

Fotodegradación de azul de metileno utilizando CaO-ZnFe₂O₄ sintetizado por un proceso ecológico

R. Escobar-Velazquez¹



R.M Sánchez-Albores¹



O. Reyes-Vallejo^{2*}



H.H Torres-Ventura^{1*}



J. Escorcia-García³



Información del manuscrito

Fecha de envío: 27/Noviembre/2025

1. Escuela de Ciencias Químicas, Universidad Autónoma de Chiapas (UNACH), Ocozocoautla de Espinosa, 29140, Chiapas, México.
2. Sección de Electrónica de Estado Sólido-Ingeniería eléctrica (SEES), CINVESTAV- IPN, San Pedro Zacatenco, Ciudad de México, 07360, México.
3. Conacyt-Cinvestav-Unidad Saltillo, Ave. Industria Metalúrgica 1062, Parque Industrial, 25900, Ramos Arizpe, Coahuila, México.

^{1*} Corresponding author: Odín Reyes Vallejo. E-mail: odin.reyes.v@cinvestav.mx

^{2*} Corresponding author: Héctor Hiram Torres Ventura. E-mail: hector.torres@unach.mx



Abstract:

Keywords: Methylene blue, CaO/ZnFe₂O₄, Photocatalyst, nanoparticles.

In this study, the use of a composite based on calcium oxide and zinc ferrite (CaO–ZnFe₂O₄) was investigated for the photodegradation of methylene blue. Zinc ferrite was synthesized by the combustion method using orange peel waste as fuel, while CaO was obtained from calcined eggshells. The composite was fabricated by mixing both materials through a ball-milling process, followed by an annealing treatment. The composite was characterized using X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR), and UV-Vis spectroscopy, revealing well-defined crystallinity and an irregular morphology, with agglomerates composed of nanoparticles with a homogeneous size distribution of approximately 23.33 nm. Additionally, a specific surface area of 11.67 m²/g and an energy band gap of 2.09 eV were estimated. During the photodegradation tests, complete removal of the dye was achieved after 35 minutes of visible-light irradiation using 75 mg of material. Scavenger tests showed that superoxide radicals play the main role, whereas holes make a minor contribution to the photodegradation process. Hydroxyl radicals, on the other hand, showed no influence. These results demonstrate that CaO–ZnFe₂O₄, synthesized through environmentally friendly processes, has great potential for application in the removal of dyes present in industrial wastewater

Resumen:

Palabras clave: Azul de metileno, CaO/ZnFe₂O₄, fotocatalizador, nanopartículas.

En este estudio, se investigó el uso del compuesto a base de óxido de calcio y ferrita de zinc (CaO–ZnFe₂O₄) para fotodegradar azul de metileno. La ferrita de zinc se sintetizó mediante el método de combustión utilizando residuos de cáscaras de naranja como combustible, mientras que el CaO se obtuvo de cáscaras de huevo calcinados. La fabricación del compuesto se realizó mezclando ambos materiales a través de un proceso de molienda de bolas, seguido de un proceso de recocido. El compuesto se caracterizó mediante difracción de rayos X (DRX), microscopía electrónica de barrido (MEB), espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) y espectroscopia UV-Vis, revelando una cristalinidad bien definida y una morfología irregular, con aglomerados conformados por nanopartículas con una distribución de tamaño homogénea alrededor de los 23.33 nm. Finalmente, se estimó un área superficial de 11.67 m²/g y una brecha de energía de 2.09 eV. Durante las pruebas de fotodegradación, se registró la remoción completa del colorante después de 35 minutos de irradiación de luz visible, empleando 75 mg de material. Las pruebas de scavengers mostraron que los radicales superóxidos desempeñan el papel principal, mientras que los huecos tienen una contribución menor en el proceso de fotodegradación. Por su parte, los radicales hidroxilos no presentan influencia. Esto demuestra que el CaO–ZnFe₂O₄, sintetizado mediante procesos respetuosos con el medio ambiente, posee un gran potencial para su aplicación en la remoción de colorantes presentes en aguas residuales industriales.



Introducción

La creciente contaminación ambiental y el acelerado consumo de combustibles fósiles han provocado un impacto devastador en la naturaleza, impulsando a la comunidad científica a buscar soluciones innovadoras y sostenibles. Datos de la Organización Mundial de la Salud indican que más del 80 % del agua utilizada en el mundo no recibe ningún tratamiento adecuado, exacerbando la crisis de contaminación hídrica. En respuesta a este desafío, el desarrollo de tecnologías eficientes y ecológicas para el tratamiento de aguas residuales se ha convertido en una prioridad global (Mustafa, 2024).

La fotocatalisis heterogénea ha emergido como una técnica verde y respetuosa con el medio ambiente para la degradación de contaminantes orgánicos en aguas residuales. Este proceso se basa en la activación de catalizadores semiconductores mediante luz, promoviendo la generación de especies químicas altamente reactivas que transforman los contaminantes en compuestos más simples y menos tóxicos. Para que los catalizadores sean efectivos y sostenibles, su síntesis debe ser respetuosa con el medio ambiente, utilizando métodos que minimicen el uso de agentes tóxicos y aprovechen recursos renovables (Sánchez-Albores, 2022).

Un enfoque prometedor en la síntesis de semiconductores fotocatalíticos es el uso de residuos agroindustriales como fuentes de materia prima. Por ejemplo, el óxido de calcio (CaO) puede obtenerse a partir de cascarones de huevo calcinados. Procesos donde se usan extractos para sintetizar óxidos metálicos semiconductores y procesos de combustión

donde se emplea biomasa como combustible son ejemplo fehaciente de es posible sintetizar de manera adecuada semiconductores mediante procesos más amigables con el medio ambiente. Estos procesos no solo reutilizan desechos orgánicos, sino que también reducen la necesidad de productos químicos nocivos, promoviendo la sostenibilidad y la economía circular (Ikram M, 2022).

El óxido de calcio sintetizado del cascarón de huevo ha demostrado ser eficiente en la fotodegradación de azul de metileno activado con luz solar directa. Sin embargo, una limitante de este material es su brecha de energía la cual es muy alta y limita la absorción del espectro de luz visible. Por otro lado, las ferritas son materiales que presentan una brecha de energía menor absorbiendo una mayor porción del espectro visible. Además, estas últimas han mostrado eficiencia en la remoción fotocatalítica y electrocatalítica de distintos contaminantes emergentes causantes de problemas medioambientales. Por ello, un composito basado en CaO y ferritas resulta interesante puesto que el material resultante tendría propiedades de ambos materiales que le constituyen.

