



Universidad Autónoma de Querétaro
Facultad de Ingeniería
Maestría en Ciencias (Nanotecnología)

Películas delgadas de Co_3O_4 depositadas por recubrimiento por inmersión para su aplicación en la degradación de contaminantes orgánicos.

TESIS

Que como parte de los requisitos para obtener el Grado de

Maestro en Ciencias (Nanotecnología)

Presenta:

Ing. Haalf Irving Barragan Mendez

Dirigido por:

Dr. Arturo Méndez López

Dr. Arturo Méndez López

Presidente

Dra. Sandra Virginia Rivas Gándara

Secretario

Dr. Juan Fernando García Trejo

Vocal

Dra. Yuliana de Jesús Acosta Silva

Suplente

Dr. Humberto Aguirre Becerra

Suplente

Centro Universitario, Querétaro, Qro.

Fecha de Aprobación por el consejo (Mes /Año)

México

La presente obra está bajo la licencia:
<https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/deed.es>



CC BY-NC-ND 4.0 DEED

Atribución-NoComercial-SinDerivadas 4.0 Internacional

Usted es libre de:

Compartir — copiar y redistribuir el material en cualquier medio o formato

La licenciante no puede revocar estas libertades en tanto usted siga los términos de la licencia

Bajo los siguientes términos:



Atribución — Usted debe dar [crédito de manera adecuada](#), brindar un enlace a la licencia, e [indicar si se han realizado cambios](#). Puede hacerlo en cualquier forma razonable, pero no de forma tal que sugiera que usted o su uso tienen el apoyo de la licenciante.



NoComercial — Usted no puede hacer uso del material con [propósitos comerciales](#).



SinDerivadas — Si [remezcla, transforma o crea a partir](#) del material, no podrá distribuir el material modificado.

No hay restricciones adicionales — No puede aplicar términos legales ni [medidas tecnológicas](#) que restrinjan legalmente a otras a hacer cualquier uso permitido por la licencia.

Avisos:

No tiene que cumplir con la licencia para elementos del material en el dominio público o cuando su uso esté permitido por una [excepción o limitación](#) aplicable.

No se dan garantías. La licencia podría no darle todos los permisos que necesita para el uso que tenga previsto. Por ejemplo, otros derechos como [publicidad, privacidad, o derechos morales](#) pueden limitar la forma en que utilice el material.

*A Lucero y a Fernando, por darme la vida y los valores para alcanzar mis sueños.
A Laura, por caminar a mi lado y ser mi apoyo incondicional en cada paso de este
camino.*

“Es importante adquirir el conocimiento de diferentes pensamientos, opiniones y puntos de vista. Si lo haces desde uno solo, te vuelves rígido y tedioso. Si entiendes al resto, serás alguien completo.”

— Iroh, Avatar: La leyenda de Aang(2005)

Agradecimientos

Expreso mi más profundo agradecimiento a la SECIHTI por el apoyo otorgado a través de la beca de estudios de posgrado, la cual fue fundamental para la realización de este proyecto. Asimismo, agradezco a la Universidad Autónoma de Querétaro por la beca institucional brindada, que contribuyó a mi formación académica.

De manera especial, extendo mi sincero reconocimiento al Dr. Arturo Méndez López por su valiosa dirección, orientación y acompañamiento a lo largo de este trabajo, así como por compartir su conocimiento y experiencia. También al equipo del Laboratorio de Nanotecnología y Fotocatálisis por su apoyo, colaboración y ambiente de trabajo, que fueron esenciales para el desarrollo de esta investigación.

Finalmente agradezco a mis padres Fernando Barragan Arauz y Lucero Méndez García por ser mi mayor ejemplo de responsabilidad y perseverancia. Por ser el sustento de mi educación; este logro es tan suyo como mío. Y a Laura, por su apoyo incondicional y por caminar a mi lado durante este reto. Gracias por tu fe inquebrantable, por tu comprensión y por ser la alegría que aligeró cada noche de desvelo. Sin ustedes, este sueño no habría sido posible.

Contenido

Índice de figuras	7
Índice de cuadros	9
Resumen	10
Abstract	11
1 Introducción.....	12
2 Antecedentes.....	13
3 Fundamentación Teórica	15
3.1 Azul de Metileno.....	15
3.2 Tetraóxido de Tricobalto (Co_3O_4).....	16
3.3 Fotodegradación.....	18
3.4 Fotocatálisis con Co_3O_4	18
3.5 Método Sol-Gel.....	20
3.6 Recubrimiento por Inmersión	23
4 Hipótesis.....	24
5 Objetivos	24
5.1 Objetivo General	24
5.2 Objetivos Específicos	24
6 Metodología	25
6.1 Caracterizaciones	26
6.1.2 Difracción de rayos X (DRX)	26
6.1.3 Espectroscopía de ultravioleta-visible (UV-vis).....	29
6.1.4 Espectroscopía Raman	31
6.1.5 Microscopía electrónica de barrido (SEM).....	33
7. Resultados y Discusión	34
7.1 Equipo y Parámetros	34
7.2 Difracción de rayos X (DRX).	34
7.3 Espectroscopía ultravioleta-visible (UV-vis).....	36
7.4 Raman (vibracional)	39
7.5 Análisis morfológico (SEM).....	40
7.6 Evaluación Fotocatalítica.....	41

8. Conclusiones.....	43
9. Referencias.....	45

Indice de figuras

▪ Figura 1.	Estructura del azul de metileno.....	12
▪ Figura 2.	Celda unidad de Co_3O_4 obtenida en Vesta.....	13
▪ Figura 3.	Proceso de fotodegradación del AM.....	16
▪ Figura 4.	Diagrama del método sol-gel.....	18
▪ Figura 5.	Diagrama del método de dip-coating.....	20
▪ Figura 6.	Diagrama de la síntesis sol-gel de la solución de Co_3O_4	22
▪ Figura 7.	Diagrama del proceso de recubrimiento por inmersión.....	22
▪ Figura 8.	Películas de Co_3O_4 obtenidas a 450, 500 y 550°C.....	22
▪ Figura 9.	Representación gráfica de la ley de Bragg.....	24
▪ Figura 10.	Principio básico de la espectroscopia Raman.....	28
▪ Figura 11.	Patrones de DRX y características estructurales.....	32
▪ Figura 12.	Espectros UV-Vis, reflectancia y gráficas de Tauc.....	34
▪ Figura 13.	Espectro Raman de las películas calcinadas.....	37
▪ Figura 14.	Imágenes SEM de películas delgadas de Co_3O_4	38

▪ Figura 15. Decoloración de AM y cinética de degradación	38
--	----

Índice de cuadros

- **Tabla 1.** Parámetros calculados DRX (a y volumen de celda) 3

Resumen

La contaminación del agua por compuestos orgánicos persistentes, especialmente colorantes sintéticos como el azul de metileno provenientes de la industria textil, representa un grave riesgo ambiental y de salud pública. En esta tesis se desarrollan y caracterizan películas delgadas (PD) de óxido de cobalto (Co_3O_4) como fotocatalizadores eficientes para la degradación de estos contaminantes. Las películas se obtuvieron por sol-gel, se depositaron sobre vidrio mediante recubrimiento por inmersión (dip-coating), aplicando un total de 20 ciclos de deposición. Posteriormente, las muestras fueron sometidas a tratamientos térmicos de calcinación a 450, 500 y 550 °C con el fin de analizar cómo la temperatura modifica sus propiedades fisicoquímicas.

La caracterización estructural mediante Difracción de Rayos X (DRX) permitió identificar la fase espinela cúbica del Co_3O_4 , evidenciando un aumento en el tamaño de cristalito y la cristalinidad conforme se incrementó la temperatura de calcinación. La espectroscopía Raman corroboró la pureza de la fase al mostrar los modos vibracionales característicos de la estructura espinela. Por su parte, los análisis de espectroscopía UV-Vis revelaron que las películas poseen propiedades semiconductoras adecuadas para la fotocatálisis, con energías de banda prohibida (band gap) de aproximadamente 1.58 eV (transición indirecta) y entre 2.30 y 2.38 eV (transición directa), permitiendo una absorción eficiente en el espectro visible. Finalmente, se evaluó la actividad fotocatalítica mediante la degradación de azul de metileno (AM) bajo irradiación de luz visible, obteniéndose una eficiencia de remoción del 79.4% con la película calcinada a 500°C. Los resultados demuestran que las películas de Co_3O_4 sintetizadas son materiales prometedores, estables y de bajo costo para aplicaciones de remediación ambiental.

Palabras clave: Óxido de cobalto, películas delgadas, sol-gel, fotocatálisis, azul de metileno.

Abstract

Water contamination by persistent organic compounds, particularly synthetic dyes like methylene blue from the textile industry, poses a significant environmental and public health risk. This thesis focuses on the development and characterization of cobalt oxide (Co_3O_4) thin films as efficient photocatalysts for the degradation of these pollutants. The films were synthesized via the sol-gel method and deposited onto glass substrates using the dip-coating technique, applying a total of 20 deposition cycles. Subsequently, the samples underwent calcination thermal treatments at 450, 500, and 550 °C to evaluate the effect of temperature on their physicochemical properties.

Structural characterization using X-Ray Diffraction (XRD) confirmed the formation of the cubic spinel phase of Co_3O_4 , evidencing an increase in crystallite size and crystallinity as the calcination temperature increased. Raman spectroscopy corroborated the phase purity by showing the vibrational modes characteristic of the spinel structure. Furthermore, UV-Vis spectroscopy analyses revealed that the films possess suitable semiconductor properties for photocatalysis, with band gap energies of approximately 1.58 eV (indirect transition) and between 2.30 and 2.38 eV (direct transition), allowing efficient absorption in the visible spectrum. Finally, photocatalytic activity was evaluated through the degradation of methylene blue under visible light irradiation, achieving a removal efficiency of 79.4% with the film calcined at 500°C. The results demonstrate that the synthesized Co_3O_4 films are promising, stable, and low-cost materials for environmental remediation applications.

Keywords: Cobalt oxide, thin films, sol-gel, photocatalysis, methylene blue

1 Introducción

El agua contaminada por compuestos orgánicos constituye un problema ambiental relevante a causa de sus repercusiones en la salud humana y ambiental. Sustancias como colorantes sintéticos, pesticidas y productos farmacéuticos presentan estabilidad química y resistencia a la biodegradación, lo que dificulta su remoción mediante los métodos físico-químico y biológico de tratamiento de aguas residuales, filtración, coagulación o procesos biológicos [1-3]. AM es un colorante muy utilizado en la industria textil, es tóxico y cancerígeno lo que genera efectos adversos en la salud pública y posibles daños al ecosistema [4,5].

Ante tales limitaciones, los métodos de oxidación avanzada como, la oxidación fotocatalítica, han surgido como alternativas viables para la eliminación eficiente de contaminantes orgánicos mediante reacciones fotoinducidas [6,7]. Los óxidos metálicos semiconductores han recibido particular atención por su capacidad oxidante y mineralizar compuestos orgánicos complejos. Entre ellos, el óxido de cobalto (Co_3O_4) destaca por su estructura tipo espinela, estabilidad térmica y química, baja toxicidad y alta absorbancia de luz en el espectro UV-visible, características que lo sitúan como un material fotocatalítico prometedor [8].

La síntesis de películas delgadas de Co_3O_4 mediante técnicas de bajo costo y escalabilidad, como el recubrimiento por inmersión, permite obtener recubrimientos uniformes y controlables, lo cual favorece su potencial aplicación en tecnologías de remediación ambiental [9]. No obstante, persisten retos importantes relacionados con la optimización de sus propiedades ópticas, estructurales y morfológicas, así como con el fortalecimiento de su eficiencia fotocatalítica bajo luz visible. En consecuencia, resulta necesario profundizar en la investigación dirigida al desarrollo y ajuste de los parámetros de síntesis, deposición y tratamiento térmico de este tipo de películas, con el fin de mejorar su desempeño para remover compuestos orgánicos tóxicos en agua [10-13].

En este contexto, el estudio y optimización de películas delgadas de Co_3O_4 representan una aportación relevante hacia el diseño de tecnologías sostenibles, económicas y de alto rendimiento para el tratamiento de efluentes, particularmente en regiones con alta actividad industrial donde los métodos tradicionales no logran una remoción adecuada de contaminantes orgánicos complejos.

2 Antecedentes

Actualmente, los ecosistemas están siendo afectados debido al uso intensivo de recursos y al deterioro ambiental, consecuencia del crecimiento industrial y las crisis ambientales [14]. Uno de los problemas ambientales que más destaca es la contaminación del agua, la cual representa un riesgo considerable debido a que es un recurso básico para la vida diaria [15]. Esta problemática se centra en dos aspectos clave: la escasez de agua potable y la exposición a sustancias químicas y patógenos presentes tanto en el agua contaminada como en la cadena alimentaria [16]. La contaminación hídrica se caracteriza por que hay compuestos nocivos en sistemas acuáticos, originados por procesos tanto naturales como antropogénicos.

