

“EMPLEO DE LA FERRITA DE Co COMO FOTOCATALIZADOR EN LA DEGRADACIÓN DE FÁRMACOS.”

Gerbaldo, María Verónica (Autor 1)^a; Marchetti, Sergio Gustavo, (Autor 2)^a; Elías, Verónica Rita, (Autor 3)^a; Mendieta, Silvia Nazaret, (Autor 4)^a; Crivello, Mónica Elsie, (Autor 5)^a

a Centro de Investigación y Tecnología Química (CITeQ - UTN – CONICET)

b Centro de Investigación y Desarrollo en Ciencias Aplicadas (CINDECA—CONICET).

mgerbqaldo@frc.utn.edu.ar, veronicagerbaldo@gmail.com

Resumen

Fármacos como el diclofenac sódico y la carbamazepina son considerados contaminantes emergentes los cuales están siendo detectados en aguas superficiales y residuales en todo el mundo. Se han encontrado en ríos sudamericanos concentraciones considerables, específicamente en el río Suquía, en la provincia de Córdoba, Argentina. Recientemente se han reportado numerosos estudios en relación al empleo de ferritas como fotocatalizadores en la degradación de contaminantes emergentes. Se sintetizaron ferritas mediante el método Pechini modificado y el material obtenido fue caracterizado mediante difracción de rayos X, microscopía electrónica de barrido, espectroscopia Uv-visible, reducción a temperatura programada, espectroscopia fotoelectrónica de rayos X y espectroscopia Mössbauer. Se obtuvo una fase pura de ferrita cobalto-hierro con estructura de espinela inversa, con una inversión de entre el 70-80%. Dicho material fue evaluado como fotocatalizador en la degradación de soluciones de efluente simuladas de diclofenac sódico y carbamazepina, bajo irradiación UV-germicida y peróxido de hidrógeno como agente oxidante. La degradación de los contaminantes fue seguida por cromatografía líquida de alta resolución y espectroscopia UV-visible de las muestras de reacción. Se obtuvo una mineralización del 86% y del 98% del carbono orgánico total presente en el medio de reacción para cada fármaco respectivamente en cuatro horas de foto reacción.

Abstract

Pharmaceutical compounds such as sodium diclofenac and carbamazepine are considered emerging pollutants and are being detected in surface and wastewater throughout the world. They have been found in South American rivers, specifically in the Suquía River, in the province of Córdoba, Argentina. Recently, numerous studies have been reported about the use of ferrites as photocatalysts in the degradation of emerging pollutants. In this work the photocatalytic evaluation is presented, Cobalt ferrite, was obtained by Pechini method calcined at 800°C. The material was characterized by X-ray diffraction, scanning electron microscopy Uv visible spectroscopy, Mössbauer and X-ray photoelectron spectroscopy. A pure phase of cobalt-iron ferrite with spinel structure was obtained, with an investment of between 70-80%. It was evaluated as a photocatalyst in the degradation of simulated effluent solutions of sodium diclofenac sodium and carbamazepine, under UV-germicidal radiation source and hydrogen peroxide were used as the oxidizing agent. The degradation of the contaminants was followed by high performance liquid chromatography and UV-visible spectroscopy of the reaction samples. A mineralization of 86% and 98% of the total organic carbon present in the reaction medium was obtained for each drug, respectively, in four hours of photoreaction.

Palabras clave: ferrita de cobalto, fotocatalisis, diclofenac sódico, carbamazepina.

INTRODUCCIÓN

En los últimos años, numerosas investigaciones comenzaron a hablar de los contaminantes emergentes (CE). Se tratan de compuestos de

origen natural o sintético cuya presencia en aguas residuales comúnmente no se encuentra regulada, sin embargo, éstos pueden causar severos daños tanto para el ecosistema como para la salud de las personas [1]. Los compuestos

farmacéuticos corresponden a una subclase de los CE y su presencia ha sido detectada en aguas residuales y superficiales en todo el planeta [2]. En relación a esto, los ríos de América Latina no están exentos. Incluso se ha demostrado la presencia de más de diez compuestos farmacéuticos en el río Suquía en la provincial de Córdoba, Argentina. Atenolol, carbamazepina y diclofenac fueron los determinados con mayor frecuencia en concentraciones \leq a $1 \mu\text{g L}^{-1}$ [3]. Si bien las concentraciones son bajas, éstas ocasionan impactos en los dichos ecosistemas y en la salud de las personas [4].