En este contexto, nuestro estudio se centra en la síntesis de semiconductores a partir de procesos ecológicos y su aplicación en la fotodegradación de contaminantes. La reutilización de residuos como cascarones de huevo y cáscaras de naranja no solo aborda la problemática de la gestión

de desechos, sino que también contribuye al desarrollo de tecnologías de tratamiento de agua más limpias y eficientes. Al promover el uso de recursos renovables y métodos de síntesis sostenibles, avanzamos hacia soluciones más verdes y responsables para enfrentar los retos ambientales actuales. En este trabajo se presenta el desarrollo de un composito basado en CaO sintetizado de cascarón de huevo y $ZnFe_2O_4$ sintetizado por un proceso de combustión empleando cáscara de naranja como combustible. Además, para fabricar el composito se emplearon técnicas simples y ecológicas como la molienda mecánica y la sonicación.

Material y Métodos

1. Materiales

Se emplearon los siguientes reactivos: Nitrato de hierro (III) nanohidratado ($Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$) y nitrato de zinc (II) hexahidratado $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ de la marca Fermont. Azul de metileno de la marca Sigma Aldrich.

2. Síntesis de $CaO/ZnFe_2O_4$

La preparación del CaO se llevó a cabo a partir de cascarones de huevo de gallina recolectados en restaurantes de Tuxtla Gutiérrez, los cuales fueron lavados cuidadosamente con agua para eliminar residuos orgánicos, secados a temperatura ambiente y posteriormente triturados y tamizados para obtener un polvo homogéneo, el cual se calcinó a 900 °C durante 5 h. Por su parte, el $ZnFe_2O_4$ se sintetizó mediante el método de combustión empleando cáscara de naranja

como combustible; para ello, se mezclaron cáscaras de naranja con $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ y $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ en proporción estequiométrica 2:1 en 200 mL de agua desionizada, calentando la solución a 70 °C durante 2 h y aumentando posteriormente la temperatura por encima de 90 °C hasta la completa evaporación del líquido y la combustión de la materia orgánica. El sólido obtenido se pulverizó en un mortero y se calcinó a 450 °C para eliminar restos orgánicos. Finalmente, el composito $CaO-ZnFe_2O_4$ se obtuvo mediante mezclado mecánico utilizando una relación másica 8:2; la mezcla se molió en un molino de bolas durante 3 h a 300 rpm, se adicionaron 30 mL de etanol y se sometió a sonicación por 30 min. El material se secó en estufa a 105 °C para remover el alcohol remanente y se trató térmicamente a 500 °C durante 2 h en una mufla para completar la formación del composito.

3. Caracterización del material

Para las observaciones de difracción de rayos X (XRD) en el intervalo de 2θ de 20° a 70°, se utilizó un Difractómetro D2 PHASER Bruker con radiación Cu-K ($\lambda=1.54056 \text{ \AA}$) y una velocidad de escaneo de 2°/min. Las imágenes morfológicas se obtuvieron con un microscopio electrónico de barrido de emisión de campo (FE-SEM) Hitachi S-5500. Un espectrofotómetro UV-vis JASCO (modelo V-670) se utilizó para medir la absorbancia, y una esfera integradora conectada al mismo espectrofotómetro registró la reflectancia difusa.

El tamaño del cristalito (D) se estimó utilizando



la ecuación de Scherrer con los datos de XRD (O Reyes Vallejo, 2016):

$$D = \frac{K \cdot \lambda}{\beta_{hkl} \cdot \cos \theta} \quad (1)$$

donde K es el factor de forma, λ es la longitud de onda de la radiación Cu-K α ($\lambda = 1.54056$ Å), β_{hkl} es el ancho del pico a media altura de la intensidad del plano (hkl), y θ es el ángulo de Bragg del plano (hkl).

El ancho de banda prohibida o brecha de energía (E_g) se calculó mediante la gráfica $(F(R) \cdot hv)^2$ vs hv (Ecuación 2) considerando el ajuste lineal con el eje x, donde A es una constante adimensional y hv es la energía fotónica. El coeficiente de absorción $F(R)$, también conocido como función de Kubelka-Munk se calculó mediante la ecuación 3, donde R es la reflectancia difusa (Kubelka, 1931).

$$(F(R) \cdot hv)^2 = A(hv - E_g) \quad (2)$$

$$F(R) = \frac{(1-R)^2}{2R} \quad (3)$$

El área superficial específica y el volumen de poros se evaluaron mediante fisisorción de nitrógeno, utilizando un analizador de área superficial y tamaño de poros en el equipo Micromeritics VacPrep 061. El material (0.1 g) se desgasificó a 120 °C y 6.6 kPa durante 24 h. El área superficial se determinó mediante la técnica BET después de introducir gas nitrógeno (Barrett, 1951) (Brunauer, 1938).

4. Fotodegradación de MB

Se emplearon diferentes cantidades del composito en 100 ml de solución de MB a una concentración de 10 ppm, utilizando dos LED's de 100 W que emitían luz visible. La solución de MB se agitó en la oscuridad durante 30 minutos para alcanzar el equilibrio adsorción-desorción. Luego, se encendieron las lámparas y se tomaron alícuotas de 3 mL a lo largo del experimento y se centrifugaron a 4000 rpm durante 3 minutos. La absorbancia se midió a 663 nm para determinar la concentración de MB. La cinética de reacción se analizó mediante el modelo cinético de primer orden (Irani, 2016):

$$\ln \left(\frac{C_0}{C} \right) = kt \quad (4)$$

donde C_0 es la concentración inicial, k es la constante cinética aparente (min⁻¹) y C es la concentración medida en el tiempo t (min). El período de vida media ($t_{1/2}$) se calculó usando (Irani, 2016):

$$t_{1/2} = \frac{\ln(2)}{K_{app}} \quad (5)$$

donde K_{app} es la constante aparente cinética.

5. Experimentos de Scavenger

Se realizaron estudios de captura de especies químicas reactivas usando scavengers para elucidar la naturaleza de las especies reactivas involucradas en el proceso fotocatalítico. Se utilizaron benzoquinona (BQ), Ácido etilendiaminotetraacético (EDTA) y alcohol isopropílico (IPA) a concentraciones de 0.001 mol L⁻¹, actuando como captadores de especies reactivas específicas: BQ para O₂•⁻, EDTA para huecos (h⁺), e IPA para •OH.

Resultados

1. Caracterización

El difractograma de la Figura 1 muestra picos de alta intensidad correspondientes a la fase CaO, asignados a los planos (111), (200), (220), (311) y (222), de acuerdo con la tarjeta patrón PDF 37-1497. La intensidad de estos picos es mayor en comparación con las otras fases debido a la mayor cantidad de CaO utilizado respecto a la ferrita de zinc. También se observan, con una intensidad mínima, picos asociados a los planos (100), (101), (102) y (110) de la fase Ca(OH)₂,

correspondientes a la tarjeta patrón PDF 44-1481 (Portlandite). La presencia de esta fase es resultado de la reacción del etanol con el CaO sintetizado a partir del cascarón de huevo, fase que no se logra remover completamente durante el recocido a 500 °C.. Finalmente, los planos característicos de ZnFe₂O₄—(111), (220), (331), (400), (511) y (440), PDF 22-1012 confirman la presencia de la ferrita de zinc. La estrechez y nitidez de los picos indican alta cristalinidad. El tamaño de cristalito estimado mediante la ecuación de Scherrer (ecuación 1) fue de 49 nm.

