos) en 10 ml de solución acuosa de rodamina B (10⁻⁵ M). Los rendimientos fotocatalíticos obtenidos fueron de ≈55 % para ZnO y ≈95 % para TiO₂.

En otro trabajo, Finčur y col. [37] se centraron en la cinética, mineralización y evaluaciones toxicológicas del fármaco antidepresivo clorhidrato de amitriptilina en suspensiones acuosas de ZnO, TiO₂-Degussa P25 (75% anatasa y 25% rutilo), y TiO₂-Hombikat (anatasa) irradiadas con luz solar (lámpara halógena) o UV (lámpara de mercurio). Los experimentos de degradación por 60 minutos, en el rango de concentraciones de 0.0075–0.3000 mmol/L, demostraron que el ZnO fue el fotocatalizador más eficaz bajo irradiación solar con un 94.3%, el cual fue utilizado en todos los experimentos posteriores. La velocidad de reacción más alta se observó con una carga de catalizador de 1.0 mg/ml. Para la identificación de especies reactivas se adiciono etanol y NaI en la mezcla de reacción. El etanol se utiliza principalmente como eliminador de radicales hidroxilo (•OH), mientras que el ion I⁻ se utiliza

como eliminador de $\bullet\text{OH}$ adsorbidos y huecos fotogenerados. En base a estos resultados experimentales se puede concluir que la principal degradación fotocatalítica del fármaco se produce a través de $\bullet\text{OH}$ en solución, mientras que los huecos tienen un papel secundario. En el estudio de mineralización, la degradación fotocatalítica del fármaco resultó en una disminución de $\approx 30\%$ del carbono orgánico total (TOC) después de 240 min de irradiación; se produjeron acetato y formiato como intermedios orgánicos. La evaluación de toxicidad utilizando diferentes líneas celulares de mamíferos mostró que H-4-II-E (ATCC CRL-1548) fue la más sensible.

Por otra parte, Araújo y col. [39] produjeron heteroestructuras de TiO_2/ZnO siguiendo un procedimiento de dos pasos: (1) síntesis de nanofibras de polimetilmetacrilato e inmovilización de TiO_2 (P25) por electrohilado y, (2) crecimiento hidrotérmico de nanoestructuras de ZnO (wurtzita) orientadas radialmente sobre el TiO_2 soportado en las fibras. La morfología de los materiales fue determinada por Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) y su estructura cristalina fue identificada por XRD. La actividad fotocatalítica de los materiales fue evaluada mediante suspensiones de 19 mg de heteroestructuras dispersas en 5 ml de solución acuosa de rodamina B ($1 \mu\text{M}$ con $\text{pH} = 7$). Los experimentos de fotodegradación demostraron una efectividad del 90% después de 70 minutos de irradiación con luz visible (con una fuente continua de luz blanca de 60 W).

Finalmente, Seabra y col. [18] optaron por la preparación de TiO_2 dopado con Zn (0.1 %mol) y Fe (2 %mol) mediante la ruta sol-gel. Los xerogeles fueron obtenidos a 60°C (24 horas) y para la fabricación de los catalizadores se utilizó un tratamiento térmico a 500°C durante 2 horas. En el sistema de TiO_2 puro se detectaron las fases anatasa/rutilo y, por el contrario, el TiO_2 dopado (Zn y Fe) cristaliza solo como fase anatasa, lo que indica que la incorporación de Zn y Fe en la estructura cristalina de TiO_2 inhibe la formación de la fase rutilo. En cuanto a los tamaños de partícula, el TiO_2 presentó aglomerados del orden de 300–500 nm con un crecimiento de tamaño en los materiales dopados, principalmente para Fe, cercano a los 1000 nm. La actividad fotocatalítica de los sistemas se probó para la degradación de soluciones acuosas de colorante azoico Orange II ($\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{N}_2\text{NaO}_4\text{S}$), con una concentración de 20 mg/L ($\text{pH} = 7$), bajo irradiación de luz visible artificial (lámpara de 160 W con $\lambda = 400\text{--}600 \text{ nm}$). La degradación máxima alcanzada por el TiO_2 puro fue del 81% a una velocidad de 0.0036

min^{-1} . Mientras que, el dopaje con hierro disminuye la actividad fotocatalítica con una degradación máxima del 43% a una velocidad de 0.0013 min^{-1} . Y para el caso del dopaje con zinc, el rendimiento fue el mejor disminuyendo a la mitad el tiempo de degradación con un porcentaje máximo del 98% a una velocidad de 0.0177 min^{-1} .

2.2 Procesos de Oxidación Avanzada (AOP)

Los procesos de oxidación avanzada (AOP) son considerados métodos favorables para la eliminación de contaminantes, ya sean orgánicos, inorgánicos, o microbianos, en comparación con los procedimientos tradicionales de purificación. En los AOP, se producen especies reactivas de oxígeno (ROS) con gran capacidad oxidante: huecos, superóxidos y radicales hidroxilo (h^+ , O_2^- , $\bullet\text{OH}$). Estas especies pueden oxidar los contaminantes orgánicos a iones inorgánicos y CO_2 , también pueden reducir los contaminantes inorgánicos a iones no tóxicos e inactivar microorganismos dando como resultado compuestos no-nocivos [48, 49]. Dentro de los AOP, la fotocatalisis asistida por semiconductores o heterogénea se perfila como uno de los métodos con mayores ventajas para la eliminación de una amplia gama de contaminantes. Además, si los AOP son impulsados por radiación dentro del espectro visible se convierten en los tratamientos más eficientes debido a la abundancia de la luz solar y con costos comparativamente bajos [11, 50].

En general, los AOP manejan tasas de degradación elevadas, sin embargo, estas pueden verse afectadas negativamente por varios factores como son: el tipo y concentración de contaminante, el tipo y concentración de especies oxidantes y catalizadores, y la configuración del sistema de reacción. Por ende, los AOP aún requieren desarrollarse en diversos campos de investigación como es el caso de la fotocatalisis heterogénea y algunos procesos híbridos [7].

2.2.1 *Fotocatalisis heterogénea*

La fotocatalisis heterogénea es el proceso mediante el cual un catalizador semiconductor es irradiado con luz ultravioleta (UV) o visible provocando de este modo una fotoexcitación

que genera sitios donantes y receptores de electrones, induciendo reacciones de oxidación-reducción [6]. Las estructuras electrónicas de los materiales semiconductores pueden explicarse a través de un modelo de bandas como sigue: un semiconductor que es irradiado con un fotón de energía, igual o mayor que su energía de banda prohibida (E_g), excita un electrón (e^-) desde la banda de valencia (VB) hacia la banda de conducción (CB), dejando un hueco positivo (h^+) en la VB (**Figura 2**). Los huecos positivos y los electrones fotogenerados son poderosos oxidantes y reductores, respectivamente, los cuales pueden actuar sobre diferentes compuestos, no necesariamente adsorbidos en la superficie del fotocatalizador. Si en el medio circundante no existen captadores de electrones, estos tienden a recombinarse rápidamente disipando la energía en forma de calor [51]. Por otra parte, si se tratase de un sistema acuoso, el fuerte poder oxidante de los huecos positivos puede capturar un electrón de la molécula de agua promoviendo la generación de radicales hidroxilo:



Los radicales hidroxilo son especies altamente reactivas capaces de oxidar moléculas orgánicas en fase líquida o gaseosa. Este proceso tiene la ventaja de poder ejecutarse en condiciones de temperatura y presión ambiente. Además, no requiere el uso de reactivos químicos costosos y no es un proceso selectivo.

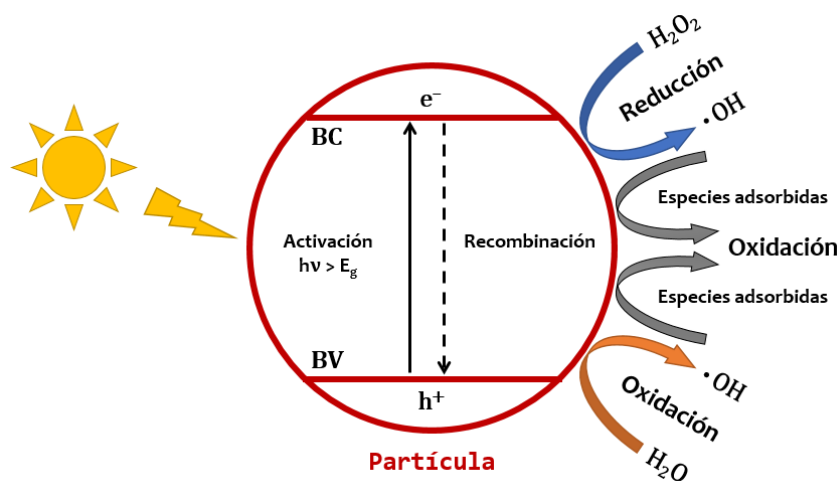


Figura 2. Mecanismo básico de un proceso fotocatalítico solar heterogéneo.

2.2.2 Radicales hidroxilo

Los radicales hidroxilo ($\bullet\text{OH}$) son agentes oxidantes no-selectivos con constantes de velocidad de reacción del orden de 10^8 – $10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Estos radicales atacan a los contaminantes orgánicos a través de cuatro vías que son: (1) adición de radicales, (2) abstracción de hidrógeno, (3) transferencia de electrones, y (4) combinación de radicales. Sus reacciones con compuestos orgánicos producen radicales base-carbono ($\text{R}\bullet$). Con O_2 , estos radicales base-carbono pueden transformarse en radicales peroxilo orgánicos ($\text{ROO}\bullet$). Todos los radicales reaccionan además con otras especies reactivas como el H_2O_2 y el superóxido (O_2^-), lo que conlleva a la degradación química e incluso a la mineralización de los compuestos orgánicos [4].

Como se mencionó anteriormente, los $\bullet\text{OH}$ pueden ser generados por fotones en presencia de catalizadores u agentes oxidantes. En el caso de los fotocatalizadores, los huecos en la VB dan lugar a la formación de $\bullet\text{OH}$ a través de dos vías posibles:



Los $\bullet\text{OH}$ tienen tiempos de vida cortos ($\approx 10^{-9} \text{ s}$), por lo que se dificulta su cuantificación, no obstante, existen una variedad de técnicas que permiten monitorear las reacciones de los $\bullet\text{OH}$ con diferentes moléculas sonda. Esta estrategia mide la velocidad de descomposición o formación de un compuesto específico cuya concentración es cuantificable, y de entre la variedad de moléculas sonda y estrategias de monitoreo, sobresalen dos procedimientos enlistados a continuación [5]:

- (1) Uso de espectroscopia de fluorescencia para medir la formación de ácido 2-hidroxitereftálico producto de la reacción entre ácido tereftálico y $\bullet\text{OH}$.
- (2) Uso de espectroscopia ultravioleta-visible (UV-Vis) para seguir la reacción entre ácido salicílico y $\bullet\text{OH}$. Los productos principales son ácido 2,3-dihidroxibenzoico y ácido 2,5-dihidroxibenzoico.

Metodología experimental

3.1 Precursores

Los siguientes compuestos químicos empleados en los experimentos fueron de grado analítico: cloruro férrico hexahidratado ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 99%), nitrato de zinc hexahidratado ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 99%), dióxido de titanio (TiO_2 , anatasa, ver **Anexo-Figura 1**), ácido cítrico ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$, 99.5%), tereftalato disódico ($\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4\text{Na}_2$, 99%), ácido 2-hidroxitereftálico ($\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_5$, 97%), y azul de metileno ($\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_3\text{ClS}$, 98%).

3.2 Síntesis de materiales

Para la síntesis de las muestras se preparó una solución de ácido cítrico 0.3 M, a la que se añadió 1 g de TiO_2 hasta obtener una dispersión homogénea. Posteriormente, se adicionó una determinada cantidad de solución de precursores, dependiendo del diseño binario o ternario a sintetizar (nitrato de zinc 0.8 M y/o cloruro férrico 1.6 M). La solución final se mantuvo en agitación durante 60 minutos y se dejó secar a 80 °C durante 24–48 h hasta obtener un xerogel. Los materiales finales se produjeron mediante el tratamiento térmico de los xerogeles a 400 y 800 °C durante 60 minutos en atmósfera de aire con una tasa de calentamiento de 10 °C/minuto, y fueron etiquetados con F (Fe), Z (Zn), o T (Ti), y 400 u 800 (según su temperatura de calcinación), y finalmente se molieron en polvos finos.

3.3 Caracterización de muestras

Las muestras fueron caracterizadas como se describe a continuación:

Las mediciones de termogravimetría (TGA) se realizaron en un equipo TGA Q5000 IR (de TA Instruments) a una tasa de calentamiento de 10 °C/minuto de 40 a 950 °C bajo atmosfera de aire. Los análisis de espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR) fueron registrados en un espectrofotómetro Perkin Elmer usando un accesorio de Reflectancia Total Atenuada (ATR) en el intervalo de 4000–300 cm^{-1} . Los parámetros de la estructura cristalina de todas las muestras se determinaron mediante difracción de rayos-X (XRD) utilizando un instrumento Bruker D8 Advance con radiación Cu-K α (40 kV, 20 mA) a temperatura ambiente en un intervalo 2θ de 20–80°. Las propiedades texturales se obtuvieron por adsorción de nitrógeno a –198 °C en un equipo ASAP 2020 de Micromeritics technologies. La caracterización magnética se realizó con un magnetómetro MPMS-3 SQUID de Quantum Design. Los espectros Raman se colectaron en un microscopio DXR de Thermo Fisher Scientific a través de microscopia óptica de iluminación de campo claro con una resolución espacial de 1 μm . Se utilizó un láser de excitación de 532 nm (1–2 mW) y un intervalo espectral de 800–100 cm^{-1} . Las mediciones de Espectroscopia de Fotelectrones emitidos por rayos X (XPS) se obtuvieron a temperatura ambiente utilizando un espectrómetro K-Alpha+ de Thermo Scientific Co. equipado con una fuente de rayos X monocromática Al-K α . Los espectros de alta resolución se registraron con 50 eV y 0.1 eV como energía de paso y tamaño de paso, respectivamente. El efecto de carga se corrigió fijando en 284.8 eV el pico C1s correspondiente al carbono adventicio. La Espectroscopia de Reflectancia Difusa (DRS) y la absorbancia en UV-Vis se recolectaron utilizando un espectrofotómetro Lambda 950 de Perkin Elmer equipado con una esfera de integración, en el intervalo de 200 a 800 nm con una resolución de 1.0 nm. La espectrometría de fluorescencia se realizó en un equipo Perkin Elmer modelo LS55 bajo una excitación de 315 nm. Las mediciones se realizaron en el intervalo de 375–575 nm. Los experimentos de radiación solar simulada se realizaron usando un equipo Newport modelo Oriel® Sol-UV™, equipado con una lámpara de Xenón de 450 W. La calibración se estableció para una constante solar con valor de 1.0.

3.4 Cuantificación de radicales hidroxilo

Para la determinación de $\bullet\text{OH}$ se utilizó tereftalato disódico ($\text{Na}_2\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4$, NaTA) como molécula sonda, el cual reacciona con $\bullet\text{OH}$ para formar ácido 2-hidroxitereftálico ($\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_5$, OHTA), este último compuesto tiene una banda de emisión de fluorescencia a 426 nm y la cuantificación se determinó mediante una curva de calibración obtenida a partir de concentraciones conocidas de OHTA. El procedimiento general de medición se describe a continuación: se preparó una concentración de catalizador de 0.2 g/L dispersando el material en una solución de NaTA 52 μM , estas suspensiones se colocaron en una cámara oscura y se agitaron magnéticamente durante 30 minutos para luego ser expuestas a radiación solar durante 120 minutos. Posteriormente, para las mediciones de espectrometría de fluorescencia, se recuperó la fase líquida de las dispersiones con un filtro de 0.22 μm antes de colocarse en la celda de cuarzo.

3.5 Prueba de azul de metileno

La descomposición del azul de metileno ($\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{ClN}_3\text{S}$, MB) se llevó a cabo como prueba estándar para determinar la actividad catalítica y la reactividad de $\bullet\text{OH}$ de cada una de las muestras. En un procedimiento general, se preparó una concentración de catalizador de 0.2 g/L a partir de la dispersión del material en una solución de MB 20 μM . Las suspensiones se colocaron en una cámara oscura y se agitaron magnéticamente durante 30 minutos. Posteriormente, las suspensiones fueron expuestas a la radiación solar durante 120 minutos. La cuantificación y el seguimiento de las pruebas de MB se realizaron mediante curvas de calibración obtenidas por espectroscopia UV-Vis.

3.6 Descripción de técnicas

3.6.1 Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier

La espectroscopia infrarroja (IR) se basa en el hecho de que la mayoría de las moléculas absorben la luz en el rango infrarrojo del espectro electromagnético y esta energía se convierte en vibración molecular. Esta absorción es específica de los enlaces entre los átomos presentes en la molécula. Utilizando un espectrómetro, esta absorción de luz infrarroja a través de la muestra se mide en función de la longitud de onda. El resultado es un espectro

que proporciona una "huella digital característica" con la que se puede examinar, escanear e identificar muestras para muchos componentes orgánicos e inorgánicos diferentes. En la espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR) se registra toda la información espectral simultáneamente en lugar de comprobar la absorción de la muestra una tras otra con longitudes de onda individuales (dispersivas). Para ello, se necesita una fuente de luz continua para generar luz en un amplio rango de longitudes de onda infrarrojas. Esta luz infrarroja pasa a través de un interferómetro y luego se dirige a la muestra. Esto produce un interferograma, una señal en bruto que representa la intensidad de la luz en función de la posición de un espejo [52]. Esta señal primero necesita ser transformada en Fourier (FT) para producir la conocida representación IR de intensidad (%I) contra el *número de onda* (cm^{-1}), y de acuerdo con la IUPAC, los valores del eje del número de onda disminuyen hacia su extremo derecho [53].

Las regiones del infrarrojo se clasifican de la siguiente manera:

- Infrarrojo cercano (NIR) de $12500\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$
- Infrarrojo medio (MIR) de $4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$
- Infrarrojo lejano (FIR) de $400\text{--}10\text{ cm}^{-1}$

La medición de un espectro FT-IR depende del estado de agregación en que se encuentre la muestra. Tradicionalmente, para muestras sólidas se emplea bromuro de potasio (KBr), el cual es transparente a los rayos infrarrojos. El KBr funciona como soporte para la muestra al formar una solución sólida. Las sustancias líquidas se miden directamente o se diluyen con un disolvente transparente a los rayos infrarrojos, por ejemplo, CCl_4 . En la actualidad, esta laboriosa preparación ha sido sustituida en muchos casos por la espectroscopia con accesorio de Reflectancia Total Atenuada (ATR FT-IR), una técnica no destructiva adecuada para analizar sólidos y líquidos en sus respectivos estados.

3.6.2 *Espectroscopia Raman*

La espectroscopia Raman es una técnica de análisis químico no destructivo que proporciona información detallada sobre la estructura química, la fase y polimorfía, la cristalinidad y las interacciones moleculares. Se trata de una técnica de dispersión de luz, mediante la cual una molécula dispersa la luz incidente desde una fuente de luz láser de alta intensidad. La mayor parte de la luz dispersada tiene la misma longitud de onda (o color) que la fuente del láser y

no proporciona información útil; esto se denomina Dispersión de Rayleigh. Sin embargo, una pequeña cantidad de luz (normalmente 0.0000001%) se dispersa en diferentes longitudes de onda (o colores), que dependen de la estructura química del analito; esto se denomina Dispersión Raman. Un espectro Raman presenta una serie de picos que muestran la intensidad y la posición de la longitud de onda de la luz dispersada Raman. Cada pico corresponde a una vibración de enlace molecular específica, incluidos enlaces individuales como C-C, C=C, N-O, C-H, entre otros, y grupos de enlaces como los modos de vibración del anillo de benceno, cadenas de polímeros, entre otros. Por lo general, un espectro Raman es una huella digital distintiva de una molécula o material en particular, y se puede adquirir de una gran variedad de muestras, como son: sólidos, polvos, lodos, líquidos, geles y gases [54].

3.6.3 Espectroscopia de Reflectancia Difusa por UV-Vis

La espectroscopia de reflectancia difusa por UV/Vis es uno de los métodos que permite revelar la estructura de bandas en los materiales y, por ende, es la técnica utilizada para determinar la energía de banda prohibida (E_g) en semiconductores.

La energía del borde de absorción se define como la energía mínima requerida para excitar un electrón desde el último estado ocupado en la banda de valencia, al primer estado desocupado en la banda de conducción. Existen dos tipos básicos de transiciones electrónicas, directa e indirecta. En la directa solo se requiere que los electrones sean excitados, mientras que la indirecta requiere la asistencia de un fonón de la red cristalina.

Para obtener la E_g es necesario aplicar en primera instancia la función de Kubelka-Munk (o función de remisión) de acuerdo con la siguiente ecuación [55]:

$$F(\rho_{\infty}) = \frac{(1-\rho_{\infty})^2}{2\rho_{\infty}} \quad (4)$$

donde ρ_{∞} representa el factor de reflectancia considerando una muestra de espesor infinito, y $F(\rho_{\infty})$ es adimensional, por su analogía con la absorbancia.

Posteriormente, es posible obtener una función de remisión modificada como sigue:

$$(F(\rho_{\infty})hv)^{\frac{1}{n}} \approx B(hv - E_g) \quad (5)$$

donde h es la constante de Plank ($J \cdot s$), ν es la frecuencia de la luz (s^{-1}), B es la constante de absorción, y n es el valor correspondiente al tipo de transición electrónica de la muestra [56]. En semiconductores cristalinos, donde se conserva el momento en el cristal y donde las transiciones electrónicas obedecen las reglas de selección bien definidas, n presenta valores de $1/2$ y 2 para transiciones permitidas directa e indirecta, respectivamente.

