



Revista Internacional de Investigación e Innovación Tecnológica

Página principal: www.riit.com.mx

Síntesis y caracterización de magnetita dopada con lantano y su aplicación fotocatalítica en la degradación de naranja de metilo

Synthesis and characterization of lanthanum-doped magnetite and its photocatalytic application in the degradation of methyl orange

García-Clemente, J.J.^b, Puente-Urbina, B.A.^a, Hurtado-López, G.F.^a, Mercado-Silva, J.A.^a, Vázquez Obregón, D.^b, García-Cerda, L.A.^{a*}

^a Centro de Investigación en Química Aplicada. C.P. 25294. Saltillo, Coahuila. México.

^b Instituto Tecnológico de Saltillo. C.P. 25280. Saltillo, Coahuila. México.

cjose3195@gmail.com; bertha.puente@ciqa.edu.mx; gilberto.hurtado@ciqa.edu.mx;

jesus.mercado@ciqa.edu.mx; dagoberto.vo@saltillo.tecnm.mx; luis.garcia@ciqa.edu.mx*

Innovación tecnológica: Síntesis de nanopartículas de magnetita dopadas con lantano eficientes para la degradación de colorantes orgánicos.

Área de aplicación industrial: Degradación de colorantes orgánicos provenientes de aguas residuales de la industria textil mediante fotocatalisis.

Recibido: 19 enero 2024

Aceptado: 26 agosto 2024

Abstract

In this work the structural, morphological, magnetic and, photocatalytic properties of magnetite nanoparticles doped with lanthanum were studied. Magnetic nanoparticles with the general formula $\text{La}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ (where $x = 0.0, 0.2,$ and 0.4 mol%) were synthesized by inverse chemical co-precipitation. X-ray diffraction studies show that the nanoparticles have an inverse spinel-type cubic crystalline structure and that the diffraction peaks are shifted towards smaller 2θ angles indicating doping of the nanoparticles. Studies using vibrating sample magnetometry show that the nanoparticles exhibit close to superparamagnetic behavior; undoped magnetite presented a saturation magnetization of 61.80 emu/g that decreases in relation to the amount of doping to 28.56 emu/g. According to the morphological analysis using transmission electron microscopy, the

synthesized nanoparticles present a hemispherical shape with a size range between 6-16 nm for undoped magnetite and an irregular morphology and sizes between 12-36 nm for the doped magnetite. Photocatalysis studies demonstrated that lanthanum doped magnetite nanoparticles degraded methyl orange up to 85% in 120 min of treatment.

Keywords: Chemical co-precipitation, Magnetite, Methyl orange, Nanoparticles, Photocatalysis.

Resumen

En este trabajo se estudiaron las propiedades estructurales, morfológicas, magnéticas y fotocatalíticas de nanopartículas de magnetita dopadas con lantano. Las nanopartículas magnéticas de fórmula general $\text{La}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$, (donde $x = 0.0, 0.2, \text{ y } 0.4\%$ mol) fueron sintetizadas por coprecipitación química inversa. Los estudios por difracción de rayos X muestran que las nanopartículas tienen una estructura cristalina cúbica del tipo espinela inversa y que los picos de difracción presentan un desplazamiento hacia ángulos 2θ menores lo que indica el dopaje de las mismas. Los estudios de magnetometría de muestra vibrante muestran que las nanopartículas presentan un comportamiento cercano al superparamagnético; la magnetita sin dopar presentó una magnetización de saturación de 61.80 emu/g que disminuye en relación a la cantidad de dopaje hasta 28.56 emu/g. De acuerdo al análisis morfológico mediante microscopía electrónica de transmisión, las nanopartículas sintetizadas presentan una forma semiesférica con un rango de tamaño entre 6-16 nm para la magnetita sin dopar y una morfología irregular y tamaños entre 12-36 nm para la magnetita dopada. Los estudios de fotocatalisis mostraron que las nanopartículas de magnetita dopada con lantano lograron degradar el naranja de metilo hasta un 85% en 120 min de tratamiento.

Palabras clave: Coprecipitación química, Fotocatalisis, Magnetita, Nanopartículas, Naranja de metilo.

1. Introducción

La rápida industrialización y la fabricación de productos basados en carbono han generado la presencia en el medio ambiente de polvos o líquidos peligrosos, lo que ha ocasionado la contaminación del agua, aire o suelo. La contaminación a gran escala de cuerpos de agua por colorantes orgánicos causada por efluentes industriales es un grave problema ambiental y un peligro para la salud de seres humanos y animales acuáticos [1]. Los colorantes orgánicos y sus aguas no tratadas que provienen de diferentes industrias como la textil, la del papel, farmacéutica, química y del plástico, son actualmente las fuentes más

importantes de contaminación del agua [2-4]. La mayoría de estos colorantes orgánicos son venenosos y cancerígenos. Por esta razón, estos deben degradarse o mineralizarse antes de ser liberados al medio ambiente. En condiciones aeróbicas, la mayoría de los colorantes orgánicos no son biodegradables y son además fotoquímicamente activos debido a su esqueleto de carbono conjugado [5, 6].