La industria textil juega un papel importante en este fenómeno, representando alrededor del 20% de la contaminación hídrica mundial, posicionándose como el segundo mayor contaminante, después del sector petrolero [14]. A diferencia de otros sectores, el ámbito textil muestra un elevado consumo de agua y sustancias químicas, empleando más de 8000 tipos distintos [17]. Las aguas residuales de esta industria suelen contener cantidades significativas de colorantes no fijados y productos auxiliares del teñido [18]. Cada año se producen aproximadamente 800,000 toneladas de tintes, de las cuales entre el 10% y el 15% terminan liberándose al entorno [19].

Los colorantes representan los principales efluentes vertidos por las industrias textil y de impresión en cuerpos acuáticos. Su degradación biológica es lenta debido a su estructura aromática compleja y su resistencia al calor, la luz y diversos agentes

químicos. Por lo tanto, resulta crucial eliminar estos compuestos del agua [20]. Un ejemplo representativo es el AM, ampliamente empleado en el teñido de textiles, papel y cuero. Además, ha sido utilizado como aditivo indirecto en la industria alimentaria. En acuicultura, se aplica para tratar enfermedades en peces y, en campos como la medicina, la microbiología y el diagnóstico, como sensibilizador en procesos fotooxidativos [21]. Dado su amplio uso, el AM es indiscutiblemente un tinte de relevancia. No obstante, se ha reportado que, en determinadas concentraciones, puede ser tóxico para el ser humano debido a su naturaleza recalcitrante y elevada toxicidad, representando así un riesgo potencial tanto para el ambiente como para la salud [22].

Las industrias textiles suelen descargar grandes cantidades de AM en cuerpos de agua naturales, lo que representa un riesgo claro para la salud humana y para otros seres vivos. El AM es considerado tóxico, cancerígeno y no biodegradable, tiene un impacto negativo en el entorno y en la salud de la población [23]. Este colorante presenta una alta solubilidad en agua a temperatura ambiente y es difícil de eliminar mediante técnicas convencionales de tratamiento de aguas residuales [24].

Se han explorado diversos métodos para remover tanto el AM como otros tintes textiles de las aguas industriales, entre ellos: adsorción y biosorción[25], fitorremediación [26], coagulación [27], electrocoagulación [28], extracción líquido-líquido [29], ultrafiltración [30], nanofiltración [31], tratamientos con microondas [32] y biodegradación [33]. No obstante, la elevada estabilidad térmica y lumínica del AM, sumada a su resistencia a la biodegradación, dificulta su descomposición en moléculas inorgánicas más simples mediante métodos tradicionales [24]. Cada una de estas tecnologías presenta ventajas y desventajas respecto a su costo, eficiencia, aplicabilidad e impacto ambiental [34].

Los procesos de oxidación avanzada (POA) surgieron como una alternativa para degradar compuestos orgánicos tóxicos como el AM, mediante la generación de radicales altamente reactivos capaces de oxidar los contaminantes sin producir

subproductos nocivos. En particular, las películas delgadas de Co_3O_4 han demostrado una excelente capacidad para la fotodegradación bajo iluminación visible [35]. Es relevante destacar que este catalizador a base de cobalto presenta su máxima eficiencia en condiciones de pH neutro. Por lo general, el uso de sales de cobalto en solución junto con agentes oxidantes es común en la degradación homogénea de colorantes.

3 Fundamentación Teórica

3.1 Azul de Metileno

El azul de metileno (AM) es un colorante básico de naturaleza heterocíclica aromática, con un peso molecular de $319.85 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$. Se clasifica como un colorante catiónico primario del grupo de las tiazinas y presenta la fórmula molecular $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_3\text{ClS}$, con una longitud de onda máxima de absorción (λ_{max}) en 663 nm [36]. Este compuesto es altamente soluble en agua, lo que permite la formación de disoluciones estables a temperatura ambiente.

Sin embargo, el AM presenta serias limitaciones desde el punto de vista ambiental y sanitario, ya que es considerado cancerígeno y no biodegradable, debido a la elevada estabilidad del anillo aromático presente en su estructura [23]. Los riesgos asociados a la exposición o contacto con este compuesto abarcan una amplia gama de efectos adversos en la salud humana, que incluyen complicaciones gastrointestinales, alteraciones en el sistema respiratorio, afectaciones del sistema nervioso central, trastornos cardiovasculares, problemas genitourinarios y reacciones dermatológicas [37].

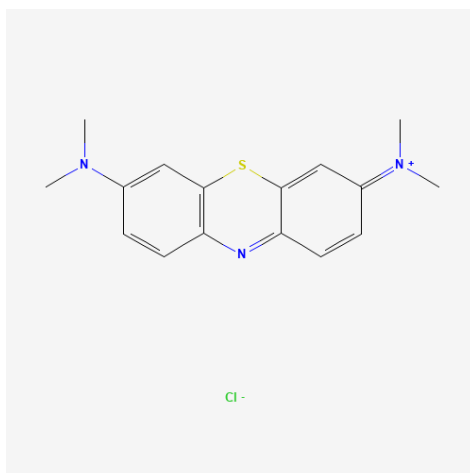


Figura 1. Estructura del azul de metileno

3.2 Tetraóxido de Tricobalto (Co_3O_4)

Los óxidos metálicos han sido clave para el avance de numerosos fundamentos científicos y aplicaciones tecnológicas. El tetraóxido de tricobalto (Co_3O_4), un semiconductor magnético tipo p, ha demostrado una gran versatilidad en aplicaciones como la catálisis, el almacenamiento y conversión de energía, así como en diversos tipos de sensores. El desempeño del Co_3O_4 en estos campos está estrechamente relacionado con sus propiedades electrónicas, magnéticas, ópticas y catalíticas intrínsecas, las cuales dependen en gran medida de su estructura cristalina y de sus características superficiales. Su estructura cristalina corresponde a una espinela normal, basada en un empaquetamiento cúbico compacto de iones óxido, donde los iones Co(II) se ubican en sitios tetraédricos y los Co(III) en sitios octaédricos. Por otro lado, las propiedades de la superficie, donde tienen lugar muchos procesos físicos y químicos, están determinadas por factores como el tamaño, la forma y la morfología, los cuales pueden modificarse mediante el ajuste en la disposición y coordinación atómica [38].

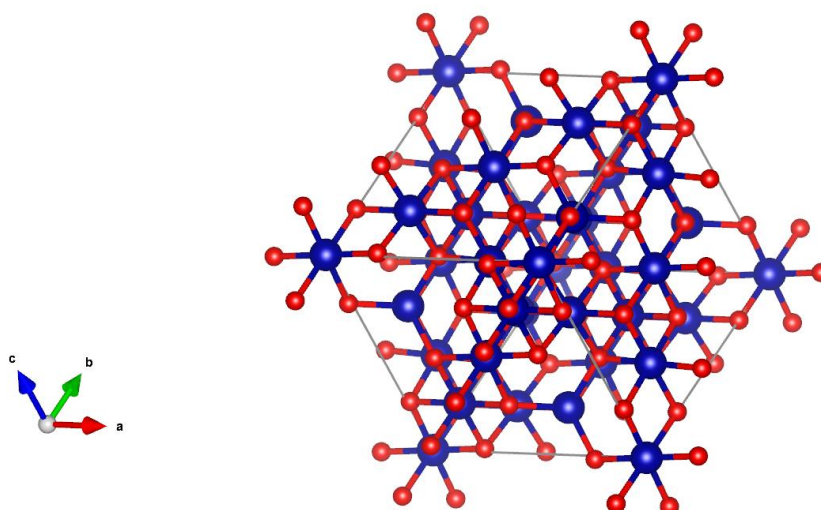


Figura 2. Celda unidad de Co_3O_4 obtenida en Vesta a partir de la entrada 9005900 de crystallography.net

El óxido de cobalto (Co_3O_4), especialmente cuando se presenta en forma de películas delgadas, posee propiedades fotocatalíticas destacables [26, 27] Gracias a su estructura tipo espinela, este material exhibe una notable estabilidad tanto térmica como química, además de contar con una banda prohibida relativamente estrecha que le permite absorber eficazmente la luz en el rango ultravioleta [28, 29]. Cuando se depositan utilizando la técnica de recubrimiento por inmersión, estas películas pueden ser fabricadas de manera económica y con buen control sobre sus características, lo que favorece su uso a gran escala en aplicaciones ambientales y disminuye el consumo energético respecto a otros métodos de producción. En el panorama actual, resulta prioritario implementar tecnologías sostenibles y accesibles para el tratamiento de aguas residuales, y el Co_3O_4 se perfila como una opción prometedora debido a su bajo costo y su capacidad de absorber luz visible. Además, esta alternativa podría representar una solución eficiente para la descontaminación de cuerpos de agua en zonas con alta actividad industrial, donde los tratamientos tradicionales no logran eliminar compuestos orgánicos complejos de forma efectiva [9].

3.3 Fotodegradación

La fotodegradación se define como la descomposición fotoinducida de macromoléculas en especies químicas de menor masa molar, no tóxicas y de mayor estabilidad ambiental, a través de la acción del espectro solar completo. Este proceso corresponde a una reacción fotocatalítica dependiente de radiación, en la cual los contaminantes orgánicos son oxidados y/o reducidos mediante secuencias de reacciones redox altamente eficientes [43].

El fenómeno se inicia con la absorción de fotones cuya energía se encuentra en las regiones espectrales UV, visible o infrarroja. La fotodegradación constituye una estrategia sostenible desde el punto de vista energético, ya que convierte directamente la radiación electromagnética en energía química aprovechable para la degradación y eliminación de compuestos orgánicos recalcitrantes [44].

En comparación con métodos convencionales de tratamiento, esta tecnología presenta ventajas sustanciales: mineralización completa de los contaminantes, simplicidad operacional, ausencia de subproductos tóxicos, bajo costo, condiciones de operación cercanas a la ambiental (presión y temperatura), y reducción de contaminantes hasta concentraciones en el rango de ppm e incluso ppb. Adicionalmente, emplea la radiación solar y visible como fuente energética abundante y económica [45]. En general, el proceso requiere la utilización de fotocatalizadores heterogéneos que cumplan con características críticas: alta estabilidad estructural, inocuidad, bajo costo, reciclabilidad, elevada fotoactividad y amplia disponibilidad [46]. Los semiconductores, especialmente los óxidos metálicos, resultan óptimos debido a la adecuación de sus anchos de banda prohibida, lo que permite una eficiente captación de energía fotónica.

3.4 Fotocatálisis con Co_3O_4

La fotocatálisis heterogénea ocurre en la interfase sólido–solución del semiconductor tras la exposición a radiación electromagnética [47]. Cuando la

energía del fotón incidente excede la energía de la banda prohibida (E_g) del material, los electrones (e^-) en la banda de valencia (VB) se excitan hacia la banda de conducción (CB), generando huecos positivos (h^+) en la VB. Estos pares e^-/h^+ fotoinducidos pueden recombinarse, disipando energía y disminuyendo la eficiencia catalítica, o bien migrar a la superficie del semiconductor donde interaccionan con especies adsorbidas. Los huecos (h^+) oxidan moléculas de H_2O o grupos hidroxilo superficiales, formando radicales hidroxilo ($\cdot OH$) con elevado potencial de oxidación (+2.8 V), mientras que los electrones transferidos a la CB son aceptados por moléculas de O_2 disueltas, produciendo radicales superóxido ($O_2^{\cdot -}$). Estas especies reactivas de oxígeno (ROS) desencadenan la rápida oxidación de los contaminantes orgánicos hasta su completa mineralización en CO_2 y H_2O [48].

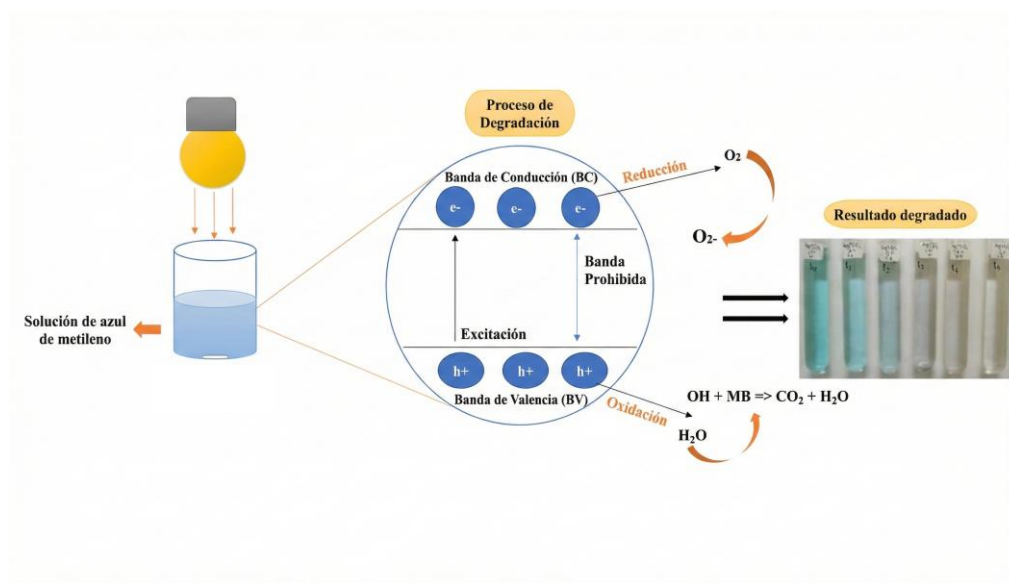


Figura 3. Proceso de fotodegradación del AM [49].

