

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN**

**FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS**



**TESIS**

**Estudio de las propiedades magnéticas en los compósitos de óxido de grafeno reducido con la perovskita  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.205}\text{Ca}_{0.095}\text{MnO}_3$  para su aplicación en hipertermia magnética**

**POR**

**Gabriel Marquez Aguilar**

**Como requisito para obtener el grado de MAESTRÍA EN CIENCIAS con Orientación en Química de los Materiales**

**Octubre, 2022**

**Estudio de las propiedades magnéticas en los compósitos de óxido de grafeno reducido con la perovskita  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.205}\text{Ca}_{0.095}\text{MnO}_3$  para su aplicación en hipertermia magnética**

**Aprobación de la Tesis:**



---

**DR. TOMÁS CONSTANTINO HERNÁNDEZ GARCÍA**  
Presidente

---

Vocal

---

Vocal

---

**DRA. MA. ELENA CANTÚ CARDENAS**  
Sub-Directora de posgrado

**Estudio de las propiedades magnéticas en los compósitos de óxido de grafeno reducido con la perovskita  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.205}\text{Ca}_{0.095}\text{MnO}_3$  para su aplicación en hipertermia magnética**

**Revisión de la Tesis:**

---

**M.C. ISRAEL ALEJANDRO FLORES URQUIZO**  
Co-Asesor

---

**DRA. MARIA IDALIA GÓMEZ DE LA FUENTE**  
Comité Tutorial

---

**DR. ISRAEL ALEJANDRO LÓPEZ HERNÁNDEZ**  
Comité Tutorial

---

**DR. SALOMÉ MARIBEL DE LA PARRA ARCINIEGA**  
Comité Tutorial

---

**DRA. MA. ELENA CANTÚ CARDENAS**  
Sub-Directora de Posgrado

## RESUMEN

I. Q. Gabriel Marquez Aguilar

Octubre 2022

Universidad Autónoma de Nuevo León

Facultad de Ciencias Químicas

Título del estudio: Estudio de las propiedades magnéticas en los compósitos de óxido de grafeno reducido con la perovskita  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.205}\text{Ca}_{0.095}\text{MnO}_3$  para su aplicación en hipertermia magnética

Número de páginas: 72 Candidato para el grado de Maestría en Ciencias con Orientación en Química de los materiales.

Área de estudio: Materiales magnéticos.

**Propósito y método de estudio:** El objetivo de la investigación se fundamentó en sintetizar, obtener un compósito de óxido de grafeno reducido con la perovskita  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.205}\text{Ca}_{0.095}\text{MnO}_3$  por medio de la ruta de combustión en solución líquida. Al fabricar el compuesto mencionado con comportamiento superparamagnético, se espera que este se encuentre cercano a la temperatura de Curie en un intervalo de 42 a 45 °C y tenga aplicación biomédica.

**Contribuciones y conclusiones:** Se logró sintetizar la perovskita con fórmula  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.205}\text{Ca}_{0.095}\text{MnO}_3$  asistida con CTAB y urea, los resultados de difracción muestran la fase perovskita deseada. Por medio de SEM se muestra la morfología característica de la perovskita con tamaños de partícula nanométrico y micrométrico. También se logró sintetizar el óxido de grafeno reducido por reducción térmica, además de un compósito de ambos compuestos. Se demostró un comportamiento superparamagnético en el compósito de OGr/ $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.205}\text{Ca}_{0.095}\text{MnO}_3$  confirmando la hipótesis propuesta.

FIRMA DEL ASESOR:



---

Dr. Tomás Constantino Hernández García

## **AGRADECIMIENTOS**

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología por la beca otorgada con número de CVU: 1033616, a la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Autónoma de Nuevo León (UANL) por los equipos e instalaciones prestados para la elaboración de este proyecto. A la facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica (FIME) de la UANL por aceptarme a cursar la materia optativa “Procesos de Formado”.

Agradezco todo la empatía y apoyo brindado por mi director de tesis el Dr. Tomás C. Hernández García en el transcurso de mi maestría. También agradezco, de igual manera la empatía de mi comité tutorial por sus consejos y sugerencias al proyecto, así como también valoro su conocimiento y experiencia de cada uno de ellos. Agradezco de igual manera a los doctores que me ayudaron con las caracterizaciones de mis compuestos, como la Dra. Lorena.

A mis papás les quiero agradecer todo su apoyo incondicional que me han brindado durante el posgrado, que siempre se preocuparon por mi durante la pandemia. ¡Los quiero mucho!

También quiero agradecer a mis amigos de Tlaxcala de la licenciatura y provincia, a mis compañeros de la maestría que estaban para ayudarme siempre, a mis amigos de Nuevo León, y por último a mi amiga Luz Bendita que me ayudó todo este tiempo en situaciones adversas.

## TABLA DE CONTENIDO

Capítulo	Página
1. Introducción.....	14
1.1. Nanopartículas.....	14
1.1.1. Nanopartículas magnéticas.....	14
1.2. Perovskitas.....	15
1.2.1. Perovskitas de lantano estroncio calcio manganeso oxígeno.....	15
1.3. Propiedades magnéticas.....	16
1.3.1. Momento magnético de los materiales.....	16
1.3.2. Anisotropía magnética.....	17
1.3.3. Dominio magnético.....	18
1.3.4. Curvas de histéresis.....	20
1.3.4.1. Magnetización de saturación.....	21
1.3.4.2. Remanencia.....	22
1.3.4.3. Coercitividad.....	22
1.3.5. Clasificación de los materiales magnéticos.....	23
1.3.5.1. Diamagnetismo.....	23
1.3.5.2. Paramagnetismo.....	23
1.3.5.3. Ferromagnetismo.....	25
1.3.5.4. Superparamagnetismo.....	27
1.4. Grafeno.....	27
1.4.1. Propiedades y aplicaciones del grafeno.....	28
1.4.2. Métodos de obtención del grafeno.....	29
1.4.2.1. Métodos químicos.....	29
1.4.2.2. Métodos físicos.....	30
1.4.3. Óxido de grafeno.....	31
1.4.4. Óxido de grafeno reducido.....	32
1.4.5. Métodos de obtención del óxido de grafeno reducido.....	32
1.5. Nanocompuestos.....	33
1.6. Hipertermia magnética.....	33
2. Marco teórico.....	35
2.1. Antecedentes.....	35
2.2. Análisis crítico.....	40
2.3. Hipótesis.....	41
2.4. Objetivo general.....	41
2.5. Objetivos específicos.....	41
3. Metodología.....	42
3.1. Síntesis de la perovskita $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ .....	42
3.2. Síntesis de óxido de grafeno reducido.....	44
3.3. Síntesis de compósitos de OGr/ $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ .....	45
3.4. Caracterización de compuestos.....	46
3.4.1. Difracción de rayos-X.....	46
3.4.2. Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR).....	46
3.4.3. Espectroscopia ultravioleta-visible (UV-Vis).....	46

3.4.4. Microscopía electrónica de barrido (SEM).....	46
3.4.5. Magnetometría SQUID .....	46
3.5. Disposición de residuos.....	47
4. Resultados y discusión.....	48
4.1. Difracción de rayos-X de las perovskitas $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ .....	48
4.2. Difracción de rayos-X de óxido de grafeno reducido.....	52
4.3. Difracción de los compósitos de OGr/ $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.205}\text{Ca}_{0.095}\text{MnO}_3$ .....	53
4.4. Espectroscopía FTIR de óxido de grafeno reducido.....	54
4.5. Espectroscopía Raman de óxido de grafeno reducido.....	57
4.6. Caracterización por microscopía electrónica de barrido de perovskitas .....	58
4.7. Caracterización por microscopía electrónica de barrido del óxido de grafeno reducido.....	60
4.8. Caracterización de las propiedades magnéticas en los compósitos de OGr/ $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.205}\text{Ca}_{0.095}\text{MnO}_3$ .....	61
5. Conclusiones.....	64
6. Referencias.....	65

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Estructura de la perovskita tipo $ABO_3$ : a) Muestra el compuesto $LaMnO_3$ sin dopaje; b) Muestra la distorsión de red causada por el dopante en compuestos $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ .....	16
Figura 2. Formación de un dominio en 2a) una muestra ferromagnética sin campo, 2b) con un campo aplicado, 3c) con un campo lineal fuerte y 2d) la formación de pared de dominio.....	19
Figura 3. Curva de histéresis en un material ferromagnético.....	21
Figura 4. Diamagnetismo; ejemplos: cuarzo, feldespato, agua y calcita.....	23
Figura 5. Imagen esquemática del comportamiento paramagnético de una muestra en un campo magnético externo.....	24
Figura 6. Comportamiento paramagnético y diamagnético de los materiales dependiendo un campo magnético externo y la temperatura.....	25
Figura 7. Imagen más cercana a la formación de un dominio.....	26
Figura 8. Imagen 8a): orientación aleatoria de dipolos magnéticos atómicos en sustancias no magnetizadas; imagen 8b): dipolos magnéticos atómicos alineados con el campo magnético dando a una muestra, una magnetización $M$ .....	26
Figura 9. Estructura representativa del grafeno.....	28
Figura 10. Ruta sintética para la obtención de grafeno.....	29
Figura 11. Deposición química de vapor (CVD) para producir grafeno a partir de metano en una superficie utilizando plantillas de base poliméricas.....	30
Figura 12. Estructura del OG con grupos funcionales. A: representa los grupos epoxi ubicados en los bordes de un dominio aromático; B: son los grupos hidroxilo en el interior del dominio aromático; C: son los grupos carbonilo en el borde de los dominios aromáticos.....	31
Figura 13. Imagen 13a) estructura del OG e imagen 13b) estructura del OGr.....	32
Figura 14. Reducción del OG a OGr mediante métodos electroquímicos, fotoquímicos, químicos o físicos.....	33
Figura 15. Imagen TEM de nanopartículas $La_{0.77}Sr_{0.23}Mn_{1-y}Fe_yO_3$ .....	36

Figura 16. Imagen SEM de muestras de $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ; a) $x= 0.2$ , b) $x=0.3$ , c) $x= 0.4$ y d) $x=0.5$ .....	36
Figura 17. Difractogramas de muestras LSM con a) $\text{Sr}= 0.27$ y b) $\text{Sr}= 0.33$ calcinadas a $700\text{ }^\circ\text{C}$ .....	37
Figura 18. Imágenes SEM: a) micrografía de $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ obtenida con glicina como combustible; b) $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ obtenida con urea; c) $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.27}\text{Ca}_{0.03}\text{MnO}_3$ obtenida con urea por el método de combustión.....	38
Figura 19. 19a) Ruta esquemática de la preparación de LSMO esparcidas sobre OGr, 19b) patrones de DRX de LSMO/OGr, 19c) micrografías de LSMO/OGr, 19d) micrografía TEM de LSMO/OGr y 19d) HRTEM de LSMO/OGr.....	38
Figura 20. Imagen SEM de nanopartículas LZFO.....	39
Figura 21. a) Imagen de campo brillante TEM obtenida de hojas de OG, a la derecha parte superior imagen SAED que muestra los patrones del OG; b) imagen de campo brillante de nanopartículas $\text{Fe}_3\text{O}_4$ con NCs en una relación en peso 1:1; c) imagen HRTEM de la muestra GF-NCs; d) patrones SAED de GF-NCs y f) muestra la imagen de campo brillante de la muestra GF-NCs.....	40
Figura 22. Esquema de la síntesis de perovskitas por el método de combustión en solución líquida.....	43
Figura 23. Ruta esquemática de la síntesis y obtención de óxido de grafito.....	45
Figura 24. Ruta esquemática de la síntesis y obtención de óxido de grafeno reducido.....	45
Figura 25. Variaciones de la relación estequiométrica de CTAB en la perovskita $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.21}\text{Ca}_{0.090}\text{MnO}_3$ .....	48
Figura 26. Comportamiento del tratamiento térmico de la perovskita $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.21}\text{Ca}_{0.090}\text{MnO}_3$ a $500, 600, 700$ y $800\text{ }^\circ\text{C}$ durante 1 hora.....	49
Figura 27. Comparación de los patrones de reflexión de la perovskita $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.21}\text{Ca}_{0.090}\text{MnO}_3$ .....	50
Figura 28. Difractogramas de la perovskita $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.205}\text{Ca}_{0.095}\text{MnO}_3$ a tratamientos térmicos de 1 y 2 horas.....	51

Figura 29. Difractogramas de la perovskita $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.205}\text{Ca}_{0.095}\text{MnO}_3$ con diferente relación estequiométrica. Patrones de reflexión color negro sin CTAB, patrones de reflexión color rojo con CTAB.....	52
Figura 30. Difractogramas de a) óxido de grafeno y b) óxido de grafeno reducido obtenidos experimentalmente.....	53
Figura 31. Difractogramas de grafito, óxido de grafeno y óxido de grafeno reducido obtenidos por N. Hidayah y colaboradores.....	53
Figura 32. a) Difractograma de los compósitos de OGr/ $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.205}\text{Ca}_{0.095}\text{MnO}_3$ , b) difractograma de la perovskita $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.205}\text{Ca}_{0.095}\text{MnO}_3$ y c) difractograma del OGr.....	54
Figura 33. Espectro FTIR de OG obtenido experimentalmente.....	55
Figura 34. Espectros FTIR de 34a) óxido de grafeno reducido y 34b) óxido de grafeno obtenidos por Suela Kellic y colaboradores.....	55
Figura 35. Espectro FTIR de OGr obtenido experimentalmente.....	56
Figura 36. Espectro Raman del OGr obtenido experimentalmente con longitud de láser de 780 nm.....	57
Figura 37. Espectro Raman del OG y OGr obtenidos por Sharma y colaboradores con longitud de láser de 785 nm.....	58
Figura 38. Imágenes SEM de la perovskita sintetizada a 900 °C durante 35a) T-900 1h una hora y 35b) T-900 2h dos horas .....	59
Figura 39. Imagen del análisis elemental de la perovskita T-900 1h sintetizada a 900 °C por una hora.....	59
Figura 40. Imagen SEM óxido de grafeno obtenido experimentalmente.....	60
Figura 41. Imagen SEM óxido de grafeno reducido obtenido experimentalmente .....	60
Figura 42. Curvas de histéresis de la perovskita $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.205}\text{Ca}_{0.095}\text{MnO}_3$ y del compósito OGr/ $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.21}\text{Ca}_{0.09}\text{MnO}_3$ a 300 K con un campo aplicado de 5 T .....	61
Figura 43. Curvas ZFC-FC medidas bajo un campo aplicado de 150 Oe, de la perovskita $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.205}\text{Ca}_{0.095}\text{MnO}_3$ (a) y del compósito OGr/ $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.21}\text{Ca}_{0.09}\text{MnO}_3$ (b).....	62

Figura 44. a) Curvas  $dM/dT$  obtenidas de las medidas FC para determinar la temperatura de Curie en la perovskita  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.21}\text{Ca}_{0.09}\text{MnO}_3$  y b) Curvas  $dM/dT$  para el compuesto  $\text{OGr}/\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.21}\text{Ca}_{0.09}\text{MnO}_3$ ..... 63

Figura 45. Curvas  $dM/dT$  obtenidas de la perovskita  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$  y  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.21}\text{Ca}_{0.09}\text{MnO}_3$  por Flores y colaboradores..... 63

## LISTA DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1. Pruebas de síntesis con la perovskita $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.205}\text{Ca}_{0.095}\text{MnO}_3$ variando la estequiometría en el surfactante.....	42
Tabla 2. Pruebas de síntesis con la perovskita $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.205}\text{Ca}_{0.095}\text{MnO}_3$ variando la temperatura en el tratamiento térmico.....	43
Tabla 3. Disposición de residuos.....	46
Tabla 4. Principales bandas de los modos vibratorios del OG obtenido experimentalmente.....	55

## LISTA DE ECUACIONES

	Pág.
$\mu = g_s \frac{e}{2m} S$	Ecuación 1.....16
$E_{ani} = k_0 + k_1 (a_x^2 a_y^2 + a_y^2 a_z^2 + a_z^2 a_x^2) + k_2 a_x^2 a_y^2 a_z^2$	Ecuación 2.....17
$E_{ani} = k^v a_x^2$	Ecuación 3.....17
$E_{dem} = \frac{1}{2} v \mu_0 MNM$	Ecuación 4.....18
$K_{shape}^v = \mu_0 \frac{M_S^2}{2}$	Ecuación 5.....18
$K^{eff} = k^v + \frac{2k^s}{d}$	Ecuación 6.....18
$\Delta = \sqrt{\frac{Aex}{K^{eff}}}$	Ecuación 7.....19
$H = \frac{B_0}{u_0} = \frac{unI}{u_0}$	Ecuación 8.....20
$M = \frac{\sum m_i}{v}$	Ecuación 9.....21
$M = \chi_m H$	Ecuación 10.....21
$B = \mu_0 H + \mu_0 M = \mu_0 (H + M)$	Ecuación 11.....22
$\mu = \mu_0 (1 + \chi_m)$	Ecuación 12.....22
$M = C \left( \frac{B}{T} \right)$	Ecuación 13.....24
$CH_4 \rightarrow C \text{ (grafeno)} + 2H_2$	Ecuación 14.....30

# 1. INTRODUCCIÓN

## 1.1. Nanopartículas

Las nanopartículas (NP's) son materiales que tienen una dimensión menor a 100 nm. <sup>1</sup> Las NP's están clasificadas principalmente en dos grupos: orgánicos (nanotubos de carbono, liposomas, fullerenos) e inorgánicos (puntos cuánticos, nanopartículas magnéticas). Algunas de las características de las nanopartículas es que presentan una alta relación de área superficial, por lo tanto, son extremadamente reactivas, versátiles y fuertes en comparación a sus análogos a escala mesoscópica. Éstas tienen propiedades fisicoquímicas definidas como: propiedades magnéticas, ópticas, catalíticas y antimicrobianas. <sup>2,3</sup> Debido a ello, el interés por diseñar y controlar nuevas nanopartículas ha llamado la atención en algunos campos de la ciencia como química, biología, física, ciencia de los materiales e ingeniería. <sup>1,4</sup>

En las últimas décadas, se han introducido a las nanopartículas magnéticas (NPMs) en medicina debido a su capacidad para ser funcionalizadas a niveles celulares y moleculares. Las aplicaciones de las NPM's en nanomedicina se clasifican en dos: in vitro (afuera del cuerpo) e in vivo (adentro del cuerpo). Algunas de las aplicaciones de las NPM's se encuentran en preparación de biosensores, procesos de diagnóstico, relaxometría magnética, imágenes por resonancia magnética, liberación de fármacos e hipertermia magnética. <sup>2,5</sup>

### 1.1.1. Nanopartículas magnéticas

Las NPM's tienen algunas características particulares en cuanto al tamaño, morfología, composición y comportamiento magnético. Estas NPM's se centran en el campo de la biomedicina, ya que presentan propiedades de magnetización de saturación, anisotropía magnética y comportamiento superparamagnético las cuales son relevantes para mejorar el campo magnético y posteriormente diseñar distintos tipos de aplicaciones. <sup>5</sup>

Hay una variedad entre los materiales magnéticos que pueden ser utilizados para el desarrollo de las NPM's, sin embargo, al sintetizar NP's estas tienen que ser estables en ambientes biológicos, no ser tóxicas y tener las propiedades magnéticas que se desean. <sup>6</sup> Las NPM's están comúnmente clasificadas en metales puros, óxidos metálicos y nanocompuestos magnéticos. Las NP's más típicas en el campo de la biomedicina son Fe, Ni, Ti, Co, óxido de hierro y algunas ferritas  $BaFe_{12}O_{19}$  y  $CoFe_2O_4$ . <sup>7</sup> Generalmente, los materiales magnéticos tienen una estructura de dominio multimagnético y cuando el tamaño de estos materiales es reducido a la nanoescala tienen una estructura de dominio magnético individual y su magnetismo se transforma en paramagnetismo. En este caso, cuando los materiales paramagnéticos con un tamaño más pequeño que el tamaño crítico (usualmente 20 nm), el spin magnético del material magnético se volverá superparamagnético y desordenado, es decir, bajo la

acción de un campo magnético externo el material se magnetizará rápidamente en la dirección del campo aplicado. Y una vez que se retire el campo magnético aplicado, la magnetización se volverá cero. <sup>8</sup>

## 1.2. Perovskitas

Las perovskitas son materiales que pertenecen a una gran familia de cerámicos cristalinos con estructuras 3D, estos materiales son derivados del compuesto titanato de calcio ( $\text{CaTiO}_3$ ), el cual tiene la estructura molecular del tipo  $\text{ABX}_3$ , donde A y B son cationes de diferentes tamaños, y X es el anión que une a ambos. <sup>9-11</sup> El  $\text{CaTiO}_3$  fue descubierto por Gustav Rose en los Montes Ural de Rusia en 1839, poco después este mineral fue nombrado perovskita por el mineralogista Lev Perovski. <sup>12</sup>

### 1.2.1. Perovskitas de lantano calcio estroncio manganeso oxígeno

El compuesto  $\text{LaMnO}_3$  cuenta con una estructura tipo perovskita; este material presenta un comportamiento ferromagnético y antiferromagnético que cuando se sustituye con otro tipo de elementos en lugar de lantano sufre deformaciones en su estructura, lo cual es de gran interés por las propiedades magnéticas que alojan estos materiales y sus aplicaciones debido a ello. <sup>12,13</sup> Las perovskitas tipo  $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ , donde A puede ser un ion divalente de un elemento alcalinotérreo (Ca, Sr, o Ba), han atraído un gran interés, desde que se descubrió el efecto de magneto-resistencia colosal (CMR) que poseen estos materiales. Sin embargo, la mayor atención en la familia de las perovskitas LSMO y LSCMO se debe a su ajustable temperatura de Curie, biocompatibilidad y naturaleza superparamagnética, además de que, al variar la concentración de Sr, las interacciones magnéticas y el tamaño de partícula cambian, lo que lo convierte en un sistema mucho más complejo y buen candidato para optimizar la respuesta en hipertermia magnética (HM). <sup>14-18</sup> Las propiedades magnéticas de la familia de la perovskita LSMO surgen a través de las modificaciones que sufre la celda unitaria en su estructura cristalina.

La perovskita  $\text{LaMnO}_3$  presenta una estructura cúbica centrada en las caras Fig. 1 (a), en las esquinas del cubo (sitio A) se encuentra La, en las caras del cubo se ubica el O, y el Mn se encuentra en el centro de la celda unitaria (sitio B). Cuando se sustituye el catión La por cationes más grandes (Sr o Ba) o más pequeños (Ca), la celda unitaria sufre distorsiones en su estructura cristalina Fig. 1 (b) lo que ocasiona una transformación a una estructura ortorrómbica o a una romboédrica. <sup>17,19</sup> Estos cambios en la estructura electrónica se rigen por el mecanismo de doble intercambio que alteran la longitud de enlace de Mn-O y los ángulos de enlace  $\text{Mn}^{3+}\text{-O}^{2-}\text{-Mn}^{4+}$  que tienden a formar ángulos de enlace cercanos a  $180^\circ$ , provocando la superposición de los orbitales "d" del Mn y los "p" del oxígeno donde un electrón es transferido de  $\text{Mn}^{3+}$  a  $\text{O}^{2-}$  mientras otro electrón es transportado de  $\text{O}^{2-}$  a  $\text{Mn}^{4+}$ . La fuerza del mecanismo del doble intercambio está determinada por los estados de oxidación del Mn y el ángulo

de enlace entre los cationes de manganeso y el oxígeno. <sup>15,17,19</sup>

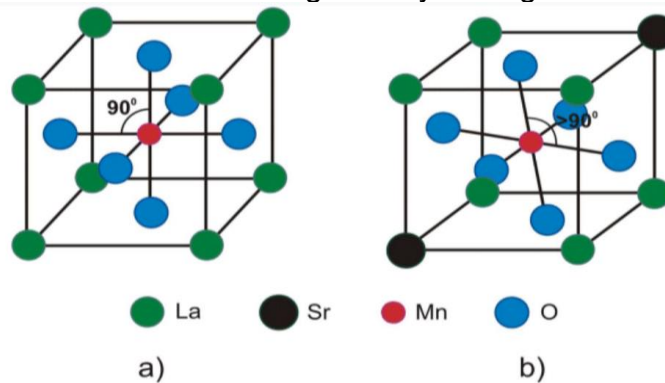


Figura 1. Estructura de la perovskita tipo ABO<sub>3</sub>: a) Muestra el compuesto LaMnO<sub>3</sub> sin dopaje; b) Muestra la distorsión de red causada por el dopante en compuestos La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub>. <sup>13</sup>

En la actualidad, los métodos de síntesis que han sido implementados para la obtención de las nanopartículas LSMO con las propiedades deseadas son el método sol-gel, reacción del estado sólido, técnica hidrotérmica y coprecipitación. Sin embargo, en el campo de la medicina se ha implementado también el método de síntesis por combustión, debido a que presenta mejores ventajas, como: un control en el tamaño del material al modificar la relación de precursores/combustible y también ofrece un área superficial específica alta en comparación a otros métodos. <sup>20</sup>

### 1.3. Propiedades magnéticas

Las propiedades de los materiales magnéticos pueden ser en algunos casos invisibles para el ojo humano, sin embargo, muchas de sus aplicaciones pueden ser vistas en nuestra vida diaria. <sup>21</sup> En este caso, las propiedades magnéticas de los materiales describen el comportamiento que tienen, cuando están sometidos a un campo magnético y de acuerdo con el tipo de fenómeno y efecto de estos minerales, se pueden clasificar en las siguientes fases: diamagnéticos, paramagnéticos y ferri o ferromagnéticos. <sup>22,23</sup>

#### 1.3.1. Momento magnético de los materiales

Las propiedades magnéticas de los materiales se relacionan con el momento magnético, este a su vez está asociado por el espín o spin de una partícula, la expresión matemática del momento magnético de un electrón libre, es presentada como:

$$\mu = g_s \frac{e}{2m} S, \quad [\text{Ecuación 1}]$$

donde el spin es  $s = \frac{\hbar}{2}$  (siendo  $\hbar$ , la constante de Planck) y el factor del giro magnético  $g_s = 2$ . <sup>24,25</sup>

Sin embargo, el momento magnético de un electrón libre tiene tres principales fuentes:

- El spin, con el cual los electrones son creados.
- El movimiento angular orbital alrededor del núcleo.
- El cambio en el momento orbital que se induce por un campo magnético aplicado.