Hoy en día se usan para el tratamiento de aguas residuales con colorantes orgánicos principalmente métodos físicos (adsorción, intercambio iónico y membranas de filtración) [7-9], químicos (oxidación

química, tecnologías de oxidación avanzada y oxidación fotocatalítica) [10] y biológicos (microbianos anaeróbicos y aeróbicos y combinaciones de ellos) [11]. La tecnología de fotocatalisis es un método de tratamiento ecológico que utiliza la reacción fotoquímica entre un fotocatalizador y varios compuestos orgánicos en su superficie bajo irradiación de luz. En este proceso, los contaminantes orgánicos se descomponen en pequeñas moléculas inorgánicas, como CO_2 , H_2O , HX e iones inorgánicos mineralizados, mediante reacciones de oxidación-reducción [12].

Los materiales fotocatalíticos usados típicamente son ferritas [13], óxidos metálicos [14], sulfuros metálicos [15] y semiconductores, que son muy eficientes para la degradación de contaminantes orgánicos como los colorantes [16]. Las ferritas magnéticas, como el caso de la magnetita, son materiales atractivos para usarse en sistemas fotocatalíticos, estas son químicamente estables y por sus características magnéticas pueden reutilizarse. Aquellos nanomateriales que son activos en luz visible y tienen una menor recombinación de pares electrón-hueco se consideran más eficientes en la degradación fotocatalítica. Hay varias formas de reducir la recombinación de pares electrón-hueco, como el dopaje, la formación de compuestos y semiconductores con óxidos metálicos mixtos [17].

De acuerdo a lo anterior el propósito de este trabajo es sintetizar magnetita dopada con La^{3+} y estudiar sus propiedades estructurales, morfológicas, magnéticas y fotocatalíticas para la degradación de naranja de metilo (NM).

2. Materiales y métodos

Para la síntesis de los materiales se usaron como reactivos: cloruro férrico ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), cloruro ferroso ($\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), hidróxido de amonio (NH_4OH), nitrato de

lantano (III) ($\text{LaN}_3\text{O}_9 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) y agua destilada. Todos suministrados por Sigma Aldrich y se usaron sin ninguna purificación previa.

2.1. Preparación de magnetita (Fe_3O_4) dopada con La^{3+}

La magnetita sin dopar y dopada con La^{3+} se sintetizó por el método de coprecipitación química inversa. La metodología fue la siguiente: se preparó una solución acuosa con las cantidades estequiométricas de cloruro ferroso (Fe^{2+}), cloruro férrico (Fe^{3+}), esto para preparar magnetita sin dopar, a las muestras dopadas se les añadió nitrato de lantano (La^{3+}). Las concentraciones molares del catión de dopaje fueron 0.2 y 0.4 M. Se calentó en un matraz bola un volumen determinado de agua desionizada hasta alcanzar una temperatura de 70°C y se adicionó hidróxido de amonio para obtener una solución 1.6 M. Después la solución de sales metálicas se vertió en el matraz bola por goteo, dejándose en agitación constante hasta obtener un precipitado oscuro. Este precipitado se lavó con agua destilada y se secó a temperatura ambiente para su posterior uso.

2.2. Caracterización

Los patrones de difracción de rayos X de magnetita con y sin dopaje se midieron por difracción de rayos X (XRD, por sus siglas en inglés) en un difractómetro Rigaku Ultima IV en el rango de barrido de 10 a 80° (2θ). El tamaño de cristalita fue calculado usando la ecuación de Scherrer. Mediante magnetometría de muestra vibrante (VSM, por sus siglas en inglés) se estudiaron las propiedades magnéticas de los materiales obtenidos usando un magnetómetro SQUID, modelo PPMS 6000 de Quantum Design. Las curvas de histéresis se obtuvieron a temperatura ambiente con un campo aplicado de ± 20 KOe. La morfología, y tamaño de las nanopartículas se estudiaron mediante microscopía electrónica de transmisión

(TEM, por sus siglas en inglés) usando un microscopio Titan 80-300kV.

2.3. Pruebas fotocatalíticas

Las pruebas fotocatalíticas para la degradación del NM se llevaron a cabo usando las partículas de magnetita sin dopar y dopadas con La^{3+} como fotocatalizadores y bajo irradiación solar. Para la degradación del NM, 10 mg del fotocatalizador se añadieron en 100 ml de una solución de NM con una concentración de 10 mg/L y luego se sonificó por 5 min para dispersar el fotocatalizador. Antes de la irradiación, las suspensiones fueron agitadas por 1 h en oscuridad para establecer el equilibrio de la adsorción/desorción entre el fotocatalizador y el NM. Después de este tiempo, las soluciones fueron expuestas a la irradiación bajo agitación constante a temperatura ambiente. Se tomaron alícuotas de la solución cada 20 min y se centrifugaron a 8000 rpm para remover el fotocatalizador. La concentración de NM se determinó midiendo la absorción máxima de la banda a 506 nm, característica del NM, usando un espectrofotómetro de UV-Vis (Cary 5000). Todas las muestras se midieron por duplicado.

3. Resultados y discusión

3.1. Difracción de rayos X

La estructura cristalina de las partículas magnéticas sintetizadas se estudió mediante difracción de rayos X. En la Figura 1 se muestran los patrones de difracción de las partículas magnéticas, de manera general se observan reflexiones características que corresponden a los planos (111), (220), (311), (400), (422), (511), (440), (620), (533) y (444) de una fase cúbica tipo espinela inversa correspondiente a la magnetita [18].