En los últimos años, el tetraóxido de tricobalto (Co_3O_4) ha despertado un interés creciente en la comunidad científica debido a sus propiedades intrínsecas, entre las que destacan su bajo costo, baja toxicidad en concentraciones reducidas ($<5 \text{ mg kg}^{-1}$) y elevada estabilidad química y estructural [50]. Morfológicamente, el Co_3O_4

se presenta como un óxido cristalino de color negro con comportamiento semiconductor, características que lo posicionan como un candidato altamente prometedor para aplicaciones fotocatalíticas, principalmente por su resistencia a la corrosión y su notable capacidad de absorción en la región visible del espectro electromagnético [51].

Desde el punto de vista cristalográfico, el Co_3O_4 se clasifica dentro de la familia de espinelas, cuya estructura se basa en un empaquetamiento cúbico compacto de aniones óxido, con una constante de red cercana a 0.808 nm. En esta configuración, los cationes Co^{2+} se localizan en los sitios tetraédricos (8-A), mientras que los cationes Co^{3+} ocupan los sitios octaédricos (16-B), lo que le confiere propiedades electrónicas y estructurales favorables para los procesos de transferencia de carga asociados a la fotocatalisis [52].

El Co_3O_4 se clasifica como un semiconductor de tipo p con un ancho de banda variable en el rango de 1.29–5 eV, lo que le permite responder tanto a la irradiación en la región visible como a la ultravioleta (UV) [53]. Diversos estudios han documentado su aplicación en procesos de fotocatalisis [42-44], evidenciando un desempeño destacado atribuido a la coexistencia de múltiples estados de oxidación del cobalto. Esta característica favorece la formación de vacantes de oxígeno (VO) en la red cristalina, las cuales desempeñan un papel crucial en la mejora de la actividad catalítica.

La generación abundante de VO contribuye a reducir la tasa de recombinación de los portadores de carga fotoinducidos, incrementando de manera significativa la eficiencia global de los procesos fotocatalíticos [45, 46].

3.5 Método Sol-Gel

En la actualidad existe una amplia variedad de rutas de síntesis para la obtención de materiales avanzados, entre las cuales la técnica sol-gel se considera una de las más versátiles y empleadas en ciencia e ingeniería de materiales. Este

método involucra dos etapas fundamentales: la formación de un *sol*, definido como una suspensión coloidal de partículas sólidas dispersas en un medio líquido, y la posterior gelificación que da lugar a un *gel*, entendido como una red tridimensional interconectada de partículas en fase sólida que constituye una estructura continua, dentro de la cual queda atrapada una fase secundaria, usualmente líquida.

Durante el proceso sol-gel, estas fases se mantienen estables mediante reacciones químicas que ocurren en la transición de sol a gel. Dichas transformaciones pueden controlarse o manipularse a través de diversos parámetros, tales como la naturaleza de los precursores iniciales, el tiempo de gelificación, el tipo y concentración de catalizadores, el grado de solvatación, las condiciones fisicoquímicas de gelificación, así como el procesamiento aplicado tanto al sol como al gel. Esta flexibilidad en el control de variables convierte a la técnica *sol-gel* en una herramienta idónea para la síntesis de materiales con una gran diversidad de morfologías y propiedades ajustables, lo que amplía significativamente su rango de aplicaciones en áreas como fotocatalisis, recubrimientos, cerámicas, sensores y almacenamiento de energía [59].

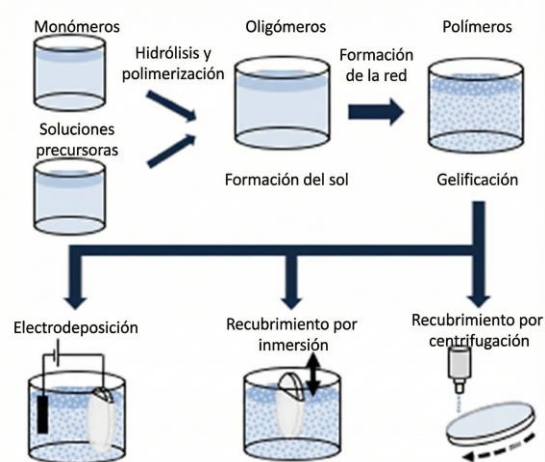
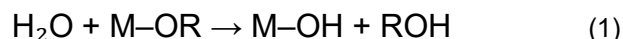


Figura 4. Diagrama del método sol-gel [59].

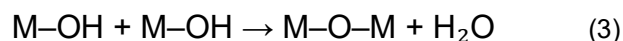
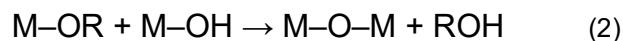
En el método *sol-gel*, los materiales de partida suelen ser compuestos metálicos como los alcóxidos metálicos y los acetilacetonatos metálicos, junto con agua para

la reacción de hidrólisis, un alcohol que actúa como disolvente y un catalizador ácido o básico que regula la cinética de la reacción. Los alcóxidos empleados en este proceso abarcan una amplia gama de elementos, que incluyen metales de transición, así como elementos pre- y post-transición, tales como Fe, Ni, Co, Ti, Al y Si, entre otros. La síntesis de alcóxidos y acetilacetonatos metálicos puede llevarse a cabo mediante distintas rutas, dependiendo de la naturaleza química del metal precursor.

El principio fundamental del proceso *sol-gel* consiste en la transformación de grupos metálicos $-OR$ y $-OH$ en óxidos metálicos a través de reacciones de hidrólisis y condensación. En una primera etapa, la disolución coloidal (*sol*) se prepara comúnmente a partir de sales metálicas, como los nitratos, debido a su elevada solubilidad en agua. La reacción de hidrólisis implica la sustitución del grupo alcóxido ($-OR$) por un grupo hidroxilo ($-OH$), según la ecuación:



Posteriormente, ocurren reacciones de condensación que conducen a la formación de enlaces $M-O-M$, responsables de la estructura reticulada del gel:



Estas reacciones de hidrólisis y condensación son determinantes en la evolución estructural del gel, pues controlan la densidad de enlaces $M-O-M$ y, por ende, las propiedades finales del material sólido obtenido tras los procesos de secado y calcinación. La capacidad de ajustar las condiciones de reacción (tipo de precursor, catalizador, relación agua/alcóxido, disolvente y temperatura) convierte a la técnica *sol-gel* en un método altamente versátil para la obtención de óxidos metálicos con propiedades morfológicas, texturales y funcionales específicas[60].

3.6 Recubrimiento por Inmersión

La técnica de recubrimiento por inmersión o *dip-coating* como es conocida comúnmente constituye un método sencillo, de bajo costo, confiable y altamente reproducible para la deposición de recubrimientos delgados. El procedimiento consiste en sumergir un sustrato en una disolución que contiene compuestos metálicos hidrolizables (o partículas previamente formadas) y retirarlo a una velocidad constante dentro de una atmósfera con vapor de agua. Durante la extracción del sustrato, se forma sobre su superficie una película líquida homogénea que, tras el secado a temperatura ambiente, experimenta la eliminación de los disolventes volátiles y posibles reacciones químicas, dando lugar a una película sólida delgada. Generalmente, después del secado en atmósfera acuosa, el recubrimiento requiere un tratamiento térmico posterior para endurecerse o completar su transformación química.

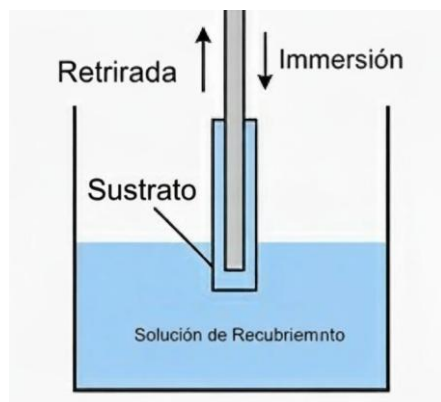


Figura 5. Diagrama del método de *dip-coating*

El espesor de la película depositada depende de varios parámetros, entre los que destacan la viscosidad de la disolución, la velocidad de evaporación del disolvente y el ángulo de extracción del sustrato. La tasa de evaporación, a su vez, está determinada por la naturaleza del disolvente empleado. A diferencia de otras técnicas químicas húmedas, el *dip-coating* presenta la ventaja de lograr la deposición en cuestión de segundos, dependiendo del disolvente utilizado [61].

Este método se aplica de manera intensiva tanto en la industria como en la investigación a escala de laboratorio, ya que requiere materias primas y equipamiento económicos, además de procedimientos relativamente simples, logrando recubrimientos de buena calidad. Sin embargo, entre sus limitaciones se encuentran la posible no uniformidad en el espesor de la película y la necesidad de tratamientos de sinterización a temperaturas elevadas (comúnmente $>1000\text{ }^{\circ}\text{C}$), lo que puede afectar las propiedades mecánicas del sustrato metálico e incluso reducir la resistencia de adhesión del recubrimiento [62].

4 Hipótesis

La temperatura de calcinado de las películas delgadas de Co_3O_4 sintetizadas por el método sol-gel, modificará las propiedades ópticas, estructurales y morfológicas, lo que afectará sus propiedades fotocatalíticas en la degradación del azul de metileno.

5 Objetivos

5.1 Objetivo General

Desarrollar y optimizar películas delgadas de óxido de cobalto (Co_3O_4) depositadas mediante la técnica de recubrimiento por inmersión para su aplicación en la degradación fotocatalítica de contaminantes orgánicos en el agua.

5.2 Objetivos Específicos

1. Desarrollar la metodología para la síntesis de la solución de Co_3O_4
2. Sintetizar películas delgadas de Co_3O_4 mediante recubrimiento por inmersión, evaluando los parámetros de deposición y sinterización para obtener una estructura óptima.
3. Caracterizar las propiedades morfológicas, estructurales y ópticas de las películas delgadas de Co_3O_4 obtenidas.
4. Evaluar la eficiencia fotocatalítica de las películas de Co_3O_4 en la degradación de contaminantes orgánicos bajo luz visible.

5. Analizar la estabilidad y reusabilidad de las películas delgadas de Co_3O_4 en procesos de tratamiento de aguas.

6 Metodología

La síntesis de las películas delgadas de Co_3O_4 se llevó a cabo mediante el método sol-gel. En un vaso de precipitados de 250 mL se mezclaron 20 mL de etanol con 1.46 g de nitrato de cobalto hexahidratado, manteniendo la agitación constante durante una hora a 50 °C para asegurar la completa disolución del precursor. Posteriormente, se añadió una cantidad determinada de agua desionizada y la mezcla se mantuvo bajo agitación por otra hora. Una vez finalizado este proceso, la solución se dejó enfriar a temperatura ambiente y se almacenó en refrigeración durante 24 horas para su maduración.

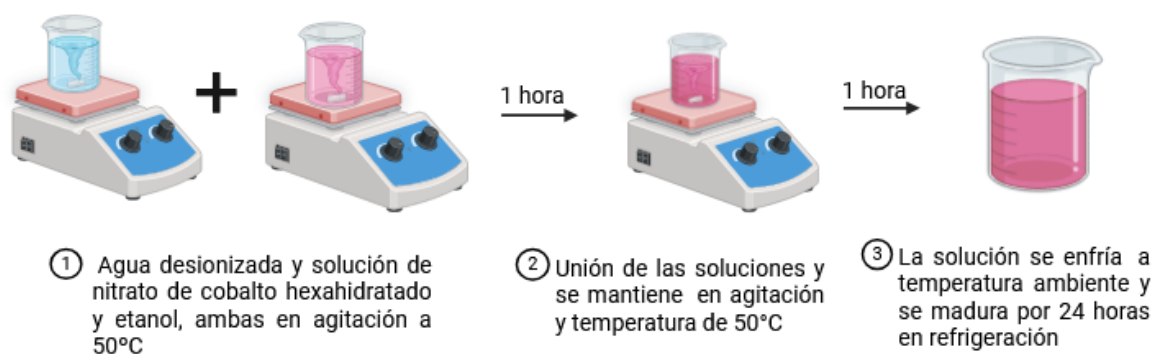


Figura 6. Diagrama de la síntesis sol gel de la solución de Co_3O_4 .

Las películas delgadas se obtuvieron por el método de inmersión, utilizando el sistema mostrado en las Figura X, empleando sustratos de vidrio previamente tratados y limpiados. Estos se sumergieron en la solución precursora de Co_3O_4 a una velocidad de 2 mm/s, para después ser secadas a 100 °C durante 5 minutos y se enfriadas durante 10 minutos posteriormente, repitiendo este proceso por 20 ciclos para obtener el espesor de película deseado. Finalmente, las películas fueron calcinadas en aire a 450, 500 y 550°C durante una hora.