Las dos primeras principales fuentes dan contribuciones paramagnéticas a la magnetización, y la tercera produce una contribución paramagnética.<sup>26</sup>

### 1.3.2. Anisotropía magnética

La anisotropía magnética se define como la dependencia direccional de los momentos magnéticos de los materiales, esta propiedad le concede al espín una dirección preferida en el espacio del momento magnético (también conocido como ejes de magnetización) en un sistema que puede no estar alineado con un campo magnético externo, tal como lo menciona el efecto Zeeman.<sup>27,28</sup>

La anisotropía magnética se deriva de algunas fuentes como:

- La anisotropía magnetocristalina: La anisotropía magnetocristalina es causada por la interacción espín-orbital y esta es una propiedad intrínseca de los materiales. La disposición espacial de los orbitales electrónicos está fuertemente enlazada a la estructura cristalográfica de los materiales. En resultado, cuando los electrones se asocian a través de sus espines, estos últimos tienden a alinearse a lo largo de los ejes cristalográficos. Es por eso que la estructura simétrica de la red es responsable del pliegue de la anisotropía magnética. Por ejemplo, la densidad de energía debida a la anisotropía del cristal en sistemas cúbicos se lee como:

$$E_{ani} = k_0 + k_1 (a_x^2 a_y^2 + a_y^2 a_z^2 + a_z^2 a_x^2) + k_2 a_x^2 a_y^2 a_z^2, \quad [\text{Ecuación 2}]$$

Donde  $\alpha_i$  son los cosenos direccionales de la magnetización normalizada  $m$  con respecto al eje cartesiano de la red.  $K_i$ 's son las constantes de la anisotropía magnetocristalina y  $K_2$  son las constantes de anisotropía cristalina de cero, primer y segundo orden, respectivamente.

Los cristales, al tener anisotropía uniaxial, la constante de densidad se define como:

$$E_{ani} = K^v a_x^2, \quad [\text{Ecuación 3}]$$

Donde  $K^v$  es la constante de anisotropía magnetocristalina de volumen uniaxial.

- Anisotropía de forma: La anisotropía magnética tiene otro origen en común, el cual es la anisotropía de forma de un elemento magnético. Esencialmente es la interacción dipolar anisotrópica de los polos magnéticos libres (campos de desmagnetización dispersos) que propagan una tendencia a magnetizar los elementos magnéticos paralelamente dirigidos a las superficies (para minimizar la energía magnetostática). La anisotropía de forma provoca, por ejemplo, una

preferible magnetización de las bandas magnéticas a lo largo de su eje y un estado de vórtice de los discos magnéticos. Para calcular el valor de la anisotropía de forma, se resuelve la siguiente ecuación (considerando que el tensor de demagnetización  $\mathbf{N}$  está relacionado a la forma y el elemento magnético):

$$E_{dem} = \frac{1}{2} V \mu_0 \mathbf{M} \mathbf{N} \mathbf{M}, \quad [\text{Ecuación 4}]$$

Donde  $V$  es el volumen de la muestra,  $\mathbf{N}$  es dependiente sobre la forma y geometría del elemento y compone una función compleja de posición. Por ejemplo, para una película delgada (con el tensor de demagnetización y sus componentes diagonales  $N_x = N_y = 0$ ,  $N_z = 1$  y el eje-z dirigido a través del espesor de la película) la anisotropía de forma resultante es:

$$K_{shape}^v = \mu_0 \frac{M_s^2}{2} \quad [\text{Ecuación 5}]$$

- Anisotropía de superficie e interfaz: Debido a la simetría rota en superficies e interfaces de películas delgadas magnéticas y multicapas, esto frecuentemente induce una cierta anisotropía en los sistemas. Resultando en la constante de anisotropía efectiva ( $K^{eff}$ ) que se divide en dos partes:

$$K^{eff} = k^v + \frac{2k^s}{d}, \quad [\text{Ecuación 6}]$$

Donde  $K^s$  es la anisotropía superficial, la cual tiene una dependencia inversa del espesor  $d$  del sistema y, comúnmente, tiende a una magnetización fuera del plano de la muestra. La anisotropía del volumen y la superficie muestran una competencia que da lugar a una dependencia de la magnetización del espesor de la película. En relación con un espesor crítico  $d_c$  (dado para  $d_c = -2k^s/k^v$ ), la magnetización se inclina a favorecer una orientación fuera del plano y viceversa. <sup>27</sup>

### 1.3.3. Dominio magnético

La interacción entre las energías magnéticas gobierna la respuesta magnética de los sistemas, tal como: la histéresis y la estructura magnética de equilibrio; y los dominios magnéticos. Cuando un campo magnético está saturado, un sistema puede minimizar la energía dipolar dividiéndose en muchas regiones diminutas de magnetización uniforme, llamadas dominios magnéticos. Cada dominio tiene diferentes direcciones de magnetización, que están separadas por las paredes de los dominios vecinos, la magnetización gira gradualmente desde la dirección de un dominio a la del dominio siguiente. El ancho de la pared de dominio ( $\Delta$ ) depende de la anisotropía efectiva ( $K^{eff}$ ) y la fuerza relativa entre la energía de intercambio ( $A_{ex}$ ):

$$\Delta = \sqrt{\frac{Aex}{K_{eff}}}, \quad [\text{Ecuación 7}]$$

La anisotropía tiende a favorecer la minimización del número de momentos magnéticos sin alineación a lo largo del eje, por el contrario, la interacción de intercambio prefiere una pared de dominio más ancha con la finalidad de que el ángulo entre espines vecinos sea pequeño. Sin embargo, dependiendo de

las interacciones que se encuentran en el sistema y el espesor de la película, se pueden formar diferentes tipos de dominio. En función de la forma en que varía la magnetización dentro de la pared de dominio se pueden distinguir los tipos de paredes de dominio. En el caso específico de las películas magnéticas, se pueden observar dos tipos principales de paredes de dominio: la pared de Bloch y la pared de Néel. En el primer caso, los momentos magnéticos giran alrededor del eje perpendicular a la pared. Mientras que en la pared de Néel, la magnetización gira gradualmente a lo largo de la dirección paralela a la pared. No obstante, en una película delgada magnética con un eje fácil (favorable a magnetizar en una dirección de magnetización espontánea), se facilita la formación de una pared de Néel ya que una pared de dominio de Bloch crearía cargas magnéticas en la superficie de la muestra.<sup>27</sup>

El dominio magnético siendo una región en la cual la magnetización tiene una dirección uniforme, significa que los átomos individuales tienen la misma dirección en su momento magnético como se muestra en la figura 2.

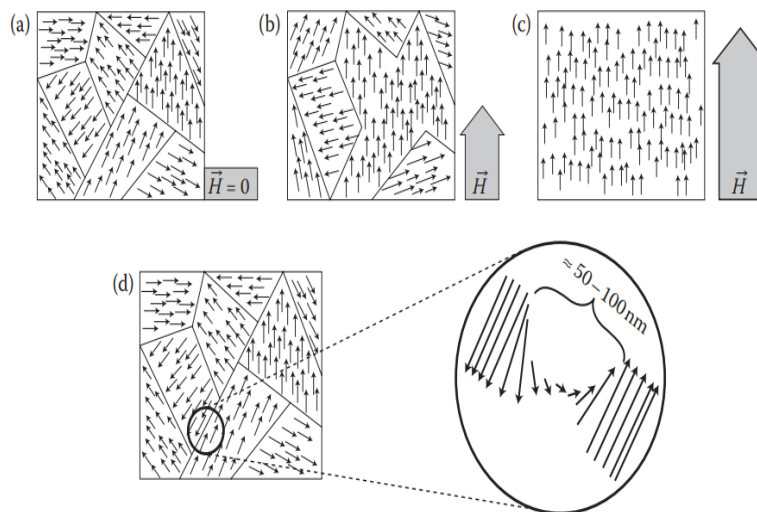


Figura 2. Formación de un dominio en 2a) una muestra ferromagnética sin campo, 2b) con un campo aplicado, 3c) con un campo lineal fuerte y 2d) la formación de pared de dominio.<sup>29</sup>

La formación de dominios, es decir, la alineación de los momentos magnéticos de los átomos en un dominio junto con la constitución de las líneas de campo

puede crear dominios de cierre de flujo donde las líneas de campo tienden a formar un circuito cerrado que cruza los dominios, y esto resulta en una minimización de energía. Por lo tanto, la formación de un dominio resulta en reducir la energía magnetostática. Dentro de las paredes de dominio, cuando dos átomos cercanos tienen ambos dominios de cierre de flujo de electrones sin aparearse, se favorece que los electrones tengan sus espines en alineación y se ocupen orbitales diferentes y así, la repulsión de Coulomb sea menor y se minimice la energía de intercambio.<sup>29</sup>

#### 1.3.4. Curvas de histéresis

Una curva de histéresis representa la respuesta magnética de un material expuesto a un campo magnético. La forma de la curva de histéresis puede indicar el diagnóstico mineralógico de la muestra, es decir, la forma de la curva indica las propiedades del material.<sup>29,30</sup> Considere un toroide, el cual tiene un núcleo que consiste en hierro no magnetizado, si se aumenta una corriente  $I$  de cero a un determinado valor en la intensidad, la intensidad de campo  $H$  aumenta linealmente, de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$H = \frac{B_0}{\mu_0} = \frac{unI}{\mu_0}, \quad [\text{Ecuación 8}]$$

Donde  $n$ , es el número de vueltas por unidad de longitud del toroide,  $t$ .

Para ello, cuando se mide una curva de histéresis, se aplica a la muestra un campo máximo  $B_{max}$  y su magnetización  $M$  es medida conforme el campo se reduce a cero e incrementa nuevamente en la dirección opuesta hasta el máximo  $B_{max}$ . La magnetización remanente isotérmica (IRM) es equivalente a la remanencia cuando se encuentra en campo cero ( $B=0$ ). Se observa que el campo total  $B$ , aumenta con el aumento de la corriente (figura 3). Un campo  $B_c$  necesario para disminuir la magnetización a cero es denominada fuerza coercitiva global de la muestra, como se muestra en la figura 3, por el contrario, en campos altos, la curva  $M(B)$  se vuelve lineal y el aumento de  $M$  se debe a la presencia de materiales diamagnéticos o paramagnéticos. La pendiente de campo alto es conocida como susceptibilidad magnética de campo alto. La magnetización de saturación ( $M_s$ ), de una muestra puede ser calculada a partir de una curva de histéresis al extrapolar la parte lineal de campo alto y hacer intersección con  $B=0$ .

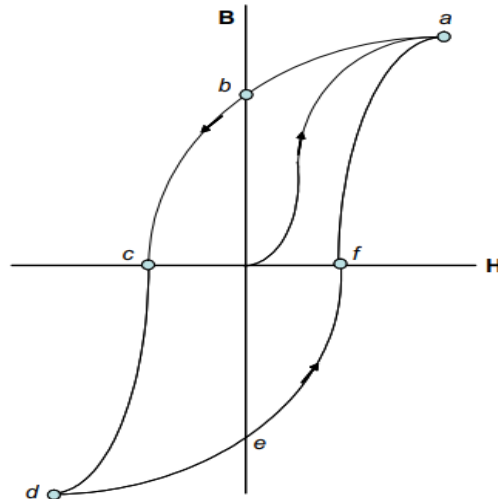


Figura 3. Curva de histéresis en un material ferromagnético. <sup>30</sup>

A medida que aumenta el campo externo, los dominios tienden a alinearse más, hasta que quedan casi alineados en el punto a. En este punto, se acerca el núcleo de hierro a la saturación. Es por eso por lo que la condición de saturación indica la presencia de todos los dominios alineados en la misma dirección. <sup>30</sup> Diversos materiales ferromagnéticos tienen tamaños y formas de curvas de histéresis diferentes. Los cambios en la magnetización pueden mostrarse en el área dentro de una curva de histéresis, el cual indica las pérdidas de energía en su magnetización que se convierte en calor. Los parámetros que están asociados en una curva de histéresis son  $M_s$ ,  $M_r$  y  $H_c$  e indican propiedades importantes de magnetización del material. <sup>29</sup> Por ejemplo, la coercitividad es una magnitud que muestra la resistencia de la magnetización a la transposición en el mineral, teniendo así, materiales blandos, es decir, fáciles de magnetizar con valores pequeños en su coercitividad, y materiales duros, caso contrario. <sup>31</sup>  $M_r$  y  $H_c$  indican la facilidad con que se puede magnetizar/desmagnetizar un material y  $M_s$  indica la cantidad de magnetización que es capaz de almacenar un determinado material. <sup>29</sup>

#### 1.3.4.1. Magnetización de saturación

La magnetización de saturación es descrita como la suma de los momentos magnéticos por unidad de volumen de un material magnético. <sup>29,31</sup> Se expresa con la siguiente ecuación:

$$M = \frac{\sum m_i}{v} \quad \text{[Ecuación 9]}$$

El campo magnético externo H y la magnetización M se describen por:

$$M = \chi_m H, \quad \text{[Ecuación 10]}$$

Donde  $\chi_m$ , es la susceptibilidad magnética de la sustancia, la cual es

adimensional y muestra un grado de magnetización, es decir, muestra como una sustancia puede ser fácilmente magnetizada, además de ser una propiedad intrínseca de la materia.<sup>29</sup> Cuando  $\chi_m$  es positivo el material es paramagnético, lo cual significa que M se encuentra en el mismo sentido que H. En caso contrario, cuando  $\chi_m$  es negativo, M esta en dirección opuesta a H. Sin embargo, cabe señalar que esta relación lineal entre M y H no tiene el mismo comportamiento en sustancias ferromagnéticas.<sup>30</sup>

Por lo tanto, para un objeto posicionado en un campo magnético externo, la relación constitutiva entre la inducción magnética real dentro del objeto (B en Tesla), la magnetización (M en A/m) y el campo magnético (H en A/m), viene dada por:

$$B = \mu_0 H + \mu_0 M = \mu_0 (H + M) \quad \text{[Ecuación 11]} \quad \text{29,31}$$

Esta ecuación explica el comportamiento magnético de un material y de los campos magnéticos por abajo y encima de la Temperatura de Curie. No obstante, una magnetización espontánea únicamente es encontrada para la fase que está ordenada magnéticamente por debajo de su temperatura de Curie, en donde la interacción de intercambio es lo demasiado fuerte para que los átomos adyacentes tengan sus momentos magnéticos alineados.<sup>31</sup> Por otra parte, la permeabilidad magnética puede ser expresada en términos de la susceptibilidad magnética:

$$\mu = \mu_0 (1 + \chi_m) \quad \text{[Ecuación 12]}$$

Dependiendo del signo y la magnitud de la susceptibilidad magnética  $\chi_m$ , todos los materiales pueden ser clasificados de acuerdo con sus propiedades magnéticas. Este enfoque es conocido como: la clasificación fenomenológica de los materiales magnéticos.<sup>29</sup>

#### **1.3.4.2. Remanencia**

La remanencia se describe como la inducción magnética que permanece en un material, incluso después de la ausencia de un campo magnético aplicado, una vez que el material ha sido magnéticamente saturado.<sup>32,33</sup> Sin embargo, la alta coercitividad de algunos materiales ayuda a mantener la alta densidad de flujo magnético residual  $B^r$  en muchos campos magnéticos aplicados que estén sujetos por debajo de la intensidad de campo coercitivo  $H_c$ .<sup>33</sup>

#### **1.3.4.3. Coercitividad**

Esta propiedad se define como el campo magnético requerido para desmagnetizar totalmente un imán permanente.<sup>34</sup> Su valor determina la estabilidad del estado remanente y de acuerdo con esto, permite la clasificación de los imanes en materiales duros (imanes permanentes), materiales semiduros (medios de depósito) y materiales magnéticos blandos.<sup>35</sup>

### 1.3.5. Clasificación de los materiales

La clasificación fenomenológica de los materiales magnéticos ha sido usada por un largo tiempo para describir los diferentes tipos de comportamiento magnético observados en compuestos y elementos puros. De acuerdo con esta clasificación, existen tres principales tipos de comportamiento magnético: diamagnetismo, paramagnetismo, y ferromagnetismo. <sup>29</sup>

#### 1.3.5.1. Diamagnetismo

El diamagnetismo es la propiedad general de los materiales que cuando se aplica un campo magnético externo, se induce un momento dipolar magnético débil en oposición al campo magnético aplicado  $H$ . <sup>22,30</sup> Los materiales magnéticos tienen una susceptibilidad magnética negativa (figura 4) y una permeabilidad magnética relativa muy por debajo a la unidad, comúnmente del orden de 0.99990-0.99999 para sólidos y líquidos. <sup>30</sup>

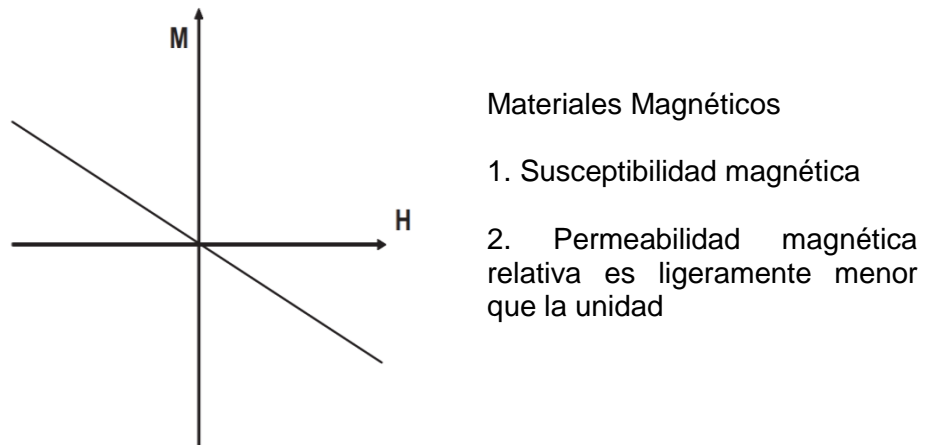


Figura 4. Diamagnetismo; ejemplos: cuarzo, feldespato, agua y calcita. <sup>30</sup>

Esta propiedad de la materia que se opone a los campos magnéticos externos, para los materiales diamagnéticos tiene un valor de  $\chi_m$  alrededor de  $10^{-5}$  en su susceptibilidad magnética. <sup>22,29</sup>

#### 1.3.5.2. Paramagnetismo

El paramagnetismo, siendo el resultado de electrones desapareados tiene un momento dipolar magnético debido a capas internas incompletamente llenas de electrones en sus orbitales atómicos, tales como aquellos encontrados en  $Fe^{3+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ , lo cual resulta en electrones desapareados. <sup>30,36</sup> Para los materiales paramagnéticos, la magnetización de saturación  $M$  y el campo magnético aplicado  $H$ , se encuentran en la misma dirección. Debido al campo afectivo, el material es atraído hacia el área con el campo magnético más elevado (figura 5).

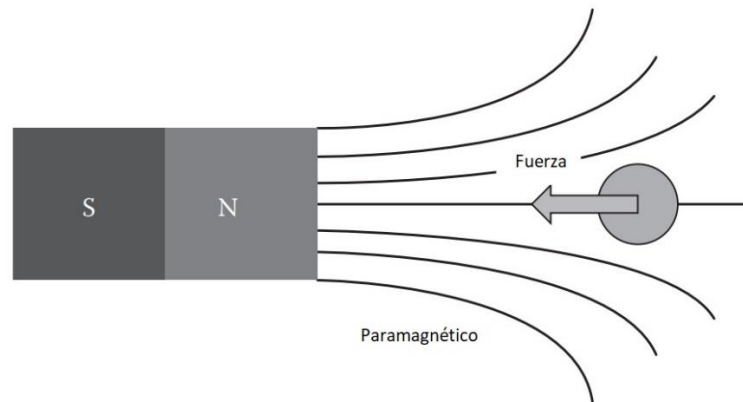


Figura 5. Comportamiento paramagnético de una muestra en un campo magnético externo. <sup>29</sup>

En caso contrario al diamagnetismo, esta propiedad tiene un signo positivo en su susceptibilidad magnética, con un valor del orden de  $10^{-3}$ – $10^{-5}$  que es cercano al de los materiales diamagnéticos. <sup>29</sup> Además, estos materiales no retienen magnetización cuando el campo magnético aplicado es removido, debido a que, sin la alineación de la fuerza externa de los momentos magnéticos internos, estos se desorientan para alcanzar el equilibrio termodinámico. <sup>29,30</sup> En este caso, la susceptibilidad magnética de los materiales es inversamente proporcional a la temperatura absoluta (Ley de Curie o ley de Curie-Weiss). <sup>22</sup> De acuerdo con la ley de Curie-Weiss, en la magnetización de los materiales, se encuentra una fuerza débil entre un campo magnético y el objeto (atractivo para materiales paramagnéticos y repulsivo para los diamagnéticos) bajo un campo magnético saturado que es relativamente bajo y resulta en magnetización bajo la influencia de esta ley:

$$M = C \left( \frac{B}{T} \right), \quad \text{[Ecuación 13]}$$

Donde M es la magnetización (momento dipolar magnético/unidad de volumen) que es medida en A/m, C es la constante de Curie (diferente para cada material), B es el campo magnético aplicado medido en Teslas, y T es la temperatura absoluta que se mide en Kelvin (K). <sup>37</sup> En la figura 6, se representa el comportamiento de materiales paramagnéticos y diamagnéticos con cambios en el campo magnético externo y la temperatura.

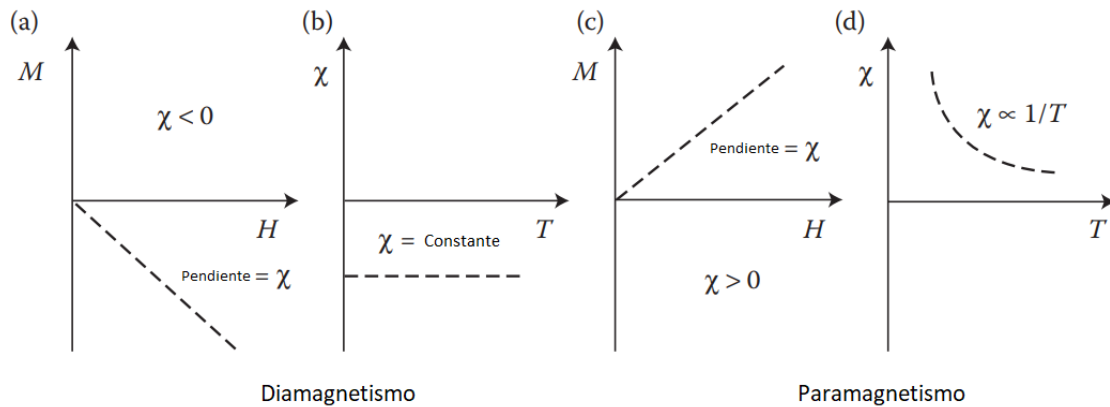


Figura 6. Comportamiento paramagnético y diamagnético de los materiales dependiendo un campo magnético externo y la temperatura. <sup>29</sup>

De acuerdo con esto, en la figura 6a) y c) se puede observar que M y H tienen una relación lineal, sin embargo, la diferencia es el signo negativo en la susceptibilidad magnética  $\chi_m$ . Por otro lado, en la figura 6b) y d) el comportamiento de la temperatura difiere significativamente en la susceptibilidad magnética. Para los materiales diamagnéticos,  $\chi_m$  es una constante, mientras que en materiales paramagnéticos se obedece la ley de Curie. No obstante, los materiales paramagnéticos no tienen mucha aplicación debido a la ausencia de un fuerte momento magnético neto permanente. Sin embargo, se pueden utilizar para alcanzar temperaturas extremadamente bajas, y por lo tanto tienen algunas aplicaciones interesantes. <sup>29</sup>

### 1.3.5.3. Ferromagnetismo

Considerado como el tercer tipo de comportamiento magnético de acuerdo a la clasificación fenomenológica, las sustancias ferromagnéticas muestran una susceptibilidad magnética positiva mucho mayor que las sustancias paramagnéticas, sin embargo, podrían tener una magnetización remanente. <sup>22,29</sup> Los materiales ferromagnéticos muestran una susceptibilidad magnética  $\chi_m$  de  $10^{-10}$  a  $10^6$ . <sup>38</sup> En los materiales ferromagnéticos, dentro de las pequeñas regiones de sus dominios, todos sus momentos magnéticos se encuentran alineados. Estos dominios, tienen volúmenes de alrededor de  $10^{-12}$ - $10^{-8}$  m<sup>3</sup> y pueden contener aproximadamente  $10^{17}$ - $10^{21}$  átomos. Los límites entre varios dominios son denominados paredes de dominio. <sup>30</sup> En estas paredes, los vectores de magnetización cambian gradualmente su dirección, por ejemplo, de la dirección de un dominio a la del dominio vecino, como se puede ver en la figura 7.