En los patrones de difracción se observa un desplazamiento a ángulos 2θ menores de la reflexión correspondiente al plano (311),

relacionada con el dopaje de la magnetita con La^{3+} (Figura 2). Este corrimiento está asociado con la sustitución de átomos de Fe^{3+} en posiciones octaédricas que tienen un radio iónico de 0.64 Å por átomos de La^{3+} con un radio iónico mayor (1.15 Å) [19]. Esta sustitución de átomos da como resultado una distorsión de la red cristalina que se ve reflejada con el incremento del parámetro de red como se muestra en la Tabla 1.

El tamaño de cristalita se calculó a partir del plano (311) del patrón de difracción mediante la ecuación de Scherrer:

$$d = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (\text{Ec. 1})$$

Donde d es el tamaño promedio de cristalita en nm, k es una constante (0.9), λ es la longitud de onda de los rayos X (1.5406 Å) y θ en ángulo de difracción. Los tamaños de cristalita se presentan en la Tabla 1, donde se observa que para la magnetita este valor fue de 8.07 nm y luego se incrementa hasta 16.20 nm al aumentar el dopaje de La^{3+} . El incremento en el tamaño de partícula puede explicarse por la sustitución de los átomos de Fe^{3+} de menor radio iónico por átomos de La^{3+} con un radio iónico mayor [20].

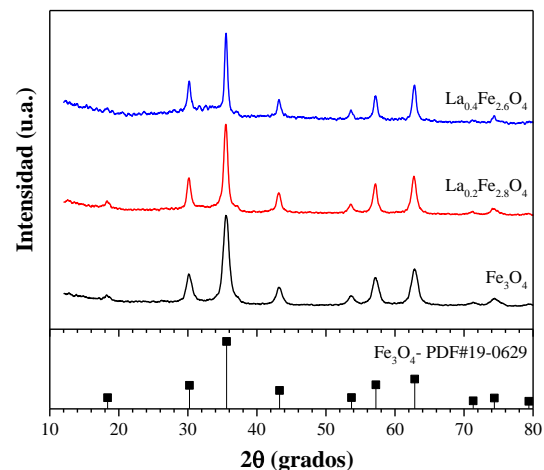


Figura 1. Patrones de difracción de rayos X de la magnetita sin dopar y dopada con La^{3+} .

Tabla 1. Parámetro de red, distancia interplanar y tamaño de cristalita de las partículas magnéticas.

Muestra	Parámetro de red (Å)	Distancia interplanar (Å)	Tamaño de cristalita (nm)
Fe ₃ O ₄	8.3685	2.5232	8.07
La _{0,2} Fe _{2,8} O ₄	8.3820	2.5273	11.52
La _{0,4} Fe _{2,6} O ₄	8.3731	2.5246	16.20

3.2. Microscopía electrónica de transmisión

La morfología y el tamaño de partícula de la magnetita sin dopar y dopada se determinó por TEM. La Figura 2 presenta las micrografías obtenidas de las muestras estudiadas. Las partículas de magnetita

tienen una morfología semiesférica en un rango de tamaños de 6-16 nm (Figura 2a y 2b). Para las muestras con La, la morfología de las partículas es irregular (Figura 2c y 2e) y se incrementan el rango de tamaños de 12-26 nm para la muestra con 0.2La (Figura 2d), y de 16-36 nm para la muestra con 0.4La (Figura 2f).

