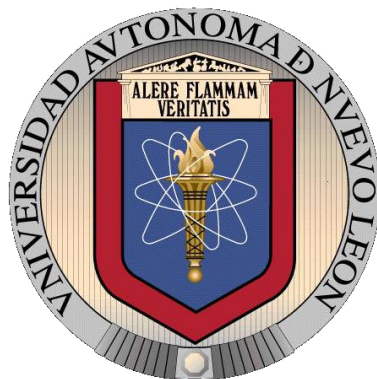


UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS



TESIS

Síntesis de compósitos de nanopartículas de $Zn_xMn_{1-x}Fe_2O_4$ ($x = 0.2, 0.4, 0.6, 0.8$ y 1.0) con óxido de grafeno reducido (OGr) de potencial aplicación en espintrónica y optoelectrónica

POR

Hamid Sánchez Correa

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

Diciembre 2023

Síntesis de compósitos de nanopartículas de
 $Zn_xMn_{1-x}Fe_2O_4$ ($x = 0.2, 0.4, 0.6, 0.8$ y 1.0) con óxido de
grafeno reducido (OGr) de potencial aplicación en
espintrónica y optoelectrónica

Aprobación de la Tesis:

Dr. Tomás Constantino Hernández García
Director de tesis

Dra. Salomé Maribel de la Parra Arciniega
Sinodal

Dra. Yolanda Peña Méndez
Sinodal

Dr. Luis Carlos Torres González
Sinodal

RESUMEN

I.N. Hamid Sánchez Correa

Diciembre 2020

Universidad Autónoma de Nuevo León

Facultad de Ciencias Químicas

Título del estudio: Síntesis de compósitos de nanopartículas de $Zn_xMn_{1-x}Fe_2O_4$ ($x = 0.2, 0.4, 0.6, 0.8$ y 1.0) con óxido de grafeno reducido (OGr) de potencial aplicación en espintrónica y optoelectrónica

Número de páginas:

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: En este proyecto se planteó la síntesis de compósitos de nanopartículas de $Zn_xMn_{1-x}Fe_2O_4/OGr$ ($x = 0.2, 0.4, 0.6, 0.8$ y 1.0), utilizando en primera instancia el método solvotermal para la obtención de $Zn_xMn_{1-x}Fe_2O_4/OGr$ ($x = 0.2, 0.4, 0.6, 0.8$ y 1.0), y el método de Hummers para el óxido de grafeno reducido y finalmente el método de sonicación para su acoplamiento, y así obtener por el método de ultrasonido obtener compósitos cristalinos, y con potencial uso en dispositivos actuales en espintrónica y optoelectrónica y para futuras investigaciones en estos campos.

Contribuciones y conclusiones: Se logró la síntesis de las espinelas con la fórmula $Zn_xMn_{1-x}Fe_2O_4/OGr$ ($x = 0.2, 0.4, 0.6, 0.8$ y 1.0), utilizando el método solvo termal. Los resultados de difracción revelaron la presencia de la fase espinela deseada. Además, se logró sintetizar óxido de grafeno reducido mediante el método de Hummers.

FIRMA DEL ASESOR:

Dr. Tomás Constantino Hernández García

Esta tesis se realizó en el Laboratorio de Materiales I, CELAES, de la Universidad Autónoma de Nuevo León, bajo la dirección del Dr. Tomás C. Hernández García.

Se otorgó una beca por parte del Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) con número de becario 958934.

Tabla de contenido

Lista de figuras	1
Lista de ecuaciones	1
Lista de tablas	2
Resumen	3
1. Introducción	4
1.1. Nanopartículas	4
1.2. Espinelas	5
1.3. Propiedades magnéticas	6
1.3.1. Momento magnético	6
1.3.2. Anisotropía magnética	7
1.3.3. Dominio magnético	8
1.3.4. Clasificación de materiales magnéticos	8
1.3.4.1. Diamagnetismo	8
1.3.4.2 Paramagnetismo.....	9
1.3.4.3. Ferromagnetismo.....	10
1.3.4.4. Antiferromagnéticos	11
1.3.4.5. Ferrimagnéticos	11
1.3.4.6. Superparamagnetismo.....	12
1.4. Grafeno	13
1.4.1. Propiedades y aplicaciones del grafeno.....	14
1.4.2. Óxido de grafeno	15
1.4.3. Reducción del óxido de grafeno	16
1.4.3.1. Reducción química.	16
1.5. Compósitos	17
2. Marco Teórico	18
2.1. Antecedentes	18
2.2. Análisis crítico	27
2.3. Hipótesis	27
2.4. Objetivo general	28
2.5. Objetivos específicos	28

3. Materiales y métodos	29
3.1. Síntesis de la ferrita $Zn_xMn_{1-x}Fe_2O_4$ ($x = 0.2, 0.4, 0.6, 0.8$ y 1.0).....	29
3.2. Síntesis de óxido de grafeno reducido.....	31
3.3. Síntesis de compósitos OGr/ $Zn_xMn_{1-x}Fe_2O_4$ /OGr ($x= 0.2, 0.4, 0.6, 0.8$ y 1.0)	32
3.4. Caracterización de compuestos	33
3.4.1. Difracción de Rayos X (DRX).....	33
3.4.2. Espectroscopia ultravioleta-visible (UV-Vis).....	34
3.4.3. Microscopio electrónico de barrido (SEM).....	34
3.4.4. Espectrofotómetro infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR).....	34
3.4.5. Espectrofotómetro de reflectancia difusa	34
4. Resultados y Discusiones	36
4.1. Caracterización estructural y morfológica de ferritas $Zn_xMn_{1-x}Fe_2O_4$ ($x = 0.2, 0.4, 0.6, 0.8$ y 1.0)	36
4.2. Caracterización estructural y morfológica del Óxido de Grafeno Reducido.....	48
4.3. Caracterización estructural del compuesto Óxido de Grafeno Reducido/ $Zn_xMn_{1-x}Fe_2O_4$ ($x = 0.2, 0.4, 0.6, 0.8$ y 1.0)	53
5. Conclusiones.....	56
6. Recomendaciones.....	58
7. Referencias.....	59

Lista de figuras

Figura 1.a) Estructura cristalina tipo espinela característica del compuesto $MgAl_2O_4$, se identifican los sitios tetraédricos (b) y octaédricos(c) de los átomos Mg y Al en la estructura [13]	5
Figura 2. Comportamiento diamagnético	9
Figura 3. Comportamiento Paramagnético.	10
Figura 4. Comportamiento ferromagnético	11
Figura 5. a) Material magnético con multidominios b) Partículas magnéticas de monodominio de un material no magnético.	12
Figura 6. Comportamiento magnético en curva de histéresis.	13
Figura 7. Ruta de óxido de grafito para la síntesis de grafeno.....	14
Figura 8. Ilustración de una capa de grafeno, capa de óxido de grafeno y óxido de grafeno reducido	16
Figura 9. imágenes TEM de: (a) PANI, (b) ferrita ZnMn, (c) compuesto PANI/ZnMn ₃ y (d) compuesto PANI/ZnMn ₅	19
Figura 10. Patrones DRX de (a) $MnFe_2O_4$, (b) $Zn_{0.2}Mn_{0.8}Fe_2O_4$ y (c) $Cd_{0.2}Mn_{0.8}Fe_2O_4$ calcinados a 900°C durante 24h.	20
Figura 11. Imágenes HR-SEM de (a) $ZnFe_2O_4$, (b) $Mn_{0.4}Zn_{0.6}Fe_2O_4$, (c) $Mn_{0.6}Zn_{0.4}Fe_2O_4$ y (d) $MnFe_2O_4$ NPs.	21

Figura 12. Imágenes TEM de (a) nanopartículas de Fe_3O_4 de 8 nm, (b) Fe_3O_4 de 12 nm, (c) $\text{Fe}_3\text{O}_4@Zn_{0.2}Mn_{0.8}Fe_2O_4$ de 12 nm, y (d) nanoestructuras de núcleo/concha de $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MnFe}_2\text{O}_4$ de 12 nm. EDX de (e) 12 nm Fe_3O_4 y (f) 12 nm $\text{Fe}_3\text{O}_4/ Zn_{0.2}Mn_{0.8}Fe_2O_4$ compositos.....	22
Figura 13. Imágenes SEM de (a) Fe_3O_4 , (b) MnFe_2O_4 , y (c) OGr/ MnFe_2O_4 e (d, e) imágenes TEM y (f) imagen HR-TEM de nanoestructuras OGr/ MnFe_2O_4 de las nanoestructuras de OGr/ MnFe_2O_4	23
Figura 14. Imágenes FE-SEM de (a,b) MnFe_2O_4 , (c,d) $\text{MnFe}_2\text{O}_4/\text{OG}$	23
Figura 15. Imagen FESEM de a) OG, b) $\text{MgO-Fe}_2\text{O}_3$ y c) nanocompuesto $\text{MgO-MgFe}_2\text{O}_4/\text{OG}$	24
Figura 16. Imagen de nanocompuestos mesoporosos de $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{CNT}$	25
Figura 17. Patrón de difracción de rayos X (medido con fuente de cobalto) de (a) nanopartículas de NiFe_2O_4 , (b) grafeno, (c) óxido de grafeno, (d) óxido de grafeno reducido, que se rellenó en matriz de elastómero.	26
Figura 18. Micrografía FE-SEM: en polvo a) ZnO no dopado, b) ZnO/Fe-O 5 wt.% y c) nanocompuestos $\text{ZnO/Fe-O-5\%/OG-1\%}$; en láminas delgadas d) ZnO no dopado, e) ZnO/Fe-O 5 wt.% y f) una ampliación de la lámina delgada de ZnO/Fe-O	27
Figura 19. Síntesis de la espinela $\text{Zn}_x\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x = 0.2, 0.4, 0.6, 0.8$ y 1.0) por el método solvotermal.....	30
<i>Figura 20. Proceso de síntesis para obtención del Óxido de Grafeno Reducido</i>	32

<i>Figura 21. Proceso de síntesis por método sonoquímico para obtención de compósitos.....</i>	33
Figura 22. DRX de la ferrita $ZnFe_2O_4$ obtenida por el método solvotermal.....	37
Figura 23. DRX de la ferrita $MnFe_2O_4$ obtenida por el método solvotermal.	37
Figura 24. Cálculo del tamaño de cristalito promedio de la ferrita $ZnFe_2O_4$ por medio de la ecuación Scherrer.	39
Figura 25. Cálculo del tamaño de cristalito promedio de la ferrita $MnFe_2O_4$ por medio de la ecuación Scherrer.	39
Figura 26, Difractogramas de DRX de las ferritas $Zn_xMn_{1-x}Fe_2O_4$ ($x = 0.2, 0.4, 0.6, 0.8$ y 1.0) obtenidas por el método solvotermal en comparación con la ficha 01-080-6581.....	40
Figura 27. Espectros de FTIR medio y lejano de la ferrita $Zn_xMn_{1-x}Fe_2O_4$ ($x = 0.2, 0.4, 0.6, 0.8$ y 1.0).....	41
Figura 28. Imágenes de Reflectancia Difusa UV-Vis de las ferritas $Zn_xMn_{1-x}Fe_2O_4$ ($x = 0.2, 0.4, 0.6, 0.8$ y 1.0) obtenidas por el cálculo de Kubelka-Munk.....	43
Figura 29. Imagen SEM de la ferrita $Zn_{0.8}Mn_{0.2}Fe_2O_4$ obtenidas por el método solvotermal.....	44
Figura 30. Medición del tamaño de nanopartículas de la ferrita $Zn_{0.8}Mn_{0.2}Fe_2O_4$ en una micrografía de SEM.	45
Figura 31. Análisis elemental de la ferrita $Zn_{0.8}Mn_{0.2}Fe_2O_4$ obtenida por el método de solvotermal.....	46

Figura 32. Mapeo Elemental la ferrita $Zn_{0.8}Mn_{0.2}Fe_2O_4$	47
Figura 33. DRX del óxido de grafeno reducido obtenido experimentalmente. ...	48
Figura 34. Espectro FTIR de óxido de grafeno reducido.	49
Figura 35. Imágenes de Reflectancia Difusa UV-Vis del óxido de grafeno reducido obtenido por el cálculo de Kubelka-Munk.	50
Figura 36. Espectro Raman del óxido de grafeno reducido.	51
Figura 37. Imagen SEM del óxido de grafeno reducido.	52
Figura 38. DRX de la ferrita $Zn_xMn_{1-x}Fe_2O_4$ ($x = 0.2, 0.4, 0.6$ y 0.8) de con óxido de grafeno reducido.	53
Figura 39. DRX de la ferrita $Zn_{0.6}Mn_{0.4}Fe_2O_4$ con óxido de grafeno reducido (OGr).	54
Figura 40. DRX de la ferrita $Zn_{0.6}Mn_{0.4}Fe_2O_4$ con óxido de grafeno reducido (OGr) con y sin variación del tiempo.	55

Lista de ecuaciones

$\mu a = \Sigma \mu S + \Sigma \mu L$	<i>Ecuación 1..... 6</i>
$M = \Sigma \mu S + \Sigma \mu LV$	<i>Ecuación 2..... 6</i>
$M\rho$	<i>Ecuación 3..... 7</i>
<i>$M = \chi H$</i>	<i>Ecuación 5..... 7</i>
<i>$E = K^0 + K^1 \sin^2 + K^2 \sin^4$</i>	<i>Ecuación 6 7</i>
<i>$X=CT$</i>	<i>Ecuación 7..... 9</i>

Lista de tablas

Tabla 1. Etiquetas de las diferentes sustituciones realizadas de la ferrita $Zn_xMn_xFe_2O_4$ 36

Tabla 2. Energía de la banda prohibida (E_g) de la ferrita $Zn_xMn_{1-x}Fe_2O_4$ ($x = 0.2, 0.4, 0.6, 0.8$ y 1.0) 42

Resumen

Las espinelas son uno de los nanomateriales más comúnmente usados en la investigación magnética, se pueden unir a materiales de grafito y con esta unión presentar una mejora en propiedades física, químicas y mecánicas, de modo que los materiales soportados por derivados del grafeno exhiban una mayor funcionalidad. Los materiales compuestos de óxido de grafeno reducido (OGr) / ferrita, se han estudiado para posibles aplicaciones en varias disciplinas, como la espintrónica y la optoelectrónica.

En esta investigación se sintetizaron nanopartículas de espinela $Zn_xMn_{1-x}Fe_2O_4$ ($x = 0.2, 0.4, 0.6, 0.8$ y 1.0) mediante el método solvotermal. Se obtuvo el OGr, mediante el método de Hummers, además, se sintetizaron los compósitos del sistema OGr/ $Zn_xMn_{1-x}Fe_2O_4$ por método sonoquímico. Las nanopartículas de $Zn_xMn_{1-x}Fe_2O_4$ ($x = 0.2, 0.4, 0.6, 0.8$ y 1.0) y Óxido de Grafeno reducido se caracterizaron mediante la técnica de XRD, que confirmó la fase cristalina deseada y la ausencia de impurezas. La morfología de la muestra se estudió mediante microscopía electrónica de barrido (SEM), y la caracterización mostró que había partículas menores a 100 nm, y la información de estructura obtenida por difracción de electrones del área seleccionada fue consistente con la información de estructura obtenida al analizar el patrón de difracción de rayos X.

1. Introducción

1.1. Nanopartículas

La tecnología ha avanzado tanto en la actualidad hasta el punto de desarrollar materiales a escala nanométrica. El término nanotecnología es asignado a los procesos del diseño, síntesis, caracterización y aplicaciones de compuestos o dispositivos en una escala entre 1 a 100 nm [1–3]. Sintetizar nanopartículas (NP's) tiene un gran interés multidisciplinario, como propiedades magnéticas, ópticas, eléctricas entre otras que exhiben los materiales a causa de la reducción del tamaño, así como incremento en el área superficial, reactividad incrementada y elevada energía superficial [4–6].

Las nanopartículas tienen diferentes tipos de clasificación ya sea por su tamaño, dimensión, forma, naturaleza química. La Agencia del Medio Ambiente de Estados Unidos de América (EPA) ha clasificado las NP's en cuatro tipos: materiales carbonosos, dendrímeros, compuestos y basadas en metales [7]. El interés de este trabajo consistió en la síntesis de NP's constituidas de metales y materiales carbonosos. Las NP's mencionadas anteriormente son importantes para la tecnología moderna ya que las aplicaciones van desde la distribución de energía hasta computadoras de alta velocidad y dispositivos electrónicos de todo tipo. En los últimos años se ha prestado mucha atención al desarrollo de nanocompuestos ferromagnéticos confinados en nanoestructuras, por su posible uso en espintrónica, memoria de acceso aleatorio magnetoresistivo, respuesta magnética anisotrópica, emisores de electrones de baja tensión y medios de grabación magnéticos con altas densidades de almacenamiento [8, 9]. La espintrónica nace con el desarrollo de la nanotecnología y el estudio del transporte de medios electrónicos en sistemas mesoscópicos los cuales nos dice que las propiedades sean significativamente diferentes al material masivo. Dicho de otra manera, en las estructuras mesoscópicas las propiedades físicas están alteradas por efecto del tamaño. La espintrónica, una disciplina apasionante en el campo de la electrónica utiliza una propiedad fundamental de los electrones conocida como "espín" para desarrollar dispositivos y tecnologías innovadoras. A diferencia de la electrónica convencional que se basa en la carga eléctrica, la espintrónica se enfoca en la orientación del espín de los electrones. Esta peculiaridad abre un mundo de posibilidades en áreas como la computación cuántica, la memoria de estado sólido y los sensores avanzados. La espintrónica

ha revolucionado la forma en que concebimos y desarrollamos dispositivos electrónicos, permitiéndonos superar limitaciones anteriores y explorar aplicaciones futuristas. La comprensión y manipulación del espín electrónico nos ha brindado una nueva perspectiva en la que la información se almacena y procesa de manera más eficiente y poderosa que nunca. Sin embargo, el tamaño a partir del cual un sistema comienza a comportarse como sistema mesoscópico depende fuertemente del material particular [10]. Entre las nanopartículas constituidas de metales con enfoque a espintrónica se encuentran las espinelas ya que su estructura compleja tiene muchos grados de libertad (tipos y distribución de cationes, ángulos de enlace con los aniones, etc.) que pueden variarse para obtener diferentes funcionalidades [11].

1.2. Espinelas

Las espinelas toman su nombre del mineral $MgAl_2O_4$ [12], el cual cristaliza en una estructura tipo cúbica centrada en las caras (FCC). La fórmula química general de este compuesto es MFe_2O_4 , donde M representa un ion metálico, en el caso de las espinelas normales, este puede ser un elemento metálico de transición, como: Fe^{2+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} y Cu^{2+} u otros elementos como: Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cd^{2+} , Ti^{4+} . La mayoría de los compuestos tipo espinela pertenecen al grupo espacial Fd-3m. A nivel estructural estos sistemas se caracterizan por el arreglo atómico, en el cual los átomos M tienen posiciones tetraédricas (sitios A) rodeados por 4 oxígenos, y los átomos de Fe ocupan posiciones octaédricas (sitios B) rodeados por 6 oxígenos, como se muestra en la Figura 1 [13].

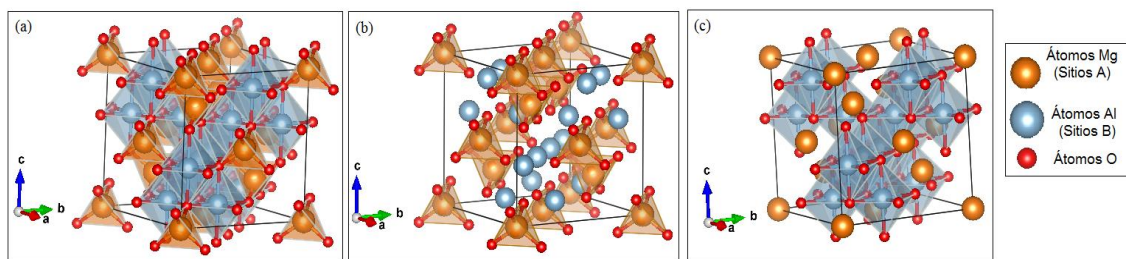


Figura 1.a) Estructura cristalina tipo espinela característica del compuesto $MgAl_2O_4$, se identifican los sitios tetraédricos (b) y octaédricos(c) de los átomos Mg y Al en la estructura [13]

Este tipo de ordenamiento corresponde a una espinela normal, cuya celda unidad está constituida por 56 átomos, 8 corresponden al ion M y 16 al Fe. La naturaleza de una espinela se describe por medio de un parámetro λ , que es la fracción de átomos de B en sitios tetraédricos, algunos autores hacen referencia al llamado grado de inversión “y” ($=2\lambda$), el cual para una espinela normal tiene valor $\lambda = 0$ y en el caso de espinelas inversas tiene un valor de $\lambda = 1/2$ [14], los valores de λ se pueden determinar por diferentes técnicas, tales como: difracción de rayos X

(DRX), por difracción de neutrones, absorción de rayos X (XANES Y EXAFS), por medidas de magnetización de saturación (VSM) y, también por Espectrometría Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR) Debido a la presencia, posición y concentración de los iones metálicos en la estructura cubica de la espinela, puede exhibir propiedades magnéticas [11].

1.3. Propiedades magnéticas

El magnetismo es un fenómeno natural o inducido, a través de este fenómeno los materiales exhiben fuerzas atractivas o repulsivas que afectan a otros materiales, el cual tiene una historia de cientos de años. Hemos logrado una comprensión significativa de los fenómenos magnéticos a través de los años, la naturaleza compleja de las interacciones electromagnéticas y las propiedades magnéticas de la materia continua siendo un campo de investigación activo y en evolución [15-20].

1.3.1. Momento magnético

El magnetismo de los materiales es relacionado por el movimiento de electrones y sus campos magnéticos. La oscilación y el movimiento orbital de los electrones en el átomo originarán sus propios momentos magnéticos, que se denominan momentos magnéticos de giro (μS) y momentos magnéticos orbitales (μL), respectivamente. Por lo tanto, el vector de momento magnético atómico (μa) es la suma de los momentos magnéticos μS y μL de todos los electrones que forman el átomo.

$$\mu a = \Sigma \mu S + \Sigma \mu L \quad \text{Ecuación 1}$$

El principio de exclusión Pauli prohíbe que los electrones de los átomos tengan los mismos números cuánticos. Por lo tanto, la única manera de que dos electrones ocupen la misma órbita es cambiar el número cuántico de espín (s), es decir, uno = 1/2 y el otro = -1/2. A esto se le llama ajuste rotacional. Debido a que los giros están emparejados y tienen direcciones opuestas, se cancelan entre sí y provocan la cancelación del momento magnético de giro. Por lo tanto, μS no tiene ninguna contribución al momento magnético atómico. Cuando μS y μL son cero ($\mu a = 0$), comúnmente se dice que los átomos, y el material que componen, no son magnéticos. Sin embargo, como se explicará más adelante, esta afirmación es incorrecta porque los materiales con estas propiedades tienen un comportamiento magnético llamado diamagnetismo. Se estudia experimentalmente el campo magnético y se midió la respuesta de los materiales cuando se aplicó un campo magnético externo. La magnetización figurada por el vector denotado se conoce como el momento dipolar magnético por unidad de volumen creado al aplicar un campo magnético[]:

$$M = \frac{\Sigma \mu S + \Sigma \mu L}{V} \quad \text{Ecuación 2}$$

El momento por unidad de masa se define como magnetización específica (σ) y se relaciona con la magnetización volumétrica mediante la expresión:

$$\frac{M}{\rho} \quad \text{Ecuación 3}$$

m donde ρ es la densidad del material.

