

Efecto de la temperatura de tratamiento térmico en las propiedades magnéticas, ópticas y fotocatalíticas de NiFe_2O_4 sintetizada por molienda de alta energía

Effect of heat treatment temperature in the magnetic, optic and photocatalytic properties of NiFe_2O_4 synthesized by high-energy ball milling

M. U. Monrroy-López ^{a,*}, F. Sánchez-De Jesús ^{a,*}, A.M. Bolarín-Miró ^a, A. Martínez-Luévanos ^b
M. Ramírez-Cardona ^a, O. Rosales-González ^a

^a Área Académica de Ciencias de la Tierra y Materiales, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, 42184, Pachuca, Hidalgo, México.

^b Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Autónoma de Coahuila, 25280, Saltillo, Coahuila, México.

Resumen

En este trabajo se presenta el efecto de la temperatura de tratamiento térmico en la estructura y las propiedades, magnéticas, ópticas y fotocatalíticas de ferrita de níquel (NiFe_2O_4) obtenida por molienda mecánica de alta energía. Mediante difracción de rayos X (DRX) y refinamiento Rietveld se confirmó la formación de NiFe_2O_4 y la presencia de Fe_2O_3 a temperaturas inferiores a 1273 K. Por medio de magnetometría de muestra vibrante (MMV) se observó un aumento en la magnetización cuando se incrementa la temperatura de tratamiento, atribuido a la distribución catiónica de los iones magnéticos de Fe^{3+} y Ni^{2+} en la celda unitaria. Empleando reflectancia difusa se determinaron los valores de banda prohibida confirmando que los materiales absorben luz en el espectro visible. Las muestras presentan una buena eficiencia de degradación, en una solución de 5 ppm de azul de metileno, alcanzando valores superiores al 60 %, siendo una buena alternativa como fotocatalizadores empleando el rango de luz visible, y recuperables magnéticamente.

Palabras Clave:

Ferritas, NiFe_2O_4 , Fotocatálisis, Tratamiento térmico, Molienda de alta energía.

Abstract

This work reports the study of the effect of annealing temperature over structure, magnetic, optic and photocatalytic properties of nickel ferrite (NiFe_2O_4) synthesized by high-energy ball milling. X-ray diffraction technique (XRD) and Rietveld refinement confirm the formation of NiFe_2O_4 finding Fe_2O_3 as secondary phase at annealing temperatures below 1273 K. Vibrating sample magnetometry (VSM) reveal an increase in magnetization values as annealing temperature increase, attributed to changes in cation distribution of Fe^{3+} and Ni^{2+} magnetic ions into crystal structure. Bandgap values calculated from diffuse reflectance spectroscopy (DRS) show that all samples absorb light in visible range. Photocatalytic tests, in a 5 ppm methylene blue solution, show degradation efficiencies around 60 % for all samples being NiFe_2O_4 a good alternative for its use as photocatalysts under visible light and its magnetic recovery.

Keywords:

Ferrites, NiFe_2O_4 , Photocatalysis, Heat treatment, High-energy ball milling.

1. Introducción

La necesidad de disponer de agua potable y preservar el medio ambiente, ha propiciado que se desarrollen diversos métodos para la eliminación de contaminantes de los distintos medios acuíferos, particularmente hay un gran número de investigaciones enfocadas en remediar los efluentes que provienen de las industrias textiles, agropecuarias y mineras, que emanan productos como pesticidas, colorantes y metales pesados, entre otros (Nevárez-Martínez et al. 2017).

Se han implementado un número amplio y variado de métodos, para la remediación y tratamiento de dichos efluentes, clasificados genéricamente en químicos y físicos. Dentro de los métodos químicos destacan el uso de la coagulación-floculación y de los procesos biológicos, sin embargo, estos métodos no degradan el

contaminante, sólo los transfieren a otra fase (Mera Benavides and Mera Benavides 2011). Lo anterior motivó el desarrollo de los métodos físicos, los cuales son más eficientes para la degradación y pueden alcanzar una mineralización completa. Uno de los métodos físicos de mayor interés en la actualidad, son los procesos de oxidación avanzada (POA), los cuales han mostrado una elevada eficiencia de degradación de contaminantes orgánicos (Soon and Hameed 2011).

Los POA consisten en el uso de un material semiconductor, que actúa como fotocatalizador, el cual al ser irradiado y en contacto con agua, promueve la generación de radicales hidroxilos y superóxidos, los cuales tienen la capacidad de descomponer los contaminantes orgánicos (Garcés, Mejía, and Santamaría 2004). Actualmente el fotocatalizador más utilizado en procesos industriales es TiO_2 , por su gran estabilidad química en medio

*Autor para la correspondencia: omarosales91@gmail.com

Correio electrónico: mo407168@uaeh.edu.mx (Marcos Ulises Monrroy-López), fsanchez@uaeh.edu.mx (Félix Sánchez-De Jesús), anabolarin@msn.com (Ana María Bolarín-Miró), am115902@uadec.edu.mx (Antonia Martínez-Luévanos), mariusr@uaeh.edu.mx (Márius Ramírez-Cardona), omarosales91@gmail.com (Omar Rosales-González)

acuoso, bajo costo y elevada eficiencia de degradación. Sin embargo, este semiconductor presenta una energía de banda prohibida de 3.2 eV, lo que implica que precise de una fuente de radiación UV para asegurar una elevada eficiencia, ya que, de todo el espectro de la luz solar, sólo el 5% está en el rango UV. Adicionalmente, el TiO₂ no se puede recuperar mediante métodos sencillos, para su reutilización, lo cual limita su uso y ha motivado la búsqueda de otros semiconductores que ofrezcan mejores ventajas (Rodríguez et al. 2005).