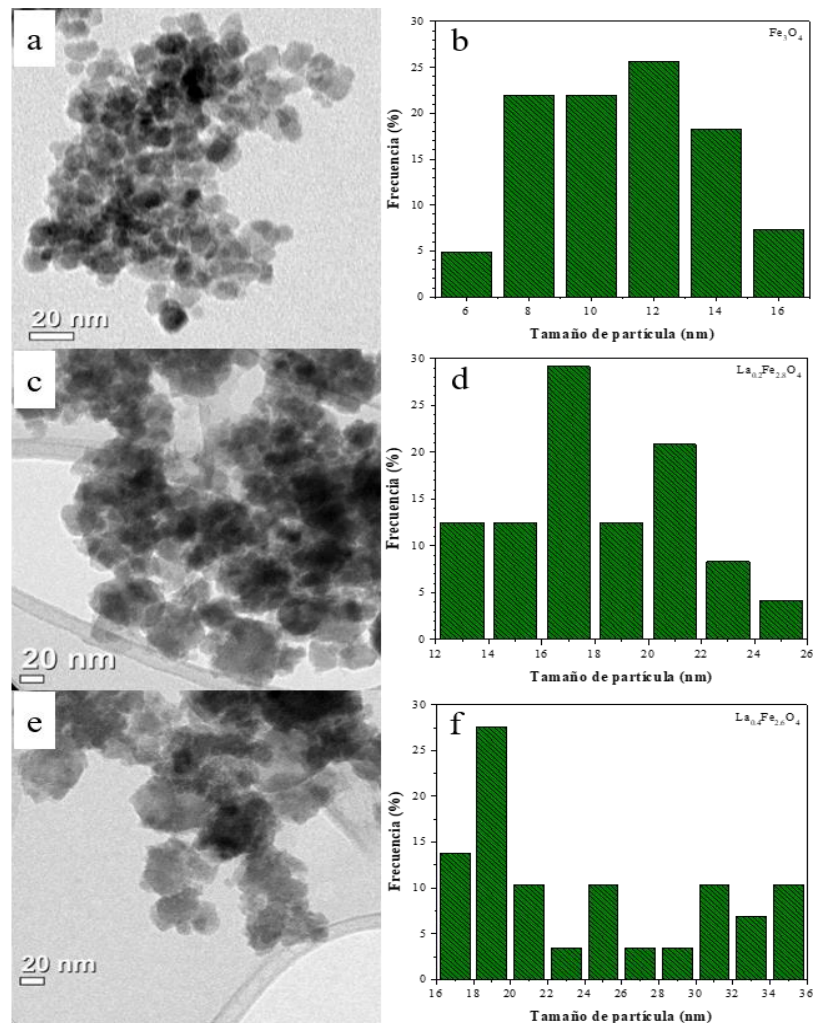


Figura 2. Imágenes de TEM e histogramas de distribución de tamaños de partícula de Fe₃O₄ (a, b), La_{0,2}Fe_{2,8}O₄ (c, d) y La_{0,4}Fe_{2,6}O₄ (e, f).

3.3. Magnetización de muestra vibrante

Las propiedades magnéticas de las muestras fueron evaluadas por VSM y en la Figura 3 se presentan las curvas de histéresis obtenidas. Se observa como la magnetización se incrementa bruscamente a un campo aplicado bajo ($H < 1\text{kOe}$) debido a la reorientación de los dominios magnéticos y que luego se incrementa lentamente hasta la saturación, punto en el cual todos los dominios se encuentran alineados. Todas las muestras presentan una coercitividad menor a 2 Oe y magnetización remanente menor a 2 emu/g, lo que indica que todas las muestras presentan un comportamiento cercano al superparamagnético. La magnetización de saturación (M_s), la coercitividad y la magnetización remanente se determinaron de las curvas de histéresis, en la Tabla 2 se muestran estos resultados. La magnetización de saturación disminuye con el aumento del catión dopante en las muestras estudiadas. El valor de la M_s es menor en las muestras dopadas comparadas con la magnetita sin dopar. Esta disminución de la M_s se debe principalmente a la sustitución de átomos de Fe^{3+} que contribuyen a la magnetización por átomos de un elemento paramagnético como el La^{3+} [21].

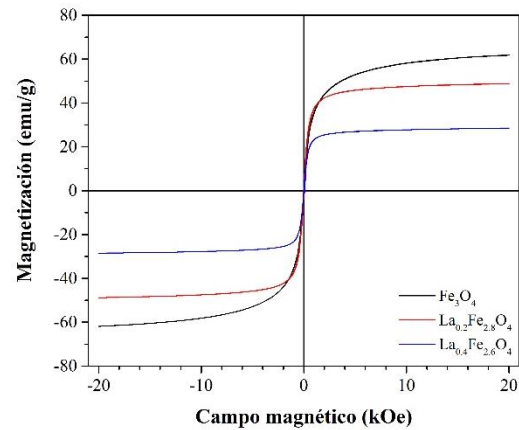


Figura 3. Curvas de histéresis de la magnetita sin dopar y dopada con La^{3+} .

3.4. Pruebas fotocatalíticas

La fotocatalisis es una técnica eficiente para tratar aguas residuales industriales que permite remover contaminantes tóxicos y convertirlos en productos finales inocuos como CO_2 , H_2O y ácidos minerales. Las pruebas fotocatalíticas se llevaron a cabo para degradar una solución de naranja de metilo bajo irradiación UV-Vis a diferentes tiempos en presencia nanopartículas de magnetita pura y dopada con La^{3+} como fotocatalizador.

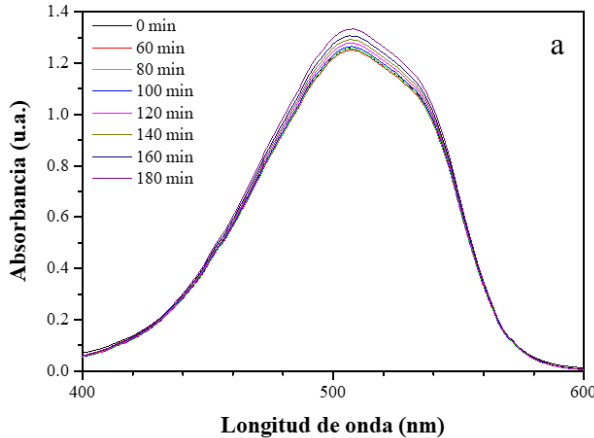
Tabla 2. Magnetización de saturación, coercitividad y magnetización remanente de las partículas magnéticas.

Muestra	Magnetización de saturación (emu/g)	Coercitividad (Oe)	Magnetización remanente (emu/g)
Fe_3O_4	61.80	17.00	1.43
$\text{La}_{0.2}\text{Fe}_{2.8}\text{O}_4$	48.69	18.20	1.90
$\text{La}_{0.4}\text{Fe}_{2.6}\text{O}_4$	28.56	8.09	0.55

El análisis de UV-Vis provee información sobre la relación existente entre la longitud de onda incidente en la muestra y la absorción de la luz formando una banda característica como la que se observan en la

Figura 4a y localizada en 506 nm correspondiente al naranja de metilo. Cuando no se añade fotocatalizador a la solución de NM, la intensidad de la banda no disminuye. Sin embargo, para la solución con

fotocatalizador (Figura 4b-d), la banda del NM disminuye en función del tiempo y esta



disminución está relacionada con la degradación del colorante.