El diclofenac es un antiinflamatorio no esteroideo empleado para reducir la inflamación. Es muy utilizado en tratamientos contra la artritis reumatoidea y la osteoporosis. Por otro lado, su presencia en aguas superficiales ha mostrado ocasionar efectos adversos tanto en animales acuáticos como terrestres [5]. La carbamazepina es uno de los antiepilépticos más prescritos en el mundo. Se emplea en el tratamiento de la epilepsia, neuralgias y hasta algunas enfermedades psiquiátricas [1]. Los efectos de la carbamazepina en la vida acuática de algas, bacterias y algunos peces, han sido evaluados y establecidos como de los más peligrosos [2].

Las plantas de tratamiento de aguas convencionales comúnmente no están diseñadas para la eliminación de CE y de fármacos en particular [3]. Por ejemplo, para el caso de la carbamazepina se logra remover un porcentaje muy bajo (solo el 7%) [3] [4]. Los Procesos de Oxidación Avanzada (PAOs) están siendo investigados por su potencial aplicación en el tratamiento de aguas residuales y superficiales con presencia de CE, entre ellos pesticidas, productos para el cuidado personal y fármacos [6]. La fotocatalisis heterogénea involucra reacciones de tipo oxido-reducción que pueden ser iniciadas mediante la formación de una especie química altamente reactiva en presencia de óxidos semiconductores bajo radiación lumínica. Se trata de una tecnología más limpia que las convencionales que no produce contaminación secundaria. Además, el catalizador no es consumido durante el proceso y puede ser reutilizado en sucesivos ciclos catalíticos [5].

Las ferritas con estructura de espinela ($A\text{Fe}_2\text{O}_4$), donde A corresponde a un metal de transición resultan interesantes por sus buenas propiedades catalíticas y estabilidad estructural [7]. Algunos estudios recientes sobre la aplicación

de las ferritas como fotocatalizadores en la degradación de contaminantes han demostrado que dichos materiales son efectivos en la creación del par e-/h+ empleando radiación lumínica. El par e-/h+ generado, es el responsable de los procesos de oxidación y reducción los cuales usualmente involucran la formación de especies de oxígeno altamente reactivas como $\bullet\text{OH}$ y $\bullet\text{O}_2^-$, quienes terminan con la descomposición de los dichos contaminantes. Para mejorar la formación de especies reactivas, se adicionan oxidantes como el H_2O_2 al medio de reacción. En este caso, se trataría de un Sistema tipo foto-Fenton heterogéneo [8].

Los objetivos del presente trabajo consisten en la síntesis y caracterización de una ferrita de cobalto (CoFe_2O_4) y la evaluación fotocatalítica del material en la degradación de diclofenac sódico y carbamazepina. Las reacciones de degradación se desarrollaron empleando radiación Uv-germicida y H_2O_2 como agente oxidante.

DESARROLLO

Experimental

Síntesis. La ferrita fue sintetizada por el proceso sol-gel mediante el método de Pechini modificado. La fuente de los metales empleados (Fe y Co) fue $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. Se utilizó ácido cítrico y etilenglicol para la formación del éster. Los metales se colocaron en relación molar Co:Fe 2:1, por otro lado la relación ácido: alcohol fue 1:4. La síntesis se llevó a cabo disolviendo ácido cítrico en 50 mL de agua destilada a 60°C con agitación. A esto se le adicionó la sal de hierro. Una vez disueltos todos los componentes se agregó la sal de cobalto disuelta en 50mL de agua destilada. Se mantuvo en agitación durante 2 horas en sistema con reflujo a 60°C . Pasado este tiempo se agregó el etilenglicol. Inmediatamente después, se elevó la temperatura del sistema a 300°C . Al comenzar la evaporación se quitó el sistema de reflujo, formándose un gel en el proceso. El mismo se calcinó en mufla a 450°C durante 2 horas obteniéndose una espuma sólida, que fue molida en mortero hasta lograr un polvo fino. Dicho polvo fue nuevamente calcinado durante 6 horas a 800°C obteniéndose el material.