En las unidades del sistema cgs, la densidad de flujo o inducción magnéticos B sigue la relación:

$$B = H + 4\pi m \quad \text{Ecuación 4}$$

En ciertos materiales (los diamagnéticos y paramagnéticos), M es proporcional al campo magnético H , según:

$$M = \chi H \quad \text{Ecuación 4}$$

En donde la constante de proporcionalidad χ es conocida como susceptibilidad magnética, y es una medida del grado en el que una sustancia obtiene la propiedad de magnetizar bajo la aplicación de un campo magnético. En los materiales ferromagnéticos no se cumple la relación, ya que χ varía cuando se cambia el campo magnético H .

1.3.2. Anisotropía magnética

La anisotropía magnética refiere a que algunas propiedades magnéticas de un material dependen de la dirección del campo magnético aplicado en relación con este. Esto se puede observar magnetizando la muestra a través de dos direcciones opuestas. Al comparar los dos resultados, se puede encontrar que la muestra se satura fácilmente con una pequeña intensidad de campo en una determinada dirección, mientras que, por otro lado, requiere una mayor intensidad de campo o es muy complicado de magnetizar. Por tanto, se definen los ejes de magnetización fácil y magnetización difícil, razón por la cual decimos la orientación de magnetización favorable del material. En esta sección se describirán dos tipos de anisotropía, la forma y la magnetocristalina [22].

Cuando la interacción entre la órbita y el espín del electrón es dominante, se produce la anisotropía magnetocristalina. Cuando la muestra está magnetizada, el par mecánico se fuerza a alinearse en la orientación del campo magnético aplicado. Esto significa que la rotación se redirigirá en esa dirección.[23] Por otro lado, si la dirección del orbital atómico es energéticamente favorable en esta dirección, el momento magnético se orienta fácilmente, pero si es al revés, la interacción espín-órbita impedirá la reorientación del espín, dificultando la orientación en esta dirección. Para la estructura de cristal hexagonal, la energía multiplicada por unidad de volumen almacenada debido a que la magnetización es redirigida por el campo magnético aplicado depende del ángulo entre la magnetización y el eje que tiene de anisotropía. Por lo tanto, este tipo de anisotropía magnetocristalina es conocida como anisotropía uniaxial.

$$E = K^0 + K^1 \sin^2 + K^2 \sin \quad \text{Ecuación 5}$$

El ángulo es el que se encuentra entre y el eje de anisotropía y la magnetización. Los ejes fácil y difícil del material quedan determinados por valores que pueden ser las constantes de anisotropía K^1 y K^2 . La constante de anisotropía K^0 no presenta dependencia por lo tanto puede ser despreciada.

1.3.3. Dominio magnético

En los materiales ferromagnéticos, considerando la interacción entre ellos, el momento magnético tiende a tener una sola dirección, pero esto no es del todo correcto. El material tiene diferentes áreas, y en cada área, el momento está orientado en una determinada dirección. Estas regiones se denominan dominios magnéticos y su formación se explica por motivos de alta energía.

1.3.4. Clasificación de materiales magnéticos

No hay existencia de un material no magnético. Ya que los materiales responden a campos magnéticos. Cuando hay una aplicación de un campo magnético a un material, se pueden observar varios tipos de comportamientos.

1.3.4.1. Diamagnetismo

El campo magnético que actúa sobre cualquier átomo inducirá un dipolo magnético o bien una respuesta magnética débil en dirección opuesta en todo el átomo al afectar el campo magnético causado por los electrones en su órbita. Estos dipolos se oponen al campo magnético, provocando que la magnetización sea menor que cero [24].

Estos materiales se constituyen de átomos con configuración electrónica de capa cerrada o llena (s^2 , p^6 , d^{10} , f^{14}), es decir, están conformados por átomos con sus espines apareados o también llamado espín enlazado. Con esto se puede decir que sus átomos no tienen algún momento magnético permanente, lo cual genera que estos materiales no tengan alguna magnetización espontánea. Sin embargo, cuando ponemos un campo magnético, se observa una susceptibilidad negativa menor ya que los momentos magnéticos atómicos están alineados en la dirección opuesta al campo magnético que nosotros ejercimos. Esta conducta se puede entender por la ley de Lenz, porque los electrones en movimiento actúan como corrientes eléctricas, produciendo pequeños momentos magnéticos orbitales inducidos en la dirección opuesta al campo magnético externo. Cuando aplicamos el campo, la magnetización regresa a ser cero, debido a que los momentos magnéticos orbitales se anulan uno a otro. Si luego se aplica un campo en dirección contraria ($-H$), la magnetización es incrementada en la dirección positiva [25].

Por otro lado, el diamagnetismo no tiene nada que ver con la temperatura, es una propiedad universal de la materia, porque existe en todas las sustancias y materiales. Sin embargo, en comparación con otros comportamientos magnéticos, su contribución es muy pequeña, por lo que no se realiza en algunos materiales y puede ignorarse. Algunos ejemplos de sustancias diamagnéticas

son: agua, diamante, gases nobles, materiales inorgánicos, sales iónicas, plata y oro.

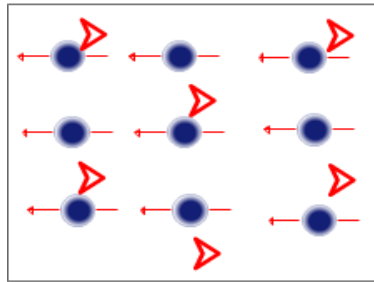


Figura 2. Comportamiento diamagnético

1.3.4.2 Paramagnetismo

Estos materiales están compuestos por átomos con un momento magnético permanente porque una de las capas de electrones del átomo está parcialmente llena. El momento magnético atómico es provocado por los espines netos generados por espines no apareados en la capa de un electrón incompleto. En los materiales paramagnéticos, el momento magnético sufre una agitación térmica, lo que puede causar la confusión de un conjunto de momentos magnéticos atómicos, por lo que, en ausencia de un campo magnético externo, el material no presentará magnetización. Sin embargo, cuando se aplica un campo magnético, estos materiales muestran una magnetización neta positiva, que es causada por la alineación parcial del momento magnético atómico en la dirección H . Al igual que con los materiales diamagnéticos, si se elimina el campo magnético externo, la magnetización volverá a cero porque el momento magnético se vuelve a desordenar [11, 14, 26]. Este comportamiento se observa en la curva de magnetización $M \cdot H$. A medida que el campo magnético aplicado disminuye (+ se), la fuerza del campo magnético positivo disminuye y se vuelve cero cuando el campo magnético desaparece por completo. Si luego se aplica un campo magnético en la dirección opuesta (-H), aparecerá una mayor magnetización en la dirección negativa. M comportamiento. Los materiales paramagnéticos también son reversibles, porque cuando el campo magnético se invierte, la curva sigue el mismo camino. Por otro lado, si se aplica un campo magnético débil, el cambio en la susceptibilidad magnética con la temperatura sigue la distinguida ley de Curie:

$$X = \frac{C}{T} \quad \text{Ecuación 6}$$

donde la constante de Curie (C) depende del tipo de átomos magnéticos presentes en el material.

La ley de Curie se aplica a los materiales paramagnéticos compuestos por átomos magnéticos que no interactúan, pero de hecho no se puede realizar en ningún material. Generalmente, los átomos magnéticos interactúan entre sí, y el

comportamiento de la susceptibilidad magnética con la temperatura se preside por la ley de Curie-Weiss:

$$X = \frac{C}{T-\theta} \quad \text{Ecuación 8}$$

donde θ es la temperatura paramagnética de Curie-Weiss y es dependiente los momentos magnéticos atómicos y de las interacciones magnéticas. θ tiene valores positivos esto cuando las interacciones magnéticas se tienden a alinear los momentos magnéticos en la misma dirección y toma valores negativos en el caso opuesto, es decir, cuando los momentos magnéticos tienden a alinearse antiparalelamente. Cuando hay una fuerte interacción magnética entre átomos paramagnéticos, los momentos magnéticos atómicos se disponen a una temperatura más baja que una temperatura de transición específica, exhibiendo así un comportamiento magnético ordenado (ferromagnético, antiferromagnético y ferromagnético) [26].

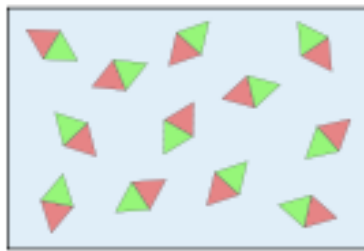


Figura 3. Comportamiento Paramagnético.

1.3.4.3. Ferromagnetismo

El ferromagnetismo es un fenómeno físico en el que todos los momentos magnéticos de una muestra están ordenados magnéticamente en la misma dirección y dirección. Los materiales ferromagnéticos son materiales que pueden exhibir ferromagnetismo. Las interacciones ferromagnéticas tienden a alinear los momentos magnéticos en la misma dirección. Debe difundirse por todo el sólido para lograr el ferromagnetismo [27].

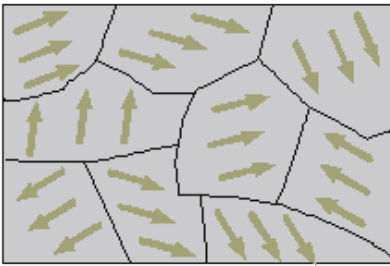


Figura 4. Comportamiento ferromagnético

1.3.4.4. Antiferromagnéticos

Estos materiales son conformados por átomos con un momento magnético permanente. Con diferencia de los materiales ferromagnéticos, las interacciones magnéticas fuertes producen alineaciones antiparalelas entre momentos magnéticos. Se puede considerar que la estructura antiferromagnética está formada por dos redes ferromagnéticas con igual magnetización y acopladas en antiparalelo entre sí. Por lo tanto, estos materiales no presentan una magnetización espontánea. Algunos ejemplos de materiales antiferromagnéticos son la hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) y la goethita ($\alpha\text{-FeO(OH)}$)[28, 29].

1.3.4.5. Ferrimagnéticos

De manera similar a los materiales antiferromagnéticos, estos materiales ferrimagnéticos presentan una disposición antiparalela de los momentos magnéticos. Sin embargo, en contraste, los materiales ferromagnéticos muestran una magnetización espontánea. Estos materiales están formados por dos o más tipos de átomos o iones magnéticos, lo que da lugar a momentos magnéticos de diferentes magnitudes. Estos momentos se organizan en dos o más mallas magnéticas desiguales que se acoplan antiparalelamente, generando así la magnetización espontánea.

Cuando se somete a un campo magnético H , la mayoría de los momentos magnéticos se alinean con la dirección de H , mientras que una parte se opone al campo. Esto resulta en una magnetización neta en la dirección del campo aplicado. Similar a los materiales ferromagnéticos, los materiales ferromagnéticos exhiben histéresis magnética, aunque con una magnetización de saturación más reducida. Algunos ejemplos de materiales ferromagnéticos incluyen los óxidos con estructura espinela, como la magnetita (Fe_3O_4) y la maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$).[30].

1.3.4.6. Superparamagnetismo

El superparamagnetismo es un comportamiento magnético con otras características de ferromagnetismo y paramagnetismo. Su origen son las partículas mesoscópicas, la interacción ferromagnética es lo suficientemente fuerte en su interior para lograr un orden magnético por debajo de una determinada temperatura crítica, pero la interacción entre ellas es muy débil, por lo que no se puede ordenar magnéticamente. Expanda a todo el sistema. Por lo tanto, se comportan como grandes paramagnetos de momento magnético. Al igual que los ferroimanes, pueden presentar bucles de histéresis o señales de CA en términos de susceptibilidad, pero solo por encima de una cierta frecuencia crítica a partir de la cual el momento magnético inducido no puede seguir la dirección del campo magnético aplicado.

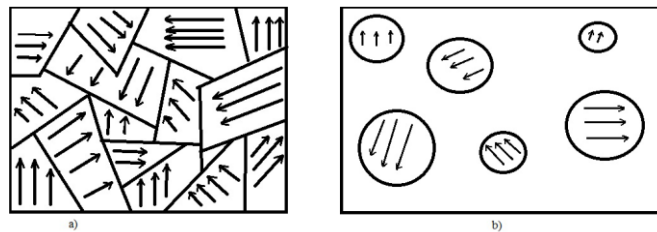


Figura 5. a) Material magnético con multidominios b) Partículas magnéticas de monodominio de un material no magnético.

1.3.5. Curva de histéresis

El fenómeno de histéresis se puede observar en la figura 6. Cuando se aplica un campo magnético a una muestra de material ferromagnético, este reaccionara generando su propio magnetismo indicando que la muestra está magnetizada. Por tanto, en la muestra ferromagnética inicialmente desmagnetizada (para $H = 0$, $M = 0$, punto O), la magnetización incrementa con el aumento del campo magnético aplicado, siguiendo la curva OABC hasta llegar al punto C (MS). El punto C muestra el nivel de saturación magnética, el cual indica que todos los momentos magnéticos del material están orientados en la misma dirección que el campo magnético aplicado. La curva OABC generalmente se le conoce como curva de curva original o magnetización inicial. En el área de OA, el proceso de magnetización se elimina el campo magnético aplicado, la magnetización volverá a cero a lo cual esto se le considera que es reversible la magnetización. Fuera de esta zona, en la zona ABC, ya no es reversible el proceso de magnetización. Por lo tanto, cuando el campo magnético aplicado se reduce desde el estado de saturación (punto C), la magnetización reducirá gradualmente a lo largo de la curva CD. Cuando el campo magnético aplicado es cero, la magnetización se volverá distinta de cero. La magnetización del punto D se llama remanencia. Si se introduce después un campo magnético en dirección opuesta a la magnetización inicial, es posible que la magnetización del material llegue a

anularse, como se observa en el punto E. El valor del campo magnético requerido para lograr esta desmagnetización se denomina campo coercitivo (H_C), y la representación gráfica de este proceso se conoce como la curva DE, o curva de desmagnetización. A medida que el campo magnético continúa aumentando en la dirección negativa, la magnetización reaparece hasta que alcanza el punto F correspondiente a la saturación de la magnetización en la dirección negativa. Finalmente, si el campo magnético aplicado cambia en la dirección positiva, la magnetización seguirá la curva FGHC. La curva de histéresis de CDEFGHC es completamente reproducible en ciclos continuos. Los tres parámetros magnéticos (M_S , M_R y magnético) determinados por la curva de histéresis se pueden utilizar para caracterizar las propiedades magnéticas del material [24].

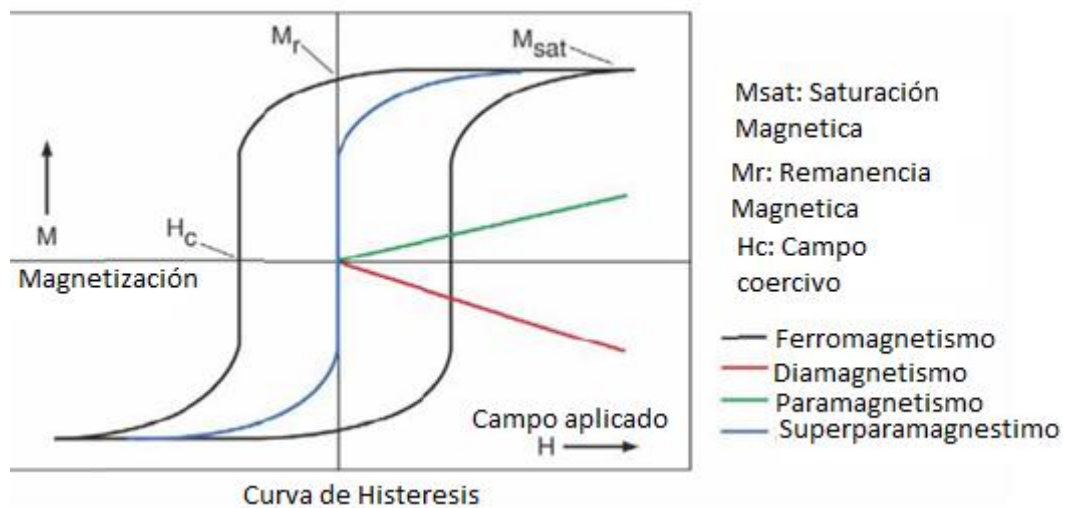


Figura 6. Comportamiento magnético en curva de histéresis.

1.4. Grafeno

El grafeno, un material cristalino bidimensional (2D), está compuesto por una capa de átomos de carbono hibridados sp^2 que forman una estructura sólida en forma de panal hexagonal. Este material, con un grosor equivalente al de un solo átomo, desempeña un papel fundamental en la creación de una variedad de materiales con características similares al grafito, que van desde las dimensiones más pequeñas, como los nanotubos de carbono, hasta las estructuras más grandes, como los fullerenos. Además, el grafeno puede apilarse para formar grafito tridimensional. En 1987, el término "grafeno" surgió por primera vez en la descripción de hojas individuales de grafito como el constituyente de los compuestos de intercalación de grafito (Figura 7), sin embargo, la expresión "grafeno" fue nombrado por primera vez cuando fue estudiado por el químico alemán Hanns-Peter Boehm en el año de 1962, quien se dedicó al estudio de las láminas de carbono de una sola capa. En 2004, dos científicos rusos, Andrei Geim y Kostya Novoselov, junto con sus co-investigadores en la Universidad de

Manchester, realizaron un descubrimiento significativo al investigar el grafeno. Su objetivo era explorar las propiedades eléctricas de este material, el cual consiste en la extracción de una capa atómica de cristales espesos de grafito pirolítico altamente orientado, utilizando la ingeniosa técnica de la "cinta adhesiva" para su obtención. En el año 2010, los físicos rusos Geim y Novoselov fueron galardonados con el Premio Nobel de Física por sus experimentos pioneros en torno al grafeno bidimensional. Dado que las posibilidades de aplicación para este excepcional material parecían inagotables, se convirtió en un nanomaterial intrigante que impulsó tanto la investigación científica como su aprovechamiento en diversos campos de la nanotecnología, incentivando su desarrollo y uso comercial. [36].

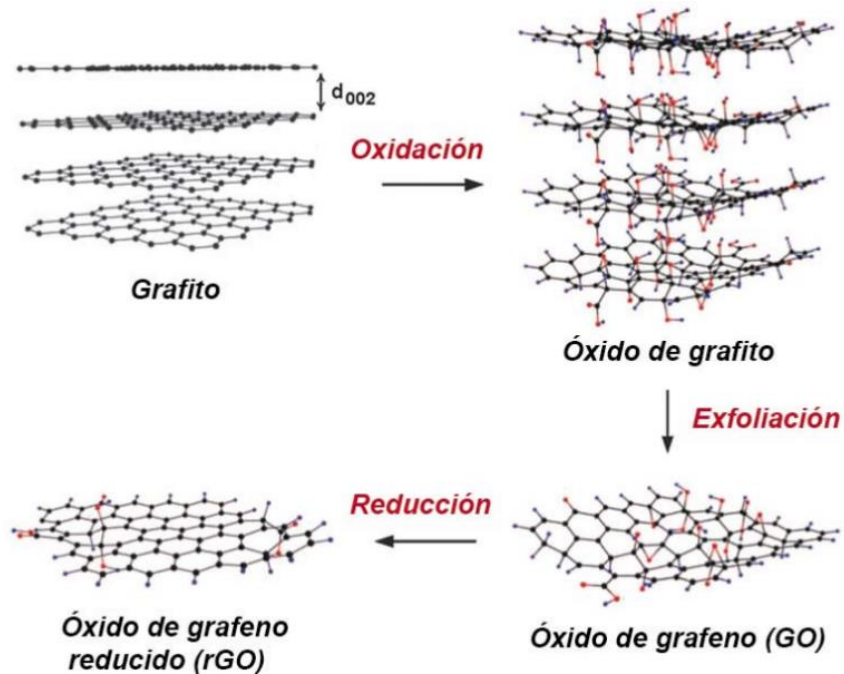


Figura 7. Ruta de óxido de grafito para la síntesis de grafeno.

1.4.1. Propiedades y aplicaciones del grafeno

Las propiedades físicas y químicas del grafeno que lo hacen adecuado para múltiples aplicaciones. Por ejemplo, su estructura electrónica, se lo considera un semimetal porque su band gap (brecha de energía) es cero, por ejemplo, especialmente como semiconductores. De manera similar, la densidad de estado del nivel de Fermi es cero. [37–39]. En consecuencia, es normal apreciarlo como un semiconductor de banda cero. En contraste, el grafeno muestra otras características en términos de su comportamiento electrónico, propiedades mecánicas, respuesta óptica y transmisión. Estas facetas abarcan el fenómeno de campo bipolar, una resistencia mecánica superior, una superficie específica más amplia, transparencia elevada y una conductividad térmica destacada. [39].

Los nanocompuestos combinados con y en grafeno han atraído recientemente una atención creciente en diferentes campos de estudio como son la biología, biomedicina, espintrónica, optoelectrónica. El grafeno y sus derivados son ampliamente considerados como materiales prometedores gracias a sus características únicas, buena biocompatibilidad, resistencia mecánica, estabilidad química y mecánica, excelente conductividad, estructura plana bidimensional y gran superficie

1.4.2. Óxido de grafeno

Hace unos 150 años, los químicos Schafhaeutl y Brodie sintetizaron el óxido de grafito. Un siglo después, Hummers y Offeman mejoraron el método, empleando ácido sulfúrico altamente concentrado, nitrato de sodio y permanganato de potasio con el fin de inducir la oxidación del grafito. El potasio reaccionó con el grafito para formar óxido de grafito, generando un material con una estructura en capas compuesta por láminas de óxido de grafeno altamente hidrófilo. La presencia de grupos funcionales que contienen oxígeno y moléculas de agua adsorbidas incrementa la separación entre las láminas (entre 6 y 12 Å, dependiendo de la humedad). Esto reduce la interacción entre las capas, permitiendo que el óxido de grafito se disocie fácilmente en un entorno acuoso, aunque también se ha demostrado eficaz en disolventes orgánicos. Como resultado, se obtiene una suspensión coloidal de monocapas de óxido de grafeno (OG), estabilizada mediante la repulsión electrostática generada por la carga negativa que adquiere la dispersión debido a la ionización de los diversos grupos funcionales presentes.[48].

El óxido de grafeno muy parecido químicamente al óxido de grafito, ya que tiene una estructura diferente. El óxido de grafeno difiere de la estructura de capas apiladas presente en el óxido de grafito, ya que consiste en una única capa o en muy pocas capas, lo que lo convierte en un material altamente exfoliado. Debido a su hidrofilia y carga aniónica, la función de la superficie (medio alcalino) debilita enormemente la interacción entre las capas. La agitación ultrasónica o magnética es la técnica más utilizada al exfoliar óxido de grafito en óxido de grafeno. Aunque el tratamiento ultrasónico es más rápido en agua o en medios orgánicos polares, todavía existe una desventaja porque puede causar daños considerables a las palas GO. Después del tratamiento ultrasónico, ya no es una placa delgada con un tamaño promedio de unas pocas micras en cada lado, sin embargo, el tamaño de cada lado se reduce a unos pocos cientos de nanómetros, lo que resulta en una distribución de tamaño más limitada. Sin el uso del tratamiento ultrasónico, es posible obtener hojas que varían entre 100 nm y 30-40 micrones. En contraste, después del tratamiento ultrasónico, las hojas solo pueden alcanzar un tamaño que oscila entre 100 nm y 500 nm [49]. La capacidad máxima de dispersión del óxido de grafeno en una solución se convierte en un factor crítico para los procesos de procesamiento y mezcla con otros materiales, y esto depende de variables como el tipo de disolvente, el nivel de funcionalización de la superficie y el tamaño de las hojas. [50].

1.4.3. Reducción del óxido de grafeno

Debido a la similitud entre OGr y el grafeno original, el proceso de reducción es una de las reacciones más importantes en GO (Figura 8). Además de otros métodos menos utilizados, la reducción de GO se puede lograr principalmente por medios térmicos o químicos.



Figura 8. Ilustración de una capa de grafeno, capa de óxido de grafeno y óxido de grafeno reducido

1.4.3.1. Reducción química.

La reducción del OG con agentes reductores químicos, puede realizarse a temperatura ambiente o con un calentamiento moderado.