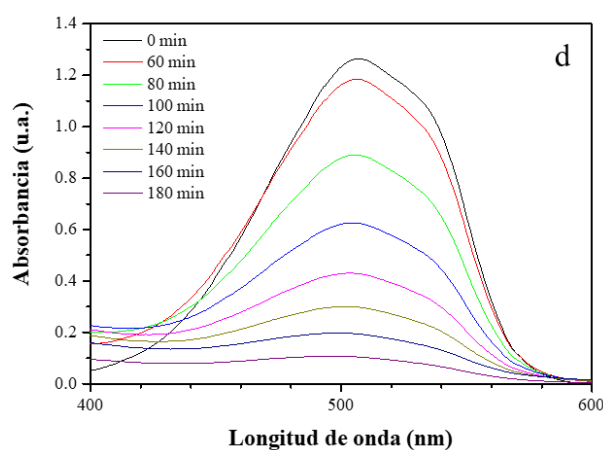
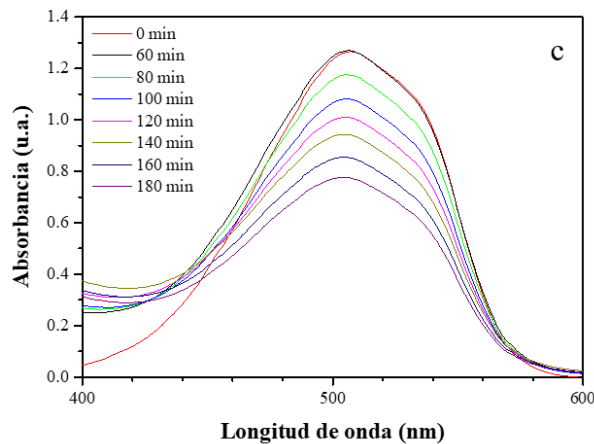
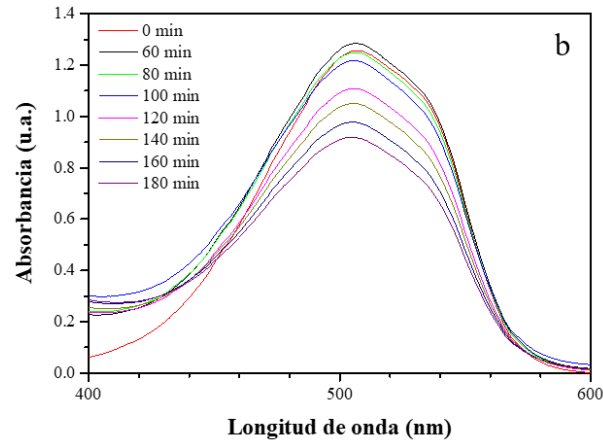


Figura 4. Espectros de absorción de Uv-Vis de la degradación fotocatalítica en función del tiempo para NM sin fotocatalizador (a), con Fe_3O_4 (b), con $\text{La}_{0.2}\text{Fe}_{2.8}\text{O}_4$ (c) y $\text{La}_{0.4}\text{Fe}_{2.6}\text{O}_4$ (d).

La figura 5 muestra el cambio de la concentración del NM, C/C_0 (C_0 es la concentración inicial de NM y C es la concentración de NM a cualquier tiempo) en función del tiempo de irradiación. Un blanco del NM se midió sin fotocatalizador, el cual muestra que las moléculas de NM son estables a la luz solar. Por el contrario, la magnetita muestra una mejor actividad fotocatalítica (10%) que el NM en 60 min. El rendimiento fotocatalítico se mejora con la incorporación de La^{3+} en la magnetita. En las muestras de magnetita con La^{3+} , la concentración de NM disminuye hasta 60% en 60 min para la muestra con 0.4La. Para 120 min de tratamiento la concentración de NM disminuyó 35% y 85% para las muestras

con 0.2La y 0.4La, respectivamente.

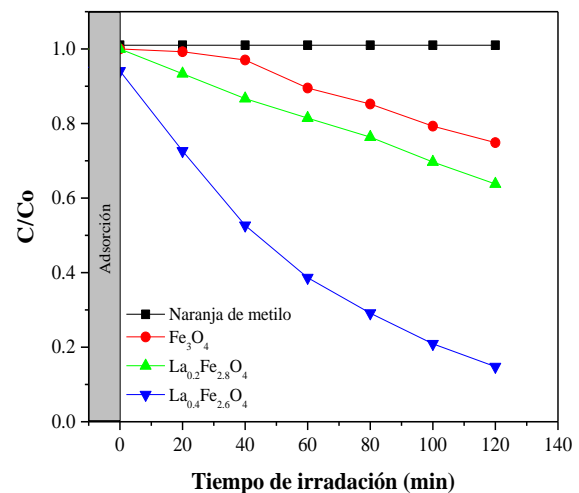


Figura 5. Concentración relativa de la degradación de NM usando diferentes fotocatalizadores.