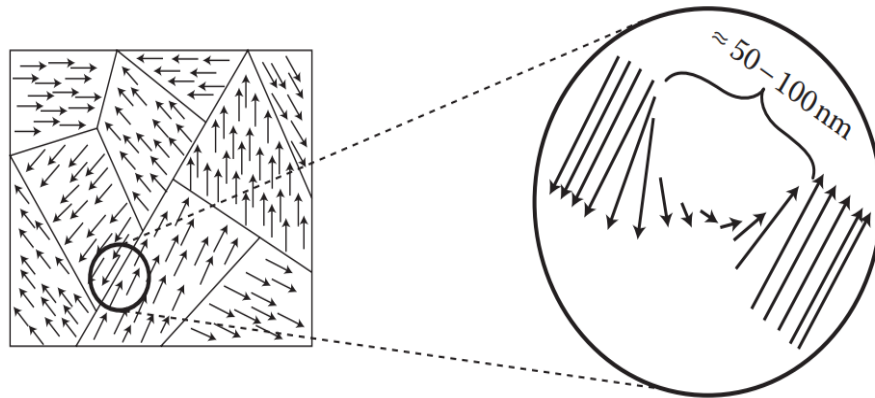


Figura 7. Imagen más cercana a la formación de un dominio. <sup>29</sup>

Sin embargo, en la formación de dominios, la alineación de los momentos magnéticos de los átomos y la formación de dominios de cierre de flujo donde las líneas de campo forman un circuito cerrado que atraviesa los dominios, resultan en la minimización de energía. <sup>29</sup> Cuando una sustancia ferromagnética está desmagnetizada, los dominios se encuentran orientados de forma aleatoria, resultando en un momento magnético neto igual a cero, como se muestra en la figura 8a).

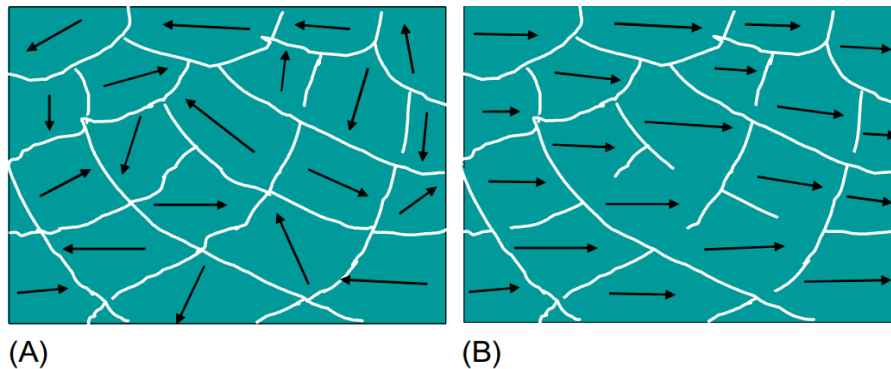


Figura 8. Imagen 8a): orientación aleatoria de dipolos magnéticos atómicos en sustancias no magnetizadas; imagen 8b): dipolos magnéticos atómicos alineados con el campo magnético dando a una muestra, una magnetización  $M$ . <sup>30</sup>

Por otro lado, cuando una sustancia ferromagnética es colocada en un campo magnético externo, los momentos magnéticos de algunos dominios que se encuentran alineados con el campo, resultan en una magnetización  $M$ , como se observa en la figura 8b). <sup>30</sup> Aunque, la dirección de magnetización de los diferentes dominios de un material puede llegar a ser diferente. Por lo tanto, las líneas de campo magnético de diferentes dominios pasan a través de otros en direcciones alternas, y debido a esto, se reduce el campo afuera del material. <sup>29</sup> A diferencia de las sustancias paramagnéticas, cuando el campo magnético se remueve, la sustancia puede retener una magnetización neta en la dirección del campo original. Y por debajo de temperaturas normales, la agitación térmica no llega a ser suficiente para desorganizar la orientación preferente de los momentos magnéticos. <sup>30</sup>

#### 1.3.5.4. Superparamagnetismo

El superparamagnetismo es una forma del magnetismo, el cual se encuentra en nanopartículas ferromagnéticas o ferrimagnéticas.<sup>39</sup> La respuesta magnética en estos materiales depende principalmente del campo magnético externo sobre la prevalencia e interacción entre la temperatura del sistema y los espines de electrones no compensados. Además, más adelante de cierto tamaño de cristalito, estos giros no compensados en materiales ferro y ferrimagnéticos, se organizan e interactúan en dominios separados por una pared de dominio, para así mantener el estado de energía más bajo. En cambio, cuando hay un tamaño crítico (80-100 nm para ferritas mixtas), que es desfavorable en energía para que se formen paredes de dominio, resulta en nanopartículas de monodominio.<sup>40</sup> Estas fluctuaciones térmicas causan la desmagnetización espontánea de un conjunto saturado, lo que provoca una ausencia de histéresis y coercitividad de cero.<sup>41</sup>

Algo peculiar de este fenómeno, es que se compone de granos magnéticos que son los menos estables debido a su dominio individual, sin embargo, pueden encontrarse a temperatura ambiente (por ejemplo, la magnetita,  $< \sim 30$  nm en diámetro). Los momentos magnéticos de algunos granos se encuentran constantemente desordenados por agitación térmica, es decir, no pueden llevar remanencia magnética, sin embargo, contribuyen a una susceptibilidad magnética desproporcionadamente alta (dependiendo sobre la frecuencia de medición). Esta susceptibilidad elevada manifiesta una alineación temporal de los momentos magnéticos dentro de un campo magnético bajo, dando lugar al comportamiento superparamagnético.<sup>30</sup> Para nanopartículas superparamagnéticas, el torque magnético actúa sobre un conjunto de espines de electrones acoplados, dando lugar a una susceptibilidad inicial mucho más alta del orden de  $10^2$ - $10^3$ .<sup>40</sup> Otro aspecto importante es la coercitividad que muestra una fuerte dependencia en cuanto al tamaño, es decir, cuando la coercitividad aumenta hasta un máximo. de acuerdo a la disminución de tamaño de las partículas y después cae hacia cero (recordando que este valor llega a cero por las fluctuaciones térmicas) se alcanza un tamaño crítico que hace que las partículas ferromagnéticas sean superparamagnéticas.<sup>41</sup>

#### 1.4. Grafeno

El grafeno es un material de carbón 2D con estructuras planas únicas, constituida de átomos de carbón  $sp^2$ , la estructura está organizada en forma hexagonal asimilando la figura de un panal (figura 9).<sup>42,43</sup>

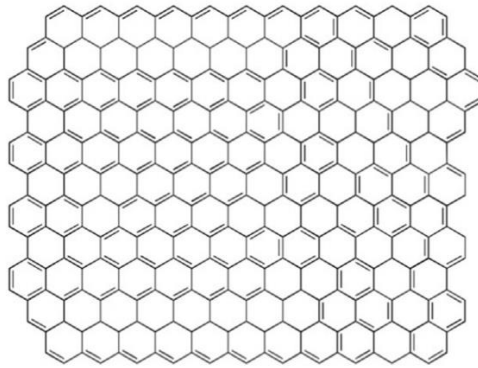


Figura 9. Estructura representativa del grafeno. <sup>44</sup>

El grafeno representa una extravagante clase de materiales constituidos de un solo átomo de espesor. Este material forma parte de los materiales con estructura 2D, los cuales se catalogan como inestables termodinámicamente debido a la formación de estructuras curvas, tales como: fullerenos o nanotubos. <sup>45</sup> No obstante, algunos estudios han predicho que las estructuras 2D de cristales atómicos pueden ser estables únicamente en 3D formando parte de una estructura cristalina, como se ha visto en grafito o en películas delgadas que crecen sobre soportes sólidos. <sup>44</sup> Algunas características del grafeno son:

- El grafeno tiene una estructura base de un elemento, siendo así el elemento estructural de otros alótropos, como el grafito, carbón vegetal, nanotubos de carbono, y fullerenos.
- La longitud de enlace C-C es de aproximadamente 0.142 nm.
- El grafeno tiene propiedades diamagnéticas.
- Es considerado como una molécula aromática extensa.
- Es termodinámicamente inestable si una hoja de grafeno tiene un tamaño menor a 20 nm. <sup>45</sup>

Este material fue catalogado con excelentes propiedades desde el siglo XXI después de la completa caracterización por Geim y Novoselov en 2004. Sin embargo, la historia del grafeno empieza desde 1859, cuando se reportaron las síntesis del óxido de grafeno (OG) y óxido de grafeno reducido (OGr) que empezó con la química del grafito. Un poco más adelante en 1948, fueron observadas imágenes microscópicas de láminas de óxido de grafeno de una sola capa. <sup>44</sup>

#### 1.4.1. Propiedades y aplicaciones del grafeno

Este material ha atraído un gran interés por numerosos investigadores, debido a sus extraordinarias propiedades electrónicas, electroquímicas, térmicas y mecánicas y una elevada área de superficie, por lo tanto, el grafeno asegura su potencial para una variedad de aplicaciones, tales como: dispositivos de energía, catálisis, sensores, biomedicina y materiales compuestos. <sup>42,43,46</sup> No obstante, el óxido de grafeno y el óxido de grafeno reducido también cuentan con propiedades únicas que los hacen buenos materiales con potenciales aplicaciones en los campos biológicos y biomédicos, enfocados en biosensores

y administración de medicamentos. <sup>47</sup> El grafeno tiene excelentes propiedades térmicas, mecánicas y electrónicas. Su área de superficie es de 2620 m<sup>2</sup>/g, un módulo de Young de 1 TPa con una fuerza intrínseca de 130 GPa (siendo uno de los materiales más fuertes conocidos, ~200 veces más fuerte que el acero), tiene una conductividad térmica alrededor de 3000 W/mK. Además de su alta movilidad electrónica a temperatura ambiente que es de 2.5x10<sup>5</sup> cm<sup>2</sup>/Vs. Debido a esto, el grafeno y sus derivados han sido estudiados para aplicaciones interesantes en nanocompuestos para diversos campos del conocimiento. <sup>48,49</sup>

### 1.4.2. Métodos de obtención del grafeno

Hasta la actualidad el grafeno y sus derivados han sido obtenidos por varios tipos de métodos físicos y químicos (figura 10). Entre ellos, se encuentran la deposición de vapor química (CVD, por sus siglas en inglés) y la ruptura mecánica del grafito, que son los más utilizados para sintetizar grafeno libre de alta calidad. Sin embargo, al utilizar estas técnicas se obtiene un bajo rendimiento y se consume mucho tiempo para su obtención. <sup>50</sup> Además de que se requiere de instrumentación sofisticada y los costos para producción son elevados. <sup>51</sup>

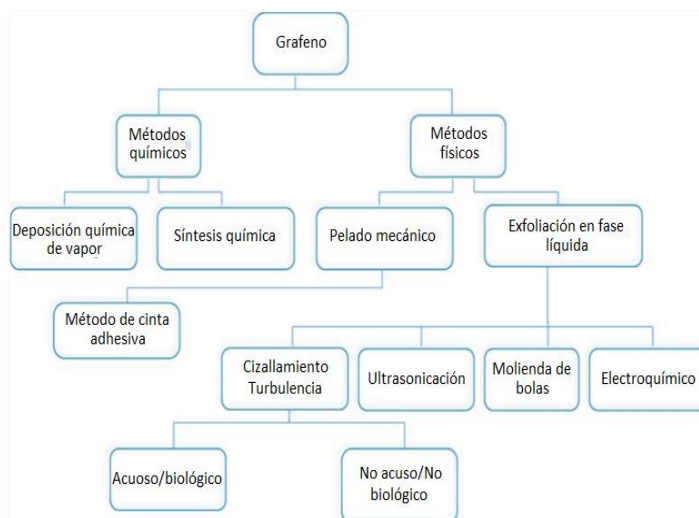


Figura 10. Ruta sintética para la obtención de grafeno.

#### 1.4.2.1. Métodos químicos

En los métodos químicos, brevemente, el grafito tiene una alta estabilidad termodinámica sobre los otros alótropos del carbono, la cual es utilizada como fuerza impulsora para obtener grafeno de precursores moleculares. Sin embargo, estos métodos son frecuentemente limitados para preparar solo pequeñas cantidades, ahora bien, para la producción a larga escala de grafeno estos métodos son potencialmente prometedores. El grafeno cuando es obtenido por síntesis orgánica de multipasos es catalogado como “grafeno molecular”.

## Deposición química de vapor

Esta técnica es utilizada para hacer grandes láminas de grafeno, este grafeno molecular es bastante pequeño en tamaño cuando se obtiene por esta técnica (unos pocos nanómetros en diámetro). Las láminas de grafeno crecen por la descomposición de fuentes de carbono específicas, para ello, se deben tener condiciones en el sistema como una alta temperatura, composición de plasma-activado, presión baja/presión alta, dependiendo la aplicación que se desee. Los átomos de carbono que se forman bajo las condiciones de CVD se nuclean en la superficie del sustrato para formar grafeno, a través de vacío. Cuando se utiliza metano como fuente de carbono (figura 11) para la obtención de grafeno, ocurre la siguiente reacción:

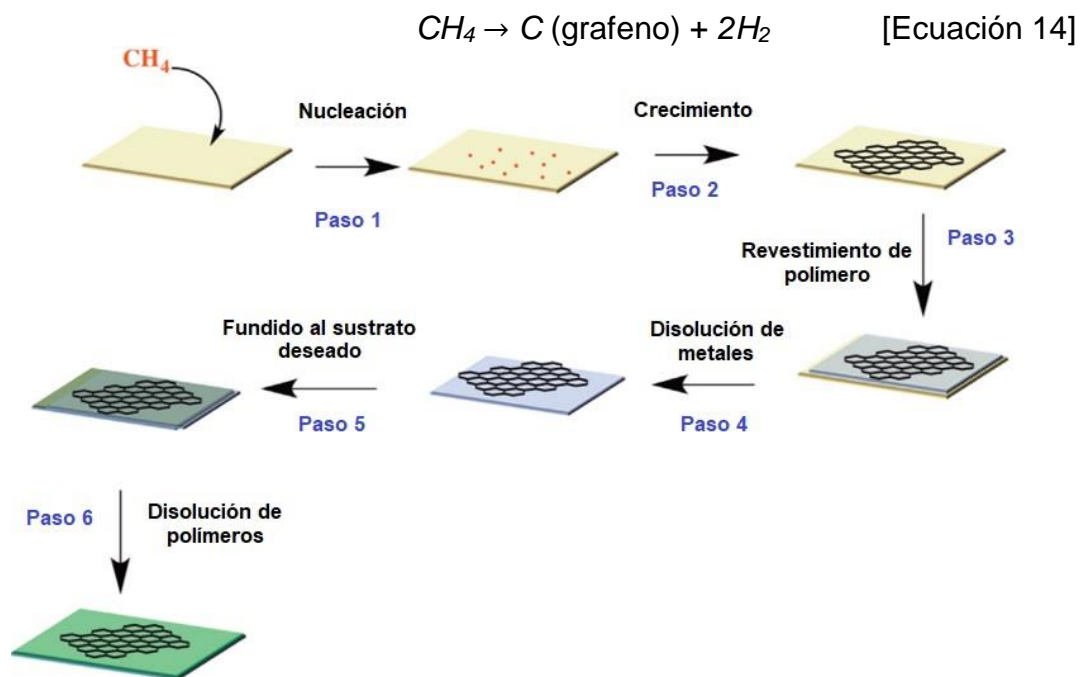


Figura 11. Deposición química de vapor (CVD) para producir grafeno a partir de metano en una superficie utilizando plantillas de base poliméricas. <sup>52</sup>

Técnicamente, la reacción no es favorable en términos termodinámicos a temperatura ambiente, pero es favorable por encima de  $650^\circ\text{C}$  (estimado teórico). Además de que el proceso también se ve favorecido con sustratos que tienen una alta coincidencia de red con el grafeno y baja solubilidad en metales a temperaturas elevadas. <sup>52</sup>

### 1.4.2.2. Métodos físicos

El principal método con el que se obtiene grafeno a través de métodos físicos es la exfoliación mecánica de láminas de grafito por escisión micromecánica, lo cual permite obtener muestras de grafeno con alta calidad. Para ello, láminas delgadas de grafito son puestas entre cintas adhesivas para eliminar capas con espesor delgado de grafito y así obtener una capa lo suficientemente delgada.

Después, se coloca la muestra sobre un soporte de SiO<sub>2</sub>. Por último, estudios de AFM se utilizan para determinar el espesor real de las películas de grafeno, los cuales rondan entre 0.35-0.8 nm.<sup>45</sup>

### 1.4.3. Óxido de grafeno

El OG se sintetiza mediante la oxidación de grafito usando oxidantes, se caracteriza principalmente por tener grupos funcionales oxigenantes como grupos hidroxilo y epoxi en su plano basal y grupos carbonilo y carboxilo en los bordes de la lámina (figura 12).<sup>42</sup>

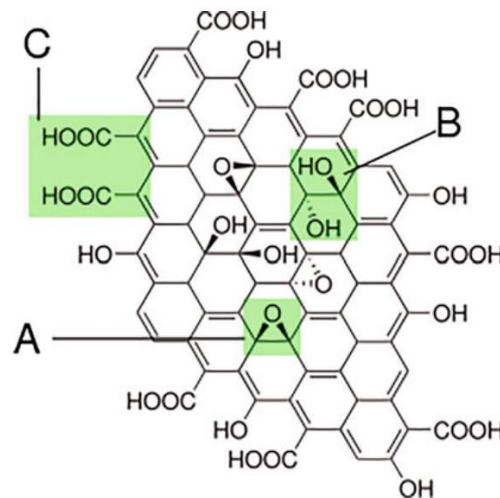


Figura 12. Estructura del OG con grupos funcionales. A: representa los grupos epoxi ubicados en los bordes de un dominio aromático; B: son los grupos hidroxilo en el interior del dominio aromático; C: son los grupos carbonilo en el borde de los dominios aromáticos.<sup>45</sup>

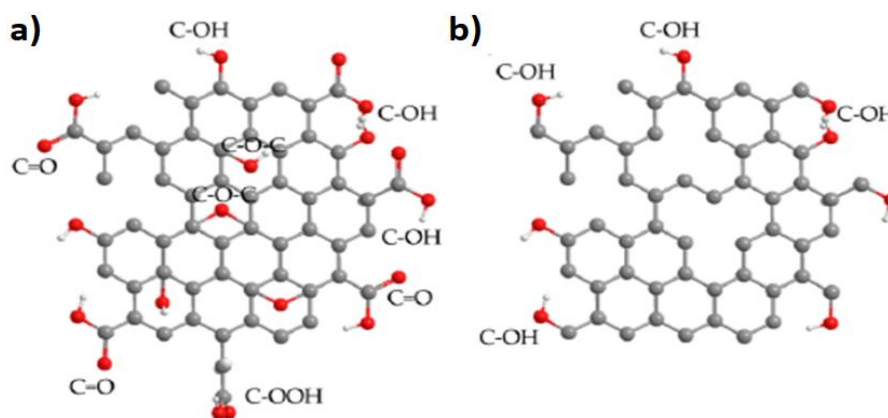
Las propiedades físicas y químicas del OG son notablemente diferentes a las del grafeno. El OG cuenta con propiedades de un aislante a diferencia del grafeno que es un excelente conductor eléctrico.<sup>43,53</sup> La fuente más común para producir OG es el grafito en forma de hojuelas. El grafito en forma de hojuelas se purifica al eliminar la contaminación heteroatómica que contiene, debido a que este es un mineral natural.

En 1859, Brodie demostró por primera vez la síntesis de OG al agregar una pequeña parte de clorato de potasio a una suspensión de grafito en ácido nítrico humeante. Posteriormente, Staudenmaier en 1898 mejoró el método de síntesis al utilizar una mezcla de ácido sulfúrico concentrado y ácido nítrico seguido de adición progresiva de perclorato a la mezcla de reacción. Este pequeño cambio en el método facilitó un procedimiento simple y viable para la producción de OG altamente oxidado.<sup>48</sup> Luego, en 1958, Hummers reportó un método de síntesis alternativo para la síntesis de OG al usar una mezcla de KMnO<sub>4</sub>, NaNO<sub>3</sub> y H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> para oxidar parcialmente al material, en este método se reemplaza el uso de perclorato del método de oxidación de Staudenmaier, lo cual resulta un método más seguro.<sup>44,48</sup>

Para restaurar las características más favorables del grafeno, como sus propiedades eléctricas, térmicas y mecánicas, el OG es comúnmente reducido térmicamente o con agentes oxidantes para obtener óxido de grafeno reducido OGr.<sup>53</sup>

#### 1.4.4. Óxido de grafeno reducido

El OGr puede ser obtenido mediante reducción química o térmica del OG, el material resultante exhibe propiedades tanto del grafeno (elevada área de superficie y resistencia) y del OG (elevada dispersión en agua).<sup>46</sup> El OGr es un material que ha ido ganando popularidad, desde que pudo ser sintetizado de una manera fácil, rentable y barata, además de dar altos rendimientos con propiedades controladas. Demuestra ser más eficiente que el OG por la presencia de más defectos y más aromaticidad en su estructura, que es introducida durante la reducción del OG, la cual usualmente mejora la conductividad eléctrica, debido a la remoción de los grupos oxigenantes de la estructura del OG (figura 13).<sup>51,54-56</sup>



Entre las propiedades del OGr que más destacan, es que es un material hidrofílico, facilidad de funcionalización y solubilidad en agua, además de que exhibe propiedades como las del grafeno (elevada área de superficie y resistencia), a excepción de la conductividad que comparativamente es menor que la del grafeno.<sup>54,57,58</sup> Hoy en día de hoy, la síntesis de compósitos de OGr/óxidos magnéticos es investigada grandemente por sus posibles aplicaciones en varias áreas de investigación debido al control del tamaño, la morfología, la cristalinidad y la composición de fase que se presentan en estos compósitos.<sup>59,60</sup>

#### 1.4.5. Métodos de obtención del óxido de grafeno reducido

El OG altamente oxidado puede ser reducido mediante tratamientos físicos o químicos, lo cual resulta en hojas parcialmente desoxigenadas de OGr (figura 14).<sup>44</sup>

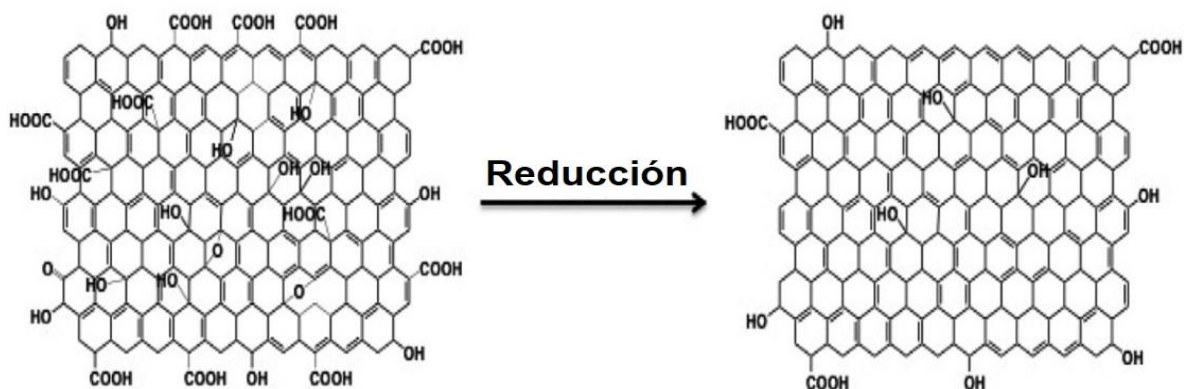


Figura 14. Reducción del OG a OGr mediante métodos electroquímicos, fotoquímicos, químicos o físicos. <sup>44</sup>