Caracterización. El material obtenido fue caracterizado por difracción de rayos X (DRX) en un equipo X'Pert Pro-PANalytical, con irradiación $\text{CuK}\alpha$, $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$; en el rango 2θ de 4° a 80° . La superficie y morfología fue caracterizada

mediante microscopía electrónica de barrido (SEM), las imágenes fueron tomadas en un equipo Carl Zeiss Sigma operado a 2 Kv. Las muestras fueron metalizadas con oro. La energía de corte (EC) fue calculada con el espectro UV-visible con reflectancia difusa (UV-vis) en un espectrómetro Jasco UV-visible V-650. Los valores de EC fueron obtenidos de la gráfica de $(h\nu * KM)^2$ vs $(h\nu)$ [5]. Se estudió la reducción con hidrógeno a temperatura programada (RTP) en un equipo Micromeritics Chemisorb 2720. Las especies presentes y la estructura de espinela fueron caracterizadas mediante espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS) y Espectroscopia Mössbauer. Los espectros XPS fueron medidos en un equipo Thermo Scientific K-alpha empleando una fuente monocromática de Al K α (1486.6 eV). Los espectros de Mössbauer fueron medidos en geometría de transmisión con un espectrómetro de aceleración constante de 512 canales (WissEl, Alemania), utilizando una fuente de ^{57}Co en matriz Rh de 50 mCi nominal a 25°C. El espesor ideal de la muestra se evaluó considerando los porcentajes en peso de los diferentes elementos de cada sólido (se usaron aproximadamente 100 mg de polvo para un soporte de 1,8 cm de diámetro). La calibración de velocidad se realizó utilizando una lámina de $\alpha\text{-Fe}$ de 12 μm de espesor como referencia. Todos los espectros se recogieron a 25°C. Cada espectro se plegó para minimizar los efectos geométricos y los datos experimentales se ajustaron utilizando un programa comercial con restricciones denominado Recoil20.

Evaluación catalítica. Las reacciones de degradación fueron llevadas a cabo a 25°C en un reactor tubular de 500 mL de capacidad. La solución de efluente simulada a degradar fue de 40 mg/L de diclofenac sódico y de 10 mg/L de carbamazepina en agua destilada. El seguimiento de los contaminantes se llevó a cabo a través de cromatografía líquida de alta resolución (HPLC) en un equipo Perkin Elmer Serie 2020 con columna Agilent Zorbax Eclipse Plus C18 4.6x250 mm con detector Uv-Vis y a través de espectroscopia Uv-vis en un equipo Perse T7DS. La remoción de carbono orgánico total (TOC) fue determinada con un equipo Shimadzu TOC-L CSN. La reducción del TOC fue calculada con la siguiente ecuación: $[(\text{TOC}_{\text{M0}} - \text{TOC}_{\text{M240}}) \times 100] / \text{TOC}_{\text{M0}}$ en donde M0 corresponde a la muestra inicial de la reacción y M240 a la muestra final, luego de todo el proceso de fotocatalisis. El

consumo de H_2O_2 fue evaluado mediante titulación iodométrica [5].

Resultados

Caracterización. En la figura 1 se muestran los patrones de DRX del material obtenido. La posición de los picos fue contrastada con los datos del Centro Internacional de Datos de Difracción (ICDD). El patrón corresponde a una estructura de espinela genérica AB_2O_4 (■) correspondiente a la ferrita de cobalto sintetizada CoFe_2O_4 (00-002-1045). El pico de mayor intensidad, característico de la estructura, fue observado a 35° en 2θ aproximadamente.

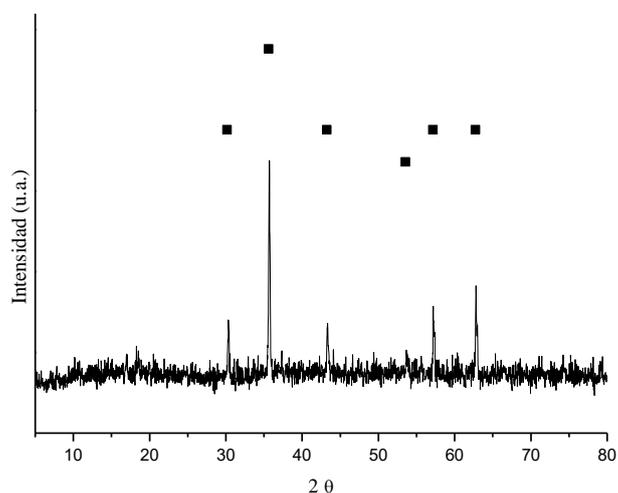


Figura 1: Patrón de DRX del material sintetizado.

La energía de corte (EC) es la energía requerida para la formación del par electrón/hueco en la superficie del semiconductor. El material sintetizado presenta una EC de 1.08 eV. Esto representa que el material tiene propiedades para ser empleado en procesos de fotocatalisis ya que su EC es menor a 3 eV. La EC del material sintetizado indicaría absorción de la radiación en la región ultravioleta-visible del espectro electromagnético [6].