En la Figura 6 se observa la eficiencia de degradación que se logró con los fotocatalizadores obtenidos. Cuando no se añadió fotocatalizador a la solución de NM, este no se degrada, sin embargo, con la adición de los fotocatalizadores, la eficiencia en la degradación después de 120 min fue de 25%, 36% y 85% para la magnetita sin dopar y dopada con 0.2La y 0.4La, respectivamente.

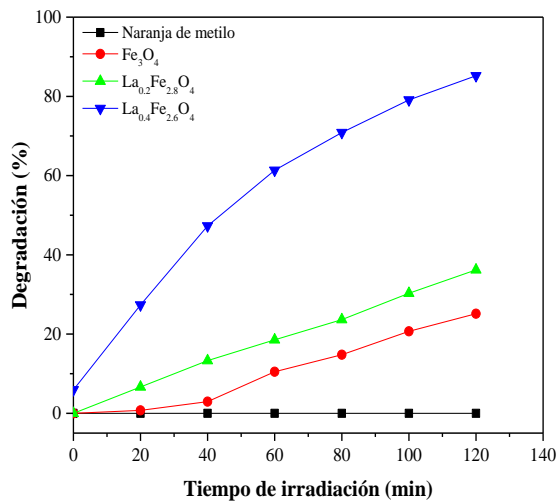


Figura 6. Eficiencia de la Degradación de NM usando diferentes fotocatalizadores.

Las cinéticas de fotodegradación del NM para las muestras estudiadas son de primer orden como se muestran en la Figura 7. La constante de velocidad (k) fue calculada a partir de los datos graficados en la Figura 7 y siguen la secuencia: 0.01542 min^{-1} ($\text{La}_{0.4}\text{Fe}_{2.6}\text{O}_4$) > 0.00368 min^{-1} ($\text{La}_{0.2}\text{Fe}_{2.8}\text{O}_4$) > 0.00258 min^{-1} (Fe_3O_4). El fotocatalizador de $\text{La}_{0.4}\text{Fe}_{2.6}\text{O}_4$ muestra el valor más alto de k con la mejor actividad fotocatalítica.

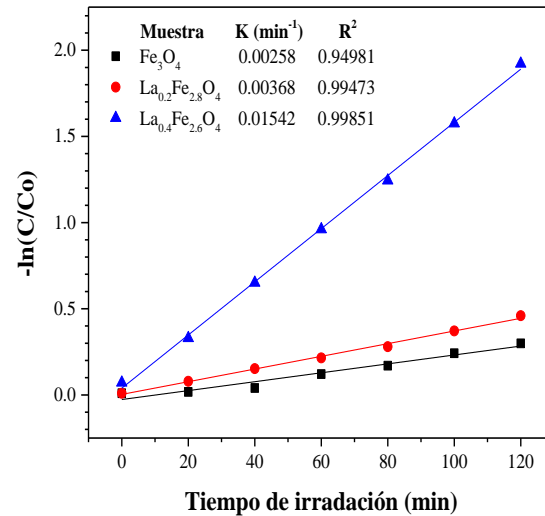


Figura 7. Cinética de fotodegradación de NM usando diferentes fotocatalizadores

Una fotografía de la degradación fotocatalítica en función del tiempo de la solución de NM usando $\text{La}_{0.4}\text{Fe}_{2.6}\text{O}_4$ como fotocatalizador se presenta en la Figura 8.

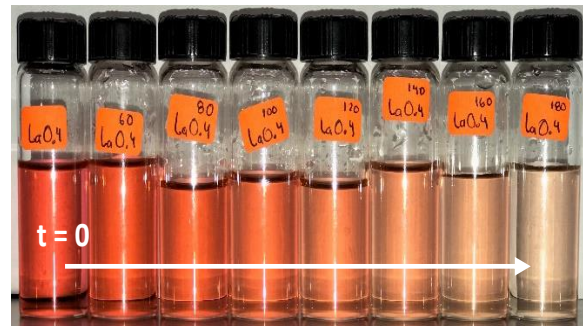


Figura 8. Cambio en la coloración de la solución de NM en función del tiempo usando $\text{La}_{0.4}\text{Fe}_{2.6}\text{O}_4$ como fotocatalizador.

En la Tabla 3 se compara el porcentaje de degradación de NM usando diferentes ferritas. En comparación con lo que se ha publicado previamente sobre estos materiales, se observa que la ferrita obtenida en este trabajo muestra que su actividad fotocatalítica para la degradación de NM fue efectiva y que en algunos casos fue mayor o similar a lo reportado.

Tabla 3. Comparación del porcentaje de degradación de naranja de metilo usando diferentes ferritas.