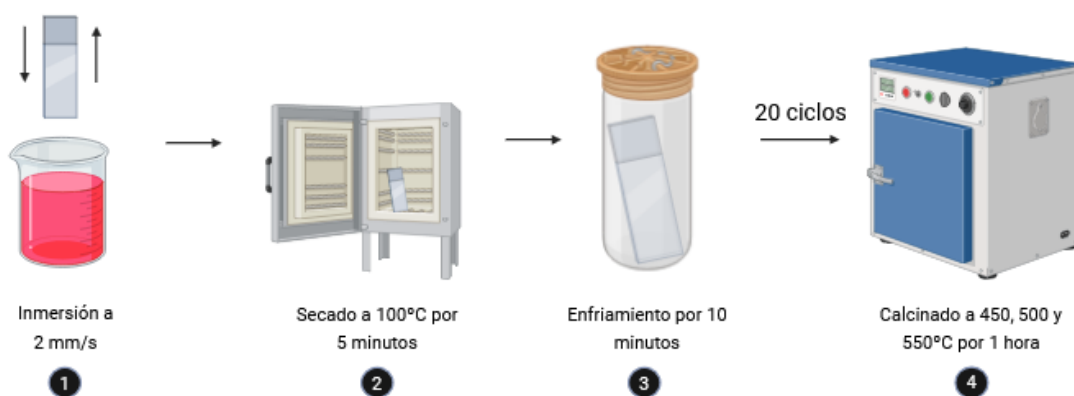


Figura 7: Diagrama del proceso de recubrimiento por inmersión de las películas delgadas de Co_3O_4 .

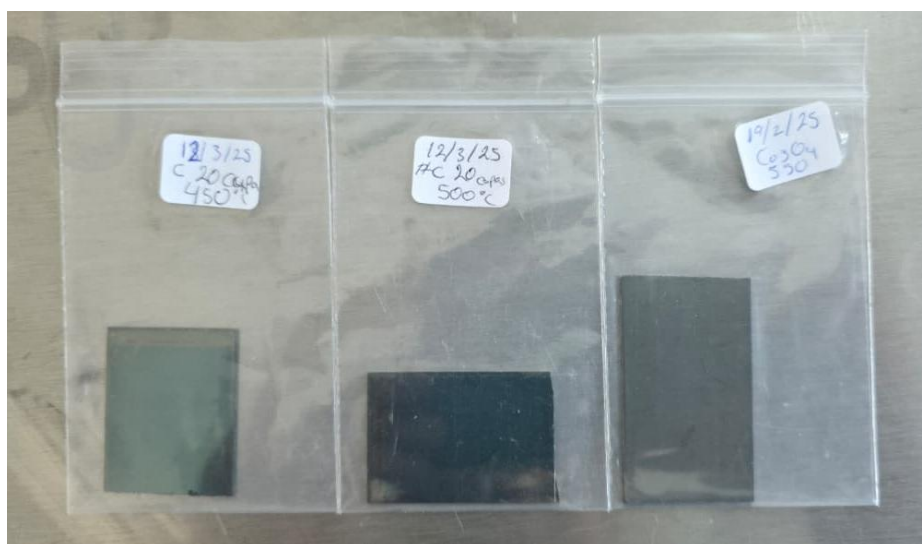


Figura 8. Películas de Co_3O_4 obtenidas mediante los procesos anteriormente explicados a temperaturas de 450, 500 y 550°C respectivamente.

6.1 Caracterizaciones

6.1.2 Difracción de rayos X (DRX)

La difracción de rayos X (DRX) es una técnica analítica fundamental para la caracterización estructural de materiales cristalinos, que permite obtener información sobre fases presentes, parámetros de red, tamaño de cristalito, textura cristalina, entre otras propiedades. El fenómeno de la difracción de rayos X en

cristales fue descubierto por Laue, Friedrich y Knipping, mientras que su desarrollo metodológico y formalización se atribuye a W. H. Bragg y W. L. Bragg [63].

El principio físico de la técnica puede explicarse considerando que un haz de rayos X incidente induce oscilaciones en la distribución de carga electrónica de los átomos del material, lo que provoca que éstos reemitan radiación secundaria con la misma energía, pero distribuida en distintos ángulos. Para los electrones localizados dentro del volumen de coherencia del haz, los campos dispersados mantienen una relación de fase definida, permitiendo la interferencia constructiva o destructiva. La intensidad y distribución angular de la radiación dispersa dependen de manera directa de la disposición atómica del cristal analizado [64].

En un cristal, los átomos se organizan en planos reticulares paralelos, definidos por sus índices de Miller (hkl) y separados por una distancia d , que a su vez está determinada por los parámetros de la celda unitaria. La condición para que ocurra la difracción se describe mediante la ley de Bragg:

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta \quad (5)$$

donde λ representa la longitud de onda de la radiación incidente, n es el orden de difracción, d_{hkl} el espaciamiento interplanar y θ el ángulo de reflexión sobre los planos cristalinos.

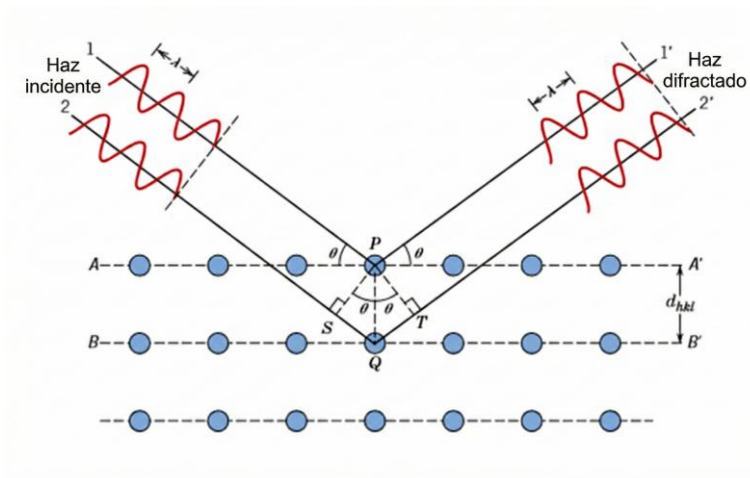


Figura 9. Representación gráfica de la ley de Bragg [65].

El cálculo del parámetro de red en sistemas cristalinos cúbicos se realiza a partir de la relación existente entre la distancia interplanar d y el parámetro de red a , en combinación con la ley de Bragg. Dicho procedimiento se fundamenta en las siguientes expresiones [66]:

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2} \quad (6)$$

$$a = \frac{\lambda}{2 \sin \theta} \sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \quad (7)$$

Se hace uso de la ecuación de Scherrer para determinar el tamaño de cristalito en las películas delgadas

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (8)$$

Donde D es el tamaño de cristalito, k es el factor de estructura, λ la longitud de onda, β la anchura a media altura o full width at half maximum (FWHM) y θ el ángulo de reflexión.

Para obtener el microestrés de la red se utiliza la ecuación de Stokes-Wilson:

$$\varepsilon = \frac{\beta}{4 \tan \theta} \quad (9)$$

donde ε es la microdeformación, β es el ensanchamiento del pico corregido instrumentalmente (en radianes) y θ es el ángulo de Bragg. El análisis combinado del tamaño de cristalita (a partir de Scherrer) y de la microdeformación (a partir de Stokes–Wilson) proporciona una visión complementaria de cómo la concentración

de vacantes de oxígeno y las condiciones de procesamiento influyen en los dominios nanocristalinos y las tensiones internas del Co_3O_4 , lo que a su vez puede afectar propiedades funcionales como la actividad catalítica y el transporte electrónico.

Además, la densidad de dislocaciones (δ) de las películas delgadas de Co_3O_4 depositadas a diferentes temperaturas puede derivarse de los datos de DRX utilizando la siguiente ecuación. La densidad de dislocaciones cuantifica la longitud de las líneas de dislocación por unidad de área en el cristal y está inversamente relacionada con el cuadrado del tamaño promedio de cristalito. En esencia, dimensiones de grano más pequeñas se traducen en una mayor densidad de defectos, lo que influye en la deformación mecánica y puede afectar el rendimiento funcional de las películas.

$$\delta = \frac{1}{D^2} \quad (10)$$

6.1.3 Espectroscopía de ultravioleta-visible (UV-vis)

La espectroscopía en la región ultravioleta y visible del espectro electromagnético se basa en la excitación de electrones desde orbitales atómicos o moleculares de menor energía hacia orbitales de mayor energía cuando el material es irradiado con luz. Este tipo de transiciones electrónicas puede manifestarse en iones metálicos de transición, así como en sistemas moleculares inorgánicos y orgánicos.

En términos experimentales, la absorción de radiación se cuantifica de manera indirecta representando la intensidad de absorción en función de la energía de la radiación incidente. Al interactuar con una superficie, la radiación UV-Vis puede experimentar distintos fenómenos: transmisión (especular o difusa), reflexión, absorción, o bien absorción seguida de reemisión en forma de fotoluminiscencia [67].

Cuando la frecuencia de la radiación incidente coincide con la diferencia energética entre dos niveles electrónicos, dicha frecuencia es absorbida por el material, produciendo una excitación de resonancia. Este fenómeno puede inducir modificaciones en la distribución de densidad electrónica del sistema, lo que resulta de gran importancia en el análisis espectroscópico y en la interpretación de la estructura electrónica de los materiales [68].

El análisis espectral a partir de medidas de reflectancia contiene gran parte de la información necesaria para la identificación y caracterización de materiales. Con el fin de obtener información cuantitativa, análoga a la que se obtiene mediante espectros en modo de transmitancia, los espectros de reflectancia pueden transformarse en absorbancia aparente definida como:

$$A' = \log\left(\frac{1}{R}\right) \quad (11)$$

Asimismo, para materiales homogéneos y de espesor ópticamente infinito, la reflectancia puede expresarse mediante la función de Kubelka–Munk, $f(R_\infty)$, descrita por la relación:

$$f(R_\infty) = \frac{(1 - R_\infty)^2}{2R_\infty} = \frac{k}{s} \quad (12)$$

donde k y s corresponden a los coeficientes de absorción y dispersión, respectivamente. Esta formulación asume que la radiación incidente es monocromática, que los procesos de dispersión dependen de la longitud de onda y que, en un medio ópticamente homogéneo, los coeficientes k y s permanecen constantes.

El empleo de estas expresiones permite establecer una relación lineal entre la intensidad de absorción y la concentración del analito, facilitando así la

cuantificación espectroscópica de materiales a partir de medidas de reflectancia difusa.

6.1.4 Espectroscopía Raman

Cuando una radiación monocromática de frecuencia ν_0 incide sobre una muestra, parte de dicha radiación es dispersada. Dentro de la radiación dispersada se distinguen dos contribuciones: la radiación con la misma frecuencia que la incidente, conocida como dispersión elástica o radiación de Rayleigh, y la radiación con frecuencias distintas a la de la fuente original, denominada dispersión inelástica o radiación Raman.

El fenómeno de dispersión inelástica puede describirse del siguiente modo: la interacción de un fotón de energía $h\nu_0$ con la molécula puede dar lugar a la aniquilación (absorción virtual) del fotón incidente y la creación simultánea de un nuevo fotón con energía $h(\nu_0 - \nu_m)$. Este proceso se acompaña de una transición de la molécula hacia un estado con energía superior en $h\nu_m$, típicamente un estado vibracional excitado. Este tipo de transición corresponde a la dispersión Stokes.

De manera análoga, si la molécula se encuentra inicialmente en un estado vibracional excitado, puede ocurrir un proceso inverso: el fotón incidente de energía $h\nu_0$ es aniquilado y se genera un nuevo fotón con energía $h(\nu_0 + \nu_m)$, mientras que la molécula transita hacia un estado de menor energía en $h\nu_m$. Este mecanismo se conoce como dispersión anti-Stokes.

Debido a que los niveles de energía molecular están cuantizados, las pérdidas (o ganancias) de energía del fotón durante la dispersión Raman también son discretas, lo cual es análogo a la cuantización observada en los espectros de absorción infrarroja (IR). Sin embargo, aunque ambos espectros proporcionan información vibracional de la molécula, difieren en los criterios de selección: mientras que en IR una transición es activa si provoca un cambio en el momento dipolar, en Raman se requiere una variación en la polarizabilidad molecular. Por ello, las bandas

observadas en IR y Raman son en muchos casos complementarias más que redundantes.

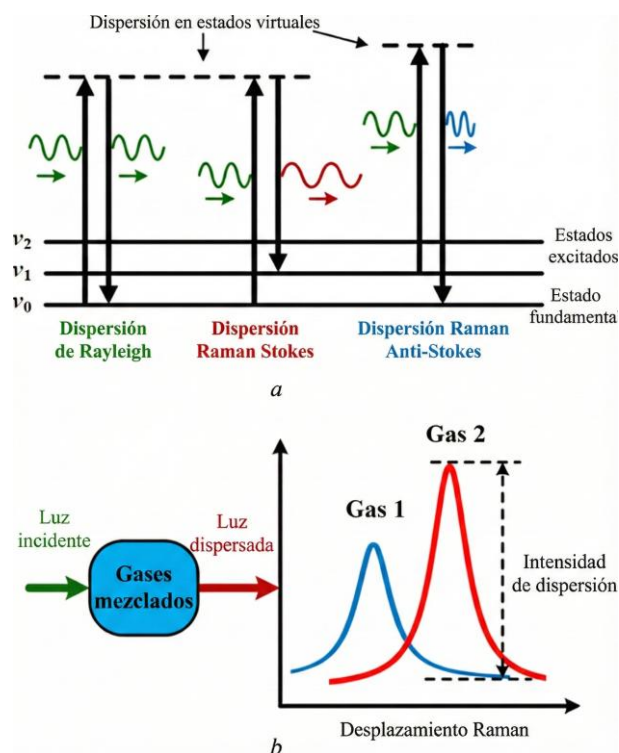


Figura 10. Principio básico de la espectroscopia Raman [69]

En aplicaciones analíticas convencionales se analiza principalmente la radiación dispersada con frecuencias inferiores a la de la radiación incidente (región Stokes), debido a su mayor intensidad relativa. No obstante, en técnicas avanzadas, como la dispersión Raman anti-Stokes coherente (CARS, por sus siglas en inglés), también se aprovecha la radiación de frecuencias superiores al incidente para incrementar la sensibilidad y selectividad de la medida.