El valor de E_g se obtiene de graficar la función de remisión contra $h\nu$ extrapolando la pendiente de la curva obtenida hasta $F(\rho_{\infty}) = 0$.

3.6.4 Difracción de rayos-X

La difracción de rayos-X es una técnica analítica que se utiliza principalmente para la identificación de fases de un material sólido en estado cristalino y puede proporcionar información sobre las dimensiones de la *celda unitaria* inherente al material.

En esta técnica, comúnmente, los rayos X son generados por un tubo de rayos catódicos, filtrados para producir radiación monocromática, colimados para concentrarse, y finalmente ser dirigidos hacia la muestra. La interacción de los rayos incidentes con la muestra produce interferencia constructiva (y un rayo difractado) cuando las condiciones satisfacen la Ley de Bragg ($n\lambda = 2d \sin\theta$), esta ley relaciona la longitud de onda de la radiación electromagnética (λ) con el ángulo de difracción (θ) y el espaciamiento de red (d) en una muestra cristalina.

Dentro del tubo de rayos catódicos un filamento de wolframio (cátodo) es calentado para producir electrones que son acelerados por aplicación de voltaje hacia un material objetivo (ánodo), cuando los electrones tienen suficiente energía para desalojar electrones de la capa interna del material objetivo, se produce radiación de Bremsstrahlung de espectro continuo, es decir, compuesta de múltiples longitudes de onda. El ánodo absorbe parte de los rayos X emitidos por los electrones y emite a cambio rayos X de las longitudes de onda características del material objetivo (Cu, Fe, Mo, Cr, entre otros), siendo las más comunes $K\alpha$ y $K\beta$. $K\alpha$ se compone de $K\alpha_1$ y $K\alpha_2$, donde $K\alpha_1$ tiene una longitud de onda ligeramente más corta y el doble de intensidad que $K\alpha_2$, $K\alpha_1$ y $K\alpha_2$ tienen una longitud de onda lo suficientemente cercana como para que se use un promedio ponderado de ambas. A su vez, para separar $K\alpha$ y $K\beta$, se requiere un filtrado, mediante láminas o monocromadores de cristal, para producir

rayos X monocromáticos. El cobre es el material objetivo más común con una radiación $K\alpha = 1.5418 \text{ \AA}$. Posteriormente los rayos X monocromáticos son colimados y dirigidos hacia la muestra, así, cuando la geometría de los rayos X que inciden sobre la muestra satisface la ecuación de Bragg se produce una interferencia constructiva generando un pico de intensidad. Un detector registra y procesa esta señal de rayos X convirtiéndola en una tasa de conteo que luego se envía a un dispositivo de salida. En una geometría común de un difractómetro de rayos X la muestra gira en el camino del haz de rayos X colimado en un ángulo θ , mientras que el detector (montado en un brazo) recolecta los rayos X difractados y gira en un ángulo 2θ . El instrumento utilizado para mantener el ángulo y rotar la muestra se denomina goniómetro [57].

3.6.5 *Análisis termogravimétrico*

El análisis termogravimétrico (TGA) es una técnica experimental en la que la masa de una muestra se mide en función de la temperatura o el tiempo, y se puede llevar a cabo de tres formas: (1) medición dinámica, en la que se aplica una rampa de calentamiento constante sobre la muestra; (2) medición isotérmica, en este procedimiento la muestra se mantiene a una temperatura constante; y (3) medición de la muestra sometida a programas de temperatura no lineales, la elección del programa dependerá del tipo de información requerida sobre la muestra. Adicionalmente, la atmósfera utilizada durante el experimento es de suma importancia debido a que puede ser reactiva, oxidante o inerte. También es posible realizar cambios en la atmósfera mientras una medición se encuentra ejecutándose.

Los resultados de una medición TGA generalmente se muestran como una curva en la que se representa la masa o el porcentaje de masa frente a la temperatura y/o el tiempo. Una presentación alternativa y complementaria es utilizar la primera derivada de la curva TGA con respecto a la temperatura o el tiempo, esto muestra la velocidad a la que cambia la masa y se conoce como curva termogravimétrica diferencial (DTG).

Los cambios de masa ocurren cuando la muestra pierde material o reacciona con la atmósfera circundante, esto produce escalones en la curva TGA o picos en la curva DTG. Estos cambios están relacionados a diferentes efectos que incluyen los siguientes:

- Evaporación de componentes volátiles; secado; desorción y adsorción de gases, humedad y otras sustancias volátiles; pérdida de agua de cristalización.

- Oxidación de metales en aire u oxígeno.
- Descomposición oxidativa de sustancias orgánicas en aire u oxígeno.
- Descomposición térmica en atmósfera inerte con la formación de productos gaseosos. Si se trata de compuestos orgánicos, este proceso se conoce como pirolisis o carbonización.
- Reacciones químicas heterogéneas en las que se toma un material de partida de la atmósfera, por ejemplo, reacciones de reducción con un gas de purga que contiene hidrógeno, o reacciones de descarboxilación o condensación.
- Ferromagnetismo: Las propiedades magnéticas de algunos materiales cambian con la temperatura (transición de Curie).
- Captación o pérdida de agua en un experimento de humedad controlada.

En la construcción de una termobalanza es necesario proteger la balanza de los efectos térmicos producidos en el horno, como son la radiación y la generación de productos de descomposición corrosivos, para esto, la balanza debe ser purgada con un gas protector.

Las balanzas se clasifican según la resolución que proporcionen en semimicro (10 μg), micro (1 μg), o ultramicro (0.1 μg) [58].

3.6.6 Espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X

La espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS) es una técnica comúnmente utilizada para explorar la química de superficies. Los espectros XPS se obtienen irradiando una superficie sólida con un haz de rayos X y midiendo la energía cinética de los electrones que se emiten desde los 1-10 nm superiores del material. Un espectro de fotoelectrones se registra contando los electrones expulsados en un rango de energías cinéticas. Las energías e intensidades de los picos de fotoelectrones permiten la identificación y cuantificación de todos los elementos de la superficie (excepto hidrógeno y helio). En XPS se requiere calcular la energía de unión, es decir, la energía de un electrón atraído por un núcleo, mediante la energía fotónica (energía de los fotones de rayos X), la energía cinética y la función de trabajo (factor de corrección para el instrumento), esta última se correlaciona con la energía mínima requerida para expulsar un electrón de un átomo o efecto fotoeléctrico. La función de trabajo y la energía del fotón son valores conocidos y el detector mide la energía cinética. Eso deja la energía de unión como la única incógnita, que luego se puede determinar. Como los electrones están en orbitales más alejados del núcleo, se requiere menos energía para

expulsarlos, por lo que la energía de unión es menor para los orbitales más altos. Los electrones contenidos en diferentes subcapas (s, p, d, etc.) también tienen energías diferentes. Al mostrar la energía de los electrones emitidos por un material, XPS permite determinar la composición de un material. El análisis de un material puede ser más extenso a través de un proceso conocido como perfilado de profundidad, que elimina lentamente el material utilizando un haz de iones, recopilando datos después de cada ciclo de grabado. Los perfiles de profundidad se pueden usar para visualizar cambios en la composición de la superficie; por ejemplo, debido a la corrosión, la oxidación de la superficie o para comprender la química en las interfaces donde se unen diferentes materiales. Una capa superficial se define como un espesor de hasta tres capas atómicas (≈ 1 nm), las capas de hasta aproximadamente 10 nm se consideran películas ultrafinas y las capas de hasta aproximadamente 1 μm son películas delgadas. El resto del sólido se denomina material a granel. Sin embargo, esta terminología no es definitiva y la distinción entre los tipos de capas puede variar según el material y su aplicación [59]. XPS solo da información de los primeros 10 nm de la superficie debido a los choques inelásticos de los fotoelectrones de capas más profundas haciendo que pierdan energía y que solo contribuyan a la elevación del fondo, por lo cual es muy importante contar con un buen método para la cuantificación del mismo.

3.6.7 Espectroscopia de fluorescencia

La espectroscopia de fluorescencia, como su nombre lo indica, analiza las propiedades fluorescentes de una molécula. La fluorescencia es un tipo de fotoluminiscencia causada por fotones que excitan a los electrones de una molécula, llevándolos a un estado electrónico más alto. El estado excitado sufre una rápida pérdida de energía térmica hacia el medio ambiente a través de vibraciones, y luego se emite un fotón desde el estado excitado singlete más bajo (**Figura 3**). Este proceso de emisión de fotones compite con otros procesos no radiativos, incluida la transferencia de energía y la pérdida de calor. Las tasas de emisión de fluorescencia suelen ser de 10^8 s^{-1} , por lo que la vida útil típica de la fluorescencia es de aproximadamente 10 ns ($10 \times 10^{-9} \text{ s}$). La espectroscopia de fluorescencia utiliza un haz de luz para excitar los electrones en las moléculas de ciertos compuestos y hace que emitan luz. Esa luz se dirige hacia un filtro y hacia un detector para medir e identificar la molécula o los

cambios en la molécula mediante un gráfico de intensidad frente a la longitud de onda de emisión. Los espectros de emisión varían ampliamente y dependen de la estructura química del fluoróforo y del disolvente en el que se disuelve. Con la mayoría de los espectrofluorómetros es posible registrar tanto los espectros de excitación como los de emisión. Un espectro de emisión es la distribución de la longitud de onda de una emisión medida en una única longitud de onda de excitación constante. Por el contrario, un espectro de excitación es la dependencia de la intensidad de la emisión (en una sola longitud de onda) al escanear la longitud de onda de excitación. La fluorescencia se produce típicamente a partir de moléculas aromáticas [54].

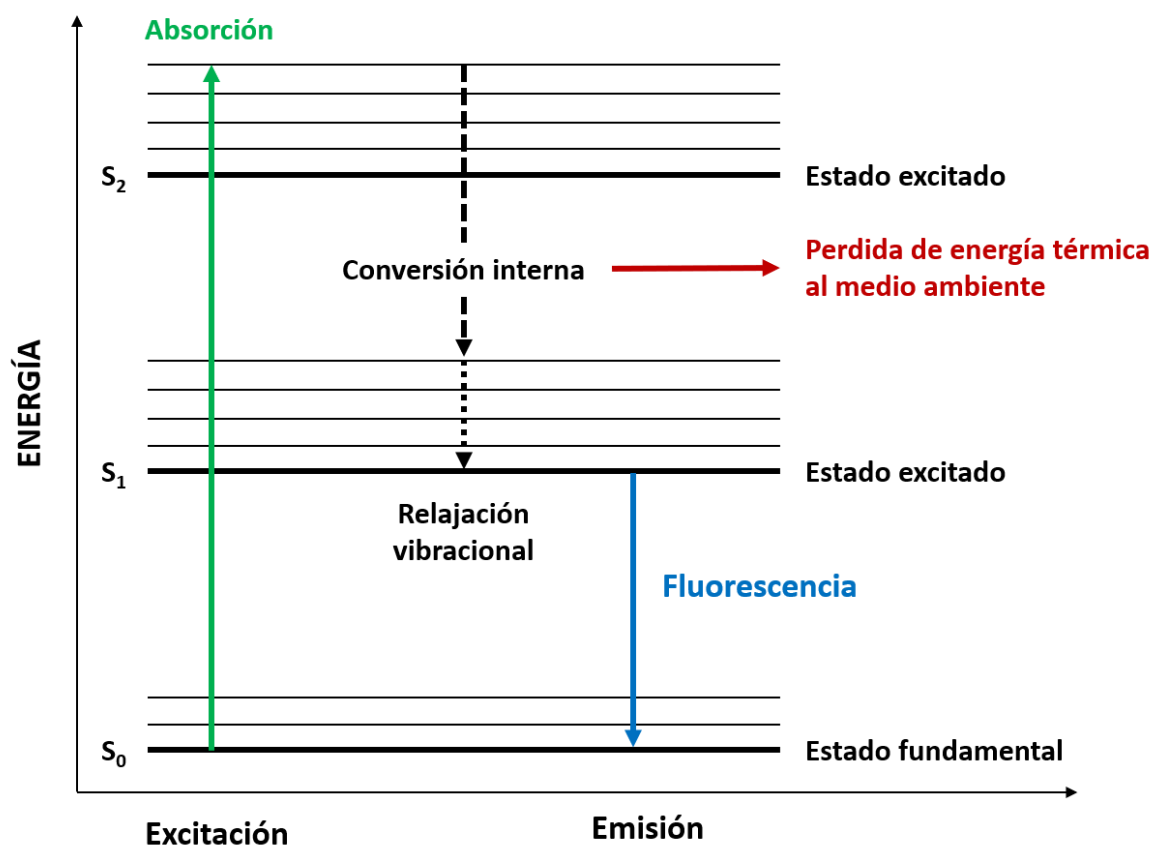


Figura 3. Diagrama de energía que muestra la absorción de luz y los procesos involucrados en la emisión de luz como fluorescencia.

Análisis y Resultados

4.1 Análisis Termogravimétrico (TGA)

Una vez que los precursores fueron mezclados bajo agitación constante y secados hasta la formación de un xerogel, se realizó TGA para determinar las temperaturas correspondientes a cambios de fase y a la formación del material compuesto.

La **Figura 4** presenta los perfiles representativos de TGA y DTG del xerogel de la muestra FZT, la cual fue tomada como referencia para la selección del tratamiento térmico. En el intervalo de temperaturas se distinguieron cinco zonas de variación de peso, descritas a continuación:

- (1) 16.8% de pérdida de agua fisisorbida hasta 147 °C.
- (2) Dentro del rango de 147–240 °C, se observa una pérdida de peso del 12.1% asignada a la liberación de agua quimisorbida y la descomposición del ácido cítrico, asociadas a un proceso conocido como destilación destructiva (deshidratación y descarboxilación) [60].
- (3) 7.5% de pérdida de peso hasta 311 °C, correspondiente a la liberación de grupos nitrato del precursor de zinc y continuación de la destilación destructiva.
- (4) Se observa una pérdida de 7.2% de peso en el rango de 311–394 °C, atribuida a la liberación de cloruros del precursor de hierro.

(5) Por encima de 394 °C se detecta una pérdida de peso del 11.5% correspondiente a la descomposición completa del ácido cítrico, en esta etapa se liberan grupos OH anclados a los metales de transición y se da inicio a la reacción en estado sólido entre los óxidos que constituyen el material compuesto [61].

La asignación de las zonas de pérdida de peso se realizó mediante el TGA y DTG de los precursores utilizados en la metodología experimental (ver **Anexo-Figura 2**). Por ende, se concluye que la descomposición de los precursores ocurre desde temperatura ambiente hasta los 400 °C y, derivado de lo anterior, dos muestras de xerogel se trataron térmicamente a 400 y 800 °C cada una y se caracterizaron química y estructuralmente.

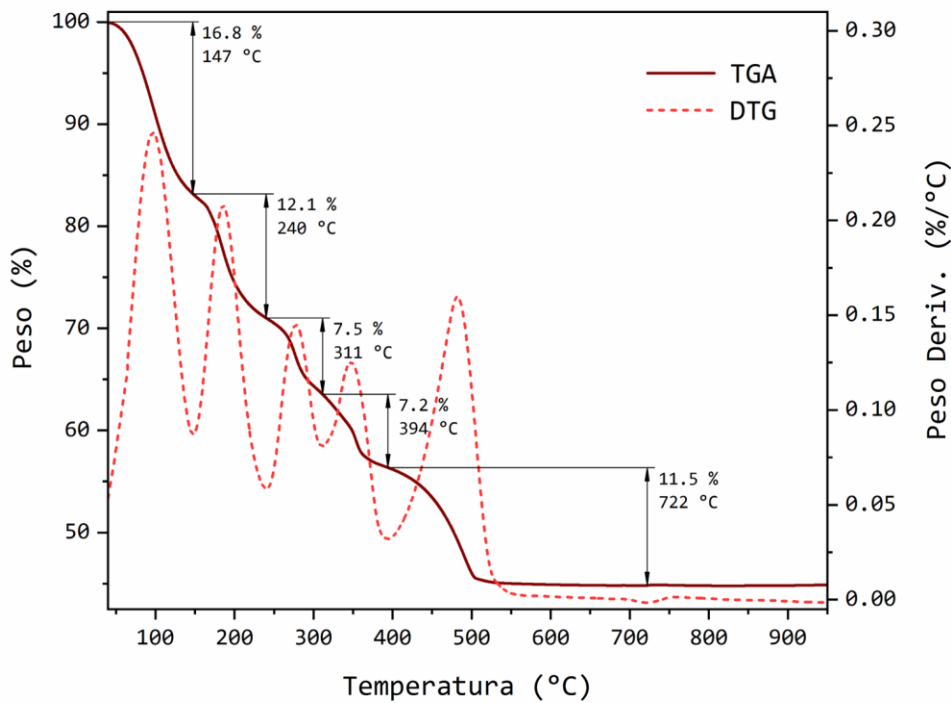


Figura 4. Curvas TGA y DTG del xerogel de la muestra FZT.

4.2 Espectroscopia FT-IR

El análisis FT-IR del xerogel y de las muestras FZT400 y FZT800 se presenta en la **Figura 5**. La banda ancha observada en el xerogel alrededor de 3340 cm^{-1} se asigna al estiramiento O-H del agua absorbida debido a la presencia de derivados del ácido cítrico y precursores de hierro y zinc. Asimismo, el xerogel mostró cinco bandas en el intervalo de $1600\text{--}1390\text{ cm}^{-1}$ asignadas a la vibración de estiramiento asimétrica y simétrica de los carboxilatos (O-C=O), con lo cual se confirma la quelación de los iones metálicos. Las absorciones observadas en la región de $1305\text{--}1070\text{ cm}^{-1}$ se asignan a la vibración de estiramiento asimétrica y simétrica del grupo C-O-C, lo que indica la reacción del citrato metálico [62, 63]. La banda en 408 cm^{-1} se atribuye a la vibración de estiramiento del enlace Ti-O [64]. Por otro lado, las muestras FZT400 y FZT800 no mostraron diferencias significativas entre ellas, por lo que las bandas de los grupos O-H, carboxilatos y C-O-C desaparecen por evaporación y descomposición del precursor de citrato. Las bandas de absorción en la región de $430\text{--}420\text{ cm}^{-1}$ corresponden a la vibración del enlace Ti-O y se puede observar un ligero ensanchamiento de esta banda en la muestra FZT800, que se puede atribuir a la inserción de hierro o zinc en la red de TiO_2 provocando la formación de compuestos adicionales. En general, los metales exhiben bandas de Metal-Oxígeno (M-O) o Metal-Oxígeno-Metal (M-O-M) por debajo de 1000 cm^{-1} , así, las bandas de vibraciones de estiramiento de Zn-O y Fe-O presentan superposición dentro del intervalo de $750\text{--}400\text{ cm}^{-1}$ [21, 43, 65–68] y, por lo tanto, no es factible asignar una banda individual a cada óxido.

4.3 Difracción de rayos-X

Todas las muestras se analizaron por difracción de rayos-X y se realizó un ajuste de perfil para obtener información detallada de cada fase cristalina utilizando el software FullProf Suite [69]. Una función Thomson-Cox-Hastings pseudo-Voigt fue empleada para modelar los picos de difracción, reproduciendo adecuadamente las reflexiones observadas.

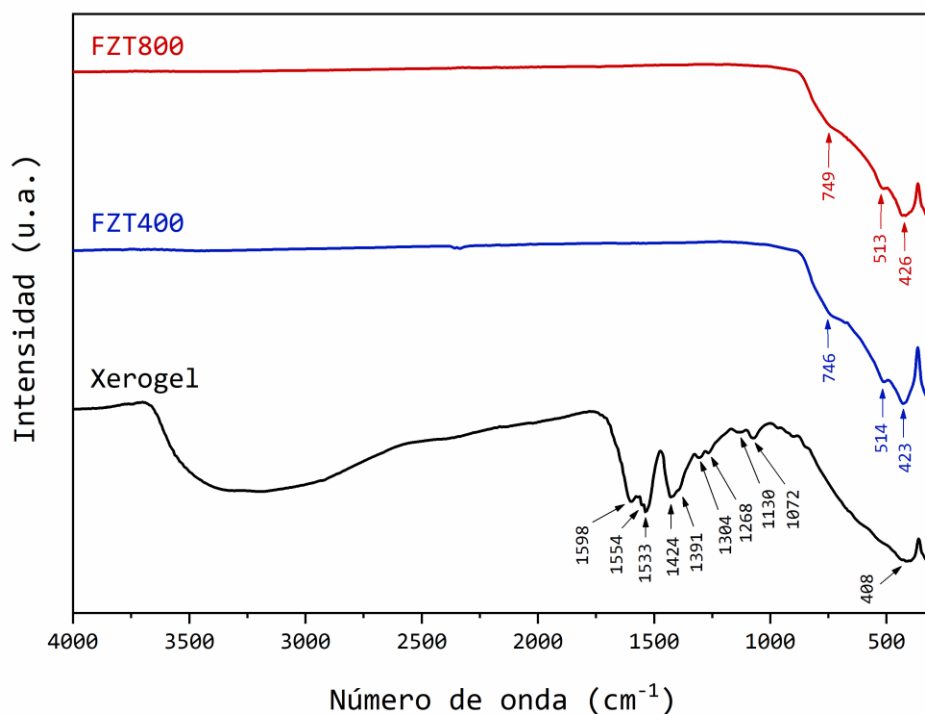


Figura 5. Espectros FT-IR del xerogel y de las muestras FZT400 y FZT800.