Catalizador	Colorante	Degradación	Fuente de luz	Referencia
NiFe ₂ O ₄ MgFe ₂ O ₄ ZnFe ₂ O ₄	Naranja de metilo	70% ~30% ~15%	Led 100W	[22]
ZnFe _{2-x} La _x O ₄	Naranja de metilo	85%	Lámpara de mercurio 400 W	[23]
Mg _{0.5} Co _{0.5} Fe ₂ O ₄	Naranja de metilo	85.16%	Lámpara de tungsten 250 W	[24]
Ferrita de bismuto dopada con Mn	Naranja de metilo	81.08%	Radiación solar	[25]
Co _{1-x} Zn _{1.5x} FeO ₃	Naranja de metilo	69%	Radiación solar	[26]
LaFeO ₃	Naranja de metilo	70%	Lámpara de xenon	[27]
Ni _{0.75} Zn _{0.25} Fe ₂ O ₄	Naranja de metilo	85%	Lámpara de xenon 60W	[28]
La _{0.4} Fe _{2.6} O ₄	Naranja de metilo	85%	Radiación solar	Este trabajo

4. Conclusiones

En este trabajo se sintetizaron exitosamente nanopartículas de magnetita dopada con La³⁺ mediante coprecipitación química inversa. En los patrones de difracción de rayos X se observó el corrimiento del pico principal de la magnetita al incrementar la cantidad de La³⁺, lo que confirma que estos iones forman parte de la estructura cristalina de la magnetita sintetizada. La actividad fotocatalítica de las ferritas fue evaluada mediante la fotodegradación de NM bajo irradiación solar. Se encontró que la eficiencia fotocatalítica puede mejorarse con la adición de La³⁺, favoreciendo la migración de pares electrón-hueco y aumentando la actividad fotocatalítica.

5. Agradecimientos

J.J. García-Clemente agradece al CONAHCYT por la beca otorgada para sus estudios de maestría. También se agradece a E.D. Barriga-Castro por las mediciones de TEM.

6. Referencias

[1] A. Tkaczyk, K. Mitrowska, A. Posyniak, Synthetic organic dyes as contaminants of the aquatic environment and their implications

for ecosystems: A review. *Sci. Total Environ.* 715 (2020) Article 137222. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.137222>.

[2] B. Lellis, C.Z. Fávoro-Polonio, J.A. Pamphile, J.C. Polonio, Effects of textile dyes on health and the environment and bioremediation potential of living organisms, *Biotechnol. Res. Innov.* 3 (2019) 275-290. <https://doi.org/10.1016/j.biori.2019.09.001>.

[3] D.A. Yaseen, M. Scholz, Textile dye wastewater characteristics and constituents of synthetic effluents: a critical review, *Int. J. Environ. Sci. Technol.* 16 (2019) 1193-1226. <https://doi.org/10.1007/s13762-018-2130-z>.

[4] C. Zaharia, D. Suteu, Textile organic dyes, characteristics, polluting effects and separation/elimination procedures from industrial effluents: A critical overview. Book chapter from "Organic pollutants ten years after the Stockholm convention-environmental and analytical update", 2012, pp. 55-86. <https://doi.org/10.5772/32373>.

[5] A. Rane, S.J. Joshi, Biodecolorization and biodegradation of dyes: A review. *The Open*

Biotechnol. J. 15(1) (2021) 97-108.
<http://dx.doi.org/10.2174/1874070702115010097>.

[6] G. Zhang, S. Zhang, Quantitative structure-activity relationship in the photodegradation of azo dyes. *J. Environ. Sci.* 90 (2020) 41-50.
<https://doi.org/10.1016/j.jes.2019.11.009>.

[7] R. Agarwala, L. Mulky, Adsorption of dyes from wastewater: A comprehensive review. *ChemBioEng Reviews*, 10(3) (2023) 326-335.
<https://doi.org/10.1002/cben.202200011>.

[8] M.M. Naim, N.F. Al-harby, M. El Batouti, M.M. Elewa, Macro-reticular ion exchange resins for recovery of direct dyes from spent dyeing and soaping liquors. *Molecules*, 27(5) (2022) 1593.
<https://doi.org/10.3390/molecules27051593>.

[9] A.A.E.A. Elfiky, M.F. Mubarak, M. Keshawy, I.E.T.E. Sayed, T.A. Moghny, Novel nanofiltration membrane modified by metal oxide nanocomposite for dyes removal from wastewater. *Environ. Dev. Sustain.* (2023) in press.
<https://doi.org/10.1007/s10668-023-03444-1>.

[10] H. Kumari, S. Suman, R. Ranga, S. Chahal, S. Devi, S. Sharma, S. Kumar, P. Kumar, S. Kumar, A. Kumar, R. Parmar. A Review on photocatalysis used for wastewater treatment: Dye degradation. *Water Air Soil Pollut.* 234 (2023) 349.
<https://doi.org/10.1007/s11270-023-06359-9>

[11] M. Shoaib, A. Ashar, Z.A. Bhutta, I. Muzammil, M. Ali, A. Kanwal, Chapter 15 - Biological methods for degradation of textile dyes from textile effluent, Editor(s): Maulin P. Shah, Susana Rodriguez-Couto, Riti Thapar Kapoor, Development in wastewater treatment research and processes, Elsevier, 2022, Pages 329-353, ISBN 9780323856577.

<https://doi.org/10.1016/B978-0-323-85657-7.00015-8>.

[12] M. Pavel, C. Anastasescu, R.N. State, A. Vasile, F. Papa, I. Balint, Photocatalytic degradation of organic and inorganic pollutants to harmless end products: Assessment of practical application potential for water and air cleaning. *Catalysts* 13 (2023) Article 380.
<https://doi.org/10.3390/catal13020380>.