Al utilizar el compuesto de hidrazina como reductor del óxido de grafeno fue reportado por primera vez por Sasha Stankovich. Este estudio representó un avance significativo en la producción a gran escala de grafeno, y, como resultado, la hidrazina se ha reconocido como un excelente agente reductor para reducir el óxido de grafeno. La reducción con hidrazina y sus variantes, como el hidrato de hidrazina y la dimetilhidrazina, se puede lograr mediante la incorporación de este reactivo líquido en una dispersión acuosa de óxido de grafeno. Esto provoca que las láminas de óxido de grafeno se agrupen debido a un aumento en su hidrofobicidad. Una vez que esta mezcla se seca, se obtiene un polvo de color negro.

Existen otros tipos de agentes reductores, como el hidruro de sodio, el borohidruro de sodio (NaBH_4) y el hidruro de litio y aluminio, que son ampliamente utilizados en la química orgánica debido a su fuerte capacidad reductora. Sin embargo, es importante señalar que estos reductores muestran una alta reactividad con el agua, que es el solvente principal utilizado en el proceso de exfoliación y dispersión del óxido de grafeno. Esta reacción puede generar hidrógeno cuando se calientan o se almacenan en condiciones de humedad ambiental.

Cuando se emplea el NaBH_4 para reducir el óxido de grafeno en agua, la reducción suele ser inicialmente rápida, pero con el tiempo, puede dar lugar a la liberación de cationes de sodio (Na^+), lo que incrementa el valor de pH y, como resultado, la reducción se vuelve más lenta. Sin embargo, en la mayoría de las dispersiones de óxido de grafeno, suele haber suficiente acidez para que la

reducción ocurra de manera rápida. De hecho, el NaBH_4 ha demostrado ser igual de efectivo que la hidrazina en la reducción del óxido de grafeno, siempre y cuando se realice en un entorno ácido. Por otro lado, si se lleva a cabo en un medio alcalino, la eficacia de la reducción no es tan notable.[51].

El ácido ascórbico, también conocido como vitamina C, ha sido identificado como un agente reductor químico efectivo para reducir el óxido de grafeno. Este compuesto se considera un sustituto ideal de la hidrazina debido a su ausencia de toxicidad, en contraste con la hidrazina, y su mayor estabilidad química en presencia de agua en comparación con el NaBH_4 [52].

Después de la reducción del óxido de grafeno, las láminas tienden a formar agregados que no pueden deshacerse debido a la fuerte interacción entre ellas. Además, experimentan cambios en su microestructura y en sus propiedades tanto físicas como químicas.

1.5. Compósitos

Se conoce la obtención de compósitos de $\text{MnFe}_2\text{O}_4/\text{OGr}$, asistido por el método solvotermal usando como precursores cloruros para el caso de la espinela y para el compósito usaron una modificación al método de Hummers para lograr el decorado en el óxido de grafeno reducido, obteniendo buenos resultados en comparación con métodos de combustión y microondas, logrando menor tamaño de partícula y baja aglomeración de partícula, por esto, se ha decidido usar el método de solvotermal para sintetizar las nanopartículas con sus diferentes concentraciones propuestas, el método es considerado de química suave ya que es en un ambiente cerrado y no necesita de mucha energía, por tanto, se tendrá menos impacto ambiental. Por otra parte, se plantea la sustitución de Zinc por Manganeseo para modificar su intervalo de banda en el rango visible y la magnetización. Estas investigaciones elaboradas nos muestran que realmente es factible e interesante sintetizar, caracterizar y estudiar los compósitos que se proponen.

2. Marco Teórico

2.1. Antecedentes

Los compósitos magnéticos son de gran interés debido a su versatilidad para aplicaciones electromagnéticas. Las nanopartículas magnéticas se utilizan preferentemente porque presentan propiedades magnéticas que van desde el superparamagnetismo hasta la alta coercitividad, la baja temperatura de Curie, la alta sensibilidad magnética, etc. En la última década, se han realizado muchas investigaciones con varios tipos de óxidos de hierro. En el campo de las NP magnéticas, debido al gran interés de los investigadores en una amplia gama de disciplinas.

Para esto se analizaron publicaciones de algunas investigaciones de estos compuestos que han sido analizados para su posible aplicación en campos multidisciplinarios.

Khairy y col. en 2014 [27] sintetizaron nanopartículas de ferrita $Zn_{0.2}Mn_{0.8}Fe_2O_4$ recubiertas con polianilina (PANI), formando una estructura compuesta, las obtuvieron mediante polimerización de oxidación química in situ con una relación de peso de ferrita diferente (ferrita PANI/ZnMn= 30% y 50%). Las nanopartículas de ferrita ZnMn las prepararon mediante el método de combustión sol-gel utilizando nitratos metálicos como precursores. La estructura, la morfología, las propiedades eléctricas, de detección de gases y magnéticas de las muestras de ferrita y compuestas se caracterizaron por las medidas de detección de rayos XRD, FT-IR, TEM, TGA, VSM. Los resultados de los espectros XRD, FTIR y UV-vis confirmaron la formación de compuestos de ferrita /PANI de ZnMn con un tamaño promedio de partícula de 45 nm. El estudio de TEM mostró que los compuestos exhibían la estructura núcleo-cubierta. Los resultados de TGA mostraron que las partículas de ferrita ZnMn mejoraron la estabilidad térmica de los compuestos, indicaron la existencia de algunas interacciones en la interfaz de la polianilina macromolécula y la partícula ZnMn, que influye en las propiedades físicas y químicas del compuesto (Figura 9). Los nanocompuestos bajo el campo magnético aplicado mostraron los bucles de histéresis de comportamiento superparamagnético (104 emu/g) a temperatura ambiente. La conductividad de CA y las propiedades dieléctricas se estudiaron en el rango de frecuencia de 102

a 107 Hz. Las propiedades electrónicas y magnéticas de los nanocompuestos se adaptaron controlando el contenido de ferrita. La eficiencia de adsorción de los materiales para eliminar el tinte tóxico del agua residual también se probó a diferentes pH y se encontró que el material compuesto que contiene 50% en peso de $\text{ZnMnFe}_2\text{O}_4$ exhibe una excelente adsorción a pH 8.

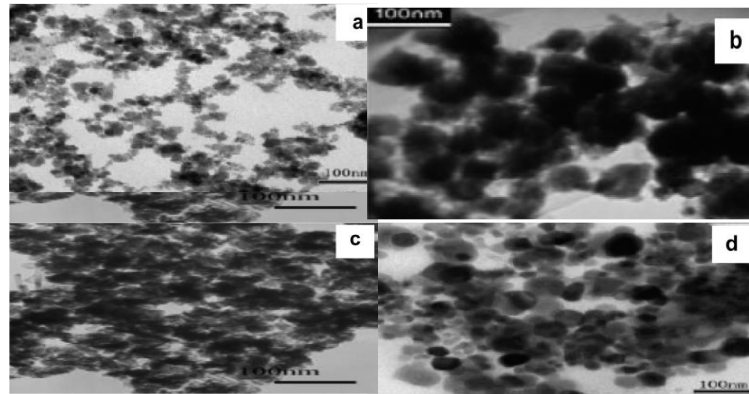


Figura 9. imágenes TEM de: (a) PANI, (b) ferrita ZnMn, (c) compuesto PANI/ZnMn₃ y (d) compuesto PANI/ZnMn₅.

Othman y col. en 2015 [28] prepararon ferritas de espinela $\text{M}_x\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($\text{M}=\text{Zn}$ o Cd ; $x=0.0$ o 0.2) mediante el método de coprecipitación. La formación de la fase de espinela $\text{M}_x\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ fue analizada por XRD, Mössbauer, FTIR y espectroscopía UV de reflectancia difusa demostrando un tamaño de partícula promedio de 117 nm. La formación de la fase de espinela se completó después de la calcinación a 900°C durante 24 h. Sobre la base de la investigación de Mössbauer, los espectros de las muestras $\text{Zn}_{0.2}\text{Mn}_{0.8}\text{Fe}_2\text{O}_4$ y $\text{Cd}_{0.2}\text{Mn}_{0.8}\text{Fe}_2\text{O}_4$ se ajustaron con sextetos magnéticos hiperfinos; el primero y el último estimaron una ocupación de inversión de 57 y 65% en los sitios tetraédricos por los cationes Fe (III), respectivamente, mientras que disminuyó al 24% para la muestra de MnFe_2O_4 . La banda óptica se redujo de 2.8 y 2.16 eV de $\text{Zn}_{0.2}\text{Mn}_{0.8}\text{Fe}_2\text{O}_4$ y MnFe_2O_4 , respectivamente. Estos resultados indican que este tipo de adsorbente magnético es razonable y asequible en el tratamiento de aguas residuales. Cabe resaltar que no hay pruebas de magnetización en este artículo.

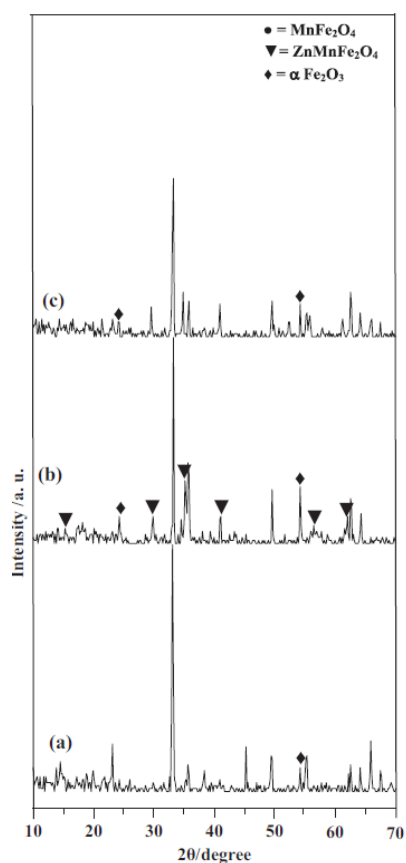


Figura 10. Patrones DRX de (a) MnFe_2O_4 , (b) $\text{Zn}_{0.2}\text{Mn}_{0.8}\text{Fe}_2\text{O}_4$ y (c) $\text{Cd}_{0.2}\text{Mn}_{0.8}\text{Fe}_2\text{O}_4$ calcinados a 900°C durante 24h.

Hema y col. en 2016 [20] sintetizaron ZnFe_2O_4 por precursores nitratos y mediante el método de combustión de microondas asistido con combustible, obtuvieron la formación de la estructura de espinela cúbica monofásica que se confirmó mediante espectrografía de difracción de rayos X en polvo (XRD), análisis Rietveld e infrarrojo por transformada de Fourier (FT-IR) y calcularon el tamaño promedio que está en un rango bueno de 37.57 nm a 25.43 nm. El análisis de rayos X de dispersión de energía (EDX) confirmó la composición elemental y la pureza de las muestras. La variación del valor de magnetización (M_s) de las muestras lo estudiaron vibrando el magnetómetro de muestra (VSM) y las composiciones mostraron un comportamiento superparamagnético, indicaron que las muestras preparadas consisten en nanocristales de forma esférica homogénea y bien cristalizados, que se aglomeran entre sí, debido a la presencia de interacciones magnéticas entre las partículas. Las imágenes de Microscopía electrónica de barrido de alta resolución (HR-SEM) y Microscopía

electrónica de transmisión de alta resolución (HR-TEM) mostraron la formación morfológica tipo partícula bien desarrollada con granos.

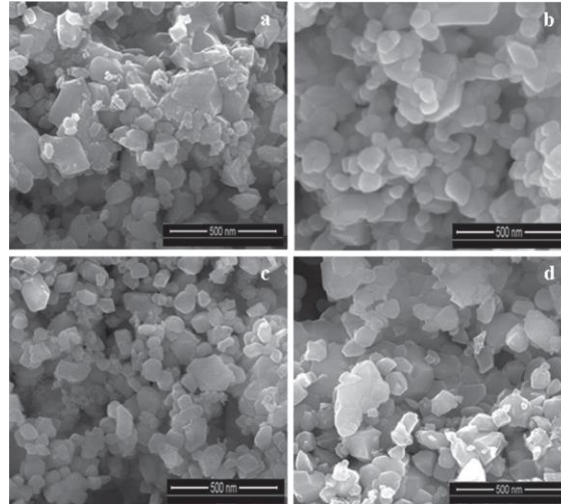


Figura 11. Imágenes HR-SEM de (a) ZnFe₂O₄, (b) Mn_{0.4}Zn_{0.6}Fe₂O₄, (c) Mn_{0.6}Zn_{0.4}Fe₂O₄ y (d) MnFe₂O₄ NPs.

Nandwana y col. en 2018 [29] demostraron el acoplamiento de intercambio en nanoestructuras magnéticas de core-shell, donde los componentes del núcleo y la carcasa están compuestos por ferritas magnéticas (Fe₃O₄, MnFe₂O₄ y Zn_{0.2}Mn_{0.8}Fe₂O₄) sintetizadas por el método solvotermal y usando como precursores Acetilacetatos. El tamaño de partícula fue determinado por TEM con un promedio de partícula entre 8 a 15 nm. Debido al acoplamiento de intercambio, se observa una mayor susceptibilidad magnética. Se encuentra que la magnetización de saturación para Fe₃O₄/Zn_{0.2}Mn_{0.8}Fe₂O₄ de 12 nm y el core-shell de Fe₃O₄/MnFe₂O₄ de 12 nm es de 95 y 86 emu/g, respectivamente, mayor que 12 nm de Fe₃O₄ (76 emu /sol). De manera similar, para el conjunto 2, la magnetización por saturación de Zn_{0.2}Mn_{0.8}Fe₂O₄/ Fe₃O₄ (91 emu/g) y MnFe₂O₄/Fe₃O₄ (82 emu / g) core-shell es mayor que 12 nm monofásico Fe₃O₄. En ambos casos, el core-shell con Zn_{0.2}Mn_{0.8}Fe₂O₄ muestra la mayor magnetización de saturación seguida por el core-shell con MnFe₂O₄. Debido a su biocompatibilidad y excelentes propiedades terapéuticas, las NP's de core-shell acopladas al intercambio muestran un excelente potencial en el diagnóstico por imágenes y en las aplicaciones de administración de fármacos.

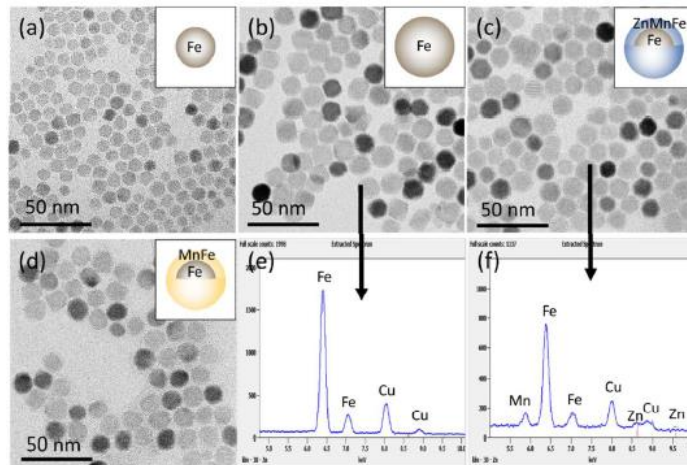


Figura 12. Imágenes TEM de (a) nanopartículas de Fe_3O_4 de 8 nm, (b) Fe_3O_4 de 12 nm, (c) $\text{Fe}_3\text{O}_4@Zn_{0.2}Mn_{0.8}Fe_2O_4$ de 12 nm, y (d) nanoestructuras de núcleo/concha de $\text{Fe}_3\text{O}_4/MnFe_2O_4$ de 12 nm. EDX de (e) 12 nm Fe_3O_4 y (f) 12 nm $\text{Fe}_3\text{O}_4/Zn_{0.2}Mn_{0.8}Fe_2O_4$ compositos

Pragasam y col. en 2017 [30], desarrollaron nanoestructuras $OGr/MnFe_2O_4$ mediante una técnica solvotermal en un solo recipiente, en la que se realizó la decoración in-situ de las nanopartículas de $MnFe_2O_4$ en la superficie OGr . Las propiedades morfológicas y estructurales de estos nanomateriales los investigaron con microscopía electrónica de barrido (SEM), microscopía electrónica de transmisión (TEM), difractómetro de rayos X (XRD), infrarrojo (FT-IR) espectroscopia y espectroscopia Raman. Mostrando un tamaño de partícula de 10nm. La investigación sobre las propiedades electroquímicas especificó que el compuesto $OGr / MnFe_2O_4$ manifestó una excelente catálisis hacia la detección de H_2O_2 en condiciones neutras, a través de los canales de transporte ordenados y un gran número de sitios activos de las nanopartículas OGr y $MnFe_2O_4$, respectivamente.

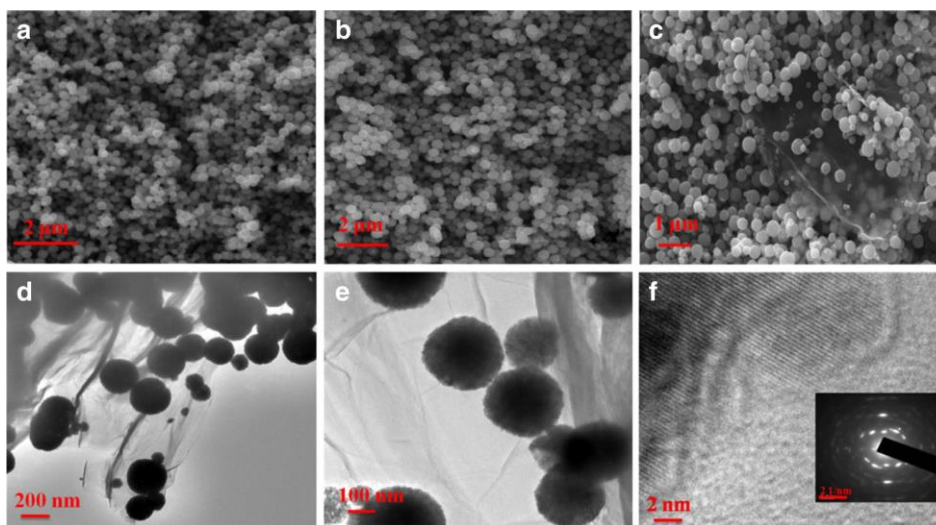


Figura 13. Imágenes SEM de (a) Fe_3O_4 , (b) MnFe_2O_4 , y (c) $\text{OGr}/\text{MnFe}_2\text{O}_4$ e (d, e) imágenes TEM y (f) imagen HR-TEM de nanoestructuras $\text{OGr}/\text{MnFe}_2\text{O}_4$ de las nanoestructuras de $\text{OGr}/\text{MnFe}_2\text{O}_4$.

Así mismo en el 2017 Ghobadi y col. [31] sintetizaron $\text{MnFe}_2\text{O}_4/\text{OG}$ utilizando el método de coprecipitación a una temperatura controlada y hojas de OG utilizando el método Hummers mejorado. Obteniendo un tamaño de partícula promedio de 30-100nm esto fue comprobado a la técnica de Difracción de Rayos X (DRX), la morfología de la superficie se analizó utilizando el microscopio electrónico de barrido de emisión de campo (FE-SEM) mostrando nanopartículas esféricas. Las propiedades magnéticas de las muestras fueron analizadas utilizando un magnetómetro vibratorio (VSM) a temperatura ambiente (298 K). La espinela $\text{MnFe}_2\text{O}_4/\text{OG}$ poseía propiedades superparamagnéticas con una magnetización de saturación de 35.5 emu/g, lo que llevó a una separación magnética rápida y de bajo costo.

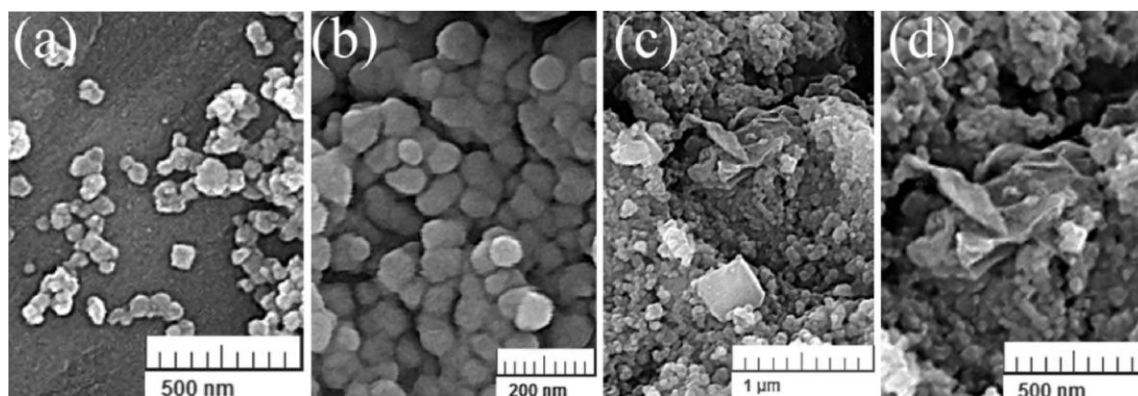


Figura 14. Imágenes FE-SEM de (a,b) MnFe_2O_4 , (c,d) $\text{MnFe}_2\text{O}_4/\text{OG}$.

Nuevos nanomateriales magnéticos basados en OG y $\text{MgO-MgFe}_2\text{O}_4$ fueron sintetizados por Sahoo y col. en 2018 [32] mediante el método hidrotérmal usando óxido de grafeno y nitratos de Magnesio e hierro. La relación molar de Fe a Mg fue de 1:1 y se observó que el nanocompuesto basado en OG logró una propiedad magnética al formar una nueva fase MgFe_2O_4 en lugar de una fase $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ que se confirmó mediante análisis XRD. Los datos de FE-SEM y HRTEM confirmaron la formación de nanocompuesto de $\text{MgO-MgFe}_2\text{O}_4$ sobre el sustrato OG con un diámetro alrededor de 30-80nm. El estudio reveló que el nanocompuesto basado en OG es un material nuevo, altamente eficiente, que puede reutilizarse varias veces ya que puede recogerse a través de un campo magnético y, por lo tanto, puede ser muy útil para resolver los problemas de descontaminación.

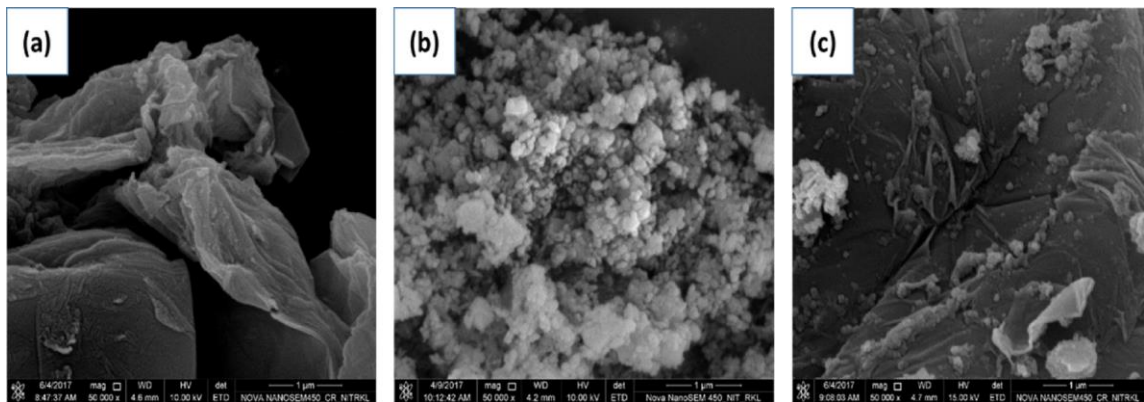


Figura 15. Imagen FESEM de a) OG, b) $\text{MgO-Fe}_2\text{O}_3$ y c) nanocompuesto $\text{MgO-MgFe}_2\text{O}_4/\text{OG}$.