En términos prácticos, la espectroscopía Raman constituye una herramienta poderosa para la caracterización de materiales, ya que permite identificar modos vibracionales específicos de moléculas inorgánicas, orgánicas y sistemas cristalinos, aportando información estructural, composicional y de interacciones moleculares a nivel cuántico [70].

6.1.5 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

La microscopía electrónica de barrido (SEM, por sus siglas en inglés) es una técnica de caracterización ampliamente utilizada para obtener imágenes de alta resolución de la superficie de una muestra. Dependiendo del modo de detección empleado, es posible resaltar contrastes asociados a la morfología topográfica o bien a la composición química del material.

El principio de operación consiste en la incidencia de un haz de electrones de alta energía (típicamente en el rango de 100 a 30 000 eV) generado a partir de una fuente emisora térmica o de emisión de campo. Dicho haz es enfocado y confinado mediante un sistema de lentes electromagnéticas y condensadoras, de forma que impacte en regiones específicas de la superficie de la muestra. La exploración se lleva a cabo de manera punto a punto: las bobinas de barrido desplazan el haz a lo largo de líneas sucesivas hasta conformar una trama rectangular, cuya reconstrucción digital genera la imagen final. Los electrones emitidos o dispersados desde la superficie son detectados y convertidos en señal por el detector de electrones, lo cual permite formar la micrografía correspondiente [71].

En SEM se distinguen principalmente dos tipos de electrones útiles para la formación de imagen: los electrones secundarios (SE), que proporcionan información de la topografía superficial debido a su baja energía y a que provienen de regiones muy próximas a la superficie, y los electrones retrodispersados (BSE), que son electrones del haz incidente que sufren colisiones elásticas de gran ángulo, aportando información vinculada a la composición química y al número atómico del material [72].

El modo de operación y los parámetros de voltaje influyen en la resolución y en el contraste de la imagen. En particular, el análisis con electrones secundarios tiende a generar micrografías con apariencia tridimensional, lo que facilita la interpretación de la forma, tamaño, rugosidad y textura superficial de la muestra. Por su parte, los electrones retrodispersados permiten distinguir zonas con variaciones

composicionales, resultando útiles en estudios de materiales heterogéneos o con fases múltiples [71].

7. Resultados y Discusión

7.1 Equipo y Parámetros

Los experimentos de difracción de rayos X se realizaron utilizando un difractómetro Philips (X'Pert PRO de PANalytical), empleando radiación Cu-K α con una longitud de onda de 0.154 nm, en el intervalo $20^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$. Los parámetros de operación se fijaron en 30 kV y 40 mA. Las muestras se escanearon de manera continua con un tamaño de paso de 0.02° (2θ) y un tiempo de conteo de 1 s por paso.

Las propiedades estructurales se analizaron mediante espectroscopía Raman, utilizando un espectrómetro Labram Dilor equipado con una fuente láser He–Ne, operando en el rango de 150 a 800 nm a temperatura ambiente.

Las imágenes de la superficie se obtuvieron mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) empleando un microscopio JEOL JSM-6300.

El espectro UV–visible se registró con un espectrofotómetro Evolution 220 UV-Vis (Thermo Fisher Scientific, Billerica, MA, USA).

7.2 Difracción de rayos X (DRX).

El análisis de difracción de rayos de las muestras obtenidas se realizó en el rango de 2θ de 10° a 90° , con el propósito de examinar la estructura cristalina y la composición de fase de las películas delgadas de Co_3O_4 . El patrón de difracción confirmó la formación de la fase espinela de Co_3O_4 , mostrando reflexiones características correspondientes al grupo espacial $\text{Fd}3\text{m}$, el cual presenta simetría cúbica con constantes de red iguales ($a = b = c$).

En la Figura 11a se identifican claramente las reflexiones asociadas a los índices de Miller (111), (311), (222), (511) y (440), las cuales coinciden con los valores

reportados en la tarjeta estándar JCPDS No. 42-1467. Esto confirma la obtención exitosa de la fase espinela cúbica de tipo centrada en las caras. La interacción entre los átomos de cobalto y oxígeno favoreció la formación de centros de nucleación que facilitaron el crecimiento de los nanocristales mediante procesos de transferencia electrónica. El pico de difracción intenso localizado a 19.01° indica un elevado grado de cristalinidad, relacionado con un incremento en el tamaño de los cristalitas.

Resultados comparables han sido reportados previamente. Por ejemplo, Wang et al. observaron patrones de XRD consistentes con la fase espinela de Co_3O_4 en recubrimientos nanoestructurados preparados por deposición química, los cuales también coincidieron con la tarjeta JCPDS No. 42-1467. Tras contrastar los picos de difracción e índices de Miller con los reportados en la literatura, se concluyó que éstos corresponden al Co_3O_4 . Posterior al proceso de calcinación, el precursor de hidróxido de cobalto se transformó completamente en Co_3O_4 , lo cual se evidencia por la ausencia de picos adicionales atribuibles a impurezas.

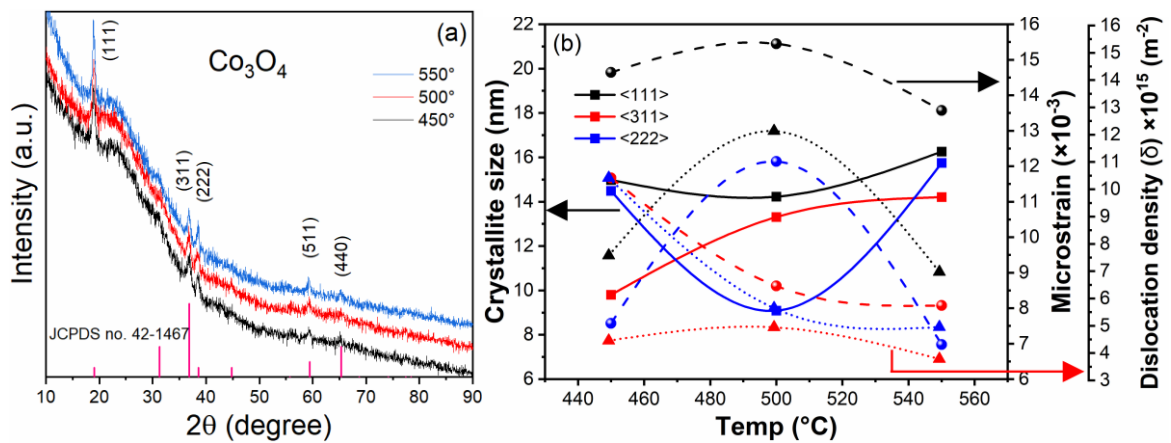


Figura 11. Patrones de difracción de rayos X para muestras de películas delgadas de Co_3O_4 . (a) La fase cúbica se asocia con las películas delgadas de Co_3O_4 que coinciden con los índices de Miller (hkl). (b) Características estructurales de las películas de Co_3O_4 : dimensiones de los cristalitas

obtenidas mediante la fórmula de Scherrer, microdeformación estimada a través de la ecuación de Stokes–Wilson y densidad de dislocaciones calculada.

Tabla 1. Parámetros calculados DRX

Parámetro Calculados	450°C	500°C	550°C
Parámetro de red (Å)	$a = b = c = 8.084$	$a = b = c = 8.096$	$a = b = c = 8.100$
Volumen de celda unitaria a^3 (Å ³)	528.471	530.806	531.597

7.3 Espectroscopía ultravioleta-visible (UV-vis).

Para comprender con mayor profundidad cómo la temperatura de recocido influye en el comportamiento de absorción en la región visible de Co_3O_4 , se realizó espectroscopía UV–Vis de reflectancia difusa en las muestras tratadas térmicamente a 450, 500 y 550 °C. La Figura 3(a) muestra los espectros de absorción óptica de las películas delgadas de Co_3O_4 en su estado prístino. Se observó un incremento notable en la intensidad promedio de absorbancia conforme aumentó la temperatura de recocido, lo cual puede atribuirse a la generación de centros de dispersión adicionales y a defectos de red inducidos térmicamente que favorecen la interacción luz–materia dentro de las películas.

Las propiedades ópticas de Co_3O_4 son altamente sensibles a parámetros morfológicos como el tamaño de cristalito, la rugosidad superficial y la geometría de las partículas. Los espectros presentan dos bordes de absorción bien definidos: uno en el intervalo de 350–500 nm y otro entre 600 y 800 nm. La banda de absorción ubicada cerca de 434 nm se asigna a la transición de transferencia de carga $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Co}^{2+}$, mientras que la señal alrededor de 750 nm corresponde a la transición $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Co}^{3+}$, ambas características típicas del Co_3O_4 tipo espinela.

La Figura 3(b) presenta los espectros de reflectancia difusa UV–Vis (DRS) de los nanocristales de Co_3O_4 registrados a temperatura ambiente. Co_3O_4 se comporta como un semiconductor tipo p, con transiciones electrónicas que ocurren dentro de la región visible. Los valores del band gap óptico (E_g) se estimaron mediante la transformación de Kubelka–Munk (K–M), en la cual la reflectancia (R) se transforma de acuerdo con la ecuación mostrada en la Ec. (12).

$$F(R) = \frac{(1 - R)^2}{2R} \quad (13)$$

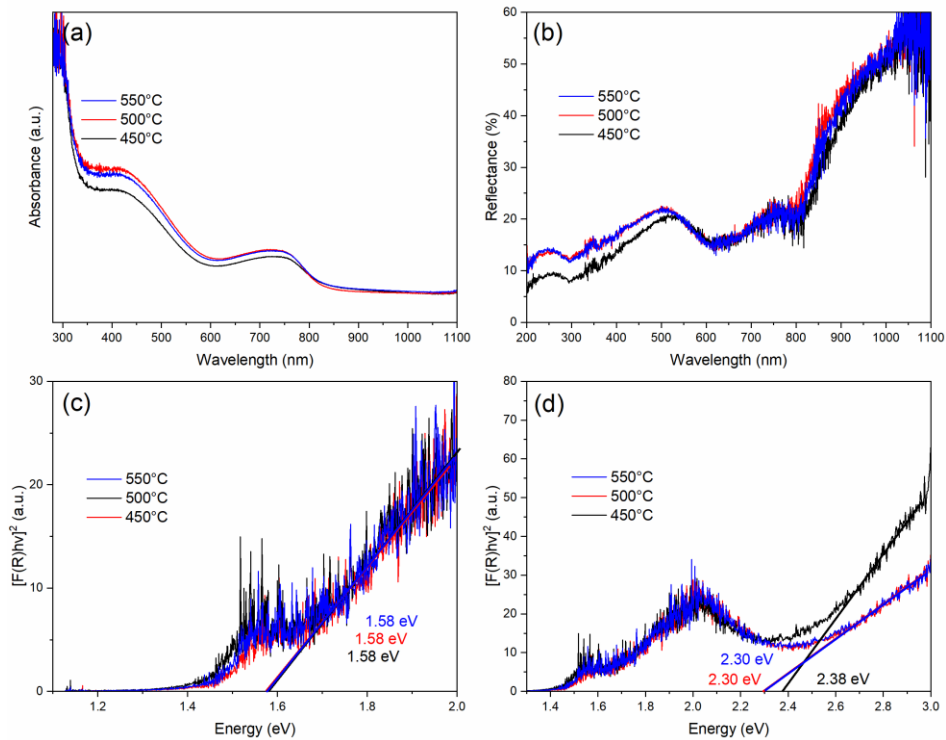


Figura 12. (a) Espectros de absorbancia UV–Vis de las películas delgadas de Co_3O_4 calcinadas a 450, 500 y 550°C; (b) espectros de reflectancia difusa correspondientes; (c) gráfica de Tauc derivada de la función de Kubelka–Munk que muestra el gap indirecto (~ 1.58 eV); y (d) gráfica de Tauc que indica transiciones ópticas directas con energías de banda de aproximadamente ~ 2.30 eV y ~ 2.38 eV.

Se identificaron dos band gaps ópticos distintos en todas las muestras, correspondientes a las transiciones de transferencia de carga $O^{2-} \rightarrow Co^{2+}$ y $O^{2-} \rightarrow Co^{3+}$. Las energías de band gap obtenidas fueron aproximadamente 1.58 eV (transición indirecta) y 2.30–2.38 eV (transición directa). Estos valores coinciden con los reportados para Co_3O_4 tanto a nivel masivo como en estructuras nanoescaladas, lo que confirma la presencia simultánea de los estados de oxidación Co^{2+} y Co^{3+} , esenciales para la estabilización de la estructura espinela normal.