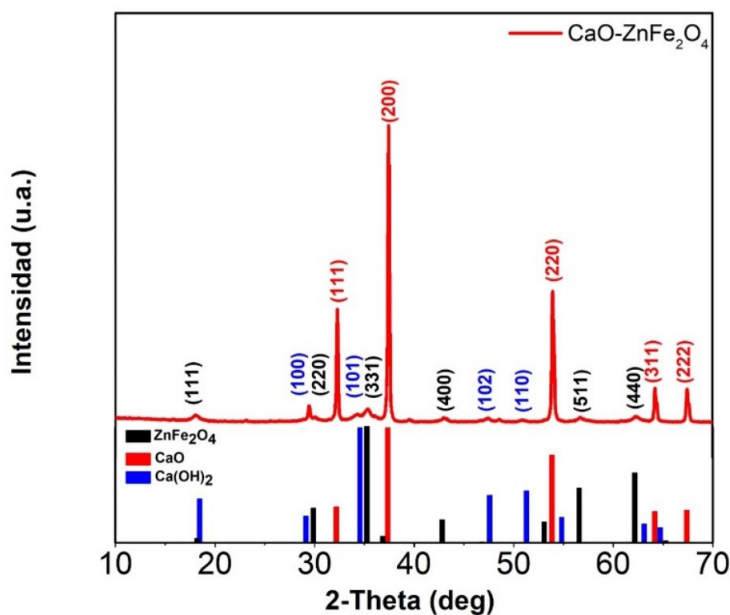


Figura 1.- Difracción de rayos X del compuesto CaO-ZnFe₂O₄.

La Figura 2 muestra el espectro IR del compuesto. A lo largo del espectro se encontraron las vibraciones características de los enlaces de las distintas fases. A 438 y 585 cm⁻¹ se encuentra la vibración típica de los sitios octaédricos y

tetraédricos del enlace metal-oxígeno (M-O, donde M puede ser Zn o Fe), respectivamente (Vinosha, 2017). También, se observa la vibración del enlace Ca-O en 549 cm⁻¹ (Habe, 2019) (Aleman-Ramirez, 2023). En 3634 cm⁻¹



se aprecia restos de humedad asociados a la vibración del enlace O-H (Aleman-Ramirez, 2023). Durante el proceso de calcinación del cascarón de huevo, así como en las distintas etapas de horneado, se fija CO₂ en el compuesto, lo cual es revelado por la vibración del enlace

C-O encontrado en 2348 cm⁻¹ (Habte, 2019). Es importante recalcar que, si bien no se detecta la formación de carbonatos en el análisis de DRX, las vibraciones encontradas en 874, 1053 y 1457 cm⁻¹ confirman que existen trazas de este material en el compuesto (Habte, 2019)

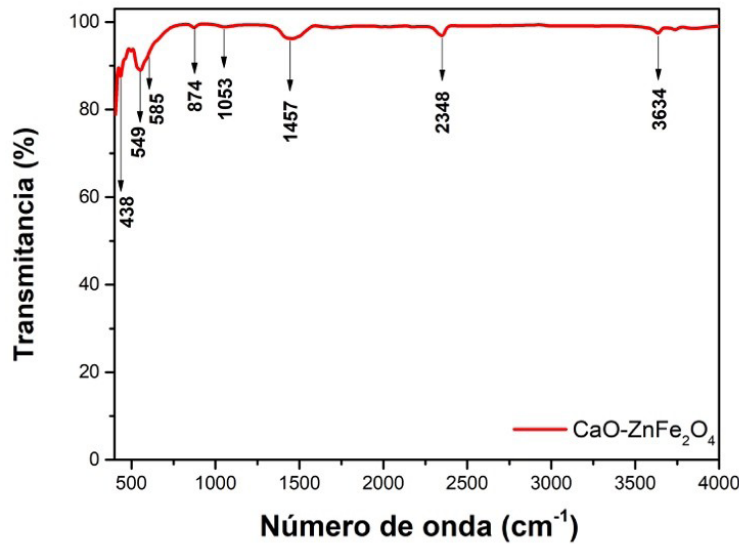


Figura 2.- FT-IR del compuesto CaO-ZnFe₂O₄.

La Figura 3 muestra la micrografía (MEB) del compuesto sintetizado. Se observa una morfología poco definida con una variedad de tamaños y formas, lo cual es característico de los procesos de síntesis por combustión y molienda mecánica. Aunque se aprecian formas y tamaños heterogéneos, esto resulta interesante para maximizar el área superficial disponible para propiciar el contacto entre los contaminantes y el fotocatalizador. De acuerdo al análisis BET, se estimó un área de

11.62 m²/g (Tabla 1), lo cual es comparable a lo reportado en materiales similares donde se usa CaO de cascarón de huevo combinado con otros materiales semiconductores mediante molienda mecánica (Aleman-Ramirez, 2023) (Reyes-Vallejo, 2023). En el histograma de distribución de tamaño de partícula generado de la micrografía, se observa una distribución normal de tamaños con un valor promedio de 23.33 nm, lo cual confirma que se logró sintetizar un compuesto tamaño nanométrico.