Kumar y col. en 2017 [33] utilizaron el método hidrotérmal para la obtención de nanocompuestos de NiFe_2O_4 y $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{Nanotubo de carbono (NTC)}$, análisis de XRD, TEM y HRTEM verificaron la síntesis de los materiales y la presencia de nanopartículas tipo espinales monofásicas de NiFe_2O_4 en los materiales compuestos. Las propiedades electroquímicas se probaron en el sistema tradicional de tres electrodos utilizando electrolito KOH a temperatura ambiente. El efecto de la variación de la concentración de NTC en las propiedades electroquímicas del nanocompuesto de $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{NTC}$ se controló estequiométricamente y los resultados revelaron que el nanocompuesto sintetizado con 5 mg de NTC de capas múltiples y un contenido de NiFe_2O_4 de aproximadamente 82% mostró un rendimiento electroquímico superior.

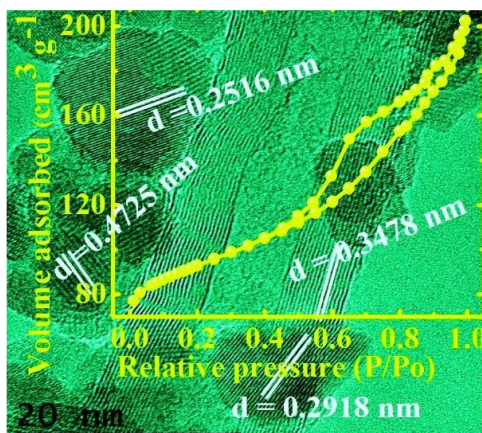


Figura 16. Imagen de nanocompuestos mesoporosos de NiFe₂O₄/CNT

En 2018 por el método de sol-gel mediada por auto-combustión Yadav y col. [34] sintetizaron un nanocompuesto de elastómero NiFe₂O₄-OGr que consta de nanopartículas de NiFe₂O₄ y materiales de fuente de carbono como el grafito (G), el óxido de grafeno (OG) y el óxido de grafeno reducido (OGr). Investigaron el papel de las nanopartículas de grafito, óxido de grafeno, óxido de grafeno reducido y ferrita de níquel en la matriz de elastómero para ajustar los parámetros electromagnéticos. Las características estructurales las investigaron mediante difracción de rayos X, espectrómetro Raman y espectroscopía fotoelectrónica de rayos X. Las propiedades magnéticas de los nanocompuestos las evaluaron mediante vi magnetómetro vibrante de muestra (VSM) a temperatura ambiente. Todas las muestras de nanocompuestos preparados mostraron un comportamiento ferromagnético y un tamaño promedio de 21 nm.

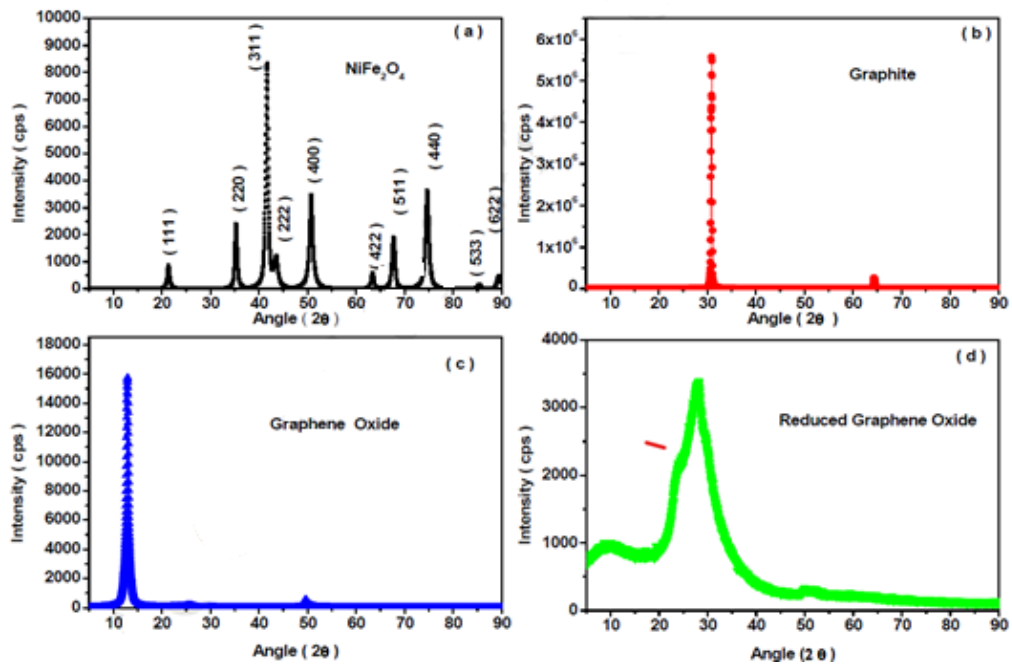


Figura 17. Patrón de difracción de rayos X (medido con fuente de cobalto) de (a) nanopartículas de NiFe₂O₄, (b) grafeno, (c) óxido de grafeno, (d) óxido de grafeno reducido, que se rellenó en matriz de elastómero.

Fuertes y col. en el año 2017 [35] obtuvieron compósitos de ZnO por el proceso sol-gel los cuales doparon con 0.1%, 0.5%, 1% y 5% en peso de goetita (FeO) y 0.5% y 1% en peso de OGr para modificar sus propiedades. Nos dicen que en presencia de OGr en los nanocompuestos evita parcialmente la deformación de la estructura de ZnO, ya que crea ambientes reductores locales que favorecen la formación de magnetita, reduciendo la introducción de Fe²⁺ en la matriz de ZnO y que la adición de OGr produce una mayor ordenación y cristalinidad de la estructura del nanocompuesto y desplaza el bandgap del ZnO hacia el rango visible (desplazamiento al rojo), hasta 412 nm. Menciona en sus conclusiones que el tamaño de partícula promedio de esta fue alrededor de 40 nm, por la novedad de combinar dopantes, OGr y Fe-O, es posible modificar en gran medida las propiedades funcionales de ZnO y adaptarlas a la aplicación deseada, como dispositivos optoelectrónicos o espintrónicos.

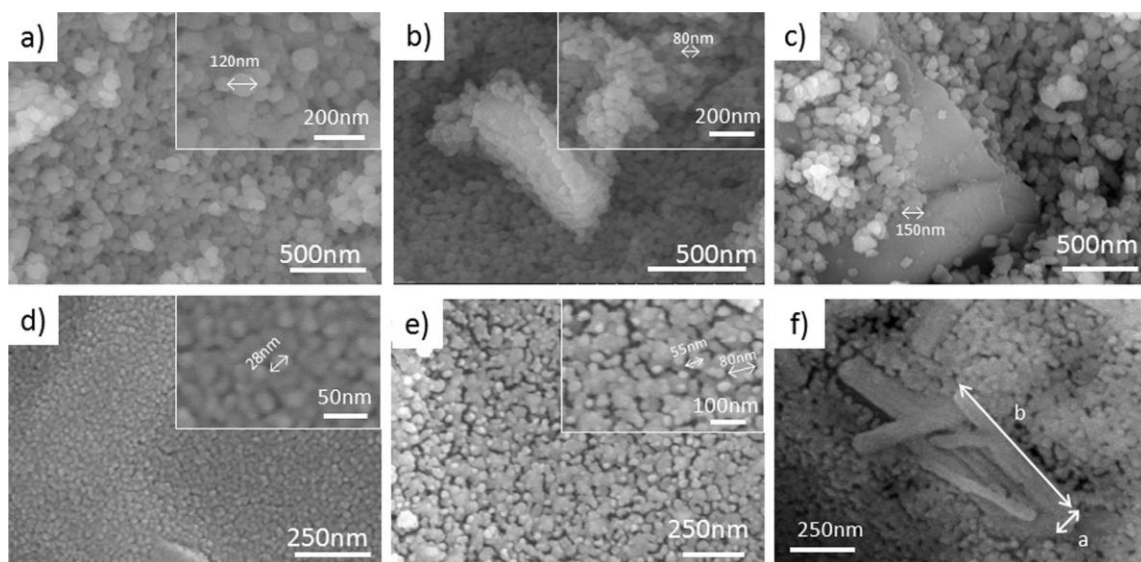


Figura 18. Micrografía FE-SEM: en polvo a) ZnO no dopado, b) ZnO/Fe-O 5 wt.% y c) nanocompuestos ZnO/Fe-O-5%/OG-1%; en láminas delgadas d) ZnO no dopado, e) ZnO/Fe-O 5 wt.% y f) una ampliación de la lámina delgada de ZnO/Fe-O

2.2. Análisis crítico

Realizando un análisis crítico de los antecedentes, se puede afirmar que las espinelas que han sido sustituidas de manganeso por zinc poseen un gran potencial en diversas aplicaciones, destacando su relevancia en el ámbito de la espintrónica y optoelectrónica.

Las nanopartículas de $Zn_xMn_{1-x}Fe_2O_4$ han captado la atención en diversas áreas de investigación debido a sus características, como su naturaleza superparamagnética, propiedades ópticas y su temperatura de Curie.

Además, la literatura científica ha señalado que la familia del grafeno es altamente compatible con otros compuestos y tiene aplicaciones en el campo de la espintrónica, optoelectrónica entre otros. El óxido de grafeno reducido (OGr), que combina propiedades del grafeno y el óxido de grafeno, se destaca por su hidrofilia, lo que le otorga una alta solubilidad en agua y facilita su funcionalización con otros materiales. Investigaciones recientes han demostrado mejoras en propiedades como la estabilidad coloidal y la absorción específica al crear compósitos de materiales magnéticos con componentes de la familia del grafeno. Por lo tanto, se han llevado a cabo investigaciones en compósitos de OGr con otros materiales con el objetivo de mejorar propiedades ya conocidas o desarrollar nuevas aplicaciones en diferentes campos de investigación.

2.3. Hipótesis

Los compósitos de nanopartículas de $Zn_xMn_{1-x}Fe_2O_4$ ($x = 0.2, 0.4, 0.6, 0.8$ y 1.0) con óxido de grafeno reducido presentan una mejora en las propiedades magnéticas y de absorbancia en el rango visible con potencial uso en dispositivos espintrónicos y optoelectrónicos.

2.4. Objetivo general

Sintetizar, caracterizar y estudiar las propiedades magnéticas y ópticas en el compuesto de nanopartículas de $Zn_xMn_{1-x}Fe_2O_4$ ($x = 0.2, 0.4, 0.6, 0.8$ y 1.0) con OGr (óxido de grafeno reducido)

2.5. Objetivos específicos

- Sintetizar nanopartículas con estructura tipo espinela con una relación $Zn_xMn_{1-x}Fe_2O_4$ ($x = 0.2, 0.4, 0.6, 0.8$ y 1.0) mediante el método solvotermal y así obtener nanopartículas cristalinas.
- Sintetizar Óxido de Grafeno reducido (OGr) por el método de Hummers modificado.
- Caracterizar los compuestos obtenidos $Zn_xMn_{1-x}Fe_2O_4$ ($x = 0.2, 0.4, 0.6, 0.8$ y 1.0) y OGr estructural y morfológica por medio de: UV-VIS, FTIR, DRX y SEM
- Preparar compósitos por el método sonicación.
- Caracterizar los compósitos $Zn_xMn_{1-x}Fe_2O_4/OGr$ estructural y morfológica por medio de: FTIR, DRX, UV-Vis y SEM esto para tener una mejor caracterización y control.
- Evaluar la magnetización en VSM del compuesto $Zn_xMn_{1-x}Fe_2O_4/OGr$
- Evaluar el efecto de agregar el Óxido de Grafeno reducido en la estructura con base en las propiedades magnéticas y ópticas.

3. Materiales y métodos

3.1. Síntesis de la ferrita $Zn_xMn_{1-x}Fe_2O_4$ ($x = 0.2, 0.4, 0.6, 0.8$ y 1.0)

Actualmente, los principales desafíos relacionados con la síntesis de materiales son la composición del material, la estructura y las propiedades específicas de aplicaciones determinadas. La síntesis efectiva de materiales requiere un sólido conocimiento de química de cristales, así como una comprensión de la termodinámica, el equilibrio de fases y la cinética de reacciones. Las propiedades físicas y químicas de diversos materiales están estrechamente ligadas a la elección del método de síntesis. En la actualidad, existe un creciente interés en la búsqueda de nuevos enfoques para la síntesis de óxidos metálicos que presenten propiedades eléctricas, mecánicas y magneto-ópticas específicas para aplicaciones técnicas. Por lo general, este tipo de material se produce a través de métodos de estado sólido, ya sea mediante la fabricación de materiales cerámicos o a través de la precipitación de soluciones seguida de la descomposición térmica [65]. Este método implica una mezcla de óxidos, carbonatos, etc., seguido de calentamiento y trituración repetida, sin embargo, para este tipo de material, existe una demanda creciente de vías de síntesis alternativas con propiedades superiores a los materiales obtenidos por métodos convencionales. [66].

En la actualidad, existe un interés creciente en la utilización de métodos mecánico-térmicos para un control más preciso de la estequiometría, estructura y pureza en la formación de óxidos metálicos. Por lo tanto, los métodos químicos suaves están adquiriendo una importancia cada vez mayor en la preparación de óxidos, incluyendo aquellos que son monocristalinos, como la coprecipitación y el método sol-gel. Estos métodos, como la gelificación, el intercambio iónico, la hidrólisis (tanto ácida como alcalina) y la lixiviación ácida, se caracterizan por operar a temperaturas más bajas en comparación con los enfoques cerámicos tradicionales. Además, se han desarrollado otros métodos contemporáneos, como el uso de precursores, reacciones de intercalación, técnicas electroquímicas, procesos hidrotérmicos y la síntesis a altas temperaturas o síntesis de combustión, esta última destacando por su simplicidad, rapidez y eficiencia económica. [67–69].

Los métodos solvotérmicos han mostrado resultados exitosos en la síntesis de nanoestructuras de materiales semiconductores. Esta ruta de síntesis, a diferencia de los métodos tradicionales, constituye una metodología sencilla que se caracteriza porque las reacciones de síntesis se llevan a cabo en solución, en un dispositivo conocido como autoclave, sometida a presión autógena y a temperaturas controladas por encima de la temperatura ambiente pero menor de los 300°C , y en tiempos relativamente cortos

En esta investigación la preparación de nanopartículas de $Zn_xMn_{1-x}Fe_2O_4$ ($x = 0.2, 0.4, 0.6, 0.8$ y 1.0) se llevó a cabo por el método solvotermal, suspendiendo Acetilacetonato de hierro III y Acetilacetonato de zinc hidratado y Acetilacetonato de manganeso II con diferentes relaciones estequiométricas en trietilenglicol (TREG) en un matraz de fondo redondo de 50 ml (Etapa 1). La solución se introdujo en un baño ultrasónico Fisher Scientific F530 durante 10 min (Etapa 2). Luego, se colocó en una manta de calentamiento Faithful 99-III-B, desde la temperatura ambiente hasta llegar gradualmente a $280^\circ C$ (Etapa 3) la solución adquirió un color amarillento y las partículas en el recipiente cambiando a color negro (Etapa 4). Después de 2,5 h de reacción, la mezcla final se deja enfriar a temperatura ambiente. Luego, los nanocristales de $Zn_xMn_{1-x}Fe_2O_4$ ($x = 0.2, 0.4, 0.6, 0.8$ y 1.0) se separarán mediante precipitación magnética, colocando la solución en un vaso de precipitado y agregando acetato de etilo y etanol (4: 1) (Etapa 5) y realizando lavados varias veces con la misma mezcla hasta que en la muestra solo queden partículas negras sin residuos del TREG. Finalmente, se dispersarán en etanol (25 ml) y se reposara 12 horas (Etapa 6). Por último, para tener las nanopartículas de $Zn_xMn_{1-x}Fe_2O_4$ ($x = 0.2, 0.4, 0.6, 0.8$ y 1.0) secas se colocó en una mufla a 79° para que ebullo el etanol (Etapa 7).

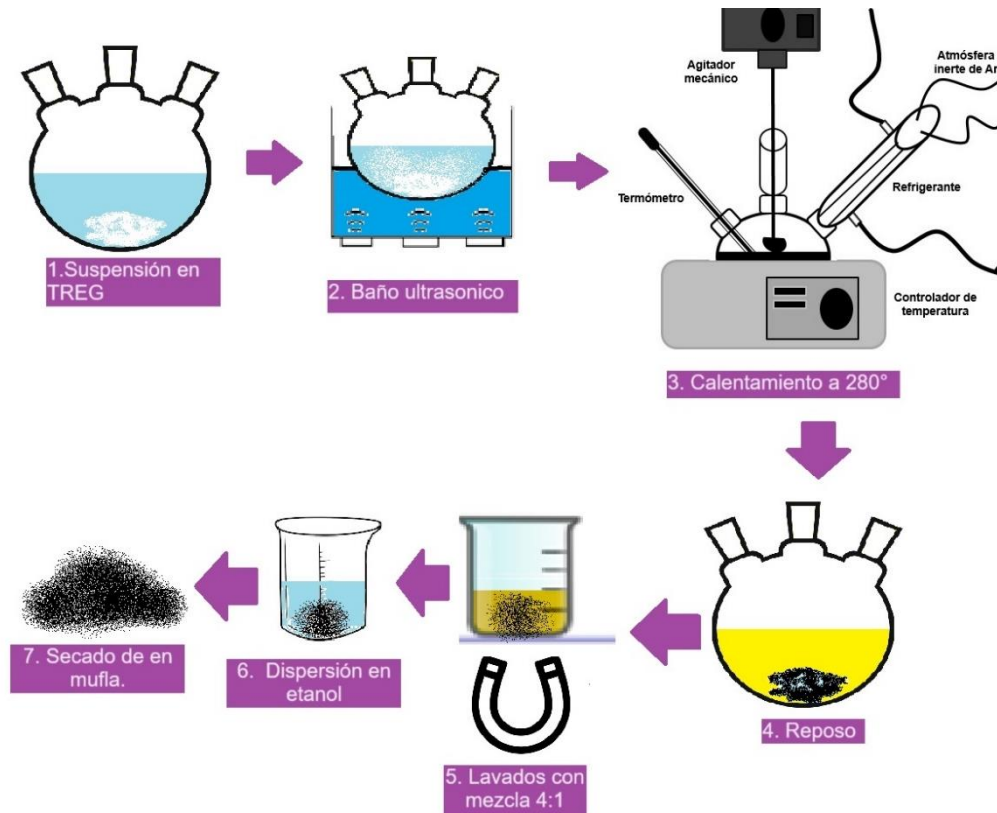


Figura 19. Síntesis de la espinela $Zn_xMn_{1-x}Fe_2O_4$ ($x = 0.2, 0.4, 0.6, 0.8$ y 1.0) por el método solvotermal.

3.2. Síntesis de óxido de grafeno reducido

El óxido de grafito fue preparado por primera vez por Brodie en 1859. Al formar este derivado de grafito, se hizo reaccionar con un oxidante fuerte como el clorato de potasio en un medio ácido (ácido sulfúrico, ácido nítrico). Hummers y Offeman hicieron otras modificaciones a este método en 1957 y redujeron el tiempo de adquisición al realizar experimentos de forma segura. Después del proceso de oxidación, se obtiene un material que tiene una estructura estratificada similar al grafito; sin embargo, la superficie base que constituye la estructura es una lámina de óxido de grafeno ampliamente decorada con grupos funcionales ricos en oxígeno. La presencia de grupos funcionales hace que las láminas sean altamente hidrófilas y hace que la interacción de Van Der Waals entre las láminas se debilite, permitiendo así la introducción de moléculas de agua en la capa intermedia.

Al aumentar el espacio entre las hojas y su hidrofiliidad, el óxido de grafeno se puede desprender fácilmente en agua y varios disolventes orgánicos polares aplicando energía externa (como vibración ultrasónica). La dispersión coloidal así obtenida está compuesta por simples escamas de óxido de grafeno, estas escamas de óxido de grafeno son ionizadas por los grupos hidroxilo y carboxilo ubicados en el plano y en sus extremos, y las cargas negativas obtenidas de la dispersión son sometidas a repulsión electrostática y por este medio obteniendo una estabilización.

La reducción de óxido de grafeno se realizó mediante el método Hummers. Se prepara una mezcla de polvo de grafito y nitrato de sodio (etapa 1), se le agrega ácido sulfúrico concentrado, mientras se mantiene la solución en un baño de hielo, y se agrega poco a poco permanganato de potasio (etapa 2). La solución se retira del hielo y se agita (etapa 3). Esta agitación producirá una pasta espesa. Después se pondrá a baño maría en un agitador magnético de placa cerámica caliente SP131635Q y sobre este colocando un vaso de precipitado dentro de otro (etapa 4). Se agrega agua desionizada a la pasta y se vuelve a agitar magnéticamente para formar una suspensión con un tono amarillo (etapa 5). A continuación, lavar con ácido sulfúrico y peróxido de hidrógeno 4 o 5 veces, y luego lavar con agua destilada hasta alcanzar un pH neutro (etapa 6). La mezcla obtenida (óxido de grafeno) se homogeneiza mediante un baño ultrasónico Fisher Scientific F530 (etapa 7), se agrega ácido ascórbico y la mezcla se mantiene en agitación en un agitador magnético de placa cerámica caliente SP131635Q bajo calentamiento hasta que decrece el ácido sulfúrico y el peróxido de hidrogeno, lo que vendrá indicado por el color, cambiando de marrón a negro (etapa final).

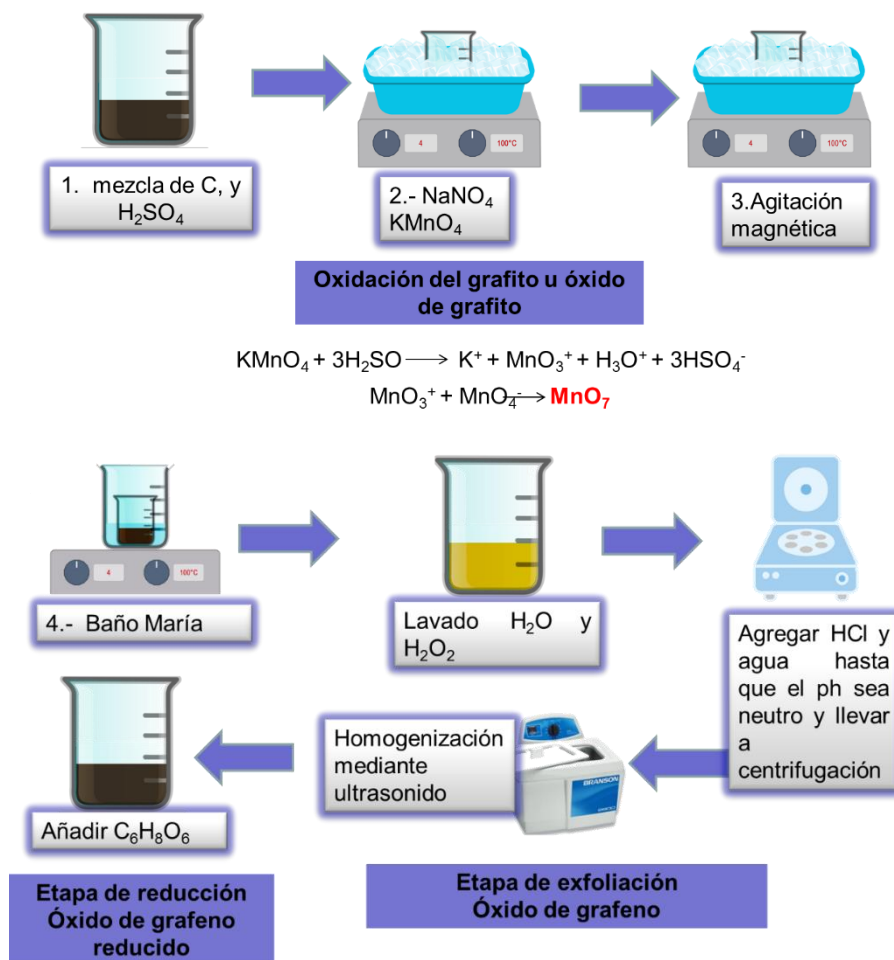


Figura 20. Proceso de síntesis para obtención del Óxido de Grafeno Reducido

3.3. Síntesis de compósitos OGr/ $Zn_xMn_{1-x}Fe_2O_4$ /OGr ($x= 0.2, 0.4, 0.6, 0.8$ y 1.0)

Después de sintetizar las ferritas $Zn_xMn_{1-x}Fe_2O_4$ con diferentes estequiometrias y el óxido de grafeno reducido, se procedió a dispersar cada muestra en agua y someterlas a un equipo Ultrasonic processor Vibra- Cell™ VCX 750. Una vez que las partículas estuvieron dispersas de manera adecuada, se realizaron mezclas en un vaso de precipitado, combinando cada ferrita sintetizada con el óxido de grafeno reducido. Se aplicó nuevamente ultrasonido para lograr una homogeneización completa. Finalmente, se llevó a cabo un proceso de secado para obtener polvos de los compósitos resultantes. Durante la etapa de ultrasonido, se utilizó el sonicador al 55% de su potencia, aplicándolo durante un período de 60 minutos. Se llevaron a cabo las dispersiones por separado para las nanopartículas y el óxido de grafeno reducido, seguido de la síntesis de los

compósitos, en la cual se mantuvo una proporción de 9:1 entre la ferrita y el óxido de grafeno reducido, respectivamente.