En este contexto, en los últimos años numerosos grupos de investigación se han enfocado al estudio de ferritas ferromagnéticas como materiales fotocatalíticos, ya que son semiconductores cuyos valores de banda prohibida les permiten activarse con radiación solar, contando con la ventaja de que se pueden recuperar, después del proceso de fotocatalisis, mediante la aplicación de un campo magnético externo para su reutilización (Ismael 2021). Algunos estudios han demostrado la eficiencia fotocatalítica de diferentes ferritas, tales como la BiFeO₃ (Betancourt-Cantera et al. 2020), la YFeO₃ (Rosales-González et al. 2020) y LaFeO₃ (Ismael Mohammed, 2019) entre otros, los cuales muestran que la presencia de fases secundarias, en algunos casos, incrementa la eficiencia de degradación en medios acuosos. Dentro de las ferritas, las del tipo espinela, (MFe₂O₄, donde M representa a un metal de transición), son especialmente interesantes, ya que son semiconductores con valores de energía de banda prohibida en el rango de 1.6 a 2.5 eV (rango de radiación visible), son económicas, estables químicamente, ferromagnéticas y de acuerdo a estudios previos, pueden ser producidas de manera sencilla mediante molienda de alta energía (García-Muñoz et al. 2020). De entre las ferritas de tipo espinela la NiFe₂O₄ destaca, ya que al ser un material ferromagnético suave con altos valores de magnetización, este se podría recuperar fácilmente con la aplicación de bajos campos magnéticos (Dhiman et al. 2021). La síntesis de NiFe₂O₄ se ha realizado por diversos métodos tales como sol-gel, coprecipitación, autocombustión e hidrotermal, entre otros, demostrando que sus propiedades dependen ampliamente tanto del método de síntesis, así como de las distorsiones estructurales propiciadas por dichos métodos (Pottker et al. 2018). De igual manera se ha demostrado que la temperatura de calcinación (o tratamiento térmico) influye tanto en las propiedades magnéticas, ópticas y la eficiencia de degradación en la NiFe₂O₄ siendo atribuido a incrementos en el tamaño de cristal cuando se aumenta la temperatura de tratamiento.

Con base a lo anteriormente comentado, en este trabajo se presenta un estudio sistemático de la eficiencia de degradación de ferritas del tipo espinela, con fórmula general, NiFe₂O₄, sintetizada mediante molienda de alta energía asistidas con tratamiento térmico a temperatura en el rango de 873 a 1273 K, evaluando el efecto de la temperatura de síntesis sobre la estructura cristalina, comportamiento magnético, la energía de banda prohibida y la eficiencia de degradación de un agente contaminante conocido, en este caso empleando un solución de azul de metileno (AM), por ser uno de los más empleados.

2. Procedimiento experimental

La síntesis de NiFe₂O₄ se llevó a cabo empleando polvos de óxidos metálicos de Fe₂O₃ (Sigma Aldrich, pureza 99%) y NiO (Sigma Aldrich, pureza 99%) como precursores. Estos polvos fueron mezclados en cantidades estequiométricas para obtener NiFe₂O₄ de acuerdo con la ecuación (1):



Un total de 5 g de mezcla de polvos precursores, junto con bolas de 1.27 cm de diámetro fueron introducidos en un vial cilíndrico de acero (50 cm³) a temperatura ambiente y posteriormente se sometieron a molienda durante 5 h usando un molino de alta energía (SPEX modelo 8000D). Los polvos fueron tratados térmicamente durante 2 horas empleando temperaturas en el rango de 873 K a 1273 K con incrementos de 100 K y una rampa de calentamiento de 10 K/min.

La caracterización de la estructura cristalina de los materiales se llevó a cabo por medio de difracción de rayos X (DRX) empleando un difractómetro marca Inel Equinox 2000 con una radiación de Co (λ :1.789 Å) en el rango de 20-70 grados en 2θ . La caracterización magnética de los polvos fue llevada a cabo a temperatura ambiente por medio de magnetometría de muestra vibrante (MMV) en un magnetómetro Microsense EV7 en un rango de campo de $\pm 1.5 \times 10^6$ A/m. Los valores de banda prohibida fueron determinados por medio de espectroscopía de reflectancia difusa (DRS).