En la figura 2 se presenta el perfil RTP de la ferrita sintetizada. La primera señal observada entre 400°C y 600°C se atribuye a la reducción del Co^{+2} a Co^0 en conjunto con la reducción del Fe^{+3} a Fe^{+2} ya que ambos cationes están presentes en el material. La segunda señal que se presenta entre 600°C y 800°C se atribuye a la reducción del Fe^{+2} a Fe^0 . Se descarta la presencia de Co^{+3} debido a que no se observan bandas por debajo de los 260°C [7].

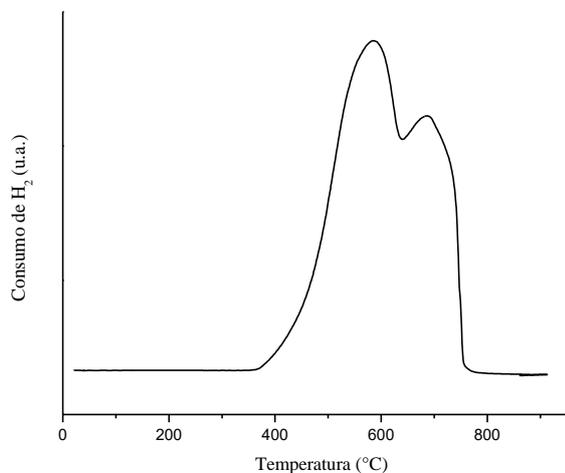


Figura 2: RTP del material sintetizado.

En la figura 3 se observa la morfología superficial del material sintetizado. Presenta una morfología compuesta de aglomerados irregulares de partículas interconectadas formando una espuma sólida.

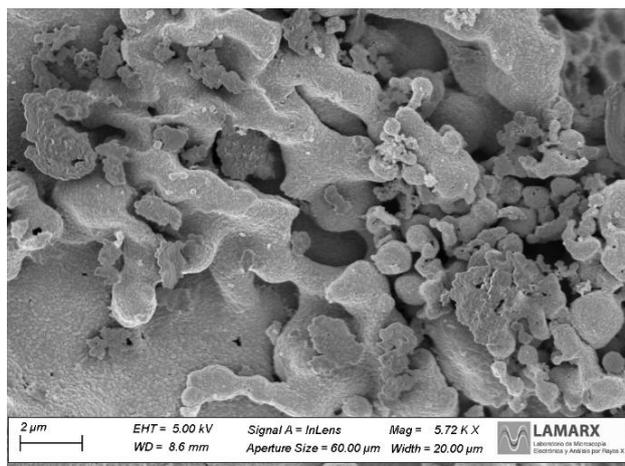


Figura 3: Imagen SEM.

Con el análisis de XPS se obtuvo información de la composición superficial de la estructura de espinela. La transición Co 2p_{3/2} (Figura 4) es caracterizada por un pico principal (779.81 eV) seguida de un satélite a mayores energías de enlace indicando la presencia de Co bivalente en la estructura del material. La energía de separación entre Co 2p_{1/2} - Co 2p_{3/2} se encuentra cercana a 15 eV (15.8 eV) confirmando la presencia de Co²⁺ [6].

Para el espectro XPS en la región del Fe (Figura 5) los picos característicos 2p_{3/2} y 2p_{1/2} observados a 711 eV y 724 eV se deconvolucionaron en dos contribuciones (Tabla 1). La presencia de estas dos contribuciones indicaría la existencia de especies de Fe⁺³ en diferentes entornos de coordinación, es decir en

los sitios octaédricos y tetraédricos de la estructura [8].

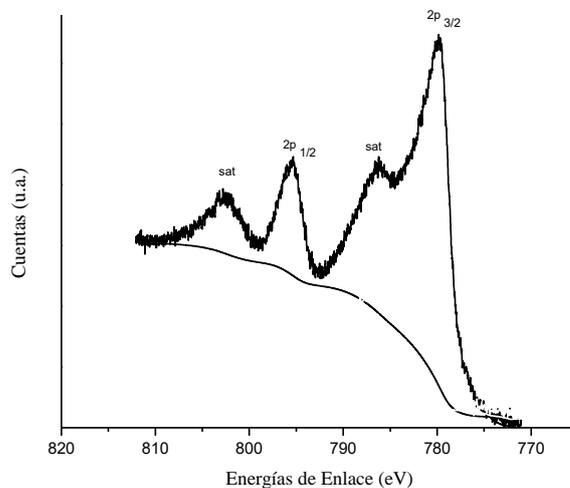


Figura 4: Análisis XPS – Región del Cobalto.