[13] P. Roonasi, M. Mazinani, Synthesis and application of barium ferrite/activated carbon composite as an effective solar photocatalyst for discoloration of organic dye contaminants in wastewater, *J. Environ. Chem. Eng.*, 5 (2017) 3822-3827.
<https://doi.org/10.1016/j.jece.2017.07.035>.

[14] H. Gong, Y. Zhang, Y. Cao, M. Luo, Z. Feng, W. Yang, K. Liu, H. Cao, H. Yan, Pt@Cu₂O/WO₃ composite photocatalyst for enhanced photocatalytic water oxidation performance, *Appl. Catal. B Environ.*, 237 (2018) 309-317.
<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.05.086>.

[15] W. Li, L. Wang, Q. Zhang, Z. Chen, X. Deng, C. Feng, L. Xu, M. Sun, Fabrication of an ultrathin 2D/2D C₃N₄/MoS₂ heterojunction photocatalyst with enhanced photocatalytic performance, *J. Alloys Compd.*, 808 (2019) 151681.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.151681>.

[16] V. Likodimos, D.D. Dionysiou, P. Falaras, Clean water: water detoxification using innovative photocatalysts, *Rev. Environ. Sci. Biotechnol.*, 9 (2010) 87-94.
<https://doi.org/10.1007/s11157-010-9201-z>.

[17] N.H. Mohd Kaus, A.F. Rithwan, R. Adnan, M.L. Ibrahim, S. Thongmee, S.F. Mohd Yusoff, Effective strategies, mechanisms, and photocatalytic efficiency of

semiconductor nanomaterials incorporating rGO for environmental contaminant degradation. *Catalysts* 11 (2021) Article 302. <https://doi.org/10.3390/catal11030302>.

[18] JCDPS Card 19-0629.

[19] A. Manohar, K. Chintagumpala, K.H. Kim, Magnetic hyperthermia and photocatalytic degradation of rhodamine B dye using Zn-doped spinel Fe_3O_4 nanoparticles. *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* 32 (2021) 8778-8787. <https://doi.org/10.1007/s10854-021-05549-7>.

[20] R.M. Kershi, F.M. Ali, M.A. Sayed, Influence of rare earth ion substitutions on the structural, optical, transport, dielectric, and magnetic properties of superparamagnetic iron oxide nanoparticles. *J. Adv. Ceram.* 7 (2018) 218-228. <https://doi.org/10.1007/s40145-018-0273-5>.

[21] Y.K. Dasan, B.H. Guan, M.H. Zahari, L.K. Chuan, Influence of La^{3+} Substitution on Structure, Morphology and Magnetic Properties of Nanocrystalline Ni-Zn Ferrite, *Plos One* 12 (2017) e0170075. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0170075>.

[22] Z. Bielan, S. Dudziak, A. Kubiak, E. Kowalska, Application of Spinel and Hexagonal Ferrites in Heterogeneous Photocatalysis, *Appl. Sci.* 11 (2021) Article 10160. <https://doi.org/10.3390/app112110160>.

[23] R. Talebi, M. Nasiri, S. Rahnamaeiyan, Synthesis, characterization and optical properties of lanthanum doped zinc ferrite nanoparticles prepared by sol-gel method, *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.*, 27(2) (2016) 1500-1506. <https://doi.org/10.1007/s10854-015-3917-z>.

[24] S.D. Jadhav, R.S. Patil, Photocatalytic

degradation study of Methyl Orange and Congo red using Mg-Co ferrite powder. *J. Water Environ. Nanotechnol.*, 7(2) (2022) 170-179.

<https://doi.org/10.22090/jwent.2022.02.005>.

[25] S. Ruby, S.R.R. Inbanathan, D.R. Rosaline, R. Rajesh, H. Algadi, A.A. Ibrahim, Ahmed A, P.L. Show, S. Baskoutas, Photodegradation of methyl orange based on manganese-substituted bismuth ferrite nanoparticles, *Emerg. Mater. Res.*, 11(4) (2022) 1-8. <https://doi.org/10.1680/jemmr.22.00037>.

[26] I. Bibi, Z. Nazeer, F. Majid, S. Ata, O. Hakami, I. Talib, M. Iqbal, M. Fatima, N. Alfryyan, N. Alwadai, Structural, electrochemical and photocatalytic properties of zinc doped $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_{1.5x}\text{FeO}_3$ perovskites prepared by auto combustion sol-gel approach, *Results Phys.* 26 (2021) Article 104392.

<https://doi.org/10.1016/j.rinp.2021.104392>.

[27] I.R. Parrey, Mechanism of Photo-Fenton Removal of Methyl Dye Orange Using Perovskite Lanthanum Orthoferrite Doped with Copper Metal, *Bulg. J. Phys.* 48 (2021) 268-275. https://www.bjpbg.com/papers/bjp2021_3_268-275.pdf.

[28] Lanthanum substituted Ni-Zn ferrite ($\text{Ni}_{0.75}\text{Zn}_{0.25}\text{Fe}_2\text{O}_4$) nanomaterial and its composite with rGO for degradation of binary dyes under visible light irradiation W.M. Shume, E. Zereffa, C.R. Ravikumar, S.P. Fakrudeen, K.Y. Chan, H.C.A. Murthy. *Mater. Res. Express* 10 (2023) Article 055005. <https://doi.org/10.1088/2053-1591/acd50e>.