Para la producción en masa de OGr, la reducción química de OG y el método electroquímico han sido catalogados como buenos métodos de síntesis. <sup>61</sup> La reducción térmica y química son los métodos más usados para la reducción de OG. <sup>57</sup> Se han implementado diferentes estrategias en los métodos de síntesis térmica y reducción química, usando agentes reductores como hidrazina, ácido ascórbico, borohidruro de sodio, etc. Aunque la hidrazina es ampliamente usada para la reducción de OG, este compuesto es altamente venenoso y explosivo, por lo que se recomienda el uso de ácido ascórbico como agente reductor, el cual proporciona una reacción suave, es de los primeros agentes ecológicos para reducir el OG y da excelentes resultados en comparación con la hidrazina. <sup>51</sup> Debido a que los grupos funcionales de oxígeno sobre la superficie de grafeno permanecen, incluso después de la reducción, y muestran una alta compatibilidad con varias matrices de polímeros, el OGr ha sido utilizado para la fabricación de nanocompuestos. <sup>49</sup>

## 1.5. Nanocompuestos

Los nanocompuestos son nanomateriales que están constituidos de una o más fases con dimensiones nanométricas (dimensión cero, una dimensión y dos dimensiones), estos se encuentran incrustados en un material cerámico, metálico o polimérico. Pueden estar hechos ya sea de componentes orgánicos e inorgánicos a nivel molecular con el fin de obtener nuevas propiedades. Para formar un nanocompuesto, se pueden usar dos materiales a través de interacciones débiles como van der Waals, interacciones electrostáticas débiles, enlaces covalentes o enlaces de hidrógeno. <sup>62</sup>

## 1.6. Hipertermia magnética

La hipertermia magnética (HM) es un método para el tratamiento contra el cáncer, propuesta como tratamiento oncológico coadyuvante que se complementa con los tratamientos convencionales de quimioterapia y

radioterapia.<sup>13,19,63</sup> Experimentalmente, el tratamiento de cáncer a través de hipertermia magnética fue realizado por primera vez en 1957 por Gilchrist,<sup>2</sup> quién propuso que los óxidos de hierro podían ser utilizados como agentes reductores de las células tumorales, en el cual se realizó un estudio post-mortem del tejido tumoral, se ocupó una dosis de nanopartículas magnéticas en suspensión acuosa y se sometió al tumor a un campo de radiofrecuencia, logrando así la reducción de la metástasis en el nodo linfático.<sup>64</sup> Con esa propuesta que se realizó de HM como tratamiento contra el cáncer, sin duda, las investigaciones posteriores plantearon el establecimiento de nuevos materiales y dispositivos de gran interés.<sup>65</sup>

El método en el que se basa la HM es en la generación de energía en forma de calor por las pérdidas magnéticas de las nanopartículas imantadas de dominio único, donde el tumor puede verse afectado por el calentamiento de las NPMs inyectadas localmente cerca del tejido canceroso, a su vez, este puede ser calentado por un campo magnético externo,<sup>13,63</sup> las NPMs interactúan con el campo magnético y disipan energía a sus alrededores causando un efecto de calentamiento en tejidos profundos.<sup>66</sup> Esta interacción está gobernada por la minimización de la energía de interacción dipolo-campo, lograda por la orientación del momento magnético de las partículas al campo magnético aplicado. Los mecanismos por los que se disipa la energía están fuertemente relacionados con las propiedades físicas y químicas de las partículas y esto puede ser expresado por su tasa de absorción específica (SAR por sus siglas en inglés).<sup>66</sup> Básicamente, la HM de cáncer involucra el uso de calor para frenar/detener el crecimiento de células tumorales. El calor se disipa a sus alrededores por medio de los mecanismos de relajación de Neel y Brown que son las reorientaciones y giros de los momentos magnéticos impulsados por un campo magnético sin dañar las células o tejidos sanos que lo rodean.<sup>64,67</sup> Sin embargo, esto requiere el control muy preciso de la temperatura de las células cancerígenas objetivo al valor deseado y uno de los métodos para alcanzar esto, es el uso de las NPM's como fuentes de calor a la temperatura de Curie en el rango de 42-46 °C, por encima de 47 °C las células sanas pueden ser dañadas y posteriormente producir una necrosis.<sup>67,68</sup>

Afortunadamente nuevas NPM's han sido reportadas en la literatura recientemente y su principal ventaja sobre las nanopartículas magnéticas tradicionales para el estudio de HM, es la capacidad de evitar dañar la zona de tratamiento debido al calentamiento excesivo. Tal es el caso de las nanopartículas de  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  (LSMO) y  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  (LSCMO), que han atraído la atención recientemente en HM, debido a que cuentan con propiedades como: temperatura de Curie baja, magnetización alta, biocompatibilidad, estabilidad, y coercitividad baja que se relaciona con el comportamiento superparamagnético.<sup>14,69</sup> En esta tesis, se utilizaron los métodos de síntesis de combustión en solución líquida, asistida con un surfactante para las nanopartículas magnéticas, el método de Hummers para el óxido de grafeno reducido y el método sonoquímico para preparar los compósitos.

## 2. MARCO TEÓRICO

### 2.1. Antecedentes

Las NPM's han sido de relevante importancia en el desarrollo de nuevas tecnologías dirigidas a significativos avances biomédicos. Algunas de ellas son: hipertermia magnética, administración de fármacos, separación de biomarcadores/células, activación magnetomecánica de receptores celulares, entre otros.<sup>5,6</sup> Una aplicación interesante es la hipertermia magnética HM, donde el incremento de temperatura es producido debido a la aplicación de un campo magnético alterno a un material magnético, los cuales generalmente son una combinación de óxidos mixtos con elementos metálicos.<sup>65</sup>

Por ello, recientemente se reportaron nuevas NPMs, y su principal ventaja sobre las nanopartículas magnéticas tradicionales para el estudio de HM, es la capacidad de evitar dañar la zona de tratamiento debido al calentamiento excesivo. Tal es el caso de las nanopartículas de  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  (LSMO) y  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  (LSCMO), que han atraído la atención recientemente en HM, debido a que cuentan con propiedades como: temperatura de Curie baja, magnetización alta, biocompatibilidad, estabilidad, y coercitividad baja que se relaciona con el comportamiento superparamagnético.<sup>14,69</sup>

Los primeros estudios de la perovskita  $\text{LaMnO}_3$  se remontan desde el año de 1950, donde se buscaba encontrar los cambios en la temperatura de Curie ( $T_c$ ) introduciendo elementos bivalentes de metales alcalinotérreos (Ca, Sr, Ba) con diferente relación de dopaje en el compuesto  $\text{LaMnO}_3$ .<sup>11</sup> Debido a ello, las propiedades de la  $T_c$  dependen de su composición química y puede ser ajustada por la sustitución parcial de La por Sr, para cumplir los requerimientos necesarios para HM.<sup>15</sup> Desde entonces se han llevado a cabo investigaciones importantes relacionadas con los compuestos LSMO y LSCMO para tratamiento controlado de HM.

Es el caso de Shlapa y colaboradores<sup>15</sup> en 2016, sintetizaron nanopartículas de manganita dopadas con hierro con la estequiometría  $\text{La}_{0.77}\text{Sr}_{0.23}\text{Mn}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$  ( $y=0-0.1$ ) por el método de síntesis sol-gel obteniendo un rango promedio en las partículas de 25-45 nm (Figura 15). Se realizaron muestras con incrementos en composición de 0.02 ( $y=0, 0.02, 0.04, 0.06, 0.08, 0.10$ ) para las diferentes pruebas, sin embargo, las nanopartículas que exhibieron un comportamiento superparamagnético fueron aquellas muestras con  $y \leq 0.06$ . De modo que la temperatura que más se ajustó al rango terapéutico (316 K) para aplicaciones en HM, fue cuando  $y=0.02$ , mostrando una  $T_c=326$  K.

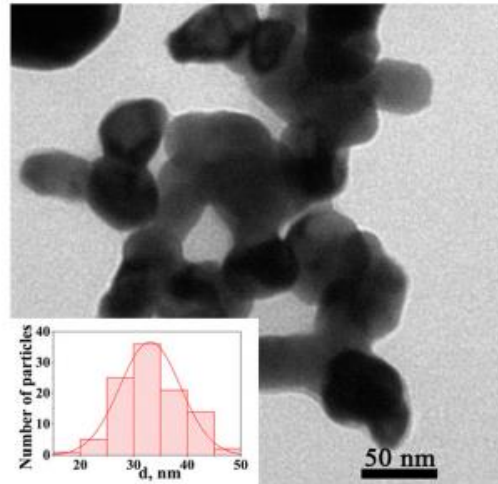


Figura 15. Imagen TEM de nanopartículas  $\text{La}_{0.77}\text{Sr}_{0.23}\text{Mn}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ .<sup>15</sup>

En 2018 Lotfi y colaboradores<sup>9</sup> reportaron la síntesis de nanopartículas  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  con diferentes cantidades de Sr ( $x= 0.2-0.5$ ) que se obtuvieron a partir del método de síntesis sol-gel. Los estudios que se llevaron a cabo fueron de inducción por calentamiento y magnetismo, ellos indicaron que la saturación de magnetización depende de las cantidades de Sr y que el principal factor de generación de calor es debido a la relajación de Brown y Neel y que no está relacionado a la histéresis. La concentración de Sr que dio mejores resultados fue  $x= 0.2$  por poseer menor aglomeración en las nanopartículas y una mayor magnetización en su perovskita de estudio, tal como se muestra en las imágenes de SEM de la figura 16. Los autores concluyen que las nanopartículas con una menor concentración podrían ser candidatas para aplicaciones biomédicas en HM.

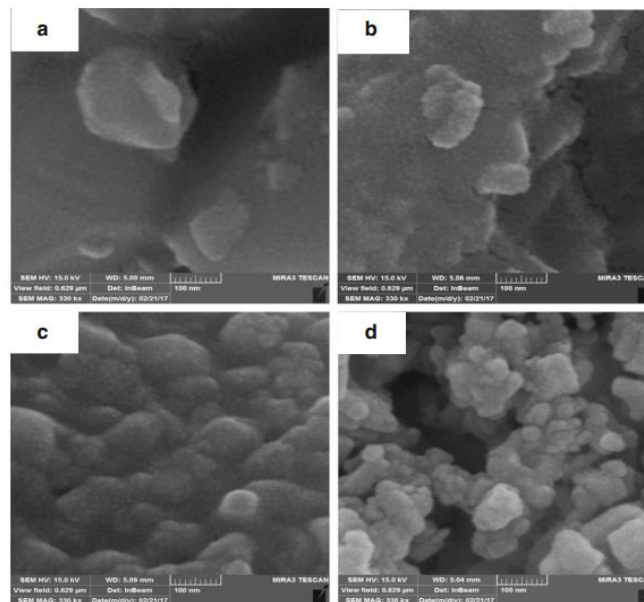


Figura 16. Imagen SEM de muestras de  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ; a)  $x= 0.2$ , b)  $x=0.3$ , c)  $x= 0.4$  y d)  $x=0.5$ .<sup>9</sup>

En 2019, el grupo de investigación de Sultana,<sup>70</sup> reportaron la elaboración de nanopartículas  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ , sin embargo, ellos emplearon dos concentraciones de Sr ( $x= 0.27$  y  $0.33$ ) y el método empleado para sintetizar las nanopartículas fue la ruta citrato-gel, además de emplear, de igual manera dos concentraciones de PEG (5%, 14%) como recubrimiento en el núcleo de las nanopartículas LSMO. Ellos obtuvieron un tamaño de cristalito de 17 nm que se relaciona a la composición con  $x= 0.33$  de los patrones de reflexión color verde de la figura 17. En general las nanopartículas sintetizadas y recubiertas demostraron una naturaleza superparamagnética que proporcionaba una efectiva saturación de magnetización. Sin embargo, la muestra con mejores características fue aquella con LSMO (0.33) y PEG (14%) al tener un menor de cristalito.

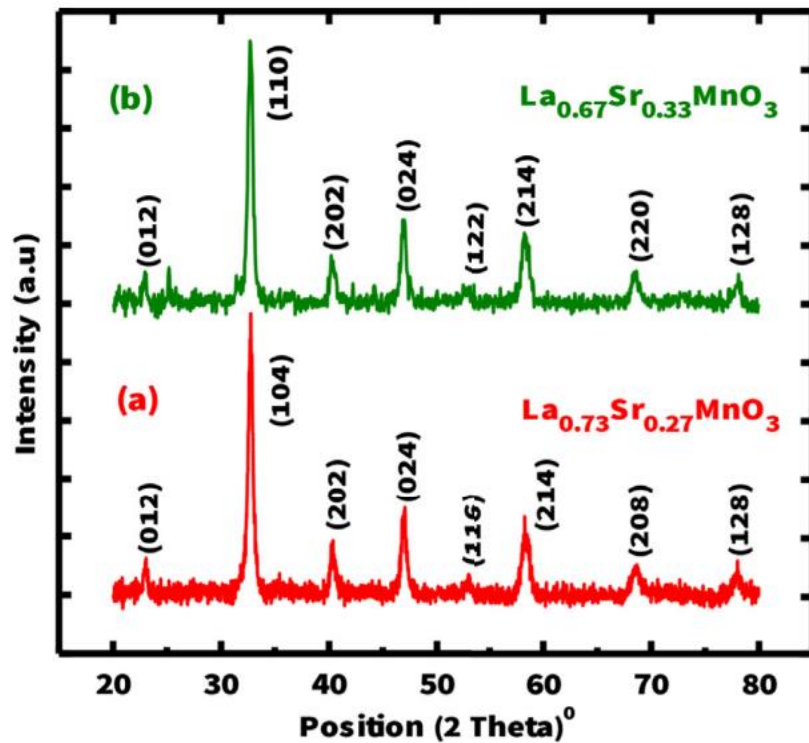


Figura 17. Difractogramas de muestras LSM con a) Sr= 0.27 y b) Sr= 0.33 calcinadas a 700 °C.<sup>70</sup>

Urquiza y colaboradores<sup>71</sup> en 2020, reportaron la síntesis de nanopartículas  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.27}\text{Ca}_{0.03}\text{MnO}_3$  que fueron elaboradas por síntesis de combustión en solución, usando como combustible glicina y urea. Ellos obtuvieron buenos resultados cuando utilizaban urea como combustible principal en la síntesis, ya que los compuestos presentaban una mayor cristalinidad y menor aglomeración en las partículas. Los tamaños de nanopartículas obtenidos oscilaron en un rango de 21 a 77 nm como se puede observar en los histogramas de las imágenes de la figura 18, además de que obtuvieron una magnetización de 35 emu/gr demostrando así aplicación en HM.

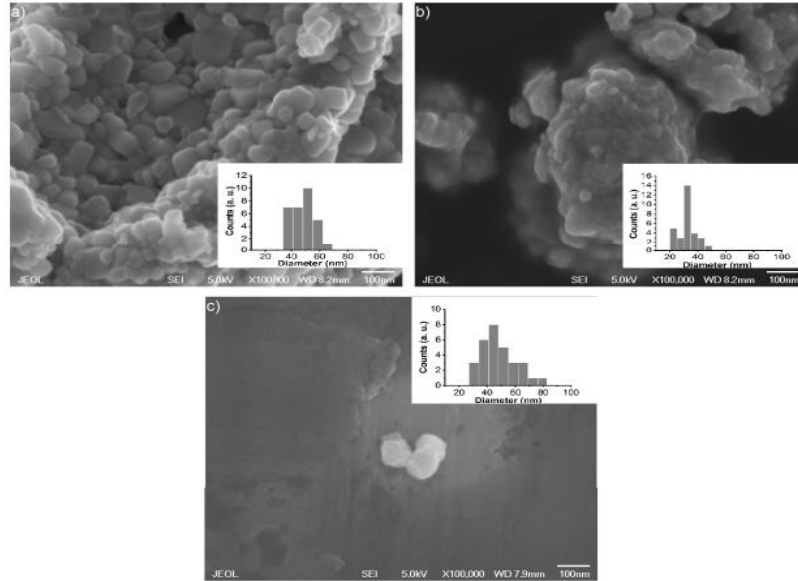


Figura 18. Imágenes SEM: a) micrografía de  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$  obtenida con glicina como combustible; b)  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$  obtenida con urea; c)  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.27}\text{Ca}_{0.03}\text{MnO}_3$  obtenida con urea por el método de combustión.<sup>71</sup>

Por otro lado, también se cuenta con investigación sobre nanocompuestos de OGr con nanopartículas magnéticas para distintas aplicaciones, como el trabajo de Dai y colaboradores<sup>72</sup> que elaboraron nanocompuestos de OGr con la perovskita  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$  para su aplicación en materiales absorbentes en microondas. La síntesis de la perovskita fue llevada a cabo mediante el método de síntesis topoquímica (Figura 19) de sal fundida, la síntesis de OGr, fue a partir de OG que se sintetizó por Hummers y después se sometió a un tratamiento ultrasónico y el acoplamiento de ambos se llevó a cabo por el método hidrotérmal.



Figura 19. 19a) Ruta esquemática de la preparación de LSMO esparcidas sobre OGr.<sup>72</sup>

En 2017 Mallick y colaboradores<sup>73</sup> sintetizaron compósitos de OGr con nanopartículas de ferritas de litio sustituida con cinc (LZFO) para aplicación en HM. Ellos sintetizaron las ferritas por la ruta sol-gel y el OGr lo obtuvieron por el método de síntesis de Hummers modificado, el acoplamiento de ambos compuestos se llevó a cabo por la técnica sonoquímica. Las imágenes SEM (Figura 20) muestran cómo están esparcidas las nanopartículas magnéticas

LZFO sobre las láminas de OGr Las pruebas de inducción por calentamiento mostraron que la velocidad de calentamiento inductivo de las nanopartículas LZFO aumenta en la fase de nanocompuestos OGr/LZFO y alcanzan la temperatura de Curie adecuada para HM (42-45°C), mostrando su potencial aplicación para HM.

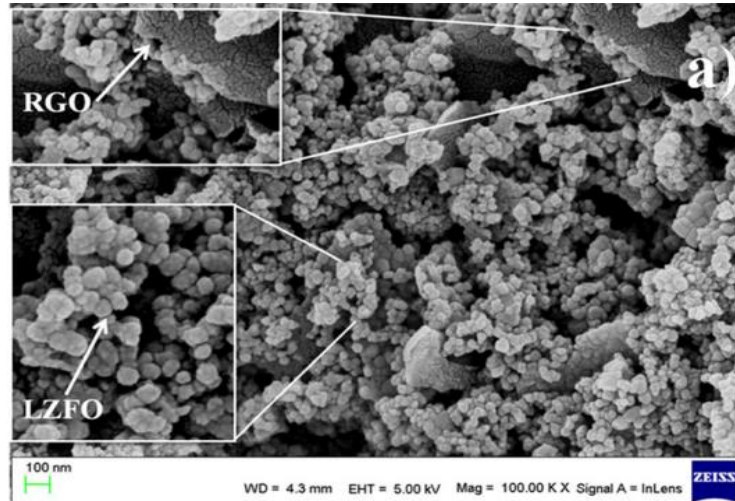


Figura 20. Imagen SEM de nanopartículas LZFO. <sup>73</sup>

En 2018 Kumar y colaboradores <sup>74</sup> sintetizaron compósitos de OG/FeO<sub>4</sub> para aplicación en HM. Ellos sintetizaron el OG por la oxidación de grafito haciendo uso del método Hummers modificado y la elaboración de los compósitos de OG/FeO<sub>4</sub> por método electroquímico. Estos compósitos mostraron un comportamiento superparamagnético y también una buena estabilidad coloidal en agua. La caracterización se llevó a cabo por DRX que determinó la fase cristalina del OG y el tamaño, estructura, morfología y distribución de FeO<sub>4</sub> en las hojas del OG fueron observadas por microscopía electrónica de transmisión TEM. (figura 21).

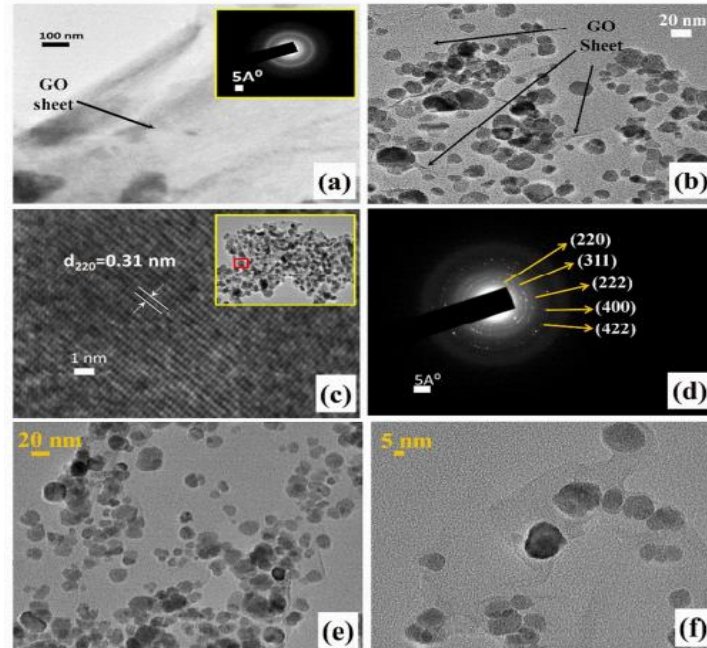


Figura 21. a) Imagen de campo brillante TEM obtenida de hojas de OG, a la derecha parte superior imagen SAED que muestra los patrones del OG; b) imagen de campo brillante de nanopartículas  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  con NCs en una relación en peso 1:1; c) imagen HRTEM de la muestra GF-NCs; d) patrones SAED de GF-NCs y f) muestra la imagen de campo brillante de la muestra GF-NCs. <sup>74</sup>

## 2.2. Análisis crítico

Al llevar a cabo un análisis crítico de los antecedentes, puede concluirse que las perovskitas sustituidas con elementos alcalinotérreos divalentes representan un alto potencial para diversas aplicaciones, especialmente en el área de la biomedicina. Las nanopartículas de manganita de lantano presentan propiedades magnéticas muy efectivas cuando se dopan con iones divalentes, tales como Ca, Sr y Ba. Las nanopartículas LSMO que han sido muy atractivas en diferentes campos de investigación por poseer características interesantes como su alta biocompatibilidad, su naturaleza superparamagnética, además de su ajustable temperatura de Curie que depende de la composición química respecto a Sr y Ca; debido a eso, resultan ser muy interesantes en investigaciones de hipertermia auto-regulada. Las propiedades de la perovskita  $\text{LaMnO}_3$  se gobiernan por alteraciones que sufre la celda unitaria del compuesto, al sustituir iones divalentes de elementos alcalinotérreos en el sitio A de la celda unitaria, ya sea por iones más grandes (Sr o Ba) o más pequeños (Ca) por La. Por otra parte, de la literatura consultada se sabe que la familia del grafeno es un material altamente compatible con otros compuestos y este tiene aplicación en biomedicina. El OGr quien posee características del grafeno y del óxido de grafeno, resulta ser interesante debido a que exhibe fuertes propiedades hidrofílicas que hacen que tenga una alta solubilidad en agua y fácil funcionalización con otros materiales. Se ha demostrado que al funcionalizar un material magnético con algunos componentes de la familia del Grafeno se mejora algunas propiedades como la estabilidad coloidal y la absorción

específica. Es por ello que recientemente se han hecho investigaciones de compósitos de OGr con otros compuestos para aplicaciones en distintos campos de investigación con el fin de mejorar los ya conocidos o implementar unos nuevos.

### **2.3. Hipótesis**

Los compósitos de óxido de grafeno reducido con manganitas de óxidos mixtos de  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.205}\text{Ca}_{0.095}\text{MnO}_3$  presentan comportamientos magnéticos que al interactuar con un campo magnético muestran el fenómeno del superparamagnetismo con imanaciones de aproximadamente 35 emu/gr, los cuales pueden ser utilizados para hipertermia magnética.

### **2.4. Objetivo general**

Sintetizar, caracterizar y estudiar de las propiedades magnéticas del compósito de óxido de grafeno reducido con la perovskita  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.205}\text{Ca}_{0.095}\text{MnO}_3$ .