El ajuste de perfil se llevó a cabo hasta la convergencia con un parámetro de ajuste (χ^2) alrededor de 1.00 y, de igual manera, los residuos fueron utilizados como criterio de ajuste numérico sobre los patrones de difracción (ver **Anexo-Tabla 1 a 8**). Es importante mencionar que, para un ajuste de perfil adecuado, el valor de " χ^2 " se calcula a partir de la relación R_{wp}/R_{exp} donde R_{wp} es el residuo del patrón pesado y R_{exp} es el residuo del valor esperado. Así, un valor de "2" es insatisfactoriamente alto, un valor muy por debajo de "1" tampoco es bueno, y un valor en el entorno de 1.3 o menor se considera satisfactorio. El valor de "1" representa un ajuste perfecto.

La **Figura 6a** muestra los patrones de difracción de rayos-X para el sistema FZT400 observándose una composición trifásica, los datos resumidos del ajuste de perfil se compilan en la **Tabla 1**. El tratamiento térmico a 400 °C indujo la formación de hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) y zincita (ZnO) sobre la fase anatasa de TiO_2 (A- TiO_2) sin presencia de residuos. Los porcentajes de fase más grandes corresponden a las fases A- TiO_2 (54.78%) y $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (39.06%), lo que indica que el método de síntesis utilizado tiene un buen desempeño para la obtención de estos óxidos. La formación de un material compuesto se confirma a través de

la diferencia en los valores de tensión máxima promedio (%%), especialmente para ZnO, debido a la variación en los tamaños de los radios iónicos para los cationes metálicos en cada fase. En las fases A-TiO₂ y α -Fe₂O₃, los cationes Ti^{IV} y Fe^{III} mantienen una coordinación octaédrica con radios iónicos de 0.645 Å y 0.65 Å [70–73], respectivamente. Mientras que, en el ZnO, los cationes Zn^{II} se encuentran en coordinación tetraédrica con radios iónicos de 0.60 Å [71, 74].

Por otra parte, en la muestra FZT800, se observa la formación de un material compuesto de cinco fases (**Figura 6b**), y los datos resumidos del ajuste de perfil se encuentran en la **Tabla 1**. Derivado del tratamiento térmico a 800 °C, aparecen los picos correspondientes a la fase rutilo de TiO₂ (R-TiO₂) [75, 76]. La fase α -Fe₂O₃, identificada posterior a la calcinación a 400 °C, reacciona a temperaturas más altas con los óxidos de zinc y titanio, sin consumirse por completo, para convertirse en las fases de ferrita de zinc (ZnFe₂O₄) y pseudobrookita (Fe₂TiO₅), respectivamente [61, 77]. Estas transformaciones están directamente relacionadas con las pérdidas de peso registradas para el xerogel en el intervalo de temperaturas de 400–700 °C, específicamente, en la zona (5) del TGA, donde se forman las soluciones sólidas. A diferencia de la muestra FZT400, la fase α -Fe₂O₃ exhibe un aumento de 2.7 veces en el tamaño aparente promedio de cristalito (Å); este comportamiento se atribuye al aumento de la temperatura de calcinación provocando la sinterización.

Para los sistemas binarios, las muestras con tratamiento térmico a 400 °C (ver **Anexo-Figura 3**) exhiben las fases A-TiO₂, α -Fe₂O₃ y ZnO, como en el caso del sistema FZT400. No obstante, en la muestra FZ se identificó la fase ZnFe₂O₄, la cual se forma por la reacción entre precursores, debido a que a 400 °C el precursor de hierro no se ha desintegrado por completo (ver **Anexo-Figura 2**). Por otro lado, con el tratamiento térmico a 800 °C (ver **Anexo-Figura 3**), se identifican las fases individuales de A-TiO₂ y α -Fe₂O₃, así como sus reacciones que forman las fases ZnFe₂O₄, Fe₂TiO₅, ZnTiO₃ y Zn₂Ti₃O₈. A diferencia de los sistemas tratados a 400 °C, no se observa la fase ZnO. Los datos resumidos del ajuste de perfil se compilan en la **Tabla 2**.

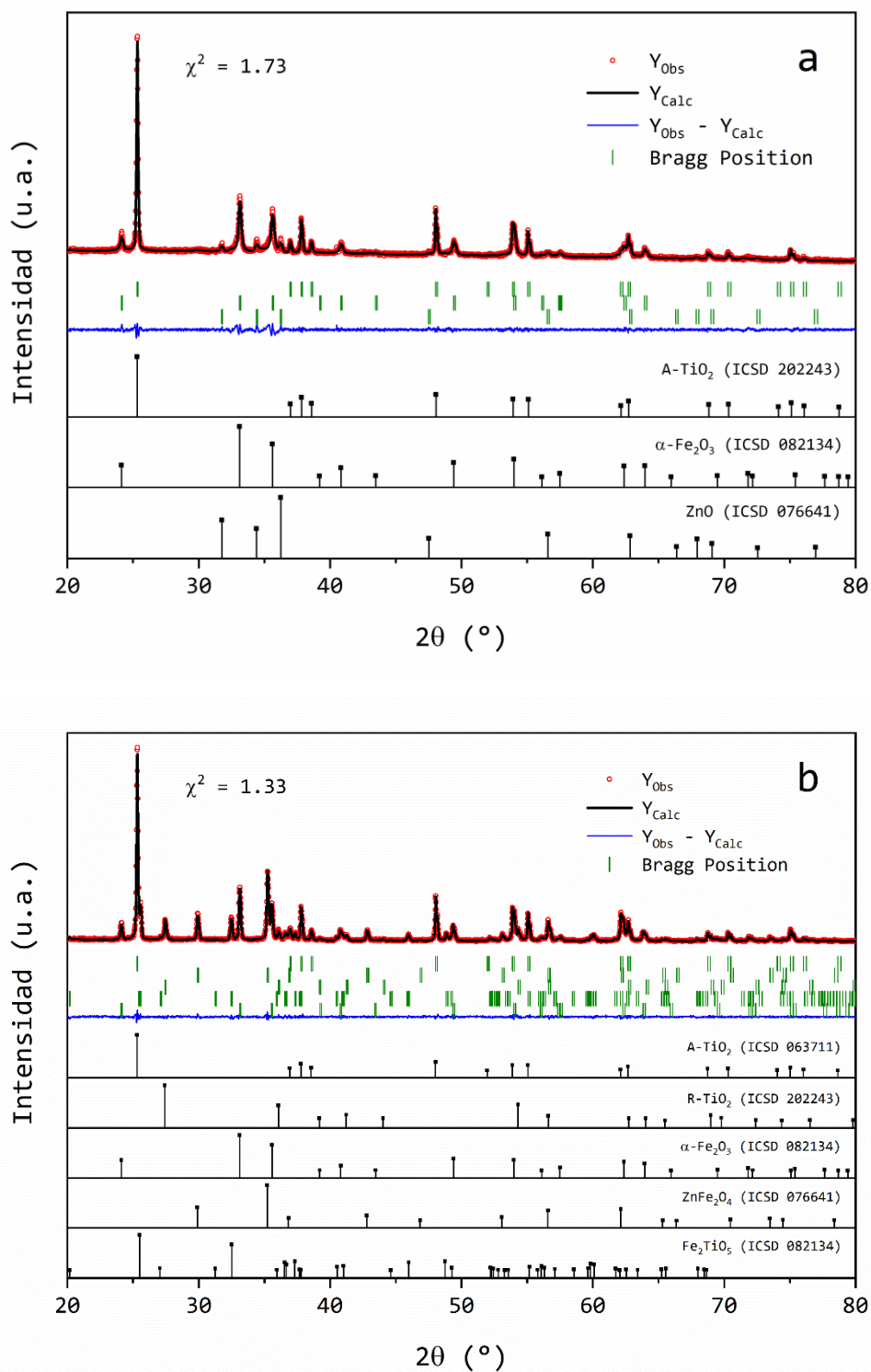


Figura 6. Identificación de fases a partir del ajuste de perfil de los análisis por XRD de las muestras FZT400 (a) y FZT800 (b).

Tabla 1. Datos resumidos del ajuste de perfil de los patrones XRD de los sistemas ternarios.

FZT400 ($\chi^2 = 1.73$)					
Fase	A-TiO ₂	ZnO	α -Fe ₂ O ₃		
Geometría	Tetragonal	Hexagonal	Romboédrica		
%Fase	54.78	6.16	39.06		
Tamaño de cristalito (Å)	855.21	432.32	303.27		
Microtensiones (%%)	6.0079	14.6562	7.3517		
FZT800 ($\chi^2 = 1.33$)					
Fase	A-TiO ₂	R-TiO ₂	α -Fe ₂ O ₃	Fe ₂ TiO ₅	ZnFe ₂ O ₄
Geometría	Tetragonal	Tetragonal	Romboédrica	Ortorrónica	Cúbica
%Fase	35.52	6.96	21.1	15.52	20.9
Tamaño de cristalito (Å)	722.02	460.25	825.51	1087.4	823.32
Microtensiones (%%)	5.1666	5.6877	7.0547	6.4297	5.8277

Tabla 2. Datos resumidos del ajuste de perfil de los patrones XRD de los sistemas binarios.

FZ400 ($\chi^2 = 1.95$)				FZ800 ($\chi^2 = 1.99$)	
Fase	α -Fe ₂ O ₃	ZnO	ZnFe ₂ O ₄	α -Fe ₂ O ₃	ZnFe ₂ O ₄
Geometría	Romboédrica	Hexagonal	Cúbica	Romboédrica	Cúbica
%Fase	55.01	28.96	16.03	49.02	50.98
Tamaño de cristalito (Å)	633.92	859.62	148.09	1514.28	615.23
Microtensiones (%%)	5.6929	6.8828	25.9641	2.6054	3.8535
FT400 ($\chi^2 = 1.44$)			FT800 ($\chi^2 = 1.56$)		
Fase	A-TiO ₂	α -Fe ₂ O ₃	A-TiO ₂	α -Fe ₂ O ₃	Fe ₂ TiO ₅
Geometría	Tetragonal	Romboédrica	Tetragonal	Romboédrica	Monoclónica
%Fase	51.78	48.22	27.7	21.6	50.7
Tamaño de cristalito (Å)	1057.21	777.66	958.61	1618.74	1078.13
Microtensiones (%%)	3.7268	3.271	3.2518	4.3392	2.8499
ZT400 ($\chi^2 = 2.26$)			ZT800 ($\chi^2 = 1.79$)		
Fase	A-TiO ₂	ZnO	A-TiO ₂	Zn ₂ Ti ₃ O ₈	ZnTiO ₃
Geometría	Tetragonal	Hexagonal	Tetragonal	Cúbica	Romboédrica
%Fase	62.68	37.32	11.32	79.06	9.62
Tamaño de cristalito (Å)	1680.07	1833.12	1901.41	2959.32	323.66
Microtensiones (%%)	9.593	13.2857	6.4872	8.4919	23.8814

4.4 Espectroscopia Raman

En los espectros Raman de las muestras FZT400 y FZT800 se observan las bandas de vibración características de la fase anatasa (A-TiO₂) (**Figura 7**), la cual tiene seis bandas correspondientes a los modos de vibración $3E_g + 2B_{1g} + 1A_{1g}$ [19, 39, 78]. Estos resultados concuerdan con los porcentajes más grandes para la fase A-TiO₂ obtenidos a través del ajuste de perfil de los patrones XRD. En la **Figura 7a**, se identifican bandas adicionales atribuidas a la fase α -Fe₂O₃, que tiene siete modos de vibración, donde las bandas de mayor intensidad coinciden con las bandas en 219 y 283 cm⁻¹ que corresponden a los modos de vibración A_{1g} y E_g, respectivamente [79]. No se observan modos de vibración para la fase ZnO debido a que está presente en pequeñas cantidades, corroborado por el ajuste de perfil del patrón XRD en los porcentajes de fase para el sistema FZT400. En la **Figura 7b**, la banda adicional identificada en la región de 400–500 cm⁻¹ se puede atribuir a la fase rutilo de TiO₂, la cual tiene tres modos de vibración importantes, donde la banda alrededor de 445 cm⁻¹ coincide con un modo de alta vibración correspondiente a la simetría E_g [80]. Por otro lado, la pequeña banda en 322 cm⁻¹ corresponde al modo de vibración más alto asignado a la flexión simétrica E_g para la fase ZnFe₂O₄. Adicionalmente, los modos de vibración más altos para α -Fe₂O₃ reaparecen a 223 y 295 cm⁻¹, y en comparación con el sistema FZT400, se observa un desplazamiento de las bandas atribuido a que la intensidad de la dispersión Raman disminuye a medida que disminuye el tamaño de los cristalitas (fenómeno conocido como blue-shift) [81]. No se muestran modos de vibración para Fe₂TiO₅ debido a que sus señales se superponen con las bandas de las fases indicadas anteriormente.

En los sistemas binarios tratados a 400 °C (ver **Anexo-Figura 4**) los modos de vibración son los mismos que los identificados en el sistema ternario, correspondientes a α -Fe₂O₃, A-TiO₂ y ZnFe₂O₄, que fueron corroborados por DRX (ver **Tabla 1 y 2**), y no se observan modos de vibración para ZnO. Por otra parte, para el tratamiento térmico a 800 °C (ver **Anexo-Figura 4**), aparecen nuevamente los modos de vibración para α -Fe₂O₃, A-TiO₂ y ZnFe₂O₄, y no se observan bandas para Fe₂TiO₅.

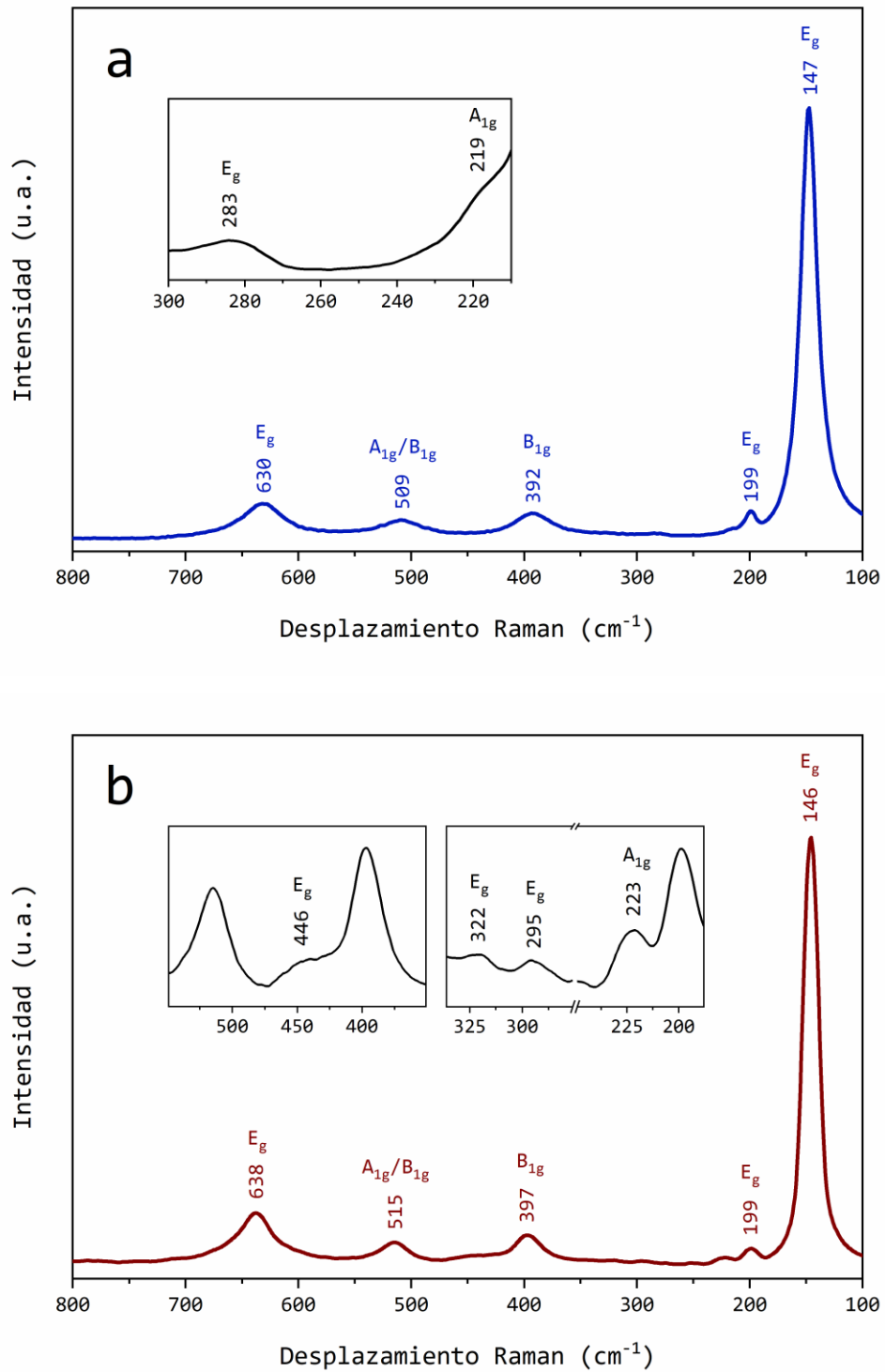


Figura 7. Caracterización Raman de las muestras FZT400 (a) y FZT800 (b).

En el caso particular de la muestra ZT800 se identificaron bandas adicionales (ver **Anexo-Figura 4f**) correspondientes a las fases ZnTiO_3 y $\text{Zn}_2\text{Ti}_3\text{O}_8$ (ver **Anexo-Tabla 8**). Las bandas en $263, 313, 458, 534$ y 749 cm^{-1} se asignaron a los modos simétricos $F_{2g}, E_g, F_{2g}, F_{2g}$ y A_{1g} , respectivamente, pertenecientes a la fase $\text{Zn}_2\text{Ti}_3\text{O}_8$ [41]. Y las bandas en $110, 163, 180, 229, 366$ y 444 cm^{-1} corresponden a los modos simétricos E_2, E_g, A_g, E_g, A_g y E_g , respectivamente, de la fase ZnTiO_3 [39].

4.5 Propiedades texturales

Las isothermas de adsorción de nitrógeno se muestran en la **Figura 8**. Ambos materiales presentaron una isoterma tipo II sin histéresis según la IUPAC, la cual es representativa para materiales no porosos [82]. El área superficial BET fue de aproximadamente $14.4158 \text{ m}^2/\text{g}$ para FZT400 y $15.4427 \text{ m}^2/\text{g}$ para FZT800 que, de acuerdo con la literatura, son valores bajos comparados con los reportados para materiales porosos.

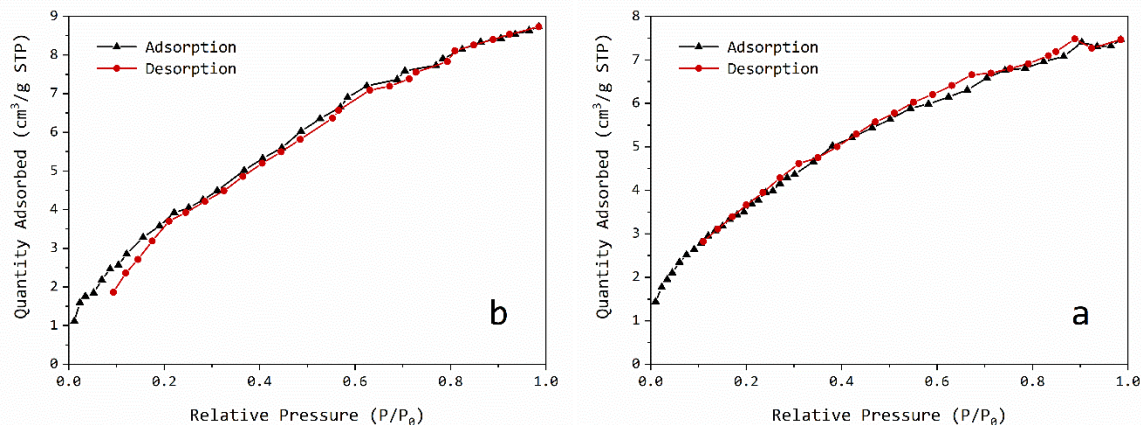


Figura 8. Adsorción de nitrógeno de las muestras FZT400 (a) y FZT800 (b).

4.6 Propiedades magnéticas

En la **Figura 9** se presentan las muestras analizadas a 3 K y las dependencias de la temperatura de magnetización ($H = 100 \text{ Oe}$) registradas en enfriamiento sin campo magnético (ZFC) y con campo magnético (FC). Los valores fueron normalizados por gramo de material.

La temperatura de bloqueo (T_B) se determinó como el valor máximo de la curva ZFC, la cual para FZT400 es 51 K y para FZT800 es 43 K (**Figura 9a y 9c**). Las curvas de magnetización registradas a 3 K son típicas de materiales en estados superparamagnéticos. La dependencia con el campo magnético en ambas muestras no muestra histéresis, es decir, la coercitividad y la magnetización remanente son cercanas a cero (**Figura 9b y 9d**). Por ende, no hay presencia de propiedades magnéticas a temperatura ambiente en estos materiales.