Los datos también muestran una tendencia clara: el band gap óptico incrementa ligeramente conforme disminuye el tamaño de cristalito, un comportamiento típicamente asociado al confinamiento cuántico y a los efectos superficiales intensificados en semiconductores nanocristalinos [73].

Los band gaps obtenidos en este estudio (1.58 eV y 2.30 eV) concuerdan con los valores reportados previamente para nanomateriales de Co_3O_4 no dopado. Warang et al. sintetizaron recubrimientos de Co_3O_4 mediante técnicas físicas (PLD, EBD) y químicas (sol–gel, electroless), reportando dos transiciones directas de 1.55 eV y 2.16 eV para las películas preparadas por PLD. Dichos resultados demostraron que dominios nanocristalinos más pequeños favorecen la absorción de luz visible debido al efecto de confinamiento cuántico, comportamiento similar al observado en nuestras muestras [74].

De igual forma, Wang et al. (2009) reportaron la formación de nanobarras porosas de Co_3O_4 mediante un método hidrotermal, con dos transiciones ópticas situadas en 1.28 eV y 2.34 eV. La marcada similitud entre el valor de 2.34 eV reportado por Wang y el band gap directo de 2.30 eV obtenido en nuestras películas evidencia que ambos materiales presentan respuestas ópticas y ordenamiento cristalino comparables. No obstante, la absorbancia ligeramente mayor observada en nuestras películas puede atribuirse a una mejor cristalinidad y a la presencia de defectos superficiales inducidos por el recocido, los cuales generan estados

localizados dentro del band gap, promoviendo así la absorción en la región visible [75].

En conjunto, el comportamiento de doble band gap observado en las películas de Co_3O_4 sintetizadas concuerda con las transiciones electrónicas características del óxido de cobalto tipo espinela, confirmando la coexistencia de iones Co^{2+} y Co^{3+} en sitios tetraédricos y octaédricos, respectivamente. La consistencia entre nuestros resultados y aquellos obtenidos mediante métodos sol–gel e hidrotermales refuerza la fiabilidad de la calidad óptica de las películas sintetizadas, y demuestra que la temperatura de recocido modula de manera significativa su estructura electrónica a través de variaciones en el tamaño de cristalito y en la concentración de vacancias de oxígeno.

7.4 Raman (vibracional)

Los espectros Raman de las películas se incluyen en la Figura 13, se muestran de manera consistente las cinco bandas fonónicas características de la estructura espinela normal. Estos modos se localizan típicamente alrededor de ~ 198 , ~ 487 , ~ 529 , ~ 626 y $\sim 698 \text{ cm}^{-1}$, y se asignan convencionalmente a las vibraciones F_{2g} , E_g , F_{2g} , F_{2g} y A_{1g} , respectivamente.

La banda situada cerca de 191 cm^{-1} se asocia con los sitios tetraédricos (CoO_4) que presentan simetría F_{2g} . El modo A_{1g} se atribuye generalmente a modos de estiramiento simétrico del oxígeno en torno a los sitios octaédricos de Co^{3+} , mientras que los modos E_g y F_{2g} corresponden a desplazamientos acoplados del oxígeno y a movimientos de las unidades tetraédricas Co^{2+} dentro de la red espinela. Estas asignaciones concuerdan con mediciones clásicas realizadas en monocristales y con diversos estudios en nanopartículas de Co_3O_4 .

Asimismo, los efectos del tratamiento térmico observados en el ensanchamiento de las bandas Raman y en el modo A_{1g} coinciden con reportes previos en Co_3O_4 fase pura, los cuales relacionan directamente estos cambios al aumentar la temperatura

de calcinación. Además, Liu et al. también reportaron resultados similares, destacando una elevada intensidad en el modo F_{2g} .

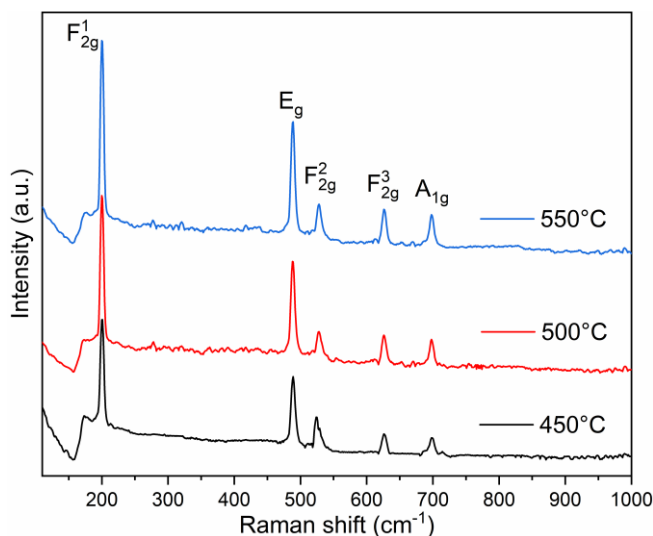


Figura 13. Espectro raman de las películas de Co_3O_4 calcinadas a diferentes temperaturas

7.5 Análisis morfológico (SEM)

Las micrografías obtenidas por SEM de las películas de Co_3O_4 recocidas a 450, 500 y 550 °C se presentan en la Figura 14. A una magnificación de $\times 30\,000$, los recubrimientos revelan nanogranos aglomerados con límites irregulares, pero bien definidos. Se aprecia crecimiento de grano junto con mayor apertura de poros, cuando la temperatura de recocido aumenta de 450 °C (Fig. 14(a)) a 500 °C (Fig. 14(b)) y 550 °C (Fig. 14(c)). A temperaturas más altas, una mayor movilidad atómica promueve la coalescencia de nanogranos y una reducción parcial de los límites de grano, lo que explica el crecimiento de grano observado [76]. La película recocida a 450 °C se caracteriza por granos más pequeños y una superficie compacta. Se observan granos más grandes junto con una morfología de superficie más abierta después del tratamiento térmico a 500 °C y 550 °C. Se ha observado un comportamiento comparable en películas delgadas de Co_3O_4 sometidas a tratamiento térmico, donde las temperaturas de recocido más altas van acompañadas de crecimiento de grano y cambios en la textura de la superficie relacionados con los procesos de coalescencia de grano [77].

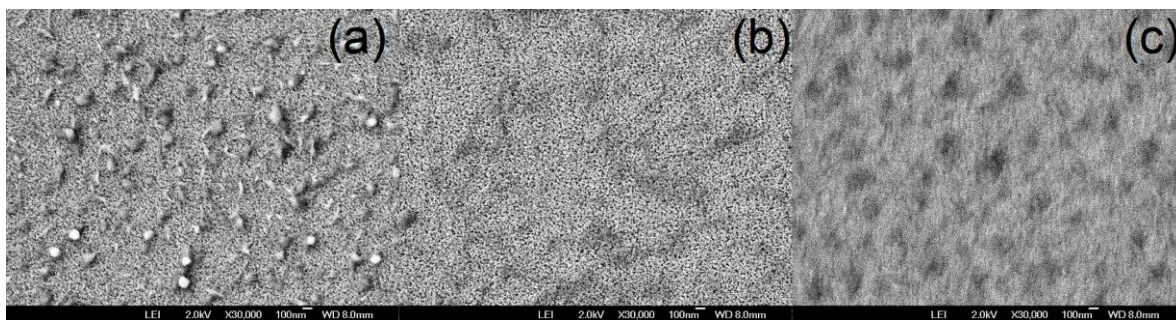


Figura 14. Imágenes SEM de películas delgadas de Co_3O_4 recocidas a 450, 500 y 550 °C: (a–c) vistas de alta magnificación ($\times 30.000$).

7.6 Evaluación Fotocatalítica

La actividad fotocatalítica de las nanopartículas estudiadas a temperatura ambiente se determinó mediante el análisis cinético de la decoloración de AM en soluciones acuosas bajo iluminación de luz visible. Para ello, se añadieron 20 mg de muestra en un recipiente de vidrio (250 mL) con 50 mL de AM. La irradiación con luz visible se proporcionó mediante una lámpara de 100 W equipada con un reflector LED SMD V-501 (ILV, China) con una temperatura correlacionada de color (CCT) de 6500 K. Se mantuvo una distancia constante de 15 cm entre la lámpara y la muestra.

En intervalos determinados, la lámpara se apagó momentáneamente para recolectar una alícuota de la solución, y posteriormente se encendió de nuevo para continuar con la irradiación. Las muestras extraídas se evaluaron mediante espectroscopía UV–Vis. Este procedimiento se repitió en múltiples ocasiones para garantizar resultados consistentes entre corridas.

Durante los ensayos experimentales, se registró una degradación promedio del 79.4 ± 2.0 % del colorante tras 120 minutos de reacción (Fig 15). Al tratar los datos cinéticos, $-\ln(C/C_0)$ mostró una relación lineal con el tiempo de irradiación, lo que indica un comportamiento tipo pseudo-primer orden. Cabe señalar que la eficiencia obtenida supera drásticamente a la degradación sin catalizador (<5 %) y se encuentra en un rango competitivo en comparación con otros óxidos metálicos activos bajo luz visible, tales como el ZnO (60–70 %) [52], CuO (65–75 %) [78-79] TiO₂ (30–75 %) [80-82] y ZrO₂ (36 %) [83].

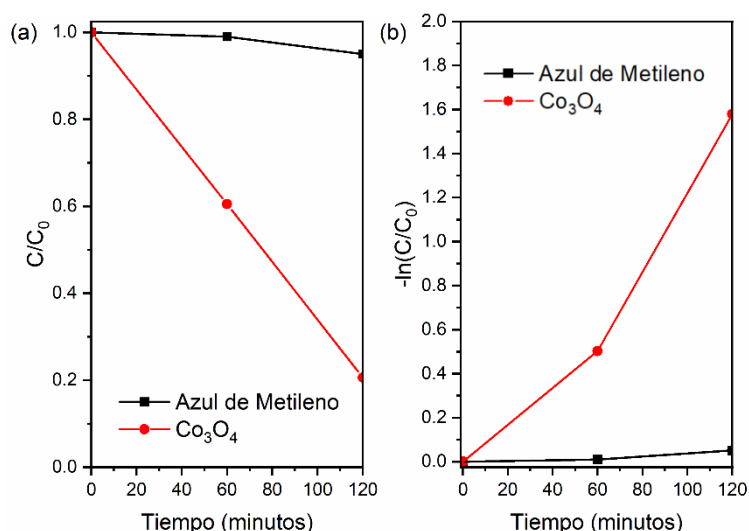


Figura 15. (a) Decoloración del colorante azul de metileno con película delgada de Co₃O₄ a 500°C. (b) Cinética de la degradación fotocatalítica de AM.

El desempeño fotocatalítico destacado de estas películas se atribuye principalmente a la alta cristalinidad de la fase espinela obtenida tras la calcinación y a la adecuada adherencia al sustrato. Estas propiedades estructurales favorecen la movilidad electrónica con una menor recombinación de pares electrón–hueco, favoreciendo especies reactivas de oxígeno. Este comportamiento es consistente con la literatura previa, que asocia un mayor orden estructural y una baja densidad de defectos superficiales con una mejora en la actividad fotocatalítica [84].

8. Conclusiones

La presente investigación permitió cumplir con el objetivo general de desarrollar películas delgadas de óxido de cobalto (Co_3O_4) mediante la técnica de recubrimiento por inmersión vía sol-gel. La metodología de síntesis implementada demostró ser eficaz para la obtención de recubrimientos homogéneos y libres de impurezas, donde el proceso de deposición de 20 ciclos seguido de tratamientos térmicos controlados resultó determinante para la consolidación del material. Los análisis de XRD indican una red policristalina tipo espinela con simetría cúbica, con orientaciones preferenciales en los planos (311), (222) y (111), indicando que temperaturas de calcinación más altas mejoran directamente la cristalinidad y el crecimiento del tamaño de cristalito.

Esta integridad estructural fue corroborada mediante espectroscopía Raman, la cual reveló los cinco modos vibracionales característicos de la espinela, validando la coexistencia y ordenamiento de los iones Co^{2+} y Co^{3+} en sus respectivos sitios tetraédricos y octaédricos. En concordancia con estas propiedades estructurales, en la parte óptica, las películas mostraron una absorción intensa dentro del rango visible, exhibiendo dos energías de banda prohibida (band gap) bien definidas: una transición indirecta cercana a 1.58 eV y una directa en el rango de 2.30 a 2.38 eV. Se observó que el tratamiento térmico no solo densifica el material, sino que también modula su respuesta óptica, intensificando la interacción luz-materia a través de la generación de defectos controlados.

En cuanto al desempeño funcional, la evaluación de la actividad fotocatalítica validó la hipótesis planteada, demostrando que las propiedades fisicoquímicas moduladas por la temperatura de calcinado influyen significativamente en la eficiencia de degradación. La película calcinada a 500 °C removi6 79.4% del contaminante. Este comportamiento se atribuye a un equilibrio 6ptimo entre el 6rea superficial, la cristalinidad y la capacidad de generaci6n de pares electr6n-hueco bajo irradiaci6n visible.

Finalmente, los resultados obtenidos confirman que la presencia de los pares redox $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$, junto con defectos tipo vacancia de oxígeno generados en la síntesis, favorecen especies reactivas que terminan rompiendo los compuestos orgánicos. Por lo tanto, se concluye que las películas delgadas de Co_3O_4 desarrolladas en este trabajo constituyen una alternativa tecnológica viable, económico, con buena estabilidad química, en tratamientos de aguas residuales.