### **2.5. Objetivos específicos**

- Sintetizar nanopartículas magnéticas tipo perovskita con la siguiente relación de estequiometría  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.205}\text{Ca}_{0.095}\text{MnO}_3$  mediante una síntesis fácil y reproducible de hacer por el método de combustión.
- Caracterizar morfológicamente y estructuralmente a la perovskita obtenida con las técnicas de XRD, y SEM.
- Obtener óxido de grafeno reducido por el método de Hummers mejorado.
- Caracterizar morfológicamente y estructuralmente el óxido de grafeno reducido con XRD, IR y Raman.
- Sintetizar los compósitos de óxido de grafeno reducido y  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.205}\text{Ca}_{0.095}\text{MnO}_3$  por síntesis asistida por ultrasonido.
- Caracterizar el compósito fabricado con XRD y SEM.
- Estudiar las propiedades magnéticas en el compósitos de óxido de grafeno reducido con la perovskita  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.205}\text{Ca}_{0.095}\text{MnO}_3$ .

### 3. METODOLOGÍA

#### 3.1. Síntesis de la perovskita $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$

Con el fin de explorar nuevas propiedades físicas de los nanomateriales con aplicaciones de la vida actual, se necesita que estos materiales cuenten con el tamaño, la morfología, composición química y estructura cristalina deseada. La morfología de las nanopartículas (tamaño y forma) es de suma importancia, ya que se puede determinar las propiedades ópticas, electrónicas, magnéticas y catalíticas. Para la fabricación de nanopartículas, existen dos enfoques de síntesis básicos. El primer enfoque (mencionado anteriormente en el capítulo 1) es el bottom-up, en el que las NP adquieren su forma final a través de pequeños bloques y se preparan al usar medios de líquidos supercríticos, plantillas, plasma, pirólisis, procesos de sol gel, métodos biológicos, condensación atómica, deposición de vapor química, etc. El segundo enfoque es nombrado como top-down, el cual implica la molienda mecánica, la explosión electroquímica, grabado químico, ablación con láser, etc.<sup>75</sup>

En la actualidad el uso de nanopartículas de óxido metálicas ha tomado mucha atención debido a sus propiedades únicas, como un tamaño excesivamente pequeño, alta relación de superficie-área-volumen, excelentes propiedades magnéticas, modificación de superficie y una excelente biocompatibilidad. Es por eso que la producción de nanopartículas debería ser viable económicamente, amigable con el medio ambiente, y ser bien aceptado por la sociedad.<sup>76</sup>

En recientes años, se han desarrollado diferentes métodos para la síntesis de perovskitas a base de manganitas de lantano con estroncio, con el objetivo de tener las propiedades deseadas de este material. Entre los métodos de síntesis más conocidos se encuentran: la reacción de sol-gel, la técnica hidrotermal, reacción del estado sólido y co-precipitación. El método de síntesis por combustión también se ha utilizado para sintetizar las nanopartículas LSMO en el campo biomédico, teniendo como ventajas: corto periodo de síntesis, favorecimiento del tamaño de partícula con un área de superficie específica elevada a diferencia de los otros métodos de síntesis descritos anteriormente.<sup>20</sup>

En el año 2021 se preparó la perovskita  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.205}\text{Ca}_{0.095}\text{MnO}_3$  usando el método de síntesis por combustión en solución líquida, como precursores se utilizaron las sales metálicas  $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , urea como combustible y bromuro de hexadeciltrimetilamonio (CTAB) como surfactante. Las sales de nitratos se disolvieron en agua destilada en una relación estequiométrica de cationes de lantano, estroncio, calcio manganeso de 0.7:0.205:0.095:1, respectivamente. Posteriormente se agregó urea y CTAB, se realizó un diseño de experimentos (tabla 1), con el fin de encontrar las relaciones adecuadas de concentración en cada precursor.

Con el fin de tener una solución de acuerdo con procedimiento del método de síntesis, posteriormente se sometió a una determinada temperatura para tener una reducción de volumen. Luego, se sometió a calentamiento para provocar la

ignición de autocombustión. El calentamiento en esta etapa tuvo un valor en la temperatura de 300 °C, de acuerdo a lo descrito por Flores y colaboradores, este método de síntesis empleado ofrece algunas ventajas ya que es rápido, simple y reproducible. Además de que ofrece una dispersión estrecha en la distribución de tamaño de los granos al modificar la relación de precursores y especialmente la cantidad de combustible. Después de la síntesis por combustión en solución líquida, el material obtenido se sometió a diferentes temperaturas de tratamiento térmico (tabla 2). En la figura 22 se presenta una representación esquemática del método de síntesis discutido anteriormente.

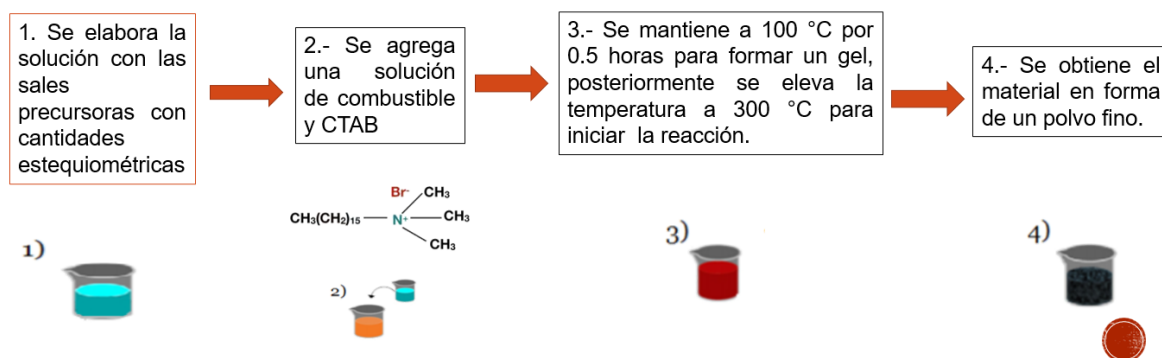


Figura 22. Síntesis de la perovskita  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.205}\text{Ca}_{0.095}\text{MnO}_3$  por el método de combustión en solución líquida.

Tabla 1. Pruebas de síntesis con la perovskita  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.205}\text{Ca}_{0.095}\text{MnO}_3$  variando la estequiometría en el surfactante.

Relación precursores, combustible y surfactante
1:1.7:0.1
1:1.7:0.075
1:1.7:0.050
1:1.7:0.025

Tabla 2. Pruebas de síntesis de la perovskita  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.205}\text{Ca}_{0.095}\text{MnO}_3$  variando la temperatura en el tratamiento térmico.

500 °C
600 °C
700 °C
800 °C

### 3.2. Síntesis de óxido de grafeno reducido

El óxido de grafeno se obtuvo por el método de Hummers con ayuda de los equipos e instrumentos con los que se cuenta en el Laboratorio de Materiales I. La síntesis se basó en varias etapas, ésta parte de grafito con un grado de pureza elevada, posteriormente se obtiene óxido de grafito, óxido de grafeno OG y finalmente óxido de grafeno reducido OGr, estos últimos dos fueron analizados por distintas técnicas para su caracterización estructural y morfológica, y poder ver sus diferencias. En primera instancia, como metodología experimental, se hizo una mezcla de grafito con  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , posteriormente se adicionó nitrato de sodio, luego la solución se sometió a un baño maría con hielo para bajar la temperatura y poder agregar el permanganato de sodio, el cual es un compuesto muy explosivo, en este caso, funciona como un agente oxidante junto con el nitrato de sodio. Más adelante, la mezcla se retiró del hielo y se continuó con la agitación con un aumento de temperatura a 40 °C durante 30 minutos, en la figura 23 se puede observar una representación esquemática del método de síntesis empleado. Después se agregó agua desionizada obteniendo una solución de color amarillo. Como siguiente paso, se realizó un lavado con ácido clorhídrico y peróxido de hidrógeno, durante 4 o 5 veces y varios lavados con agua destilada, hasta alcanzar un pH neutro.

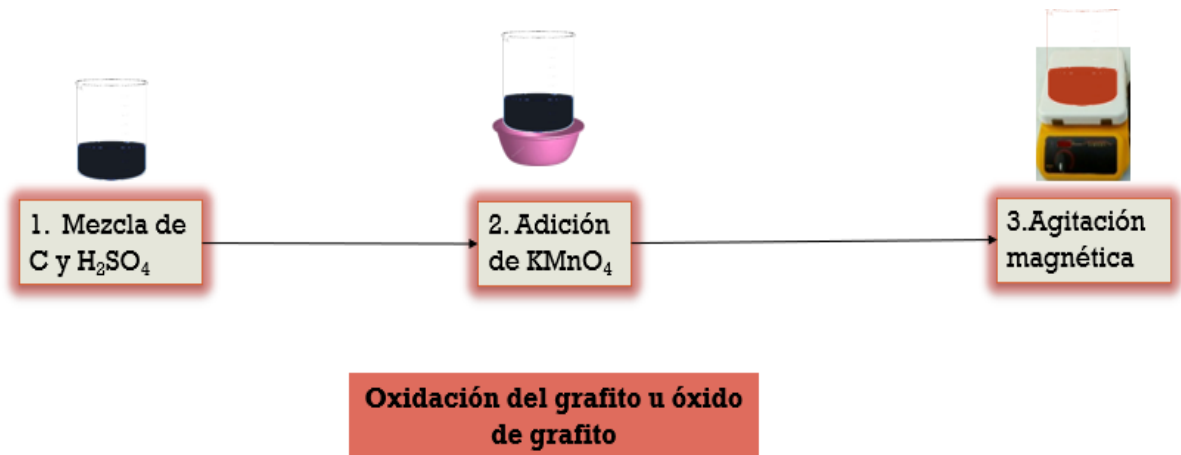


Figura 23. Ruta esquemática de la síntesis y obtención de óxido de grafito.

La mezcla de OG obtenida se homogeniza mediante ultrasonido para exfoliar al óxido de grafeno. Finalmente, para la obtención de OGr, el polvo obtenido del procedimiento previo se sometió a una reducción térmica, como se describe en el trabajo de Jeonggeun y colaboradores,<sup>50</sup> donde se aplicó una temperatura de 250 °C para la descarboxilación de los grupos oxigenantes, en la figura 24 se observa la representación esquemática para la obtención de OGr.

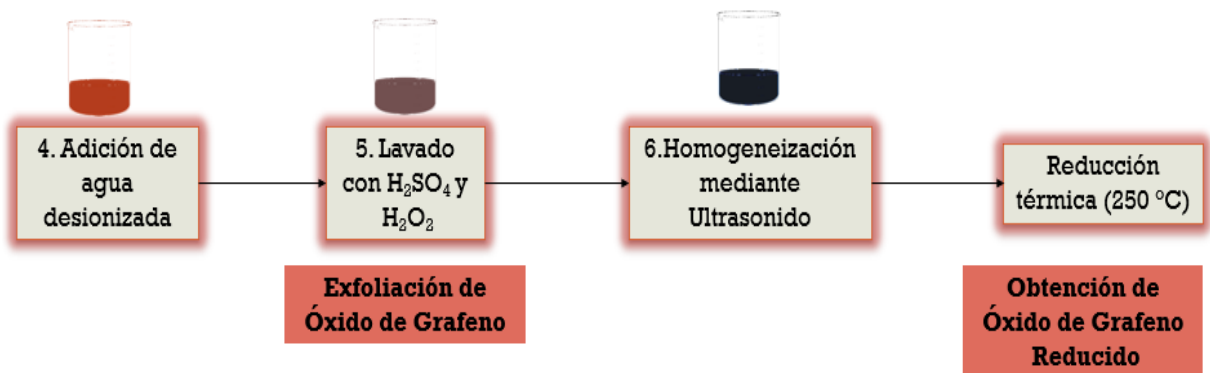


Figura 24. Ruta esquemática de la síntesis y obtención de óxido de grafeno reducido.

### 3.3. Síntesis de compósitos de OGr/ $La_{0.7}Sr_{0.205}Ca_{0.095}MnO_3$

Una vez obtenida la perovskita  $La_{0.7}Sr_{0.205}Ca_{0.095}MnO_3$  y el óxido de grafeno reducido, se dispersaron en agua individualmente y se aplicó ultrasonido, con el fin de tener dispersadas las perovskitas y el OGr. Luego, se mezclaron en un solo vaso y se aplicó nuevamente ultrasonido. Finalmente se secó la mezcla para obtener los polvos de OGr/  $La_{0.7}Sr_{0.205}Ca_{0.095}MnO_3$ . Para la síntesis de los compósitos se utilizó una relación de 8:2 de perovskita y OGr, respectivamente.

### **3.4. Caracterización de compuestos**

#### **3.4.1. Difracción de rayos-X**

Para identificar la pureza cualitativa y estructura cristalina de las nanopartículas, el óxido de grafeno reducido y los compósitos entre ambos compuestos se utilizó un difractómetro de rayos-X Brucker D2 Phaser con longitud de onda ( $\text{Cu } 1.5418 \text{ \AA}$ ), la intensidad fue medida en el intervalo  $2\theta$  de  $5^\circ$  a  $90^\circ$  con un tamaño de paso de  $0.05^\circ$  cada  $0.5 \text{ s}$ . (Laboratorio de Materiales II, FCQ).

#### **3.4.2. Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR)**

Para suministrar información acerca de las propiedades vibracionales y modos de tensión de las perovskitas, además de posibles impurezas que se pudieran encontrar en los compuestos orgánicos, así como también identificar los grupos funcionales del OG, OGr y compósitos se utilizó un espectrofotómetro de la marca Perkin Elmer Pragon1000PC (Laboratorio de Materiales I, FCQ).

#### **3.4.3. Espectroscopía ultravioleta-visible (UV-Vis)**

La técnica de UV-Vis se empleó con el fin de caracterizar al OGr. Es decir, mediante la medición de absorbancia en la longitud de onda máxima de adsorción del espécimen, se coloca la información obtenida en la fórmula de Beer-Lambert y se encuentra la concentración antes y después del proceso de absorción. El delta entre estas concentraciones antes y después del proceso de absorción da a conocer la capacidad de absorbancia de estos materiales. El equipo utilizado para estas medidas fue un Espectrofotómetro UV-Vis marca Shimadzu modelo UV-18000 (Laboratorio de Materiales I, FCQ)

#### **3.4.4. Microscopía electrónica de barrido (SEM)**

Para el análisis del tamaño de las nanopartículas y la morfología de los compuestos orgánicos y compósitos se utilizó un microscopio electrónico de barrido JEOL JSM6701F (LACMIMAV, FCQ).

#### **3.4.5. Magnetometría SQUID**

Tanto la dependencia de la temperatura de la magnetización (curvas de enfriamiento de campo cero (ZFC) y enfriamiento de campo (FC) se realizaron bajo un campo magnético constante de  $5 \text{ T}$ ) así como la dependencia del campo magnético de las curvas M-H de magnetización se obtuvieron en un dispositivo superconductor de interferencia cuántica (SQUID) de Quantum Design. Los resultados de magnetización se encuentran en unidades electromagnéticas por gramo de material ( $\text{emu/g}$ ).

### 3.5. Disposición de residuos

Tabla 3. Disposición de residuos.

<b>Residuo</b>	<b>Contenedor</b>
Soluciones salinas de pH 6-8, sales, ácidos y bases orgánicas.	A
Sales inorgánicas, sólidos inorgánicos	B
Tóxicos e inflamables, aminas, solventes orgánicos no halogenados	C
Tóxicos e inflamables, aminas, solventes orgánicos halogenados	D
Muy tóxico, cancerígeno, orgánico	E (orgánico)
Muy tóxico, cancerígeno, inorgánico	E (inorgánico)
Reciclo de sales de metales preciosos.	F
Combinaciones orgánicas sólidas	G
Oxidantes	H
Colector de residuos de cianuro	
Colector de colorantes y lugol	

## 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La síntesis de las perovskitas se llevó a cabo con el método de combustión en solución líquida como se ha descrito en el capítulo 3, donde los precursores fueron nitratos, para llegar a la obtención de la estructura deseada de las perovskitas, se realizaron varios diseños de experimentos moviendo distintos parámetros, como la relación de combustible y surfactante, temperatura y tiempo de tratamiento térmico para la perovskita con la estequiometría propuesta.

### 4.1. Difracción de rayos-X de la perovskita $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.205}\text{Ca}_{0.095}\text{MnO}_3$

Los resultados de difracción de rayos-X se muestran en la figura 25, donde se observa que con una relación de 1:1.7:0.075 se definen mejor las reflexiones de la perovskita con algunas impurezas, tomando como referencia el trabajo de Flores y colaboradores<sup>71</sup>. El plano cristalográfico (121) se logra apreciar con una mayor intensidad relativa en los patrones de reflexión de color verde con posición en  $2\theta$  de  $33^\circ$ , que corresponde a los mejores resultados de la relación estequiométrica comentada anteriormente. Para las otras variaciones de CTAB, en algunos casos se logra apreciar que no se llega a formar este plano cristalográfico ni otros planos cristalográficos asociados a la estructura perovskita deseada de acuerdo con Flores y colaboradores.<sup>71</sup>

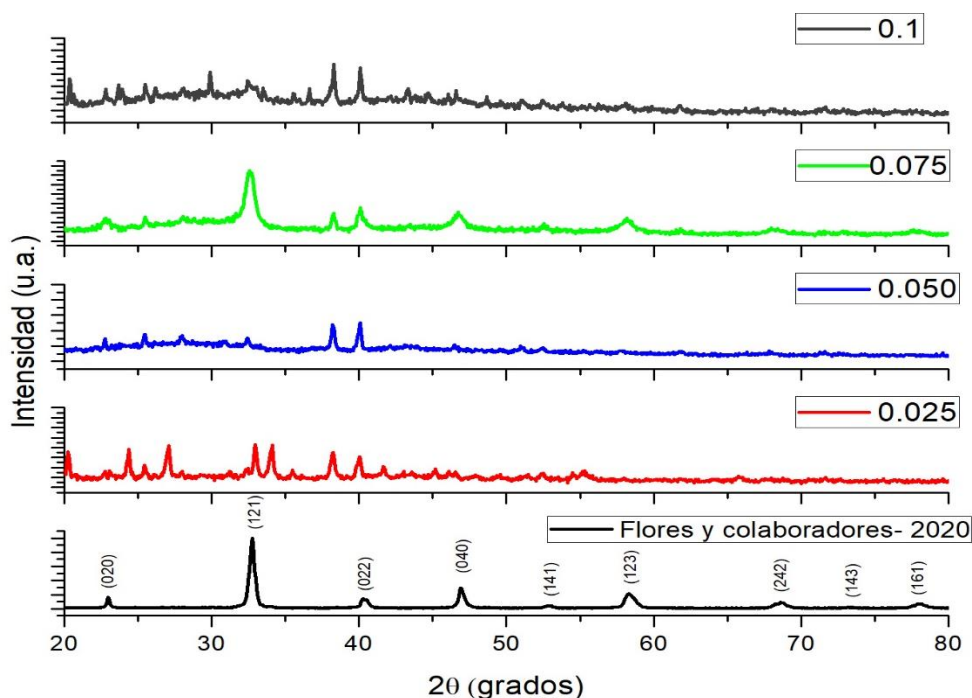


Figura 25. Variaciones de la relación estequiométrica de CTAB en la perovskita  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.21}\text{Ca}_{0.090}\text{MnO}_3$ .

Posteriormente se aplicaron diferentes tratamientos térmicos variando la temperatura y fijando la relación de 1:1.7:0.075 de precursores, combustible y surfactante, respectivamente, de acuerdo con los mejores resultados de los

experimentos previos. En la figura 26 se observa el comportamiento de la perovskita  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.21}\text{Ca}_{0.095}\text{MnO}_3$  con tratamientos térmicos de 400, 500, 600, 700 y 800 °C durante una hora. Se observa que conforme aumenta la temperatura de tratamiento térmico la cristalinidad de la muestra aumenta. Es hasta una temperatura de 800 °C donde se tienen picos intensos de la fase perovskita deseada al compararla con el trabajo de Flores y colaboradores, además, se puede decir de manera cualitativa que no se observan picos intensos que se asocian a impurezas de los precursores nitratos. En la figura 27 se comparó con la ficha técnica PDF 01-077-4031 donde se observan que los principales patrones de reflexión coinciden con la perovskita  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.21}\text{Ca}_{0.095}\text{MnO}_3$ .

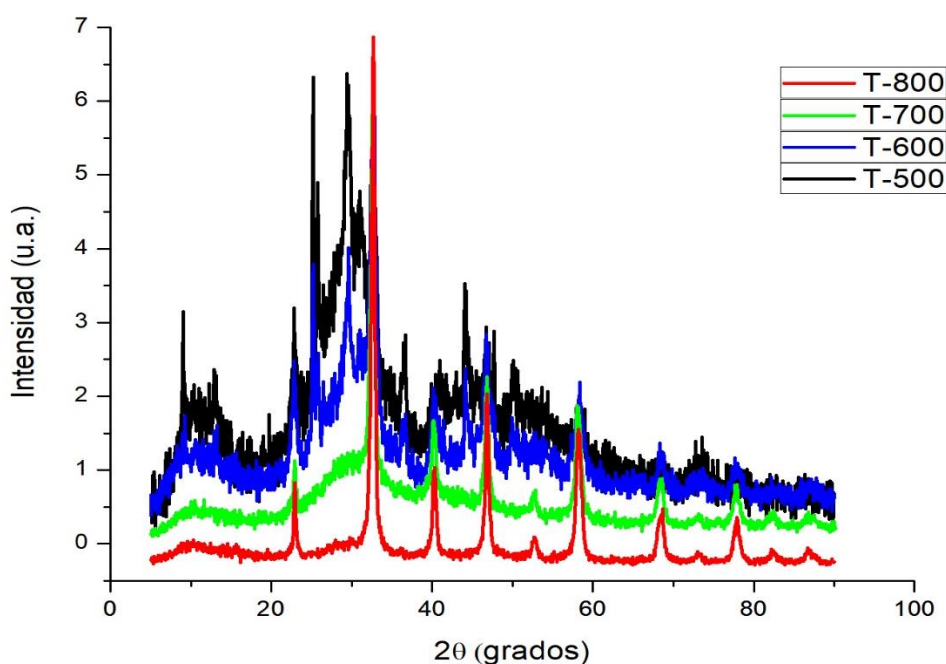


Figura 26. Comportamiento del tratamiento térmico de la perovskita  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.21}\text{Ca}_{0.095}\text{MnO}_3$  a 500, 600, 700 y 800 °C durante 1 hora.

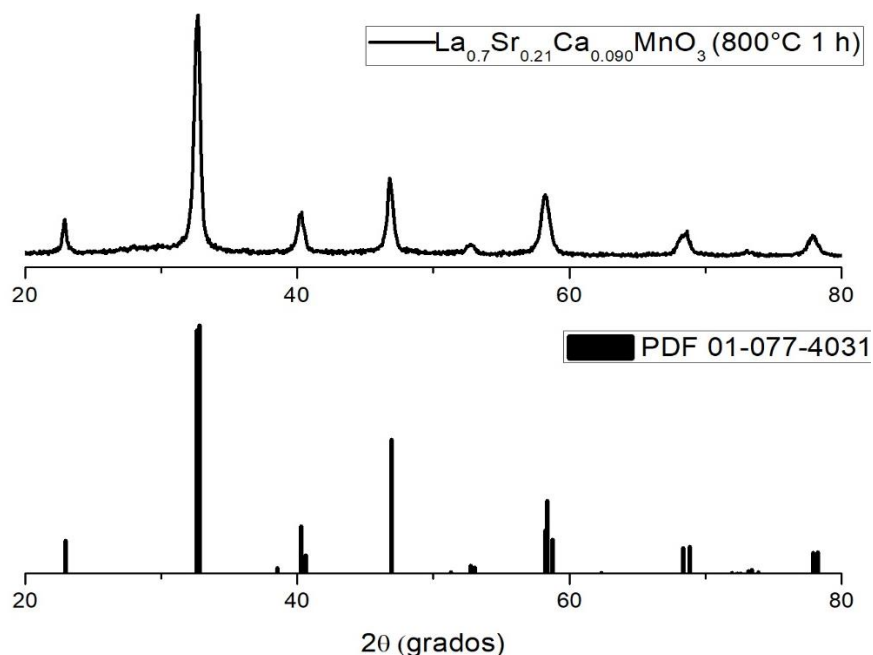


Figura 27. Comparación de los patrones de reflexión de la perovskita  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.21}\text{Ca}_{0.090}\text{MnO}_3$ .

No obstante, se aplicó tratamiento térmico a 900 °C por una y dos horas con el fin de saber si se obtenía una fase aún más pura de la perovskita  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.205}\text{Ca}_{0.095}\text{MnO}_3$ . Sin embargo, en la figura 28, en los patrones de reflexión de color gris etiquetados como T-900 1h, se observa que, a una temperatura de 900 °C en el tratamiento térmico por una hora, se mantienen pequeñas impurezas que se asocian al óxido de lantano de acuerdo a la literatura. Por otro lado, cuando se aumenta la duración del tratamiento térmico por a 2 horas (patrones de reflexión de color negro identificados como T-900 2h), las impurezas decrecen, sin embargo, de acuerdo con las imágenes SEM el tamaño de partícula tiende a incrementarse y se presenta aglomeración en las nanopartículas.