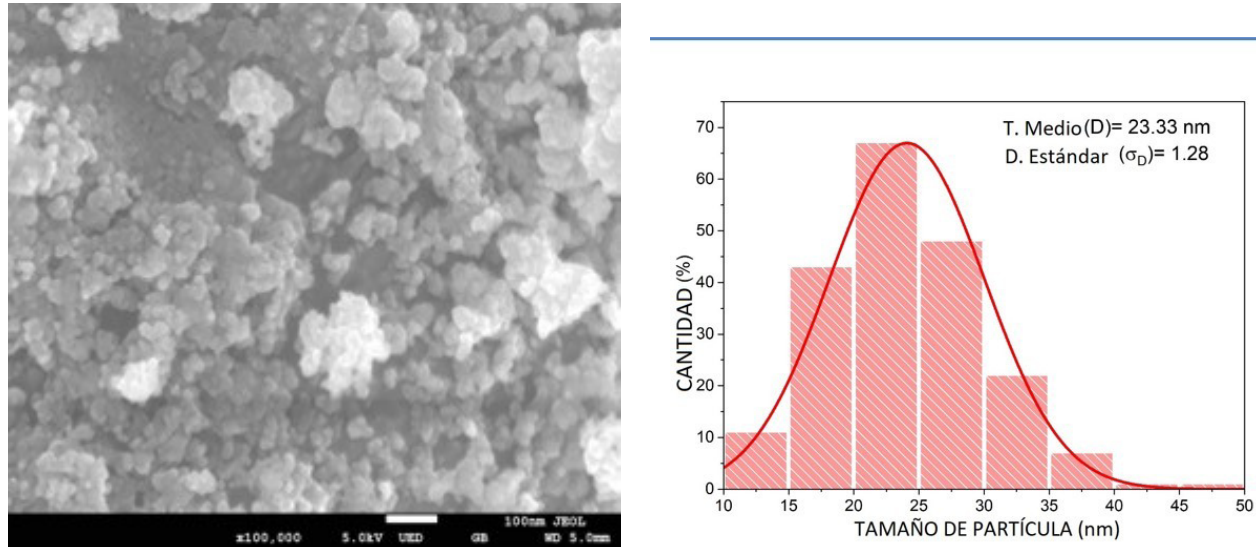


Figura 3.- Micrografía e histograma de distribución de tamaño de partícula de compuesto.

La distribución elemental a lo largo del compuesto se presenta en la Figura 4. Se aprecia cómo la ferrita de zinc se distribuye sobre el CaO, puesto que la coloración roja (Fe) y amarilla (Zn), y parcialmente la verde (O) son coincidentes, demostrando la presencia de la

fase $ZnFe_2O_4$. Por otro lado, las imágenes B y C son coincidentes, con excepción de las regiones reconocidas como ferrita, lo que constata la presencia de la fase CaO. De esta manera, se puede establecer que se tiene una distribución homogénea de los elementos que conforman el compuesto.

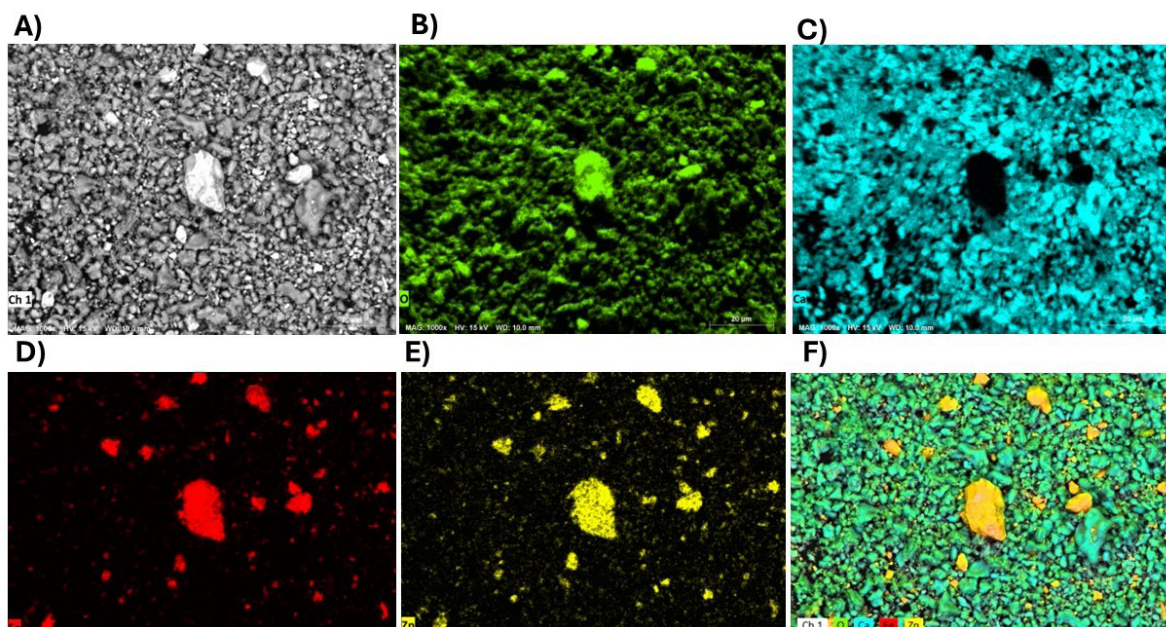


Figura 4.- Mapeo elemental de Compuesto: A) Imagen original, B) oxígeno, C) Calcio, D) Hierro, E) Zinc y F) O, Ca, Fe y Zn simultáneo.



Se realizó la caracterización óptica del compuesto y se presenta en la figura 5. Se observa tanto en la reflectancia difusa como en la función de Kubelka-Munk un cambio drástico alrededor de los 600 nm, lo que indicaría la región donde empieza a absorber la luz visible. A partir de estos datos de reflectancia difusa se calculó el ancho de banda prohibida estimando un valor de 2.09 eV. Este valor encontrado es un valor comprendido entre los anchos de banda

reportados de los materiales CaO y ZnFe_2O_4 en la literatura, puesto que del primero se ha reportado un valor de 2.27 eV para el primero (Jaiswal, 2021) mientras que para el segundo un valor de 1.8 eV (Kislov, 2008). Asimismo, este valor indica que se formó correctamente un compuesto y no una heteroestructura, ya que se aprecia solo un ancho de banda y no dos que corresponderían a los valores de los materiales individuales.