La actividad fotocatalítica de los polvos NiFe₂O₄, tratados a diferentes temperaturas, fue evaluada mediante la fotodegradación bajo radiación visible y temperatura ambiente de AM. Las pruebas fotocatalíticas fueron llevadas a cabo en un equipo desarrollado en el laboratorio. El equipo consiste en 4 lámparas full spectrum (10 W, Sansi) como fuente de iluminación en un rango visible de la luz. Las lámparas se encuentran a los costados y en la parte superior del fotoreactor de cuarzo que contiene la solución experimental. La temperatura se mantuvo constante a 25 °C por medio de un sistema de refrigeración usando agua.

Los experimentos fotocatalíticos consistieron en 0.25 g/L de fotocatalizador agregados a 300 mL de una solución conteniendo 5 ppm del agente contaminante. La suspensión fue sometida a dispersión en un baño ultrasónico (Branson 3510), por 20 minutos con la finalidad de desaglomerar las partículas del fotocatalizador. Durante todas las pruebas fotocatalíticas las suspensiones fueron agitadas a 800 rpm empleando un agitador mecánico (IKA RW 20 digital) para mantener las partículas en suspensión a lo largo de los experimentos. Antes de comenzar las pruebas catalíticas las suspensiones se mantuvieron en agitación en oscuridad por 30 min para llegar al equilibrio de adsorción-desorción del agente contaminante sobre la superficie del fotocatalizador heterogéneo. A través de todo el proceso fotocatalítico se tomaron alícuotas de 5 mL periódicamente para su análisis. Se midió la absorbancia de las alícuotas a lo largo del proceso catalítico para determinar la eficiencia de degradación (ED). La eficiencia de degradación fue calculada a partir de la ecuación (2):

$$ED = \frac{C_0 - C}{C_0} * 100 \quad (2)$$

Donde C₀ es la concentración inicial de AM y C es la concentración al tiempo específico *t*.

3. Resultados y discusión

3.1. Difracción de rayos X

En la Figura 1 se presentan los difractogramas de los polvos sintetizados de NiFe₂O₄ y tratados térmicamente a diferentes temperaturas, así como su refinamiento, realizado mediante Rietveld. En todas las muestras se confirma la presencia de los picos característicos de NiFe₂O₄ (*Fd-3m*, COD 96-591-0065), indicando la formación de esta fase en todas las temperaturas usadas. Adicionalmente, se observa la presencia de picos característicos de la fase Fe₂O₃ (*R-3c*, COD 96-210-1168) para las muestras tratadas a temperaturas inferiores a 1273 K lo cual se atribuye a una reacción incompleta debido a que la energía

aportada por el tratamiento térmico no es suficiente para llevar a cabo la reacción completa entre los precursores.

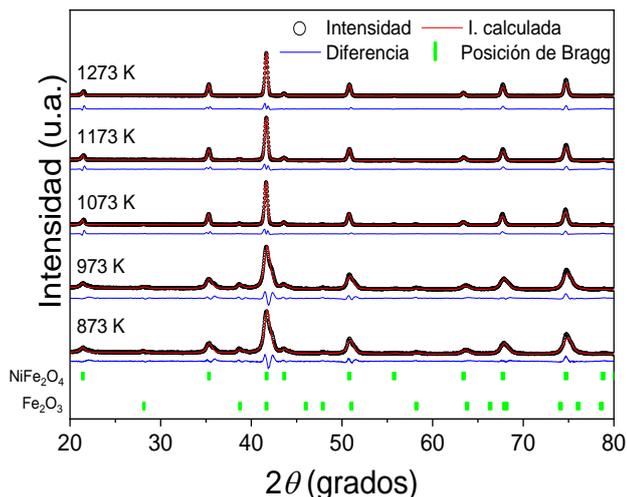


Figura 1: Patrones de DRX de las muestras de NiFe₂O₄ tratadas térmicamente a distintas temperaturas por 2 h.

Los parámetros de red, cuantificación de fases y el tamaño de cristal (D) obtenidos del refinamiento Rietveld, se presentan en la Tabla 1. La cuantificación de fases muestra una disminución en la proporción de Fe₂O₃ cuando se incrementa la temperatura de tratamiento, coincidiendo con la disminución en la intensidad del pico principal de dicha fase, ubicado en ~38.04° en 2θ, lo cual indica que cuanto más energía es proporcionada el precursor completa su reacción obteniendo NiFe₂O₄ sin la presencia de fases secundarias cuando se trata térmicamente a 1273 K.

Tabla 1: Cuantificación de fases (%), parámetros de red y tamaño de cristal (D) de los polvos de NiFe₂O₄ tratadas térmicamente a distintas temperaturas por 2 h.