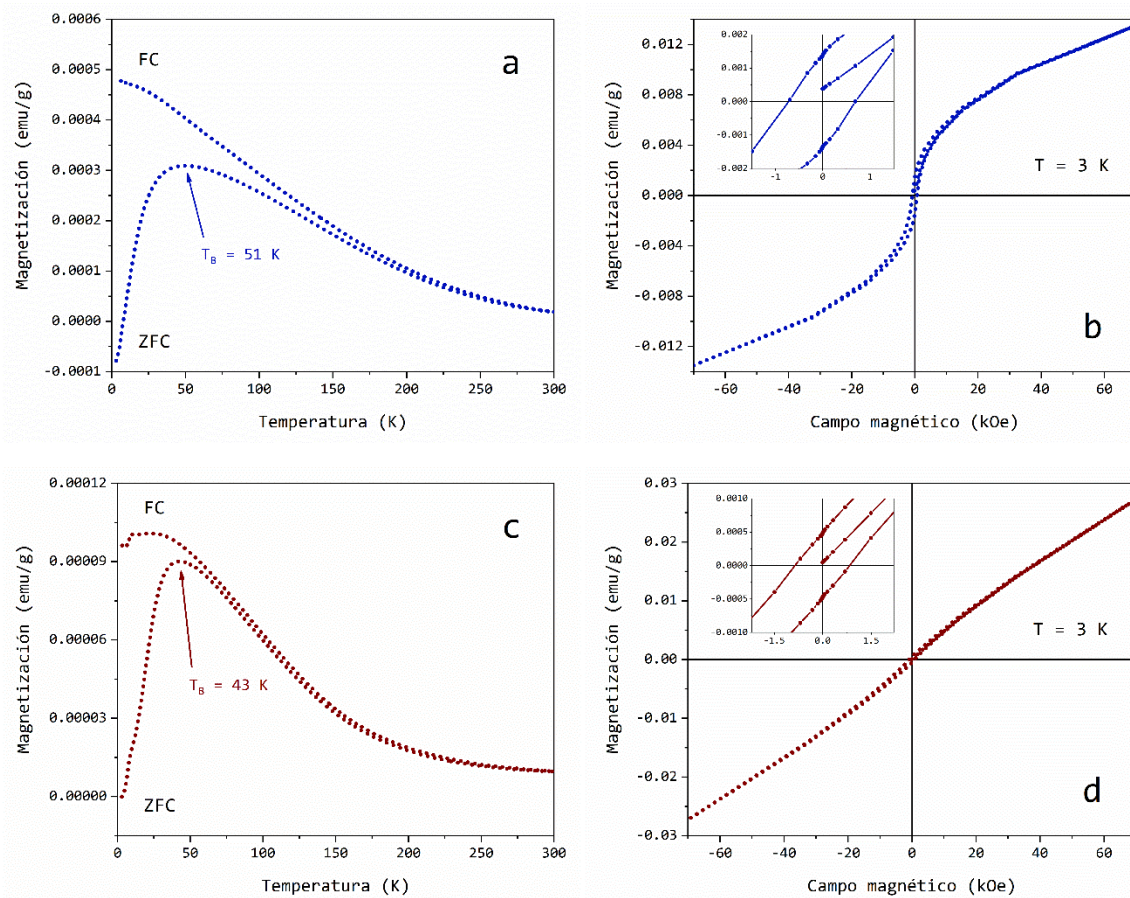


Figura 9. Gráficas ZFC-FC e histéresis magnética de las muestras FZT400 (a, b) y FZT800 (c, d).

4.7 Análisis XPS

Se realizaron mediciones por espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS) para obtener más información en relación al ambiente químico de los materiales aquí descritos. Los espectros XPS de alta resolución para los niveles nucleares de Ti2p, O1s, Fe2p

y Zn2p en los materiales FZT400 y FZT800 se presentan en la **Figura 10**. Como se observa en la **Figura 10a**, se identificaron dos picos por deconvolución a energías de unión de 458.12 y 464.43 eV, estas energías se atribuyen a las componentes Ti2p_{3/2} y Ti2p_{1/2} para Ti^{IV} en la fase anatasa de TiO₂, respectivamente. La muestra FZT800 exhibió un ligero desplazamiento en las componentes de Ti2p (**Figura 10e**) hacia energías de enlace menores para Ti^{IV} (458.04 y 463.73 eV) atribuido a la formación de la fase rutilo de TiO₂ [83]. Aunado a esto, ambos compuestos muestran una nueva contribución alrededor de 459.4 eV que podría estar relacionada con la interacción superficial del TiO₂ con los grupos OH generados durante la metodología experimental. Es decir, debido a que la superficie del óxido es altamente activa, reacciona inmediatamente con la solución acuosa de ácido cítrico y los grupos OH quedan anclados [84].

Por otra parte, de acuerdo con el acoplamiento espín-órbita, la relación de las áreas de los picos de Ti2p debe ser de 2:1 para las componentes Ti2p_{3/2} y Ti2p_{1/2}, respectivamente [85]. En la **Tabla 3**, se puede verificar que en el compuesto FZT400 la suma de las áreas de los picos para Ti2p_{3/2} y Ti-OH corresponden aproximadamente a una relación de 2:1 con respecto al área del pico para Ti2p_{1/2}. Así, la aparición de la señal Ti-OH podría deberse a un desplazamiento de una parte de la señal de Ti2p_{3/2} hacia energías de unión mayores [86]. Para la muestra FZT800, el área de esta contribución disminuye en gran medida (debido a la liberación de grupos OH) provocando la formación de otros óxidos, los resultados de TGA y XRD descritos anteriormente respaldan esta afirmación, también hubo una ligera disminución en la energía de unión para Ti2p_{1/2} y Ti2p_{3/2} atribuida a la formación de la fase rutilo [87].

Los espectros O1s para las muestras exhibieron variaciones adicionales relacionadas con los enlaces metal-oxígeno (M-O) y los grupos OH adsorbidos en la superficie alrededor de 529.3 y 530.6 eV, respectivamente (**Figura 10b y 10f**). En la muestra FZT400 se confirma la presencia de los grupos OH superficiales y posteriormente se observa una disminución de esta señal en la muestra FZT800, lo cual es consistente con el análisis de las componentes para Ti2p. En lo que respecta a la contribución ubicada en 532.3 eV, esta puede asociarse a O₂ quimisorbido [88, 89].

Las **Figuras 10c y 10g** presentan los espectros de alta resolución para Fe2p, se observa que en ambas muestras se detectaron contribuciones de Fe^{III}. Las señales cercanas a 710 eV y 724

eV son picos típicos de los óxidos de hierro, y sus picos satélite rondan los 718 eV y 732 eV, respectivamente (**Tabla 3**) [90–92]. En la muestra FZT800, todas las señales se desplazan ligeramente hacia energías de unión mayores, además de un pequeño aumento de la anchura a media altura (FWHM) para el satélite Fe2p_{1/2} que podría ser consecuencia de la presencia de tres compuestos diferentes de hierro cuyos valores de tensión máxima promedio son mayores en comparación con lo obtenido en la muestra FZT400 donde se detectó una fase de hierro, todo esto confirmado por XRD.

Los espectros de Zn2p de las muestras se presentan en las **Figuras 10d y 10h** y exhiben los picos característicos para Zn^{II} alrededor de 1021 y 1044 eV correspondientes a los estados Zn2p_{3/2} y Zn2p_{1/2}, respectivamente, lo que confirma la existencia de óxidos de zinc [93, 94]. La **Tabla 3** no muestra cambios significativos en la posición de los picos de Zn2p, lo que implica que el estado iónico del zinc sigue siendo el mismo para ambas muestras. Con respecto al entorno químico, se observan cambios notables en el valor de FWHM de los picos, atribuidos a la formación de ZnFe₂O₄ a partir de la reacción en estado sólido entre α-Fe₂O₃ y ZnO.

Tabla 3. Parámetros de ajuste espectral para Ti2p, O1s, Fe2p y Zn2p.

Compuesto	FZT400			FZT800		
	Energía de unión (eV)	FWHM (eV)	Área (%)	Energía de unión (eV)	FWHM (eV)	Área (%)
Ti 2p _{3/2}	458.12	1.24	34.67	458.04	1.23	65.17
Ti–OH	459.38	1.17	35.40	459.49	1.74	3.61
Ti 2p _{1/2}	464.43	2.50	29.93	463.73	1.93	31.22
M–O	529.25	1.36	32.27	529.33	1.32	72.70
–OH	530.52	1.45	51.17	530.63	1.47	18.80
O _{xad}	532.41	2.56	16.56	532.20	1.94	8.50
Fe 2p _{3/2}	710.09	2.75	19.47	710.34	2.45	19.36
Multiplet	712.12	4.39	26.08	712.27	4.35	28.30
Satellite	718.08	4.64	14.27	718.29	4.09	12.46
Fe 2p _{1/2}	724.41	5.21	31.64	724.54	5.37	33.65
Satellite	732.12	5.21	8.54	732.50	4.74	6.23
Zn 2p _{3/2}	1021.74	2.67	63.58	1021.25	1.91	69.99
Zn 2p _{1/2}	1044.78	2.74	36.42	1044.26	1.69	30.01

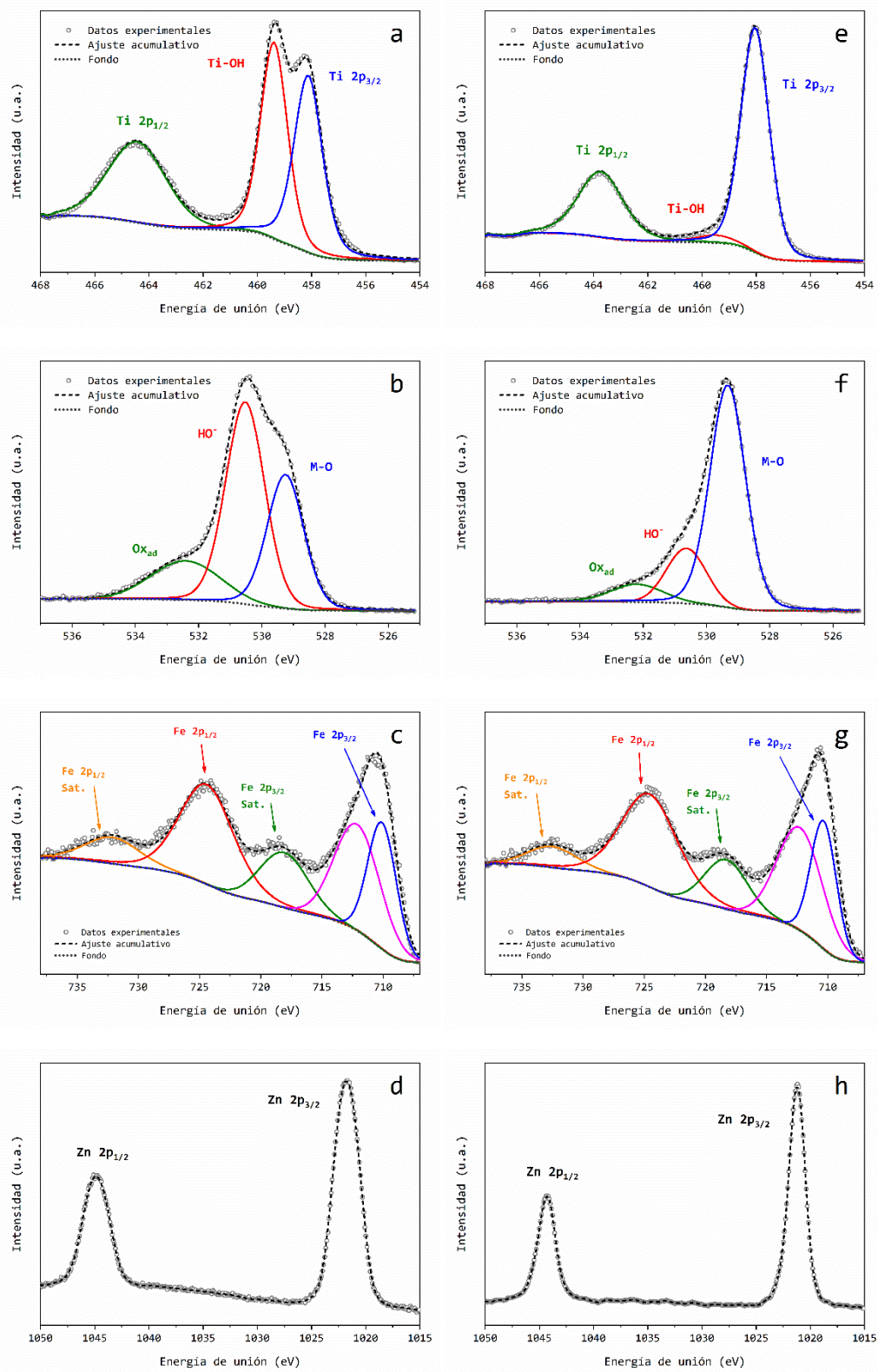


Figura 10. Espectros XPS de Ti 2p, O 1s, Fe 2p y Zn 2p para FZT400 (a-d) y FZT800 (e-h).

4.8 Espectroscopia de Reflectancia Difusa por UV-Vis

Los espectros de reflectancia difusa por UV-Vis para los sistemas ternarios se muestran en la **Figura 11** y para los sistemas binarios visualice el **Anexo-Figura 5**. La energía de banda prohibida de los materiales se estimó a partir de la función de remisión obtenida de las gráficas de Kubelka-Munk. Para el ajuste de las curvas se analizaron los materiales bajo transiciones electrónicas directas e indirectas donde, con base en los resultados, las muestras presentan una transición electrónica directa.

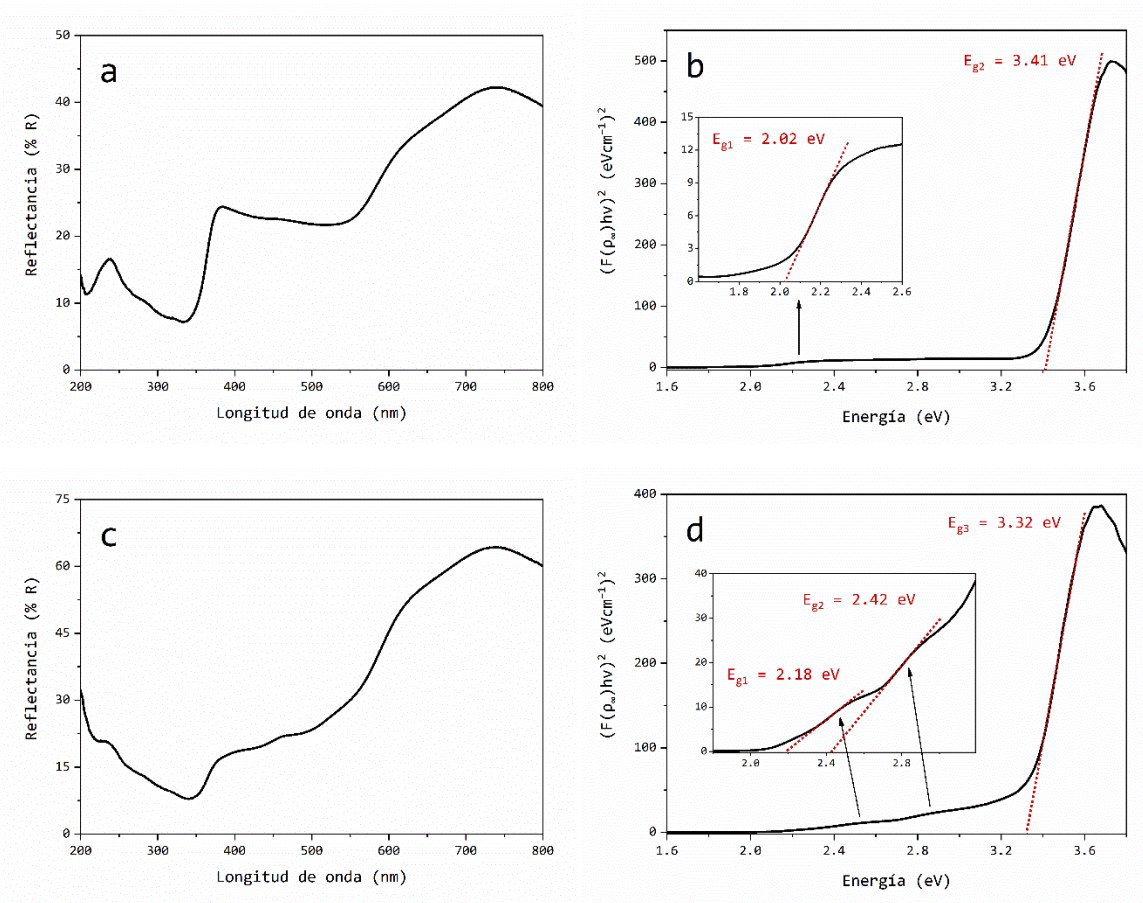


Figura 11. Espectros de reflectancia difusa por UV-Vis y gráficas de Kubelka-Munk para las muestras FZT400 (a, b) y FZT800 (c, d).

Como puede verse en la **Figura 11b**, el material FZT400 exhibe dos valores de banda prohibida que se explican a continuación: $E_{g2} = 3.41$ eV atribuible a energías superpuestas pertenecientes a TiO_2 y ZnO cuyos valores típicos están en el rango de 3.2–3.4 eV [17, 43, 95], y $E_{g1} = 2.02$ eV correspondiente a la energía reportada para $\alpha-Fe_2O_3$ de alrededor de 2.1

eV [21, 24]. En la **Figura 11d**, el material FZT800 presenta tres energías de banda prohibida cuyos valores se pueden asignar a TiO_2 (3.32 eV) y a los óxidos de hierro (2.18 y 2.42 eV) identificados por XRD [96, 97]. Se espera una mayor probabilidad de recombinación de portadores de carga debido a la banda prohibida estrecha de los óxidos de hierro, es decir, la proximidad de las bandas de conducción y de valencia en estos óxidos facilitarían que los electrones fotoexcitados se transfirieran rápidamente de un óxido hacia los huecos de otro óxido [98, 99].

Los sistemas binarios tienen un comportamiento similar a los sistemas ternarios con múltiples bandas prohibidas (ver **Anexo-Figura 6**) debido a las fases presentes en cada material (ver **Tabla 2**), los valores se recopilan en la **Tabla 4**.

Tabla 4. Valores de banda prohibida para los sistemas binarios y ternarios.

Fase	E_g	Fase	E_g
FZ400		FZ800	
ZnFe_2O_4	2.02	ZnFe_2O_4	2.11
$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	2.02	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	2.11
ZnO	2.70		
FT400		FT800	
A- TiO_2	3.40	A- TiO_2	3.35
$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	2.04	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	2.10
		Fe_2TiO_5	2.41
ZT400		ZT800	
A- TiO_2	3.41	A- TiO_2	3.53
ZnO	3.41	ZnTiO_3	4.02
		$\text{Zn}_2\text{Ti}_3\text{O}_8$	4.02
FZT400		FZT800	
A- TiO_2	3.41	A- TiO_2	3.32
$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	2.02	R- TiO_2	3.32
ZnO	3.41	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	2.18
		ZnFe_2O_4	2.42
		Fe_2TiO_5	2.42

4.9 Cuantificación y reactividad de radicales hidroxilo ($\bullet\text{OH}$)

Este estudio se realizó utilizando tereftalato disódico ($\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4\text{Na}_2$, NaTA) como molécula sonda, la cual reacciona con los $\bullet\text{OH}$ para formar ácido 2-hidroxi-tereftálico ($\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_5$, OHTA), este último compuesto tiene una banda de emisión de fluorescencia a 426 nm.

Para descartar la generación de $\bullet\text{OH}$ en ausencia de irradiación solar y analizar el fenómeno de fisiorción de la molécula sonda se realizaron experimentos en condiciones de oscuridad utilizando los sistemas ternarios como referencia. Los espectros de fluorescencia se presentan en la **Figura 12** y el rendimiento de adsorción en la **Figura 13**. A partir de estos resultados, se eligieron 30 minutos en oscuridad para alcanzar el equilibrio.

La capacidad oxidativa de los sistemas está directamente relacionada con la producción de $\bullet\text{OH}$ y su difusión en la solución. La reacción de hidroxilación de NaTA (**Figura 14**) es específica para $\bullet\text{OH}$ y no tiene reactividad significativa con otras ROS. El principal beneficio de este proceso de hidroxilación es que la simetría de la molécula conduce a un solo producto hidroxilado (OHTA) [100]. El mecanismo de formación de radicales en medio acuoso podría ocurrir de la siguiente manera: los electrones libres de la banda de conducción podrían quedar atrapados por moléculas de oxígeno disuelto para generar radicales superóxido ($\bullet\text{O}_2^-$), y en la superficie del material, los huecos de la banda de valencia podrían capturar OH^- para producir $\bullet\text{OH}$ [22].

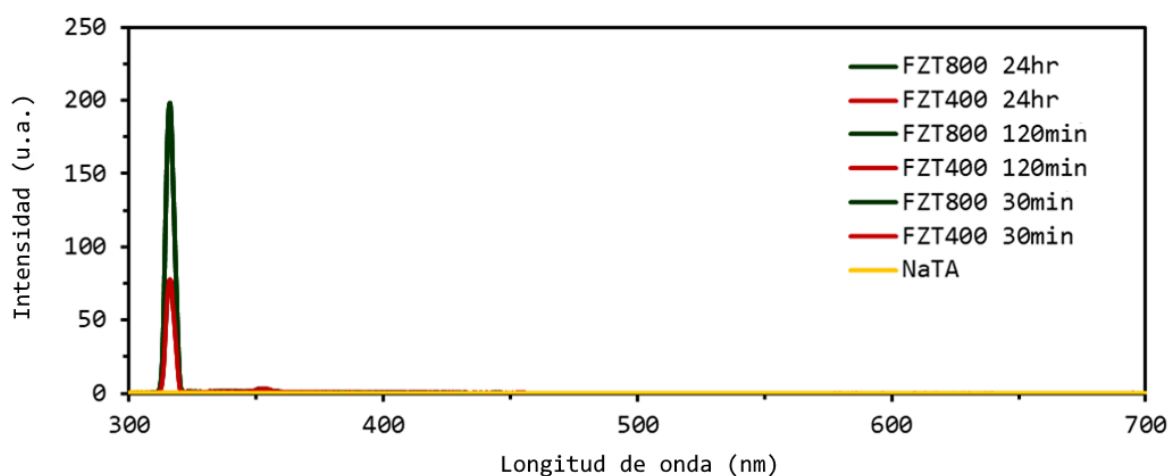


Figura 12. Espectros de fluorescencia para sistemas ternarios en condiciones de oscuridad.