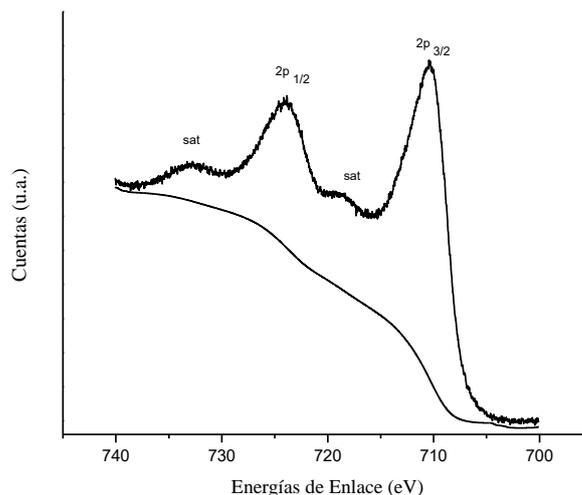


Figura 5: Análisis XPS – Región del Hierro.

La estructura de espinela se representa con la siguiente fórmula química $(Fe_{(2-2x)}Co_{(1-2x)})_A(Fe_{(2x)}Co_{(2-2x)})_BO_4$ donde A y B representan los sitios tetraédricos y octaédricos y x es el % de Fe⁺³ ubicados en los sitios octaédricos. Siguiendo este análisis se obtuvo que el material sintetizado presenta una estructura de espinela inversa con un 83% de inversión.

Tabla 1: Análisis XPS – Valores del espectro Fe 2p.

Sitio	2p _{3/2} (eV)	2p _{1/2} (eV)	% Ocupación
A	711.38	724.77	42
B	709.8	722.63	58

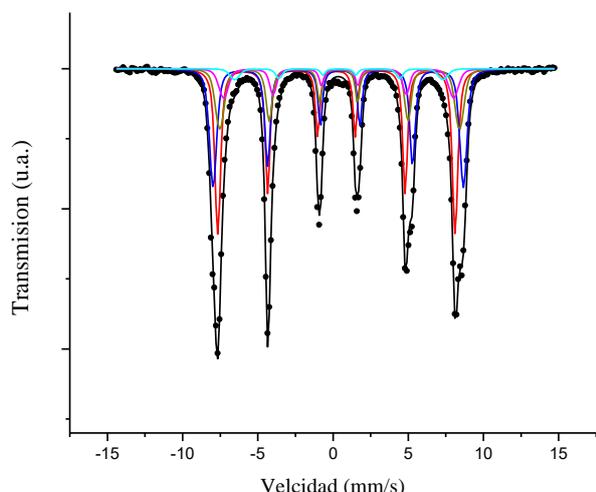


Figura 6: Espectroscopia Mössbauer.

En CoFe_2O_4 cada Fe^{3+} [A] se encuentra rodeado por doce Fe^{3+} [B]. Por lo tanto, el reemplazo de uno de estos iones [B] por un Co^{2+} no producirá un porcentaje de cambio importante en la interacción de super-intercambio y el campo hiperfino de los iones Fe^{3+} [A] no se verá alterado significativamente por el número de Co^{2+} vecinos.

Por el contrario, los Fe^{3+} [B] sólo poseen seis Fe^{3+} [A] como vecinos más próximos. Por esta razón, si un Fe^{3+} [A] es reemplazado por un Co^{2+} la interacción de super-intercambio se reducirá en un porcentaje importante al igual que el correspondiente campo hiperfino magnético.