T (K)	Fase, % contenido	Parámetros de red (Å)			D (nm)
		a	b	c	
873	NiFe ₂ O ₄ , 88.173	8.323±0.001	b=a	c=a	21.1377±0.2973
	Fe ₂ O ₃ , 11.826±0.842	5.009±0.003	b=a	13.744±0.011	23.2429±1.2212
973	NiFe ₂ O ₄ , 91.555	8.325±0.001	b=a	c=a	21.0701±0.2132
	Fe ₂ O ₃ , 12.046±1.027	5.006±0.004	b=a	13.745±0.012	28.2695±6.2065
1073	NiFe ₂ O ₄ , 96.451	8.347±0.001	b=a	c=a	91.8289±1.2974
	Fe ₂ O ₃ , 3.548±0.194	5.0437±0.001	b=a	13.747±0.005	67.3182±7.5805
1173	NiFe ₂ O ₄ , 97.956	8.3426±0.001	b=a	c=a	97.8537±2.3556
	Fe ₂ O ₃ , 2.043±0.130	5.0429±0.001	b=a	13.7441±0.007	86.3946±6.7114
1273	NiFe ₂ O ₄ , 100	8.3427±0.001	b=a	c=a	151.7765±5.0681

En la tabla 1, se observa un incremento en los parámetros de red y en el tamaño de cristal de la NiFe₂O₄ cuando se incrementa la temperatura de tratamiento térmico, lo cual es lógico, pues se tratan de procesos difusivos activados térmicamente. Los parámetros de red calculados coinciden con los reportados en la

literatura para la NiFe₂O₄ obtenida por distintos métodos de síntesis (Majid et al. 2021). Las ferritas tipo espinela tienen una fórmula general MFe₂O₄ donde M representa un catión metálico divalente (Cu²⁺, Ni²⁺ o Mg²⁺). Se pueden determinar tres tipos de estructura tipo espinela, las cuales dependen de la posición que ocupe el catión divalente M; (i) espinela normal: donde todos los cationes de M se ubican en posiciones tetraédricas, (ii) espinela inversa: donde todos los cationes de M se ubican en posiciones octaédricas y (iii) espinela mixta, donde M ocupa parcialmente tanto posiciones tetraédricas como octaédricas (Granone et al. 2019). Se ha demostrado que las propiedades magnéticas, eléctricas, ópticas y catalíticas están fuertemente influenciadas por la distribución catiónica (Pottker et al. 2018). La distribución catiónica depende de factores como la preferencia de los cationes por una determinada coordinación, proceso de síntesis y tratamiento térmico (Vara Prasad, Ramesh, and Srinivas 2018). En el caso de la NiFe₂O₄, los cationes de Ni²⁺ tienen preferencia para ocupar sitios tetraédricos produciendo generalmente una espinela inversa. Sin embargo, como se ha mencionado anteriormente, las condiciones y método de síntesis pueden influenciar la distribución de estos cationes.

Por lo cual la fase identificada NiFe₂O₄ contiene una distribución catiónica en función de la temperatura que puede modificar sus propiedades magnéticas, ópticas y fotocatalíticas. De igual manera se puede atribuir la distribución catiónica a la presencia de Fe₂O₃ sin reaccionar, por lo cual al formarse la NiFe₂O₄ se tiene una deficiencia de cationes de Fe³⁺ originando que el Ni²⁺ pueda distribuirse en ambos sitios. En el mismo sentido la distribución catiónica modifica los parámetros de red en estos materiales, ya que el radio iónico del catión depende en gran medida de la coordinación con la que se encuentre trabajando (Shannon 1976). Por lo tanto, el cambio en los parámetros de red puede ser atribuido a la distribución catiónica donde el Fe²⁺ (r=0.63 Å) en posiciones tetraédricas posee un radio iónico mayor que el Ni²⁺ (r=0.55 Å) en la misma posición (Shannon 1976). El crecimiento del tamaño de cristal calculado para las muestras de NiFe₂O₄ es consecuencia del incremento de la temperatura lo cual promueve el crecimiento de cristal, así como el grado de cristalinidad, debido a la mayor cantidad de energía aportada facilitando la difusión de los cationes (Pottker et al. 2018).

3.2. Caracterización magnética

La Figura 2, presenta los ciclos de histéresis magnética, obtenidos a temperatura ambiente, de los polvos de NiFe₂O₄ tratados térmicamente a distintas temperaturas.

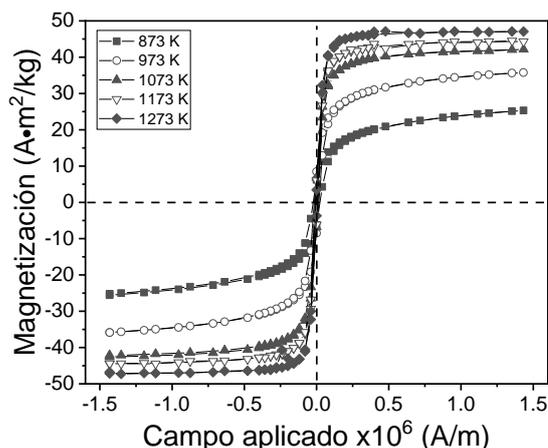


Figura 2: Ciclos de histéresis magnética de las muestras de NiFe₂O₄ tratadas térmicamente a distintas temperaturas por 2 h.