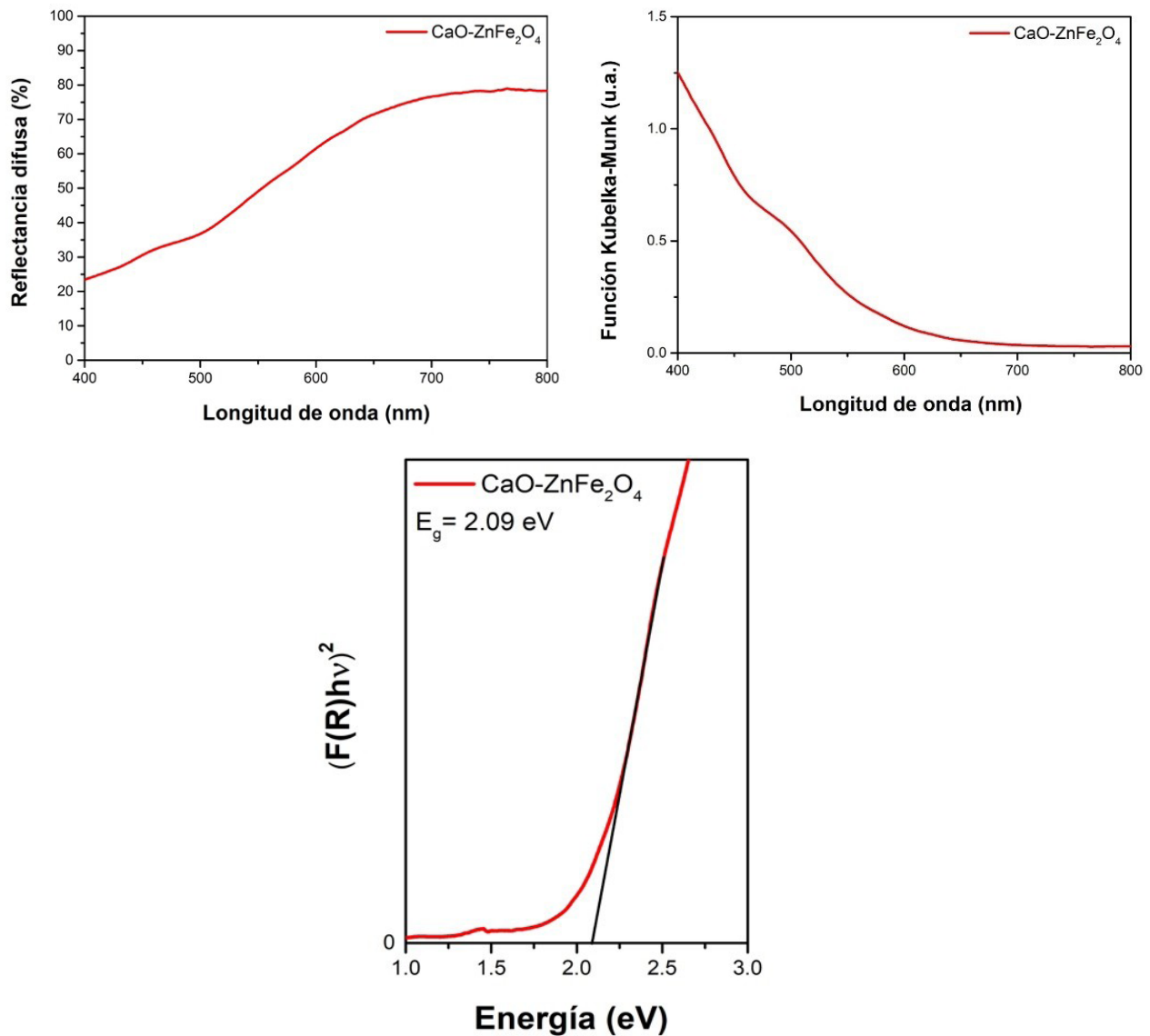


Figura 5.- Reflectancia difusa, Función de Kubelka-Munk (Coeficiente de absorción), y estimación del ancho de band del compuesto.

Tabla 1.- Propiedades estructurales, superficiales y ópticas del compuesto CaO-ZnFe₂O₄.

Parámetro	Valor calculado
Tamaño de cristalito (DRX), nm	49
Tamaño de partícula (MEB), nm	23.33
Área BET, m ² /g	11.67
Volumen total poros, cm ³ /g	3.03 X10 ⁻³
Brecha de energía, eV	2.09

1. Degradación fotocatalítica

Se efectuaron pruebas de adsorción y fotólisis para evaluar la capacidad del material CaO-ZnFe₂O₄ en la degradación del azul de metileno a 10 ppm. Se observó que la adsorción mostró una remoción máxima del 15% en 65 minutos.

La fotocatalisis con CaO-ZnFe₂O₄ resultó en una remoción del 98% del azul de metileno en 25 minutos utilizando 75 mg de catalizador, confirmando así la alta eficiencia fotocatalítica del material para la degradación del

contaminante en presencia de luz (figura 6B). Se realizó un estudio de barrido de dosificación del material fotocatalítico en la degradación de azul de metileno con el propósito de optimizar la eficiencia catalítica, determinando la cantidad óptima de material que maximiza la tasa de degradación y asegura una utilización eficiente del catalizador. En la figura 6 se observa el comportamiento fotocatalítico del semiconductor CaO-ZnFe₂O₄ variando la dosificación de este, en la remoción de azul de metileno.

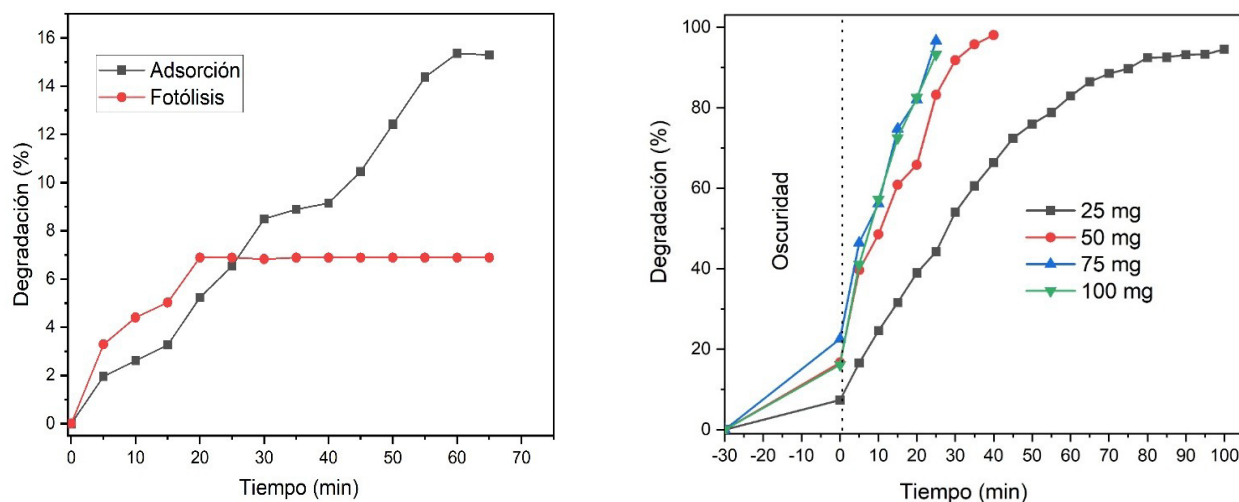


Figura 6. a) b) Efecto de la dosificación del fotocatalizador en la degradación de Azul de metileno a 10 ppm en 100 mL de solución.



Se observa que usando 25 mg de catalizador se tiene una remoción cerca de 94 % en un tiempo de 100 minutos, cuando se utiliza 50 mg el porcentaje de degradación es próximo al 96 % en 40 minutos, mientras que a 75 mg se obtiene una remoción cercana del 97 % en 25 minutos, sin embargo, cuando se utiliza 100 mg de catalizador el porcentaje de degradación baja a 93 % en ese mismo intervalo de tiempo.

Para determinar la cinética química de la degradación de azul de metileno durante el proceso de fotocatalisis variando la dosificación del catalizador es indispensable determinar el orden de las reacciones para cada uno de los experimentos que se realizaron (Tabla 2), la cual se determina mediante la representación gráfica del logaritmo de la concentración vs. tiempo de irradiación (figura 7). También se determinó el tiempo de vida media.