Teniendo en cuenta estas consideraciones el espectro Mössbauer de la presente muestra medido a 298K se ajustó siguiendo la metodología propuesta por Sawatzky [9], [10] y por Ferreira [11]. Para ello se utilizaron cinco sextupletes correspondientes a iones Fe^{3+} con diferentes simetrías. El primero se asigna a Fe^{3+} [A] (interacción roja). Los cuatro restantes se atribuyen a iones Fe^{3+} [B] con $(6\text{Fe}^{3+}+0\text{Co}^{2+})$ (sitio B1 – interacción azul), $(5\text{Fe}^{3+}+1\text{Co}^{2+})$ (sitio B2 – interacción verde), $(4\text{Fe}^{3+}+2\text{Co}^{2+})$ (sitio B3 – interacción magenta) y $[(3\text{Fe}^{3+}+3\text{Co}^{2+}) + (2\text{Fe}^{3+}+4\text{Co}^{2+}) + (1\text{Fe}^{3+}+5\text{Co}^{2+})]$ (sitio B4 – interacción cyan) ubicados en sitios [A] como vecinos más próximos. En el caso del sitio B4 no se utilizaron tres sextupletes independientes debido a la baja intensidad de cada uno de ellos y a la escasa diferencia en los entornos. Considerando que el número de sextupletes que se solapan es grande, en el ajuste se supuso que los corrimientos isoméricos de los Fe^{3+} localizados en los sitios [B] son iguales entre sí para las diferentes configuraciones. Por este motivo sus valores se mantuvieron fijos e iguales al valor reportado por Ferreira [11].

Existe una excelente concordancia entre los parámetros hiperfinos magnéticos obtenidos del ajuste utilizando este modelo y aquellos reportados por Ferreira [11].

Otro dato interesante es que el grado de inversión de la espinela es prácticamente idéntico al obtenido por Ferreira et al. [11]: $\lambda = 0.7 \pm 0.1$ para nuestro sólido vs. 0.77 para el obtenido por estos autores.

Evaluación catalítica. Con el objeto de evaluar la actividad catalítica del material sintetizado, antes del proceso foto-Fenton se llevó a cabo el estudio de los diferentes blancos de reacción para cada uno de los fármacos. Se evaluó la adsorción del material en oscuridad (A), la fotólisis exponiendo el fármaco a la radiación Uv-germícida (P), la contribución fenton (F), la fotólisis combinada con la acción del material (P+c), y la fotólisis combinada con el agregado del agente oxidante (P+H). En la tabla 2 se encuentran los valores de reducción del TOC en cada caso.

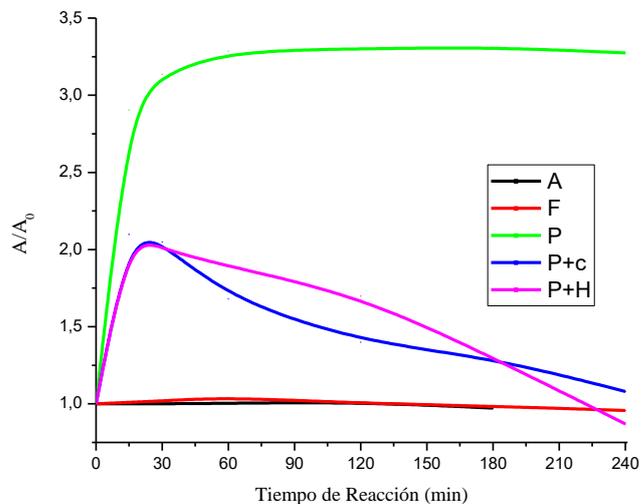


Figura 7: Blancos de reacción con diclofenac (concentración de diclofenac sódico 40mg/L, concentración de H_2O_2 : 1.2mL/L y masa de catalizador: 0.2g/L).

En las Figuras 7 y 8 se muestra la relación del área bajo la curva de las absorbancias Uv-visible de cada muestra respecto a la muestra inicial (A/A_0).

Para el caso del diclofenac sódico, no se observa degradación en ausencia de luz ya que la absorbancia de las muestras se mantiene constante. En presencia de luz se observa la degradación del diclofenac sódico. Se encontró que la fotólisis del diclofenac da como resultado

la formación de carbazole, un dímero de la molécula [12]. Se determinó mediante HPLC que tras 15 minutos de fotoreacción el diclofenac sódico es degradado en presencia de la radiación a una concentración menor a 2 mg/L. Para estas reacciones, los porcentajes de mineralización son bajos, por debajo del 4%, excepto en la P+H en la cual se supera el 50%.

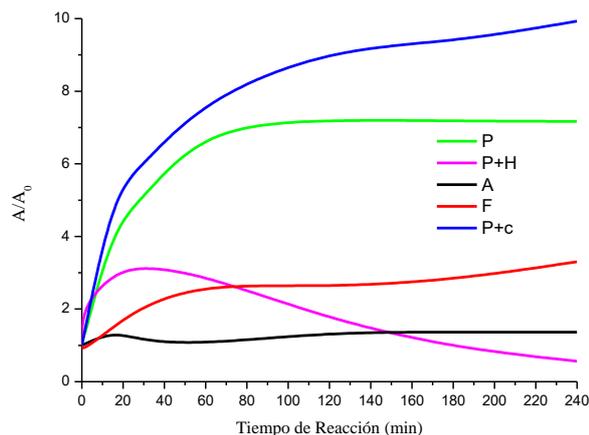


Figura 8: Blancos de reacción con carbamazepina (concentración de carbamazepina 10mg/L, concentración de H₂O₂: 0.2 mL/L y masa de catalizador: 0.2 g/L).