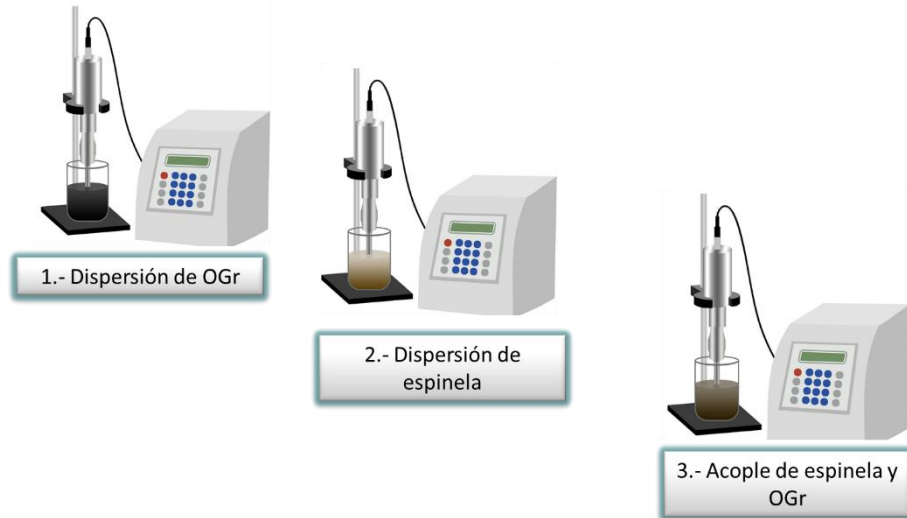


Figura 21. Proceso de síntesis por método sonoquímico para obtención de compósitos

3.4. Caracterización de compuestos

Las técnicas de caracterización son un proceso científico fundamental que ha demostrado ser útil para proporcionar información (composición, estructura, topografía, morfología, propiedades en general, etc.) de sustancias y/o materiales a partir de la interacción de una señal (eléctrica, luminosa, térmica, etc.) con una cantidad del material. Por lo tanto, toda caracterización de un material supone una agresión al mismo, es decir, una perturbación del material. El estudio de la respuesta del material a dicha perturbación nos permite obtener la información. En este apartado se presentan las técnicas de caracterización y los principios básicos de estas, explicando brevemente el principio de funcionamiento y la información que se puede obtener de cada una de ellas respecto a el compuesto planteado en este proyecto.

3.4.1. Difracción de Rayos X (DRX)

La difracción de rayos X nos permite la identificación de fases cristalinas en una muestra. Los métodos de difracción de rayos X han constituido y constituyen la herramienta más poderosa que se dispone para el estudio de la estructura íntima de la materia cristalina, esto la posiciona como una de las más relevantes para conocer a fondo la espinela $Zn_xMn_{1-x}Fe_2O_4$ y el Óxido de Grafeno Reducido, Se usó un difractómetro de rayos-X Brucker D2 Phaser con longitud de onda (Cu 1.5418 Å), la intensidad fue medida en el intervalo 2θ de 5° a 90° con un tamaño de paso de 0.05° cada 0.5 s. ubicado en el Laboratorio de Materiales II, FCQ.

3.4.2. Espectroscopia ultravioleta-visible (UV-Vis)

Se empleó la técnica de UV-Vis para llevar a cabo la caracterización del óxido de grafeno reducido (OGr). Se utilizó la medición de la absorbancia en la longitud de onda de máxima adsorción del espécimen. Para realizar estas mediciones, se utilizó un Espectrofotómetro UV-Vis de la marca Shimadzu, modelo UV-18000, que se encuentra en el Laboratorio de Materiales I de la FCQ.

3.4.3. Microscopio electrónico de barrido (SEM)

Con el propósito de examinar tanto el tamaño de las nanopartículas como la estructura de las espinelas $Zn_xMn_{1-x}Fe_2O_4$, Óxido de Grafeno reducido y los compósitos, se empleó un microscopio electrónico de barrido modelo JEOL JSM6701F, el cual se encuentra en las instalaciones del Laboratorio de Caracterización de Materiales e Imagen Molecular Avanzada (LACMIMAV) de la Facultad de Ciencias Químicas (FCQ).

3.4.3.1. Espectroscopía de Energía Dispersiva (EDS)

El Detector de Energía Dispersiva EDS, permitió coleccionar Rayos X generados por las muestras y realizar diversos análisis de composición química e imágenes de distribución de elementos presentes. Este instrumento de medición incorporado al microscopio electrónico de barrido modelo JEOL JSM6701F.

3.4.4. Espectrofotómetro infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR)

FTIR es una de las herramientas más usadas en los laboratorios, su principal característica reside principalmente en que es una prueba donde el instrumento es la base de toda la prueba (no se requiere de una preparación de la muestra o química húmeda), se ejecuta rápidamente y es capaz de detectar simultáneamente varios parámetros. El principio básico detrás de la espectrometría molecular es que las moléculas absorben energía de la luz en longitudes de ondas específicas, conocidas como sus frecuencias de resonancia (vibración). Esto para poder detectar impurezas que se pudieran encontrar en los compuestos sintetizados y de igual manera identificar los grupos funcionales que estos contengan, se usó un espectrofotómetro de la marca Perkin Elmer Pragon1000PC ubicado en el Laboratorio de Materiales I, FCQ.

3.4.5. Espectrofotómetro de reflectancia difusa

El espectrofotómetro de reflectancia difusa funciona emitiendo luz incidente sobre la muestra y luego registrando la cantidad de luz dispersada en múltiples direcciones. Por lo general, se emplean geometrías específicas, como la configuración $0^\circ/45^\circ$, en la cual la luz incidente incide en la muestra a un ángulo

de 0 grados en relación con la normal de la superficie, mientras que el detector recolecta la luz reflejada a un ángulo de 45 grados con respecto a la normal. Esta disposición se utiliza de manera frecuente en aplicaciones que involucran reflectancia difusa principalmente la investigación en ciencias de los materiales y la óptica para comprender cómo interactúan la luz y las superficies.

4. Resultados y Discusiones

La síntesis de las ferritas fue de manera exitosa con el método solvotermal, donde los precursores utilizados fueron acetilacetatos, en comparación con el marco teórico estas utilizan temperaturas menores, y así como se describió en el capítulo anterior, para llegar a la obtención de la estructura espinela de cada una de las ferritas, se realizó un diseño de experimentos, en el que se realizó experimentación moviendo distintos parámetros, como tiempo, relación estequiométrica, temperatura.

4.1. Caracterización estructural y morfológica de ferritas $Zn_xMn_{1-x}Fe_2O_4$ ($x = 0.2, 0.4, 0.6, 0.8$ y 1.0)

Para una mejor comprensión de los resultados se tiene la siguiente tabla la cual cuenta con las etiquetas de las muestras para una mejor comprensión de estas.

Etiqueta	Formula
ZFeVI	$ZnFe_2O_4$
Z8M2VI	$Mn_{0.2}Zn_{0.8}Fe_2O_4$
Z6M4VI	$Mn_{0.4}Zn_{0.6}Fe_2O_4$
Z4M6VI	$Mn_{0.6}Zn_{0.4}Fe_2O_4$
Z2M8VI	$Mn_{0.8}Zn_{.2}Fe_2O_4$
MFeVI	$MnFe_2O_4$

Tabla 1. Etiquetas de las diferentes sustituciones realizadas de la ferrita $Zn_xMn_xFe_2O_4$.

En primera estancia, se llevaron a cabo un par de experimentos empleando las ferritas de Zinc y Manganese como materiales de estudio. Estos experimentos se llevaron a cabo utilizando acetilacetatos como precursores de ambos metales. Como primeras pruebas, se mantuvo sin alteraciones la metodología propuesta. Se puede observar gracias a la ficha 01-080-6581 que los picos más intensos corresponden a una estructura tipo cúbica centrada en las caras (FCC) con valor de 29° , 35° , 56° y 61° característicos de la estructura ferrita (Figura 22). Así mismo con la ferrita de manganese se logra observar estos picos característicos de esta y concuerda con la ficha 01-080-6581, ambas presentando los picos característicos (Figura 23).

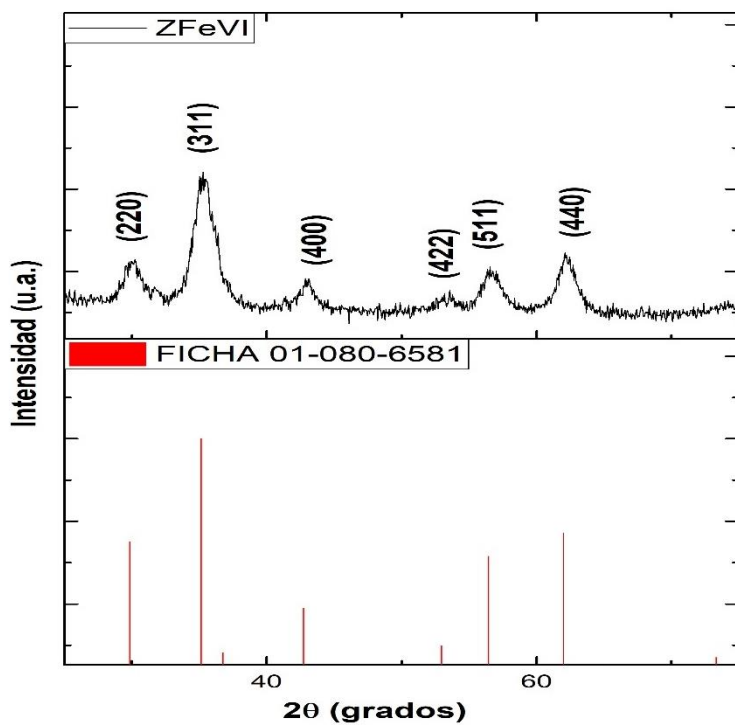


Figura 22. DRX de la ferrita ZnFe₂O₄ obtenida por el método solvotermal.

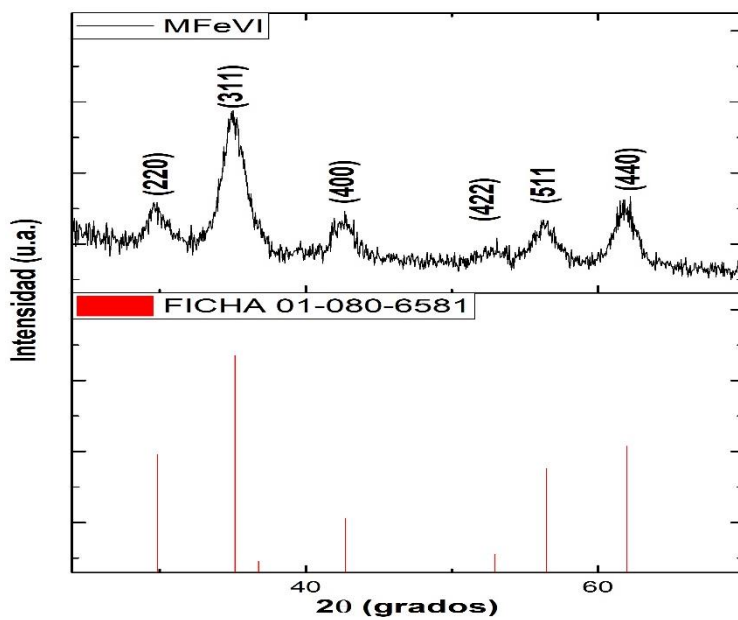


Figura 23. DRX de la ferrita MnFe₂O₄ obtenida por el método solvotermal.

Con los datos obtenidos se corrobora las señales de difracción de la ferrita de manganeso y de zinc. Se aprecia la fase cristalina pura, dado que la altura del pico representativo de las ferritas se encuentra presente en ambas muestras alrededor de los 35°.

Se hicieron cálculos con respecto al tamaño de cristalito por medio de la ecuación de Scherrer:

$$T = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta}$$

Ecuación 7. Ecuación de Scherrer.

Donde:

T: es el tamaño medio de los dominios ordenados (cristalinos), que puede ser menor o igual al tamaño de grano, que puede ser menor o igual al tamaño de partícula

K: es el factor de forma adimensional, con un valor cercano a la unidad. Este por lo regular tiene un valor típico aproximado de 0.9

λ : es la longitud de onda de los rayos X

β : es la anchura de la línea a media altura máxima (con sus siglas en ingles FWHM)

θ : Es el ángulo de Bragg

Aplicando esta ecuación de Scherrer en la ferrita de zinc obtenida por el método solvotermal nos da un cálculo promedio de cristalito de 4 a 7 nm, así mismo en la ferrita de manganeso usando el mismo calculo nos da un promedio de cristalito de 4 a 6.8nm con esto dando lugar a que gracias al tamaño que tienen estos cristalitos se podría esperar que la coercitividad sea mayor y por lo tanto con esto que tienen resistencia a desmagnetizarse y que cuentan con tamaño de cristalito más pequeño obtenido por otros métodos. Con estos resultados se da lugar a las demás síntesis con sus respectivas sustituciones de zinc en la ferrita de manganeso.

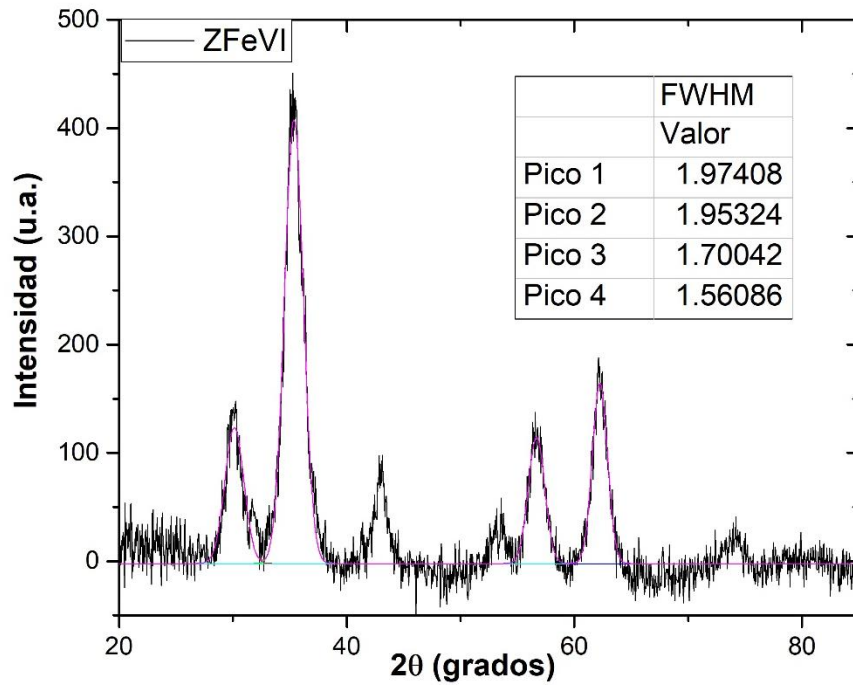


Figura 24. Cálculo del tamaño de cristalito promedio de la ferrita $ZnFe_2O_4$ por medio de la ecuación Scherrer.

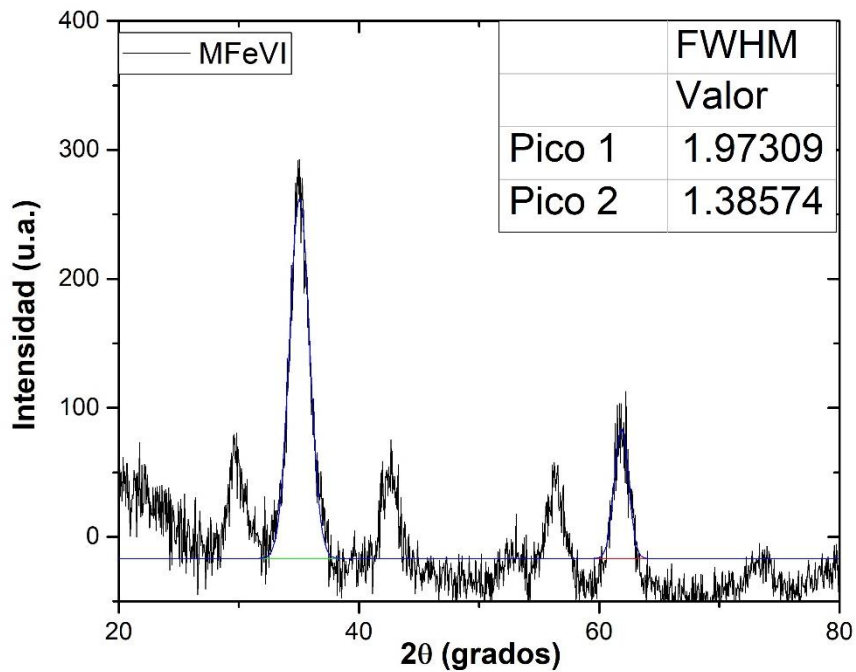


Figura 25. Cálculo del tamaño de cristalito promedio de la ferrita $MnFe_2O_4$ por medio de la ecuación Scherrer.

Al obtener los resultados de las dos primeras muestras de ferritas se continuo con las sustituciones de 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, por medio de la síntesis solvotermal sin realizar cambios ya que la obtención de la ferrita de zinc y la ferrita de manganeso fueron satisfactorias.

Los resultados, que se pueden observar en la figura 26, indican que el material cristaliza en una estructura tipo espinela y no presenta fases secundarias. En este estudio, se llevó a cabo una comparación con la ficha 01-080-6581 de la base de datos, que corresponde a una ferrita $Mn_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O_4$. Se observó un ligero desplazamiento y cambios de intensidad en 62° (2θ) en comparación con la ficha original, el cual se debe a la sustitución. Estos difractogramas exhiben picos de difracción anchos debido al tamaño nanométrico de las partículas. El tamaño promedio de cristalito se estimó utilizando la fórmula Scherrer a partir del ancho del pico más intenso, que se observa a 35.5° (2θ), y se calculó en 6.8nm

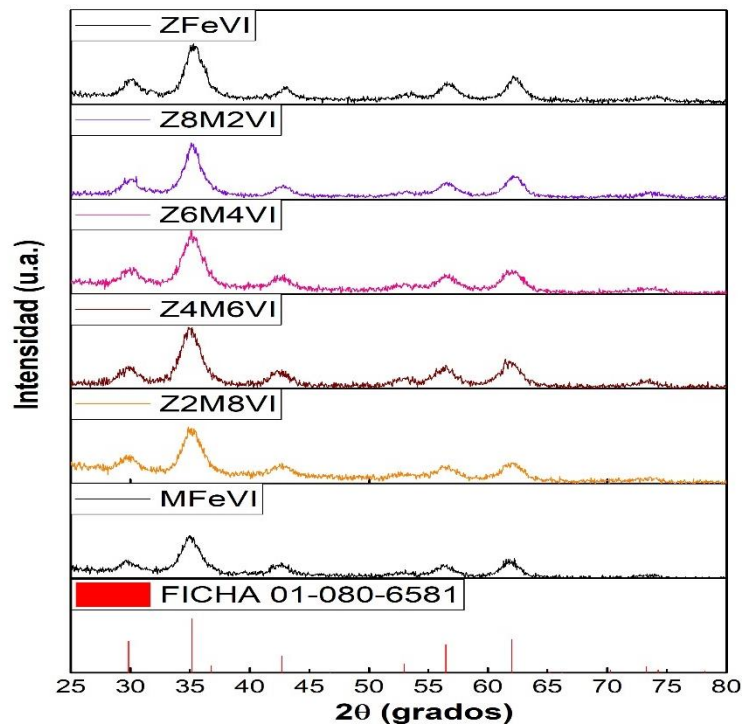


Figura 26, Difractogramas de DRX de las ferritas $Zn_xMn_{1-x}Fe_2O_4$ ($x = 0.2, 0.4, 0.6, 0.8$ y 1.0) obtenidas por el método solvotermal en comparación con la ficha 01-080-6581

De igual manera, se obtuvieron los espectros de FTIR. Como se muestra en la Figura 27, en comparación con un FTIR de Manahar [75] donde sintetiza una ferrita de $ZnFe_2O_4$ por el método solvotermal se tiene que dos bandas a 2848cm^{-1} y 2918cm^{-1} se formaron a partir de los modos de estiramiento asimétrico y simétrico de un grupo orgánico de metileno en la superficie de las nanopartículas. El pico de 1712cm^{-1} corresponde al modo de estiramiento C-O. El pico de 1593cm^{-1} puede surgir del modo de estiramiento simétrico de C-H. La banda a 1365cm^{-1} corresponde al modo de estiramiento de C-H y el pico a 1213cm^{-1} puede provenir del modo de estiramiento de C-N, respectivamente. Las bandas de transmisión a 559 y 696cm^{-1} surgen de las vibraciones de la red del ión de óxido contra cationes metálicos relativamente pesados. El enlace Fe-O coordinado tetraédricamente muestra la banda a 559cm^{-1} , mientras que el enlace Fe-O coordinado octaédricamente muestra la banda vibratoria a unos 400cm^{-1} mostrado en la Figura 27. La ferrita se observa generalmente en el rango de 600cm^{-1} - 550cm^{-1} , correspondiente a los metales, la vibración de tracción natural en la parte tetraédrica y la banda más baja generalmente se observa en el rango de 450cm^{-1} - 385cm^{-1} , que se designa como la tracción octaédrica de metal.