Se puede observar un incremento general en los valores de magnetización cuando se incrementa la temperatura de tratamiento. El incremento en estos valores se atribuye al incremento de la inversión en la estructura de NiFe₂O₄, donde los cationes de Fe³⁺ se pueden ubicar en posiciones tetraédricas u octaédricas, mientras que el Ni²⁺ tiene preferencia a localizarse en posiciones octaédricas. Cuando se incrementa el grado de inversión, pasando los cationes de Fe³⁺ a ocupar principalmente posiciones tetraédricas la suma de los momentos magnéticos de Fe (5.53 μ_B) con los momentos magnéticos del Ni (2.38 μ_B) resulta en un incremento en los valores de magnetización. En el caso particular de las muestras de NiFe₂O₄ obtenidas en el presente trabajo, el incremento en los valores de M_s se asocia a que el incremento en la temperatura proporciona energía suficiente para que los cationes de Ni²⁺ se acomoden en posiciones octaédricas, y de manera adicional, los cationes del Fe₂O₃ sin reaccionar, se introduzcan en la estructura de la NiFe₂O₄, aportando los momentos magnéticos del Fe³⁺ en la estructura. Las propiedades magnéticas de magnetización de saturación (M_s), magnetización remanente (M_r) y campo coercitivo (H_c) de los polvos de NiFe₂O₄ tratados térmicamente a distintas temperaturas, se resumen en la Tabla 2, los cuales confirman lo comentado anteriormente.

Tabla 2: Magnetización de saturación (M_s), magnetización de remanente (M_r) y campo coercitivo (H_c) de las muestras de NiFe₂O₄ tratadas térmicamente a distintas temperaturas por 2 h.

T	M _s (A·m ² /kg)	M _r (A·m ² /kg)	H _c x10 ³ (A/m)
873	27.57	6.27	22.95
973	38.85	8.5	15.34
1073	42.60	6.85	8.69
1173	44.46	6.15	7.11
1273	47.14	3.69	15.80

3.3. Determinación de la banda prohibida

La técnica de espectrofotometría de reflectancia difusa se empleó para determinar, de manera indirecta, la absorbancia (α) por medio de la aplicación de la función de Kubelka-Munk (FKM), la cual puede ser obtenida por medio de la ecuación (3), donde R₀₀ es la reflectancia experimental en función del patrón de referencia usado para el análisis (Kisch 2013). La Figura 3 presenta la gráfica de la función modificada de Kubelka-Munk como una función de la energía de la luz aplicada, donde los valores de banda prohibida de los polvos cerámicos se determinan de manera simple por medio de la extrapolación de la parte lineal en dichas gráficas. La función de Kubelka-Munk modificada es presentada en la ecuación (4), donde hv es la energía del fotón y es obtenida a partir del cálculo 1243/λ y n depende del tipo de conducción que presenta la muestra y puede adquirir valores de 1 o 2 para un semiconductor de banda directa e indirecta respectivamente y la constante k es igual a 1 (Silva et al. 2020; Chandrika et al. 2019).

$$FKM = \alpha = \frac{(1-R_{00})}{2R_{00}} \tag{3}$$

$$(\alpha hv) = k(hv - E_g)^{n/2} \tag{4}$$

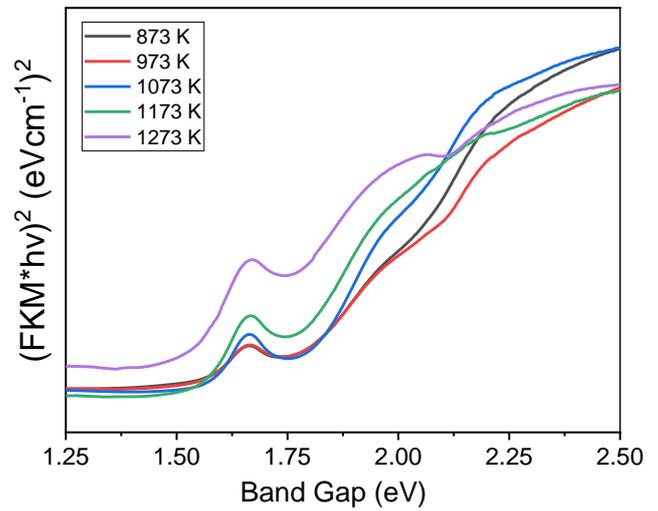


Figura 3: Función modificada de Kubelka-Munk de polvos de NiFe₂O₄ tratados térmicamente a distintas temperaturas por 2 h.

Los valores de banda prohibida (E_g), obtenidos de la extrapolación del cambio de pendiente en las gráficas Tauc, se muestran en la Tabla 3.

Tabla 3: Valores de banda prohibida de las muestras (E_g) de NiFe₂O₄ tratadas térmicamente a distintas temperaturas por 2 h.