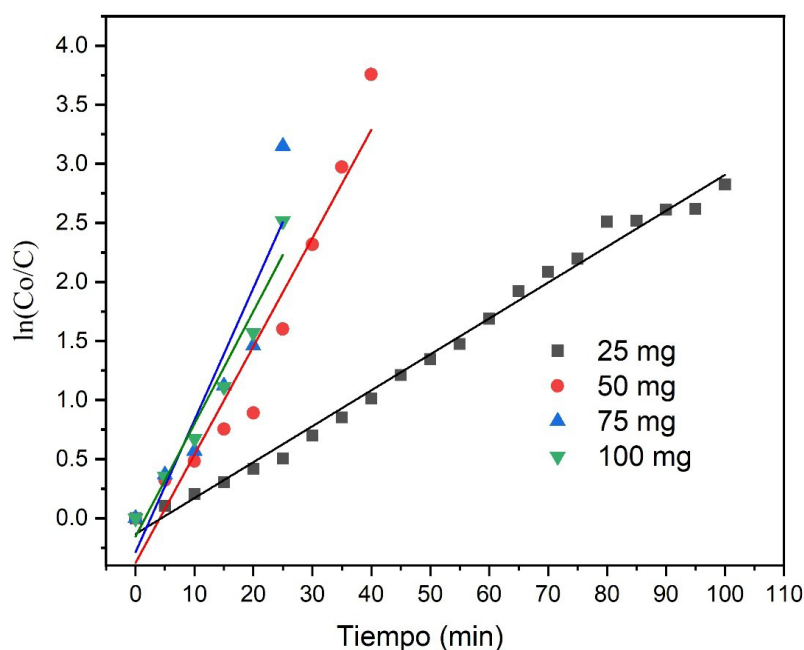


Figura 7: Estudio cinético de pseudo-primero orden efecto de la dosis de catalizador CaO/ZnFe₂O₄

Tabla 2: Parámetros cinéticos del efecto de variar la dosificación de catalizador CaO/ZnFe₂O₄

Muestra	K _{app} (min ⁻¹)	t _{1/2} (min)	R adj.
25 mg	0.0304	22.80	0.9911
50 mg	0.0916	7.56	0.9221
75 mg	0.1185	5.84	0.8511
100 mg	0.0953	7.27	0.9451

Se realizaron pruebas de scavengers para identificar las especies reactivas involucradas en la fotodegradación del azul de metileno

utilizando 75 mg del catalizador CaO-ZnFe₂O₄ y una concentración de 10 ppm del contaminante (figura 8).

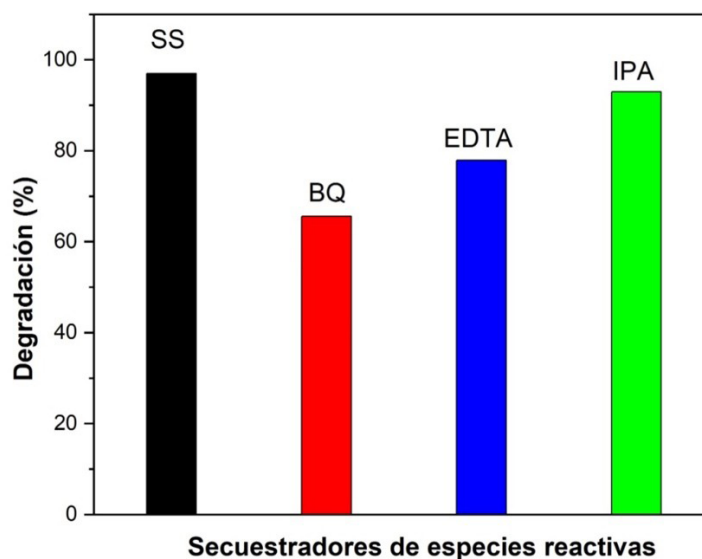


Figura 8.- Efecto de adición de scavengers en el proceso de fotodegradación

Discusiones.

Los resultados obtenidos en la degradación del azul de metileno revelan la clara superioridad del proceso fotocatalítico respecto a la adsorción y la fotólisis. La baja remoción de solo 15% bajo oscuridad confirma que la adsorción superficial no constituye una vía relevante en la eliminación del contaminante. Asimismo, la ausencia de degradación significativa bajo irradiación sin catalizador demuestra que la luz visible, por sí sola, no provoca fotólisis apreciable del colorante, lo que implica que el $\text{CaO-ZnFe}_2\text{O}_4$ es indispensable para iniciar y sostener la reacción (figura 6A). Esto valida que la remoción observada es atribuible al desempeño intrínseco del fotocatalizador y no a procesos no catalíticos.

El análisis del efecto de la dosificación del catalizador revela un comportamiento típico de sistemas fotocatalíticos heterogéneos (figura 6B), donde existe una concentración óptima que maximiza la eficiencia. A medida que la cantidad de catalizador aumenta de 25 a 75 mg,

la degradación se acelera considerablemente. Esto se debe al incremento del número de sitios activos expuestos y a la mayor disponibilidad de pares electrón-huecos fotogenerados, lo que incrementa la producción de especies reactivas de oxígeno (ROS). El notable aumento en la constante cinética al emplear 25 y 75 mg (de 0.0304 a 0.1185 min^{-1}) demuestra este efecto catalítico progresivo. Sin embargo, el descenso observado al incrementar la dosis a 100 mg revela la existencia de una saturación óptica y catalítica (tabla 2). El efecto observado, donde la degradación del azul de metileno disminuye al aumentar la cantidad de catalizador de 75 mg a 100 mg (figura 6B), puede deberse principalmente a la aglomeración del catalizador y la reducción de la superficie activa disponible para el proceso fotocatalítico. A concentraciones más altas de catalizador, como 100 mg, las partículas tienden a aglomerarse, lo que reduce la superficie específica disponible para la absorción de luz y las reacciones fotocatalíticas. Además, con un mayor contenido



de catalizador, las partículas pueden bloquearse unas a otras, impidiendo que la luz llegue a todas las superficies del catalizador, provocando un efecto de sombra. Existe también un límite en la cantidad de catalizador que puede ser eficientemente utilizado en un volumen dado de solución y bajo una intensidad de luz específica; Superar este límite puede resultar en una disminución de la eficiencia debido a la saturación del sistema. Finalmente, a mayores concentraciones de catalizador, la solución puede volverse opaca, reduciendo la penetración de luz y limitando la activación del catalizador en las capas inferiores (Odín Reyes-Vallejo, 2024). Este estudio nos da una pauta para identificar la concentración adecuada de fotocatalizador aplicable en sistemas reales de tratamiento de aguas, garantizando tanto la efectividad como la rentabilidad del proceso.