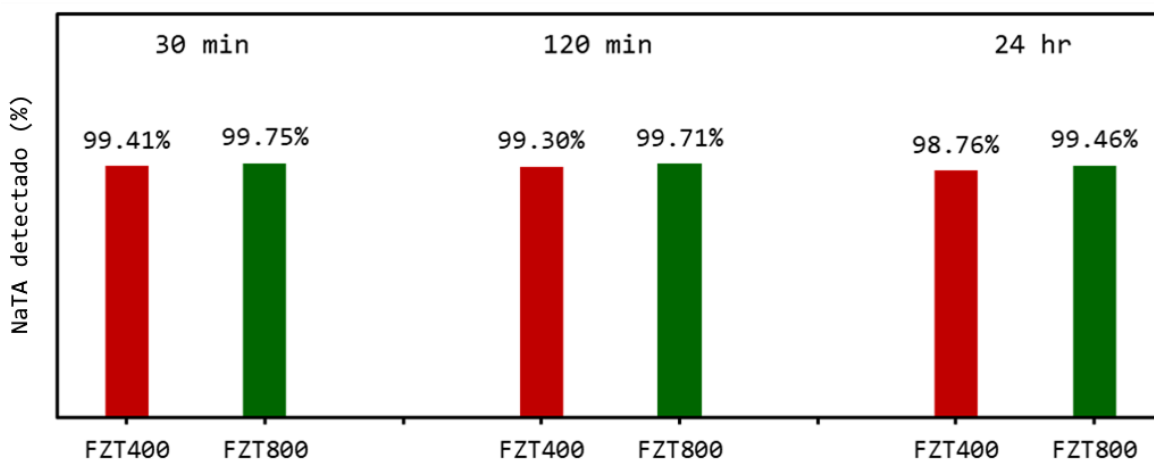
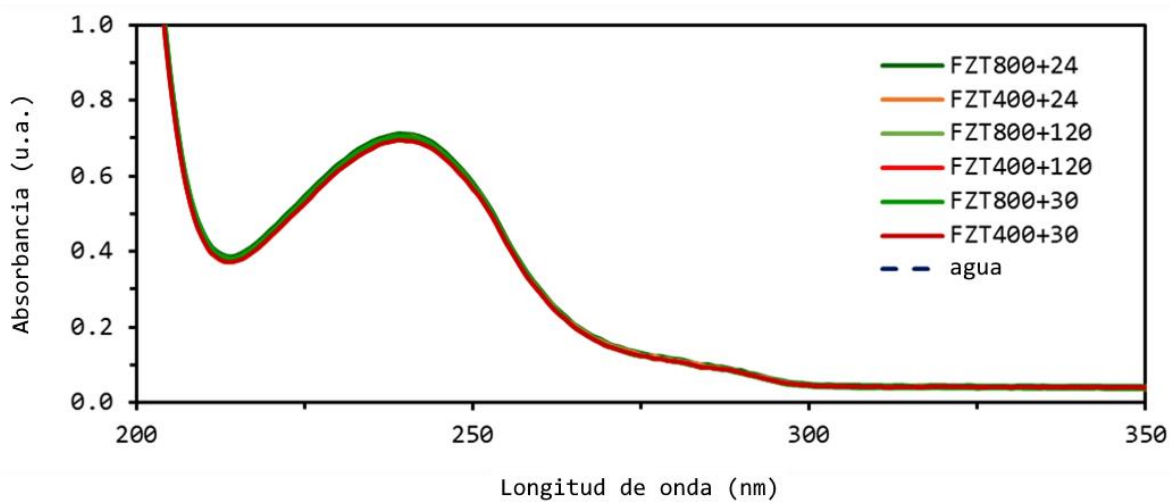


Figura 13. Rendimiento de adsorción para sistemas ternarios en condiciones de oscuridad: arriba, espectros UV-Vis; abajo, %NaTA detectado en diferentes tiempos.

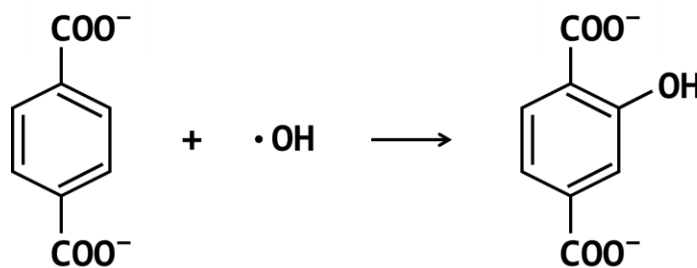


Figura 14. Formación de OHTA por hidroxilación de NaTA con $\cdot\text{OH}$.

Para una concentración de catalizador de 0.2 g/L, con 120 minutos de exposición a irradiación solar simulada, los $\bullet\text{OH}$ generados para todas las muestras (% de conversión de NaTA a OHTA) se muestran en la **Figura 15**.

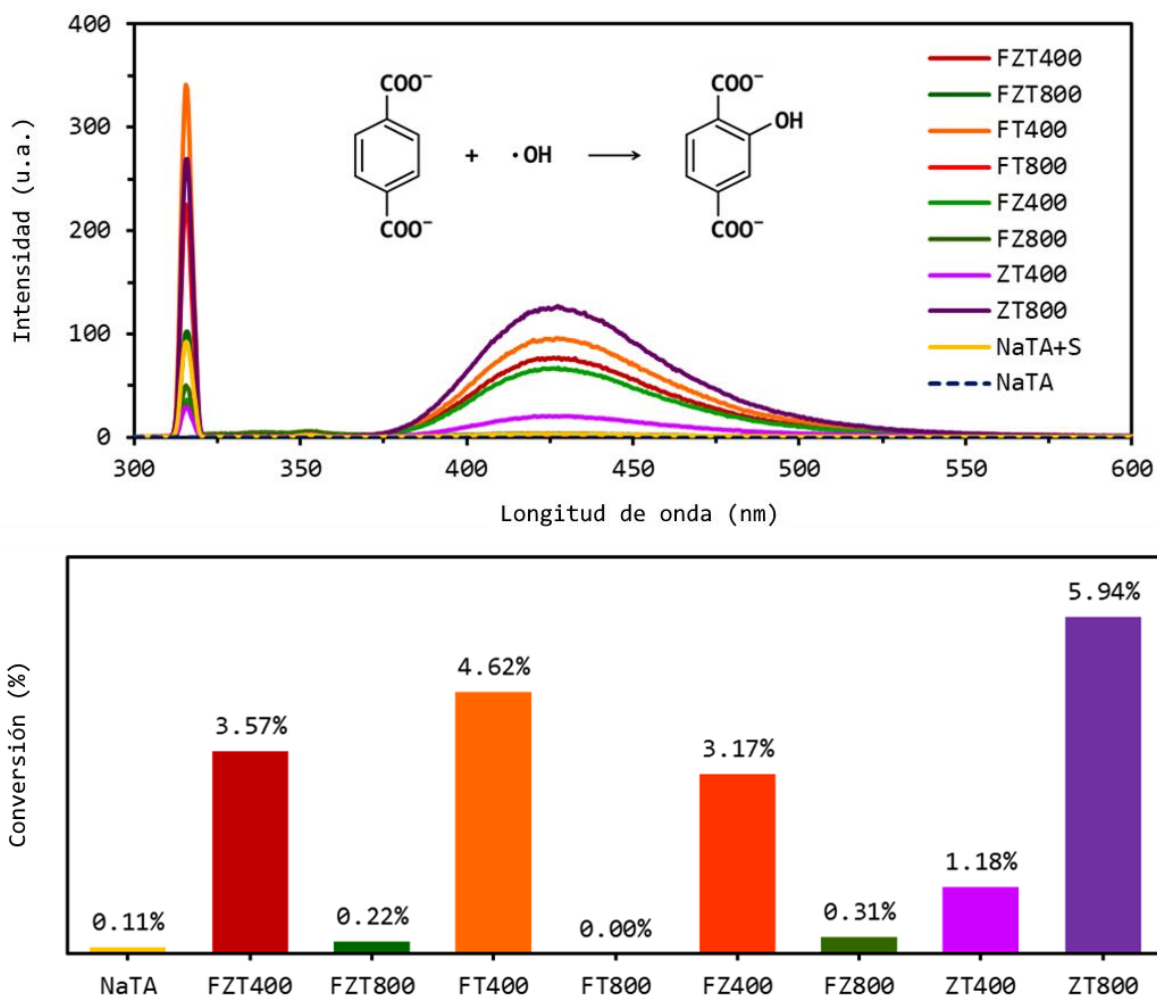


Figura 15. $\bullet\text{OH}$ generados para todas las muestras: arriba, espectros de fluorescencia; abajo, % de conversión de NaTA a OHTA.

En el sistema ternario FZT400, la conversión de 3.57% está relacionada a los tres óxidos semiconductores existentes en el material, los cuales son capaces de oxidar el agua y reducir el oxígeno disuelto; sin embargo, debido a la interacción de una banda prohibida amplia con una banda prohibida estrecha, únicamente los huecos fotogenerados sobre TiO_2 o ZnO serían capaces de producir $\bullet\text{OH}$. También, debido al potencial de bandas escalonadas entre $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$

y TiO₂/ZnO, los electrones fotogenerados en la banda de conducción de α -Fe₂O₃ son transportados hacia la banda de conducción de TiO₂/ZnO a través de un mecanismo conocido como transferencia de electrones en cascada [98]. Como resultado, se facilita la separación de cargas y se retarda la recombinación de pares electrón-hueco (ver **Figura 16**).

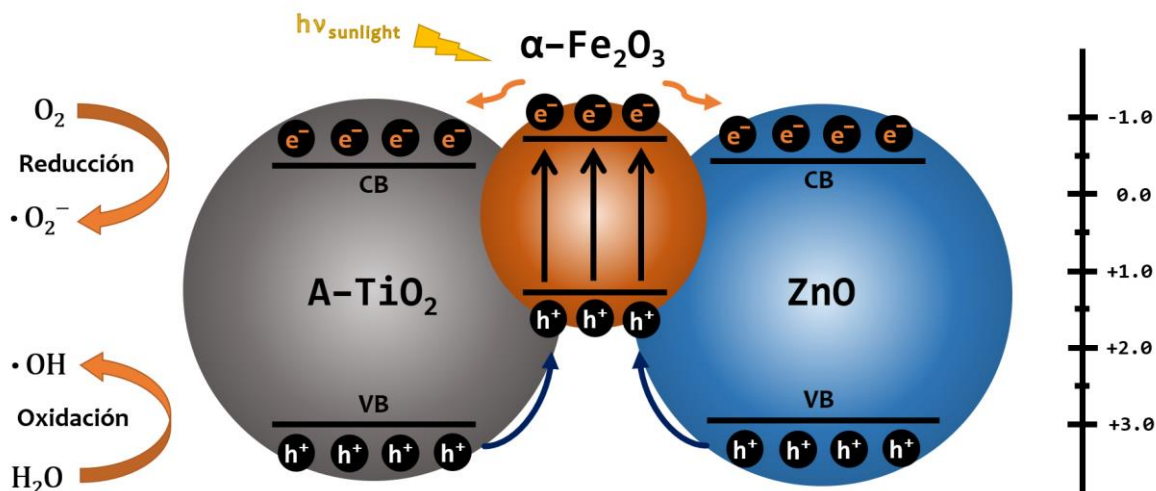


Figura 16. Representación del mecanismo de transferencia de electrones en cascada entre α -Fe₂O₃ y TiO₂/ZnO.

En cuanto a los sistemas binarios FT400 (4.62% de conversión) y ZT400 (3.17% de conversión), se observa el mismo comportamiento de bandas escalonadas entre una banda prohibida estrecha (α -Fe₂O₃) y una banda prohibida amplia (TiO₂/ZnO) que permite la formación y separación eficiente de portadores de carga, logrando la transferencia de electrones hacia la superficie del catalizador, y consecuentemente, los huecos impulsan procesos de oxidación sobre las moléculas adsorbidas. Los buenos resultados en la producción de •OH indican que existe una interacción sinérgica entre los óxidos que componen los sistemas permitiendo superar el umbral energético de la estructura electrónica del material mediante irradiación solar. Por otro lado, el sistema ZT400 (1.18% de conversión) está compuesto por dos fases (A-TiO₂ y ZnO) con la misma banda prohibida de 3.41 eV, las cuales interactúan directamente con una mínima cantidad de radiación UV proveniente de la luz solar simulada (ver **Figura 17**), haciendo sinergia con el aumento de temperatura y el tiempo de exposición.

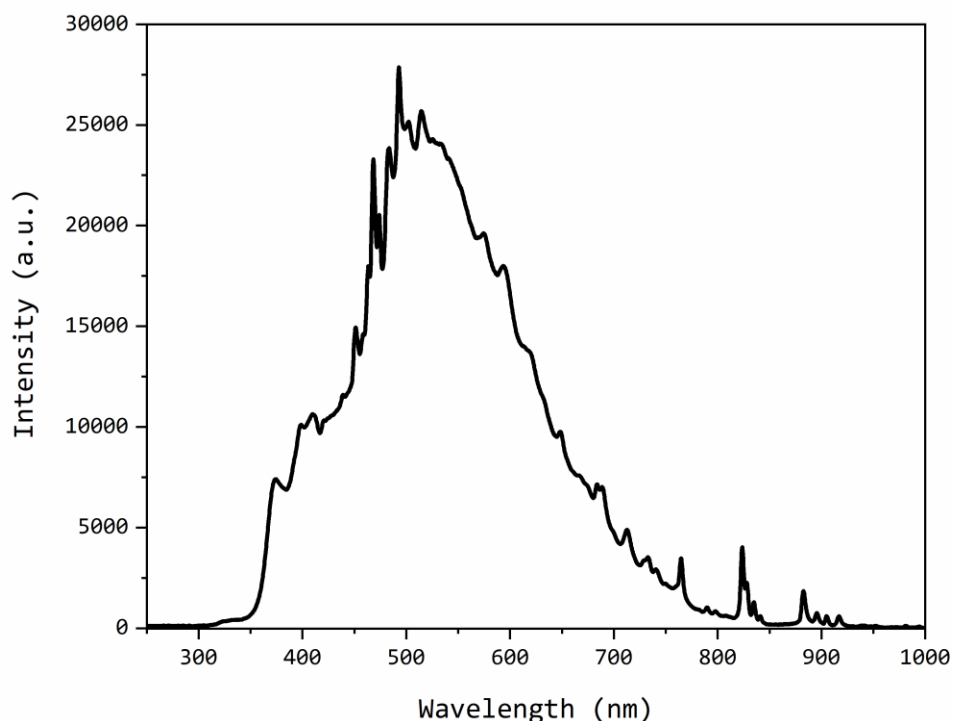


Figura 17. Espectro de la radiación solar simulada del equipo Newport brand Oriel® Sol-UVTM.

Para el sistema FZT800, también se pueden formar bandas escalonadas, no obstante, los valores de banda prohibida estrecha de las fases de hierro presentes (α - Fe_2O_3 , ZnFe_2O_4 y Fe_2TiO_5) podrían propiciar la recombinación de pares electrón-huecos antes de alcanzar la banda de conducción de TiO_2 , lo que se traduce en una menor producción de $\bullet\text{OH}$ (0.22% de conversión). Los sistemas binarios FZ800 y FT800 exhiben una baja producción de $\bullet\text{OH}$ (**Figura 15**) por debajo del 0.35% de conversión, lo que también podría estar relacionado con la aparición de fases de hierro con una banda prohibida de alrededor de 2.1 eV. Por otra parte, el sistema ZT800 mostró el mejor rendimiento para todas las muestras con una conversión del 5.94 %, que puede atribuirse a la presencia de fases con banda prohibida amplia que les permite aprovechar en gran medida la radiación UV proveniente de la luz solar simulada (ver **Figura 17** y **Anexo-Figura 5f**). La existencia de titanatos de zinc (ZnTiO_3 y $\text{Zn}_2\text{Ti}_3\text{O}_8$, con banda prohibida = 4.02 eV) promueve la formación de bandas escalonadas en sinergia con el aumento de temperatura y el tiempo de exposición.

Los sistemas ternarios fueron probados en condiciones de tiempo y temperatura ascendentes sin irradiación solar con el propósito de detectar $\bullet\text{OH}$ obteniendo resultados nulos (ver

Figura 18 y 19). Este resultado permite corroborar que la producción de $\bullet\text{OH}$ no es dependiente solo de la temperatura, sino de la irradiación utilizada.

El proceso fotocatalítico de los sistemas podría explicarse por un mecanismo principal descrito a continuación: El par electrón-hueco formado en la superficie de los materiales podría generar $\bullet\text{O}_2^-$, $\bullet\text{OH}$ e hidroperoxilo ($\bullet\text{OOH}$), las cuales son especies oxidantes comunes en reacciones fotocatalíticas acuosas, y de entre estas, los $\bullet\text{OH}$ son los ROS más reactivos y no-selectivos. En consecuencia, las especies oxidantes atacan a las moléculas que se encuentran adsorbidas o cerca de la superficie del catalizador.

Los portadores de carga podrían inducir el efecto fotocatalítico a través de los siguientes mecanismos posibles:

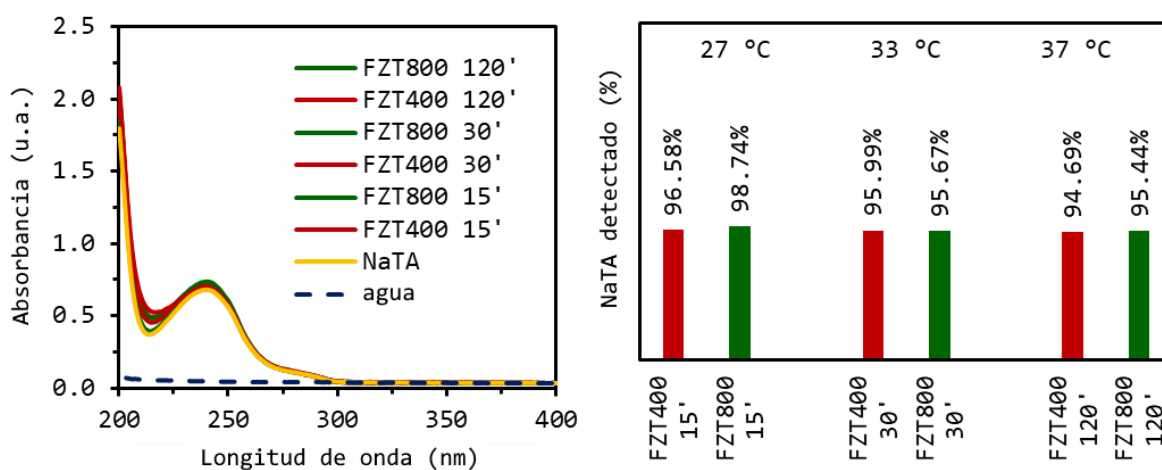
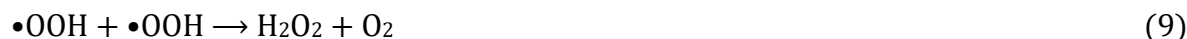
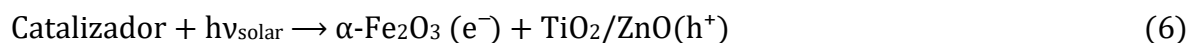


Figura 18. Sistemas FZT400 y FZT800 en condiciones de tiempo y temperatura ascendentes sin irradiación solar simulada: izquierda, espectros UV-Vis; derecha, %NaTA detectado.

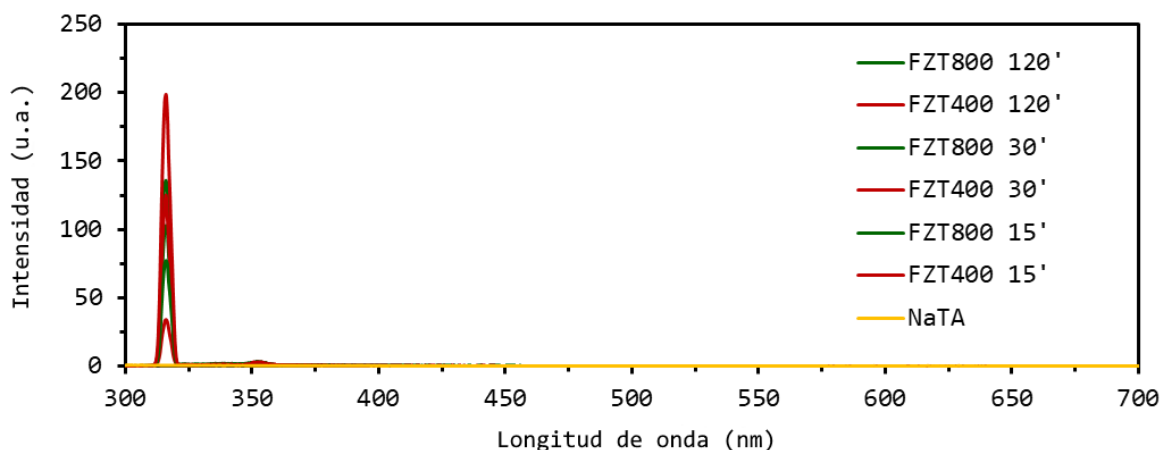


Figura 19. Espectros de fluorescencia para la detección de OHTA de los sistemas FZT400 y FZT800 en condiciones de tiempo y temperatura ascendentes sin irradiación solar simulada.