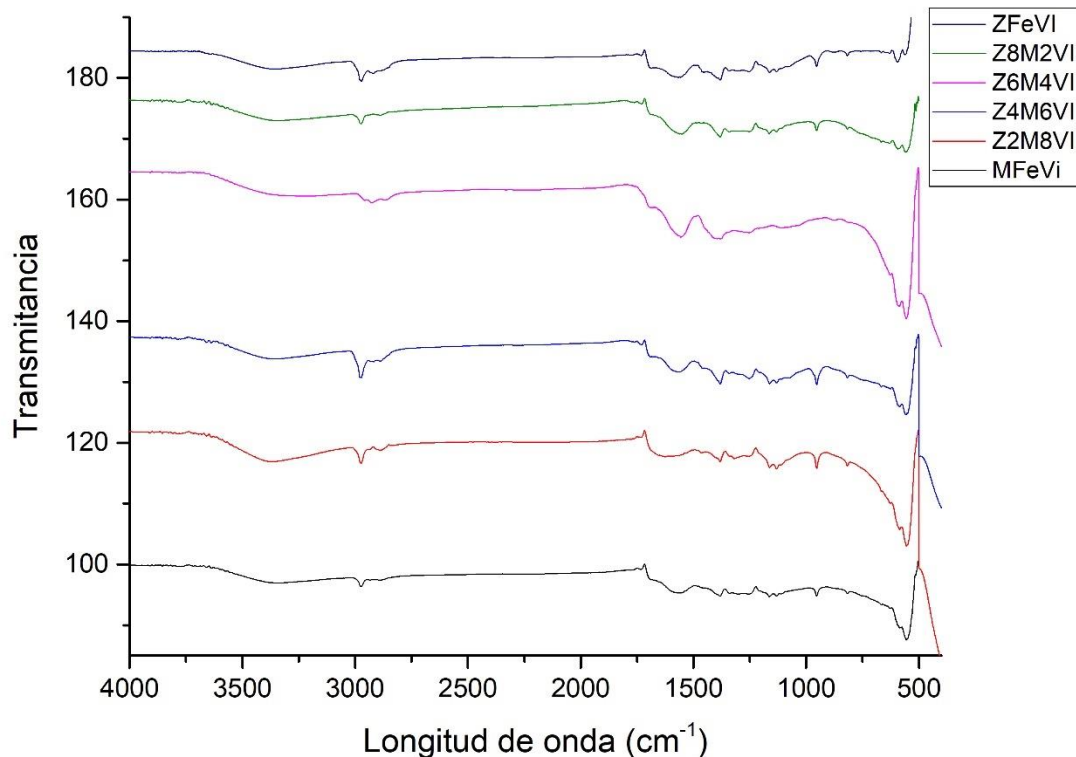


Figura 27. Espectros de FTIR medio y lejano de la ferrita $Zn_xMn_{1-x}Fe_2O_4$ ($x = 0.2, 0.4, 0.6, 0.8$ y 1.0)

Así mismo se obtuvieron UV-Vis de cada una de las muestras de la ferrita para medir el valor de energía de la banda prohibida (E_g) utilizando la ecuación de Kubelka-Munk (Figura 28) que se expresa de la siguiente manera:

$$\frac{K}{S} = \frac{(1-R)^2}{2R} \quad \text{Ecuación 8}$$

Donde:

K: es la constante de absorción de Kubelka-Munk.

S: es la constante de dispersión de Kubelka-Munk.

R es la reflectancia de la muestra obtenida por UV-Vis

Los cálculos obtenidos por medio de esta ecuación nos muestran diferentes valores de E_g representados en la siguiente tabla:

Formula	E_g (eV)
$ZnFe_2O_4$	1.78 eV
$Mn_{0.2}Zn_{0.8}Fe_2O_4$	1.37 eV
$Mn_{0.4}Zn_{0.6}Fe_2O_4$	1.55 eV
$Mn_{0.6}Zn_{0.4}Fe_2O_4$	1.21 eV
$Mn_{0.8}Zn_{0.2}Fe_2O_4$	1.85 eV
$MnFe_2O_4$	1.17 eV

Tabla 2. Energía de la banda prohibida (E_g) de la ferrita $Zn_xMn_{1-x}Fe_2O_4$ ($x = 0.2, 0.4, 0.6, 0.8$ y 1.0)

Con estos cálculos se da por entendido que las ferritas $Zn_xMn_{1-x}Fe_2O_4$ ($x = 0.2, 0.4, 0.6, 0.8$ y 1.0) presentan una energía de la banda prohibida suficiente para ser utilizado como semiconductor el cual puede ir de 0.1 eV a 2 eV

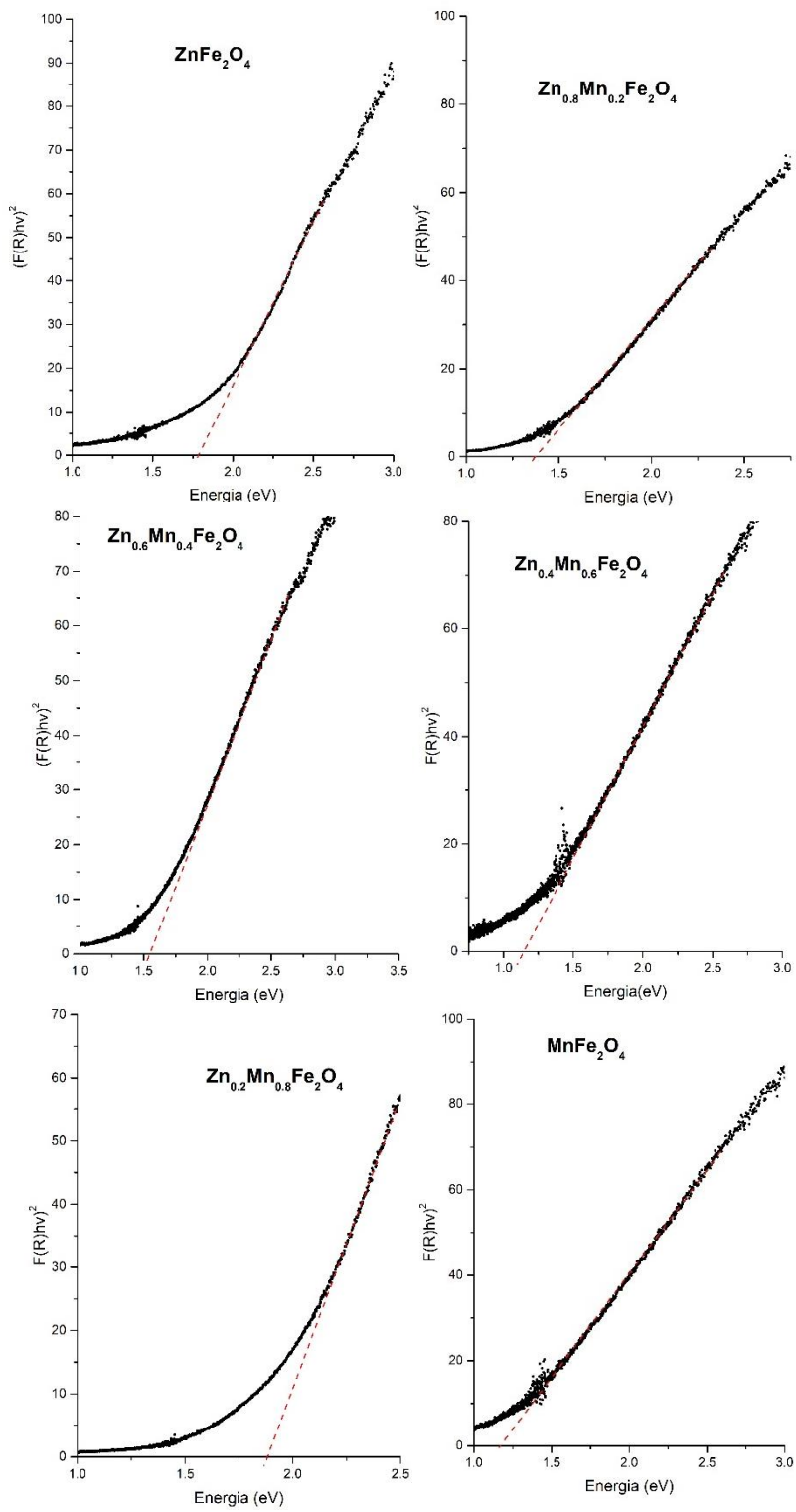


Figura 28. Imagenes de Reflectancia Difusa UV-Vis de las ferritas $Zn_xMn_{1-x}Fe_2O_4$ ($x = 0.2, 0.4, 0.6, 0.8$ y 1.0) obtenidas por el cálculo de Kubelka-Munk.

Las imágenes obtenidas mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) revelan la presencia de un conglomerado de nanopartículas (Figura 29), cabe señalar que en este trabajo se presenta solamente la ferrita, dado que las demás muestras exhiben similitudes. La razón principal detrás de esto se debe a las propiedades magnéticas de estas nanopartículas, así como también influyó el método utilizado para su obtención. A través de estas micrografías, se midió las dimensiones de las partículas que componen dicho conglomerado, resultando en un tamaño promedio de partícula de 47.6 nanómetros. Cabe destacar que las partículas más grandes presentaron dimensiones alrededor de los 92 nanómetros, mientras que las más pequeñas se situaban en torno a los 29.1 nanómetros (Figura 30).

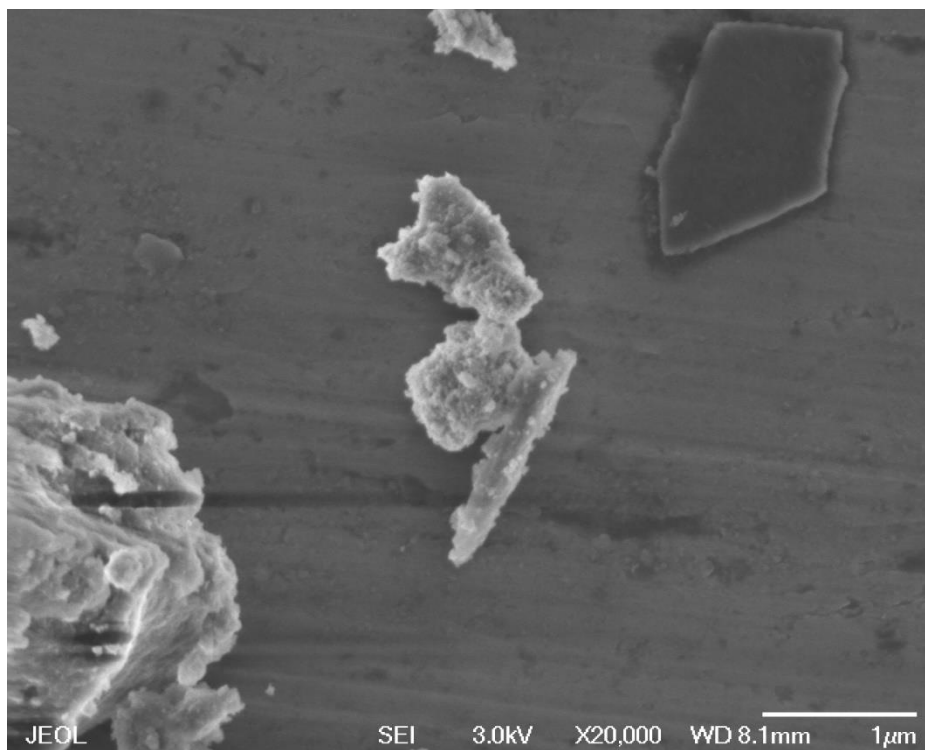


Figura 29. Imagen SEM de la ferrita $Zn_{0.8}Mn_{0.2}Fe_2O_4$ obtenidas por el método solvotermal

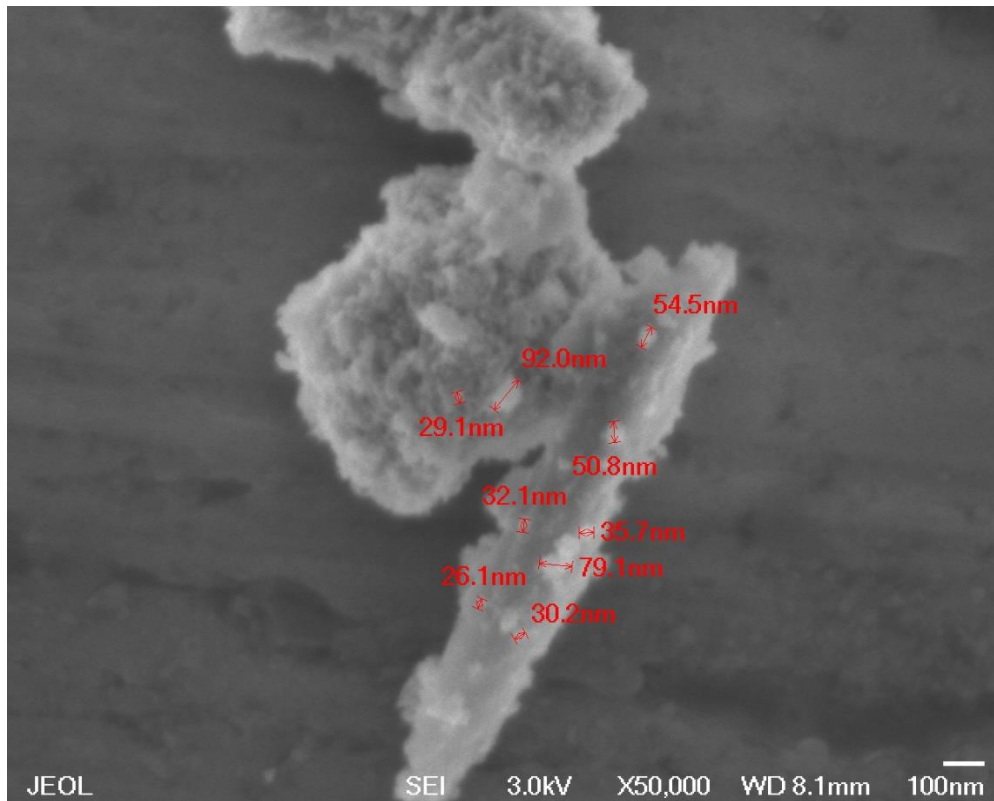


Figura 30. Medición del tamaño de nanopartículas de la ferrita $Zn_{0.8}Mn_{0.2}Fe_2O_4$ en una micrografía de SEM.

El análisis de energía dispersiva de rayos X (EDXS) (Figura 31) utiliza tres factores clave para identificar cada uno de los elementos que participan en el método. Estos factores incluyen el número atómico de cada elemento, la absorción de los rayos X emitidos por los elementos presentes en la muestra y la cantidad de fluorescencia de rayos X generada en los elementos de la muestra como resultado de la absorción de los rayos X emitidos. Estos resultados confirman la presencia de cada uno de los elementos que conforman la estequiometría propuesta. Así mismo en la Figura 32 se puede observar el mapeo elemental del zinc y el manganeso, observando en ellos que hay más concentración de zinc a comparación del manganeso y así corroborando que cumple con la estequiometría planteada de $Zn_{0.8}Mn_{0.2}Fe_2O_4$. En el EDSX se puede apreciar una señal de carbono esto puede ser por los acetilacetonatos de los metales de zinc y manganeso, ya que son compuestos orgánicos que contienen carbono en su estructura molecular. Cuando se utilizan como

precursores o reactivos en la síntesis, las condiciones de temperatura y presión durante la síntesis pueden influir en la incorporación de carbono. Si las condiciones son adecuadas para la reducción o la descomposición de los acetilacetonatos, el carbono puede liberarse y quedar atrapado en la ferrita. Así mismo se ve un pico muy grande de aluminio, este puede deberse a que el equipo, puede estar contaminado con aluminio o con residuos de muestras anteriores que contenían aluminio, ya que como se ve en la imagen de este, el elemento rodea a la ferrita obtenida

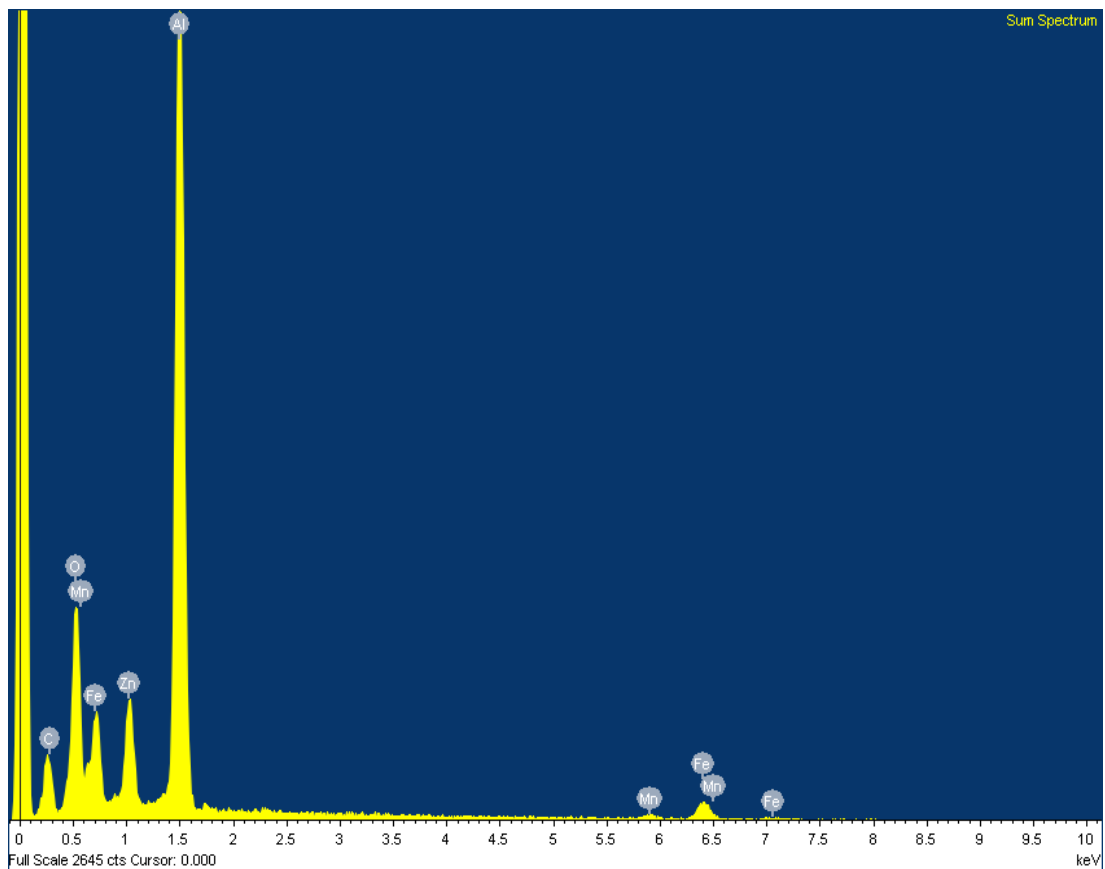


Figura 31. Análisis elemental de la ferrita Zn_{0.8}Mn_{0.2}Fe₂O₄ obtenida por el método de solvotermal.

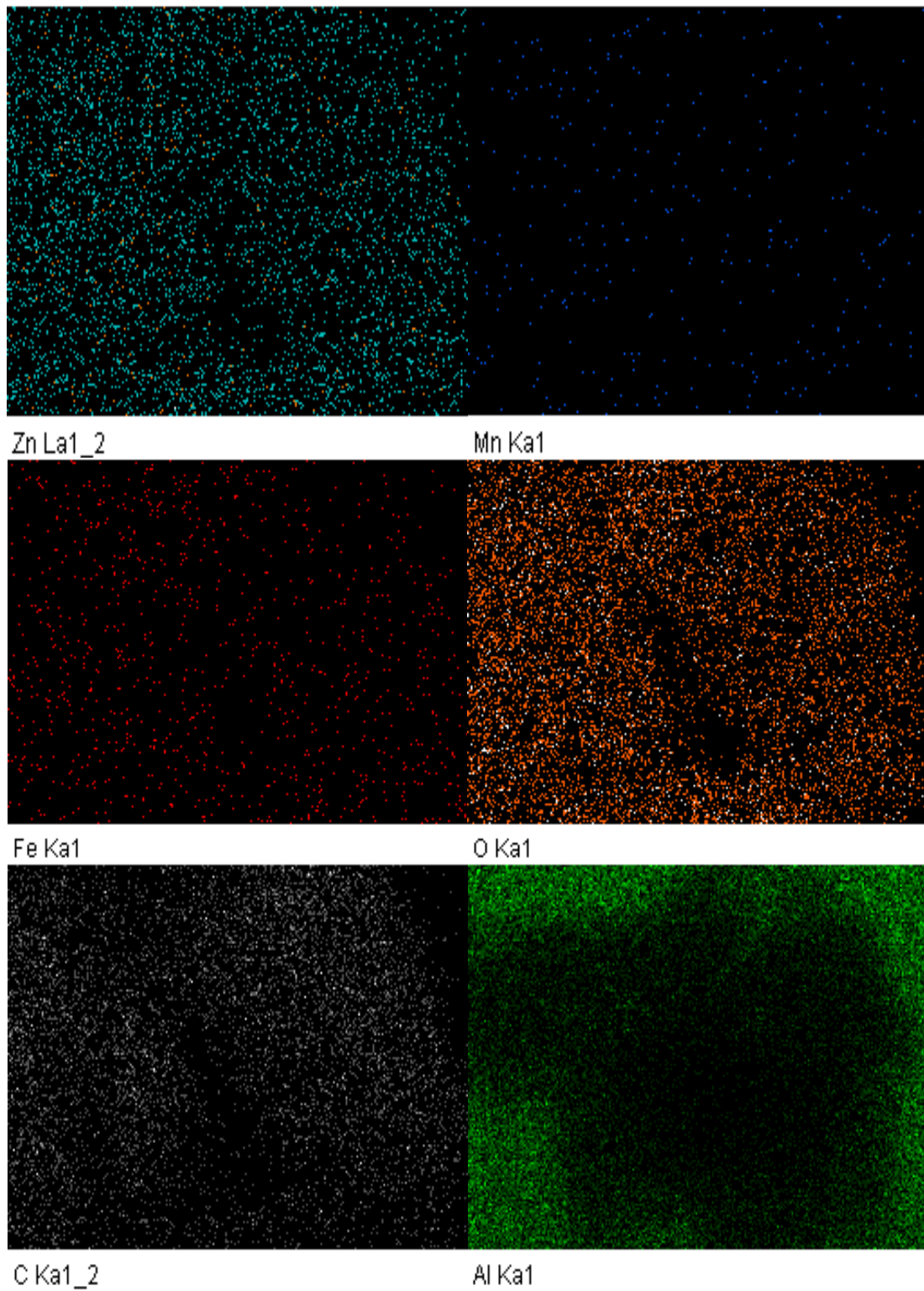


Figura 32. Mapeo Elemental la ferrita $Zn_{0.8}Mn_{0.2}Fe_2O_4$

4.2. Caracterización estructural y morfológica del Óxido de Grafeno Reducido

Para realizar el Óxido de grafeno se usó del método de Hummers con algunas adecuaciones propias a la síntesis, de acuerdo con los equipos con los que se contaba para la síntesis en el laboratorio de materiales I. Este consistió en varias etapas, donde se obtiene el óxido de grafito (OG), óxido de grafeno (OG) y óxido de grafeno reducido (OGr), de los cuales solo fueron analizados en OG y el OGr para mostrar las diferencias que existen entre uno y otro. A pesar de ser un método sumamente conocido, no se dan cantidades exactas de cada uno de los precursores utilizados, por tanto, se hicieron algunas pruebas para poder encontrar el OGr, donde se empezó por encontrar el OG, haciendo diferentes pruebas con distintas cantidades de oxidante (permanganato de potasio) y de reductor (ácido ascórbico).

Los resultados obtenidos a través de la difracción de rayos X de las muestras de óxido de grafeno reducido (OGr) se representan en la figura 33. En los patrones de reflexión relacionados con OGr se observan picos a 25.0° y 43.0° correspondientes a (002) y (100) planos de estructura, si aun estuviera como Óxido de grafeno (OG) presentaría un pico de difracción a 10.0° .