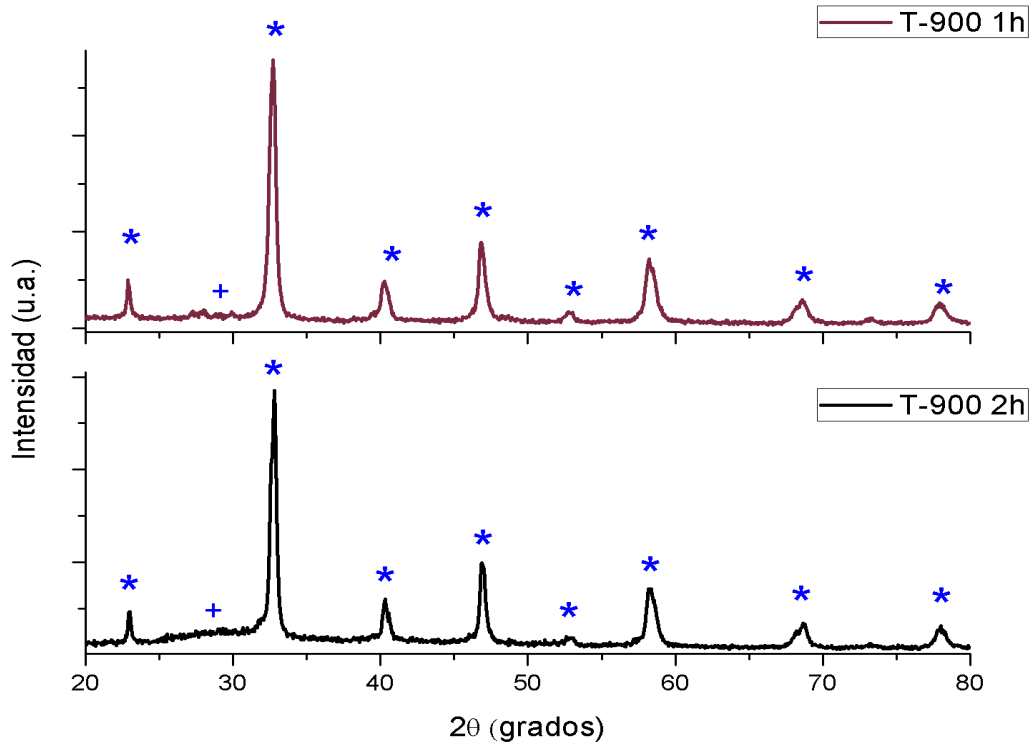


Figura 28. Difractogramas de la perovskita  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.205}\text{Ca}_{0.095}\text{MnO}_3$  a tratamientos térmicos de 1 y 2 horas (Símbolo asterisco, fase deseada; símbolo cruz, impurezas).

Por otro lado, se hizo un experimento donde se sintetizó la perovskita  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.205}\text{Ca}_{0.095}\text{MnO}_3$  usando una relación estequiométrica de 1:1.7:0.075 de precursores, combustible y surfactante, respectivamente, para poder observar el comportamiento cualitativo de impurezas presentes en los patrones de difracción de rayos-X. En la figura 29, se puede ver que cuando se agrega el tensoactivo CTAB (patrones de reflexión color rojo), las impurezas decrecen, esto se puede observar con más precisión en los símbolos con una cruz de los patrones de reflexión de color negro. Estas pequeñas impurezas se asocian al óxido de lantano que no alcanza a reaccionar, sin embargo, los picos no son muy pronunciados.

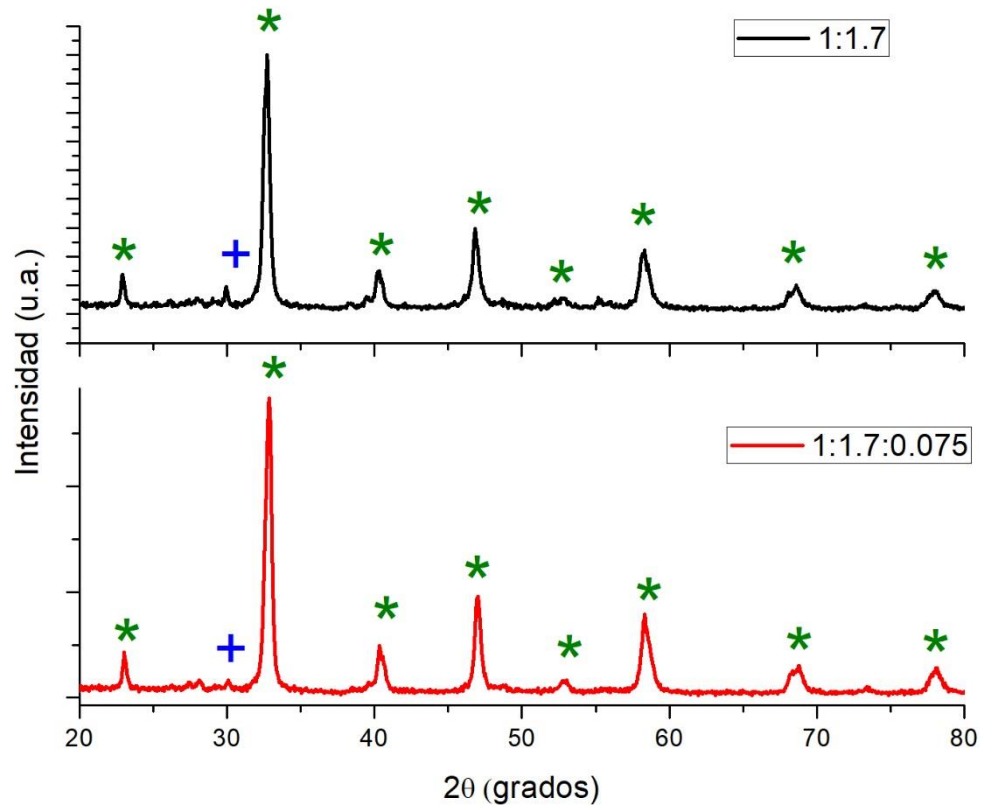


Figura 29. Difractogramas de la perovskita  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.205}\text{Ca}_{0.095}\text{MnO}_3$  con diferente relación estequiométrica. Patrones de reflexión color negro sin CTAB, patrones de reflexión color rojo con CTAB. (Símbolo asterisco, fase deseada; símbolo cruz, impurezas).

#### 4.2. Difracción de rayos-X de óxido de grafeno reducido

Los resultados de difracción de rayos-X del OG y OGr se muestran en la figura 30, en los patrones de reflexión correspondientes al OG (color negro), se muestran picos en  $2\theta = 12.33^\circ$  que corresponde al plano (001) de acuerdo a Yasin y colaboradores (figura 31) <sup>77</sup>, el cual indica la completa oxidación de grafito a óxido de grafeno. <sup>78</sup>

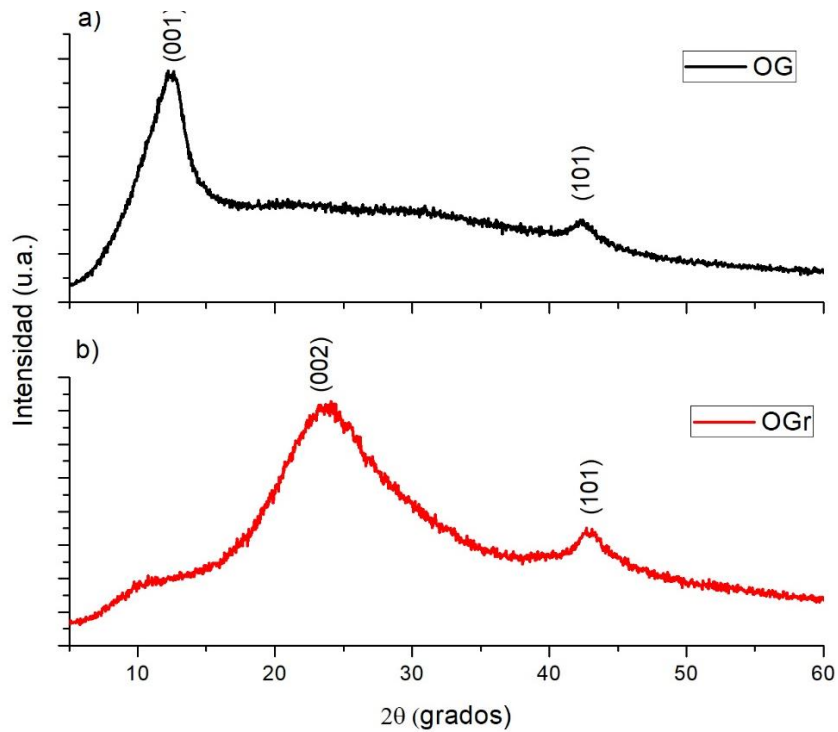


Figura 30. Difractogramas de a) óxido de grafeno y b) óxido de grafeno reducido obtenidos experimentalmente.

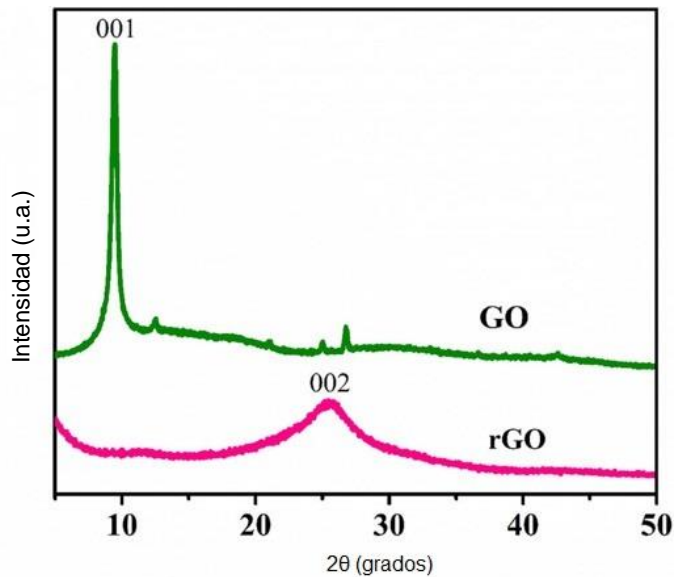


Figura 31. Difractogramas de grafito, óxido de grafeno y óxido de grafeno reducido obtenidos por Yasin y colaboradores.<sup>77</sup>

### 4.3. Difracción de los compósitos de OGr/La<sub>0.7</sub>Sr<sub>0.205</sub>Ca<sub>0.095</sub>MnO<sub>3</sub>

Los resultados de difracción de rayos-X de los compósitos de OGr/La<sub>0.7</sub>Sr<sub>0.205</sub>Ca<sub>0.095</sub>MnO<sub>3</sub> se observan en la figura 32. En la figura 32a) se muestran los patrones de reflexión del acoplamiento de la perovskita con el OGr, posteriormente, en la figura 32b) se observa a la perovskita sin acoplamiento y

en la figura 32c) se muestra el difractograma del OGr, todos dentro de la misma escala para el análisis del acoplamiento del compuesto. Se puede apreciar que por medio de difracción de rayos-X se observa la presencia del OGr, la cual su huella dactilar aparece en  $2\theta = 23.75^\circ$  de acuerdo con Yasin y colaboradores.<sup>77</sup> No obstante, al tener una pequeña señal del OGr en las perovskitas, J. Bahadur y colaboradores<sup>79</sup> mencionan que se debe a que el OGr no muestra una alta cristalinidad en comparación a los materiales cristalinos que si cuentan con una intensidad alta.

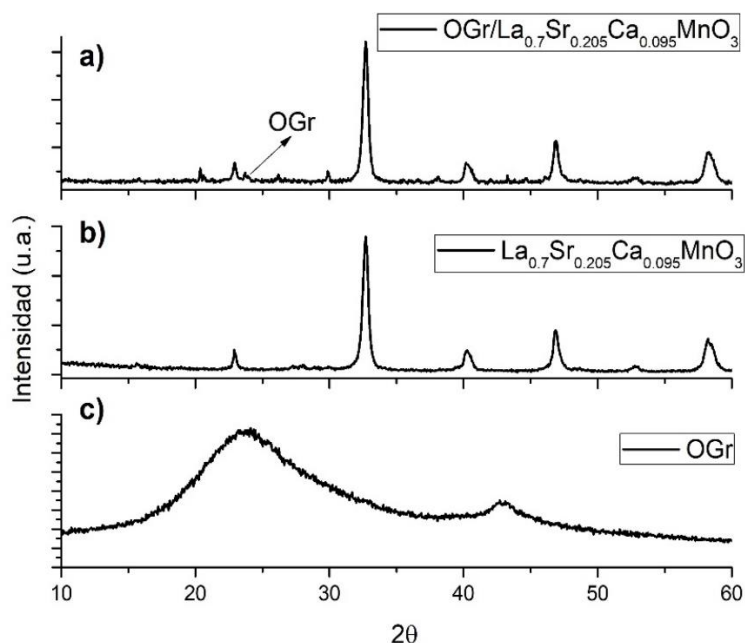


Figura 32. a) Difractograma de los compósitos de OGr/La<sub>0.7</sub>Sr<sub>0.205</sub>Ca<sub>0.095</sub>MnO<sub>3</sub>, b) difractograma de la perovskita La<sub>0.7</sub>Sr<sub>0.205</sub>Ca<sub>0.095</sub>MnO<sub>3</sub> y c) difractograma del OGr.

#### 4.4. Espectroscopía FTIR de óxido de grafeno reducido

Para la identificación de los grupos funcionales se utilizó la técnica de espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier. La finalidad del análisis consistió en verificar la presencia de las principales bandas de energías de enlace vibratorio de los compuestos orgánicos (OG y OGr) involucrados en la investigación.

En la figura 33 se observa el espectro FTIR del OG, el cual presenta una banda en aproximadamente  $3326\text{ cm}^{-1}$  que se asocia al modo de enlace vibratorio de los grupos -OH, además también presenta bandas de C=O, C=C, C-OH y C-O en longitudes de onda de  $1695$ ,  $1605$ ,  $1238$  y  $1048\text{ cm}^{-1}$  de grupos funcionales carbonilo, aromáticos, carboxilo y epóxidos, respectivamente. Al identificar estos grupos funcionales, se pudo determinar que las láminas de grafeno cuentan con los grupos oxigenantes mencionados anteriormente. El material obtenido experimentalmente se comparó con la literatura y en la figura 34 se muestran los espectros FTIR del OG y OGr obtenidos por Suela Kellic y colaboradores<sup>80</sup>, se observa que las bandas de los modos de vibración del OG obtenido

experimentalmente se encuentran aproximadamente en la misma región asociada a cada banda con el espectro FTIR consultado.

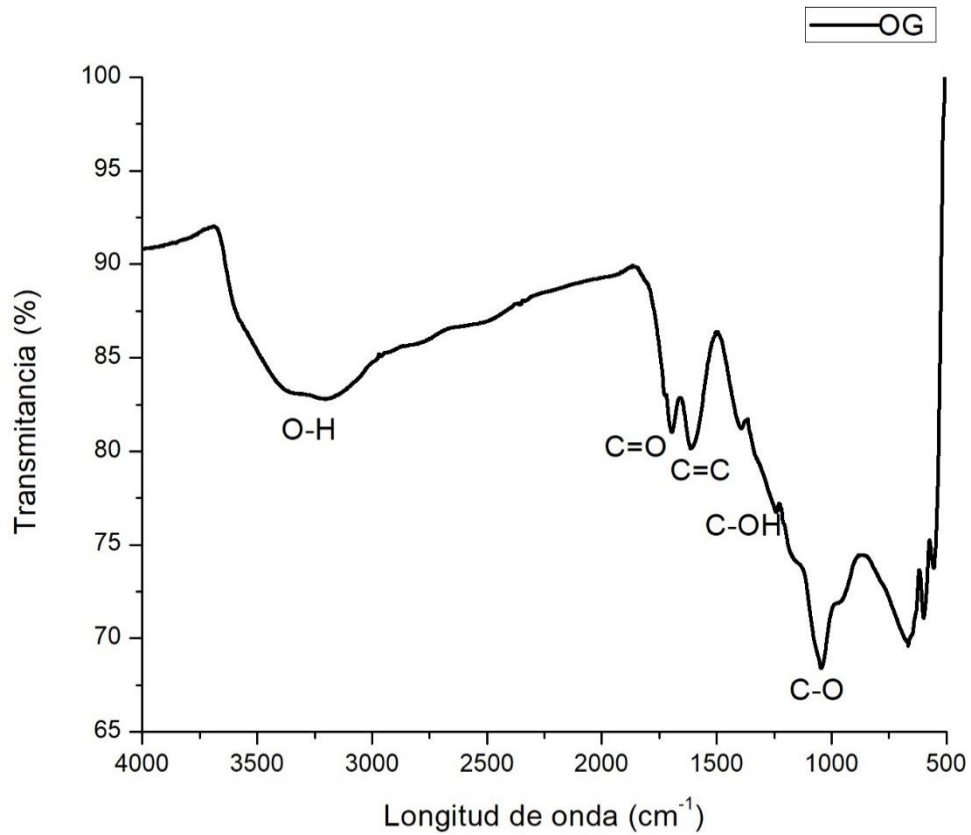


Figura 33. Espectro FTIR de OG obtenido experimentalmente.

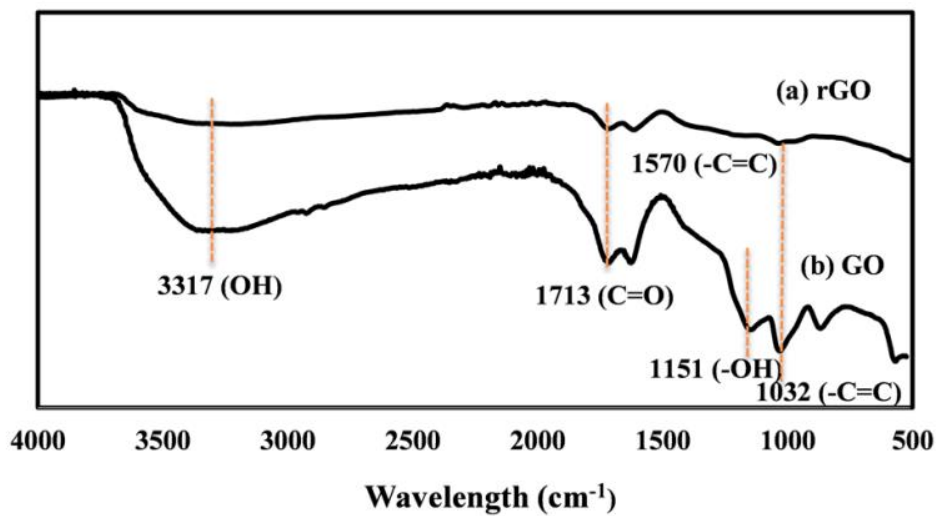


Figura 34. Espectros FTIR de 34a) óxido de grafeno reducido y 34b) óxido de grafeno obtenidos por Suela Kellic y colaboradores.<sup>80</sup>

En la tabla 3 se muestra de manera resumida las principales bandas de vibración molecular asociada a cada grupo funcional del óxido de grafeno en las regiones del espectro visible infrarrojo.

Tabla 3. Principales bandas de los modos vibratorios del OG obtenido experimentalmente.

Bandas de los modos vibratorios del OG obtenido experimentalmente	
Grupo funcional	Longitud de onda ( $\text{cm}^{-1}$ )
OH	3326
C=O	1695
C=C	1605
C-OH	1238
C-O	1048

Por otro lado, en la figura 35 se muestra el espectro FTIR del óxido de grafeno reducido, en el cual se observa una notable disminución de las bandas de los grupos de oxígeno que se asocia a la reducción del OG al haberse sometido a una reducción térmica. Al comparar el OGr obtenido experimentalmente con el trabajo de Suella Kellic y colaboradores,<sup>80</sup> se observa de igual manera una considerable reducción de los principales grupos oxigenantes, en especial de los grupos funcionales -OH, C=O y C=C, por lo cual se asegura la obtención del OGr.

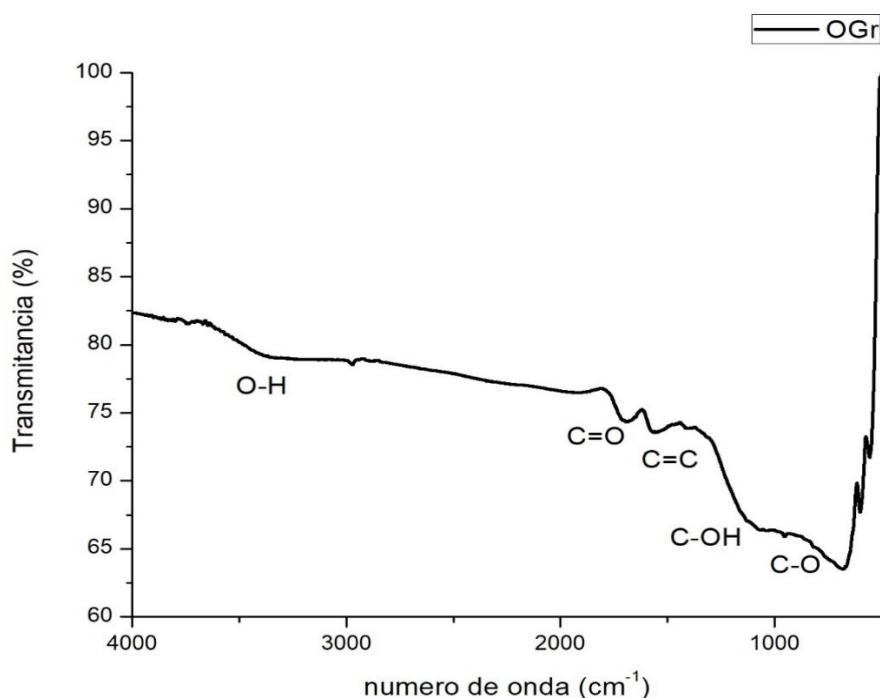


Figura 35. Espectro FTIR de OGr obtenido experimentalmente.

#### 4.5. Espectroscopía Raman de óxido de grafeno reducido

En la figura 36 se muestra el espectro Raman que se obtuvo

experimentalmente del OGr, esta caracterización se realizó con una longitud de onda de láser de 780 nm. Se observa que el espectro muestra dos bandas características en  $1333\text{ cm}^{-1}$  y en  $1599\text{ cm}^{-1}$  que corresponden a las bandas D y G, respectivamente.

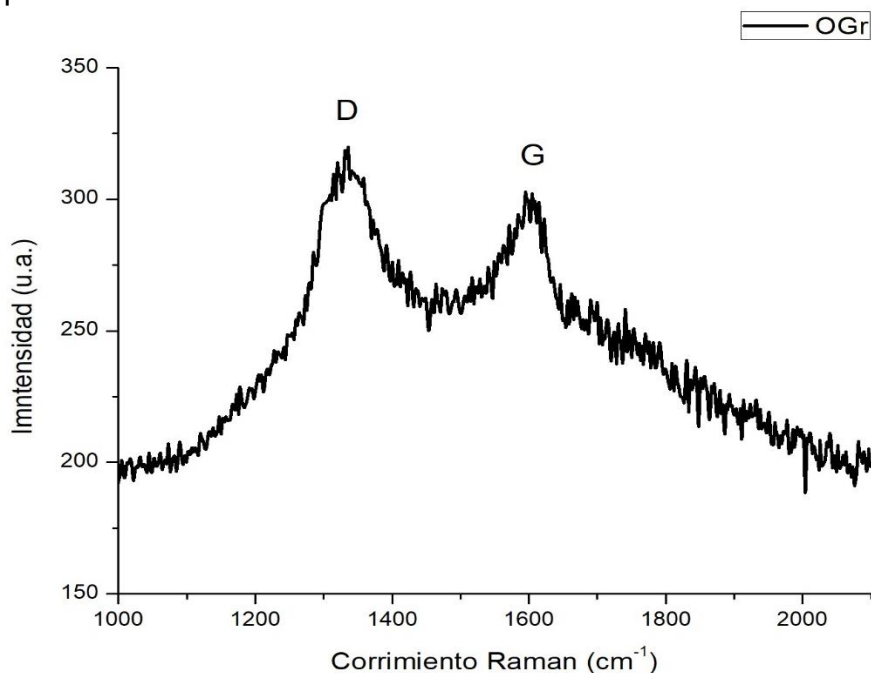


Figura 36. Espectro Raman del OGr obtenido experimentalmente con longitud de láser de 780 nm.