Se realizó un estudio de reactividad mediante la degradación de NaTA y MB seguido por absorbancia en UV-Vis y cuantificado mediante curvas de calibración. En la **Figura 20** se presentan los resultados de degradación para NaTA y MB. El sistema FZT400 exhibe una mayor degradación de NaTA (33.93%) en comparación con los sistemas FZ400 (13.69%) y FT400 (9.06%), aunado a esto, se observa el mismo efecto para la degradación de MB donde FZT400 fue de aproximadamente tres veces el valor porcentual de FZ400 y FT400, a pesar de que estos materiales presentaron una producción similar de $\bullet\text{OH}$, lo que indica la generación de otros ROS ($\bullet\text{O}_2^-$, $\bullet\text{OH}$, $\bullet\text{OOH}$, etc.) y/o vía de reacción por parte del sistema FZT400, debido a interacciones entre las fases que generan potenciales de bandas escalonadas. Por ende, podemos inferir que el sistema FZT400 es adecuado para la fotodegradación de contaminantes orgánicos. Y, por otro lado, los sistemas FZ400 y FT800 tienen un mejor balance entre la producción de $\bullet\text{OH}$ y la degradación de moléculas, lo que los hace idóneos para síntesis orgánica a través de procesos de oxidación parcial.

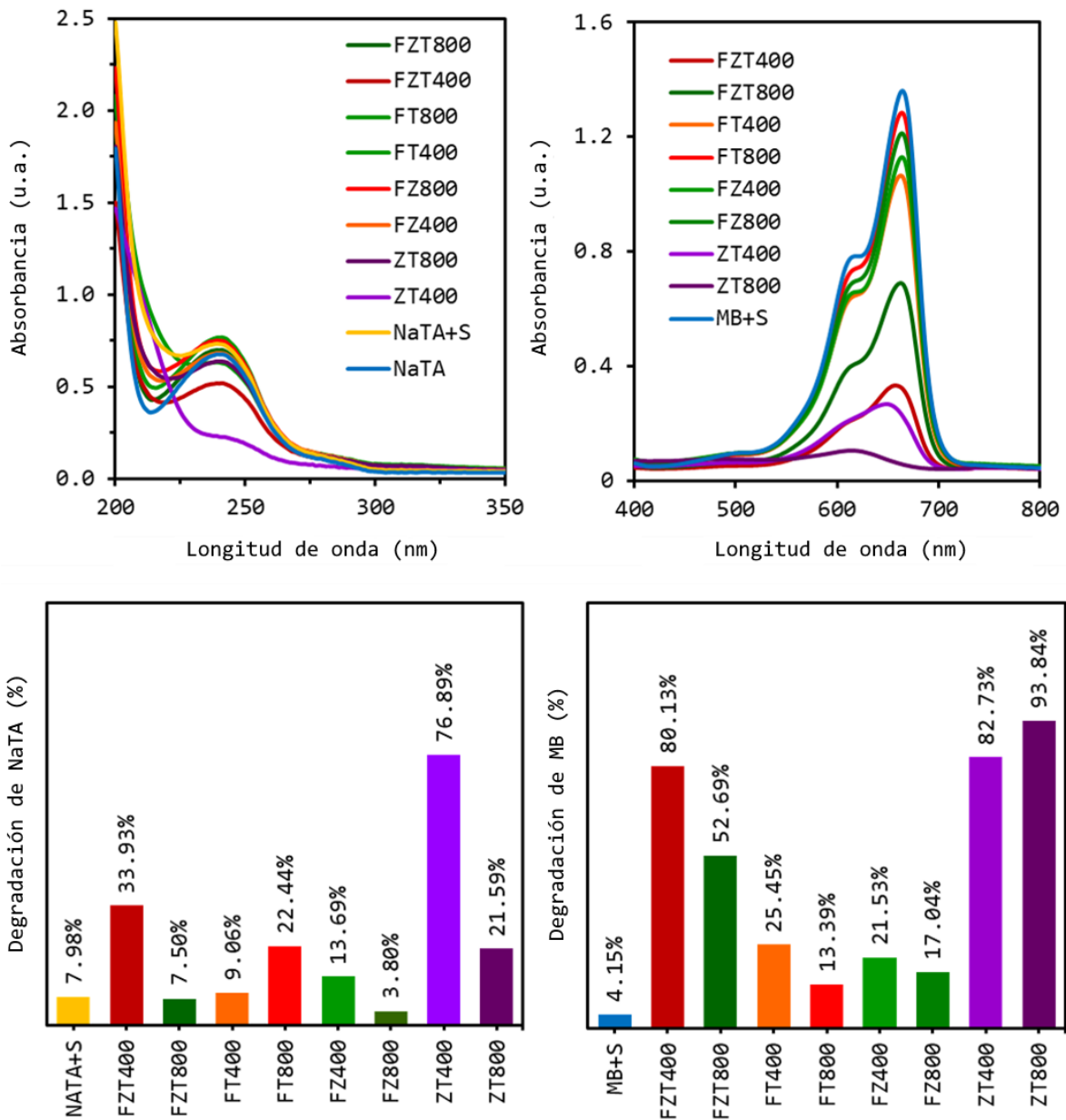


Figura 20. Degradación de NaTA y MB después de 120 min de irradiación solar simulada: arriba, espectros UV-Vis; abajo, % de degradación.

Los sistemas binarios que contienen hierro con tratamiento térmico a 800 °C, presentaron un desempeño insuficiente en los experimentos de degradación con respecto a los sistemas tratados a 400 °C, lo que podría estar relacionado con la ausencia de fases con banda prohibida amplia ($E_g > 3.5$ eV), y de igual manera, los sistemas ternarios presentan mejores resultados para la muestra FZT400.

Los sistemas ZT, los cuales son libres de hierro en su composición, mostraron una mejor degradación de NaTA y MB. Para ZT400, se detectó una baja producción de $\bullet\text{OH}$ (1.18%), sin embargo, este resultado puede estar atribuido a una mala interpretación, es decir, el proceso de degradación es tan eficiente que destruye la molécula formada de OHTA (evidencia de la formación de $\bullet\text{OH}$). Este material puede ser un excelente catalizador para su aplicación en procesos de fotodegradación solar.

El sistema ZT800 tiene un comportamiento similar a todas las muestras tratadas a 800 °C con una baja degradación de NaTA, pero la mayor conversión de $\bullet\text{OH}$ (5.94%), por lo que este material puede ser un buen candidato para procesos de oxidación parcial. La elevada degradación de MB (93.84%) podría deberse a otros mecanismos de interacción directa, los cuales se encuentran fuera del objetivo principal de este trabajo.

Conclusiones y Recomendaciones

Se sintetizaron y evaluaron sistemas binarios y ternarios de Fe-Ti-Zn en la producción de $\bullet\text{OH}$ mediante una reacción con NaTA (molécula sonda) e irradiación solar simulada. Los resultados de TGA muestran que a 400 °C se logra una adecuada remoción de derivados de los precursores de síntesis, favoreciendo la formación de los sistemas, por encima de esta temperatura se favorece la generación de fases adicionales que reducen el rendimiento fotocatalítico. La caracterización estructural mostró la presencia de tres fases principales en los sistemas con tratamiento térmico a 400 °C, donde la banda prohibida estrecha de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ logra un acoplamiento sinérgico con la banda prohibida amplia de TiO_2/ZnO facilitando la separación de portadores de carga a través de la formación de bandas escalonadas que provocan un mecanismo de transferencia de electrones en cascada, con lo cual se afecta positivamente el proceso de generación de ROS. Aunque la muestra FZT800 está compuesta principalmente de óxidos de hierro de banda prohibida estrecha, y XPS muestra que no hay cambios en los estados de oxidación de los metales de transición, es posible que no se formen bandas escalonadas de forma adecuada, además de que la proximidad de las bandas de conducción y de valencia de los óxidos de hierro provocaría una rápida recombinación de los portadores de carga dando como resultado una menor probabilidad de que los electrones libres se puedan transferir a la banda de conducción de TiO_2 . Este mismo comportamiento se observa en los sistemas binarios tratados a 800 °C.

Cuando se comparó la producción de $\bullet\text{OH}$ de los sistemas que contenían hierro, se encontró que los materiales tratados a $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ exhibieron los mejores resultados debido al potencial de bandas escalonadas entre $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ y TiO_2/ZnO . En cuanto a los sistemas con tratamiento térmico a $800\text{ }^{\circ}\text{C}$, la presencia de otras fases (ZnFe_2O_4 o Fe_2TiO_5) con banda prohibida estrecha evitan la formación de bandas escalonadas. Los resultados de degradación de NaTA y MB sirvieron para corroborar la producción de $\bullet\text{OH}$, y en este sentido, el sistema FZT400 tuvo aproximadamente tres veces mayor degradación que los sistemas FZ400 y FT400, a pesar de que estos materiales mostraron una producción similar de $\bullet\text{OH}$, lo que indica la producción de otros ROS ($\bullet\text{O}_2^-$, $\bullet\text{OH}$, $\bullet\text{OOH}$, etc.) y/o vía de reacción por parte del sistema FZT400.

Por otro lado, el sistema ZT400 mostró un proceso de degradación tan eficiente que su baja cuantificación de $\bullet\text{OH}$ podría atribuirse a una mala interpretación, y para el sistema ZT800 se encontró una similitud en comportamiento con las muestras tratadas a $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ con una degradación de NaTA baja, pero con la mayor conversión de $\bullet\text{OH}$ (5.94%).

Puede concluirse que los sistemas FZT400 y ZT400 son adecuados para la fotodegradación de contaminantes orgánicos, mientras que los sistemas FZ400, FT400 y ZT800 tienen un mejor “balance másico” entre la producción de $\bullet\text{OH}$ y la degradación de la molécula sonda, lo que los hace excelentes candidatos para la fotocatalisis solar en procesos de oxidación parcial de hidrocarburos ligeros.

Referencias

- [1] G. Centi and S. Perathoner, “CO₂-based energy vectors for the storage of solar energy,” *Greenhouse Gas Sci Technol*, vol. 1, no. 1, pp. 21–35, 2011, doi: 10.1002/ghg3.3.
- [2] G. Palmisano *et al.*, “Selectivity of hydroxyl radical in the partial oxidation of aromatic compounds in heterogeneous photocatalysis,” *Catalysis Today*, vol. 122, 1-2, pp. 118–127, 2007, doi: 10.1016/j.cattod.2007.01.026.
- [3] S. Gligorovski, R. Streckowski, S. Barbati, and D. Vione, “Environmental Implications of Hydroxyl Radicals ((•)OH),” *Chemical reviews*, vol. 115, no. 24, pp. 13051–13092, 2015, doi: 10.1021/cr500310b.
- [4] Y. Deng and R. Zhao, “Advanced Oxidation Processes (AOPs) in Wastewater Treatment,” *Curr Pollution Rep*, vol. 1, no. 3, pp. 167–176, 2015, doi: 10.1007/s40726-015-0015-z.
- [5] R. S. Lankone, A. R. Deline, M. Barclay, and D. H. Fairbrother, “UV-Vis quantification of hydroxyl radical concentration and dose using principal component analysis,” *Talanta*, vol. 218, p. 121148, 2020, doi: 10.1016/j.talanta.2020.121148.
- [6] M. A. Oturan and J.-J. Aaron, “Advanced Oxidation Processes in Water/Wastewater Treatment: Principles and Applications. A Review,” *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, vol. 44, no. 23, pp. 2577–2641, 2014, doi: 10.1080/10643389.2013.829765.
- [7] R. Dewil, D. Mantzavinos, I. Poulios, and M. A. Rodrigo, “New perspectives for Advanced Oxidation Processes,” *Journal of environmental management*, vol. 195, Pt 2, pp. 93–99, 2017, doi: 10.1016/j.jenvman.2017.04.010.
- [8] A. Habibi-Yangjeh, S. Asadzadeh-Khaneghah, S. Feizpoor, and A. Rouhi, “Review on heterogeneous photocatalytic disinfection of waterborne, airborne, and foodborne

- viruses: Can we win against pathogenic viruses?,” *Journal of colloid and interface science*, vol. 580, pp. 503–514, 2020, doi: 10.1016/j.jcis.2020.07.047.
- [9] M. R. Ghazanfari, M. Kashefi, S. F. Shams, and M. R. Jaafari, “Perspective of Fe₃O₄ Nanoparticles Role in Biomedical Applications,” *Biochemistry research international*, vol. 2016, p. 7840161, 2016, doi: 10.1155/2016/7840161.
- [10] G. Iervolino, “Visible light active photocatalysts for the removal of inorganic emerging contaminants,” in *Visible Light Active Structured Photocatalysts for the Removal of Emerging Contaminants*: Elsevier, 2020, pp. 141–162.
- [11] R. Ameta, M. S. Solanki, S. Benjamin, and S. C. Ameta, “Photocatalysis,” in *Advanced Oxidation Processes for Waste Water Treatment*: Elsevier, 2018, pp. 135–175.
- [12] J. Bogdan, J. Pławińska-Czarnak, and J. Zarzyńska, “Nanoparticles of Titanium and Zinc Oxides as Novel Agents in Tumor Treatment: a Review,” *Nanoscale research letters*, vol. 12, no. 1, p. 225, 2017, doi: 10.1186/s11671-017-2007-y.
- [13] C. Dette *et al.*, “TiO₂ anatase with a bandgap in the visible region,” *Nano letters*, vol. 14, no. 11, pp. 6533–6538, 2014, doi: 10.1021/nl503131s.
- [14] V. Vaiano, L. Chianese, L. Rizzo, and G. Iervolino, “Visible light driven oxidation of arsenite to arsenate in aqueous solution using Cu-doped ZnO supported on polystyrene pellets,” *Catalysis Today*, vol. 361, pp. 69–76, 2021, doi: 10.1016/j.cattod.2020.01.011.
- [15] E. Casbeer, V. K. Sharma, and X.-Z. Li, “Synthesis and photocatalytic activity of ferrites under visible light: A review,” *Separation and Purification Technology*, vol. 87, pp. 1–14, 2012, doi: 10.1016/j.seppur.2011.11.034.
- [16] A. Chen *et al.*, “Mo-doped, Cr-Doped, and Mo–Cr codoped TiO₂ thin-film photocatalysts by comparative sol-gel spin coating and ion implantation,” *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 46, no. 24, pp. 12961–12980, 2021, doi: 10.1016/j.ijhydene.2021.01.136.

- [17] N. Güy and M. Özacar, “Visible light-induced degradation of indigo carmine over ZnFe₂O₄/Tannin/ZnO: Role of tannin as a modifier and its degradation mechanism,” *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 43, no. 18, pp. 8779–8793, 2018, doi: 10.1016/j.ijhydene.2018.03.114.
- [18] M. P. Seabra, I. M. Salvado, and J. A. Labrincha, “Pure and (zinc or iron) doped titania powders prepared by sol–gel and used as photocatalyst,” *Ceramics International*, vol. 37, no. 8, pp. 3317–3322, 2011, doi: 10.1016/j.ceramint.2011.04.127.
- [19] M. Mollavali, S. Rohani, M. Elahifard, R. Behjatmanesh-Ardakani, and M. Nourany, “Band gap reduction of (Mo+N) co-doped TiO₂ nanotube arrays with a significant enhancement in visible light photo-conversion: A combination of experimental and theoretical study,” *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 46, no. 41, pp. 21475–21498, 2021, doi: 10.1016/j.ijhydene.2021.03.249.
- [20] P. Kar, P. Jain, V. Kumar, and R. K. Gupta, “Interfacial engineering of Fe₂O₃@BOC heterojunction for efficient detoxification of toxic metal and dye under visible light illumination,” *Journal of Environmental Chemical Engineering*, vol. 7, no. 1, p. 102843, 2019, doi: 10.1016/j.jece.2018.102843.
- [21] H. H. Mohamed, N. A. Alomair, S. Akhtar, and T. E. Youssef, “Eco-friendly synthesized α -Fe₂O₃/TiO₂ heterojunction with enhanced visible light photocatalytic activity,” *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, vol. 382, no. 3, p. 111951, 2019, doi: 10.1016/j.jphotochem.2019.111951.
- [22] O. F. S. Khasawneh, P. Palaniandy, M. Ahmadipour, H. Mohammadi, and M. R. Bin Hamdan, “Removal of acetaminophen using Fe₂O₃-TiO₂ nanocomposites by photocatalysis under simulated solar irradiation: Optimization study,” *Journal of Environmental Chemical Engineering*, vol. 9, no. 1, p. 104921, 2021, doi: 10.1016/j.jece.2020.104921.
- [23] A. Bouziani, J. Park, and A. Ozturk, “Synthesis of α -Fe₂O₃/TiO₂ heterogeneous composites by the sol-gel process and their photocatalytic activity,” *Journal of*

- Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, vol. 400, p. 112718, 2020, doi: 10.1016/j.jphotochem.2020.112718.
- [24] J. Xie *et al.*, “ α -Fe₂O₃ modified ZnO flower-like microstructures with enhanced photocatalytic performance for pentachlorophenol degradation,” *Ceramics International*, vol. 41, no. 8, pp. 9420–9425, 2015, doi: 10.1016/j.ceramint.2015.03.320.
- [25] T. Charitha, U. Leshan, M. Shanitha, W. Ramanee, L. Buddi, and B. Martin, “Efficient photodegradation activity of α -Fe₂O₃/Fe₂TiO₅/TiO₂ and Fe₂TiO₅/TiO₂ nanocomposites synthesized from natural ilmenite,” *Results in Materials*, vol. 12, p. 100219, 2021, doi: 10.1016/j.rinma.2021.100219.
- [26] E. E. Hernández-Coronado *et al.*, “Effective degradation of cefuroxime by heterogeneous photo-Fenton under simulated solar radiation using α -Fe₂O₃-TiO₂,” *Journal of Environmental Chemical Engineering*, vol. 9, no. 6, p. 106822, 2021, doi: 10.1016/j.jece.2021.106822.
- [27] S. Wannapop, A. Somdee, and T. Bovornratanaraks, “Experimental study of thin film Fe₂O₃/TiO₂ for photocatalytic Rhodamine B degradation,” *Inorganic Chemistry Communications*, vol. 128, p. 108585, 2021, doi: 10.1016/j.inoche.2021.108585.
- [28] O. Fawzi Suleiman Khasawneh and P. Palaniandy, “Removal of organic pollutants from water by Fe₂O₃/TiO₂ based photocatalytic degradation: A review,” *Environmental Technology & Innovation*, vol. 21, p. 101230, 2021, doi: 10.1016/j.eti.2020.101230.
- [29] P. Dhiman *et al.*, “Robust magnetic ZnO-Fe₂O₃ Z-scheme heterojunctions with in-built metal-redox for high performance photo-degradation of sulfamethoxazole and electrochemical dopamine detection,” *Environmental research*, vol. 197, p. 111074, 2021, doi: 10.1016/j.envres.2021.111074.
- [30] Y. C. López, P. Acevedo-Peña, G. A. Ortega, and E. Reguera, “Unraveling the Fe₃O₄ NPs role in self-assembled magnetic zinc oxide nanorods for methylene blue

- photodegradation,” *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, vol. 421, p. 113514, 2021, doi: 10.1016/j.jphotochem.2021.113514.
- [31] N. Davari, M. Farhadian, and A. R. Solaimany Nazar, “Synthesis and characterization of Fe₂O₃ doped ZnO supported on clinoptilolite for photocatalytic degradation of metronidazole,” *Environmental technology*, vol. 42, no. 11, pp. 1734–1746, 2021, doi: 10.1080/09593330.2019.1680738.
- [32] K. Liu, D. Chen, S. Zhang, P. Su, and Y. Huang, “Enhancing the Charge Carrier Transfer of ZnFe₂O₄/C/TiO₂ Hollow Nanosphere Photocatalyst via Contact Interface Engineering,” *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 60, no. 35, pp. 12893–12900, 2021, doi: 10.1021/acs.iecr.1c01728.
- [33] S. Aflaki, M. Farhadian, A. R. Solaimany Nazar, S. Tangestaninejad, and N. Davari, “Investigation of copper plates as anode and TiO₂/glycine/ZnFe₂O₄ stabilized on graphite as cathode for textile dyes degradation from aqueous solution under visible light,” *J Appl Electrochem*, vol. 51, no. 10, pp. 1387–1405, 2021, doi: 10.1007/s10800-021-01580-y.
- [34] T. B. Nguyen, C. P. Huang, and R.-A. Doong, “Photocatalytic degradation of bisphenol A over a ZnFe₂O₄/TiO₂ nanocomposite under visible light,” *The Science of the total environment*, vol. 646, pp. 745–756, 2019, doi: 10.1016/j.scitotenv.2018.07.352.
- [35] K. Natarajan, P. Singh, H. C. Bajaj, and R. J. Tayade, “Facile synthesis of TiO₂/ZnFe₂O₄ nanocomposite by sol-gel auto combustion method for superior visible light photocatalytic efficiency,” *Korean J. Chem. Eng.*, vol. 33, no. 6, pp. 1788–1798, 2016, doi: 10.1007/s11814-016-0051-4.
- [36] M. Enculescu, A. Costas, A. Evangelidis, and I. Enculescu, “Fabrication of ZnO and TiO₂ Nanotubes via Flexible Electro-Spun Nanofibers for Photocatalytic Applications,” *Nanomaterials (Basel, Switzerland)*, vol. 11, no. 5, 2021, doi: 10.3390/nano11051305.