La tendencia de la cinética de pseudo-primer orden refuerza esta interpretación (figura 7) y en la tabla 2 se observa que la constante de velocidad aparente (K_{app}) incrementa con la cantidad de catalizador hasta 75 mg, alcanzando un valor máximo de 0.1185 min^{-1} , mientras que el tiempo de vida media ($t_{1/2}$) disminuye correspondientemente a 5.84 minutos, lo que indica una mayor eficiencia en la degradación del azul de metileno. Sin embargo, al aumentar la dosificación a 100 mg, la constante de velocidad aparente disminuye ligeramente a 0.09533 min^{-1} y el tiempo de vida media aumenta a 7.27 minutos, sugiriendo una posible saturación del sistema catalítico o efectos de auto sombreado. Los coeficientes de determinación ajustados (R_{adj}) indican una buena correlación entre

los datos experimentales y el modelo cinético aplicado, validando así los resultados obtenidos.

La alta eficiencia fotocatalítica del compuesto CaO-ZnFe₂O₄ se explica por la sinergia entre sus propiedades estructurales, morfológicas y ópticas. Su elevada cristalinidad reduce la recombinación electrón-hueco y favorece la movilidad de las cargas, permitiendo una mayor generación de especies reactivas. El tamaño nanométrico de las partículas incrementa la proporción de átomos superficiales, lo que amplía los sitios activos donde puede adsorberse el azul de metileno y ocurrir la transferencia de electrones.

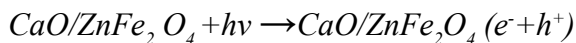
La morfología heterogénea observada por MEB, junto con la distribución homogénea entre CaO y ZnFe₂O₄, mejora el contacto interfacial entre ambas fases, facilitando la separación de cargas y el transporte electrónico. Asimismo, aunque el área BET es moderada, resulta suficiente para sostener procesos de adsorción y reacción sin comprometer la estabilidad del material. Finalmente, el valor de banda prohibida de 2.09 eV, intermedio entre ambos óxidos, confirma que el compuesto aprovecha eficientemente la luz visible, aumentando la fotogeneración de electrones y huecos. En conjunto, estas características producen un sistema altamente reactivo y capaz de generar ROS de manera eficiente.

Además en el estudio con scavengers proporciona información fundamental sobre el mecanismo de reacción, (figura 8). Se observa una remoción del 98% sin la presencia de

scavengers, lo que indica la alta eficiencia del proceso fotocatalítico. Al agregar isopropanol (IPA), un secuestrador de radicales hidroxilos ($\bullet\text{OH}$), la remoción disminuyó ligeramente al 93%, sugiriendo que los radicales hidroxilos tienen un papel significativo en la degradación, pero no son la especie reactiva predominante. La presencia de EDTA, que secuestra huecos (h^+), resultó en una reducción más notable de la remoción al 78%, lo que indica una contribución importante de los huecos en el proceso. La adición de Benzoquinona, un scavenger de superóxido ($\text{O}_2^{\bullet-}$), disminuyó la remoción al 65%, destacando que los radicales superóxidos son las especies reactivas más involucradas en la fotodegradación del azul de metileno. Estos resultados sugieren que, aunque los radicales hidroxilos y los huecos contribuyen al proceso de fotodegradación, los radicales superóxidos juegan el papel más crucial en la eficiencia del sistema fotocatalítico.

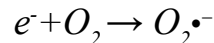
De acuerdo a los resultados obtenidos por los scavengers se propone un mecanismo de reacción (Figura 9).

1. Generación de pares electrón-hueco:



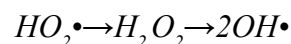
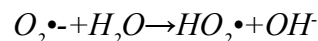
La luz visible excita el catalizador, generando pares ($e^- + h^+$).

2. Formación de radicales superóxidos.



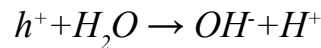
Los electrones en la banda de conducción reaccionan con el oxígeno molecular (O_2) para formar radicales superóxidos ($\text{O}_2^{\bullet-}$)

3. Formación de radicales hidroxilos



Los radicales superóxidos pueden reaccionar con agua para formar radicales Hidroxilo (OH^{\bullet}) y otros reactivos intermedios.

4. Oxidación directa por huecos



Los huecos en la banda de valencia pueden oxidar el agua para formar radicales hidroxilos.

5. Degradación del azul de metileno.

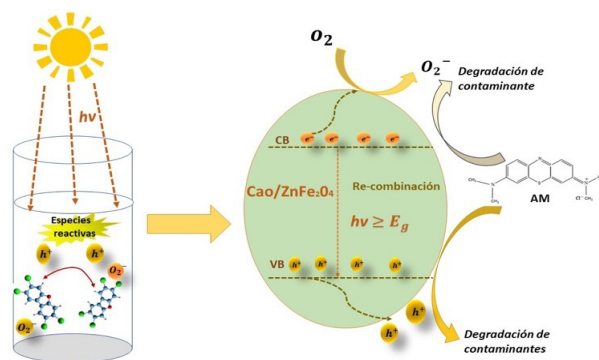
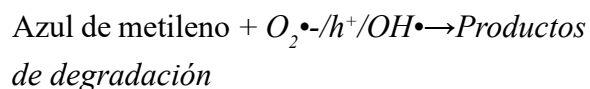


Figura 9.- Esquema del mecanismo de fotodegradación.



Esta investigación presenta un enfoque innovador para la fabricación de fotocatalizadores altamente eficientes usando residuos agroindustriales, abriendo nuevas posibilidades para su uso en la remediación de aguas contaminadas con compuestos orgánicos tóxicos bajo iluminación de luz visible. En la Tabla 3 se presenta una comparación de la fotodegradación de azul de metileno (MB) bajo luz visible utilizando ZnFe₂O₄ y CaO, ambos sintetizados mediante diferentes métodos. Es

importante destacar que no existe hasta la fecha un estudio de investigación que explore el uso de este compuesto específico (ZnFe₂O₄/CaO) para estas aplicaciones. Por lo tanto, la tabla comparativa no incluye un material compuesto de ambos, sino que compara los materiales por separado. Se observa claramente que el fotocatalizador sintetizado a través del método verde no solo es fácil de fabricar, sino que también muestra un desempeño notablemente competitivo para lograr la eliminación completa de contaminantes.