El espectro Raman obtenido experimentalmente se comparó con el trabajo de Sharma y colaboradores (figura 37), en el cual, ellos utilizaron una longitud de láser de 785 nm, y bueno, ellos observaron los modos vibracionales para D y G en  $1347$  y  $1587\text{ cm}^{-1}$ , respectivamente.

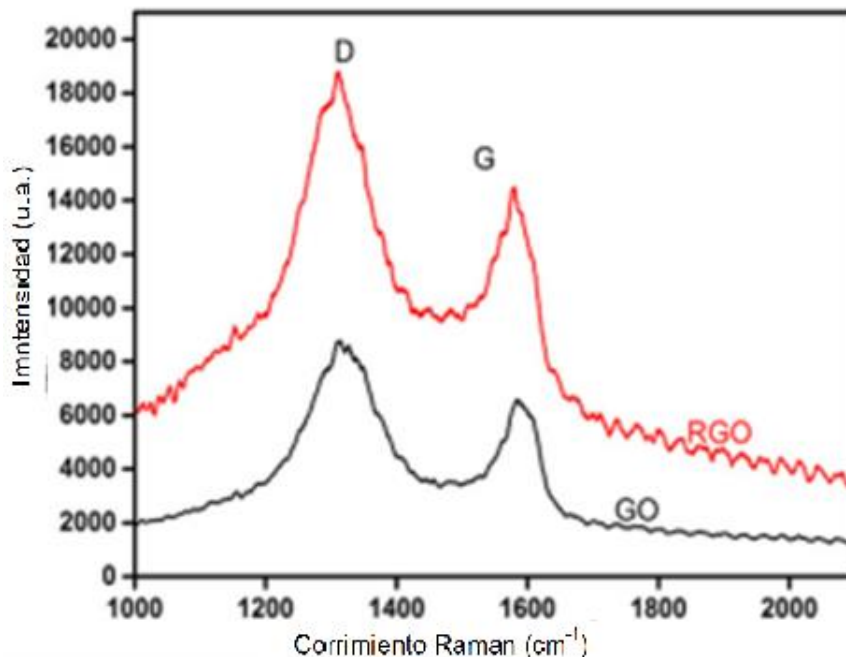


Figura 37. Espectro Raman del OG y OGr obtenidos por Sharma y colaboradores con longitud de láser de 785 nm. <sup>61</sup>

#### 4.6. Caracterización por microscopía electrónica de barrido de perovskitas

De las muestras obtenidas de perovskitas con la siguiente estequiometría  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.205}\text{Ca}_{0.095}\text{MnO}_3$  T-900 1h y T-900 2 h que se sintetizaron a 900 °C por una y 2 h, respectivamente. En las imágenes SEM de la figura 38, de lado izquierdo corresponden a las muestras que se les aplicó tratamiento térmico a 900 °C durante 1 h y de lado derecho las que se trataron térmicamente a 900 °C por dos h. Se puede observar que ambas perovskitas con diferente tiempo de tratamiento térmico muestran una morfología esférica, sin embargo, cuando se aumenta el tiempo de tratamiento térmico, el tamaño de partícula tiende a crecer, esto se explica de dos maneras: unión orientada (cristales menos solubles) y maduración de Ostwald (materiales más solubles). En el primer caso, el aumento de tamaño en las partículas se debe a la fusión de las partículas más pequeñas. Por otro lado, en el segundo caso se debe a la disolución de las más pequeñas. No obstante, estos procesos dependen de la temperatura. La maduración de Ostwald se produce porque las partículas con tamaño más grande se encuentran más estables energéticamente comparadas con las partículas más pequeñas. <sup>81</sup>

De acuerdo con los resultados del análisis por espectroscopía de energías dispersivas de rayos-X, técnica que se utilizó para determinar la composición química superficial de las perovskitas, en la figura 39 se muestra el espectro EDS, donde se puede observar la presencia de calcio, manganeso, oxígeno, lantano, y estroncio que confirma de manera cualitativa la presencia del compuesto  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.205}\text{Ca}_{0.095}\text{MnO}_3$  debido a que el equipo SEM con el cual se

operó solo se trabajó a 5 keV no permite detectar de manera cuantitativa la composición del compuesto elaborado.

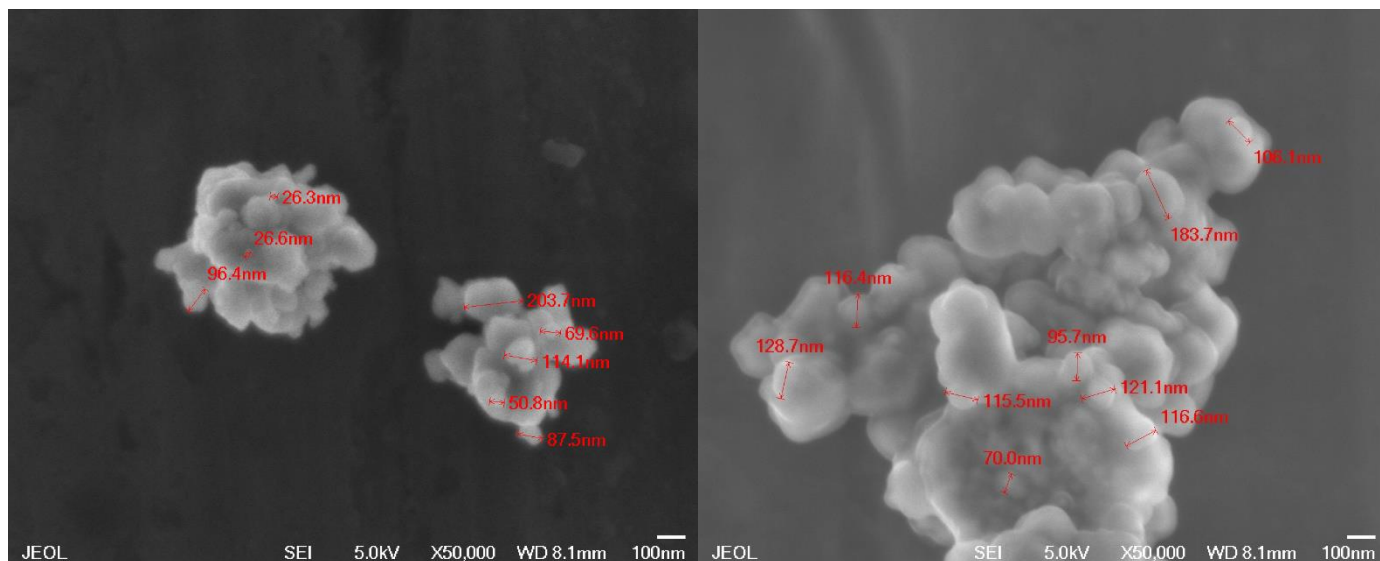


Figura 38. Imágenes SEM de la perovskita sintetizada a 900 °C durante 35a) T-900 1h una hora y 35b) T-900 2h dos horas.

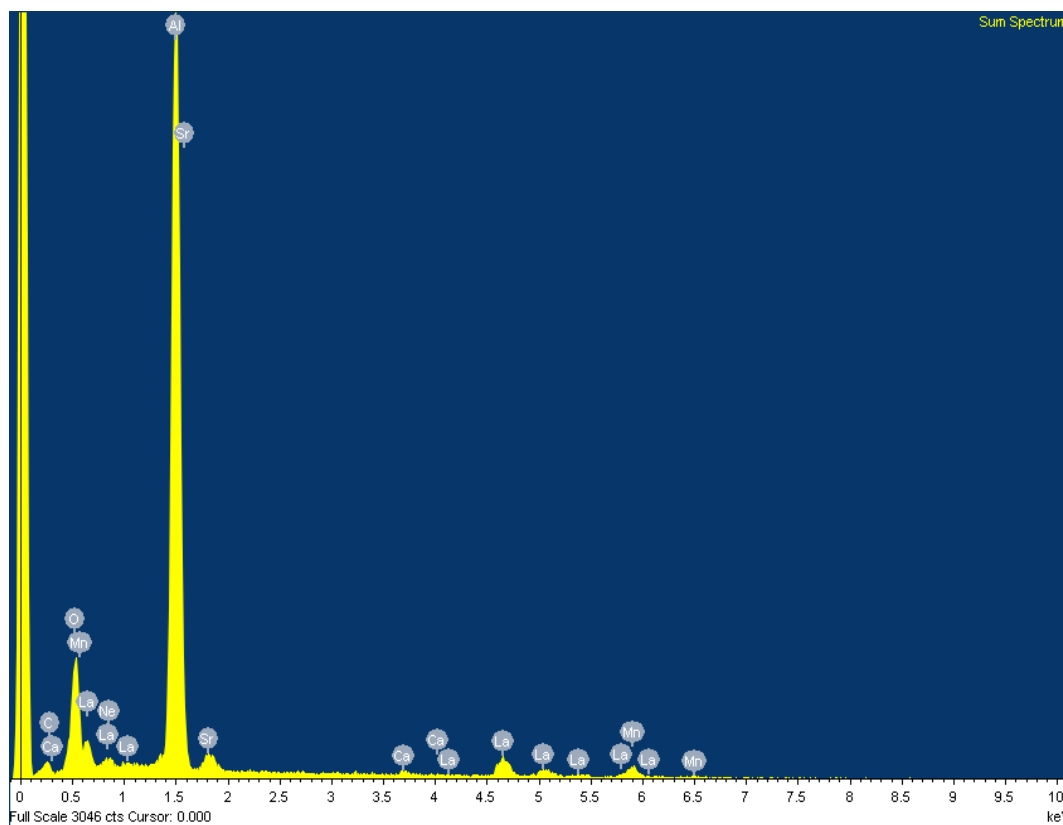


Figura 39. Imagen del análisis elemental de la perovskita T-900 1h sintetizada a 900 °C por una hora.

#### 4.7. Caracterización por microscopía electrónica de barrido del óxido de grafeno reducido

La imagen SEM de la figura 40 muestra la morfología del OG, donde se observan que las láminas de grafeno se encuentran distribuidas de manera ordenada, sin embargo, cuando este material es reducido a óxido de grafeno reducido (figura 41) su morfología cambia mostrando láminas desordenadas debido a la descarboxilación de los grupos funcionales.

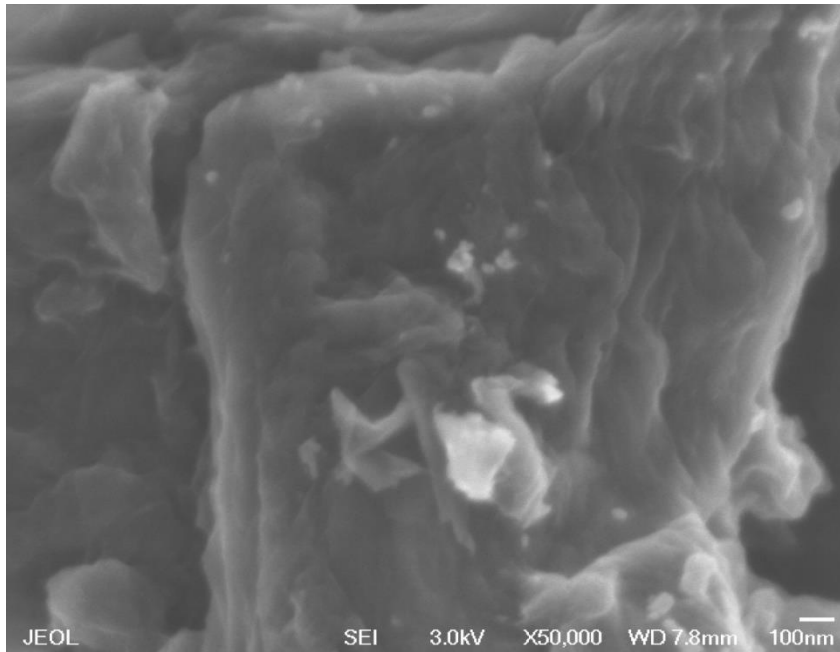


Figura 40. Imagen SEM óxido de grafeno obtenido experimentalmente.

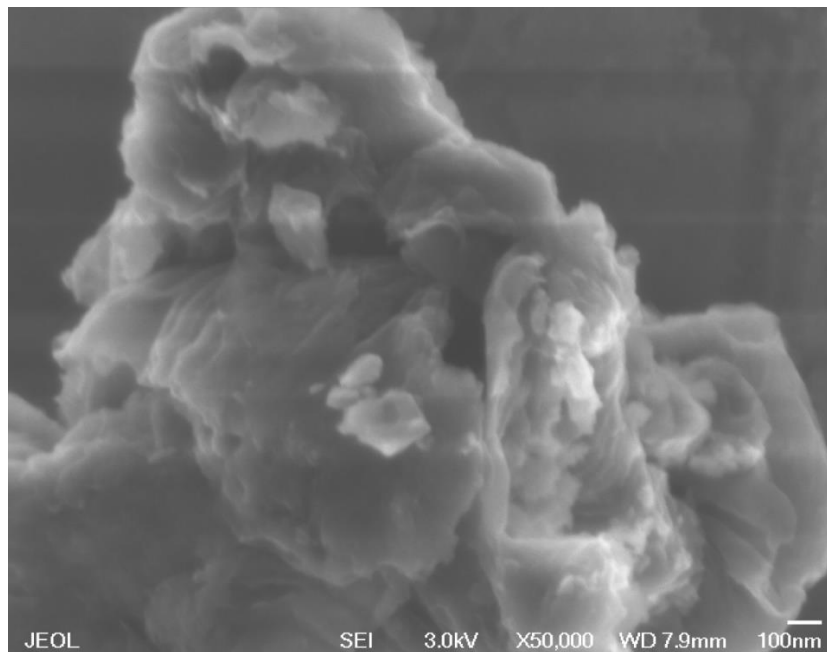


Figura 41. Imagen SEM óxido de grafeno reducido obtenido experimentalmente.

#### 4.8. Caracterización de las propiedades magnéticas en los compósitos de OGr/La<sub>0.7</sub>Sr<sub>0.205</sub>Ca<sub>0.095</sub>MnO<sub>3</sub>

Las pruebas magnéticas se realizaron utilizando un magnetómetro SQUID (MPMS Evercool, Quantum Design) tanto para la perovskita La<sub>0.7</sub>Sr<sub>0.205</sub>Ca<sub>0.095</sub>MnO<sub>3</sub> y también para el compuesto OGr/La<sub>0.7</sub>Sr<sub>0.205</sub>Ca<sub>0.095</sub>MnO<sub>3</sub>. Se llevaron a cabo distintas pruebas con diferentes condiciones para visualizar el efecto de la magnetización variando la temperatura y campo coercitivo. En la figura 42 se observan los ciclos de histéresis de la perovskita (línea roja) y del compuesto OGr/La<sub>0.7</sub>Sr<sub>0.205</sub>Ca<sub>0.095</sub>MnO<sub>3</sub> (línea negra) con un campo aplicado de hasta 5 T a temperatura ambiente (300 K). Los materiales estudiados demuestran un comportamiento superparamagnético, evidenciado por su casi despreciable histéresis (remanencia y campo coercitivo prácticamente nulos), además de que los materiales no llegaron a saturarse a campos elevados (a 5 T se observa que el material todavía está lejos de saturación). Este comportamiento es típico de nanopartículas muy pequeñas (monodominios magnéticos) con muy poca interacción entre ellas, como es nuestro caso.

La magnetización máxima (medida a 5 T) encontrada para la perovskita La<sub>0.7</sub>Sr<sub>0.205</sub>Ca<sub>0.095</sub>MnO<sub>3</sub> fue de 26 emu/g. Después del acoplamiento con OGr se sigue observando un comportamiento superparamagnético. El único efecto apreciable observado es una disminución de la imanación (de 26 a 22 emu/g), explicable por el aumento de la masa total del compuesto al añadirse el OGr (el cual no contribuye magnéticamente).

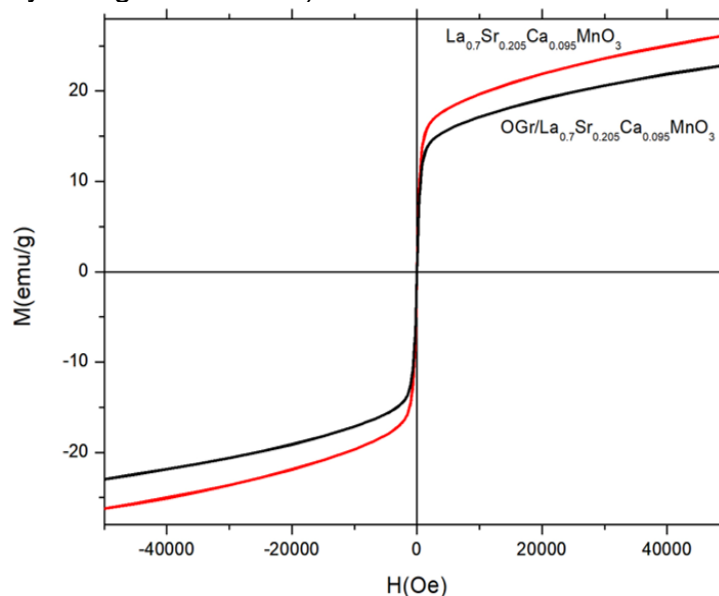


Figura 42. Curvas de histéresis de la perovskita La<sub>0.7</sub>Sr<sub>0.205</sub>Ca<sub>0.095</sub>MnO<sub>3</sub> y del compuesto OGr/La<sub>0.7</sub>Sr<sub>0.205</sub>Ca<sub>0.095</sub>MnO<sub>3</sub> a 300 K con un campo aplicado de 5 T.

Por otro lado, se obtuvieron curvas de magnetización ZFC (“zero-field-cooled”, enfriamiento sin campo aplicado) y FC (“field-cooled”, enfriamiento con campo aplicado) con un campo de 150 Oe para la perovskita

$\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.205}\text{Ca}_{0.095}\text{MnO}_3$  y el compuesto  $\text{OGr}/\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.205}\text{Ca}_{0.095}\text{MnO}_3$ , como se puede ver en la figura 43. Se puede apreciar una clara irreversibilidad en todos los casos entre las curvas medidas con los dos diferentes protocolos, típico de un conjunto de partículas magnéticas con los ejes de anisotropía orientados al azar.<sup>30</sup> Los picos observados en las curvas ZFC se pueden asociar a la temperatura de bloqueo  $T_B$ , de partículas monodominio superparamagnéticas, indicando la temperatura a la que, al enfriar, las partículas dejan de tener comportamiento superparamagnético, bloqueándose o congelándose los momentos magnéticos. Esto resulta coherente con el pequeño tamaño de las nanopartículas obtenidas. Para ambas muestras se tiene prácticamente la misma  $T_B$  (en particular, 207 K para la perovskita  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.205}\text{Ca}_{0.095}\text{MnO}_3$  y para el compuesto  $\text{OGr}/\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.205}\text{Ca}_{0.095}\text{MnO}_3$ , 206 K), lo cual está indicando que, al añadir óxido de grafeno reducido, apenas está afectando las propiedades magnéticas de las nanopartículas de la perovskita.

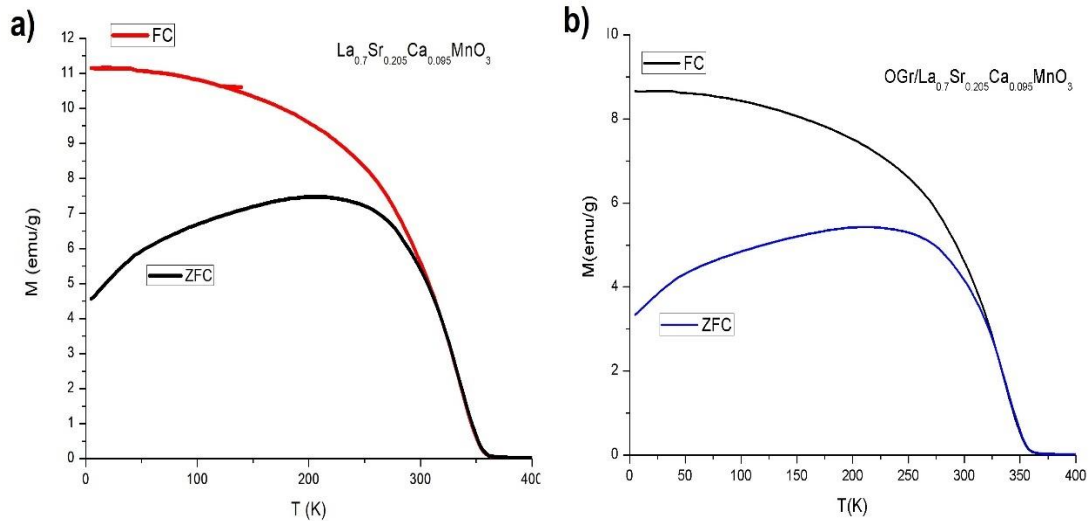


Figura 43. Curvas ZFC-FC medidas bajo un campo aplicado de 150 Oe, de la perovskita  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.205}\text{Ca}_{0.095}\text{MnO}_3$  (a) y del compuesto  $\text{OGr}/\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.21}\text{Ca}_{0.09}\text{MnO}_3$  (b).

Por último, para determinar la temperatura de Curie y ver su aplicabilidad para hipertermia magnética se graficó la derivada de la magnetización en función de la temperatura tanto para la perovskita sola, como para el compuesto (figura 44). La temperatura de Curie es la misma prácticamente para ambas muestras (entre 333 y 334 K), estimándose a partir de los mínimos de los picos en la función graficada de la derivada de la figura mencionada. Los resultados obtenidos experimentalmente se compararon con el trabajo de Flores y colaboradores<sup>71</sup>, en la figura 45 se observa el trabajo realizado por dicho autor, donde ellos obtuvieron una temperatura de Curie de 348 K para la perovskita con la siguiente composición  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.27}\text{Ca}_{0.03}\text{MnO}_3$ , al hacer la comparación de la  $T_c$  obtenida experimentalmente de la perovskita  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.205}\text{Ca}_{0.095}\text{MnO}_3$  y el compuesto

OGr/La<sub>0.7</sub>Sr<sub>0.205</sub>Ca<sub>0.095</sub>MnO<sub>3</sub> se observa que es bastante notable la disminución de este parámetro al decrecer la cantidad de estroncio y aumentando la cantidad de calcio mientras que el efecto del grafeno no es nada significativo, como habíamos ido constatando en las diferentes medidas magnéticas.

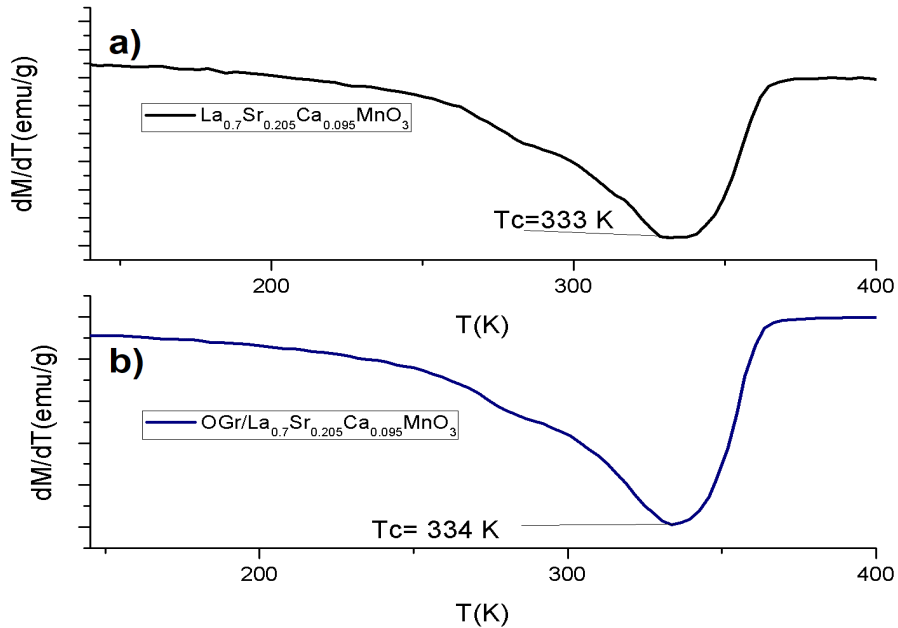


Figura 44. a) Curvas dM/dT obtenidas de las medidas FC para determinar la temperatura de Curie en la perovskita La<sub>0.7</sub>Sr<sub>0.21</sub>Ca<sub>0.09</sub>MnO<sub>3</sub> y b) Curvas dM/dT para el compuesto OGr/La<sub>0.7</sub>Sr<sub>0.21</sub>Ca<sub>0.09</sub>MnO<sub>3</sub>.