- [37] N. Finčur *et al.*, “Environmental Photocatalytic Degradation of Antidepressants with Solar Radiation: Kinetics, Mineralization, and Toxicity,” *Nanomaterials (Basel, Switzerland)*, vol. 11, no. 3, 2021, doi: 10.3390/nano11030632.
- [38] C. H. Nguyen, M. L. Tran, T. T. van Tran, and R.-S. Juang, “Enhanced removal of various dyes from aqueous solutions by UV and simulated solar photocatalysis over TiO₂/ZnO/rGO composites,” *Separation and Purification Technology*, vol. 232, p. 115962, 2020, doi: 10.1016/j.seppur.2019.115962.
- [39] E. S. Araújo, B. P. Da Costa, R. A. Oliveira, J. Libardi, P. M. Faia, and H. P. de Oliveira, “TiO₂/ZnO hierarchical heteronanostructures: Synthesis, characterization and application as photocatalysts,” *Journal of Environmental Chemical Engineering*, vol. 4, no. 3, pp. 2820–2829, 2016, doi: 10.1016/j.jece.2016.05.021.
- [40] E. S. Araújo, J. Libardi, P. M. Faia, and H. P. de Oliveira, “Hybrid ZnO/TiO₂ Loaded in Electrospun Polymeric Fibers as Photocatalyst,” *Journal of Chemistry*, vol. 2015, pp. 1–10, 2015, doi: 10.1155/2015/476472.
- [41] J. Arin, S. Thongtem, A. Phuruangrat, and T. Thongtem, “Characterization of ZnO–TiO₂ and zinc titanate nanoparticles synthesized by hydrothermal process,” *Res Chem Intermed*, vol. 43, no. 5, pp. 3183–3195, 2017, doi: 10.1007/s11164-016-2818-y.
- [42] X. Zhang, G. Chen, W. Li, and D. Wu, “Preparation and Photocathodic Protection Properties of ZnO/TiO₂ Heterojunction Film Under Simulated Solar Light,” *Materials (Basel, Switzerland)*, vol. 12, no. 23, 2019, doi: 10.3390/ma12233856.
- [43] L. Munguti and F. Dejene, “Influence of annealing temperature on structural, optical and photocatalytic properties of ZnO–TiO₂ composites for application in dye removal in water,” *Nano-Structures & Nano-Objects*, vol. 24, p. 100594, 2020, doi: 10.1016/j.nanoso.2020.100594.
- [44] R. M. Mohamed and A. A. Ismail, “Mesoporous α -Fe₂O₃/ZnO heterojunction with a synergistic effect for rapid and efficient reduction of mercury ions,” *Separation and*

- Purification Technology*, vol. 266, p. 118360, 2021, doi:
10.1016/j.seppur.2021.118360.
- [45] O. A. Haiqi, A. H. Nour, R. Bargaa, and B. V. Ayodele, “Effect of Process Parameters on the Photocatalytic Degradation of Phenol in Oilfield Produced Wastewater using ZnO/Fe₂O₃ Nanocomposites,” *Bull. Chem. React. Eng. Catal.*, vol. 15, no. 1, pp. 128–136, 2020, doi: 10.9767/bcrec.15.1.6068.128-136.
- [46] F. Achouri *et al.*, “Aqueous synthesis and enhanced photocatalytic activity of ZnO/Fe₂O₃ heterostructures,” *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 75, no. 10, pp. 1081–1087, 2014, doi: 10.1016/j.jpics.2014.05.013.
- [47] S. Y. Kim, B. J. Cha, S. Zhao, H. O. Seo, and Y. D. Kim, “Photocatalytic activity of Fe-loaded TiO₂ particles towards NO oxidation: Influence of the intrinsic structures, operating conditions, and synergic effects of the surface hardening agent,” *Construction and Building Materials*, vol. 296, p. 123763, 2021, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2021.123763.
- [48] D. B. Miklos, C. Remy, M. Jekel, K. G. Linden, J. E. Drewes, and U. Hübner, “Evaluation of advanced oxidation processes for water and wastewater treatment - A critical review,” *Water research*, vol. 139, pp. 118–131, 2018, doi: 10.1016/j.watres.2018.03.042.
- [49] D. Kanakaraju, B. D. Glass, and M. Oelgemöller, “Advanced oxidation process-mediated removal of pharmaceuticals from water: A review,” *Journal of environmental management*, vol. 219, pp. 189–207, 2018, doi: 10.1016/j.jenvman.2018.04.103.
- [50] T. K. Mahto, A. Roy, B. Sahoo, and S. K. Sahu, “Citric Acid Fuctionalized Magnetic Ferrite Nanoparticles for Photocatalytic Degradation of Azo Dye,” *Journal of nanoscience and nanotechnology*, vol. 15, no. 1, pp. 273–280, 2015, doi: 10.1166/jnn.2015.9223.

- [51] D. Spasiano, R. Marotta, S. Malato, P. Fernandez-Ibañez, and I. Di Somma, “Solar photocatalysis: Materials, reactors, some commercial, and pre-industrialized applications. A comprehensive approach,” *Applied Catalysis B: Environmental*, 170-171, pp. 90–123, 2015, doi: 10.1016/j.apcatb.2014.12.050.
- [52] Bruker Corporation, *FT-IR Principios*. [Online]. Available: www.bruker.com/es/products/infrared-near-infrared-and-raman-spectroscopy/ftir-basics.html (accessed: Jan. 5 2021).
- [53] G. Gauglitz and T. Vo-Dinh, *Handbook of Spectroscopy*: Wiley, 2003.
- [54] HORIBA Scientific, *Technologies*. [Online]. Available: <https://www.horiba.com/esp/scientific/technologies/>
- [55] F. C. Jentoft, “Chapter 3 Ultraviolet–Visible–Near Infrared Spectroscopy in Catalysis,” in *Advances in Catalysis*: Elsevier, 2009, pp. 129–211.
- [56] R. López and R. Gómez, “Band-gap energy estimation from diffuse reflectance measurements on sol–gel and commercial TiO₂: a comparative study,” *J Sol-Gel Sci Technol*, vol. 61, no. 1, pp. 1–7, 2012, doi: 10.1007/s10971-011-2582-9.
- [57] B. Dutrow and C. Clark, *X-ray Powder Diffraction (XRD)*. [Online]. Available: serc.carleton.edu/18400 (accessed: Jan. 6 2021).
- [58] P. Gabbott, *Principles and Applications of Thermal Analysis*. Oxford, UK: Blackwell Publishing Ltd, 2008.
- [59] LibreTexts project, *Introduction to Materials Characterization*. [Online]. Available: <https://chem.libretexts.org/>
- [60] N. T. Silva, N. F. Nascimento, L. S. Cividanes, C. A. Bertran, and G. P. Thim, “Kinetics of cordierite crystallization from diphasic gels,” *J Sol-Gel Sci Technol*, vol. 47, no. 2, pp. 140–147, 2008, doi: 10.1007/s10971-008-1779-z.
- [61] M. Nasirian, C. F. Bustillo-Lecompte, and M. Mehrvar, “Photocatalytic efficiency of Fe₂O₃/TiO₂ for the degradation of typical dyes in textile industries: Effects of

- calcination temperature and UV-assisted thermal synthesis,” *Journal of environmental management*, vol. 196, pp. 487–498, 2017, doi: 10.1016/j.jenvman.2017.03.030.
- [62] S. Vivekanandhan, M. Venkateswarlu, and N. Satyanarayana, “Synthesis and characterization of nanocrystalline $\text{LiNi}_0.5\text{Co}_0.5\text{VO}_4$ powders by citric acid assisted sol–gel combustion process,” *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 462, 1-2, pp. 328–334, 2008, doi: 10.1016/j.jallcom.2007.08.055.
- [63] J. Li, Y. Pan, C. Xiang, Q. Ge, and J. Guo, “Low temperature synthesis of ultrafine α - Al_2O_3 powder by a simple aqueous sol–gel process,” *Ceramics International*, vol. 32, no. 5, pp. 587–591, 2006, doi: 10.1016/j.ceramint.2005.04.015.
- [64] J.-Y. Zhang, I. W. Boyd, B. J. O'Sullivan, P. K. Hurley, P. V. Kelly, and J.-P. Sénateur, “Nanocrystalline TiO_2 films studied by optical, XRD and FTIR spectroscopy,” *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 303, no. 1, pp. 134–138, 2002, doi: 10.1016/s0022-3093(02)00973-0.
- [65] A. A. Menazea and N. S. Awwad, “Antibacterial activity of TiO_2 doped ZnO composite synthesized via laser ablation route for antimicrobial application,” *Journal of Materials Research and Technology*, vol. 9, no. 4, pp. 9434–9441, 2020, doi: 10.1016/j.jmrt.2020.05.103.
- [66] K. Raja, M. Raja Pugalenth, and M. Ramesh Prabhu, “The effect of incorporation of ferrous titanate nanoparticles in sulfonated poly(ether ether ketone)/poly (amide imide) acid-base polymer for cations exchange membrane fuel cells,” *J Solid State Electrochem*, vol. 24, no. 1, pp. 35–44, 2020, doi: 10.1007/s10008-019-04453-9.
- [67] S. Sadeghi-Niaraki, B. Ghasemi, A. Habibolahzadeh, E. Ghasemi, and M. Ghahari, “Nanostructured $\text{Fe}_2\text{O}_3@ \text{TiO}_2$ pigments with improved NIR reflectance and photocatalytic ability,” *Materials Chemistry and Physics*, vol. 235, p. 121769, 2019, doi: 10.1016/j.matchemphys.2019.121769.
- [68] N. Davari, M. Farhadian, A. R. S. Nazar, and M. Homayoonfal, “Degradation of diphenhydramine by the photocatalysts of $\text{ZnO}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ and $\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ based on

- clinoptilolite: Structural and operational comparison,” *Journal of Environmental Chemical Engineering*, vol. 5, no. 6, pp. 5707–5720, 2017, doi: 10.1016/j.jece.2017.10.052.
- [69] T. Roisnel and J. Rodríguez-Carvajal, “WinPLOTR: A Windows Tool for Powder Diffraction Pattern Analysis,” *MSF*, 378-381, pp. 118–123, 2001, doi: 10.4028/www.scientific.net/MSF.378-381.118.
- [70] D. Wojcieszak, M. Mazur, D. Kaczmarek, and J. Domaradzki, “Influence of doping with Co, Cu, Ce and Fe on structure and photocatalytic activity of TiO₂ nanoparticles,” *Materials Science-Poland*, vol. 35, no. 4, pp. 725–732, 2017, doi: 10.1515/msp-2017-0117.
- [71] N. Pathak, S. K. Gupta, K. Sanyal, M. Kumar, R. M. Kadam, and V. Natarajan, “Photoluminescence and EPR studies on Fe³⁺ doped ZnAl₂O₄: an evidence for local site swapping of Fe³⁺ and formation of inverse and normal phase,” *Dalton transactions (Cambridge, England : 2003)*, vol. 43, no. 24, pp. 9313–9323, 2014, doi: 10.1039/C4DT00741G.
- [72] K. S. Tanwar *et al.*, “Surface diffraction study of the hydrated hematite surface,” *Surface Science*, vol. 601, no. 2, pp. 460–474, 2007, doi: 10.1016/j.susc.2006.10.021.
- [73] A. E. Shalan, A. M. Elseman, and M. M. Rashad, “Controlling the Microstructure and Properties of Titanium Dioxide for Efficient Solar Cells,” in *Titanium Dioxide - Material for a Sustainable Environment*, D. Yang, Ed.: InTech, 2018.
- [74] S. Lee and P. R. Anderson, “EXAFS study of Zn sorption mechanisms on hydrous ferric oxide over extended reaction time,” *Journal of colloid and interface science*, vol. 286, no. 1, pp. 82–89, 2005, doi: 10.1016/j.jcis.2005.01.005.
- [75] A. A. Cavaleiro, L. C. S. de Oliveira, and S. A. L. d. Santos, “Structural Aspects of Anatase to Rutile Phase Transition in Titanium Dioxide Powders Elucidated by the Rietveld Method,” in *Titanium Dioxide*, M. Janus, Ed.: InTech, 2017.

- [76] N. Wetchakun, B. Incessungvorn, K. Wetchakun, and S. Phanichphant, "Influence of calcination temperature on anatase to rutile phase transformation in TiO₂ nanoparticles synthesized by the modified sol–gel method," *Materials Letters*, vol. 82, pp. 195–198, 2012, doi: 10.1016/j.matlet.2012.05.092.
- [77] S. Bera *et al.*, "Formation of zinc ferrite by solid-state reaction and its characterization by XRD and XPS," *J Mater Sci*, vol. 36, no. 22, pp. 5379–5384, 2001, doi: 10.1023/A:1012488422484.
- [78] O. Frank, M. Zukalova, B. Laskova, J. Kürti, J. Koltai, and L. Kavan, "Raman spectra of titanium dioxide (anatase, rutile) with identified oxygen isotopes (16, 17, 18)," *Physical chemistry chemical physics : PCCP*, vol. 14, no. 42, pp. 14567–14572, 2012, doi: 10.1039/C2CP42763J.
- [79] T. Szatkowski *et al.*, "Novel nanostructured hematite–spongin composite developed using an extreme biomimetic approach," *RSC Adv.*, vol. 5, no. 96, pp. 79031–79040, 2015, doi: 10.1039/C5RA09379A.
- [80] S. Challagulla, K. Tarafder, R. Ganesan, and S. Roy, "Structure sensitive photocatalytic reduction of nitroarenes over TiO₂," *Scientific reports*, vol. 7, no. 1, p. 8783, 2017, doi: 10.1038/s41598-017-08599-2.
- [81] A. M. Jubb and H. C. Allen, "Vibrational Spectroscopic Characterization of Hematite, Maghemite, and Magnetite Thin Films Produced by Vapor Deposition," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 2, no. 10, pp. 2804–2812, 2010, doi: 10.1021/am1004943.
- [82] M. Thommes *et al.*, "Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report)," *Pure and Applied Chemistry*, vol. 87, 9-10, pp. 1051–1069, 2015, doi: 10.1515/pac-2014-1117.
- [83] M. C. Biesinger, L. W. Lau, A. R. Gerson, and R. S. Smart, "Resolving surface chemical states in XPS analysis of first row transition metals, oxides and hydroxides: Sc, Ti, V, Cu and Zn," *Applied Surface Science*, vol. 257, no. 3, pp. 887–898, 2010, doi: 10.1016/j.apsusc.2010.07.086.

- [84] T. Hanawa, "A comprehensive review of techniques for biofunctionalization of titanium," *Journal of periodontal & implant science*, vol. 41, no. 6, pp. 263–272, 2011, doi: 10.5051/jpis.2011.41.6.263.
- [85] F. A. Stevie and C. L. Donley, "Introduction to x-ray photoelectron spectroscopy," *Journal of Vacuum Science & Technology A*, vol. 38, no. 6, p. 63204, 2020, doi: 10.1116/6.0000412.
- [86] P. Acevedo Peña, D. Ramírez Ortega, D. Guerrero Araque, A. Hernández Gordillo, R. Zanella, and E. Reguera, "Boosting the photocatalytic hydrogen production of TiO₂ by using copper hexacyanocobaltate as co-catalyst," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 46, no. 17, pp. 10312–10323, 2021, doi: 10.1016/j.ijhydene.2020.12.135.
- [87] C. Byrne, R. Fagan, S. Hinder, D. E. McCormack, and S. C. Pillai, "New approach of modifying the anatase to rutile transition temperature in TiO₂ photocatalysts," *RSC Adv.*, vol. 6, no. 97, pp. 95232–95238, 2016, doi: 10.1039/C6RA19759K.
- [88] M. C. Biesinger, B. P. Payne, L. W. M. Lau, A. Gerson, and R. C. St. Smart, "X-ray photoelectron spectroscopic chemical state quantification of mixed nickel metal, oxide and hydroxide systems," *Surf. Interface Anal.*, vol. 41, no. 4, pp. 324–332, 2009, doi: 10.1002/sia.3026.
- [89] M. C. Biesinger, C. Brown, J. R. Mycroft, R. D. Davidson, and N. S. McIntyre, "X-ray photoelectron spectroscopy studies of chromium compounds," *Surf. Interface Anal.*, vol. 36, no. 12, pp. 1550–1563, 2004, doi: 10.1002/sia.1983.
- [90] L. Li *et al.*, "FeS₂/carbon hybrids on carbon cloth: a highly efficient and stable counter electrode for dye-sensitized solar cells," *Sustainable Energy Fuels*, vol. 3, no. 7, pp. 1749–1756, 2019, doi: 10.1039/C9SE00240E.
- [91] T. Radu, C. Iacovita, D. Benea, and R. Turcu, "X-Ray Photoelectron Spectroscopic Characterization of Iron Oxide Nanoparticles," *Applied Surface Science*, vol. 405, pp. 337–343, 2017, doi: 10.1016/j.apsusc.2017.02.002.

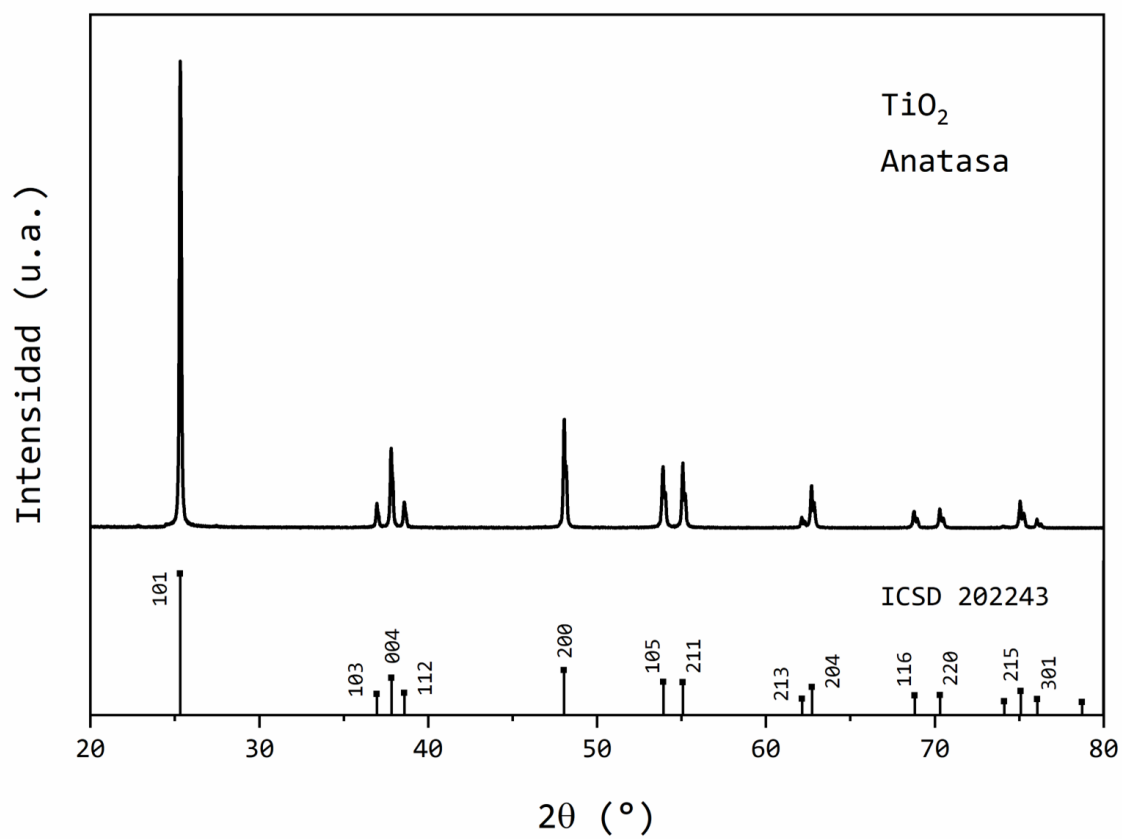
- [92] A. P. Grosvenor, B. A. Kobe, M. C. Biesinger, and N. S. McIntyre, "Investigation of multiplet splitting of Fe 2p XPS spectra and bonding in iron compounds," *Surf. Interface Anal.*, vol. 36, no. 12, pp. 1564–1574, 2004, doi: 10.1002/sia.1984.
- [93] J. Singh, S. Kumar, Rishikesh, A. K. Manna, and R. K. Soni, "Fabrication of ZnO–TiO₂ nanohybrids for rapid sunlight driven photodegradation of textile dyes and antibiotic residue molecules," *Optical Materials*, vol. 107, p. 110138, 2020, doi: 10.1016/j.optmat.2020.110138.
- [94] H. Song, L. Zhu, Y. Li, Z. Lou, M. Xiao, and Z. Ye, "Preparation of ZnFe₂O₄ nanostructures and highly efficient visible-light-driven hydrogen generation with the assistance of nanoheterostructures," *J. Mater. Chem. A*, vol. 3, no. 16, pp. 8353–8360, 2015, doi: 10.1039/c5ta00737b.
- [95] N. Güy and M. Özacar, "The influence of noble metals on photocatalytic activity of ZnO for Congo red degradation," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 41, no. 44, pp. 20100–20112, 2016, doi: 10.1016/j.ijhydene.2016.07.063.
- [96] M. Regue *et al.*, "Zn-Doped Fe₂TiO₅ Pseudobrookite-Based Photoanodes Grown by Aerosol-Assisted Chemical Vapor Deposition," *ACS Appl. Energy Mater.*, vol. 3, no. 12, pp. 12066–12077, 2020, doi: 10.1021/acsaem.0c02190.
- [97] A. C. Ulpe *et al.*, "Photoelectrochemistry of Ferrites: Theoretical Predictions vs. Experimental Results," *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, vol. 234, no. 4, pp. 719–776, 2020, doi: 10.1515/zpch-2019-1449.
- [98] S. Choudhary, A. Bisht, and S. Mohapatra, "Microwave-assisted synthesis of α -Fe₂O₃/ZnFe₂O₄/ZnO ternary hybrid nanostructures for photocatalytic applications," *Ceramics International*, vol. 47, no. 3, pp. 3833–3841, 2021, doi: 10.1016/j.ceramint.2020.09.243.
- [99] A. V. Agafonov *et al.*, "Nanoparticle Self-Assembly Mechanisms in the Colloidal Synthesis of Iron Titanate Nanocomposite Photocatalysts for Environmental

Applications,” *ACS Sustainable Chem. Eng.*, vol. 4, no. 5, pp. 2814–2821, 2016, doi:
10.1021/acssuschemeng.6b00317.