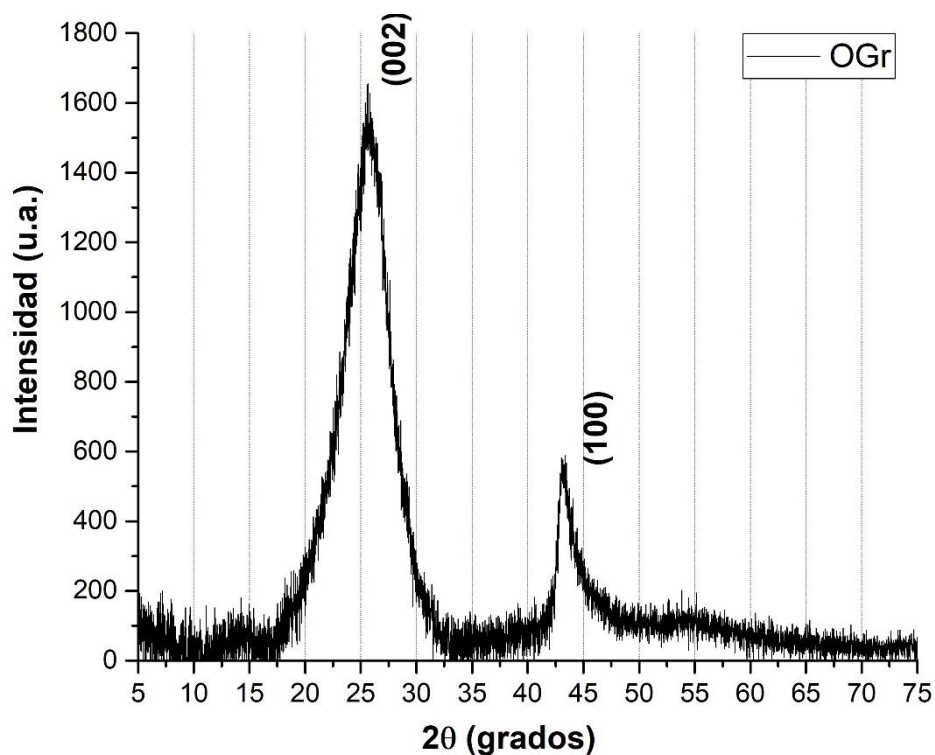


Figura 33. DRX del óxido de grafeno reducido obtenido experimentalmente.

En la figura 34, se presenta el espectro FTIR del óxido de grafeno reducido (OGr), el cual exhibe una banda ubicada alrededor de los 1.000 cm^{-1} se atribuyó a las vibraciones C–O de los dominios grafíticos. El grupo C–OH carboxilo exhibió su pico a 1.150 cm^{-1} . Los grupos carbonilo C=C y los grupos C=O provinieron del ácido carboxílico que se llega a formar y las señales que se observaron a $1,650\text{ cm}^{-1}$ y $1,750\text{ cm}^{-1}$, respectivamente. El pico a 3.350 cm^{-1} era de los grupos O-H debido al agua que queda en el óxido de grafeno. La eliminación completa del agua es imposible porque el óxido de grafeno absorbe el agua del aire. El análisis de estos grupos funcionales permitió concluir que el material de grafeno obtenido experimentalmente contiene los grupos oxigenados mencionados anteriormente.

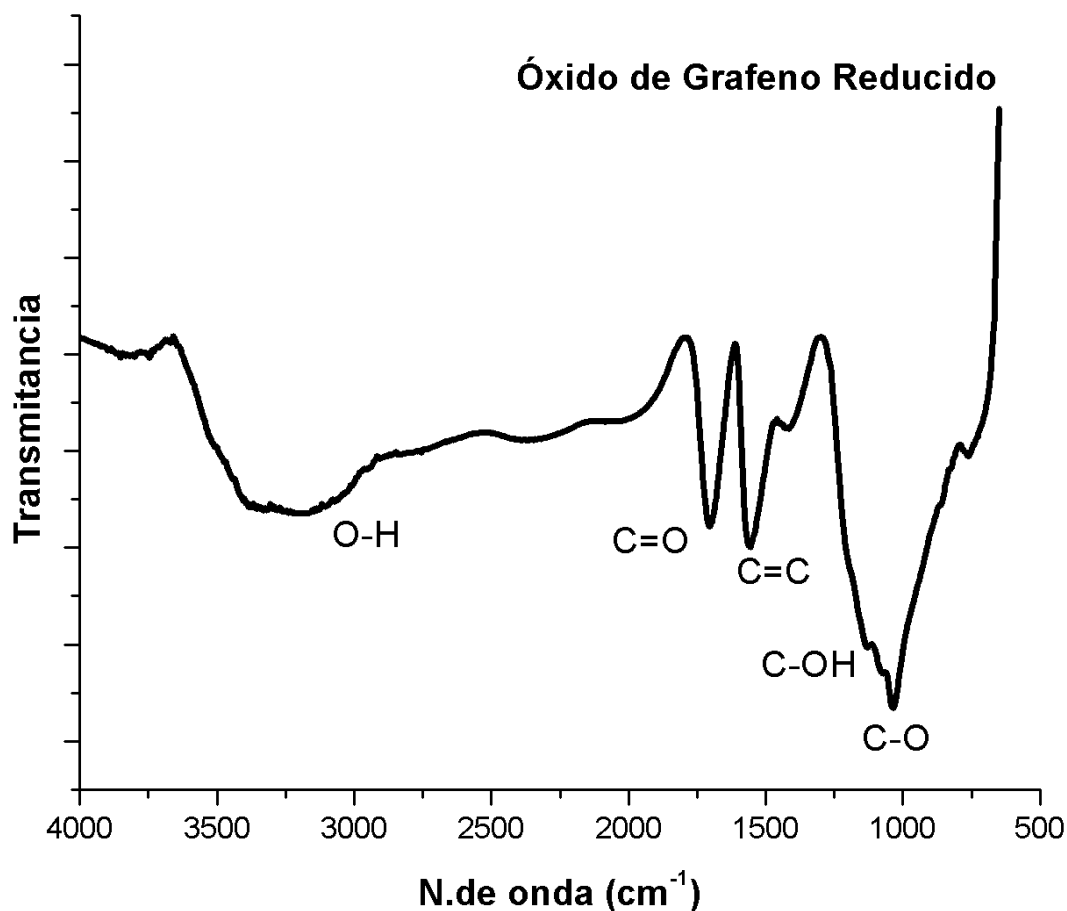


Figura 34. Espectro FTIR de óxido de grafeno reducido.

Así mismo como en la ferrita se obtuvieron UV-Vis del óxido de grafeno reducido para medir el valor de energía de la banda prohibida (E_g) aplicando la ecuación de Kubelka-Munk (Figura 35), el calculo de este nos dio 0.9eV lo cual nos indica que a pesar de haber sido reducido y haber recuperado algunas características conductoras, mantiene una brecha de banda relativamente amplia en comparación con 0 eV el grafeno puro.

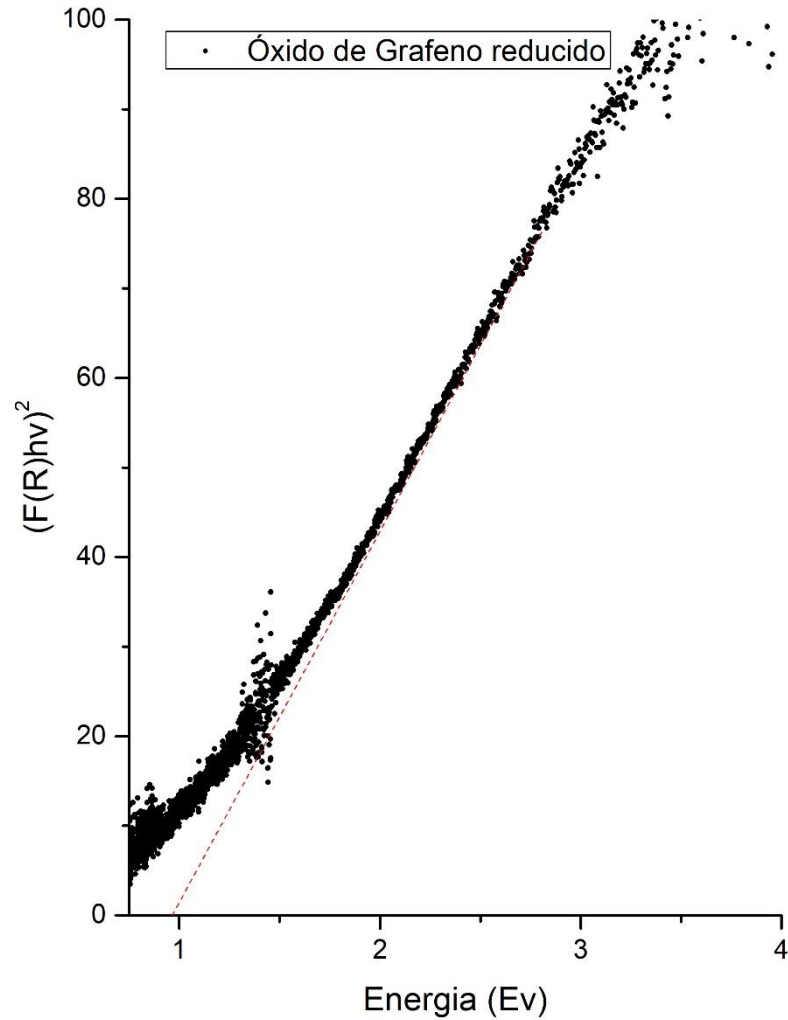


Figura 35. Imágenes de Reflectancia Difusa UV-Vis del óxido de grafeno reducido obtenido por el cálculo de Kubelka-Munk.

La figura 36 exhibe el espectro Raman adquirido de forma experimental del óxido de grafeno reducido (OGr, la banda D es causado por la estructura desordenada del grafeno. La presencia de desorden en los sistemas de carbono hibridizados con sp^2 da lugar a espectros Raman de resonancia. El modo G está a unos 1583 cm^{-1} , La banda G surge del estiramiento del enlace C-C en los materiales gráfiticos, y es común a todos los sistemas de carbono sp^2 . Si hay algunas impurezas o cargas superficiales distribuidas aleatoriamente en el grafito, el punto G puede dividirse en dos picos, el punto G (1583 cm^{-1}) y el punto D'-pico (1620 cm^{-1}). La razón principal es que los modos vibratorios localizados de las impurezas pueden interactuar con los modos fonónicos extendidos del grafeno, lo que da lugar a la división observada. Todos los tipos de materiales de carbono sp^2 exhiben un fuerte pico en el rango de $2500 - 2800\text{ cm}^{-1}$ en los espectros Raman.

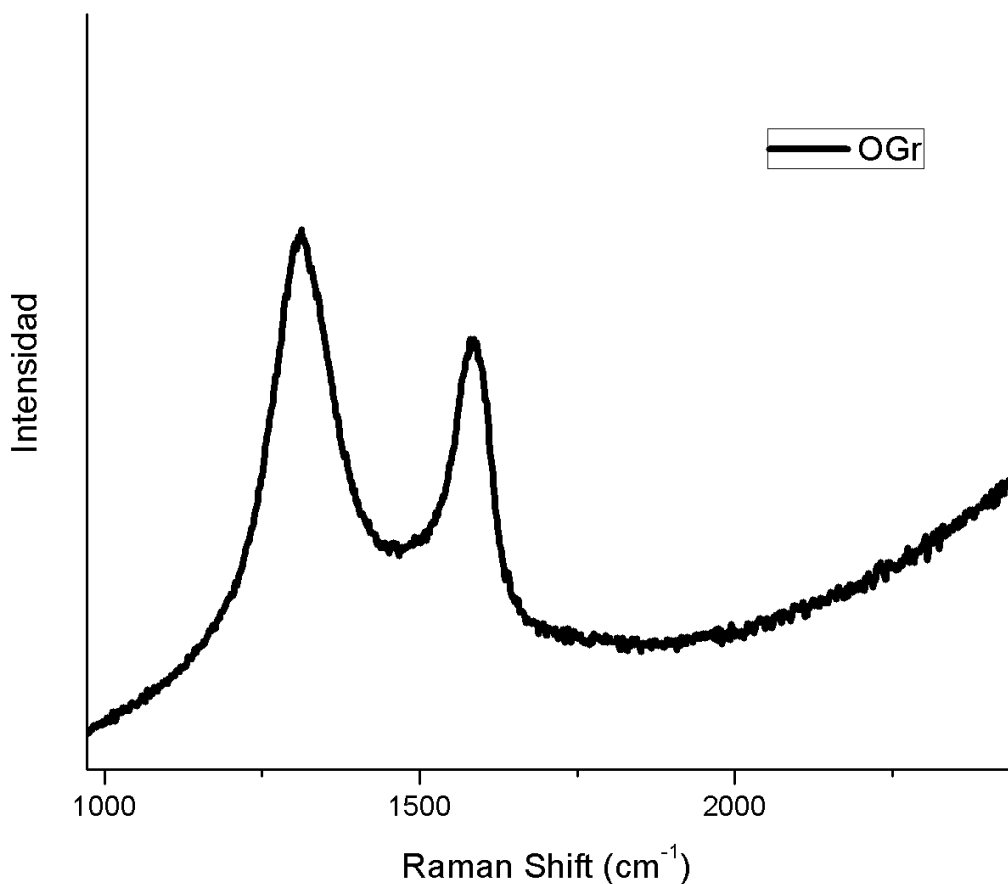


Figura 36. Espectro Raman del óxido de grafeno reducido.

Se tiene como resultado las imágenes obtenidas por el microscopio electrónico de barrido (SEM) del óxido de grafeno reducido en la figura 37 mostrando una superficie de las láminas obtenidas. Estas muestran una irregularidad de esto puede asociarse a la conformación de las capas de óxido de grafeno. Estas capas disponen en su estructura de hibridaciones sp^3 , junto a las hibridaciones sp^2 del grafeno convencional, que le confiere una estructura no planar. La imagen muestra desniveles en superficie asociados a los límites de las monocapas de óxidos de grafeno, o lo que es lo mismo da información de la disposición laminar en multicapas de la muestra. Esto también tiene relación con el método de preparación empleado.

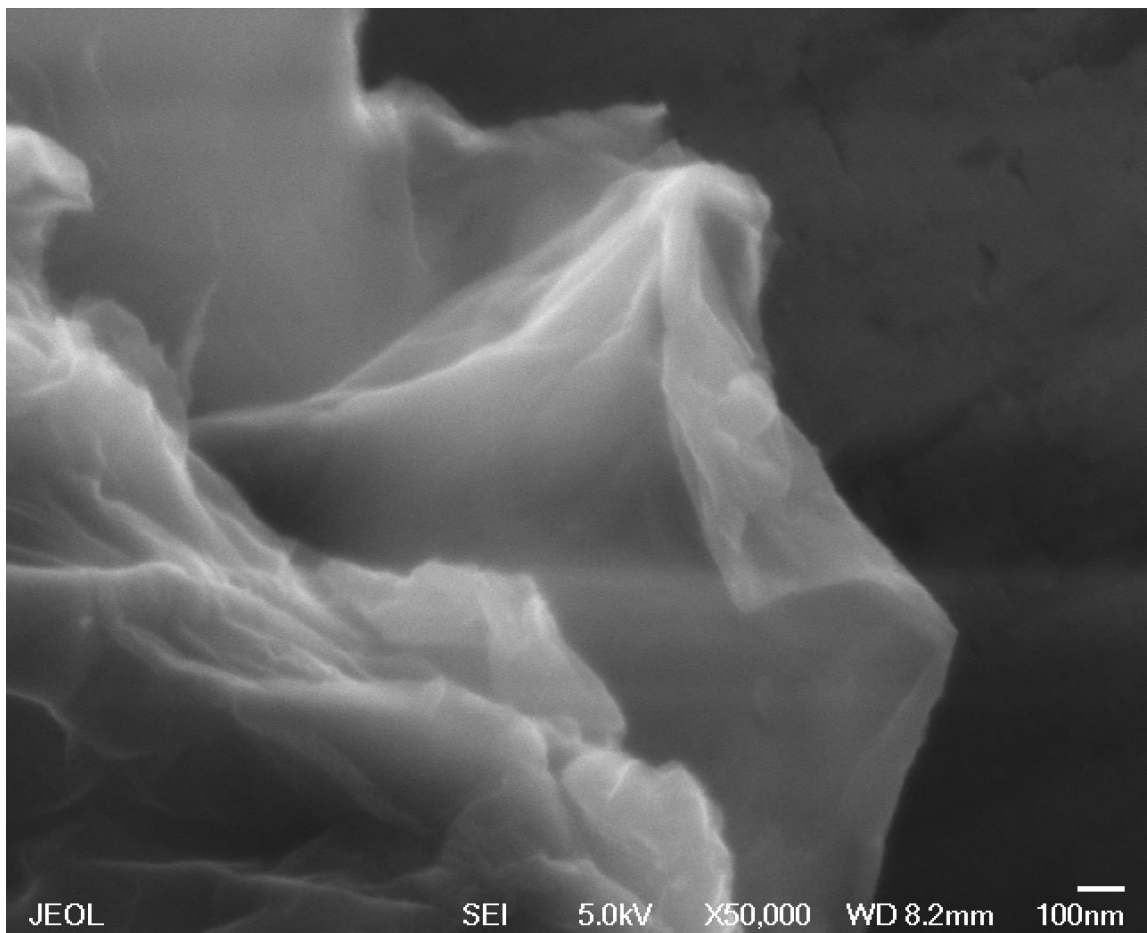


Figura 37. Imagen SEM del óxido de grafeno reducido.

4.3. Caracterización estructural del compuesto Óxido de Grafeno Reducido/ $Zn_xMn_{1-x}Fe_2O_4$ ($x = 0.2, 0.4, 0.6, 0.8$ y 1.0)

Una vez sintetizados el óxido de grafeno reducido por el método de Hummers y las ferritas por el método solvotermal para la formación de compósitos. Estos compósitos se sintetizaron con una relación estequiométrica de 8:2, donde 8 representa la cantidad de ferrita y 2 la cantidad de OGr. Esta proporción se seleccionó cuidadosamente, ya que un exceso de OGr habría reducido la magnetización proporcionada por las ferritas.

La Figura 38 muestra los DRX de la ferrita $Zn_xMn_{1-x}Fe_2O_4$ ($x = 0.2, 0.4, 0.6$ y 0.8) con óxido de grafeno reducido, en esta grafica se puede observar lis picos característicos de la ferrita, sin embargo a un ángulo de 37 y 40 grados presenta picos que no deberían estar presentes.

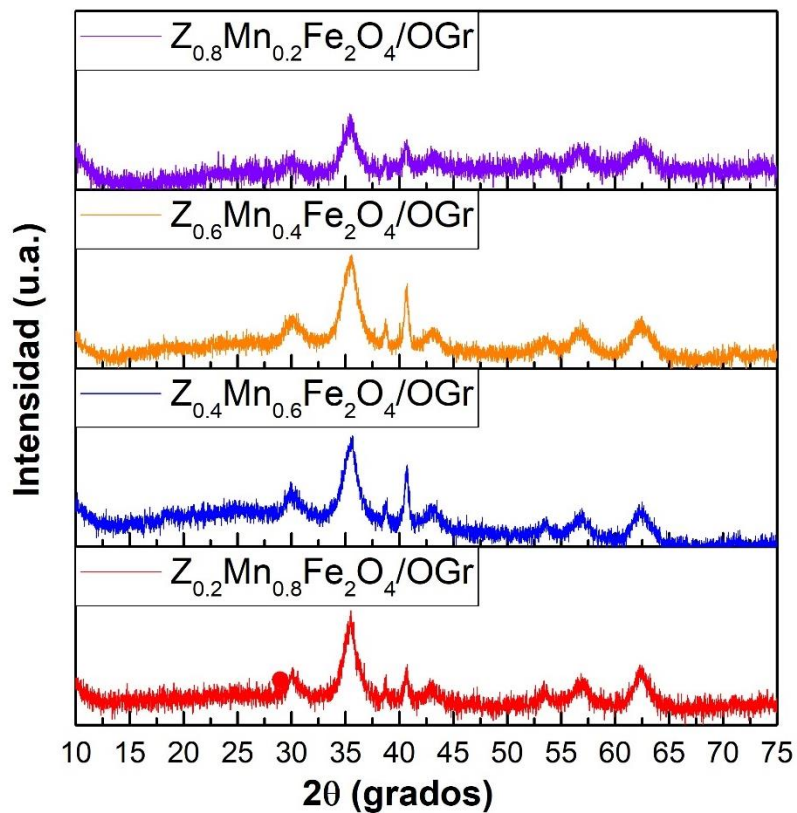


Figura 38. DRX de la ferrita $Zn_xMn_{1-x}Fe_2O_4$ ($x = 0.2, 0.4, 0.6$ y 0.8) de con óxido de grafeno reducido.

En vista de los resultados obtenidos se hizo un replanteamiento en el método de síntesis, de manera inmediata y en virtud del tiempo transcurrido durante la pandemia se realizó nuevamente el experimento con las mismas condiciones utilizando la ferrita $Zn_{0.6}Mn_{0.4}Fe_2O_4$, sin embargo, los resultados fueron los mismo, se aprecian los mismos picos como subproductos, se muestra en la Figura 39 los resultados obtenidos.

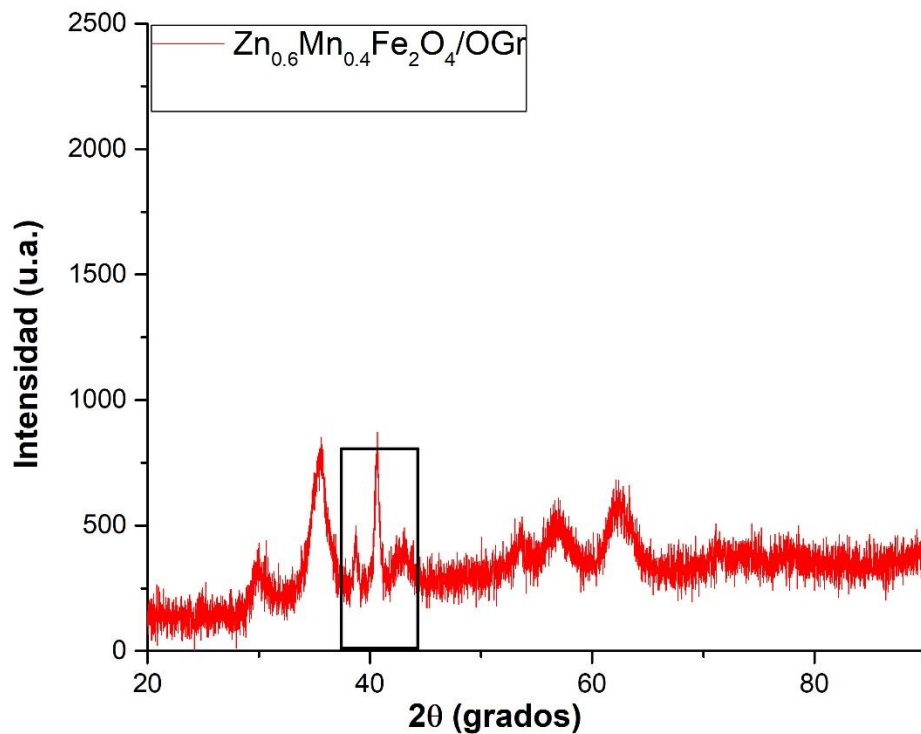


Figura 39. DRX de la ferrita $Zn_{0.6}Mn_{0.4}Fe_2O_4$ con óxido de grafeno reducido (OGr).