Temperatura de tratamiento (K)	E _g (eV)
873	1.67
973	1.67
1073	1.71
1173	1.65
1273	1.53

Se aprecian ligeros cambios en los valores de E_g al incrementar la temperatura de tratamiento, determinando una disminución en las muestras tratadas a 1173 K y 1273 K. Los valores de banda prohibida en diversos materiales, de manera general, se relacionan con la distorsión en la estructura, tamaño de cristal y tamaño de partícula. Pottker y colaboradores (Pottker et al. 2018) reportan un incremento en los valores de E_g cuando se incrementa la temperatura de tratamiento térmico, siendo atribuido a un incremento en el tamaño de cristal y en la distorsión dentro de la estructura. Por el contrario Slimani y colaboradores (Slimani et al. 2019) reportan la síntesis de NiFe₂O₄ por medio del método sol-gel obteniendo NiFe₂O₃ con presencia de Fe₂O₃ remanente, desapareciendo este cuando se calcina a 1173 K, de igual manera reportan una disminución en los valores de banda prohibida en las muestras calcinadas, a pesar de obtener mayores tamaños de cristal en comparación con las no tratadas térmicamente. Para las muestras sintetizadas en este trabajo se observa que, a pesar de tener mayores tamaños de cristal al incrementar la temperatura de tratamiento, los valores de banda prohibida muestran una ligera disminución. Dicha disminución se puede correlacionar a la disminución en el contenido de Fe₂O₃ como se pudo determinar por el refinamiento Rietveld, indicando que los valores de banda prohibida se relacionan más con la presencia de fases secundarias. Cabe resaltar que los valores obtenidos para todas las muestras se encuentran dentro del rango de valores reportados en la literatura 1.35 eV a 1.69eV (Pottker et al. 2018; Slimani et al. 2019; Hirthna et al. 2018).

3.4. Actividad fotocatalítica

La Figura 4 (a) presenta la eficiencia de degradación de AM bajo luz visible en función del tiempo cuando se usan catalizadores de NiFe_2O_4 tratados térmicamente a distintas temperaturas por 2 h. Se puede observar una disminución de la eficiencia de degradación cuando se incrementa la temperatura de tratamiento de los polvos de NiFe_2O_4 . De manera adicional los valores de la constante de velocidad de reacción (k) fueron obtenidos a partir de la pendiente de la recta obtenida del ajuste lineal de las curvas de $\ln(C_0/C)$ contra el tiempo, donde C_0 es la concentración inicial y C es la concentración en el tiempo t como se muestra en la figura 4 (b).

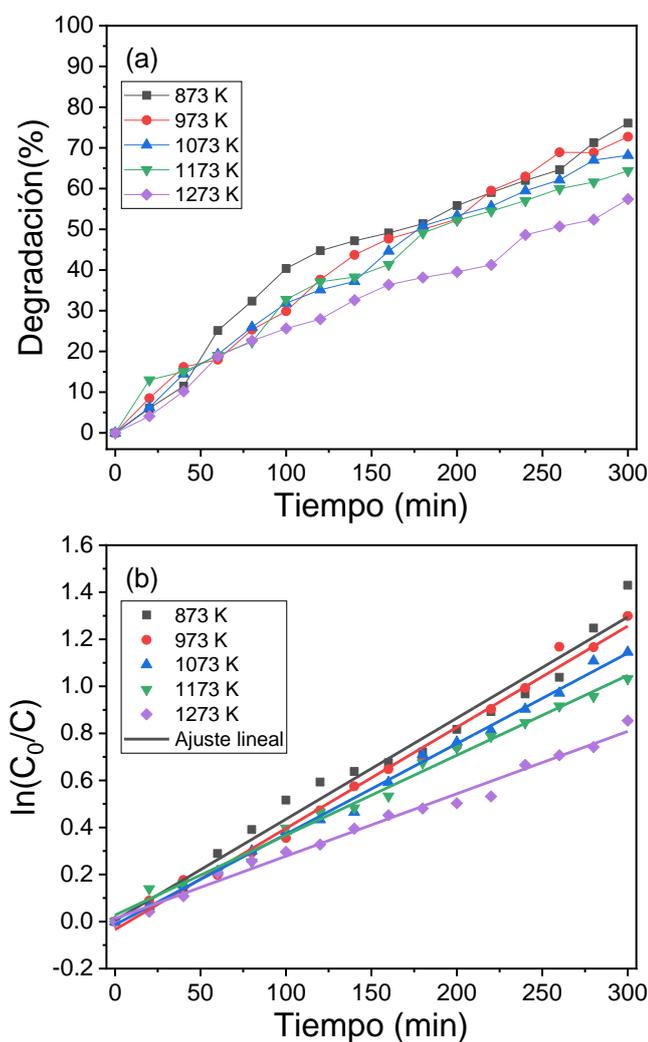


Figura 4: Eficiencia de degradación (%) de AM bajo luz visible empleando polvos de NiFe_2O_4 tratados térmicamente a distintas temperaturas por 2 h.

Los valores obtenidos de eficiencia de degradación, constante de reacción y bondad de ajuste son presentados en la tabla 4.

Tabla 4: Eficiencia de degradación (ED) de una solución de 5 ppm de AM, constante de reacción (k) y bondad de ajuste de NiFe_2O_4 tratadas térmicamente a distintas temperaturas por 2 h.