Material	Método de síntesis	Fuente de luz (W)	Dosis/solución (mg/ml)	Concentración de tinte (ppm)	Tiempo (min)	Eficiencia (%)	Referencia
ZnFe ₂ O ₄	hidrotermal	Luz UV 150W	25/100	10	120	43	(Ullah, 2023)
ZnFe ₂ O ₄ -rGO	Sol-gel modificado	Luz visible (300)	25/50	400 MB	180	100	(Sun, 2019)
ZnFe ₂ O ₄ -rGO	Hidrotermal	Simulador solar (150)	20/40	250 MB	60	12.8	(Baynosa, 2020)
NiO-CaO	Precipitación y calcinación	Lámpara (300)	1/250	40 MB	180	96.5	(Song, 2010)
CaO-ZnFe ₂ O ₄	Molienda	Lámpara (150)	75/100	10 MB	25	96.6	Este estudio

Conclusiones

Se obtuvo la síntesis exitosa de un compuesto de CaO/ZnFe₂O₄ utilizando cáscaras de huevo como fuente de CaO por el método de Ball-milling. Se observó una reducción en el tamaño de grano durante la molienda de bolas y una distribución heterogénea durante el recocido. El catalizador mostró una buena actividad fotocatalítica para la degradación del azul de metileno (AM) bajo

radiación de luz visible usando una lámpara LED de 150 W. Los experimentos de atrapamiento (SCAVENGERS) indicaron que los radicales superóxidos y los huecos son las especies reactivas que promueven la degradación fotocatalítica de AM. El estudio cinético demostró que se ajusta al modelo de primer orden para todos los casos. Estas características

lo convierten en un fotocatalizador prometedor para degradar contaminantes orgánicos acuosos varias veces. bajo la radiación de la luz solar.

Agradecimientos

Los autores desean agradecer al CONAHCYT (México) por la beca posdoctoral otorgada a Odín Reyes Vallejo (CVU: 487411). Asimismo, los autores agradecen a Rogelio Morán Elvira y a María Luisa Ramón García por su apoyo técnico en las imágenes de MEB y en el análisis de DRX, respectivamente.

Referencias

- Alemán-Ramírez, J. L., Reyes-Vallejo, O., Okoye, P. U., Sánchez-Albores, R., Maldonado-Álvarez, A., & Sebastian, P. J. (2023). Crystal phase evolution of high-temperature annealed Fe₃O₄-CaO catalysts for biodiesel production. *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*, 17(4), 843–858.
- Barrett, E. P., Joyner, L. G., & Halenda, P. P. (1951). The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. Computations from nitrogen isotherms. *Journal of the American Chemical Society*, 73(1), 373–380.
- Baynosa, M. L., Mady, A. H., Nguyen, V. Q., Kumar, D. R., Sayed, M. S., Tuma, D., & Shim, J. J. (2020). Eco-friendly synthesis of recyclable mesoporous zinc ferrite@reduced graphene oxide nanocomposite for efficient photocatalytic dye degradation under solar irradiation. *Journal of Colloid and Interface Science*, 561, 459–469.
- Brunauer, S., Emmett, P. H., & Teller, E. (1938). Adsorption of gases in multimolecular layers. *Journal of the American Chemical Society*, 60(2), 309–319.
- Habte, L., Shiferaw, N., Mulatu, D., Thenepalli, T., Chilakala, R., & Ahn, J. W. (2019). Preparation and characterization of calcium oxide from waste eggshell and its application in the removal of phosphate from water. *Sustainability*, 11(11), 3196.
- Ikram, M., Khalid, A., Shahzadi, A., Haider, A., Naz, S., Naz, M., Shahzadi, I., Ul-Hamid, A., Haider, J., Nabgan, W., & Butt, A. R. (2022). Enhanced photocatalytic degradation with sustainable CaO nanorods doped with Ce and cellulose nanocrystals: In silico molecular docking studies. *ACS Omega*, 7(31), 26.



- Irani, M., Mohammadi, T., & Mohebbi, S. (2016). Degradación fotocatalítica de azul de metileno con nanopartículas de ZnO: Un estudio experimental y teórico conjunto. *Revista de la Sociedad Química de México*, 60(4), 218–225.
- Jaiswal, K. K., Dutta, S., Pohrmen, C. B., Verma, R., Kumar, A., & Ramaswamy, A. P. (2021). Bio-waste chicken eggshell-derived calcium oxide for photocatalytic application in methylene blue dye degradation under natural sunlight irradiation. *Inorganic and Nano-Metal Chemistry*, 51(7), 995–1004.
- Kislov, N., Srinivasan, S. S., Emirov, Y., & Stefanakos, E. K. (2008). Optical absorption red and blue shifts in ZnFe₂O₄ nanoparticles. *Materials Science and Engineering B*, 153(1–3), 70–77.
- Kubelka, P. (1931). Ein Beitrag zur Optik der Farbanstriche. *Zeitschrift für technische Physik*, 12, 593–601.
- Mustafa, B. M., & Hassan, N. E. (2024). Water contamination and its effects on human health: A review. *Journal of Geography, Environment and Earth Science International*, 28(1), 38–49.
- Reyes-Vallejo, O., Sánchez-Albores, R., Maldonado-Alvarez, A., Ashok, A., Durán-Alvarez, J. C., & Subramaniam, V. (2023). Calcium–magnesium oxide by the ball-milling method using eggshell as calcium source: Its study for photodegradation of methylene blue. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 34(8), 770.
- Reyes-Vallejo, O., Sánchez-Albores, R., Ashok, A., Serrano Ramírez, R. P., Durán Álvarez, J. C., Bartolo Pérez, P., Cano, F. J., & Velumani, S. (2024). BiVO₄ synthesized by the combustion method: A comparison between orange peel powder and urea used as fuel. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 35, 1245.
- Reyes-Vallejo, O., Sánchez, M., Pal, M., Espinal, R., Llorca, J., & Sebastian, P. J. (2016). Synthesis and characterization of nanoparticles of CZTSe by microwave-assisted chemical synthesis. *Materials Research Express*.
- Sánchez-Albores, R., Cano, F. J., Sebastian, P. J., & Reyes-Vallejo, O. (2022). Microwave-assisted biosynthesis of ZnO–GO particles using orange peel extract for photocatalytic degradation of methylene blue. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 1–13.
- Song, L., & Zhang, S. (2010). A simple mechanical mixing method for preparation of visible-light-



sensitive NiO–CaO composite photocatalysts with high photocatalytic activity. *Journal of Hazardous Materials*, 174(1–3), 563–566.

Sun, Q., Wu, K., Zhang, J., & Sheng, J. (2019). Construction of ZnFe₂O₄/rGO composites as selective magnetically recyclable photocatalysts under visible light irradiation. *Nanotechnology*, 30(31), 315706.

Ullah, R. (2023). Semiconductor ZnFe₂O₄ as efficient photocatalyst for the degradation of organic dyes: An update. *Journal of Chemical Reviews*, 5(4), 466–476.

Vinosha, P. A., Mely, L. A., Jeronsia, J. E., Krishnan, S., & Das, S. J. (2017). Synthesis and properties of spinel ZnFe₂O₄ nanoparticles by facile co-precipitation route. *Optik*, 134, 99–108.

Zhang, S. (2014). A new nano-sized calcium hydroxide photocatalytic material for the photodegradation of organic dyes. *RSC Advances*, 4(31), 15835–15840.