En el caso de la carbamazepina, se observa una degradación del contaminante y los subproductos de reacción en el blanco P+H debido a la disminución de las absorbancias, en relación a la mineralización supera el 50% como en el caso del diclofenac.

En la figura 9 se observa la reacción de degradación de diclofenac sódico empleando la ferrita de Co en un proceso tipo foto-Fenton. Se obtuvo la degradación total del contaminante y una mineralización del 86% del TOC.

En la carbamazepina (Figura 9) se obtuvo una mineralización del 98% del fármaco.

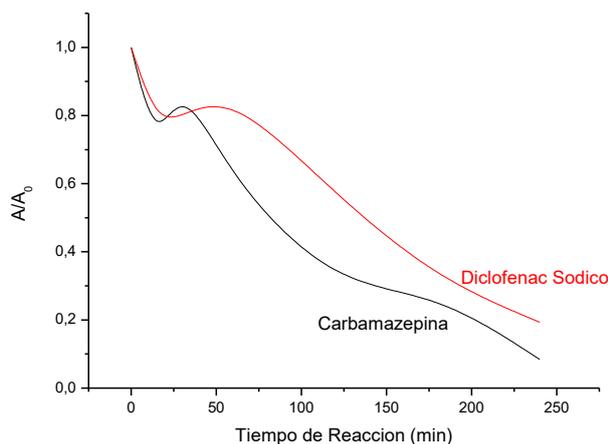
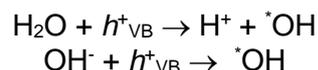


Figura 9: Actividad fotocatalítica del material (carbamazepina 10mg/L, concentración de H₂O₂: 0.2 mL/L y masa de catalizador: 0.2 g/L – diclofenac sódico: 40 mg/L, concentración de H₂O₂: 1.2 mL/L y masa de catalizador: 0.2 g/L).

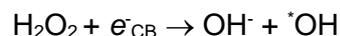
La actividad fotocatalítica de la ferrita de cobalto, bajo radiación UV y en presencia de H₂O₂, podría atribuirse a la ocurrencia de dos procesos:

(i) la generación de pares de electrón/hueco en su superficie (e-CB / h + VB donde CB: banda de conducción y VB: banda de valencia)

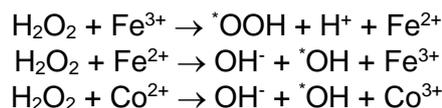
(ii) la producción de un sistema tipo Fenton. Como consecuencia del primer proceso, los huecos foto-generados h + VB podrían reaccionar con agua adsorbida o iones hidroxilo para generar radicales hidroxilos:



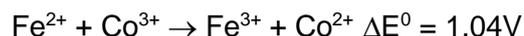
Y, los electrones foto-generados e-CB podrían ser capturados por H₂O₂ para producir $\cdot\text{OH}$:



El segundo proceso (ii) implicaría las siguientes reacciones entre H₂O₂, Fe³⁺ y Co²⁺ (en la superficie de la ferrita):



A través del cual aparece una segunda vía de producción de radicales hidroxilos. Considerando los siguientes potenciales de reducción estándar: E⁰ (Fe³⁺/Fe²⁺) = 0.77V y E⁰ (Co³⁺/Co²⁺) = 1.81V, la reducción de Co³⁺ por Fe²⁺ es termodinámicamente posible:



Esta eficiente regeneración del Co²⁺ superficial produciría un aumento de la descomposición del H₂O₂ y de la degradación del contaminante orgánico. Sin embargo, la ocurrencia de esta última reacción exigirá un "salto" electrónico entre los iones vecinos Fe²⁺ y Co³⁺, que estará condicionado por la distancia entre ellos.

Esta longitud es aproximadamente un 25% menor entre sitios octaédricos que entre sitios tetraédricos (LB \cong 0,29 nm frente a LA \cong 0,36 nm)

[13]. Por lo tanto, el par redox $\text{Fe}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ se producirá más fácilmente cuando la población de Co^{2+} en los sitios octaédricos sea mayor. Como se observó en las caracterizaciones del material, la ferrita de Co testeada muestra iones divalentes de cobalto presentes en los sitios octaédricos.