Temperatura de tratamiento (K)	ED (%)	$k \times 10^{-2}$ (min^{-1})	Bondad de ajuste R
873	76.06	0.43	0.97
973	72.72	0.43	0.98
1073	68.18	0.38	0.99
1173	64.36	0.34	0.99
1273	57.42	0.26	0.98

A partir de la tabla 4 se determina una disminución en los valores de degradación y en la constante de reacción ambos efectos se pueden atribuir principalmente a dos efectos: (I) la disminución de Fe_2O_3 remanente y (II) un incremento en el tamaño de cristal (generalmente asociado de igual manera a un incremento en el tamaño de partícula). Algunos reportes muestran que la interacción entre distintas fases con valores de banda prohibida diferentes entre ellas puede propiciar la degradación de agentes contaminantes contenidos en aguas (Chandrika et al. 2019). Esto sucede principalmente debido a que al interactuar dichas fases disminuye la recombinación de los pares electrón (e^-) hueco (h^+) fotogenerados en los semiconductores cuando absorben luz igual o mayor al valor de su banda prohibida. Silva y colaboradores (Silva et al. 2020) reportan un comportamiento similar donde una mezcla de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{CuFe}_2\text{O}_4$ muestra una mayor eficiencia en la degradación de AM siendo atribuido a la presencia de ambas fases en el mismo material. De igual manera se ha demostrado ampliamente que uno de los principales parámetros que influyen en los procesos catalíticos es el área superficial de los catalizadores, ya que entre mayor sea esta existe una mayor interacción entre el catalizador y el agente contaminante. En este sentido, cuando se incrementa el tamaño de cristal es un indicativo de tamaños de partícula más grandes, y por lo tanto una disminución del área superficial ya que, de manera general, partículas más pequeñas muestran mayores áreas superficiales. Por lo tanto, el incremento en la temperatura de tratamiento y la consecuente reducción en la proporción de Fe_2O_3 , así como el incremento de tamaño de cristal resultan en una reducción general en la eficiencia de degradación.

4. Conclusiones

Se sintetizaron de manera satisfactoria polvos cerámicos de NiFe_2O_4 por medio de molienda mecánica de alta energía asistida por tratamientos térmicos a distintas temperaturas en el rango de 873 K-1273 K. Se determinó que la síntesis completa de NiFe_2O_4 sin fases secundarias se logra a 1273 K, tratamiento por debajo de esta temperatura se tiene Fe_2O_3 de los precursores sin reaccionar. El incremento en la temperatura de tratamiento fomenta una distribución catiónica generando una espinela mixta, lo que se ve reflejado como diferencias en los parámetros de red, así como el crecimiento del tamaño de cristal. Tanto el comportamiento magnético como óptico se ven modificados atribuidos a la distribución de los cationes de Ni^{2+} y Fe^{3+} dentro de la estructura, debido a la temperatura de tratamiento térmico, fomentando que los cationes de Ni ocupen los sitios octaédricos. Los valores de banda prohibida no se ven modificados significativamente por las variaciones de tratamiento térmico, indicando que la NiFe_2O_4 es el principal factor que determina la capacidad de absorber luz en el espectro visible. Las pruebas de degradación de AM muestran que al incrementar la temperatura de tratamiento se disminuye la

cantidad de Fe_2O_3 remanente de los óxidos precursores y se incrementa el tamaño de cristal en la NiFe_2O_4 ambos efectos tienden a reducir la eficiencia de degradación, pero por el contrario incrementan el comportamiento magnético facilitando la posible recuperación del catalizador. Un control apropiado de la cantidad de Fe_2O_3 y NiFe_2O_3 podría permitir un incremento en la eficiencia de degradación, así como facilitar la recuperación del catalizador, sin embargo, dicho estudio y análisis se encuentran fuera del alcance del presente trabajo.

Agradecimientos

Los autores agradecen al CONACYT por proporcionar apoyo a través de la estancia posdoctoral al Dr. Rosales-González a través de la convocatoria “Estancias posdoctorales por México 2021”.

Conflicto de intereses

Los autores declaran que no existen conflictos de intereses.