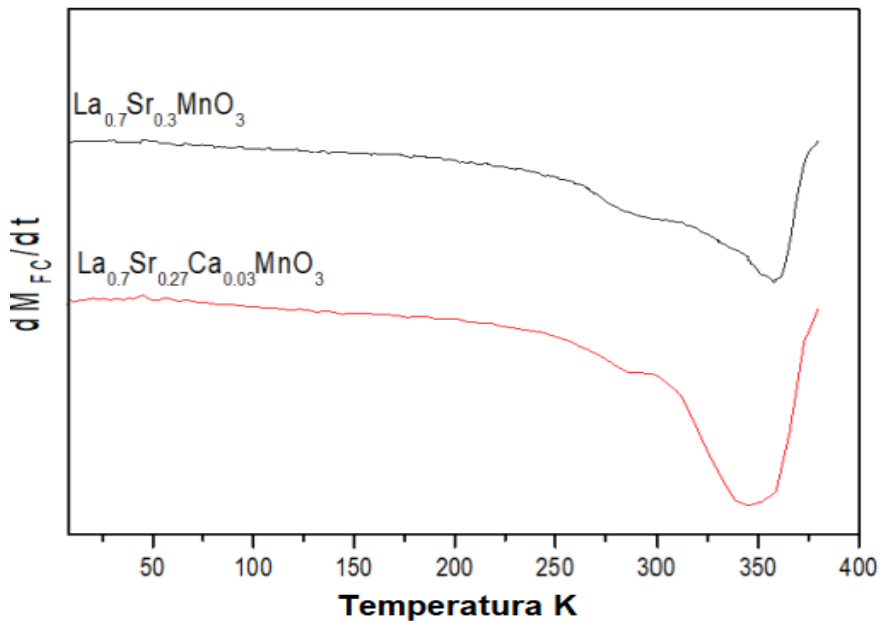


Figura 45. Curvas dM/dT obtenidas de la perovskita La<sub>0.7</sub>Sr<sub>0.3</sub>MnO<sub>3</sub> y La<sub>0.7</sub>Sr<sub>0.21</sub>Ca<sub>0.09</sub>MnO<sub>3</sub> por Flores y colaboradores.<sup>71</sup>

## 5. CONCLUSIONES

Con los resultados de difracción de rayos-X, se concluye que la perovskita  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.205}\text{Ca}_{0.095}\text{MnO}_3$  se sintetizó de manera exitosa, se obtuvo la relación estequiométrica adecuada de CTAB que favorece la formación de la fase perovskita, además de reducir el tamaño de partícula. De acuerdo con los resultados obtenidos de DRX, se considera que las concentraciones micelares críticas de tensoactivo en las relaciones estequiométricas se encuentran entre 1:1.7:0.050 y 1:1.7:0.1 de precursores, combustible y surfactante, respectivamente, siendo la relación estequiométrica de 1.1.7:0.075 la que mejor favorece la formación de la fase perovskita, de acuerdo con los difractogramas obtenidos por difracción de rayos-X.

Por otro lado, los difractogramas del óxido de grafeno y óxido de grafeno reducido muestran que se obtuvieron las huellas dactilares correspondientes de los productos deseados.

Acorde con los espectros obtenidos por espectroscopía FTIR, los resultados muestran la presencia de los grupos funcionales pertenecientes al óxido de grafeno, es decir, los grupos carbonilo, aromáticos, carboxilo y epóxidos. Con el espectro de FTIR del óxido de grafeno reducido se observa la reducción de OG y eliminación de la mayoría de los grupos oxigenantes.

Los análisis por SEM obtenidos para la perovskita  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.205}\text{Ca}_{0.095}\text{MnO}_3$  muestran una morfología esférica. Se muestran tamaños de partícula de hasta ~26 nm, lo cual posibilita una magnetización de saturación que sea aceptable para aplicaciones en hipertermia magnética. El análisis por EDS muestra la presencia de los elementos Ca, Sr, Mn y O, lo cual demuestra la síntesis exitosa de las nanopartículas magnéticas.

De acuerdo a las pruebas magnéticas que se hicieron para la perovskita  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.205}\text{Ca}_{0.095}\text{MnO}_3$  y el compuesto OGr/ $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.205}\text{Ca}_{0.095}\text{MnO}_3$ , se obtuvo una magnetización de saturación de 26 y 22 emu/g respectivamente, además también se observa un comportamiento superparamagnético en los materiales debido a su bajo campo coercitivo y a su casi nula histéresis. La temperatura de Curie se estimó para ambos materiales magnéticos en 334 K aproximadamente, la cual se redujo considerablemente comparándola con la composición de  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.27}\text{Ca}_{0.03}\text{MnO}_3$  que se encuentra en la literatura. No obstante, al seguir reduciendo la cantidad de estroncio y al aumentar la cantidad de calcio, se considera que la temperatura de Curie disminuya más, y pueda usarse para aplicaciones en hipertermia magnética.

## 6. REFERENCIAS

1. Bozsaky D. Application of Nanotechnology-Based Thermal Insulation Materials in Building Construction. *Slovak J Civ Eng.* 2017;24(1):17-23. doi:10.1515/sjce-2016-0003
2. Hedayatnasab Z, Abnisa F, Daud WMAW. Review on magnetic nanoparticles for magnetic nanofluid hyperthermia application. *Mater Des.* 2017;123:174-196. doi:10.1016/j.matdes.2017.03.036
3. Beyene HD, Werkneh AA, Bezabh HK, Ambaye TG. Synthesis paradigm and applications of silver nanoparticles (AgNPs), a review. *Sustain Mater Technol.* 2017;13(August):18-23. doi:10.1016/j.susmat.2017.08.001
4. Satyanarayana T. □A Review on Chemical and Physical Synthesis Methods of Nanomaterials. *Int J Res Appl Sci Eng Technol.* 2018;6(1):2885-2889. doi:10.22214/ijraset.2018.1396
5. Socoliuc V, Peddis D, Petrenko VI, et al. Magnetic Nanoparticle Systems for Nanomedicine—A Materials Science Perspective. *Magnetochemistry.* 2020;6(1):2. doi:10.3390/magnetochemistry6010002
6. Hepel M. Magnetic Nanoparticles for Nanomedicine. *Magnetochemistry.* 2020;6(1):3. doi:10.3390/magnetochemistry6010003
7. Cardoso VF, Francesko A, Ribeiro C, Bañobre-López M, Martins P, Lanceros-Mendez S. Advances in Magnetic Nanoparticles for Biomedical Applications. *Adv Healthc Mater.* 2018;7(5):1-35. doi:10.1002/adhm.201700845
8. Guo T, Lin M, Huang J, et al. The recent advances of magnetic nanoparticles in medicine. *J Nanomater.* 2018;2018. doi:10.1155/2018/7805147
9. Lotfi S, Bahari S, Bahari A, Roudbari M. Magnetic Performance and Evaluation of Radiofrequency Hyperthermia of Perovskite  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ . *J Supercond Nov Magn.* 2018;31(7):2187-2193. doi:10.1007/s10948-017-4475-9
10. Quan LN, García de Arquer FP, Sabatini RP, Sargent EH. Perovskites for Light Emission. *Adv Mater.* 2018;30(45):1-19. doi:10.1002/adma.201801996
11. Xia W, Pei Z, Leng K, Zhu X. Research Progress in Rare Earth-Doped Perovskite Manganite Oxide Nanostructures. *Nanoscale Res Lett.* 2020;15(1). doi:10.1186/s11671-019-3243-0
12. Assirey EAR. Perovskite synthesis, properties and their related biochemical and industrial application. *Saudi Pharm J.* 2019;27(6):817-829. doi:10.1016/j.jsps.2019.05.003

13. Apostolov AT, Apostolova IN, Wesselinowa JM. La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub> Nanoparticles for Magnetic Hyperthermia. *Phys Status Solidi Basic Res.* 2018;255(6):1-15. doi:10.1002/pssb.201700587
14. Aneja M, Tovstolytkin A, Singh Lotey G. Superparamagnetic LaSrMnO<sub>3</sub> nanoparticles for magnetic nanohyperthermia and their biocompatibility. *J Magn Magn Mater.* 2017;442:423-428. doi:10.1016/j.jmmm.2017.06.106
15. Shlapa Y, Kulyk M, Kalita V, Polek T, Tovstolytkin A, Greneche J. Iron-Doped (La, Sr) MnO<sub>3</sub> Manganites as Promising Mediators of Self-Controlled Magnetic Nanohyperthermia. *Nanoscale Res Lett.* 2016. doi:10.1186/s11671-015-1223-6
16. Zhou D, Zhou T, Tian Y, Zhu X, Tu Y. Perovskite-Based Solar Cells: Materials, Methods, and Future Perspectives. *J Nanomater.* 2018;2018. doi:10.1155/2018/8148072
17. McBride K, Partridge N, Bennington-Gray S, Felton S, Stella L, Poulidi D. Synthesis, characterisation and study of magnetocaloric effects (enhanced and reduced) in manganate perovskites. *Mater Res Bull.* 2017;88:69-77. doi:10.1016/j.materresbull.2016.12.019
18. Ehi-Eromosele CO, Ita BI, Iweala EEJ, Ogunniran KO, Adekoya JA, Ehi-Eromosele FE. Structural and magnetic characterization of La<sub>0.7</sub>Sr<sub>0.3</sub>MnO<sub>3</sub> nanoparticles obtained by the citrate-gel combustion method: Effect of fuel to oxidizer ratio. *Ceram Int.* 2016;42(1):636-643. doi:10.1016/j.ceramint.2015.08.158
19. McBride K, Cook J, Gray S, Felton S, Stella L, Poulidi D. Evaluation of La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub> (0 ≤ x < 0.4) synthesised via a modified sol-gel method as mediators for magnetic fluid hyperthermia. *CrystEngComm.* 2016;18(3):407-416. doi:10.1039/c5ce01890k
20. Thorat ND, Shinde KP, Pawar SH, Barick KC, Betty CA, Ningthoujam RS. Polyvinyl alcohol: An efficient fuel for synthesis of superparamagnetic LSMO nanoparticles for biomedical application. *Dalt Trans.* 2012;41(10):3060-3071. doi:10.1039/c2dt11835a
21. Zhang B. *Magnetic Properties of Nanomaterials.*; 2018. doi:10.1016/b978-0-12-410417-4.00010-1
22. Schön JH. Magnetic Properties. *Dev Pet Sci.* 2015;65:415-435. doi:10.1016/B978-0-08-100404-3.00010-X
23. Jordanova N. Magnetism of materials occurring in the environment—Basic overview. *Soil Magn.* 2017;(Md):1-28. doi:10.1016/b978-0-12-809239-

2.00001-2

24. Werth G, Sturm S, Blaum K. Zeeman Spectroscopy in Penning Traps. *Adv At Mol Opt Phys*. 2018;67:257-296. doi:10.1016/bs.aamop.2018.02.004
25. Mandache NB. A Physical Insight into the Origin of the Corrections to the Magnetic Moment of Free and Bound Electron. *J Mod Phys*. 2020;11(09):1301-1311. doi:10.4236/jmp.2020.119081
26. Woolley JC. *Introduction to Solid State Physics*. Vol 6.; 1957. doi:10.1016/0022-5096(57)90051-0
27. Gruszecki P, Banerjee C, Mruczkiewicz M, Hellwig O, Barman A, Krawczyk M. *The Influence of the Internal Domain Wall Structure on Spin Wave Band Structure in Periodic Magnetic Stripe Domain Patterns*. Vol 70. 1st ed. Elsevier Inc.; 2019. doi:10.1016/bs.ssp.2019.09.003
28. Gómez-Coca S, Aravena D, Morales R, Ruiz E. Large magnetic anisotropy in mononuclear metal complexes. *Coord Chem Rev*. 2015;289-290(1):379-392. doi:10.1016/j.ccr.2015.01.021
29. Motovilova E, Huang S. *Magnetic Materials for Nuclear Magnetic Resonance and Magnetic Resonance Imaging from: Advances in Magnetic Materials, Processing, Properties, and Performance* Routledge.; 2017. doi:10.4324/9781315371573-4
30. Lévêque F. *Magnetic Properties of Soils*.; 2020. doi:10.4324/9780429060175-7
31. Willard MA, Daniil M. *Nanocrystalline Soft Magnetic Alloys Two Decades of Progress*. Vol 21. 1st ed. Elsevier B.V.; 2013. doi:10.1016/B978-0-444-59593-5.00004-0
32. Jha AR. Properties and Applications of Rare Earth–Based Superconductive Magnetic Materials. *Rare Earth Mater*. 2014:114-153. doi:10.1201/b17045-7
33. Zhao R, Kim Y, Chester SA, Sharma P, Zhao X. Mechanics of hard-magnetic soft materials. *J Mech Phys Solids*. 2019;124:244-263. doi:10.1016/j.jmps.2018.10.008
34. Hamidzadeh S. Study of Magnetic Properties and Demagnetization Models of  
By This thesis is dedicated to my beloved parents , Saeedeh Aghajani and Mansour Hamidzadeh. 2016;(April).
35. Kotnala RK, Shah J. *Ferrite Materials: Nano ToSpintronics Regime*. Vol 23. Elsevier; 2015. doi:10.1016/B978-0-444-63528-0.00004-8
36. Wachs IE, Keturakis CJ. *Monolayer Systems*. Vol 7. Elsevier Ltd.; 2013. doi:10.1016/B978-0-08-097774-4.00717-8

37. Spain E, Venkatanarayanan A. *Review of Physical Principles of Sensing and Types of Sensing Materials*. Vol 13. Elsevier; 2014. doi:10.1016/B978-0-08-096532-1.01302-9
38. Inoue A. Soft magnetic materials. *Encycl Smart Mater*. 2022;5(6):10-23. doi:https://doi.org/10.1016/B978-0-12-803581-8.11725-4
39. Marghussian V. *Magnetic Properties of Nano-Glass Ceramics*.; 2015. doi:10.1016/b978-0-323-35386-1.00004-9
40. Savliwala S, Chiu-Lam A, Unni M, et al. *Magnetic Nanoparticles*. Elsevier Inc.; 2019. doi:10.1016/B978-0-12-816662-8.00013-8
41. Datta P. *Magnetic Gels*. Elsevier Ltd; 2018. doi:10.1016/b978-0-08-102179-8.00017-x
42. Dao TD, Jeong HM. Graphene prepared by thermal reduction-exfoliation of graphite oxide: Effect of raw graphite particle size on the properties of graphite oxide and graphene. *Mater Res Bull*. 2015;70:651-657. doi:10.1016/j.materresbull.2015.05.038
43. Yoon Y, Park WK, Hwang TM, Yoon DH, Yang WS, Kang JW. Comparative evaluation of magnetite-graphene oxide and magnetite-reduced graphene oxide composite for As(III) and As(V) removal. *J Hazard Mater*. 2016;304:196-204. doi:10.1016/j.jhazmat.2015.10.053
44. Kumar CV, Pattammattel A. Discovery of graphene and beyond. *Introd to Graphene*. 2017:1-15. doi:10.1016/b978-0-12-813182-4.00001-5
45. Kharisov BI, Kharissova OV. *Carbon Allotropes: Metal-Complex Chemistry, Properties and Applications*.; 2019. doi:10.1007/978-3-030-03505-1
46. Gholampour A, Valizadeh Kiamahalleh M, Tran DNH, Ozbakkaloglu T, Losic D. From Graphene Oxide to Reduced Graphene Oxide: Impact on the Physiochemical and Mechanical Properties of Graphene-Cement Composites. *ACS Appl Mater Interfaces*. 2017;9(49):43275-43286. doi:10.1021/acsami.7b16736
47. Aliofkhaezrai M, Ali N, Milne WI, Ozkan CS, Mitura S, Gervasoni JL. Graphene science handbook: Fabrication methods. *Graphene Sci Handb Fabr Methods*. 2016:1-568.
48. Alam SN, Sharma N, Kumar L. Synthesis of Graphene Oxide (GO) by Modified Hummers Method and Its Thermal Reduction to Obtain Reduced Graphene Oxide (rGO)\*. *Graphene*. 2017;06(01):1-18. doi:10.4236/graphene.2017.61001

49. Phiri J, Johansson LS, Gane P, Maloney T. A comparative study of mechanical, thermal and electrical properties of graphene-, graphene oxide- and reduced graphene oxide-doped microfibrillated cellulose nanocomposites. *Compos Part B Eng.* 2018;147:104-113. doi:10.1016/j.compositesb.2018.04.018
50. Jo J, Lee S, Gim J, et al. Facile synthesis of reduced graphene oxide by modified Hummer's method as anode material for Li-, Na- And K-ion secondary batteries. *R Soc Open Sci.* 2019;6(4). doi:10.1098/rsos.181978
51. Cherian RS, Sandeman S, Ray S, Savina IN, Ashtami J, Mohanan P V. Green synthesis of Pluronic stabilized reduced graphene oxide: Chemical and biological characterization. *Colloids Surfaces B Biointerfaces.* 2019;179(February):94-106. doi:10.1016/j.colsurfb.2019.03.043
52. Kumar CV, Pattammattel A. Synthetic routes to graphene preparation from the perspectives of possible biological applications. *Introd to Graphene.* 2017:17-44. doi:10.1016/b978-0-12-813182-4.00002-7
53. Raidongia K, Tan ATL, Huang J. *Graphene Oxide: Some New Insights into an Old Material.* Second Edi. Elsevier Ltd; 2014. doi:10.1016/B978-0-08-098232-8.00014-0
54. Naushad M, Rajendran S, Lichtfouse E. Green Photocatalysts. 2020;34. doi:10.1007/978-3-030-15608-4
55. Lee HJ, Yook JG. Graphene nanomaterials-based radio-frequency/microwave biosensors for biomaterials detection. *Materials (Basel).* 2019;16(6):1-13. doi:10.3390/ma12060952
56. Singh RK, Kumar R, Singh DP. Graphene oxide: Strategies for synthesis, reduction and frontier applications. *RSC Adv.* 2016;6(69):64993-65011. doi:10.1039/c6ra07626b
57. Tarcan R, Todor-Boer O, Petrovai I, Leordean C, Astilean S, Botiz I. Reduced graphene oxide today. *J Mater Chem C.* 2020;8(4):1198-1224. doi:10.1039/c9tc04916a
58. Steinberg D, Gerosa RM, Pellicer FN, et al. Graphene oxide and reduced graphene oxide as saturable absorbers onto D-shaped fibers for sub 200-fs EDFL mode-locking. *Opt Mater Express.* 2018;8(1):144. doi:10.1364/ome.8.000144
59. Punetha VD, Rana S, Yoo HJ, et al. Functionalization of carbon nanomaterials for advanced polymer nanocomposites: A comparison study between CNT and graphene. *Prog Polym Sci.* 2017;67:1-47.

doi:10.1016/j.progpolymsci.2016.12.010

60. Oz Y, Barras A, Sanyal R, Boukherroub R, Szunerits S, Sanyal A. Functionalization of reduced graphene oxide via thiol-maleimide “click” chemistry: Facile fabrication of targeted drug delivery vehicles. *ACS Appl Mater Interfaces*. 2017;9(39):34194-34203. doi:10.1021/acsami.7b08433
61. Sharma V, Jain Y, Kumari M, Gupta R, Sharma SK, Sachdev K. Synthesis and Characterization of Graphene Oxide (GO) and Reduced Graphene Oxide (rGO) for Gas Sensing Application. *Macromol Symp*. 2017;376(1):1-5. doi:10.1002/masy.201700006
62. Komarneni S. Nanocomposite materials. *Chem Process Ceram Second Ed*. 2005:341-368. doi:10.1016/b978-0-323-44923-6.00005-4
63. Fabris F, Lima E, De Biasi E, et al. Controlling the dominant magnetic relaxation mechanisms for magnetic hyperthermia in bimagnetic core-shell nanoparticles. *Nanoscale*. 2019;11(7):3164-3172. doi:10.1039/c8nr07834c
64. Coral DF, Mera JA. Una guía para el estudio de nanopartículas magnéticas de óxidos de hierro con aplicaciones biomédicas. Parte I. *Ing y Cienc*. 2017;13(25):229-249. doi:10.17230/ingciencia.13.25.10
65. Périgo EA, Hemery G, Sandre O, et al. Fundamentals and advances in magnetic hyperthermia. *Appl Phys Rev*. 2015;2(4). doi:10.1063/1.4935688
66. Jiang PS, Tsai HY, Drake P, Wang FN, Chiang CS. Gadolinium-doped iron oxide nanoparticles induced magnetic field hyperthermia combined with radiotherapy increases tumour response by vascular disruption and improved oxygenation. *Int J Hyperth*. 2017;0(0):1-9. doi:10.1080/02656736.2017.1308019
67. Salili SM, Ataie A, Barati MR, Sadighi Z. Characterization of mechano-thermally synthesized Curie temperature-adjusted La<sub>0.8</sub>Sr<sub>0.2</sub>MnO<sub>3</sub> nanoparticles coated with (3-aminopropyl) triethoxysilane. *Mater Charact*. 2015;106:78-85. doi:10.1016/j.matchar.2015.05.025
68. Xenaki V, Marthinussen MC, Costea DE, et al. Knowledge about nanotechnology and intention to use nanomaterials: A comparative study among dental students in Norway and Romania. *Eur J Dent Educ*. 2020;24(1):79-87. doi:10.1111/eje.12470
69. Tang Y, Flesch RCC, Jin T. A method for increasing the homogeneity of the temperature distribution during magnetic fluid hyperthermia with a Fe-Cr-Nb-B alloy in the presence of blood vessels. *J Magn Magn Mater*. 2017;432:330-335. doi:10.1016/j.jmmm.2017.02.015

70. Sultana A, Mehboob N, Farooq M, Hamayun A. Physica B : Condensed Matter Magnetic and heating aptitudes of PEG coated La<sub>0.73</sub>Sr<sub>0.27</sub>MnO<sub>3</sub> and La<sub>0.67</sub>Sr<sub>0.33</sub>MnO<sub>3</sub> mediators towards hyperthermia methodology. *Phys B Phys Condens Matter*. 2019;564(March):125-132. doi:10.1016/j.physb.2019.03.039
71. Flores Urquizo IA, Sanchez Correa H, Montes De Oca Ayala FT, Rivera De La Rosa J, Hernandez Garcia TC. Synthesis of La-Sr-Mn-O and La-Sr-Ca-Mn-O Perovskites through Solution Combustion Using Urea at Fuel Deficient Conditions. *IEEE Trans Nanobioscience*. 2020;19(2):183-191. doi:10.1109/TNB.2019.2963703
72. Dai S, Quan B, Zhang B, Liang X, Ji G. Interfacial polarizations induced by incorporating traditional perovskites into reduced graphene oxide (RGO) for strong microwave response. *Dalt Trans*. 2019;48(7):2359-2366. doi:10.1039/C8DT04966A
73. Mallick A, Mahapatra AS, Mitra A, Greneche JM, Ningthoujam RS, Chakrabarti PK. Magnetic properties and bio-medical applications in hyperthermia of lithium zinc ferrite nanoparticles integrated with reduced graphene oxide. *J Appl Phys*. 2018;123(5). doi:10.1063/1.5009823
74. Kumar R, Chauhan A, Jha SK, Kuanr BK. Localized cancer treatment by radio-frequency hyperthermia using magnetic nanoparticles immobilized on graphene oxide: from novel synthesis to in vitro studies. *J Mater Chem B*. 2018;6(33):5385-5399. doi:10.1039/c8tb01365a
75. Mohan Bhagyaraj S, Oluwafemi OS. *Nanotechnology: The Science of the Invisible*. Elsevier Ltd.; 2018. doi:10.1016/b978-0-08-101975-7.00001-4
76. Devatha CP, Thalla AK. *Green Synthesis of Nanomaterials*. Elsevier Ltd.; 2018. doi:10.1016/b978-0-08-101975-7.00007-5
77. Yasin G, Arif M, Shakeel M, et al. Exploring the Nickel–Graphene Nanocomposite Coatings for Superior Corrosion Resistance: Manipulating the Effect of Deposition Current Density on its Morphology, Mechanical Properties, and Erosion-Corrosion Performance. *Adv Eng Mater*. 2018;20(7). doi:10.1002/adem.201701166
78. Hidayah NMS, Liu WW, Lai CW, et al. Comparison on graphite, graphene oxide and reduced graphene oxide: Synthesis and characterization. *AIP Conf Proc*. 2017;1892. doi:10.1063/1.5005764
79. Bahadur J, Pal K. Structural and magnetic properties of reduced graphene oxide-TiO<sub>2</sub>nanoflower composite. *Phys E Low-Dimensional Syst Nanostructures*. 2017;90:98-103. doi:10.1016/j.physe.2017.02.022

80. Kellici S, Acord J, Ball J, Reehal HS, Morgan D, Saha B. A single rapid route for the synthesis of reduced graphene oxide with antibacterial activities. *RSC Adv.* 2014;4(29):14858-14861. doi:10.1039/c3ra47573e
81. Xue X, Penn RL, Leite ER, Huang F, Lin Z. Crystal growth by oriented attachment: Kinetic models and control factors. *CrystEngComm.* 2014;16(8):1419-1429. doi:10.1039/c3ce42129e