9. Referencias

- [1] M. H. Dehghani *et al.*, “Sustainable remediation technologies for removal of pesticides as organic micro-pollutants from water environments: A review,” *Applied Surface Science Advances*, vol. 19, p. 100558, Feb. 2024, doi: 10.1016/j.apsadv.2023.100558.
- [2] N. El Messaoudi *et al.*, “Green synthesis of nanoparticles for remediation organic pollutants in wastewater by adsorption,” *Advances in Chemical Pollution, Environmental Management and Protection*, vol. 10, pp. 305–345, Jan. 2024, doi: 10.1016/BS.APMP.2023.06.016.
- [3] N. Naderi, F. Ganjali, R. Eivazzadeh-Keihan, A. Maleki, and M. Sillanpää, “Applications of hollow nanostructures in water treatment considering organic, inorganic, and bacterial pollutants,” *J. Environ. Manage.*, vol. 356, p. 120670, Apr. 2024, doi: 10.1016/J.JENVMAN.2024.120670.
- [4] S. Dutta *et al.*, “Contamination of textile dyes in aquatic environment: Adverse impacts on aquatic ecosystem and human health, and its management using bioremediation,” *J. Environ. Manage.*, vol. 353, Feb. 2024, doi: 10.1016/J.JENVMAN.2024.120103.
- [5] K. Singha, P. Pandit, S. Maity, and S. R. Sharma, “Harmful environmental effects for textile chemical dyeing practice,” *Green Chemistry for Sustainable Textiles: Modern Design and Approaches*, pp. 153–164, Jan. 2021, doi: 10.1016/B978-0-323-85204-3.00005-1.
- [6] J. C. Hou, W. Cai, H. T. Ji, L. J. Ou, and W. M. He, “Recent advances in semi-heterogenous photocatalysis in organic synthesis,” *Chinese Chemical Letters*, vol. 36, no. 2, Jan. 2025, doi: 10.1016/J.CCLET.2024.110469.
- [7] M. Sohail *et al.*, “Recent developments, advances and strategies in heterogeneous photocatalysts for water splitting,” *Nanoscale Adv.*, vol. 6, no. 5, pp. 1286–1330, Feb. 2024, doi: 10.1039/D3NA00442B.
- [8] E. Yakar, F. Sarf, M. Bayirli, and A. Ilgaz, “Surface dynamics and electrochemical examination of Co₃O₄ films by iron doping,” *Surf. Topogr.*, vol. 12, no. 3, Sep. 2024, doi: 10.1088/2051-672X/AD56A5.

- [9] Q. Wu *et al.*, “Soft-templated, mesoporous Co₃O₄ thin films for electrocatalysis of the oxygen evolution reaction,” *Mater. Adv.*, vol. 5, no. 5, pp. 2098–2109, Mar. 2024, doi: 10.1039/D3MA01054F.
- [10] D. Pradhan, N. Nayak, M. Kanar, and S. Kumar Dash, “Effortless Fabrication of Bi₂O₃-Co₃O₄ Nanocomposite Catalyst: Harnessing Photocatalytic Power for Efficient Cationic Dye Degradation,” *ChemistrySelect*, vol. 9, no. 13, p. e202400217, Apr. 2024, doi: 10.1002/SLCT.202400217.
- [11] A. Krishnan, A. Swarnalal, D. Das, M. Krishnan, V. S. Saji, and S. M. A. Shibli, “A review on transition metal oxides based photocatalysts for degradation of synthetic organic pollutants,” *Journal of Environmental Sciences*, vol. 139, pp. 389–417, May 2024, doi: 10.1016/J.JES.2023.02.051.
- [12] A. Dey, P. R. Gogate, and Y. M. Gote, “A review on ultrasound assisted synthesis of metal oxide and doped metal oxide nanocatalysts and subsequent application as photocatalyst for dye degradation,” *Environmental Quality Management*, vol. 33, no. 4, pp. 139–163, Jun. 2024, doi: 10.1002/TQEM.22030.
- [13] P. Wang, R. Shi, J. Zhao, and T. Zhang, “Photodriven Methane Conversion on Transition Metal Oxide Catalyst: Recent Progress and Prospects,” *Advanced Science*, vol. 11, no. 8, Feb. 2024, doi: 10.1002/ADVS.202305471.
- [14] K. Singha, P. Pandit, S. Maity, and S. R. Sharma, “Harmful environmental effects for textile chemical dyeing practice,” *Green Chemistry for Sustainable Textiles: Modern Design and Approaches*, pp. 153–164, Jan. 2021, doi: 10.1016/B978-0-323-85204-3.00005-1.
- [15] R. Manogowri, R. Mary Mathelane, S. Valanarasu, I. Kulandaisamy, A. Benazir Fathima, and A. Kathalingam, “Effect of annealing temperature on the structural, morphological, optical and electrical properties of Co₃O₄ thin film by nebulizer spray pyrolysis technique,” *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, vol. 27, no. 4, pp. 3860–3866, Apr. 2016, doi: 10.1007/S10854-015-4234-2.
- [16] V. Chandanshive, S. Kadam, N. Rane, B. H. Jeon, J. Jadhav, and S. Govindwar, “In situ textile wastewater treatment in high rate transpiration system furrows planted with aquatic macrophytes and floating phytobeds,” *Chemosphere*, vol. 252, Aug. 2020, doi: 10.1016/J.CHEMOSPHERE.2020.126513.

- [17] M. Berradi *et al.*, "Textile finishing dyes and their impact on aquatic environs," *Heliyon*, vol. 5, no. 11, p. e02711, Nov. 2019, doi: 10.1016/J.HELİYON.2019.E02711.
- [18] A. El Nemr, O. Abdelwahab, A. Khaled, and A. El Sikaily, "Biosorption of Direct Yellow 12 from aqueous solution using green alga *Ulva lactuca*," *Chemistry and Ecology*, vol. 22, no. 4, pp. 253–266, Aug. 2006, doi: 10.1080/02757540600812875.
- [19] J. Cheng *et al.*, "Highly Efficient Removal of Methylene Blue Dye from an Aqueous Solution Using Cellulose Acetate Nanofibrous Membranes Modified by Polydopamine," *ACS Omega*, vol. 5, no. 10, pp. 5389–5400, Mar. 2020, doi: 10.1021/ACSOMEGA.9B04425/ASSET/IMAGES/MEDIUM/AO9B04425_M013.GIF.
- [20] X. J. Liu, M. F. Li, and S. K. Singh, "Manganese-modified lignin biochar as adsorbent for removal of methylene blue," *Journal of Materials Research and Technology*, vol. 12, pp. 1434–1445, May 2021, doi: 10.1016/J.JMRT.2021.03.076.
- [21] I. Khan *et al.*, "Review on Methylene Blue: Its Properties, Uses, Toxicity and Photodegradation," *Water 2022, Vol. 14, Page 242*, vol. 14, no. 2, p. 242, Jan. 2022, doi: 10.3390/W14020242.
- [22] L. Sun, D. Hu, Z. Zhang, and X. Deng, "Oxidative Degradation of Methylene Blue via PDS-Based Advanced Oxidation Process Using Natural Pyrite," *International Journal of Environmental Research and Public Health 2019, Vol. 16, Page 4773*, vol. 16, no. 23, p. 4773, Nov. 2019, doi: 10.3390/IJERPH16234773.
- [23] M. Contreras, C. D. Grande-Tovar, W. Vallejo, and C. Chaves-López, "Bio-Removal of Methylene Blue from Aqueous Solution by *Galactomyces geotrichum* KL20A," *Water 2019, Vol. 11, Page 282*, vol. 11, no. 2, p. 282, Feb. 2019, doi: 10.3390/W11020282.
- [24] I. Khan, K. Saeed, N. Ali, I. Khan, B. Zhang, and M. Sadiq, "Heterogeneous photodegradation of industrial dyes: An insight to different mechanisms and rate affecting parameters," *J. Environ. Chem. Eng.*, vol. 8, no. 5, p. 104364, Oct. 2020, doi: 10.1016/J.JECE.2020.104364.
- [25] Z. Wang, M. Gao, X. Li, J. Ning, Z. Zhou, and G. Li, "Efficient adsorption of methylene blue from aqueous solution by graphene oxide modified

- persimmon tannins,” *Materials Science and Engineering: C*, vol. 108, p. 110196, Mar. 2020, doi: 10.1016/J.MSEC.2019.110196.
- [26] M. F. Imron, S. B. Kurniawan, A. Soegianto, and F. E. Wahyudianto, “Phytoremediation of methylene blue using duckweed (*Lemna minor*),” *Heliyon*, vol. 5, no. 8, p. e02206, Aug. 2019, doi: 10.1016/J.HELİYON.2019.E02206.
- [27] Y. Y. Lau, Y. S. Wong, T. T. Teng, N. Morad, M. Rafatullah, and S. A. Ong, “Degradation of cationic and anionic dyes in coagulation–flocculation process using bi-functionalized silica hybrid with aluminum-ferric as auxiliary agent,” *RSC Adv.*, vol. 5, no. 43, pp. 34206–34215, Apr. 2015, doi: 10.1039/C5RA01346A.
- [28] M. Tir, N. Moulai-Mostefa, and M. Nedjhioui, “Optimizing decolorization of methylene blue dye by electrocoagulation using Taguchi approach,” *Desalination Water Treat.*, vol. 55, no. 10, pp. 2705–2710, Aug. 2015, doi: 10.1080/19443994.2014.940652.
- [29] E. S. Z. El-Ashtoukhy and Y. O. Fouad, “Liquid-liquid extraction of methylene blue dye from aqueous solutions using sodium dodecylbenzenesulfonate as an extractant,” *Alexandria Engineering Journal*, vol. 54, no. 1, pp. 77–81, Mar. 2015, doi: 10.1016/J.AEJ.2014.11.007.
- [30] M. A. Khosa, S. S. Shah, and M. F. Nazar, “Application of Micellar Enhanced Ultrafiltration for the Removal of Methylene Blue from Aqueous Solution,” *J. Dispers. Sci. Technol.*, vol. 32, no. 2, pp. 260–264, Feb. 2011, doi: 10.1080/01932691003659171.
- [31] G. Kong *et al.*, “Efficient dye nanofiltration of a graphene oxide membrane via combination with a covalent organic framework by hot pressing,” *J. Mater. Chem. A Mater.*, vol. 7, no. 42, pp. 24301–24310, Oct. 2019, doi: 10.1039/C9TA07684K.
- [32] M. C. García *et al.*, “Microwave atmospheric pressure plasma jets for wastewater treatment: Degradation of methylene blue as a model dye,” *Chemosphere*, vol. 180, pp. 239–246, 2017, doi: 10.1016/J.CHEMOSPHERE.2017.03.126.
- [33] M. Kilany, “Isolation, screening and molecular identification of novel bacterial strain removing methylene blue from water solutions,” *Appl. Water*

Sci., vol. 7, no. 7, pp. 4091–4098, Nov. 2017, doi: 10.1007/S13201-017-0565-X/FIGURES/8.

- [34] G. Crini and E. Lichtfouse, “Advantages and disadvantages of techniques used for wastewater treatment,” *Environ. Chem. Lett.*, vol. 17, no. 1, pp. 145–155, Mar. 2019, doi: 10.1007/S10311-018-0785-9/METRICS.
- [35] S. K. Ling, S. Wang, and Y. Peng, “Oxidative degradation of dyes in water using $\text{Co}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ and $\text{Co}^{2+}/\text{peroxymonosulfate}$,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 178, no. 1–3, pp. 385–389, Jun. 2010, doi: 10.1016/J.JHAZMAT.2010.01.091.
- [36] G. Karunakaran, A. P. Periyasamy, and J. Militký, “Color and Design for Textiles,” *Fibrous Structures and Their Impact on Textile Design*, pp. 119–148, Jan. 2022, doi: 10.1007/978-981-19-4827-5_4.
- [37] R. R. Ramsay, C. Dunford, and P. K. Gillman, “Methylene blue and serotonin toxicity: inhibition of monoamine oxidase A (MAO A) confirms a theoretical prediction,” *Br. J. Pharmacol.*, vol. 152, no. 6, pp. 946–951, Nov. 2007, doi: 10.1038/SJ.BJP.0707430.
- [38] H. Sun, H. M. Ang, M. O. Tadé, and S. Wang, “ Co_3O_4 nanocrystals with predominantly exposed facets: synthesis, environmental and energy applications,” *J. Mater. Chem. A Mater.*, vol. 1, no. 46, pp. 14427–14442, Nov. 2013, doi: 10.1039/C3TA12960H.
- [39] Q. Nie et al., “Surface dynamics and electrochemical examination of Co_3O_4 films by iron doping,” *Surf. Topogr.*, vol. 12, no. 3, p. 035025, Aug. 2024, doi: 10.1088/2051-672X/AD56A5.
- [40] F. Duquet et al., “Photo-electrochemical study of $\text{TiO}_2/\text{Co}_3\text{O}_4$ thin films in polluted electrolyte: A promising route for coupling hydrogen production with water remediation,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 89, pp. 127–134, Nov. 2024, doi: 10.1016/J.IJHYDENE.2024.09.287.
- [41] M. Alzaid, A. M. Abu-Dief, N. M. A. Hadia, M. Ezzeldien, and W. S. Mohamed, “Synthesis and characterization study of spinel Co_3O_4 nanoparticles synthesized via the facial co-precipitation route for optoelectronic application,” *Opt. Quantum Electron.*, vol. 56, no. 7, Jul. 2024, doi: 10.1007/S11082-024-07095-Y.
- [42] Y. Doubi, B. Hartiti, H. Labrim, M. Tahri, A. Laazizi, and P. Thevenin, “Elaboration of spinel Co_3O_4 via cost-effective chemical spray pyrolysis for