Referencias

- Betancourt-Cantera, L. G., Fuentes, K. M., Bolarín-Miró A. M., Aldabe-Bilmes S., Cortés-Escobedo C. A., and Sánchez-De Jesús F., (2020). Enhanced Photocatalytic Activity of BiFeO_3 for Water Remediation via the Addition of Ni^{2+} . *Materials Research Bulletin* 132, 111012. DOI: 10.1016/j.materresbull.2020.111012.
- Chandrika, M., Ravindra A. V., (2019). Studies on Structural and Optical Properties of Nano ZnFe_2O_4 and $\text{ZnFe}_2\text{O}_4\text{-TiO}_2$ Composite Synthesized by Co-Precipitation Route. *Materials Chemistry and Physics* 230, 107–13. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2019.03.059.
- Dhiman, P., Rana G., Kumar A., Sharma G., (2021). Nanostructured Magnetic Inverse Spinel Ni–Zn Ferrite as Environmental Friendly Visible Light Driven Photo-Degradation of Levofloxacin. *Chemical Engineering Research and Design* 175, 85–101. DOI: 10.1016/j.cherd.2021.08.028.
- Garcés, L. F., Mejía E. A., Santamaría J. J., (2004). La fotocatalisis como alternativa para el tratamiento de aguas residuales. *Revista Lasallista* 1, 83–92.
- García-Muñoz, P., Fresno F., De la Peña O’Shea V. A., Keller N., (2020). Ferrite Materials for Photoassisted Environmental and Solar Fuels Applications. *Topics in Current Chemistry* 378, 378:6. DOI: 10.1007/s41061-019-0270-3.
- Granone, L. I., Dillert R., Heitjans P., Bahnemann D. W., (2019). Effect of the Degree of Inversion on the Electrical Conductivity of Spinel ZnFe_2O_4 . *ChemistrySelect* 4, 1232–39. DOI:10.1002/slct.201804062.
- Hirthna, S. S., Rajan P. I., Adinaveen T., (2018). Synthesis and Characterization of NiFe_2O_4 Nanoparticles for the Enhancement of Direct Sunlight Photocatalytic Degradation of Methyl Orange. *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism* 31, 3315–22. DOI:10.1007/s10948-018-4601-3.
- Ismael, M., (2021). Ferrites as Solar Photocatalytic Materials and Their Activities in Solar Energy Conversion and Environmental Protection: A Review. *Solar Energy Materials and Solar Cells* 219, 110786. DOI:10.1016/j.solmat.2020.110786.
- Kisch, H., (2013). Semiconductor Photocatalysis - Mechanistic and Synthetic Aspects. *Angewandte Chemie-International Edition* 52, 812–47. DOI:10.1002/anie.201201200.
- Majid, F., Rauf J., Ata S., Bibi I., Malik A., Ibrahim S. M., Ali A., (2021). Synthesis and Characterization of NiFe_2O_4 Ferrite: Sol–Gel and Hydrothermal Synthesis Routes Effect on Magnetic, Structural and Dielectric Characteristics. *Materials Chemistry and Physics* 258, 123888. DOI:10.1016/j.matchemphys.2020.123888.
- Mera Benavides, D. A., Mera Benavides A.C., (2011). Tratamiento Fotocatalítico de Aguas Residuales Generadas En Laboratorios Con Presencia Del Indicador Verde de Bromocresol. *Revista Lasallista de Investigacion* 8, 28–41.
- Nevárez-Martínez, M. C., Espinoza-Montero P. J., Quiroz-Chávez F. J., Ohtani B., (2017). Fotocatálisis: Inicio, Actualidad y Perspectivas a Través Del TiO_2 . *Avances En Química. Avances En Química* 12, 45–59.
- Pottker, W. E., Ono R., Cobos M.A., Hernando A., (2018). Influence of Order-Disorder Effects on the Magnetic and Optical Properties of NiFe_2O_4 Nanoparticles. *Ceramics International* 44, 17290–97. DOI: 10.1016/j.ceramint.2018.06.190.
- Rodríguez, J., Candal R. J., Estrada W., Blesa M. A., (2005). El Fotocatalizador: Síntesis, Propiedades y Limitaciones. *Tecnologías Solares Para La Desinfección y Descontaminación Del Agua*, 139–145. <https://www.psa.es/webesp/projects/solarsafewater/curso.php>.
- Rosales-González, O., Sánchez-De Jesús F., Camacho-González M.A., Cortés-Escobedo C.A., Bolarín-Miró A.M., (2020). Synthesis of Magnetically Removable Photocatalyst Based on Bismuth Doped YFeO_3 . *Materials Science and Engineering: B* 261, 114773. DOI:10.1016/j.mseb.2020.114773.
- Shannon, R. D., (1976). Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides. *Acta Crystallographica A* 32, 751–67. DOI: 10.1023/A:1018927109487
- Silva, E., Ouriques-Brasileiro I. L., Stumpf-Madeira V., (2020). Reusable $\text{CuFe}_2\text{O}_4\text{-Fe}_2\text{O}_3$ Catalyst Synthesis and Application for the Heterogeneous Photo-Fenton Degradation of Methylene Blue in Visible Light. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 8, 104132. DOI:10.1016/j.jece.2020.104132.
- Slimani, Y., Almessiere M. A., Güner S., Tashkandi N. A., Baykal A., Sarac M. F., Nawaz M., Ercan I., (2019). Calcination Effect on the Magneto-Optical Properties of Vanadium Substituted NiFe_2O_4 Nanoferrites. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 30. 0123456789. DOI: 10.1007/s10854-019-01243-x.
- Soon, Ai Ni, Hameed B. H., (2011). Heterogeneous Catalytic Treatment of Synthetic Dyes in Aqueous Media Using Fenton and Photo-Assisted Fenton Process. *Desalination* 269, 1–16. DOI:10.1016/j.desal.2010.11.002.
- Vara Prasad, B. B., Ramesh K. V., Srinivas A., (2018). Structural and Magnetic Properties of Nanocrystalline Nickel Ferrite (NiFe_2O_4) Synthesized in Sol-Gel and Combustion Routes. *Solid State Sciences* 86, 86–97. DOI:10.1016/j.solidstatedsciences.2018.10.008.