CONCLUSIONES

Se sintetizó una ferrita de cobalto-hierro por el método de Pechini modificado. Se obtuvo una fase pura con estructura de espinela inversa con una inversión de entre el 70 – 80% en concordancia con materiales similares reportados. Se evaluó la actividad fotocatalítica del material en un proceso tipo foto-Fenton empleando como fuente de radiación una lámpara Uv-germicida de 8W y H_2O_2 como agente oxidante en la degradación de diclofenac sódico y carbamazepina. Se obtuvo una degradación completa para ambos fármacos con una mineralización del 86% para el diclofenac sódico de del 98% para la carbamazepina en 4 horas de foto reacción demostrándose el potencial del material en su empleo como fotocatalizador en la degradación de fármacos.

REFERENCIAS

- [1] Y. Li, Y. Yang, J. Lei, W. Liu, M. Tong, and J. Liang. (2021). The degradation pathways of carbamazepine in advanced oxidation process: A mini review coupled with DFT calculation. *Sci. Total Environ.*, 779, 146498.
- [2] B. Ferrari, N. Paxéus, R. Lo Giudice, A. Pollio, and J. Garric. (2003). Ecotoxicological impact of pharmaceuticals found in treated wastewaters: Study of carbamazepine, clofibrac acid, and diclofenac. *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, 55(3), 359–370.
- [3] L. Yang *et al.* (2021). High visible-light catalytic activity of Bis-PDI-T@TiO₂ for activating persulfate toward efficient degradation of carbamazepine. *Sep. Purif. Technol.*, 263, 118384.
- [4] T. E. Doll and F. H. Frimmel. (2003). Fate of pharmaceuticals - Photodegradation by simulated solar UV-light. *Chemosphere*, 52(10), 1757–1769.
- [5] A. O. Allen, C. J. Hochanadel, J. A. Ghormley, and T. W. Davis. (1952). Decomposition of water and aqueous solutions under mixed fast neutron and gamma radiation. *Decompos. water aqueous Solut.*, 56(2), 575–586.
- [6] L. Lonappan, S. K. Brar, R. K. Das, M. Verma, and R. Y. Surampalli. (2016). Diclofenac and its transformation products: Environmental occurrence and toxicity - A review. *Environ. Int.*, 96, 127–138.
- [7] U. A. Agú, M. I. Oliva, S. G. Marchetti, A. C. Heredia, S. G. Casuscelli, and M. E. Crivello. (2014). Synthesis and characterization of a mixture of CoFe_2O_4 and MgFe_2O_4 from layered double hydroxides: Band gap energy and magnetic responses. *J. Magn. Magn. Mater.*, 369 249–259.
- [8] Z. Zhou *et al.* (2008). Electronic structure studies of the spinel CoFe_2O_4 by X-ray photoelectron spectroscopy. *Appl. Surf. Sci.*, 254(21), 6972–6975.
- [9] G. A. Sawatzky, F. Van Der Woude, and A. H. Morrish. (1969). Mössbauer study of several ferrimagnetic spinels. *Phys. Rev.*, 187(2), 747–757.
- [10] G. A. Sawatzky, F. Van Der Woude, and A. H. Morrish. (1968). Cation distributions in octahedral and tetrahedral sites of the ferrimagnetic spinel CoFe_2O_4 . *J. Appl. Phys.*, 39(2), 1204–1205.
- [11] T. A. S. Ferreira, J. C. Waerenborgh, M. H. R. M. Mendonça, M. R. Nunes, and F. M. Costa. (2003). Structural and morphological characterization of FeCo_2O_4 and CoFe_2O_4 spinels prepared by a coprecipitation method. *Solid State Sci.*, 5(2), 383–392.
- [12] P. Iovino, S. Chianese, S. Canzano, M. Prisciandaro, and D. Musmarra. (2017). Photodegradation of diclofenac in wastewaters. *Desalin. Water Treat.*, 61(2), 293–297.
- [13] E. V. Gopalan, P. A. Joy, I. A. Al-Omari, D. S. Kumar, Y. Yoshida, and M. R. Anantharaman. (2009). On the structural, magnetic and electrical properties of sol-gel derived nanosized cobalt ferrite. *J. Alloys Compd.*, 485, 711–717.