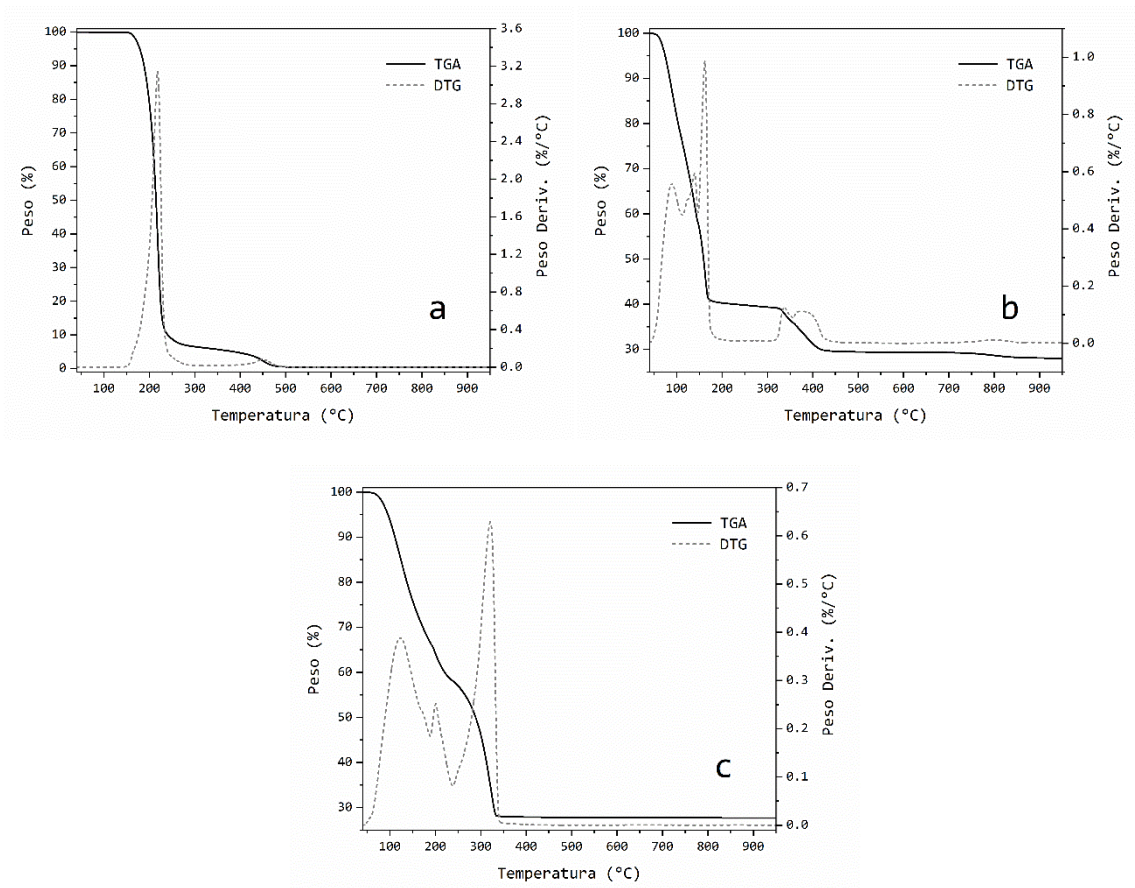
- [100] W. Freinbichler *et al.*, “The detection of hydroxyl radicals in vivo,” *Journal of inorganic biochemistry*, vol. 102, 5-6, pp. 1329–1333, 2008, doi:
10.1016/j.jinorgbio.2007.12.017.

ANEXOS

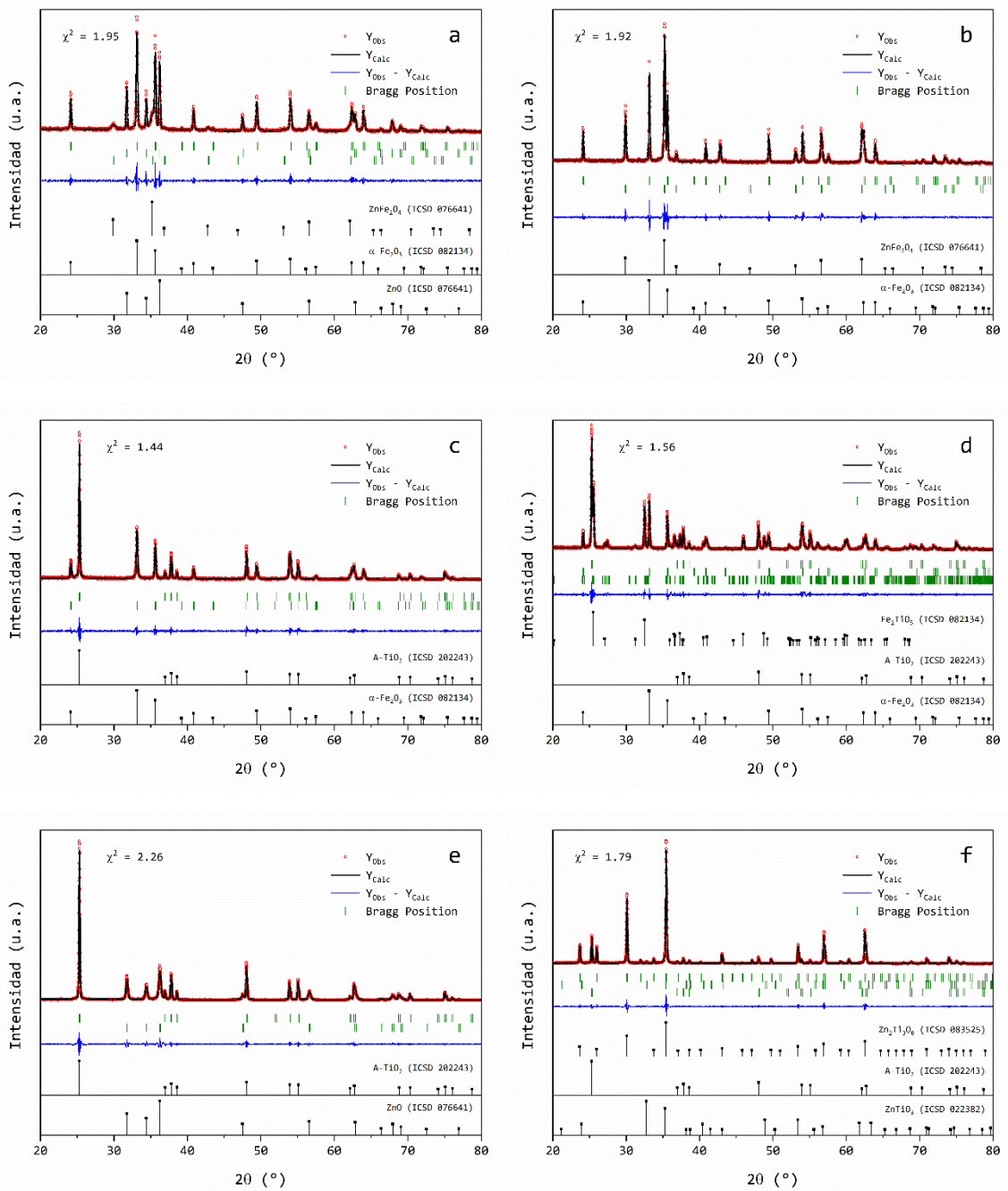
Anexo A - Figuras



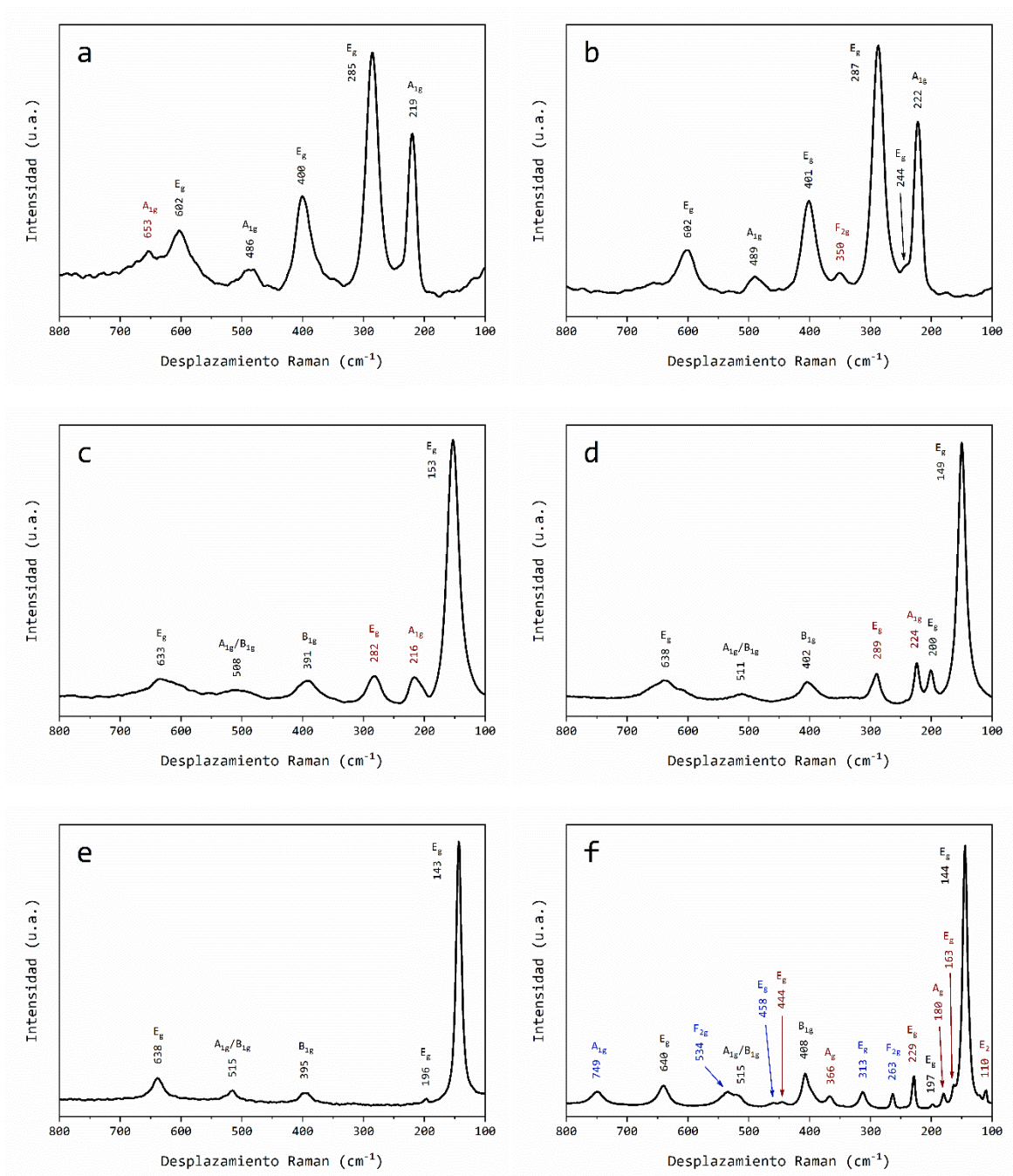
Anexo-Figura 1. Patrón XRD de la fase Anatasa de TiO_2 .



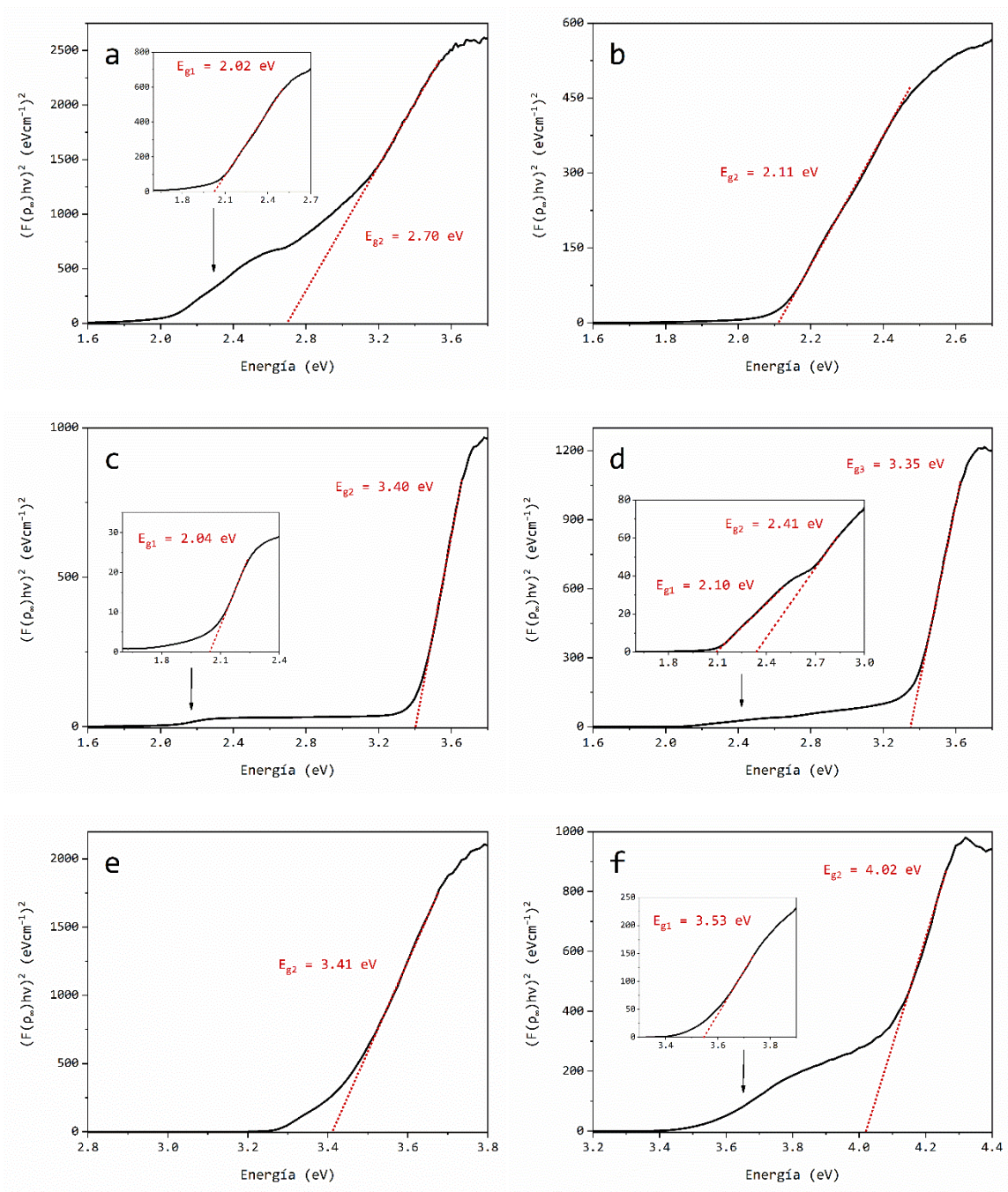
Anexo-Figura 2. Curvas TGA y DTG de ácido cítrico (a), cloruro férrico (b) y nitrato de zinc (c).



Anexo-Figura 3. Identificación de fases a partir del ajuste de perfil de los patrones XRD para las muestras FZ400 (a), FZ800 (b), FT400 (c), FT800 (d), ZT400 (e) y ZT800 (f).



Anexo-Figura 4. Caracterización Raman de las muestras FZ400 (a), FZ800 (b), FT400 (c), FT800 (d), ZT400 (e) y ZT800 (f).



Anexo-Figura 5. Gráficos de Kubelka-Munk para las muestras FZ400 (a), FZ800 (b), FT400 (c), FT800 (d), ZT400 (e) y ZT800 (f).

Anexo B - Tablas

Anexo-Tabla 1. Ajuste de perfil del patrón XRD del sistema FZT400.

Fase	A-TiO ₂	α -Fe ₂ O ₃	ZnO	
Parámetros de celda (Å)	Tetragonal (I41/amd) a, b = 3.7842 c = 9.5114	Romboédrica (R-3c) a, b = 5.0388 c = 13.7722	Hexagonal (P63mc) a, b = 3.2526 c = 5.2100	
%Fase	54.78	39.06	6.16	
V (Å)	136.20	302.82	47.73	
Tamaño de cristalito (Å)	855.21	303.27	432.32	
Microtensiones (%%)	6.0079	7.3517	14.6562	
Factores R	R _p = 33.1	R _{wp} = 17.4	R _{exp} = 13.25	$\chi^2 = 1.73$

Anexo-Tabla 2. Ajuste de perfil del patrón XRD del sistema FZT800.

Fase	A-TiO ₂	R-TiO ₂	α -Fe ₂ O ₃	Fe ₂ TiO ₅	ZnFe ₂ O ₄
Parámetros de celda (Å)	Tetragonal (I41/amd) a, b = 3.7843 c = 9.5133	Tetragonal (P42/mnm) a, b = 4.5922 c = 2.9596	Romboédrica (R-3c) a, b = 5.0464 c = 13.7603	Ortorrónica (Bbmm) a = 9.8034 b = 9.9943 c = 3.7257	Cúbica (Fd-3m) a, b, c = 8.4412
%Fase	35.52	6.96	21.10	15.52	20.90
V (Å)	136.24	62.41	303.47	365.03	601.47
Tamaño de cristalito (Å)	722.02	460.25	825.51	1087.40	823.32
Microtensiones (%%)	5.1666	5.6877	7.0547	6.4297	5.8277
Factores R	R _p = 17.1	R _{wp} = 17.1	R _{exp} = 14.84	$\chi^2 = 1.33$	

Anexo-Tabla 3. Ajuste de perfil del patrón XRD del sistema FZ400.

Fase	α -Fe ₂ O ₃	ZnFe ₂ O ₄	ZnO	
Parámetros de celda (Å)	Romboédrica (R-3c) a, b = 5.0382 c = 13.7701	Cúbica (Fd-3m) a, b, c = 8.4316	Hexagonal (P63mc) a, b = 3.2537 c = 5.2104	
%Fase	55.01	16.03	28.96	
V (Å)	302.711	599.421	47.77	
Tamaño de cristalito (Å)	633.92	148.09	859.62	
Microtensiones (%%)	5.6929	25.9641	6.8828	
Factores R	R _p = 30.1	R _{wp} = 22.2	R _{exp} = 15.89	$\chi^2 = 1.95$

Anexo-Tabla 4. Ajuste de perfil del patrón XRD del sistema FZ800.

Fase	α -Fe ₂ O ₃)	ZnFe ₂ O ₄		
Parámetros de celda (Å)	Romboédrica (R-3c) a, b = 5.0382 c = 13.7534	Cúbica (Fd-3m) a, b, c = 8.4452		
%Fase	49.02	50.98		
V (Å)	302.336	602.316		
Tamaño de cristalito (Å)	1514.28	615.23		
Microtensiones (%%)	2.6054	3.8535		
Factores R	R _p = 27.2	R _{wp} = 19.9	R _{exp} = 14.35	$\chi^2 = 1.99$

Anexo-Tabla 5. Ajuste de perfil del patrón XRD del sistema FT400.

Fase	A-TiO ₂	α -Fe ₂ O ₃		
Parámetros de celda (Å)	Tetragonal (I41/amd) a, b = 3.7847 c = 9.5165	Romboédrica (R-3c) a, b = 5.037 c = 13.7724		
%Fase	51.78	48.22		
V (Å)	136.317	302.615		
Tamaño de cristalito (Å)	1057.21	777.66		
Microtensiones (%%)	3.7268	3.271		
Factores R	R _p = 27.9	R _{wp} = 23.7	R _{exp} = 19.75	$\chi^2 = 1.44$

Anexo-Tabla 6. Ajuste de perfil del patrón XRD del sistema FT800.

Fase	A-TiO ₂	α -Fe ₂ O ₃	Fe ₂ TiO ₅	
Parámetros de celda (Å)	Tetragonal (I41/amd) a, b = 3.7864 c = 9.5165	Romboédrica (R-3c) a, b = 5.0383 c = 13.7547	Monoclínica (C2) a= 22.2491 b=3.7279 c = 9.803 β =116.228	
%Fase	27.7	21.6	50.7	
V (Å)	136.435	302.381	729.383	
Tamaño de cristalito (Å)	958.61	1618.74	1078.13	
Microtensiones (%%)	3.2518	4.3392	2.8499	
Factores R	R _p = 23.3	R _{wp} = 19.9	R _{exp} = 15.91	$\chi^2 = 1.56$

Anexo-Tabla 7. Ajuste de perfil del patrón XRD del sistema ZT400.

Fase	A-TiO ₂	ZnO		
Parámetros de celda (Å)	Tetragonal (I41/amd) a, b = 3.785 c = 9.515	Hexagonal (P63mc) a, b = 3.2504 c = 5.2094		
%Fase	62.68	37.32		
V (Å)	136.311	47.664		
Tamaño de cristalito (Å)	1680.07	1833.12		
Microtensiones (%%)	9.593	13.2857		
Factores R	R _p = 19.8	R _{wp} = 20.7	R _{exp} = 13.77	$\chi^2 = 2.26$

Anexo-Tabla 8. Ajuste de perfil del patrón XRD del sistema ZT800.

Fase	A-TiO ₂	Zn ₂ Ti ₃ O ₈	ZnTiO ₃	
Parámetros de celda (Å)	Tetragonal (I41/amd) a, b = 3.7849 c = 9.5154	Cúbica (P4332) a, b, c = 8.3933	Romboédrica (R-3) a, b = 5.0737 c = 13.9341	
%Fase	11.32	79.06	9.62	
V (Å)	136.314	591.296	310.636	
Tamaño de cristalito (Å)	1901.41	2959.32	323.66	
Microtensiones (%%)	6.4872	8.4919	23.8814	
Factores R	R _p = 16.8	R _{wp} = 17.9	R _{exp} = 13.38	$\chi^2 = 1.79$