- enhanced photo-response,” *Mater. Today Commun.*, vol. 40, Aug. 2024, doi: 10.1016/J.MTCOMM.2024.110207.
- [43] M. S. Weaver *et al.*, “Organic light-emitting devices with extended operating lifetimes on plastic substrates,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 81, no. 16, pp. 2929–2931, Oct. 2002, doi: 10.1063/1.1514831.
- [44] Z. Cao *et al.*, “Doping of Chlorine from a Neoprene Adhesive Enhances Degradation Efficiency of Dyes by Structured TiO₂-Coated Photocatalytic Fabrics,” *Catalysts 2020, Vol. 10, Page 69*, vol. 10, no. 1, p. 69, Jan. 2020, doi: 10.3390/CATAL10010069.
- [45] Y. Zheng, L. Cao, G. Xing, Z. Bai, J. Huang, and Z. Zhang, “Microscale flower-like magnesium oxide for highly efficient photocatalytic degradation of organic dyes in aqueous solution,” *RSC Adv.*, vol. 9, no. 13, pp. 7338–7348, Mar. 2019, doi: 10.1039/C8RA10385B.
- [46] S. Kumar, W. Ahlawat, G. Bhanjana, S. Heydarifard, M. M. Nazhad, and N. Dilbaghi, “Nanotechnology-based water treatment strategies,” *J. Nanosci. Nanotechnol.*, vol. 14, no. 2, pp. 1838–1858, Feb. 2014, doi: 10.1166/JNN.2014.9050.
- [47] L. Isac, C. Cazan, A. Enesca, and L. Andronic, “Copper Sulfide Based Heterojunctions as Photocatalysts for Dyes Photodegradation,” *Front. Chem.*, vol. 7, p. 488341, Oct. 2019, doi: 10.3389/FCHEM.2019.00694/BIBTEX.
- [48] S. Natarajan, H. C. Bajaj, and R. J. Tayade, “Recent advances based on the synergetic effect of adsorption for removal of dyes from waste water using photocatalytic process,” *Journal of Environmental Sciences*, vol. 65, pp. 201–222, Mar. 2018, doi: 10.1016/J.JES.2017.03.011.
- [49] H. Widiyandari, M. Nashir, H. Parasdila, K. F. Almas, and R. Suryana, “Ag-TiO₂ for Efficient Methylene Blue Photodegradation Under Visible Light Irradiation,” *Bulletin of Chemical Reaction Engineering & Catalysis*, vol. 18, no. 4, pp. 593–603, Dec. 2023, doi: 10.9767/BCREC.19885.
- [50] X. Chen, J. Chen, X. Qiao, D. Wang, and X. Cai, “Performance of nano-Co₃O₄/peroxymonosulfate system: Kinetics and mechanism study using Acid Orange 7 as a model compound,” *Appl. Catal. B*, vol. 80, no. 1–2, pp. 116–121, Apr. 2008, doi: 10.1016/J.APCATB.2007.11.009.

- [51] R. He, H. Liang, C. Li, and J. Bai, "Enhanced photocatalytic hydrogen production over $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$ p-n junction adhering on one-dimensional carbon fiber," *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 586, Feb. 2020, doi: 10.1016/J.COLSURFA.2019.124200.
- [52] D. Su, S. Dou, and G. Wang, "Single Crystalline Co_3O_4 Nanocrystals Exposed with Different Crystal Planes for Li-O₂ Batteries," *Scientific Reports* 2014 4:1, vol. 4, no. 1, pp. 1–9, Aug. 2014, doi: 10.1038/srep05767.
- [53] S. Kumar, G. Kaur, M. Rawat, Y. F. Tsang, K. Y. Lin, and K. H. Kim, "Potential of Piper betle/ Co_3O_4 nanoparticles as high-performance photocatalysts for the removal of industrial dyes," *J. Clean. Prod.*, vol. 361, Aug. 2022, doi: 10.1016/J.JCLEPRO.2022.132242.
- [54] M. Althamthami, E. Guettaf Temam, H. Ben Temam, G. G. Hasan, and N. Malfi, "Influence of hole-scavenger and different withdrawn speeds on photocatalytic activity of Co_3O_4 thin films under sunlight irradiation," *Ceram. Int.*, vol. 48, no. 21, pp. 31570–31578, Nov. 2022, doi: 10.1016/J.CERAMINT.2022.07.078.
- [55] D. E. Zhang *et al.*, "Synthesis and photocatalytic property of multilayered Co_3O_4 ," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 355, pp. 547–552, Nov. 2015, doi: 10.1016/J.APSUSC.2015.04.018.
- [56] R. S. Saravan *et al.*, "Evaluation of the photocatalytic efficiency of cobalt oxide nanoparticles towards the degradation of crystal violet and methylene violet dyes," *Optik (Stuttg.)*, vol. 207, p. 164428, Apr. 2020, doi: 10.1016/J.IJLEO.2020.164428.
- [57] C. Zhu *et al.*, "Carbon-Supported Oxygen Vacancy-Rich Co_3O_4 for Robust Photocatalytic H_2O_2 Production via Coupled Water Oxidation and Oxygen Reduction Reaction," *ACS Appl. Energy Mater.*, vol. 2, no. 12, pp. 8737–8746, Dec. 2019, doi: 10.1021/ACSAEM.9B01712.
- [58] Q. Zhang *et al.*, "Oxygen vacancies in Co_3O_4 promote CO_2 photoreduction," *Appl. Catal. B*, vol. 300, Jan. 2022, doi: 10.1016/J.APCATB.2021.120729.
- [59] G. J. Owens *et al.*, "Sol–gel based materials for biomedical applications," *Prog. Mater. Sci.*, vol. 77, pp. 1–79, Apr. 2016, doi: 10.1016/J.PMATSCI.2015.12.001.

- [60] S. K. Gore, S. S. Jadhav, U. B. Tumberphale, and S. D. Raut, "Sol-gel technology for the synthesis of metal oxide nanostructures," *Solution Methods for Metal Oxide Nanostructures*, pp. 19–38, Jan. 2023, doi: 10.1016/B978-0-12-824353-4.00011-7.
- [61] "Sol-Gel Technologies for Glass Producers and Users," *Sol-Gel Technologies for Glass Producers and Users*, 2004, doi: 10.1007/978-0-387-88953-5.
- [62] I. A. Neacșu, A. I. Nicoară, O. R. Vasile, and B. Ș. Vasile, "Inorganic micro- and nanostructured implants for tissue engineering," *Nanobiomaterials in Hard Tissue Engineering: Applications of Nanobiomaterials*, pp. 271–295, Jan. 2016, doi: 10.1016/B978-0-323-42862-0.00009-2.
- [63] I. Hargittai, "Christopher Hammond: The basics of crystallography and diffraction. Third edition," *Struct. Chem.*, vol. 20, no. 4, pp. 751–751, Aug. 2009, doi: 10.1007/S11224-009-9480-6.
- [64] Joel. Greenberg and Krzysztof. Iniewski, *X-ray diffraction imaging : technology and applications*, vol. 148. CRC Press, 2019.
- [65] M. J. M. Piñas Moya, "Estudio de las propiedades térmicas, mecánicas morfológicas y estructurales del adobe como material biocompuesto," 2018.
- [66] J. Epp, "X-ray diffraction (XRD) techniques for materials characterization," *Materials Characterization Using Nondestructive Evaluation (NDE) Methods*, pp. 81–124, Jan. 2016, doi: 10.1016/B978-0-08-100040-3.00004-3.
- [67] F. Hinderer, "UV/Vis-Absorptions- und Fluoreszenz-Spektroskopie," 2020, doi: 10.1007/978-3-658-25441-4.
- [68] M. Picollo, M. Aceto, and T. Vitorino, "UV-Vis spectroscopy," *Physical Sciences Reviews*, vol. 4, no. 4, Apr. 2018, doi: 10.1515/PSR-2018-0008.
- [69] W. Chen, J. Wang, F. Wan, and P. Wang, "Review of optical fibre sensors for electrical equipment characteristic state parameters detection," *High Voltage*, vol. 4, no. 4, pp. 271–281, Dec. 2019, doi: 10.1049/HVE.2019.0157.
- [70] A. Kudelski, "Analytical applications of Raman spectroscopy," *Talanta*, vol. 76, no. 1, pp. 1–8, Jun. 2008, doi: 10.1016/J.TALANTA.2008.02.042.
- [71] W. Zhou, R. Apkarian, Z. L. Wang, and D. Joy, "Fundamentals of Scanning Electron Microscopy (SEM)," *Scanning Microscopy for Nanotechnology:*

Techniques and Applications, pp. 1–40, 2006, doi: 10.1007/978-0-387-39620-0_1.

- [72] A. Abdullah and A. Mohammed, *Scanning Electron Microscopy (SEM): A Review*. 2019.
- [73] M. F. Valan, A. Manikandan, and S. A. Antony, “A Novel Synthesis and Characterization Studies of Magnetic Co₃O₄ Nanoparticles,” *J. Nanosci. Nanotechnol.*, vol. 15, no. 6, pp. 4580–4586, Jun. 2015, doi: 10.1166/JNN.2015.9776.
- [74] T. Warang, N. Patel, R. Fernandes, N. Bazzanella, and A. Miotello, “Co₃O₄ nanoparticles assembled coatings synthesized by different techniques for photo-degradation of methylene blue dye,” *Appl. Catal. B*, vol. 132–133, pp. 204–211, Mar. 2013, doi: 10.1016/J.APCATB.2012.11.040.
- [75] G. Wang *et al.*, “Hydrothermal Synthesis and Optical, Magnetic, and Supercapacitance Properties of Nanoporous Cobalt Oxide Nanorods,” *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 113, no. 11, pp. 4357–4361, Mar. 2009, doi: 10.1021/JP8106149.
- [76] M. A. Rafea *et al.*, “The effect of annealing on the structure, morphology, and optical properties of Co₃O₄ thin films prepared using a modified dip coating technique”, *Materials Science And Engineering B*, vol. 290, p. 116294, feb. 2023, doi: 10.1016/j.mseb.2023.116294.
- [77] V. R. Shinde *et al.*, “Supercapacitive cobalt oxide (Co₃O₄) thin films by spray pyrolysis”, *Applied Surface Science*, vol. 252, n.o 20, pp. 7487-7492, oct. 2005, doi: 10.1016/j.apsusc.2005.09.004.
- [78] R. Chaudhari *et al.*, “ZnO nanoparticles synthesis by sacrificial composite monolith method and enhanced photocatalytic degradation of methylene blue dye,” *Sustainable Chemistry for the Environment*, vol. 12, p. 100295, Dec. 2025, doi: 10.1016/J.SCENV.2025.100295.
- [79] A. Ghosh and A. Mondal, “Fabrication of stable, efficient and recyclable p-CuO/n-ZnO thin film heterojunction for visible light driven photocatalytic degradation of organic dyes,” *Mater. Lett.*, vol. 164, pp. 221–224, Feb. 2016, doi: 10.1016/J.MATLET.2015.10.148.

- [80] Y. J. Acosta-Silva et al., “Anatase-Dominant TiO₂ Nanoparticles Prepared by Sol–Gel and High-Temperature Calcination”, *Applied Sciences*, vol. 16, n.o 3, p. 1258, ene. 2026, doi: 10.3390/app16031258.
- [81] Y. J. Acosta-Silva et al., “Nitric Acid-Assisted Sol–Gel Synthesis of Defect-Rich TiO₂ Nanoparticles: Structural Evolution and Visible-Light Photocatalytic Performance”, *Inorganics*, vol. 13, n.o 12, p. 382, nov. 2025, doi: 10.3390/inorganics13120382.
- [82] Y. J. Acosta-Silva et al., “Comparison of Photocatalytic Activity: Impact of Hydrophilic Properties on TiO₂ and ZrO₂ Thin Films”, *Inorganics*, vol. 12, n.o 12, p. 320, dic. 2024, doi: 10.3390/inorganics12120320.
- [83] Y. J. Acosta-Silva et al., “Photocatalytic Activities of Methylene Blue Using ZrO₂ Thin Films at Different Annealing Temperatures”, *Coatings*, vol. 14, n.o 5, p. 537, abr. 2024, doi: 10.3390/coatings14050537.
- [84] A. Chauhan et al., “Recent advances on Co₃O₄-based nanostructure photocatalysis: Structure, synthesis, modification strategies, and applications,” *Surfaces and Interfaces*, vol. 54, p. 105152, Nov. 2024, doi: 10.1016/J.SURFIN.2024.105152.