Como los resultados no fueron apropiados, se cambiaron las condiciones de síntesis, ahora se colocaron $Zn_{0.6}Mn_{0.4}Fe_2O_4/OGr$ juntos por, 1 hora en el sonotrodo, después se colocó a agitación en plancha durante 1 h a 60° C. la figura 40 se puede observar que las impurezas han disminuido después de esta modificación en la ruta de síntesis

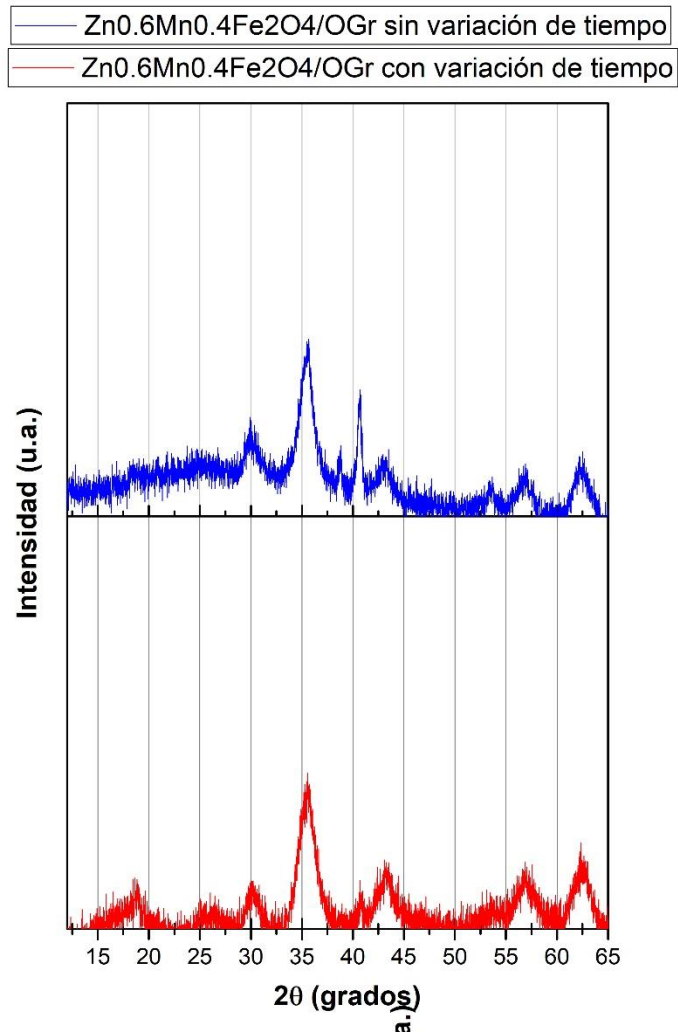


Figura 40. DRX de la ferrita $Zn_{0.6}Mn_{0.4}Fe_2O_4$ con óxido de grafeno reducido (OG_r) con y sin variación del tiempo.

Por lo que se cree que si es posible obtener los compósitos de las ferritas sintetizadas en esta investigación y el OGr, al parecer hay que encontrar las condiciones apropiadas de tiempo de reacción en el sonotrodo.

5. Conclusiones

- Se pueden sintetizar las nanopartículas con una estructura espinela con sustituciones $Zn_xMn_{1-x}Fe_2O_4$ ($x = 0.2, 0.4, 0.6, 0.8$ y 1.0) mediante el método de solvotermal.
- Se logro obtener partículas con un tamaño promedio de cristalito de 5 nm.
- Se obtuvieron aglomerados de partículas con un tamaño promedio de alrededor de 46.7 nanómetros esto observable en las imágenes de SEM.
- Se usaron las condiciones idóneas para la obtención de estas nanopartículas.
- Los análisis de EDXS nos mostró que no hay impurezas y que la relación estequiométrica es la propuesta gracias a las imágenes de mapeo de los elementos.
- Se obtuvo el valor de la energía de la banda prohibida E_g a través de los UV-Vis y aplicando la ecuación de Kubelka-Munk para cada una de las ferritas y el OGr, se corrobora que las ferritas son útiles como semiconductores ya que en promedio cuentan con una E_g de 1.5 eV y en el caso de el óxido de grafeno es de 0.9eV.
- Mediante el método Hummer, se logró obtener el Óxido de Grafeno reducido ajustando la cantidad de oxidante y agente reductor.
- Acorde a los DRX del óxido de grafeno reducido se obtuvieron las señales características de este.
- El FTIR nos ayudó a identificar la presencia de los grupos funcionales tales como grupo aromáticos, carboxilo, carbonilo y epóxidos.
- Así mismo Raman nos mostró los picos D y G característicos del óxido de grafeno reducido.

- Por medio de imágenes de SEM se logra ver el laminado del óxido de grafeno reducido.
- Lamentablemente, durante el curso de esta investigación, se produjo una interrupción en la realización de los experimentos debido a circunstancias ajenas. Esta situación imprevista afectó la continuidad de los experimentos y, en consecuencia, los resultados no pudieron obtenerse en su totalidad.

6. Recomendaciones

- Al cambiar las condiciones de síntesis en la ferrita $Zn_xMn_{1-x}Fe_2O_4$ ($x = 0.2, 0.4, 0.6, 0.8$ y 1.0) y óxido de grafeno reducido se logró observar una disminución de las impurezas con esto podrían buscarse estas condiciones y lograr el acople de estas.
- Así mismo se sugiere el análisis de la ferrita $Zn_xMn_{1-x}Fe_2O_4$ ($x = 0.2, 0.4, 0.6, 0.8$ y 1.0) por medio de Espectroscopia de Magnetización Vibracional (VSM), con el fin de poder observar las propiedades magnéticas de estas ferritas.

7. Referencias

- [1] W. Zhang *et al.*, “Super-paramagnetic core-shell material with tunable magnetic behavior by regulating electron transfer efficiency and structure stability of the shell,” *Results Phys.*, vol. 6, pp. 606–613, 2016.
- [2] D. Ortega, “Biomedical Applications of Magnetic Nanoparticles,” *Encycl. Inorg. Bioinorg. Chem.*, no. 2, pp. 1–7, 2015.
- [3] H. Harzali, A. Marzouki, F. Saida, A. Megriche, and A. Mgaidi, “Structural, magnetic and optical properties of nanosized $\text{Ni}_{0.4}\text{Cu}_{0.2}\text{Zn}_{0.4}\text{R}_{0.05}\text{Fe}_{1.95}\text{O}_4$ (R= Eu^{3+} , Sm^{3+} , Gd^{3+} and Pr^{3+}) ferrites synthesized by co-precipitation method with ultrasound irradiation,” *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 460, pp. 1100–1112, 2018.
- [4] S. Safa, R. Sarraf-mamoory, and R. Azimirad, “Investigation of reduced graphene oxide effects on ultra-violet detection of ZnO thin film,” *Phys. E Low-dimensional Syst. Nanostructures*, vol. 57, pp. 155–160, 2014.
- [5] D. Li, W. Wu, and Y. Zhang, “Preparation of ZnO/graphene heterojunction via high temperature and its photocatalytic property,” *J. Mater. Sci.*, vol. 49, no. 4, pp. 1854–1860, 2014.
- [6] A. Srivastava and K. Jain, “Study on ZnO-doped tin oxide thick film gas sensors,” *Mater. Chemistry Phys.*, vol. 105, no. 2–3, pp. 385–390, 2007.
- [7] F. D. del Castillo, “Introducción a Los Nanomateriales,” pp. 48–59, 2012.
- [8] D. Sun, Q. Zou, Y. Wang, Y. Wang, W. Jiang, and F. Li, “Nanoscale Controllable synthesis of porous $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZnO}$ sphere decorated graphene for extraordinary electromagnetic wave absorption †,” *Nanoscale*, vol. 6, no. 12, pp. 6557–6562, 2014.
- [9] B. R. Che, L. Peng, X. Duan, Q. Chen, and X. Liang, “Microwave Absorption Enhancement and Complex Permittivity and Permeability of Fe Encapsulated within Carbon Nanotubes**,” *Adv. Mater.*, vol. 16, no. 5, pp. 401–405, 2004.
- [10] E. Montebancho, C. O. Pauyac, W. Saverio, and J. C. R. Sanchez, “ESPINTRÓNICA , LA ELECTRONICA DEL ESPÍN SPINTRONICS , SPIN ELECTRONICS,” pp. 5–16, 2013.
- [11] K. L. Salcedo Rodríguez, “Múltiplos de Óxidos Magnéticos con Diversas Aplicaciones a la Espintrónica”, Facultad de Ciencias Exactas, 2017.
- [12] W. H. Bragg, “The Structure of Magnetite and the Spinels,” *Nature*, vol. 95, no. 2386, p. 561, 1915.
- [13] K. Momma and F. Izumi, “VESTA 3 for three-dimensional visualization of

crystal, volumetric and morphology data,” *J. Appl. Crystallogr.*, vol. 44, no. 6, pp. 1272–1276, 2011.

- [14] A. F. Wells, *Química inorgánica estructural*. México: Reverté, 1978.
- [15] R. A. D. Pattrick, G. Van Der Laan, C. M. B. Henderson, and P. Kuiper, “Cation site occupancy in spinel ferrites studied by X-ray magnetic circular dichroism : developing a method for mineralogists,” *Eur. J. Mineral.*, vol. 14, no. 6, pp. 1095–1102, 2002.
- [16] Q. A. Pankhurst, J. Connolly, S. Dobson, and J. Jones, “Application of magnetic nanoparticles in biomedicine,” *J. Phys. D. Appl. Phys.*, vol. 36, pp. 167–181, 2003.
- [17] W. Schiessl, “Cation site occupancy in spinel ferrites,” *Phys. Rev. B*, vol. 53, p. 9143, 1996.
- [18] C. B. R. Jesus, E. C. Mendonça, L. S. Silva, W. S. D. Folly, C. T. Meneses, and J. G. S. Duque, “Weak ferromagnetic component on the bulk ZnFe_2O_4 compound,” *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 350, pp. 47–49, 2014.
- [19] S. Nakashima, K. Fujita, K. Tanaka, K. Hirao, T. Yamamoto, and I. Tanaka, “First-principles XANES simulations of spinel zinc ferrite with a disordered cation distribution,” *Phys. Rev.*, vol. 75, no. 17, p. 174443, 2007.
- [20] E. Hema, A. Manikandan, M. Gayathri, M. Durka, S. A. Antony, and B. R. Venkatraman, “The Role of Mn^{2+} -Doping on Structural, Morphological, Optical, Magnetic and Catalytic Properties of Spinel ZnFe_2O_4 Nanoparticles,” *J. Nanosci. Nanotechnol.*, vol. 16, no. 6, pp. 5929–5943, 2016.
- [21] S. Upadhyay, S. Bagheri, and S. B. Abd Hamid, “Enhanced photoelectrochemical response of reduced-graphene oxide/ $\text{Zn}_{1-x}\text{Ag}_x\text{O}$ nanocomposite in visible-light region,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 39, no. 21, pp. 11027–11034, 2014.
- [22] S. S. P. Parkin *et al.*, “Giant tunnelling magnetoresistance at room temperature with MgO (100) tunnel barriers,” *Nat. Mater.*, vol. 3, no. 12, p. 862, 2004.
- [23] S. Yuasa, T. Nagahama, A. Fukushima, Y. Suzuki, and K. Ando, “Giant room-temperature magnetoresistance in single-crystal $\text{Fe}/\text{MgO}/\text{Fe}$ magnetic tunnel junctions,” *Nat. Mater.*, vol. 3, no. 12, p. 868, Oct. 2004.
- [24] H. D. Chopra, M. R. Sullivan, J. N. Armstrong, and S. Z. Hua, “The quantumspin-valve in cobalt atomic point contacts,” *Nat. Mater.*, vol. 4, no. 11, p. 832, 2005.
- [25] I. Y. Y. Bu, “Highly conductive and transparent reduced graphene

oxide/aluminium doped zinc oxide nanocomposite for the next generation solar cell applications,” *Opt. Mater. (Amst.)*, vol. 36, no. 2, pp. 299–303, 2013.

- [26] S. Pei and H. M. Cheng, “The reduction of graphene oxide,” *Carbon N. Y.*, vol. 50, no. 9, pp. 3210–3228, 2012.
- [27] M. Khairy, “Polyaniline-Zn_{0.2}Mn_{0.8}Fe₂O₄ ferrite core-shell composite: Preparation, characterization and properties,” *J. Alloys Compd.*, vol. 608, pp. 283–291, 2014.
- [28] I. Othman Ali and A. G. Mostafa, “Photocatalytic reduction of chromate oxyanions on MMnFe₂O₄ (M=Zn, Cd) nanoparticles,” *Mater. Sci. Semicond. Process.*, vol. 33, pp. 189–198, 2015.
- [29] V. Nandwana *et al.*, “Exchange Coupling in Soft Magnetic Nanostructures and Its Direct Effect on Their Theranostic Properties,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 10, no. 32, pp. 27233–27243, 2018.
- [30] G. Pragasam, J. Rani, J. Saravanan, and S. Sheet, “The Sensitive and Selective Enzyme-Free Electrochemical H₂O₂ Sensor Based on rGO/MnFe₂O₄ Nanocomposite,” *Electrocatalysis*, vol. 9, no. 1, pp. 102–112, 2018.
- [31] M. Ghobadi, M. Gharabaghi, H. Abdollahi, Z. Boroumand, and M. Moradian, “MnFe₂O₄-Graphene Oxide Magnetic Nanoparticles as a High-Performance Adsorbent for Rare Earth Elements: Synthesis, Isotherms, Kinetics, Thermodynamics and Desorption Misagh,” *J. Hazard. Mater.*, pp. 20–50, 2018.
- [32] S. K. Sahoo and G. Hota, “Journal of Environmental Chemical Engineering Surface functionalization of GO with MgO MgFe₂O₄ binary oxides : A novel magnetic nanoadsorbent for removal of fluoride ions,” *J. Environ. Chem. Eng.*, vol. 6, no. 2, pp. 2918–2931, 2018.
- [33] N. Kumar, A. Kumar, G. Huang, W. Wu, and T. Y. Tseng, “Facile synthesis of mesoporous NiFe₂O₄/CNTs nanocomposite cathode material for high performance asymmetric pseudocapacitors,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 433, pp. 1100–1112, 2017.
- [34] R. S. Yadav *et al.*, “Lightweight NiFe₂O₄-Reduced Graphene Oxide-Elastomer Nanocomposite flexible sheet for electromagnetic interference shielding application,” *Compos. Part B Eng.*, vol. 166, pp. 95–111, 2019.
- [35] V. Fuertes *et al.*, “Multifunctional ZnO/Fe-O and graphene oxide nanocomposites: Enhancement of optical and magnetic properties,” *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 37, no. 12, pp. 3747–3758, 2017.
- [36] K. S. Novoselov *et al.*, “Room-temperature quantum hall effect in graphene,”

Science (80-), vol. 315, no. 5817, p. 1379, 2007.

- [37] A. H. Castro Neto, F. Guinea, N. M. R. Peres, K. S. Novoselov, and A. K. Geim, "The electronic properties of graphene," *Rev. Mod. Phys.*, vol. 81, no. 1, pp. 109–162, 2009.
- [38] D. Chen, L. Tang, and J. Li, "Graphene-based materials in electrochemistry," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 39, no. 8, pp. 3157–3180, 2010.
- [39] V. Georgakilas *et al.*, "Functionalization of graphene: Covalent and non-covalent approaches, derivatives and applications," *Chem. Rev.*, vol. 112, no. 11, pp. 6156–6214, 2012.
- [40] S. M. Mousavi, S. A. Hashemi, Y. Ghasemi, A. M. Amani, A. Babapoor, and O. Arjmand, "Applications of graphene oxide in case of nanomedicines and nanocarriers for biomolecules: review study," *Drug Metab. Rev.*, vol. 51, no. 1, pp. 12–41, 2019.
- [41] S. Han, J. Sun, R. Chai, S. He, and M. Tang, "The application of graphene-based biomaterials in biomedicine," *Am. J. Transl. Res.*, vol. 11, no. 6, pp. 3246–3260, 2019.
- [42] D. R. Dreyer, R. S. Ruoff, and C. W. Bielawski, "From conception to realization: An historical account of graphene and some perspectives for its future," *Angew. Chemie - Int. Ed.*, vol. 49, no. 49, pp. 9336–9344, 2010.
- [43] A. Guermoune *et al.*, "Chemical vapor deposition synthesis of graphene on copper with methanol, ethanol, and propanol precursors," *Carbon N. Y.*, vol. 49, no. 13, pp. 4204–4210, 2011.
- [44] X. Wang *et al.*, "Large-scale synthesis of few-layered graphene using CVD," *Chem. Vap. Depos.*, vol. 15, no. 1–3, pp. 53–56, 2009.
- [45] Y. Hernandez *et al.*, "Hernandez et al: NNANO-08010078A " High yield production of graphene by liquid phase exfoliation of graphite ", " pp. 1–14.
- [46] L. Morgan, W. Chafe, W. Mendenhall, and R. Marcus, "Hyperfractionation of whole-abdomen radiation therapy: Salvage treatment of persistent ovarian carcinoma following chemotherapy," *Gynecol. Oncol.*, vol. 31, no. 1, pp. 122–134, 1988.
- [47] M. Lotya *et al.*, "Liquid phase production of graphene by exfoliation of graphite in surfactant/water solutions," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 131, no. 10, pp. 3611–3620, 2009.
- [48] R. K. Singh, R. Kumar, and D. P. Singh, "Graphene oxide: Strategies for synthesis, reduction and frontier applications," *RSC Adv.*, vol. 6, no. 69, pp. 64993–65011, 2016.
- [49] C. Botas *et al.*, "Critical temperatures in the synthesis of graphene-like materials by thermal exfoliation-reduction of graphite oxide," *Carbon N. Y.*, vol. 52, pp. 476–485, 2013.
- [50] Y. Zhou, Q. Bao, L. A. L. Tang, Y. Zhong, and K. P. Loh, "Hydrothermal

dehydration for the 'green' reduction of exfoliated graphene oxide to graphene and demonstration of tunable optical limiting properties," *Chem. Mater.*, vol. 21, no. 13, pp. 2950–2956, 2009.

- [51] N. C. Adak, S. Chhetri, T. Kuila, N. C. Murmu, P. Samanta, and J. H. Lee, "Effects of hydrazine reduced graphene oxide on the inter-laminar fracture toughness of woven carbon fiber/epoxy composite," *Compos. Part B Eng.*, vol. 149, no. March, pp. 22–30, 2018.
- [52] K. K. H. De Silva, H. H. Huang, and M. Yoshimura, "Progress of reduction of graphene oxide by ascorbic acid," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 447, pp. 338–346, 2018.
- [53] V. F. Cardoso, A. Francesko, C. Ribeiro, M. Bañobre-López, P. Martins, and S. Lanceros-Mendez, "Advances in Magnetic Nanoparticles for Biomedical Applications," *Adv. Healthc. Mater.*, vol. 7, no. 5, pp. 1–35, 2018.
- [54] N. Yadav, A. Kumar, P. S. Rana, D. S. Rana, M. Arora, and R. P. Pant, "Finite size effect on Sm^{3+} doped $\text{Mn}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Sm}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 0.5$) ferrite nanoparticles," *Ceram. Int.*, vol. 41, no. 7, pp. 8623–8629, 2015.
- [55] B. Ji *et al.*, "Magnetic properties of samarium and gadolinium co-doping Mn-Zn ferrites obtained by sol-gel auto-combustion method," *J. Rare Earths*, vol. 34, no. 10, pp. 1017–1023, 2016.
- [56] P. P. Naik, R. B. Tangsali, S. S. Meena, and S. M. Yusuf, "Influence of rare earth (Nd³⁺) doping on structural and magnetic properties of nanocrystalline manganese-zinc ferrite," *Mater. Chem. Phys.*, vol. 191, pp. 215–224, 2017.
- [57] A. Rana, V. Kumar, O. P. Thakur, and A. Banerjee, "Nano-size Analysis through Magnetization Data for Developed $\text{Mn}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{X}_{0.2}\text{Fe}_{1.8}\text{O}_4$ ($\text{X} = \text{Fe}, \text{Gd}, \text{La}, \text{Sm}$)," *J. Supercond. Nov. Magn.*, vol. 31, no. 2, pp. 463–466, 2018.
- [58] S. V. Jadhav *et al.*, "Induction heating and in vitro cytotoxicity studies of $\text{MnZnFe}_2\text{O}_4$ nanoparticles for self-controlled magnetic particle hyperthermia," *J. Alloys Compd.*, vol. 745, pp. 282–291, 2018.
- [59] G. P. J. Rani *et al.*, "The Sensitive and Selective Enzyme-Free Electrochemical H_2O_2 Sensor Based on rGO/ MnFe_2O_4 Nanocomposite," *Electrocatalysis*, vol. 9, no. 1, pp. 102–112, 2018.
- [60] L. P. Lingamdinne, I. S. Kim, J. H. Ha, Y. Y. Chang, J. R. Koduru, and J. K. Yang, "Enhanced adsorption removal of Pb(II) and Cr(III) by using nickel ferrite-reduced graphene oxide nanocomposite," *Metals (Basel)*, vol. 7, no. 6, 2017.
- [61] M. Saravanan and T. Sabari Girisun, "Enhanced nonlinear optical absorption and optical limiting properties of superparamagnetic spinel zinc ferrite decorated reduced graphene oxide nanostructures," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 392, pp. 904–911, 2017.
- [62] M. F. Warsi *et al.*, " $\text{Mg}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Nd}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ -graphene nano-heterostructures for various potential applications," *Synth. Met.*, vol. 232, no. July, pp. 8–16, 2017.

- [63] A. Mallick, A. S. Mahapatra, A. Mitra, J. M. Greneche, R. S. Ningthoujam, and P. K. Chakrabarti, "Magnetic properties and bio-medical applications in hyperthermia of lithium zinc ferrite nanoparticles integrated with reduced graphene oxide," *J. Appl. Phys.*, vol. 123, no. 5, pp. 0–9, 2018.
- [64] J. Gupta, A. Prakash, M. K. Jaiswal, A. Agarrwal, and D. Bahadur, "Superparamagnetic iron oxide-reduced graphene oxide nanohybrid-a vehicle for targeted drug delivery and hyperthermia treatment of cancer," *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 448, pp. 332–338, 2018.
- [65] A. V. Giraldo, "Del Editor. El Diseño Y Modelamiento De Materiales," *Dyna*, vol. 75, no. 156, pp. 251–269, 2008.
- [66] A. Mariana Balu, "Nano particulas soportadas sobre materiales porosos para la síntesis de alto valor añadido," p. 259, 2012.
- [67] T. Doctoral, "Desarrollo de nuevos materiales nanoestructurados basados en redes organometálicas con aplicaciones biomédicas," 2019.
- [68] P. Palmero, "Structural ceramic nanocomposites: A review of properties and powders' synthesis methods," *Nanomaterials*, vol. 5, no. 2, pp. 656–696, 2015.
- [69] A. M. Ealias and M. P. Saravanakumar, "A review on the classification, characterisation, synthesis of nanoparticles and their application," *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.*, vol. 263, no. 3, 2017.
- [70] K. Frikha, L. Limousy, J. Bouaziz, S. Bennici, K. Chaari, and M. Jeguirim, "Elaboration of alumina-based materials by solution combustion synthesis: A review," *Comptes Rendus Chim.*, vol. 22, no. 2–3, pp. 206–219, 2019.
- [71] D. J. Inbaraj, B. Chandran, and C. Mangalaraj, "Synthesis of CoFe_2O_4 and $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$ nanocomposite via honey mediated sol-gel auto combustion method and hydrothermal method with enhanced photocatalytic and efficient Pb^{+2} adsorption property," *Mater. Res. Express*, vol. 6, no. 5, 2019.
- [72] Y. G. Morales, "Universidad de sonora," 2009.
- [73] F. Deganello and A. K. Tyagi, "Solution combustion synthesis, energy and environment: Best parameters for better materials," *Prog. Cryst. Growth Charact. Mater.*, vol. 64, no. 2, pp. 23–61, 2018.
- [74] A. Maleki, N. Hosseini, and A. R. Taherizadeh, "Synthesis and characterization of cobalt ferrite nanoparticles prepared by the glycine-nitrate process," *Ceram. Int.*, vol. 44, no. 7, pp. 8576–8581, 2018.
- [75] Manohar, A., Krishnamoorthi, C., Naidu, K. C. B., & Pavithra, C. (2019). Dielectric, magnetic hyperthermia, and photocatalytic properties of ZnFe_2O_4 nanoparticles synthesized by solvothermal reflux method. *Applied Physics A*, 125(7), 477..
- [76] O. V. Yazyev, "Emergence of magnetism in graphene materials and nanostructures," *Reports Prog. Phys.*, vol. 73, no. 5, 2010.
- [77] D. Chen *et al.*, "Reduced graphene oxide-based nanocomposites: Synthesis, characterization and applications," *Nanoscale Res. Lett.*, vol. 12, no. 2, pp. 2078–

2078, 2015.